

Hg⁺离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁同位素位移和超精细结构的理论研究*

张祥¹⁾ 卢本全²⁾³⁾ 李冀光^{2)†} 邹宏新^{1)‡}

1) (国防科技大学文理学院, 长沙 410073)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

3) (中国科学院授时中心, 西安 710600)

(2018年12月4日收到; 2018年12月22日收到修改稿)

本文首先在 Dirac-Hartree-Fock 近似下理论评估了 Hg⁺离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁的质量位移 (mass shift, MS) 和场位移 (field shift, FS) 在其同位素位移 (isotope shift, IS) 中的相对贡献, 发现 MS 远小于 FS 而可以被忽略. 在此基础上, 通过系统地考虑该原子体系中主要的电子关联效应, 计算了这条钟跃迁 FS 的精确值以及涉及到的上下两个能级的超精细结构常数, 并得到了几种稳定汞同位素离子该跃迁的 IS 和超精细结构分裂. 其中, 计算的 ¹⁹⁹Hg⁺和 ¹⁹⁸Hg⁺离子之间的钟跃迁频率偏移与已有实验测量值相比误差为 2% 左右. 最终, 本文给出了汞离子 7 种常见同位素该谱线的绝对频率值, 为实验上的谱线测量提供了有效的理论依据.

关键词: 超精细结构, 同位素位移, 多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法, 汞离子光钟

PACS: 31.30.Gs, 31.15.am, 32.10.Fn, 32.10.Bi

DOI: 10.7498/aps.68.20182136

1 引言

在星载原子钟中, 传统原子钟 (铷钟、铯钟和氢钟) 会因原子之间和原子与器壁的碰撞产生多普勒频移, 使跃迁谱线比较宽, 而利用电磁场约束粒子的离子钟则避免了这些因素, 使其具有较高的频率准确度和稳定度. 在离子钟中, 汞离子具有最高的基态超精细能级跃迁频率, 并对温度和空间磁场的敏感度较低, 稳定度指标与主动型氢钟相当, 且重量轻 (约 3 kg)、体积小^[1,2], 所以是理想的星载原子钟, 可用于导航二期后续、深空导航等项目^[3]. 精确的汞离子钟还可以作为精密测量平台探测精细

结构常数 α 是否随时间变化^[4] 或轻夸克质量与量子色动力学标度因子比率^[5], 在低能区检验标准模型, 探索新物理.

自然界中稳定存在的汞天然同位素共有 7 种, 分别为 ¹⁹⁶Hg, ¹⁹⁸Hg, ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg, ²⁰²Hg 和 ²⁰⁴Hg. 表 1 给出了它们的相关参数, 包括同位素质量数、相对原子质量、元素丰度、均方根核电荷半径、核自旋、核磁偶极矩和核电四极矩. 其中, ¹⁹⁹Hg 和 ²⁰¹Hg 的核自旋不为零而使其能级具有超精细结构.

¹⁹⁹Hg⁺是光钟的重要候选离子^[10,11], 对于 ¹⁹⁹Hg⁺离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}(F=0) \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}(F=2)$ 态跃迁谱线的实验测量, Rafac 等^[12]、Bergquist 等^[13] 和 Oskay 等^[14] 已经将测量精度提高到了

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604385, 91536106, 11204374, 11874090) 和国防科技大学研究项目 (批准号: ZK17-03-11) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: li_jiguang@iapcm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: hxzou@nudt.edu.cn

表 1 7 种天然汞同位素及相关参数
Table 1. Related parameters of seven natural mercury isotopes.

Isotopes' mass number	Relative atomic mass ^[6]	Abundance ^[7]	R/fm ^[8]	I/\hbar	μ/nm ^[9]	Q/barn ^[9]
196	195.9658326 (32)	0.15%	5.4385	0+	-	-
198	197.96676860 (52)	10.04%	5.4463	0+	-	-
199	198.96828064 (46)	16.94%	5.4474	1/2-	+0.5058855(9)	-
200	199.96832659 (47)	23.14%	5.4551	0+	-	-
201	200.97030284 (69)	13.17%	5.4581	3/2-	-0.5602257(14)	+0.387(6)
202	201.97064340 (69)	29.74%	5.4648	0+	-	-
204	203.97349398 (53)	6.82%	5.4744	0+	-	-

