

# 氟化汞分子基态的超精细结构和 $g$ -因子的理论计算

郝 美, 汪海玲, 印建平

华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062

**摘要** 构建了氟化汞( $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ )分子 $^2\Sigma_{1/2}$ 和 $^2\Pi_{1/2}$ 态的有效自旋转动哈密顿量,并计算了该分子基态的超精细结构及其在外电场中的斯塔克分裂和外磁场中的塞曼分裂。运用一阶微扰理论,计算模拟了 $g$ -因子在外电场中的变化。探讨了利用 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子 $N=1, J=1/2, F=1, M_F=\pm 1$ 态测量电子电偶极矩的可能性( $N, J, F$ 为角动量量子数)。

**关键词** 原子与分子物理学; 超精细结构; 斯塔克分裂; 塞曼分裂;  $g$ -因子; 自旋转动

**中图分类号** O561.1 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.0902001

## Theoretical Calculation of Hyperfine Structures and $g$ -factors of Ground State of Mercuric Fluoride Molecule

Hao Mei, Wang Hailing, Yin Jianping

State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China

**Abstract** The effective spin-rotational Hamiltonians of  $^2\Sigma_{1/2}$  and  $^2\Pi_{1/2}$  states of mercuric fluoride ( $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ ) molecule are constructed, and the hyperfine structures, Stark shift in external electric field and Zeeman shift in external magnetic field of ground state are calculated. The variation of the  $g$ -factor in external electric field is simulated with the first-order perturbation theory. The possibility of using the  $N=1, J=1/2, F=1, M_F=\pm 1$  state of  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  molecule to measure the electron electric dipole moment is discussed ( $N, J$  and  $F$  are quantum number of angular momentum).

**Key words** atomic and molecular physics; hyperfine structure; Stark shift; Zeeman shift;  $g$ -factor; spin-rotation

**OCIS codes** 020.2930; 020.6580; 020.7490

## 1 引 言

自从在  $K_2^0$  介子衰减实验<sup>[1]</sup>中发现电荷宇称(CP)破缺以后,探索粒子的 CP 破缺成为物理学研究的热点之一<sup>[2-5]</sup>。电偶极矩(EDMs)是由同时破坏空间反演对称性和时间反演对称性的弱相互作用引起的<sup>[6-7]</sup>,通过测量 EDMs 可以研究 CP 破缺,并且可以直接检验各种新物理模型。基本粒子对 EDMs 测量的灵敏度很高,因此用轻粒子的 EDMs[如电子电偶极矩(eEDM)]验证新物理模型更具优势。新物理模型,如超级对称模型<sup>[2,8-9]</sup>、Multi-Higgs 模型<sup>[10-12]</sup>、左右对称模型<sup>[9,11,13]</sup>及轻子味破缺模型<sup>[14-15]</sup>等均给出了对 eEDM 的预测值,分别为不大于  $10^{-25} e \text{ cm}$ 、 $10^{-28} e \sim 10^{-27} e \text{ cm}$ 、 $10^{-28} e \sim 10^{-26} e \text{ cm}$  和  $10^{-29} e \sim 10^{-26} e \text{ cm}$ 。标准模型给出的 eEDM 上限为  $10^{-38} e \text{ cm}$ ,可见多数新物理模型预言的 eEDM 远大于标准模型预言给出的值。

科研工作者们最初用原子研究 eEDM。1968 年,Weisskopf 等<sup>[16]</sup>用铯(Cs)原子测得 eEDM 为  $|d_e| < 3 \times 10^{-24} e \text{ cm}$ ,  $d_e$  为 eEDM 的值;随后 Murthy 等<sup>[17-18]</sup>分别用 Cs 原子和氫原子研究了 eEDM;2002 年,Regan 等<sup>[19]</sup>用铯原子测得 eEDM 满足  $|d_e| \leq 1.6 \times 10^{-27} e \text{ cm}$ (可信度为 90%)。由于极性分子内

收稿日期: 2017-04-14; 收到修改稿日期: 2017-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(11674096,91536218)

作者简介: 郝 美(1992—),女,硕士研究生,主要从事分子光谱方面的研究。E-mail: 953224134@qq.com

导师简介: 汪海玲(1980—),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事分子光谱方面的研究。

E-mail: hlwang@phy.ecnu.edu.cn(通信联系人)

部的有效电场至少比原子大 3 个数量级,因此许多科研工作者开始用分子测量 eEDM。2011 年, Hudson 等<sup>[20]</sup>利用氟化镱(YbF)分子测得 eEDM 满足  $|d_e| < 10.5 \times 10^{-28} e \text{ cm}$  (可信度为 90%) ; 2013 年, Eckel 等<sup>[21]</sup>用氧化铅分子测得 eEDM 满足  $|d_e| < 1.7 \times 10^{-26} e \text{ cm}$  (可信度为 90%)。Baron 等<sup>[22]</sup>用氧化钍(ThO)分子的亚稳态  $H^3 \Delta_1$  测得最新的 eEDM 满足  $|d_e| < 8.7 \times 10^{-29} e \text{ cm}$  (可信度为 90%) , 所得结果比标准模型预言的 eEDM ( $|d_e| < 10^{-38} e \text{ cm}$ ) 大 9 个数量级, 利用该结果可以直接检验除了标准模型以外的各种理论模型。ThO 分子亚稳态  $H^3 \Delta_1$  的寿命约为 2 ms, 限制了 eEDM 测量的相位演化时间, 降低了 eEDM 测量的灵敏度。为了获得更精确的 eEDM 值, 科研工作者仍在实验和理论上寻找更适合于进行 eEDM 测量的分子。

