

## BrF 分子电磁偶极跃迁转动超精细微波谱模拟\*

陈润 邵旭萍<sup>†</sup> 黄云霞 杨晓华<sup>‡</sup>

(南通大学理学院, 南通 226019)

(2022 年 10 月 14 日收到; 2022 年 11 月 14 日收到修改稿)

本文推导了 BrF 振动基态 ( $X^1\Sigma, v=0$ ) 下  $J=1\leftarrow 0$  的转动超精细光谱的跃迁偶极矩, 总结了跃迁选择定则为:  $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta F_1 = 0, \pm 1$  和  $\Delta F = 0, \pm 1$ ; 而且, 当  $\Delta F_1 = \Delta F$  时谱线强度很强, 反之很弱. 当能级之间存在微扰相互作用时, 某些谱线由电偶极和核磁偶极跃迁共同产生, 然而磁偶极仅仅贡献大约十亿分之一的光谱强度. 计算所得光谱线宽和相对强度与实验结果一致. 同时, 在  $|J_1 F_1 I_2 F\rangle$  基矢下对 Hamilton 量矩阵对角化确定了转动超精细光谱的位置, 与实验误差小于  $1/50$  谱线宽度 ( $< 10^{-8}$ ). 最后模拟了微波转动超精细光谱, 所得结果有助于超精细分子光谱实验和其他相关应用研究.

**关键词:** 超精细结构, 磁偶极跃迁矩, 转动超精细谱, BrF

**PACS:** 33.15.Pw, 33.20.Bx, 33.70.Ca, 33.25.+k

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221957

## 1 引言

原子和分子光谱学在许多方面有重要应用, 如原子和分子结构研究<sup>[1]</sup>、精密测量<sup>[2,3]</sup>、以及寻找电子电偶极矩 (eEDM)<sup>[4-6]</sup>、验证精细结构常数<sup>[7,8]</sup>可能随时间的变化等相关应用<sup>[9,10]</sup>. 原子分子的超精细结构, 通常掩盖于 Doppler 背景之中, 只有采用冷却方法才能加以观测. 传统的制冷手段为超声束膨胀技术, 可以将样品冷却至 1 K 量级. 然而, 该技术所获得的冷却温度不足够低、样品的吸收长度短、样品浓度起伏较大. 这些缺点使得其难以满足现代原子分子光谱学及其应用的需求. 近几十年来, 现代冷原子和冷分子物理<sup>[11-18]</sup>的飞速发展, 为原子分子的超精细结构的精确研究提供了坚实的研究平台, 使得我们可以同时进行超高分辨率、超高精度和超高灵敏度的光谱研究, 赋予了原子和分子光谱学新的生命.

超精细光谱可揭示原子分子内的弱核相互作用,

与价格不菲的核物理方法相比, 通过原子分子光谱学获得核内信息更为经济. 相较于分子冷却的深入研究, 冷分子光谱的研究还相对较少. 另一方面, 冷分子光谱学<sup>[11,13-18]</sup>所获得的精确的分子超精细结构, 对于冷分子的诸如碰撞、操控、进一步冷却乃至最终实现分子玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC) 等也至关重要. 这就是说, 分子超精细结构的研究, 也将促进冷分子物理及其应用研究的发展.

碱金属双原子冷分子在实验和理论上都取得了许多研究成果<sup>[19-23]</sup>. 然而, 它们的化学性质不稳定, 尽管采用外加电场可以在一定程度上抑制这种化学反应<sup>[24]</sup>, 但这仍影响碱金属冷分子的各种应用. 卤素异核极性分子化学性质稳定, 在冷分子领域必然会有更广泛的应用, 而且采用近共振失谐激光辅助 Stark 减速<sup>[25-27]</sup>将等效温度降至 1 mK 量级. 在卤素双原子分子中, BrF 的研究最少. 最早由 Smith 等<sup>[28]</sup>于 1950 年报道了微波区  $J=1\leftarrow 0$  的超精细光谱, 后来 Calder 等<sup>[29]</sup>提高了分子常数的精度. Nair 等<sup>[30]</sup>进一步研究了 BrF 的振动基态

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12004199) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xuping1115@ntu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: xhyang@ntu.edu.cn

内  $J = 1 \leftarrow 0$  和  $J = 2 \leftarrow 1$  跃迁的超精细光谱, 并获得了分子电偶极矩和核电四极矩. 此外, Clyne 等<sup>[31]</sup> 使用激光感应荧光光谱技术观测并分析了 BrF 的  $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  吸收光谱.

本文在角动量耦合矢下, 写出了超精细结构的 Hamilton 量矩阵, 进而计算了 BrF 电子振动基态下的转动超精细能级, 推导了转动超精细跃迁偶极矩, 包括电偶极矩和核磁偶极矩, 最终模拟了其转动超精细光谱.