10^{-17} 量级. 其中, Oskay 等^[14] 给出绝对频率精度最高, 为 1064721609899144.94 (97) Hz, 可以作为光学频率基准, $^{199}\text{Hg}^+$ 也被列入新的秒定义候选离子. $^{198}\text{Hg}^+$ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 态跃迁谱线也有实验精确测量, 其值为 $35514.304(6)\ \text{cm}^{-1}$ ^[15]. 对于无超精细结构的 $^{202}\text{Hg}^+$ 和 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子, 它们约 194 nm 的深紫外光可被用来对四极阱中的 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{201}\text{Hg}^+$ 离子进行光抽运^[1,5]. 另外, 在激光电离分离汞同位素离子技术中^[16,17], 需要通过参考具体同位素频移来调谐用于光电离的激光, 选择性地电离制备特定的汞同位素离子. 但是对于汞同位素离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ 和 $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 等能级及能级之间跃迁同位素位移 (isotope shift, IS) 的研究则缺少相关理论和高精度的实验结果.

本文中我们利用相对论多组态 Dirac-Hartree-Fock(MCDHF) 方法计算了钟跃迁谱线的 IS 以及相关两个能级的超精细结构常数, 与已有实验值比较, 我们的 IS 计算精度已经达到 2% 左右. 在此基础上, 获得了其他 6 种汞同位素离子相对于 $^{199}\text{Hg}^+$ 钟跃迁频率的偏移量, 并理论预言了各种汞同位素可能的钟跃迁绝对频率值. 该理论计算结果可以为实验测量其他汞同位素离子跃迁谱线提供参考, 大幅减小实验扫谱范围, 降低实验难度, 为实现不同汞同位素离子的光学频率标准提供帮助. 另外, 汞离子 IS 为研究汞原子核的结构、性质及核子相互作用规律提供了必要的理论参数^[18].

2 研究方法

2.1 多组态 Dirac-Hartree-Fock 方法

在 MCDHF 方法下, 原子态波函数 Ψ 是由线性的组态波函数 ϕ 展开的^[19], 即

$$\Psi(\gamma P J M_J) = \sum_i c_i \phi(\alpha_i P J M_J). \quad (1)$$

其中: c_i 是混合系数; α_i 是附加量子数, 它与宇称 P 、总角动量 J 及其 z 方向的分量 M_J 一起使描述的组态波函数具有唯一性. 理论上, 用无限个组态波函数去展开这个原子态波函数就能得到体系真实的原子态波函数. 但是, 实际计算中只能选择有限个组态波函数, 其数目多少和选择方式决定了对电子关联的描述程度.

在自洽场 (self-consistent field, SCF) 过程中, 基于变分原理, 混合系数和单电子相对论轨道通过求解 MCDHF 方程来同时优化. 在得到单电子轨道基后, 进一步扩大组态空间, 利用相对论组态相互作用 (relativistic configuration interaction, RCI) 方法可以包含更多电子关联效应. 另外, 在 RCI 计算中还能包括 Breit 相互作用^[20] 和量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 修正^[21,22]. 本文的计算利用了基于 MCDHF 方法发展的 GRASP 程序包^[23].

2.2 超精细结构理论

原子核的电磁多极矩与电子之间的超精细相互作用可以表示为

$$H_{\text{hfs}} = \sum_{k \geq 1} \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{M}^{(k)}. \quad (2)$$

其中, $\mathbf{T}^{(k)}$ 和 $\mathbf{M}^{(k)}$ 分别是电子和原子核空间的 k 阶球张量算符^[24]. $k=1$ 表示磁偶极超精细相互作用, $k=2$ 表示电四极超精细相互作用. 进一步, 磁偶极和电四极超精细结构常数 A, B 可以分别表示为^[25]

$$A_J = \frac{\mu_I}{I} \frac{1}{[J(J+1)]^{1/2}} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(1)} \| \gamma J \rangle, \\ B_J = 2Q_I \left[\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \mathbf{T}^{(2)} \| \gamma J \rangle. \quad (3)$$

相应的磁偶极和电四极超精细相互作用的一

阶能量修正可表示为

$$W_{M1}(J, J) = \frac{1}{2} A_J C,$$

$$W_{E2}(J, J) = B_J \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)},$$
(4)

其中 $C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$.

