arXiv:2611.30481v1 [physics.atom-ph] 23 Nov 2026

HD⁺中标量超精细相互作用的量子电动力学理论

Tymon Kilich格但斯克理工大学应用物理与数学学院，波兰格但斯克 *80-233*

Mateusz Pa´ntak 和 Krzysztof Pachucki华沙大学物理学院，
Pasteura 5，波兰华沙 *02-093*（日期：2026年11月24日）

HD$^+$ 是最简单的异核分子离子。它已用于确定质子与电子质量比及氘核与电子质量比、检验量子电动力学，以及搜寻新相互作用。所有这些应用都依赖于对其超精细结构的精确了解，而理论预测与若干精密测量结果存在差异。本文计算了两种主要的超精细相互作用，即电子自旋分别与质子自旋和氘核自旋的耦合，并在玻恩–奥本海默近似下，计入相对阶数为 α^2 和 α^3的完整非反冲电子相对论修正及最低阶辐射修正。利用原子氢和氘的超精细分裂测量值，可抑制核结构效应。所得40个转动振动态的耦合常数，精度约为此前结果的18倍。它们与近期彭宁阱测量的基态结果相符，综合不确定度为65赫兹，即 10^8, 中的7个单位；也与近期对转动激发态的测量结果相符，但振动泛频跃迁的测量仍存在7.4(9)千赫的差异。我们的结果为未来通过HD+ 光谱测定质子和氘核质量提供了更精确的理论依据。

I. 引言

氢分子离子是最简单的分子：两个原子核由一个电子束缚在一起。这类三体分子离子既可以被精确测量 [1–9] ，也可以依据量子电动力学（QED）进行精确计算 [10, 11]。因此，目前利用 HD$^+$ 最精确地测定质子和氘核相对于电子质量的质量比 [12, 13]。HD$^+$ 光谱也被用于搜寻标准模型（BSM）之外的长程相互作用 [14, 15]。

HD$^+$ 的每个转振能级都会因电子、质子和氘核的自旋之间的磁相互作用以及分子的转动而发生分裂。为准确获得用于确定质量比的自旋平均跃迁频率，必须精确考虑这种超精细结构（hfs） [13]。此外，超精细间隔本身也经过了高精度测量，可为理论提供独立检验。然而，已有报告指出，HD$^+$ 超精细分裂的若干测量值与理论预测之间存在显著差异 [5, 6, 13, 16]。这令人意外，因为在另一个三体系统—— ^{3}He 中，针对 2^3S_1 态超精细分裂的理论预测与测量值高度吻合，精度达到 44 赫兹的不确定度水平。这种吻合是通过完整计算辐射 $\alpha\,(Z\,\alpha)^2\,E_F$修正实现的[17], ，其中 E_F 为主导（费米）超精细能， α 为精细结构常数，而 Z 为核电荷数。本文表明，电子–原子核自旋相互作用的 $\alpha\,(Z\,\alpha)^2\,E_F$修正确实解释了此前报告的 HD$^+$基态（$v$，$L$）=（0，0） [6] 以及转动（0，3） [5]能级超精细分裂的差异，而（9，3） [1]能级的超精细分裂仍存在差异。

HD 任意转振能级的超精细结构可由有效哈密顿量描述，该哈密顿量包含三个自旋$\vec{s}_e$、$\vec{s}_p$、$\vec{s}_d$ 与角动量 L之间所有可能的耦合。

$$H_{\rm eff} = A_{ep}\,\vec{s}_e\cdot\vec{s}_p + A_{ed}\,\vec{s}_e\cdot\vec{s}_d + A_{el}\,\vec{s}_e\cdot\vec{L} + A_{pl}\,\vec{s}_p\cdot\vec{L} + A_{dl}\,\vec{s}_d\cdot\vec{L} + A_{pd}\,\vec{s}_p\cdot\vec{s}_d + \ldots\,, \quad (1)$$

其中 $s_e = 1/2$、 $s_p = 1/2$和 $s_d = 1$，省略号表示涉及自旋和角动量算符的四次或更高次幂的项。我们在此只关注前两个系数 A_{ep} 和 A_{ed} （在 Korobov 的记法中为 E_4 和 E_5 [18]）。这两项是电子自旋与核自旋之间的标量相互作用，其主导阶与相应原子核处的电子密度成正比，也是 $H_{\rm eff}$中最大的项。原则上，这两项此前已经计算过 [18–21], ，但这些计算遗漏了（$Z\,\alpha$）$^2\,E_F$二阶自旋—轨道修正以及（$Z\,\alpha$）$^2\,E_F$态依赖修正α。