## 2 理论

### 2.1 谱线位置

谱线位置由跃迁的超精细能级决定. 超精细结构主要来源于核磁偶极作用和核电四极作用. 转动超精细 Hamilton 量由转动项和超精细项组成<sup>[32]</sup>:

$$H_{\text{rot}} = B_v J^2 - D_v J^4, \quad (1)$$

$$H_{\text{hf}} = \sum_{i=1}^2 -eT^2(Q_i) \cdot T^2(\nabla E) + C_1 J \cdot I_1 + C_2 J \cdot I_2 + C_3 I_1 \cdot T \cdot I_2 + C_4 I_1 \cdot I_2, \quad (2)$$

其中  $B_v$  是转动常数;  $D_v$  是其离心畸变常数;  $J$  为除核自旋外的总角动量;  $T^2(\nabla E)$  和  $T^2(Q_i)$  分别是核外电子在核处的电场梯度二阶张量和核电四极矩的二阶张量, 其中下标  $i = 1$  或  $2$  代表原子 Br 或 F;  $I$  为核自旋;  $C_1$  和  $C_2$  为核自旋-分子转动耦合常数,  $C_3$  和  $C_4$  为核自旋-自旋张量和标量耦合常数.

Br( $^{79}\text{Br}$  和  $^{81}\text{Br}$ ) 和 F 原子的核自旋分别为  $3/2$  和  $1/2$ . 因此, 角动量耦合顺序为: 分子除核自旋外的角动量  $J$  与核自旋较大的 Br 原子  $I_1$  耦合形成  $F_1$ ,  $F_1$  再与 F 原子核自旋  $I_2$  耦合形成总角动量  $F$ . 即,  $F = F_1 + I_2$ , 其中  $F_1 = J + I_1$ . 本文以  $|J I_1 F_1 I_2 F\rangle$  为基矢, 对角化 Hamilton 量矩阵得到 BrF 分子的转动超精细能级, 从而获得跃迁谱线的位置. 超精细结构 Hamilton 量矩阵元的转动及两核电四极矩部分详细表达式见文献<sup>[33]</sup> 的 (6) 式、(8) 式和 (9) 式; 而本文 (2) 式中增加了  $C_2$ ,  $C_3$  与  $C_4$  相互作用, 因此, 转动-核自旋和核自旋-自旋相互作用为

$$\begin{aligned} & \langle J', I_1, F_1', I_2, F' | C_1 J \cdot I_1 + C_2 J \cdot I_2 + C_3 I_1 \cdot T \cdot I_2 + C_4 I_1 \cdot I_2 | J, I_1, F_1, I_2, F \rangle \\ &= \frac{1}{2} C_1 [(F_1(F_1 + 1) - J(J + 1) - I_1(I_1 + 1))] + \frac{1}{2} C_2 [(F(F + 1) - F_1(F_1 + 1) - I_2(I_2 + 1))] \\ &+ C_3 \sqrt{30} (-1)^{F_1' + F + J + I_2 + 1} [(2F_1' + 1)(2F_1 + 1)(2J' + 1)(2J + 1)I_1(I_1 + 1)(2I_1 + 1) \\ &\times I_2(I_2 + 1)(2I_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} I_2 & F_1' & F \\ F_1 & I_2 & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J & J' & 2 \\ I_1 & I_1 & 1 \\ F_1 & F_1' & 1 \end{matrix} \right\} \left( \begin{matrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \\ &+ C_4 (-1)^{F_1' + F + J + F_1 + I_1 + I_2 + 1} [(2F_1' + 1)(2F_1 + 1)I_1(I_1 + 1)(2I_1 + 1) \\ &\times I_2(I_2 + 1)(2I_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} I_2 & F_1' & F \\ F_1 & I_2 & 1 \end{matrix} \right\} \times \left\{ \begin{matrix} F_1 & I_1 & J \\ I_1 & F_1' & 1 \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (3)$$

### 2.2 光谱强度与线型

#### 2.2.1 电偶极跃迁

转动超精细吸收光谱来源于电偶极或核偶极跃迁, 而转动光谱仅来源于电偶极跃迁. 电偶极跃迁矩为  $d_e = \langle J', I_1, F_1', I_2, F' | T^1(\hat{\mu}_e) | J, I_1, F_1, I_2, F \rangle$ , 其中  $T^1(\mu_e)$  是电偶极矩的一阶张量. 根据标准角动量耦合理论<sup>[34,35]</sup> 得跃迁偶极矩为

$$\begin{aligned} d_e &= (-1)^{F_1 + J + I_1} \sqrt{(2F_1' + 1)(2F_1 + 1)} \left\{ \begin{matrix} J & F_1 & I_1 \\ F_1' & J' & 1 \end{matrix} \right\} \times (-1)^{F_1 + F + I_2} \\ &\times \sqrt{(2F' + 1)(2F + 1)} \left\{ \begin{matrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F_1' & 1 \end{matrix} \right\} \langle J' || T^1(\hat{\mu}_e) || J \rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

其中约化矩阵表示分子坐标系向实验室坐标系的转换, 可写为

$$\langle J' \| T^1(\hat{\mu}_e) \| J \rangle = \sum_{q=-1}^1 (-1)^J \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & q & 0 \end{pmatrix}, \quad (5)$$

其中  $q = -1, 0, 1$  表示  $J$  在实验室坐标系  $Z$  轴上的三个投影,  $()$  和  $\{\}$  分别是 Wigner 3- $j$  和 6- $j$  符号.