2.3 IS 理论

早期处理原子结构时, 把原子核看成是质量无穷大的点电荷. 但实际上, 原子核是有限质量的质子和中子组成的量子体系, 其内部结构不同也影响着核外电子, 进而造成不同同位素之间原子能级存在不同程度的位移, 这一位移量被称为 IS. IS 分为质量位移 (mass shift, MS) 和场位移 (field shift, FS)^[20,26,27]. 对于较轻元素, 依赖于核有限质量的 MS 贡献较大. 对于较重元素, 依赖于核电荷分布的 FS 贡献较大, 后面的讨论将细致比较两者在汞离子 IS 中占的实际比重.

对于质量为 M 的原子核, 在 $(\alpha Z)^4 m^2/M$ 近似下^[28-30](其中 m 是电子质量), MS 对应的哈密顿量为

$$H_{MS} = H_{NMS} + H_{SMS},$$

$$H_{NMS} = \frac{1}{2M} \sum_{j=1}^N \left(\mathbf{p}_j^2 - \frac{\alpha Z}{r_j} \boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{p}_j - \frac{\alpha Z}{r_j} (\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{C}_j^1) \mathbf{C}_j^1 \cdot \mathbf{p}_j \right),$$

$$H_{SMS} = \frac{1}{2M} \sum_{j \neq k}^N \left(\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_k - \frac{\alpha Z}{r_j} \boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{p}_k - \frac{\alpha Z}{r_j} (\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{C}_j^1) \mathbf{C}_j^1 \cdot \mathbf{p}_k \right).$$
(5)

其中, Z 为核电荷数; α 为精细结构常数; $\boldsymbol{\alpha}_j$ 为 4×4 的 Dirac 矩阵; \mathbf{p}_j 为四维形式的电子动量算符. MS 算符可以分为单体部分, 即正规质量偏移 (normal mass shift, NMS) 和两体部分, 即特殊质量偏移 (specific mass shift, SMS), 分别对应 H_{NMS} 和 H_{SMS} . NMS 和 SMS 因子的形式分别为

$$K_{NMS} = M \langle \Psi \| H_{NMS} \| \Psi \rangle,$$

$$K_{SMS} = M \langle \Psi \| H_{SMS} \| \Psi \rangle.$$
(6)

对于 FS, 不同同位素之间 FS 造成的能级频率位移 $\delta\nu$ 可表示为^[31,32]

$$\delta\nu = \frac{2\pi}{3h} Z \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \Delta |\Psi(0)|^2 \delta \langle r^2 \rangle.$$
(7)

其中, $|\Psi(0)|^2$ 为电子在原子核内的概率; $\delta \langle r^2 \rangle$ 为两同位素原子核电荷半径的均方根平方之差^[33].

3 结果和讨论

3.1 $5d^{10}6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2 \ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁 FS 和 MS 的相对大小

首先, 在单组态近似下计算了汞的 7 种同位素相对 $^{199}\text{Hg}^+$ 离子的 $5d^{10}6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2 \ ^2D_{5/2}$ 跃迁的 MS 和 FS, 结果如图 1 所示. 由于实验测量的汞不同同位素的原子核均方根半径的平方随中子数增加而线性变化^[8], 从图 1 中可以看出其同位素的 FS 也与同位素的质量数大致呈现线性关系. 另外, 也观察到汞不同同位素的 MS 基本相同. 值得注意的是, 对于 Hg^+ 离子的这条钟跃迁谱线, MS 远小于 FS, 其对 IS 的贡献远小于 1%. 因此, 在 IS 的计算中可以忽略 MS.