完全从第一性原理计算 A_{ep} 和 A_{ed} ，会受到原子核结构效应难以准确确定这一因素的严重限制。因此，我们按照分子离子与原子中原子核处电子密度之比，对测得的原子氢和氘的超精细分裂进行缩放。所有与该密度成正比的贡献，包括原子核结构贡献，随后都通过实验原子值，且仅使用非相对论量子电动力学（NRQED）并按 α 展开来计算依赖于态的贡献。这与 Karr等人 [21], 此前的计算类似，他们从原子超精细分裂中提取核结构修正，并将其用于 HD$^+$。在我们的方法中，无需单独考虑接触型量子电动力学修正，因为通过重新缩放原子超精细分裂，这些修正会自动纳入。因此，只需计算依赖于态的相对论（$Z\,\alpha$）$^2\,E_F$和辐射 $\alpha\,(Z\,\alpha)^2\,E_F$修正，而高阶项

则予以忽略，因为在目前的精度水平下，它们小到可以忽略不计。我们以闭式形式推导出这两项修正，并在玻恩–奥本海默（BO）近似下对其进行评估，同时分别验证在原子彼此分离的极限下，它们都能重现已知的类氢结果。

本文结构安排如下。第 II 节概述所用方法，第 III 节给出主要结果并将其与实验进行比较。第 IV 节介绍符号和玻恩–奥本海默近似，第 V 节介绍 BO 能量的相对论修正和量子电动力学修正，第 VI 节介绍超精细耦合的展开。第 VII 节总结类氢原子的超精细结构理论。第 VIII 节推导相对论修正。第 IX 节给出辐射修正的最终公式，附录 A 则给出其推导。第 X 节介绍数值计算，第 XI 节将我们的结果与先前的计算进行比较，第 XII 节总结全文并展望未来。数值计算的技术细节和列表形式的势能曲线汇集于附录 B。

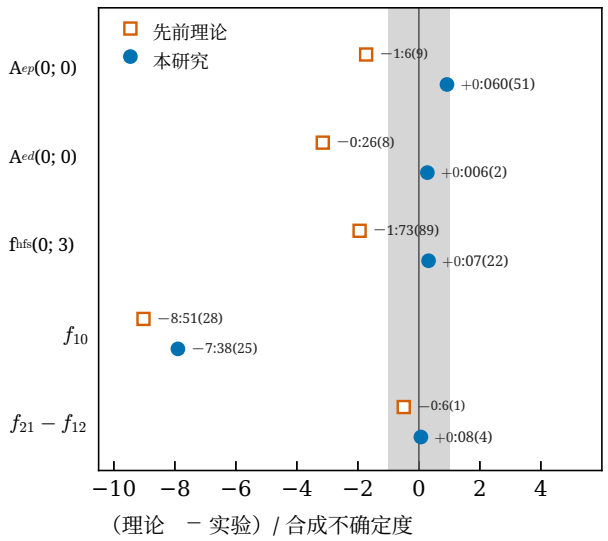


图1. 理论预测值与测量值之差除以理论和实验合并不确定度：先前理论（空心方块）和本研究（实心圆点）。数据点旁的数字为偏差（单位：千赫），括号内为理论不确定度，阴影带表示合并标准差的范围。从上至下：基态中的标量耦合 A_{ep} 和 A_{ed} $v,\ L=(0,\ 0)$，表 II；$(v,\ L)=(0,\ 3)$态的超精细间隔 $f_{\rm hfs}$，表 III；$(0,\ 3)\to(9,\ 3)$跃迁的两个超精细分量之差 f_{10}，表 IV；以及$(0,\ 0)\to(5,\ 1)$跃迁的两个超精细分量之差 $f_{21}-f_{12}$，表 V，其中两个实验不确定度以平方和开平方的方式合并。

II. 方法概述

由于我们的目标是将不确定度控制在远小于难以计算的核结构效应的水平，因此转振动态（$v,\ L$）的标量耦合可表示为

$$A_{e\gamma}(v,L)=\bar{A}_{e\gamma}(v,L)+A^{(6)}_{e\gamma}(v,L)+A^{(7)}_{e\gamma}(v,L)+\dots\,, \tag{2}$$

三项之和，其中 $\gamma=p,\ d$ 表示原子核，省略号表示被忽略的高阶项。第一项

$$\bar{A}_{e\gamma}(v,L)=\frac{\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_{e\gamma})\rangle_{vL}}{\langle\pi\,\delta^{(3)}(r)\rangle_{\gamma}}\,A^{\rm exp}_{\gamma}\,, \tag{3}$$