利用氟化汞(HgF)分子基态 $^2\Sigma_{1/2}$ 测量 eEDM 有两个主要优势: 1) HgF 分子的 eEDM 测量在基态 $^2\Sigma_{1/2}$ 下进行, 基态 $^2\Sigma_{1/2}$ 很稳定, 可以获得比 ThO 分子更长的干涉仪飞行时间(相位演化时间); 2) HgF 分子内部的有效电场为  $95 \text{ GV} \cdot \text{cm}^{-1}$ , HgF 分子对 eEDM 测量的灵敏度很高。因此, HgF 分子可能适合于进行 eEDM 测量。

1985 年, Kozlov<sup>[23]</sup>采用半经验的方法研究了 HgF 分子的空间、时间奇效应。1995 年, Kozlov 等<sup>[24]</sup>讨论了 HgF 分子的宇称不守恒效应, 并用从头算法研究了 HgF 分子基态的自旋转动哈密顿量参数。2006 年, Titov 等<sup>[25]</sup>利用广义相对论有效原子实势方法研究了 HgF 分子的电子结构。但是,  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态的超精细结构及其在外电场中的斯塔克分裂和外磁场中的塞曼分裂还未被明确给出。

本文详细描述了有效自旋转动哈密顿量的构建, 通过矩阵对角化方法计算了 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子基态的超精细结构及其在外电场中的斯塔克分裂和外磁场中的塞曼分裂。同时, 使用一阶微扰理论方法模拟了  $g$ -因子在外电场中的变化, 并且讨论了使用 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子  $|N|=1, |J|=1/2, |F|=1, M_F=\pm 1$  态测量 eEDM 的可能性, 其中  $N$  为不包括电子自旋和核自旋的分子总角动量  $\mathbf{N}$  的量子数,  $J$  为不包括核自旋的分子总角动量  $\mathbf{J}$  的量子数,  $F$  为分子总角动量  $\mathbf{F}$  的量子数,  $M_F$  为在实验坐标系沿  $Z$  轴的投影。

## 2 有效哈密顿量的理论计算

为了研究 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子基态的能级, 需要构建有效自旋转动哈密顿量, 分别对 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子的 $^2\Sigma_{1/2}$ 和 $^2\Pi_{1/2}$ 态的有效自旋转动哈密顿量、球谐张量算符的矩阵元和在外场中的有效哈密顿量的计算展开讨论。

### 2.1 有效自旋转动哈密顿量(考虑核自旋)

$^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子的基态和第一激发态分别为 $^2\Sigma_{1/2}$ 和 $^2\Pi_{1/2}$ 。为了方便, 可以用相同形式对这两个态的哈密顿量进行研究<sup>[24, 26-27]</sup>。

$^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 基态 $^2\Sigma_{1/2}$ 的角动量耦合一般属于洪特情况(b)<sup>[28]</sup>。在 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子中,  $^{202}\text{Hg}$ 原子没有核自旋,  $^{19}\text{F}$ 原子的核自旋为  $1/2$ 。因此, 包括转动项、自旋转动项和超精细结构的有效自旋转动哈密顿量可定义为

$$H_{\text{sr}} = B\mathbf{N}^2 + \gamma(\mathbf{N}, \mathbf{S}) + (\mathbf{I}, \mathbf{A}\mathbf{S}), \quad (1)$$

式中  $B$  为自旋转动常数,  $\gamma$  为自旋双分裂常数,  $\mathbf{A}$  为有效电子与核自旋相互作用的轴向张量,  $\mathbf{S}$  为电子自旋角动量,  $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$ ,  $\mathbf{I}$  为核自旋角动量。

现在考虑洪特情况(b)到洪特情况(c)的过渡。在洪特情况(c)中, 电子角动量  $\mathbf{J}_e$  由电子的轨道角动量  $\mathbf{L}$  与  $\mathbf{S}$  耦合形成。由于 $^2\Sigma_{1/2}$ 态的  $\mathbf{L}$  为  $\mathbf{0}$ , 因此  $\mathbf{J}_e$  与  $\mathbf{S}$  是全同的, 则(1)式可表示为

$$H_{\text{sr}} = B(\mathbf{J} - \mathbf{S})^2 + \gamma(\mathbf{J} - \mathbf{S}, \mathbf{S}) + (\mathbf{I}, \mathbf{A}\mathbf{S}) = B\mathbf{J}^2 - 2B(\mathbf{J}, \mathbf{S}) + B\mathbf{S}^2 + \gamma(\mathbf{J}, \mathbf{S}) - \gamma\mathbf{S}^2 + (\mathbf{I}, \mathbf{A}\mathbf{S}). \quad (2)$$

移除(2)式中的常数项并令  $\Delta = 2B - \gamma$ , 则(1)式可改写为

$$H_{\text{sr}} = B\mathbf{J}^2 - \Delta(\mathbf{J}, \mathbf{S}) + (\mathbf{I}, \mathbf{A}\mathbf{S}). \quad (3)$$

$^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子的第一激发态 $^2\Pi_{1/2}$ 的角动量耦合介于洪特情况(a)与洪特情况(c)之间, 包括转动项、电子转动和超精细结构的有效转动哈密顿量可定义为<sup>[29]</sup>

$$H_{\text{sr}} = B\mathbf{J}^2 - 2B(\mathbf{J}_e, \mathbf{J}) + (\mathbf{I}, \mathbf{A}\mathbf{S}'), \quad (4)$$