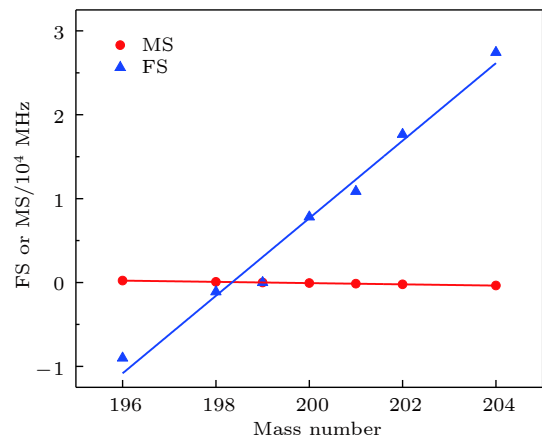


图 1 汞同位素离子 $5d^{10}6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2 \ ^2D_{5/2}$ 跃迁相对于 $^{199}\text{Hg}^+$ 离子的 FS 和 MS 随质量数变化的趋势
Fig. 1. Trends of field shift and mass shift for the $5d^{10}6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2 \ ^2D_{5/2}$ transition in mercury isotope ions with respect to $^{199}\text{Hg}^+$ as the increase of mass number.

3.2 $5d^{10}6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2 \ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁 FS 的理论计算

为了获得 Hg^+ 离子 $5d^{10}6s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2 \ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁 FS 的准确结果, 需要考虑体系中的电子关联效应. 本文采用活动空间方法^[34]产生组态空间来系统地捕获电子间的关联. 选取 $5d^{10}6s$ 和 $5d^96s^2$ 为参考组态, 把 5d 和 6s 电子看成价电子 (V), 其他电子为芯电子 (C). 组态空间利用限制性单双激发 (SrD) 方式扩展, 即活动的原子芯轨道中最多只

允许一个电子激发出去, 而价电子可以被同时激发两个. 这样, 包括了芯电子与价电子 (CV) 和价电子之间的关联 (VV). 为了使能量本征值和 IS 收敛, 关联轨道 (virtual orbitals) 是逐层加入的, 而且在 SCF 计算中每次只优化最新加入的轨道. 另外, 为了全面考虑原子芯电子 (C) 和价电子 (V) 之间的关联效应, 在逐层加入关联轨道的同时, 也逐层打开参考组态中占据的原子芯轨道 (active orbitals), 即打开的原子芯轨道上的电子也可以被激发到价轨道或虚轨道上. 为了表述计算得到的原子态波函数的品质, 在表 2 中给出了具体的计算模型以及能量本征值随组态空间扩大的变化. n 代表虚轨道最大的主量子数, DF 代表单组态近似模型, NCF 列两组数字分别代表参考组态 $5d^{10}6s^2\ ^2S_{1/2}$ 和 $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 在每个计算模型下组态的数目, Energy eigenvalue 列下的两组值分别对应这两个组态的能量本征值.

如表 2 所示, 计算是从 DF 近似 (单组态近似) 出发, 然后产生了 5 层虚轨道, 其中前 3 层轨道角动量包括 spdfg, 最后两层轨道角动量为 spdf. 对于主量子数大于 8 且角动量为 g 的轨道以及角动量全部为 h 的轨道, 计算结果显示它们的影响较小, 所以在虚轨道中不用添加. 在扩充虚轨道的同时, 我们还同时逐层打开了原子芯轨道直到

$n = 3$.

表 3 给出了汞同位素离子相对 $^{199}\text{Hg}^+$ 离子的 FS 收敛情况, 第一列与表 2 的计算模型对应. 可以大致看出, 随着越来越多的电子关联被考虑, 汞同位素离子的 FS 趋向收敛. 比如, 对于 $^{196}\text{Hg}^+$ 离子, $n = 8$ 时的 FS 与 $n = 9$ 相比相差 3.28%, 而 $n = 9$ 时的 FS 与 $n = 10$ 相比仅相差 0.12%.

3.3 Hg^+ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ 和 $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 态的超精细结构常数

使用上述计算 FS 的模型, 也计算了 Hg^+ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ 和 $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 能级的磁偶极 (A) 和电四极 (B) 超精细结构常数, 其随电子关联的变化趋势展示在表 4 中. 为了反映同位素效应, 同位素的质量数标记在超精细结构常数的左上角. 另外, 原子态的角动量也标记在右下角. 可以看出, 随着组态空间的扩大, 磁偶极 (A) 和电四极 (B) 超精细结构常数均趋于收敛. 例如, $^{199}\text{Hg}^+\ 5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ 态在 $n = 8$ 时的磁偶极常数 A 与 $n = 9$ 时的差别为 4.43%, 而 $n = 9$ 时的 A 值比 $n = 10$ 的结果只大 1%. 表 4 中最后 4 行给出了文献中已知的理论和实验值, 与文献 [35] 和 [36] 中理论结果相比, 在 $n = 11$ 模型下的计算结果更接近文献 [37] 中的实验值, 其中, 计算的 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{201}\text{Hg}^+$ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$