### 2.2.2 磁偶极跃迁

分子磁矩包括电子轨道磁矩、电子自旋和核自旋. 对于 BrF 分子, 其电子完全配对 ( $S = 0$ ), 电子基态为  $X^1\Sigma$  态 ( $\Lambda = 0$ ). 因此, 只有核自旋对电子基态的磁矩有贡献. 核磁矩  $\mu = gI\mu_N$ , 其中  $g$  是核 Landé 因子,  $I$  是核自旋,  $\mu_N$  是核磁子. 分子中各原子核磁矩的总和组成了分子总核磁矩  $d_m = \sum_{i=1}^2 d_{m_i}$  [36]. 就双原子分子而言, 磁偶极跃迁矩为  $d_{m_i} = \langle J', I_1, F'_1, I_2, F' | g_i \mu_N \hat{I}_i | J, I_1, F_1, I_2, F \rangle$ . 因此, 根据标准角动量理论, 得到核磁偶极跃迁矩:

$$d_{m_1} = g_1 \mu_N (-1)^{F_1+F+I_2} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \times \begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F'_1 & 1 \end{Bmatrix} \times (-1)^{J+F_1+I_1} \\ \times \sqrt{(2F_1+1)(2F'_1+1)I_1(I_1+1)(2I_1+1)} \begin{Bmatrix} I_1 & F_1 & J \\ F'_1 & I_1 & 1 \end{Bmatrix} \langle J' \| T^1(\hat{I}_1) \| J \rangle, \quad (6)$$

以及

$$d_{m_2} = g_2 \mu_N (-1)^{F_1+F+I_2} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)I_2(I_2+1)(2I_2+1)} \begin{Bmatrix} I_2 & F & F_1 \\ F' & I_2 & 1 \end{Bmatrix} \langle J' \| T^1(\hat{I}_2) \| J \rangle. \quad (7)$$

类似地, 可以得到磁偶极约化矩阵:

$$\langle J' \| T^1(\hat{I}) \| J \rangle = \sum_{q=-1}^1 (-1)^J \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & q & 0 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

所以, 总的核磁偶极跃迁矩:

$$d_m = d_{m_1} + d_{m_2} = \mu_N \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \sum_{q=-1}^1 (-1)^J \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & q & 0 \end{pmatrix} \\ \times \left[ (g_1 (-1)^{J+F+I_1+I_2} \sqrt{(2F_1+1)(2F'_1+1)I_1(I_1+1)(2I_1+1)} \begin{Bmatrix} I_1 & F_1 & J \\ F'_1 & I_1 & 1 \end{Bmatrix} \right. \\ \left. + g_2 (-1)^{F+F_1+I_2} \sqrt{I_2(I_2+1)(2I_2+1)} \begin{Bmatrix} F_1 & F & I_2 \\ F' & F'_1 & 1 \end{Bmatrix} \right]. \quad (9)$$

### 2.2.3 电偶极与磁偶极混合跃迁

根据跃迁宇称选择定则, 电偶极跃迁发生于宇称不同的态之间, 而磁偶极跃迁发生于宇称相同的态间 [35], 其中宇称  $p = (-1)^J$ . 原则上, 光谱跃迁由电偶极或磁偶极跃迁两者之一导致. 但是, 当一个量子态是由微扰引起的两个宇称相反的无微扰量子态的叠加时, 电偶极和磁偶极跃迁就会同时发生. 此时, 总偶极跃迁矩为电偶极和磁偶极跃迁矩的和:

$$d = d_e + d_m. \quad (10)$$

当电偶极跃迁矩或磁偶极跃迁矩其中之一为 0 时, 公式 (10) 也同样适用. 转动超精细跃迁概率与跃迁偶极矩的平方成正比. 因此, 可以获得转动

超精细跃迁选择定则和光谱相对强度.

## 2.3 线型

转动超精细光谱只有在其他光谱展宽被大幅抑制时才能观察到. 通常情况下, 可以通过各种方法将样品冷却, 例如以前的超声分子束膨胀或现代分子冷却技术可将样品冷却到 1 K 甚至更低的温度 [16–19]. 此时, 自然增宽占主导, 光谱线型近似为 Lorentz 线型, 线宽为

$$\Delta\nu = \frac{32\pi^3\nu^3}{3hc^3} d^2. \quad (11)$$

这里,  $\nu$  为谱线频率,  $h$  为 Planck 常数,  $c$  为真空中的光速.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 谱线位置

根据 2.1 节所述, 通过求解 Hamilton 量矩阵可获得转动超精细能级, 如图 1 所示, 这里令  $J = 0$  转动能级 (不考虑超精细结构) 的能量值为 0. 本文计算所需分子常数主要来源于文献 [37], 总结列于表 1 中.