式中  $\mathbf{S}'$  为有效电子自旋角动量,  $\mathbf{S}'_{\pm}|\Omega\rangle = |-\Omega\rangle$ ,  $\mathbf{S}'_0|\Omega\rangle = \Omega|\Omega\rangle$ ,  $\Omega = \pm 1/2$  为  $\mathbf{J}$  沿分子轴的投影。这种情况下, 令  $\Omega$  的双分裂常数  $\Delta' = 2B\langle\Omega|T_+^1(\mathbf{J}_e)|-\Omega\rangle$ ,  $^2\Pi_{1/2}$ 态的有效自旋转动哈密顿量可写为

$$H_{sr} = B\mathbf{J}^2 - \Delta'(\mathbf{S}', \mathbf{J}) + (\mathbf{I}, \mathbf{A}\mathbf{S}'). \quad (5)$$

因此,可用(3)式描述 $^2\Sigma_{1/2}$ 态和 $^2\Pi_{1/2}$ 态的自旋转动<sup>[24,26-27]</sup>。

## 2.2 球谐张量算符的矩阵元

使用 Brown 等<sup>[28]</sup>提出的球谐张量代数方法实现角动量在实验坐标系和分子坐标系间的转换。 $T_p^1(\mathbf{A})$  ( $p=0, \pm 1$ )为实验坐标系中的球谐张量算符,  $T_q^1(\mathbf{A})$ 为分子坐标系中的球谐张量算符。在笛卡尔坐标系中,  $\mathbf{A} = A_x\mathbf{X} + A_y\mathbf{Y} + A_z\mathbf{Z}$ , 则球谐张量算符  $T_0^1(\mathbf{A}) = A_z$ ,  $T_{\pm 1}^1(\mathbf{A}) = \mp(A_x \pm iA_y)/\sqrt{2}$ , 其中  $A_x, A_y$  和  $A_z$  分别为  $\mathbf{A}$  在笛卡尔坐标系中沿  $X, Y, Z$  轴的分量,  $\mathbf{X}, \mathbf{Y}$  和  $\mathbf{Z}$  分别为笛卡尔坐标系中与  $X, Y, Z$  轴方向相同的单位矢量。

1 秩球谐张量在实验坐标系和分子坐标系之间的标准转换为

$$\begin{cases} T_p^1(\mathbf{A}) = \sum_q D_{p,q}^{(1)}(\omega) * T_q^1(\mathbf{A}) \\ T_q^1(\mathbf{A}) = \sum_p D_{p,q}^{(1)}(\omega) T_p^1(\mathbf{A}) \end{cases}, \quad (6)$$

式中  $\omega$  代表欧拉角  $(\phi, \theta, \chi)$ ,  $D_{p,q}^{(1)}(\omega)$  为转动矩阵元素。由 Wigner-Eckart 定理可得

$$\begin{aligned} \langle J, M | T_p^1(J) | J', M' \rangle &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & M' \end{pmatrix} \langle J || T_p^1(J) || J' \rangle = \\ &= (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & M' \end{pmatrix} \delta_{J,J'} [J(J+1)(2J+1)]^{1/2}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\langle J, M, \Omega | D_{p,q}^{(1)}(\omega) * | J', M', \Omega' \rangle = (-1)^{M-\Omega} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & M' \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$\sum_p \langle J, M, \Omega | T_p^1(J) D_{-p,q}^{(1)}(\omega) * | J', M', \Omega' \rangle = (-1)^{J-\Omega} \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} [J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & q & \Omega' \end{pmatrix}, \quad (9)$$

式中  $J$  为任一角动量算符, 如轨道角动量算符  $L$  或自旋角动量算符  $S$ ;  $M$  为角动量在实验坐标系沿  $Z$  轴的投影;  $\Omega$  为角动量沿分子轴的投影;  $J, M, \Omega$  和  $J', M', \Omega'$  分别表示两个不同态的量子数;  $\delta$  为狄拉克函数。

假设矢量  $\mathbf{P}$  和  $\mathbf{Q}$  分别在实验坐标系和分子坐标系中, 则

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{Q} = \sum_p (-1)^p T_p^1(\mathbf{P}) T_{-p}^1(\mathbf{Q}) = \sum_{p,q} (-1)^p T_p^1(\mathbf{P}) D_{-p,q}^{(1)}(\omega) * T_q^1(\mathbf{Q}), \quad (10)$$

$$\langle \alpha, \beta | \mathbf{P} \cdot \mathbf{Q} | \alpha', \beta' \rangle = \sum_{p,q} (-1)^p \langle \alpha | T_p^1(\mathbf{P}) D_{-p,q}^{(1)}(\omega) * | \alpha' \rangle \langle \beta | T_q^1(\mathbf{Q}) | \beta' \rangle, \quad (11)$$

式中  $\alpha$  和  $\alpha'$  为实验坐标系下的量子数,  $\beta$  和  $\beta'$  为分子坐标系下的量子数。

将 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$ 分子引入宇称的波函数可定义为

$$|FIJM_F p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| FIJM_F, \Omega = \frac{1}{2} \right\rangle + p(-1)^{J-1/2} \left| FIJM_F, \Omega = -\frac{1}{2} \right\rangle \right), \quad (12)$$