表 2 电子关联对能量本征值的影响

Table 2. Effect of electron correlations on energy eigenvalues.

n	Active orbitals	Virtual orbitals	NCF	Energy eigenvalue/ 10^4 Hartrees
DF			1/1	-1.964857825739/-1.964840329639
7	5d6s	7s, 6p, 6d, 5f, 5g	310/1631	-1.964887721767/-1.964870006459
8	5spd6s	8s, 7p, 7d, 6f, 6g	4047/19457	-1.964907829871/-1.964890991924
9	4spdf5spd6s	9s, 8p, 8d, 7f, 7g	29884/151235	-1.964927346267/-1.964910124355
10	3spd4spdf5spd6s	10s, 9p, 9d, 8f, 7g	69579/334460	-1.964929839430/-1.964912598231
11	3spd4spdf5spd6s	11s, 10p, 10d, 9f, 7g	103101/480763	-1.964930723063/-1.964913507368

表 3 汞同位素离子相对 $^{199}\text{Hg}^+$ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁的场位移 (单位: GHz) 受电子关联的影响

Table 3. Effect of electron correlations on the FS (in GHz) of the $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ transition in mercury isotope ions (relative to $^{199}\text{Hg}^+$).

n	$^{196}\text{Hg}^+$	$^{198}\text{Hg}^+$	$^{200}\text{Hg}^+$	$^{201}\text{Hg}^+$	$^{202}\text{Hg}^+$	$^{204}\text{Hg}^+$
DF	-9.01296	-1.11476	7.80962	10.8553	17.6634	27.4329
7	-9.20985	-1.13911	7.98023	11.0925	18.0493	28.0321
8	-8.81504	-1.09028	7.63813	10.6169	17.2755	26.8305
9	-9.11351	-1.12720	7.89674	10.9764	17.8605	27.7389
10	-9.12483	-1.12860	7.90656	10.9901	17.8827	27.7734
11	-9.14646	-1.13127	7.92530	11.0161	17.9250	27.8392

表 4 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{201}\text{Hg}^+$ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ 和 $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 态的磁偶极 (A 单位: MHz) 和电四极 (B 单位: MHz) 超精细结构常数

Table 4. Magnetic dipole A (in MHz) and electric quadrupole B (in MHz) hyperfine interaction constants for the $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ and $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ states of $^{199}\text{Hg}^+$ and $^{201}\text{Hg}^+$.

n	$^{199}A_{1/2}$	$^{199}A_{5/2}$	$^{201}A_{1/2}$	$^{201}A_{5/2}$	$^{201}B_{5/2}$
DF	36812.0	986.665	-13585.7	-364.216	796.132
7	39090.5	1263.67	-14426.7	-466.447	755.219
8	38761.2	795.021	-14305.1	-293.490	765.173
9	40556.1	951.973	-14967.5	-353.908	936.169
10	40967.0	951.669	-15119.2	-351.307	961.161
11	41133.9	963.552	-15180.8	-355.692	966.809
Ref. [38]		963.5		-355.7	839.4
Ref. [37]	40460		-14960		
Ref. [35]	42366	1315	-15527	-482	859
Ref. [36]	41477		-15311		

态磁偶极超精细结构常数 A 与实验值的误差分别为 1.67% 和 1.48%。另外, 还得到了 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{201}\text{Hg}^+$ 离子 $5d^96s^2\ ^2D_{3/2}$ 态的磁偶极超精细结构常数分别为 2735.73 MHz 和 -1009.86 MHz, $^{201}\text{Hg}^+$ 离子电四极超精细结构常数为 841.17 MHz。