转动超精细跃迁谱线的频率可通过计算转动超精细能级之差获得. 然而, 并非任意两能级间的跃迁都存在, 这将在 3.2 节中讨论. 表 2 列出了转

动超精细光谱及其与实验值 [37] 的偏差. 对于  $^{79}\text{BrF}$  和  $^{81}\text{BrF}$ , 计算总体方差分别为 0.4 kHz 和 0.1 kHz,

表 1  $\text{BrF}(\text{X}^1\Sigma, v=0)$  分子常数

Table 1. Molecular parameters of $\text{BrF}(\text{X}^1\Sigma, v=0)$ .		
	$^{79}\text{BrF}$	$^{81}\text{BrF}$
$B/\text{MHz}$	10628.46302	10577.63957
$D/\text{kHz}$	12.028	11.956
$eqQ/\text{MHz}$	1086.89197	907.97681
$C_1/\text{kHz}$	89.051	95.818
$C_2/\text{kHz}$	-24.17	-24.54
$C_3/\text{kHz}$	-7.15	-7.71
$C_4/\text{kHz}$	4.86	5.24

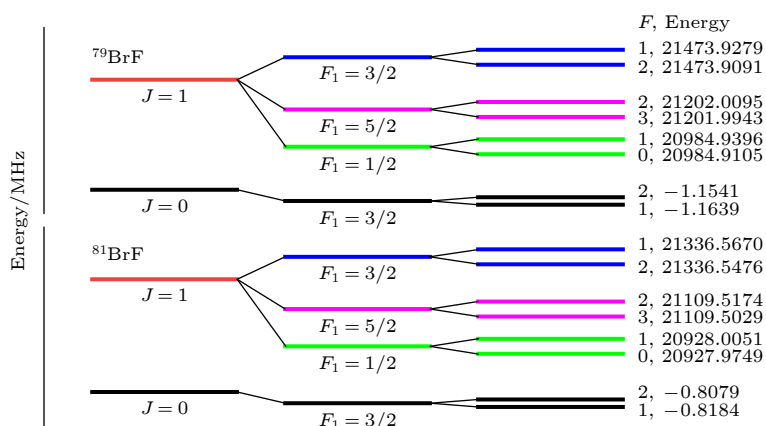


图 1  $^{79}\text{BrF}$ (上) 和  $^{81}\text{BrF}$ (下) 振动基态 ( $\text{X}^1\Sigma, v=0$ ) 下的超精细能级. 图中还标明了各能级的能量值和量子数

Fig. 1. Hyperfine-rotation energy levels of  $^{79}\text{BrF}$  (upper) and  $^{81}\text{BrF}$  (lower) in the vibronic ground state ( $\text{X}^1\Sigma, v=0$ ). The quantum numbers and the values of the levels are labeled as well.

表 2  $\text{BrF}$  分子振动基态 ( $\text{X}^1\Sigma, v=0$ ) 中  $J=1 \leftarrow 0$  跃迁的转动超精细光谱计算值 (单位: MHz), 同时列出了其与实验值的偏差和归一化光谱强度

Table 2. Calculated hyperfine-rotation spectra (in MHz) of the  $J=1 \leftarrow 0$  transition in the vibronic ground state ( $\text{X}^1\Sigma, v=0$ ) of  $\text{BrF}$  molecule. Deviations (in MHz) from the experimental spectra and the normalized intensity are listed as well.

$F'_1, F'-F''_1, F''$	$^{79}\text{BrF}$		$^{81}\text{BrF}$		强度(归一化)
	计算值	误差 <sup>a</sup>	计算值	误差 <sup>a</sup>	
0.5, 0-1.5, 1	20986.0744	0.0003	20928.7933	0	0.1428
0.5, 1-1.5, 1	20986.1035	-0.0011	20928.8236	0.0002	0.0917
1.5, 1-1.5, 1	21475.0918	0	21337.3854	0.0001	0.3571
1.5, 2-1.5, 1	21475.0730		21337.3660		0.0713
2.5, 2-1.5, 1	21203.1734	0.0001	21110.3358	0	0.6427
0.5, 1-1.5, 2	20986.0937	0	20928.8131	-0.0002	0.3570
1.5, 1-1.5, 2	21475.0820		21337.3749		0.0714
1.5, 2-1.5, 2	21475.0632	0	21337.3556	-0.0001	0.6427
2.5, 2-1.5, 2	21203.1636		21110.3253		0.0713
2.5, 3-1.5, 2	21203.1484	0	21110.3109	0	1
$\sigma^b$		0.0004		0.0001	

<sup>a</sup> 计算值减去参考文献中的实验值 [37], 误差缺失表示谱线强度太弱而实验无法观测到.

<sup>b</sup>  $\sigma$  为计算总体方差.