式中  $p$  为宇称。为了方便计算, 引入总宇称  $\chi$  和另一个符号  $m$ , 二者分别表示为

$$\chi = (-1)^F p, \quad (13)$$

$$m = 2(J - F). \quad (14)$$

通过证明

$$m\chi = p(-1)^{J-1/2}, \quad (15)$$

得到

$$\langle F'IJ'M_F' p' | B\mathbf{J}^2 - \Delta\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} | FIJM_F p \rangle = \delta_{m,m'} \delta_{\chi,\chi'} \delta_{F,F'} \delta_{M_F,M_F'} \left[ B\mathbf{J}^2(J+1) - m\chi \frac{\Delta}{2} \left( J + \frac{1}{2} \right) + \frac{\Delta}{4} \right]. \quad (16)$$

同样, 使用相似的方法得到超精细结构的矩阵元为<sup>[30]</sup>

$$\begin{aligned} \langle F'IJ'M_F' p' | \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} | FIJM_F p \rangle = \\ \delta_{\chi,\chi'} \delta_{F,F'} \delta_{M_F,M_F'} \left[ -\left( \frac{\chi A_{\perp}}{4} + \frac{A_{\parallel} + \chi A_{\perp}}{4(2F+1)} m \right) \delta_{m,m'} + \frac{A_{\parallel} + \chi A_{\perp}}{2} \left( \frac{\sqrt{F(F+1)}}{2F+1} \right) \delta_{m,-m'} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

式中  $A_{//}$  和  $A_{\perp}$  为超精细常数。对于  $^2\Sigma_{1/2}$  态,  $A_{//} = b_F + 2c/3$ ,  $A_{\perp} = b_F - c/3$ ,  $b_F$  和  $c$  分别为费米接触相互作用常数和偶极-偶极相互作用常数。

### 2.3 外场中的有效哈密顿量

$^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子在外磁场中由塞曼效应引起的哈密顿量可表示为

$$H_B = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{S} = \mu_B \sum_p (-1)^p G_{-p}^1 B_p^1, \quad (18)$$

式中  $\mu_B$  为磁场常数;  $G_p^1 = -(gS_p^1 + L_p^1)$ , 其中  $g$  为朗德因子;  $\mathbf{B}$  为外加磁场强度,  $B_x$ 、 $B_y$  和  $B_z$  分别为  $\mathbf{B}$  在  $x$ 、 $y$  和  $z$  3 个方向的分量,  $B_0^1 = B_z$ ,  $B_{\pm 1}^1 = \mp (B_x \pm iB_y)/\sqrt{2}$ , 其中  $B_0^1$ 、 $B_{\pm 1}^1$  为  $\mathbf{B}$  的分量。张量  $\mathbf{G}$  为塞曼相互作用的强度。两个磁常数  $G_{//}$  和  $G_{\perp}$  分别满足

$$\begin{cases} G_{//} S_0^1 = G_0^1 \\ G_{\perp} S_{\pm 1}^1 = G_{\pm 1}^1 \end{cases}, \quad (19)$$

式中  $S_0^1$ 、 $S_{\pm 1}^1$  为  $\mathbf{S}$  的球谐张量的分量,  $G_0^1$ 、 $G_{\pm 1}^1$  为  $\mathbf{G}$  的球谐张量的分量。塞曼效应哈密顿量的矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle F' I J' M_F' p' | H_B | F I J M_F p \rangle &= \mu_B \delta_{p,p'} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)(2J+1)(2J'+1)} \times \\ &\frac{(-1)^{I+F'+J'}}{2} \begin{pmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{pmatrix} \left( \frac{1}{J_{<}+1} + \frac{\delta_{J,J'}}{J} \right)^{1/2} \times \\ &\left[ \left( J' - J - \frac{\delta_{J,J'}}{2J+1} \right) \frac{G_{//}}{2} - p (-1)^{J-1/2} \frac{G_{\perp}}{2} \right] \times \\ &B_z (-1)^{F'-M_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \delta_{M_F, M_F'}, \end{aligned} \quad (20)$$

式中  $J_{<} = \min(J, J')$ 。

相似地, 可以得到在外电场中的斯塔克相互作用矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle F' I J' M_F' p' | H_E | F I J M_F p \rangle &= \langle F' I J' M_F' p' | -\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} | F I J M_F p \rangle = \\ &(-D) \delta_{p,-p'} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)(2J+1)(2J'+1)} \times \\ &\frac{(-1)^{I+F'+J'}}{2} \begin{pmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{pmatrix} \left( \frac{1}{J_{<}+1} + \frac{\delta_{J,J'}}{J} \right)^{1/2} \times \left[ \left( J' - J - \frac{\delta_{J,J'}}{2J+1} \right) \right] \times \\ &E_z (-1)^{F'-M_F} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_F & 0 & M_F \end{pmatrix} \delta_{M_F, M_F'}, \end{aligned} \quad (21)$$

式中  $\mathbf{D}$  为  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子的 EDMs,  $\mathbf{E}$  为外加电场强度。

### 2.4 超精细结构及其外场效应的理论计算结果

图 1(a) 为计算所得  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态  $^2\Sigma_{1/2}$  的超精细结构。图 1(b)、(c) 分别为  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态  $^2\Sigma_{1/2}$  在外电场中的斯塔克分裂和外磁场中的塞曼分裂。图 1(d) 为  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态  $J=1/2, F=1$  态在斯塔克和塞曼相互作用下分裂成  $M_F=0$  和  $M_F=\pm 1$  的能级图, 黑色虚线表示没有外加电场和磁场时的能级, 蓝色实线表示仅考虑了斯塔克相互作用的能级, 红色虚线表示同时考虑斯塔克相互作用和塞曼相互作用时的能级。计算图 1 时, 使用  $B=0.222 \text{ cm}^{-1[26]}$ ,  $\gamma=0.0143 \text{ cm}^{-1[26]}$ ,  $A_{//}=1344 \text{ MHz}$ ,  $A_{\perp}=195 \text{ MHz}^{[31]}$ ,  $G_{//}=1.993$ ,  $G_{\perp}=1.961^{[31]}$ ,  $|\mathbf{D}|$  约为  $1.38 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}^{[24]}$ 。