3.4 超精细结构下 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁的 IS

图 2 描述了 $^{198}\text{Hg}^+$ 和 $^{199}\text{Hg}^+$ 离子超精细结构下 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁的 IS。其中, ISS 代表精细结构下能级的 IS, HFSS 代表超精细结构能级劈裂。利用上面 $n = 11$ 时计算的 FS 和超精细结构常数, 得到了 $^{199}\text{Hg}^+$ 与 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子跃迁谱线的 ISS 之差为 1.13 GHz, $^{199}\text{Hg}^+$ 离子 $F = 2$ 到 $F = 0$ 超精细分裂 (HFSS 之差) 为 29.16 GHz, 因此这两个同位素钟跃迁的偏移 (ν_1 与 ν_2 之差) 为这两项值之和, 即 30.30 GHz, 该值即为 $^{199}\text{Hg}^+$ 与 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子在超精细结构下的 IS。已知实验测量的 $^{199}\text{Hg}^+$ 离子光钟钟跃迁频率为 1064721609899144.94 (97) Hz^[14], 以及 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子光钟钟跃迁频率为 1064.6919524 THz^[15], 可以得到 $^{199}\text{Hg}^+$ 与 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 钟跃迁的频率 IS 实验值为 29.66 GHz, 我们的理论结果与其符合的很好, 两者差别仅为 2.16%。

从计算中发现, Hg^+ 离子能级的 IS 在 10^4 GHz 量级, 而超精细结构分裂在 1~10 GHz 量级。但是对于跃迁 IS, 其值是上能级 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}$ 和下能级 $5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 的 IS 之差, 该值与超精细结构分裂在

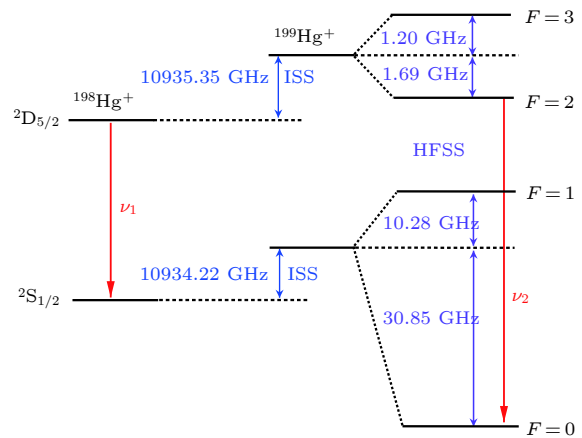


图 2 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子的超精细能级结构图
Fig. 2. Hyperfine level structure diagram of $^{199}\text{Hg}^+$ and $^{198}\text{Hg}^+$.

相同的数量级。结合表 3 中 FS 的计算结果也可以看出, 对于汞元素的几种同位素, 它们的 FS 都小于 29.16 GHz 的超精细结构分裂, 这导致计算 IS 时, 超精细结构的影响需要重点考虑。

在同时考虑了 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ 跃迁的 IS 和超精细结构, 给出了汞 7 种同位素离子该谱线的绝对频率值, 如表 5 所示。其中, $^{201}\text{Hg}^+$ 离子对应的跃迁是 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}(F = 1) \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}(F = 1)$, $^{199}\text{Hg}^+$ 离子的是 $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2}(F = 0) \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}(F = 2)$ 。除了 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子外, 其他汞同位素离子目前均没有相应实验测量值, 也没有其他理论计算结果来进行比较, 有待将来实验验证我们的理论计算结果。

表 5 汞同位素离子 $5d^{10}6s^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2D_{5/2}$ 跃迁谱线的绝对频率值
 Table 5. Absolute frequency values of the $5d^{10}6s^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2D_{5/2}$ transition in mercury isotope ions.

Ions	$^{196}\text{Hg}^+$	$^{198}\text{Hg}^+$	$^{199}\text{Hg}^+$	$^{200}\text{Hg}^+$	$^{201}\text{Hg}^+$	$^{202}\text{Hg}^+$	$^{204}\text{Hg}^+$
ν/GHz	1064683.30	1064691.31*	1064721.61 ^[14]	1064700.37	1064719.89	1064710.37	1064720.28

*Experiment value is 1064691.95 GHz^[15].

4 结 论

本文首先在 Dirac-Hartree-Fock 近似下, 发现汞离子 IS 中 FS 要远大于 MS. 进一步, 忽略 MS 的影响, 利用 MCDHF 方法, 我们考虑了原子体系中主要的电子关联效应, 获得了汞同位素离子 $5d^{10}6s^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2D_{5/2}$ 钟跃迁在超精细结构下的 IS. 其中, 计算的 $^{199}\text{Hg}^+$ 和 $^{198}\text{Hg}^+$ 离子的 IS 与实验值仅相差 2.16%. 最后, 我们也理论预言了汞 7 种同位素 $5d^{10}6s^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2D_{5/2}$ 钟跃迁谱线的绝对频率值. 本文的计算结果对进一步的实验测量工作提供了有价值的参考数据, 同时也对后续汞原子核相关性质的研究提供了理论依据.