均约为  $1/50$  谱线线宽, 即相对误差在  $10^{-8}$  内 (在实验误差范围内与实验观测值完全一致), 这说明我们的方法是可靠的. 此外, 我们最初认为核自旋-自旋相互作用相对于分子转动-核自旋相互作用很小, 其仅仅对谱线的位置有微小的影响, 然而进一步计算发现, 其还会改变谱线的频率顺序. 因此, 为了准确模拟转动超精细光谱, 核自旋-自旋相互作用不可忽略.

$$H = \begin{pmatrix} -1.1538 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0396 & -0.1187 & 0 \\ 0 & -1.1635 & 0 & 0.0872 & 0.0396 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 20984.9141 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0872 & 0 & 20984.9383 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0396 & 0 & 0 & 21474.1708 & 0 & 0 & 0 \\ 0.0396 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21474.1651 & 0 & 0 \\ -0.1187 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21202.6787 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 21202.6584 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

详情可参阅文献 [33]. 因此, 态  $|J, F_1, F; p\rangle = |0, 1.5, 1; +\rangle$  由非微扰的  $|0, 1.5, 1; +\rangle^0$  与  $|1, 1.5, 2; -\rangle^0$  和  $|1, 2.5, 2; -\rangle^0$  混合而成;  $|0, 1.5, 2; +\rangle$  由非微扰的  $|0, 1.5, 2; +\rangle^0$  与  $|1, 1.5, 1; -\rangle^0$  和  $|1, 0.5, 1; -\rangle^0$  混合而成. 可见微扰导致电偶极子和磁偶极子同时参与谱线跃迁, 而共同贡献于谱线强度.

如 2.2 节所述, 在 1 K 或更低的温度下才能观察到转动超精细光谱. 在这种温度下, 其他光谱展宽可忽略, 光谱线型主要由自然展宽决定. 根据 (11) 式中描述的跃迁概率, 本文计算出  $0.5, 0-1.5, 1$  的线宽为 15.6 kHz, 其电偶极跃迁矩  $d_e = 0.39$  a.u. (原子单位). 核磁偶极跃迁概率  $d_m^2 = 1.0 \times 10^{-10} \alpha^{-2} d_e^2$ , 其中  $\alpha$  为精细结构常数. 可见核磁偶极跃迁仅贡献了十亿分之一的光谱强度, 与电偶极跃迁相比, 核磁偶极跃迁贡献很小, 几乎无法通过实验观测到.

表 3 列出了转动超精细跃迁偶极矩. 因此, 我

### 3.2 谱线强度与线型

根据 2.2.1 和 2.2.2 节可以分别获得电偶极和核磁偶极跃迁矩, 其中有四组跃迁的电偶极跃迁矩和磁偶极跃迁矩均不为 0, 这是由能级之间的微扰所导致的. 微扰导致跃迁谱线的上、下态中的一个或两个, 由两个相反宇称态混合而成. 通过对量子态 Hamilton 量矩阵的深入研究, 可以获得微扰细节. 其转动超精细态的 Hamilton 量矩阵为

们可以总结出转动超精细跃迁选择定则为:  $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta F_1 = 0, \pm 1$  和  $\Delta F = 0, \pm 1$ ; 而且, 当  $\Delta F_1 = \Delta F$  时谱线强度较强, 反之则很弱. 归一化的光谱强度也列于表 2 中, 其中三条谱线  $0.5, 1-1.5, 2$ ,  $0.5, 0-1.5, 1$  和  $0.5, 1-1.5, 1$  的相对强度与文献 [37] 的图 1 中的实验光谱一致. 这说明我们所计算的光谱相对强度是基本正确的.

### 3.3 光谱模拟

图 2 给出了 BrF 振动基态 ( $X^1\Sigma, v=0$ ) 下  $J'-J'' = 1-0$  转动跃迁的超精细光谱, 上图和中图分别代表  $^{79}\text{BrF}$  和  $^{81}\text{BrF}$ . 由于丰度差异很小, 两种同位素的强度也几乎相等. 考虑到其他可能存在的弱展宽因素, 例如碰撞和光谱仪展宽, 将光谱线宽设置为 18 kHz. 图中画出了 10 条谱线, 并标记为  $F'_1, F' - F'_1, F''$ . 如图 2 所示, 谱线  $1.5, 1-1.5, 2$ ,  $1.5, 2-1.5, 1$  和  $2.5, 2-1.5, 2$  的相对强度极小, 导致它们几乎无

表 3 BrF 振动基态下的转动超精细跃迁偶极矩

Table 3. Hyperfine-rotation transition dipoles of BrF within its vibronic ground state.

$(J' = 1)F'_1, F'$	$(J'' = 0)F''_1, F''$					
	0.5, 0	0.5, 1	1.5, 1	1.5, 2	2.5, 2	2.5, 3
1.5, 1	0.2247	0.1124	0.5616	0.1123	1.0110	0
1.5, 2	0	0.5617	0.1123	1.0110	0.1122	1.5728