## 3 $g$ -因子的理论计算

在 eEDM 测量实验中, 所选分子的  $g$ -因子越小, 分子对磁场越不敏感, 磁场的涨落和移动磁场效应带来的误差也越小, eEDM 测量的灵敏度也就越高。因此, 精确地计算  $g$ -因子, 有助于更准确地测量 eEDM。

### 3.1 有效自旋转动哈密顿量(不考虑核自旋)

磁矩为 0 时, 超精细结构对电场取值的影响很小, 可以忽略不计。在模拟  $g$ -因子随电场的变化时, 仅考虑了哈密顿量的转动项和精细结构项, 忽略了超精细结构的影响(不考虑核自旋), 因此  $J$  为好量子数。在分子坐标系中,  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态  $^2\Sigma_{1/2}$  的久期方程为

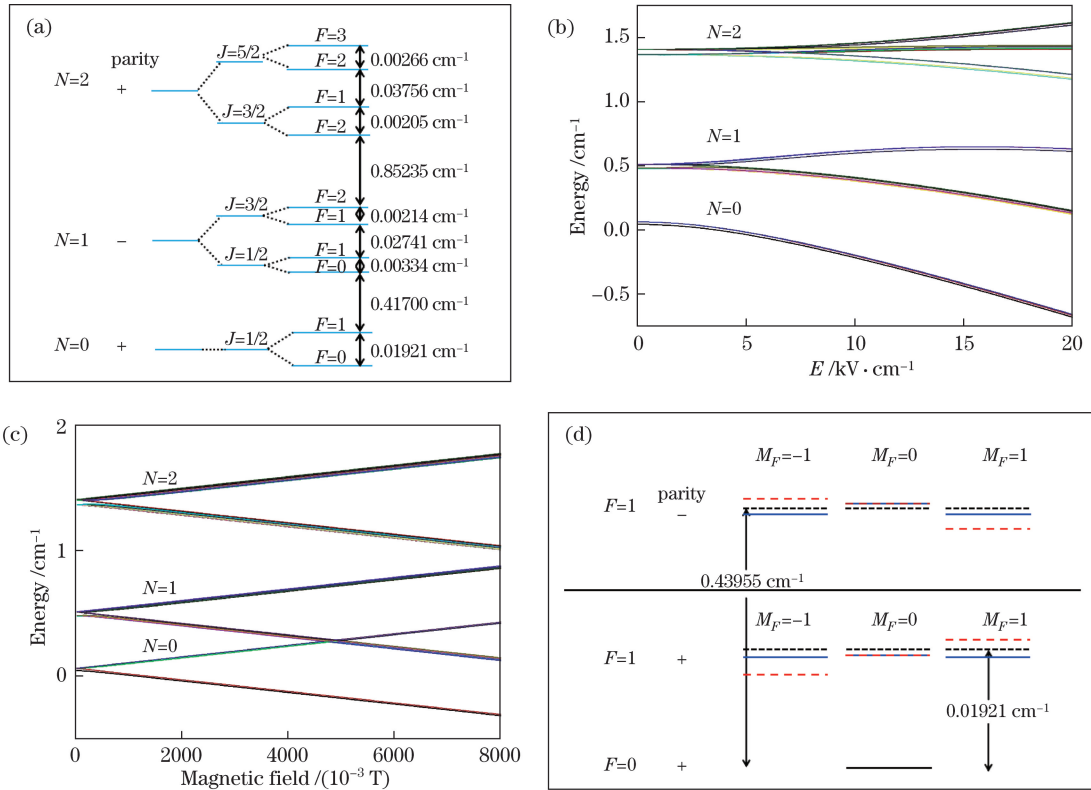


图 1 (a) 计算所得 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态 $^2\Sigma_{1/2}$  的超精细结构; (b) $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态 $^2\Sigma_{1/2}$  的斯塔克分裂能级图; (c) $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态 $^2\Sigma_{1/2}$  的塞曼分裂能级图; (d) $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态  $J=1/2, F=1$  态在斯塔克相互作用和塞曼相互作用下分裂成  $M_F=0$  和  $M_F=\pm 1$  的能级图

Fig. 1 (a) Calculated hyperfine structure for ground state  $^2\Sigma_{1/2}$  of  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  molecule;

(b) Stark associated energy level diagram of ground state  $^2\Sigma_{1/2}$  of  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  molecule;

(c) Zeeman associated energy level of ground state  $^2\Sigma_{1/2}$  of  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  molecule;

(d)  $M_F=0$  and  $M_F=\pm 1$  energy level diagram of  $J=1/2, F=1$  state of  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  molecule under Stark and Zeeman interaction

$$\langle J'M_J'\Omega' | H_{\text{rot}} | JM_J\Omega \rangle = \langle J'M_J'\Omega' | BJ^2 - \Delta \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} | JM_J\Omega \rangle = \delta_{J,J'} \delta_{M_J,M_J'} \left\{ \left[ BJ(J+1) + \frac{\Delta}{4} \right] \delta_{\Omega,\Omega'} - \frac{\Delta}{4} (2J+1) \delta_{\Omega,-\Omega'} \right\}, \quad (22)$$