参考文献

- [1] Prestage J D, Weaver G L 2007 *Proc. IEEE* **95** 2235
- [2] Tjoelker R L, Prestage J D, Burt E A, Chen P, Chong Y J, Chung S K, Diener W, Ely T, Enzer D G, Mojaradi H, Okino C, Pauken M, Robison D, Swenson B L, Tucker B, Wang R 2016 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **63** 1034
- [3] Prestage J D, Chung S K, Thompson R J, Neal P M 2009 *IEEE International Frequency Control Symposium Joint with the 22nd European Frequency and Time forum* Besancon, France, April 20-24, 2009 p54-7
- [4] Rosenband T, Hume D B, Schmidt P O, Chou C W, Brusch A, Lorini L, Oskay W H, Drullinger R E, Fortier T M, Stalnaker J E, Diddams S A, Swann W C, Newbury N R, Itano W M, Wineland D J, Bergquist J C 2008 *Science* **319** 1808
- [5] Larigani S T, Burt E A, Lea S N, Prestage J D, Tjoelker R L 2009 *International Frequency Control Symposium Joint with the 22nd European Frequency and Time forum* Besancon, France, April 20-24, 2009 pp774-777
- [6] Coursey J S, Schwab D J, Tsai J J, Dragoset R A <http://physics.nist.gov/Comp> [2018-10-27]
- [7] Zucker M A, Kishore A R, Sukumar R, Dragoset R A <http://physics.nist.gov/EDI> [2018-10-27]
- [8] Angeli I, Marinova K P 2013 *At. Data Nucl. Data Tables* **99** 69
- [9] Stone N J 2005 *At. Data Nucl. Data Tables* **90** 75
- [10] Prestage J D, Janik G R, Dick G J, Maleki L 1991 *Conference on Precision Electromagnetic Measurements* Ottawa, Ontario, Canada, Canada, June 11-14, 1990 pp270-271
- [11] Tjoelker R L, Prestage J D, Maleki L 1996 *Telecommun. Data Acquis. Prog. Rep.* **126** 1
- [12] Rafac R J, Young B C, Beall J A, Itano W M, Wineland D J, Bergquist J C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2462
- [13] Bergquist J C, Rafac R J, Young B, Beall J A, Itano W M, Wineland D J 2001 *Proc. SPIE* **4269** 1
- [14] Oskay W H, Diddams S A, Donley E A, Fortier T M, Heavner T P, Hollberg L, Itano W M, Jefferts S R, Delaney M J, Kim K, Levi F, Parker T E, Bergquist J C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 020801
- [15] Bergquist J C, Wineland D J, Itano W M, Hemmati H, Daniel H U, Leuchs G 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1567
- [16] Matveev O I, Smith B W, Winefordner J D 1998 *Opt. Lett.* **23** 304
- [17] Zou H X, Wu Y, Chen G Z, Shen Y, Liu Q 2015 *Chinese Phys. Lett.* **32** 054207
- [18] Cheal B, Cocolios T E, Fritzsche S 2012 *Phys. Rev. A* **86** 042501
- [19] Grant I P 2007 *Relativistic Quantum Theory of Atoms and Molecules* (New York: Springer) pp259-388
- [20] Li J G, Jönsson P, Godefroid M, Dong C Z, Gaigalas G 2012 *Phys. Rev. A* **86** 052523
- [21] Fullerton L W, Rinker G A 1976 *Phys. Rev. A* **13** 1283
- [22] Dyall K G, Grant I P, Johnson C T, Parpia F A, Plummer E P 1989 *Comput. Phys. Commun.* **55** 425
- [23] Jönsson P, Gaigalas G, Bieroń J, Fischer C F, Grant I P 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 2197
- [24] McDaniel E W, McDowell M R C 1975 *Case Studies in Atomic Physics IV* (Amsterdam: North-Holland) pp197-298
- [25] Jönsson P, Parpia F A, Fischer C F 1996 *Comput. Phys. Commun.* **96** 301
- [26] Tupitsyn I I, Shabaev V M, Crespo López-Urrutia J R, Draganić I, Orts R S, Ullrich J 2003 *Phys. Rev. A* **68** 022511
- [27] Filippin L, Beerwerth R, Ekman J, Fritzsche S, Godefroid M, Jönsson P 2016 *Phys. Rev. A* **94** 062508
- [28] Shabaev V M 1985 *Theor. Math. Phys.* **63** 588
- [29] Palmer C W P 1987 *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **20** 5987
- [30] Shabaev V M, Artemyev A N 1994 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **27** 1307
- [31] Jönsson P, Froese C F 1997 *Comput. Phys. Commun.* **100** 81
- [32] Nazé C, Gaidamauskas E, Gaigalas G, Godefroid M, Jönsson P 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 2187
- [33] Blundell S A, Baird P E G, Palmer C W P, Stacey D N, Woodgate G K 1987 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20** 3663
- [34] Fischer C F, Brage T, Jönsson P 1997 *Computational Atomic Structure - An MCHF Approach* (London: Institute of Physics Publishing) pp67-86
- [35] Brage T, Proffitt C, Leckrone D S 1999 *Astrophys. J.* **513** 524
- [36] Simmons M, Safronova U I, Safronova M S 2011 *Phys. Rev. A* **84** 052510
- [37] Guern Y, Méhu A B, Abjean R, Gilles A J 1976 *Phys. Scr.* **14** 273
- [38] Itano W M 2006 *Phys. Rev. A* **73** 022510