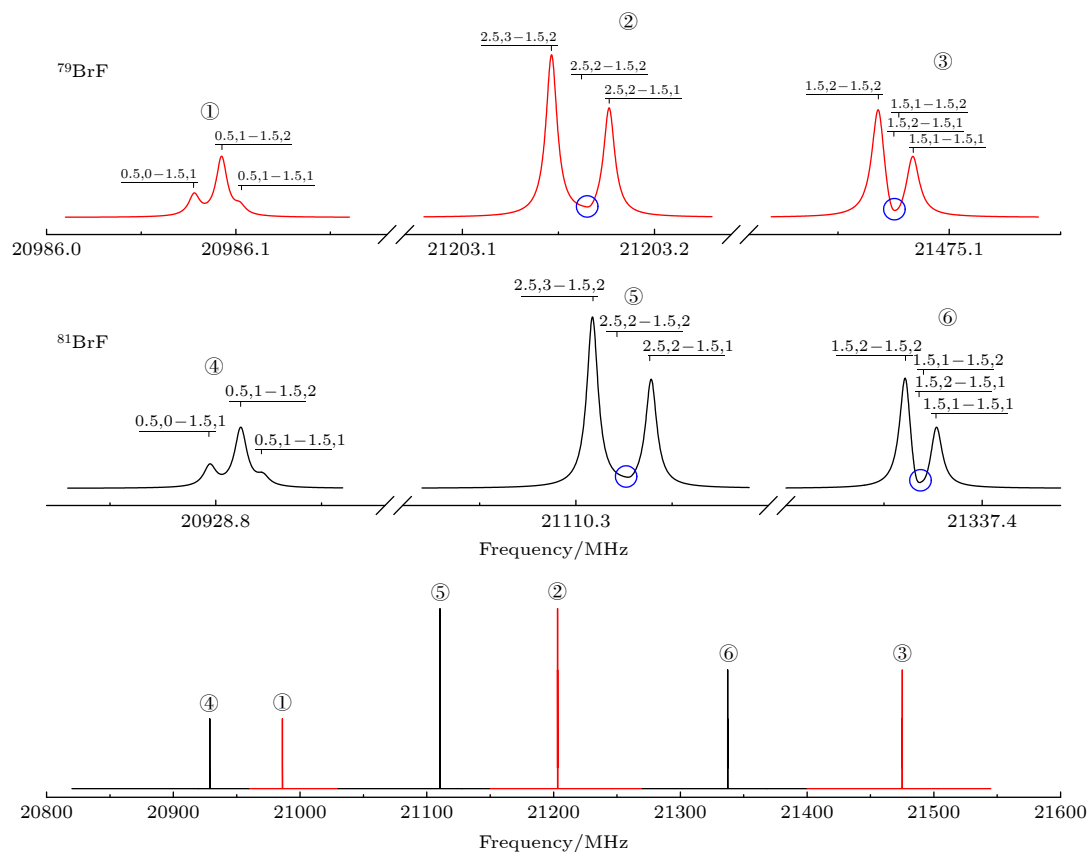


图2 BrF 振动基态 ( $X^1\Sigma, v=0$ ) 下  $J=1\leftarrow 0$  转动超精细跃迁光谱模拟 (下图), 红线代表  $^{79}\text{BrF}$ , 黑线代表  $^{81}\text{BrF}$ . 两同位素丰度相差很小, 使得它们的光谱强度几乎相等. 超高分辨的光谱模拟见上图 ( $^{79}\text{BrF}$ ) 和上图 ( $^{81}\text{BrF}$ ), 其中, 谱线 1.5, 1-1.5, 2, 1.5, 2-1.5, 1 和 2.5, 2-1.5, 2 的相对强度极小, 导致它们无法观测到 (蓝圈部分)

Fig. 2. Simulated hyperfine-rotation spectra (lower) of the  $J=1\leftarrow 0$  transition within the vibronic ground state ( $X^1\Sigma, v=0$ ) of BrF of its two isotopes,  $^{79}\text{BrF}$  in Red and  $^{81}\text{BrF}$  in black. Their spectral intensities are almost the same accordingly due to their nearly equal natural abundance of the two isotopes. Details of the spectra of  $^{79}\text{BrF}$  (upper) and  $^{81}\text{BrF}$  (middle) of the unresolved spectra (lower) are plotted as well. Intensities of the spectra  $F_1, F=1.5, 1-1.5, 2, 1.5, 2-1.5, 1$  and  $2.5, 2-1.5, 2$  are too small to observe, as shown in the blue circles.

法观测, 如图中蓝色圆圈所示. 因此, BrF 振动基态 ( $X^1\Sigma, v=0$ ) 下  $J'=J''=1-0$  转动跃迁的超精细实验光谱仅呈现 7 条谱线, 这与文献 [37] 的实验结果完全一致.

光谱实验研究过程中, 光谱谱线标识是一项复杂而耗时的工作, 是研究能否顺利进行的关键. 对于分子振转光谱来说, 谱线频率的二次逐差近似常数、谱线强度随  $J$  值的 Boltzmann 分布等特点, 可以作为重要的标识参考指标 [38]. 但是, 转动超精细光谱几乎没有规律可循, 因此光谱的理论模拟对于其谱线标识尤为重要. 本文基于实验分子常数模拟所获得的转动超精细光谱, 谱线频率偏差仅约 0.4 kHz (1/50 谱线线宽)、谱线频率位置和相对强度与实验一致, 完全可以作为实验谱线标识的依据. 基于实验分子常数所获得的谱线位置的准确性, 似乎是理所当然的, 然而相对强度也是谱线标

识的另一个重要参考指标. 对于“全新”分子, 没有可用的精确的实验分子常数, 可以利用量化计算的方法 (例如 MOLPRO 程序计算) 先获得相对精确的分子常数, 然后采用本文的方法预测谱线的频率位置. 尽管预测的谱线频率位置可能不够精确, 但模拟谱线的模式 (谱线间隔、顺序及相对强度) 可以作为光谱标识的参考, 从而大大提升研究效率.