式中  $H_{\text{rot}}$  为不考虑核自旋时的有效自旋转动哈密顿量。

为了简化计算,假设电场的方向沿  $z$  轴,斯塔克相互作用的矩阵元可表示为

$$\langle J'M_J'\Omega' | H_E | JM_J\Omega \rangle = \langle J'M_J'\Omega' | -\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} | JM_J\Omega \rangle = DE(-1)^{J+\Omega} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & 0 & -\Omega \end{pmatrix} \times (-1)^{J'-M_J'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M_J' & 0 & M_J \end{pmatrix}, \quad (23)$$

式中  $H_E$  为斯塔克相互作用的哈密顿量。

在 eEDM 实验中,磁场很弱,因此相对于精细结构的转动能级和电场的相互作用,磁场的相互作用可视为微扰。

对于  $J=1/2, M_J=1/2, \Omega=\pm 1/2$  态,不考虑塞曼相互作用的哈密顿量矩阵元为

$$\langle J'M_J'\Omega' | H_0 | JM_J\Omega \rangle = \langle J'M_J'\Omega' | H_{\text{rot}} + H_E | JM_J\Omega \rangle = \begin{pmatrix} \frac{3}{4}B + \frac{1}{4}\Delta + \frac{1}{3}DE & -\frac{1}{2}\Delta \\ -\frac{1}{2}\Delta & \frac{3}{4}B + \frac{1}{4}\Delta - \frac{1}{3}DE \end{pmatrix}, \quad (24)$$



式中  $H_0$  为不考虑微扰时的哈密顿量。塞曼相互作用的矩阵元为

$$\langle J'M_J'\Omega'|H_B|JM_J\Omega\rangle = \langle J'M_J'\Omega'|\mu_B\mathbf{B}\cdot\mathbf{G}\cdot\mathbf{S}|JM_J\Omega\rangle = \mu_B \sum_{p,q} (-1)^{J+J'-1/2-M_J} G_q B_p^1 \sqrt{\frac{3}{2}(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} 1/2 & 1 & 1/2 \\ \Omega' & q & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & q & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & p & M_J' \end{pmatrix}, \quad (25)$$

式中  $p$  和  $q$  的取值范围为  $-1, 0, 1$ ,  $G_0 = G_{//}$ ,  $G_{\pm 1} = G_{\perp}$ ,  $B_0^1 = B_z$ ,  $B_{\pm 1}^1 = \mp(B_x \pm iB_y)/\sqrt{2}$ 。当电场很强时,  $B_{\pm 1}^1$  对一阶塞曼效应没有贡献, 因此, 只需考虑  $B_z$  的作用。对于  $J=1/2, M_J=1/2, \Omega = \pm 1/2$  态, 微扰哈密顿量的矩阵元为

$$\langle J'M_J'\Omega'|H_B|JM_J\Omega\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{6}\mu_B B_z G_{//} & \frac{1}{3}\mu_B B_z G_{\perp} \\ \frac{1}{3}\mu_B B_z G_{\perp} & \frac{1}{6}\mu_B B_z G_{//} \end{pmatrix}. \quad (26)$$

### 3.2 $g$ -因子的计算值

根据一阶微扰理论<sup>[32]</sup>,  $g$ -因子可定义为

$$g_i = \frac{\langle e_i | H_B | e_i \rangle}{\mu_B B_z M_J}, \quad (27)$$

式中  $|e_i\rangle$  为  $H_0$  的本征矢,  $H_B$  为一阶微扰哈密顿量,  $M_J=1/2$ 。

当  $J$  为半整数时,  $(-1)^{J-1/2}$  定义为宇称  $e$ ;  $(-1)^{J+1/2}$  定义为宇称  $f$ 。<sup>202</sup>Hg<sup>19</sup>F 分子的  $g$ -因子随外电场的变化如图 2 所示, 图中  $g_e$  和  $g_f$  分别为  $N=0, J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态和  $N=1, J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态的  $g$ -因子。随着外电场的增加,  $g_e$  和  $g_f$ -因子趋于常数 0.5。在计算的整个电场范围内,  $g_e$ -因子始终大于 0.5, 因此, <sup>202</sup>Hg<sup>19</sup>F 分子基态的  $N=0, J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态不适用于 eEDM 测量。但是, 当外加电场为  $15.5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  时,  $g_f$ -因子近似为 0。因此, <sup>202</sup>Hg<sup>19</sup>F 分子基态的  $N=1, J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态适用于 eEDM 测量。

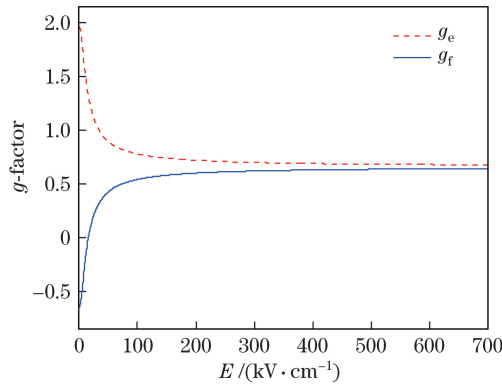


图 2 <sup>202</sup>Hg<sup>19</sup>F 分子基态的  $g$ -因子随外电场的变化

Fig. 2 Variation in  $g$ -factor of ground state <sup>202</sup>Hg<sup>19</sup>F molecule with applied electric field