Theoretical investigation on hyperfine structure and isotope shift for $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ clock transition in Hg^+ *

Zhang Xiang¹⁾ Lu Ben-Quan²⁾³⁾ Li Ji-Guang^{2)†} Zou Hong-Xin^{1)‡}

1) (*College of Liberal Arts and Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

2) (*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

3) (*National Time Service Center, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710600, China*)

(Received 4 December 2018; revised manuscript received 22 December 2018)

Abstract

The Dirac-Hartree-Fock approximation is adopted to calculate the mass shift and the field shift for the $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ clock transition in Hg^+ . It is found that the field shift is much larger than the mass shift so that the latter can be neglected in the isotope shift. In addition, we estimate that the isotope shifts of the levels related to the $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ clock transition of Hg^+ is on the order of about 10^4 GHz, while the hyperfine structure splitting is in a range of 1–10 GHz. However, the isotope shift of the $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ clock transition is on the same order of magnitude as the hyperfine structure splitting. Therefore, the hyperfine structure splitting must be taken into account for predicting the frequency shifts of the clock transition between different isotopes. On the basis of these results, we perform a multi-configuration Dirac-Hartree-Fock calculation on the field shift of the $5d^{10}6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 5d^96s^2\ ^2D_{5/2}$ clock transition in Hg^+ and the hyperfine interaction constants of the upper and the lower levels involved. In order to give accurate theoretical results of these physical quantities, we systematically consider the main electron correlations in the atomic system by using the active space method. The restricted single and double (SrD) excitation method is used to capture the correlation between the 5d and the 6s valence electrons, and the correlation between the 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, and 5d core and the valence electrons. The isotope shifts and hyperfine structure splitting for this transition of several stable mercury isotopes are given. In particular, the uncertainty of the calculated isotope shift between $^{199}Hg^+$ and $^{198}Hg^+$ is about 2%, compared with the experimental measurement available. Using these results, we predict the absolute frequency values of this transition for seven mercury isotopes, which provides theoretical reference data for experiments. Moreover, the calculated isotope shifts and hyperfine structures are also useful for studying the structure, property and nucleon interaction of mercury nucleus.

Keywords: hyperfine structure, isotope shift, multi-configuration Dirac-Hartree-Fock method, mercury ion clock

PACS: 31.30.Gs, 31.15.am, 32.10.Fn, 32.10.Bi

DOI: 10.7498/aps.68.20182136

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604385, 91536106, 11204374, 11874090) and the Research Project of National University of Defense Technology, China (Grant No.ZK17-03-11).

† Corresponding author. E-mail: li_jiguang@iapcm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hxzou@nudt.edu.cn