## 4 结 论

本文在  $|J_1 F_1 I_2 F\rangle$  基矢下, 采用标准角动量理论推导了 BrF 转动超精细跃迁偶极矩, 并总结了跃迁选择定则. 同时, 通过 Hamilton 量矩阵的对角化计算了超精细能级, 进而获得了谱线的频率位置. 最后, 模拟了 BrF 分子电子振动基态中的转动超精细光谱, 其中光谱频率位置与实验误差约为

1/50 谱线线宽、相对强度与实验一致. 研究结果表明, 核磁偶极跃迁对光谱强度贡献仅为  $7.71 \times 10^{-9}$ , 远小于电偶极跃迁贡献, 实验难以观测. 此外, 我们研究发现核自旋-自旋相互作用导致转动超精细光谱的频率位移, 尽管对标识可能影响不大, 但会改变谱线频率顺序, 因此必须加以考虑. 对于“全新”无实验光谱数据的分子而言, 采用量化计算获得相对精确的分子常数, 再借助本文的方法模拟转动超精细光谱, 可以很好地指导实验光谱的标识工作. 本文结果还对其他相关应用 (例如超冷分子的单个超精细态<sup>[39]</sup> 制备) 具有很好的参考意义.

感谢 Durham 大学的 Jeremy M. Hutson 教授和 Louisville 大学刘进军教授关于跃迁偶极矩的有益讨论.

## 参考文献

- [1] Bernath P F 2020 ???? (Oxford: Oxford University Press)
- [2] Kennedy C J, Oelker E, Robinson J M, Bothwell T, D. Kedar, Milner W R, Marti G E, Derevianko A, Ye J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 201302
- [3] Changala P B, Weichman M L, Lee K F, Fernann M E, Ye J 2019 *Science* **363** 49
- [4] Denis M, Pi A, Timmermans R, Eliav E, Borschevsky A 2019 *Phys. Rev. A* **99** 042512
- [5] Hudson J J, Sauer B E, Tarbutt M R, Hinds E A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 023003
- [6] Cairncross W B, Gresh D N, Grau M, Cossel K C, Roussy T S, Ni Y, Zhou Y, Ye J, Cornell E A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 153001
- [7] Bouchendira R, Cladé P, Biraben F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 080801
- [8] Webb J K, Flambaum V V, Churchill C W, Drinkwater M J, Barrow J D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 884
- [9] Liang Q, Chan Y C, Changala P B, Nesbitt D J, Ye J, Toscano J 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118** e2105063118
- [10] Kolkowitz S P I, Langellier N, Lukin M D, Walsworth R L and Ye J 2016 *Phys. Rev. D* **94** 124043
- [11] Valtolina G, Matsuda K, Tobias W G, Li J R, Marco L D, Ye J 2020 *Nature* **588** 239
- [12] William D, Phillips 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 721
- [13] Bethlem H L, Berden G, Meijer G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1558
- [14] Barry F J, McCarron J D, Norrgard B E, Steinecker H M, DeMille D 2014 *Nature* **512** 286
- [15] Marco L D, Valtolina G, Matsuda K, Tobias W G, Covey J P, Ye J 2019 *Science* **363** 853
- [16] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
- [17] Mccarron D J, Norrgard E B, Steinecker M H, Demille D 2015 *New J. Phys.* **17** 035014
- [18] Yeo M, Hummon M T, Collopy A L, Yan B, Hemmerling B, Chae E, Doyle J M, Ye J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 223003
- [19] Ni K K, Ospelkaus S, Miranda M, Pe'Er A, Neyenhuis B, Zirbel J J, Kotochigova S, Julienne P S, Jin D S, Ye J 2008 *Science* **322** 231
- [20] Peter, Molony K, Philip, Gregory D, Zhonghua, Ji, Bo, Lu, Michael, Köppinger P 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 255301
- [21] Takekoshi T, Reichsoellner L, Schindewolf A, Hutson J M, Sueur C, Dulieu O, Ferlaine F, Grimm R, Naegerl H C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 205301
- [22] Park J W, Will S A, Zwierlein M W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 205302
- [23] Wang F, He X, Li X, Zhu B, Chen J, Wang D 2015 *New J. Phys.* **17** 035003
- [24] Matsuda K, Marco L D, Li J R, Tobias W G, Ye J 2020 *Science* **370** 1324
- [25] Gu Y, Chen K, Huang Y, Yang X 2019 *Chin. Phys. B* **28** 43702
- [26] Huang Y, Shao X, Yang X 2016 *J. Phys. B* **49** 135101
- [27] Chen K, Huang Y, Yang X 2017 *Chin. J. Chem. Phys.* **30** 418
- [28] Smith D F, Tidwell M, Williams D V P 1950 *Phys. Rev.* **77** 420
- [29] Calder V, Hansen D, Hoffman D, Ruedenberg K 1972 *J. Chem. Phys.* **49** 5399
- [30] Nair K, Hoeft J, Tiemann E 1979 *J. Mol. Spectrosc.* **78** 506
- [31] Clyne M A A, Curran A H, Coxon J A 1976 *J. Mol. Spectrosc.* **63** 43
- [32] Aldegunde J, Hutson J M 2008 *Phys. Rev. A* **78** 033434
- [33] Wang D, Shao X, Huang Y, Li C, Yang X 2021 *Chin. Phys. B* **30** 113301
- [34] Yang Q S, Li S C, Yu Y, Gao T 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 3021
- [35] Brown J M, Carrington A 2003 Cambridge University Press
- [36] Arima A, Horie H, Sano M 1957 *Prog. Theor. Exp. Phys.* **17** 567
- [37] Müller H S, Gerry M C 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 577
- [38] Shao X, Gong T, Wu L, Yang X 2011 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112** 1005
- [39] Ospelkaus S, Ni K K, Quémener G, Neyenhuis B, Wang D, Miranda M D, Bohn J, Ye J, Jin D 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 030402