对于 <sup>208</sup>Pb<sup>19</sup>F 分子  $X^2\Pi_{1/2}$  态, 其  $J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态的  $g_f$  和  $g_e$ -因子随外电场的变化趋势与 <sup>202</sup>Hg<sup>19</sup>F 分子  $X^2\Sigma_{1/2}$  态的  $J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态的  $g_e$  和  $g_f$ -因子类似<sup>[33]</sup>。随着外电场的增加, <sup>208</sup>Pb<sup>19</sup>F 分子  $X^2\Pi_{1/2}$  态的  $g_e$  和  $g_f$ -因子趋于常数 0.04。然而, 对于 YbF 分子的  $X^2\Sigma_{1/2}$  态, Kara 等<sup>[34]</sup> 的实验结果表明, 在外加电场  $3\sim 14 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  范围内, 其  $N=0, J=1/2, F=1, M_F = \pm 1$  态的  $g_e$ -因子基本不变。原因可能是: 相对于 HgF 分子和 PbF 分子, YbF 分子的基态  $^2\Sigma_{1/2}$  和激发态  $^2\Pi_{1/2}$  之间有 L-J 解耦合 ( $\mathbf{J}\cdot\mathbf{L}$ ) 相互作用和自旋轨道 ( $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ ) 相互作用, 且推测其电子的自旋转动相互作用是由二阶微扰理论引起的<sup>[35-36]</sup>。因此, YbF 分子基态的  $g$ -因子在外电场中的变化更加复杂。YbF 分子基态的  $g$ -因子随外电场的变化的具体表述尚需进一步研究。

在非相对论极限中, EDMs 在电场的斯塔克相互作用下产生的能级分裂  $\Delta E = -\mathbf{D}\cdot\mathbf{E}$ , 磁偶极矩在磁场的塞曼相互作用下产生的能级分裂  $\Delta E' = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}$ 。电子的永久 EDMs 平行于它本身的  $\mathbf{S}$ , 即  $\mathbf{D} = d_e\mathbf{S}$ 。电偶极

子产生的能级分裂取决于自旋与电场的方向是平行还是反平行<sup>[20]</sup>。分子中未配对的价电子在电场的斯塔克和磁场的塞曼相互作用下,电子本身所具有的电偶极子和磁偶极子会产生自旋进动。当电场和磁场平行时,电子的电偶极子和磁偶极子的自旋进动是同相位的,相位  $\phi$  满足  $2\phi = 2(\mu_B B_z + d_e E_{\text{eff}})T/\hbar$ ; 当电场和磁场反平行时,电子的电偶极子和磁偶极子的自旋进动是反相位的,  $2\phi' = 2(\mu_B B_z - d_e E_{\text{eff}})T/\hbar$ , 其中  $T$  为分子在电场和磁场中的演化时间,  $\hbar$  为普朗克常数。当  $J = 1/2, F = 1, M_F = \pm 1$  态超精细结构的分子在静电场和磁场中开始演化时,其电子由于斯塔克相互作用和塞曼相互作用将产生进动相位差,  $\delta\phi = 2d_e E_{\text{eff}} T/\hbar$ 。在实验中,可以通过测量  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态的  $N = 1, J = 1/2, F = 1, M_F = \pm 1$  态在电场和磁场相互作用下的进动相位差,得到  $d_e$ 。

## 4 结 论

通过矩阵对角化的方法,计算了  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子基态  $^2\Sigma_{1/2}$  的超精细结构、斯塔克分裂和塞曼分裂。运用一阶微扰理论模拟了  $g$ -因子在外电场中的变化。对于  $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子  $N = 1, J = 1/2, F = 1, M_F = \pm 1$  态超精细结构,外加电场为  $15.5 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  时,  $g_i \approx 0$ , 有利于减小磁场的涨落和移动磁场效应带来的误差。因此,分子  $N = 1, J = 1/2, F = 1, M_F = \pm 1$  态超精细结构适合于进行 eEDM 测量。 $^{202}\text{Hg}^{19}\text{F}$  分子是可用于测量 eEDM 的候选分子之一。