# Simulation of hyperfine-rotational spectrum of electromagnetic dipole transition rotation of BrF molecules<sup>\*</sup>

Chen Run    Shao Xu-Ping<sup>†</sup>    Huang Yun-Xia    Yang Xiao-Hua<sup>‡</sup>

(School of Science, Nantong University, Nantong 226019, China)

( Received 14 October 2022; revised manuscript received 14 November 2022 )

## Abstract

The transition dipole of the hyperfine-rotation spectrum of  $J = 1 \leftarrow 0$  within the vibronic ground ( $X^1\Sigma$ ,  $v = 0$ ) state of BrF molecule is derived, and thus, the transition selection rules are summarized as follows:  $\Delta J = \pm 1$ ;  $\Delta F_1 = 0, \pm 1$  and  $\Delta F = 0, \pm 1$ , and those of  $\Delta F_1 = \Delta F$  are intense while those of  $\Delta F_1 \neq \Delta F$  are weak. Some spectral lines result from both the electric dipole transition and nuclear magnetic dipole transition due to perturbations, however, the magnetic dipole transition only contributes about one-billionth in the spectral intensity. The spectral linewidth is determined to be about 18 kHz by calculating the spectral transition probability. The obtained spectral linewidth and relative intensities are consistent with the experimental results. Additionally, the hyperfine-rotation spectral positions are determined by diagonalizing the Hamiltonian matrix in the basis of  $|J_1 F_1 I_2 F\rangle$ , which is also in good agreement with the experiments within  $10^{-8}$  (one-fiftieth of the spectral line width). Hence, the microwave hyperfine-rotation spectrum is simulated. In addition, we find that the nuclear spin-spin interaction not only slightly shifts the hyperfine-rotation spectral positions but also changes the sequence of the spectra. As to those unavailable constants of molecules, the fairly precise molecular constants can be achieved by quantum chemical calculation, say, by employing MOLPRO program, and then the simulated spectra can guide the spectral assignment. Besides the guidance of spectral assignment, our results are also helpful for other relevant applications such as in absolute single quantum state preparation.

**Keywords:** hyperfine structure, magnetic transition dipole, hyperfine-rotation spectrum, BrF

**PACS:** 33.15.Pw, 33.20.Bx, 33.70.Ca, 33.25.+k

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221957

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004199).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xuping1115@ntu.edu.cn](mailto:xuping1115@ntu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [xhyang@ntu.edu.cn](mailto:xhyang@ntu.edu.cn)





## BrF分子电磁偶极跃迁转动超精细微波谱模拟

陈润 邵旭萍 黄云霞 杨晓华

## Simulation of hyperfine-rotational spectrum of electromagnetic dipole transition rotation of BrF molecules

Chen Run Shao Xu-Ping Huang Yun-Xia Yang Xiao-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 043301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221957

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221957>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 磁场中HD分子振转跃迁的超精细结构

Hyperfine structure of ro-vibrational transition of HD in magnetic field

物理学报. 2021, 70(17): 170301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210512>

#### Hg<sup>+</sup>离子5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>→5d<sup>9</sup>6s<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>钟跃迁同位素位移和超精细结构的理论研究

Theoretical investigation on hyperfine structure and isotope shift for 5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub>→5d<sup>9</sup>6s<sup>2</sup>D<sub>5/2</sub> clock transition in Hg<sup>+</sup>

物理学报. 2019, 68(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182136>

#### 钫原子磁偶极超精细结构常数及其同位素的磁偶极矩的理论计算

*Ab initio* calculation of hyperfine-structure constant *A* of Fr and evaluation of magnetic dipole moments of Fr isotopes

物理学报. 2019, 68(9): 093101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190113>

#### 超精细结构效应对辐射光谱圆极化特性的影响

Hyperfine structure effect on circular polarization of X-ray radiation

物理学报. 2018, 67(19): 193401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180322>

#### 6Li原子跃迁频率和超精细分裂的精密测量

Precise measurement of 6Li transition frequencies and hyperfine splitting

物理学报. 2018, 67(16): 163201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181021>

#### 适用于一维精细结构电磁目标模拟的通用HIE-FDTD方法及程序实现

Universal HIE-FDTD method and program implementation for one-dimensional fine structure electromagnetic target simulation

物理学报. 2022, 71(18): 184101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220695>