## 参 考 文 献

- [1] Christenson J H, Cronin J W, Fitch V L, *et al.* Evidence for the  $2\pi$  decay of the  $K_S^0$  meson[J]. *Physical Review Letters*, 1964, 13(4): 138-140.
- [2] Erler J, Ramsey-Musolf M J. Low energy tests of the weak interaction[J]. *Progress in Particle and Nuclear Physics*, 2005, 54(2): 351-442.
- [3] Commins E D. Electric dipole moments of leptons[J]. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 1999, 40: 1-55.
- [4] Berger R. Theoretical and computational chemistry (Relativistic electronic structure theory. Part 2. Applications)[M]. New York: Elsevier, 2004: 188-288.
- [5] Ginges J S M, Flambaum V V. Violations of fundamental symmetries in atoms and tests of unification theories of elementary particles[J]. *Physics Reports*, 2004, 397(2): 63-154.
- [6] Landau L D. Conservation laws in weak interaction[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1957, 5: 336-337.
- [7] Dong Kun. Dynamics of inversion-symmetry breaking Rabi model[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(5): 0527002.  
董 锷. 反对称破缺拉比模型的动力学问题[J]. *光学学报*, 2016, 36(5): 0527002.
- [8] Kazakov D I, Dubna J, Moscow I. High Energy Physics-Phenomenology[R]. JINR, Dubna and ITEP, Moscow, 2000.
- [9] Mohapatra R N. Unification and supersymmetry: The frontiers of quark-lepton physics [M]. New-York: Springer, 2003: 1-421.
- [10] Barr S M. Measurable T and P odd electron-nucleon interactions from Higgs-boson exchange [J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(12): 1822-1825.
- [11] Barr S M. A review of CP violation in atoms[J]. *International Journal of Modern Physics A*, 1993, 8(2): 209-236.
- [12] Ginzburg I F, Krawczyk M. Symmetries of two Higgs doublet model and CP violation[J]. *Physical Review D*, 2005, 72(11): 115013.
- [13] Pati J C, Salam A. Lepton number as the fourth "color"[J]. *Physical Review D*, 1974, 10(1): 275-289.
- [14] Liu J T, Ng D. Lepton-flavor-changing processes and CP violation in the  $SU(3)_c \times SU(3)_L \times U(1)_X$  model [J]. *Physical Review D*, 1994, 50(1): 548-557.
- [15] Masina I, Savoy C A. Charged lepton flavour and CP violations: Theoretical impact of present and future experiments[J]. *Nuclear Physics B - Proceedings Supplements*, 2005, 143(1): 70-75.
- [16] Weisskopf M C, Carrico J P, Gould H, *et al.* Electric dipole moment of the cesium atom. A new upper limit to the electric dipole moment of the electron[J]. *Physical Review Letters*, 1968, 21(24): 1645-1648.
- [17] Murthy S A, Jr Krause D, Li Z L, *et al.* New limits on the electron electric dipole moment from cesium[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 63(9): 965-968.

- [18] Player M A, Sandars P G H. An experiment to search for an electric dipole moment in the  $^3P_2$  metastable state of xenon[J]. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1970, 3(12): 1620-1635.
- [19] Regan B C, Commins E D, Schmidt C J, *et al.* New limit on the electron electric dipole moment[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(7): 071805.
- [20] Hudson J J, Kara D M, Smallman I J, *et al.* Improved measurement of the shape of the electron[J]. *Nature*, 2011, 473(7348): 493-496.
- [21] Eckel S, Hamilton P, Kirilov E, *et al.* Search for the electron electric dipole moment using  $\Omega$ -doublet levels in PbO[J]. *Physical Review A*, 2013, 87(5): 052130.
- [22] Baron J, Campbell W C, DeMille D, *et al.* Order of magnitude smaller limit on the electric dipole moment of the electron[J]. *Science*, 2013: 1248213.
- [23] Kozlov M G. Semiempirical calculations of P- and P, T-odd effects in diatomic molecules-radicals[J]. *Soviet Physics JETP*, 1985, 62(6): 1114-1118.
- [24] Kozlov M G, Labzowsky L N. Parity violation effects in diatomics[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1995, 28(10): 1933-1961.
- [25] Titov A V, Mosyagin N S, Petrov A N, *et al.* Recent advances in the theory of chemical and physical systems[M]. Netherlands: Springer, 2006: 253-283.
- [26] Kozlov M G, Labzovskii L N, Mitrushchenkov A O. Parity nonconservation in diatomic molecules in a strong constant magnetic field[J]. *Soviet Physics-JETP*, 1991, 73(3): 415-421.
- [27] Dmitriev Y Y, Khait Y G, Kozlov M G, *et al.* Calculation of the spin-rotational Hamiltonian including P- and P, T-odd weak interaction terms for HgF and PbF molecules[J]. *Physics Letters A*, 1992, 167(3): 280-286.
- [28] Brown J M, Carrington A. Rotational spectroscopy of diatomic molecules[M]. London: Cambridge University Press, 2003: 139-369.
- [29] Kozlov M G, Fomichev V I, Dmitriev Y Y, *et al.* Calculation of the P- and T-odd spin-rotational Hamiltonian of the PbF molecule[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1987, 20(19): 4939-4948.
- [30] Sivakumar P, McRaven C P, Rupasinghe P M, *et al.* Pseudo-continuous resonance enhanced multiphoton ionisation: Application to the determination of the hyperfine constants of  $^{208}\text{Pb}^{19}\text{F}$ [J]. *Molecular Physics*, 2010, 108(7/8/9): 927-935.
- [31] Knight Jr L B, Fisher T A, Wise M B. Photolytic codeposition generation of the HgF radical in an argon matrix at 12 K: An ESR investigation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1981, 74(11): 6009-6013.
- [32] Landau L D, Lifshitz E M. Quantum mechanics non-relativistic theory[M]. London: Pergamon Press, 1989: 133-163.
- [33] Yang T, Coker J, Furneaux J E, *et al.* Addendum to "Possibility of  $o$ - $g$ -factor paramagnetic molecules for measurement of the electron's electric dipole moment"[J]. *Physical Review A*, 2013, 87(1): 014101.
- [34] Kara D M, Smallman I J, Hudson J J, *et al.* Measurement of the electron's electric dipole moment using YbF molecules: Methods and data analysis[J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(10): 103051.
- [35] Sauer B E, Wang J, Hinds E A. Anomalous spin-rotation coupling in the  $X^2 \Sigma^+$  state of YbF[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(9): 1554-1557.
- [36] Sauer B E, Wang J, Hinds E A. Laser-rf double resonance spectroscopy of  $^{174}\text{YbF}$  in the  $X^2 \Sigma^+$  state: Spin-rotation, hyperfine interactions, and the electric dipole moment[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 105(17): 7412-7420.