是氢原子或氘原子的实测超精细常数 $A^{\rm exp}_{\gamma}$，乘以 HD^+ 中原子核处的电子密度与原子中原子核处电子密度之比。HD^+ 中的电子密度通过完整的三体（非绝热）波函数 [22]计算得到。这一项包含主要的费米相互作用，以及与原子核处电子密度成正比的那些高阶修正，尤其是目前无法以足够精度计算的核结构效应。式（2）中的第二项和第三项是超出这种密度缩放关系的、阶数为 $(Z\,\alpha)^2\,E_F$和 $\alpha(Z\,\alpha)^2\,E_F$的其余修正。它们取决于分子态，正是本文研究的对象。我们在非相对论量子电动力学框架内推导这些修正，并将其表示为核间距R的函数；这些函数在玻恩–奥本海默近似下计算，然后进行平...

与核波函数取平均；精确定义见公式（42）。这两项修正的完整计算是其与先前结果[21]存在差异的原因；详情见第 XI 节。基态各项的大小如下。对于电子–质子耦合，$\bar{A}_{ep}\approx 925$兆赫、$A^{(6)}_{ep}\approx -7.7$ 千赫，以及 $A^{(7)}_{ep}\approx -0.54$ 千赫。未计算的高阶项带来的不确定度估计为：A_{ep} 对应 51 赫兹，A_{ed}对应 2 赫兹，与最精确测量 [6]的不确定度相当或更小。

III. 结果与实验比较

表 I 展示了我们对转振动态中 $0\le v\le 9$ 和 $0\le L\le 3$ 的标量耦合 A_{ep} 和 A_{ed} 的结果；图1 则总结了这些结果与实验及先前理论预测的比较。公式（42）中未知高阶项所导致的不确定度估算如下。玻恩–奥本海默近似以及忽略 $(Z\,\alpha)^2\,m/M_\gamma\,E_F$ 修正所导致的不确定度估算为 $2\,g_\gamma\,m/M_\gamma\,|A^{(6)}_{e\gamma}|$，其中增强因子 g_γ 来自二阶超精细相互作用，而 m/M 的一次幂来自所谓的非绝热微扰理论 [23]。忽略 $A^{(8)}_{e\gamma}$ 所导致的不确定度估算为 $\alpha\,|A^{(7)}_{e\gamma}|$，因为我们预计这一阶不会出现对数增强。最终不确定度为这两项之和。类似地，对于两个状态中耦合之差，我们假设不确定度为 $2\,g_\gamma\,m/M_\gamma\,|A^{(6)}_{e\gamma}(v,L)-A^{(6)}_{e\gamma}(v',L')|+\alpha\,|A^{(7)}_{e\gamma}(v,L)-$

表 I. 电子–质子和电子–氘核标量耦合 $A_{ep}(v,L)$ 和 $A_{ed}(v,L)$（单位：千赫），取自表 X 和表 XI 的最后几列，并按振动量子数（v）和转动量子数（L）排列。由公式（42）中未知高阶项导致的不确定度估计为 $2\,g_\gamma\,m/M_\gamma\,|A_{e\gamma}^{(6)}|+\alpha\,|A_{e\gamma}^{(7)}|$，其中 $A_{e\gamma}^{(6)}$和 $A_{e\gamma}^{(7)}$取自表 X 和表 XI。

	A_{ep} [千赫]				A_{ed} [千赫]			
v	$L=0$	$L=1$	$L=2$	$L=3$	$L=0$	$L=1$	$L=2$	$L=3$
0	925395.818(51)	924569.375(51)	922925.432(51)	920481.620(51)	142287.827(2)	142160.941(2)	141908.544(2)	141533.344(2)
1	904148.672(49)	903368.031(49)	901815.307(49)	899507.360(49)	139030.350(2)	138910.518(2)	138672.169(2)	138317.893(2)
2	884290.280(47)	883553.314(47)	882087.570(47)	879909。182(47)	135987.377(2)	135874.276(2)	135649.330(2)	135315.022(1)
3	865742.407(45)	865047.215(45)	863664。670(45)	861610.217(45)	133147。139(1)	133040.480(1)	132828.369(1)	132513.178(1)
4	848434.919(43)	847779。812(43)	846477.109(43)	844541.599(43)	130499.186(1)	130398.718(1)	130198。937(1)	129902。117(1)
5	832304。973(41)	831688.462(41)	830462。636(41)	828641.664(41)	128034.294(1)	127939.797(1)	127751。909(1)	127472。809(1)
6	817296。274(39)	816717.053(39)	815565.509(39)	813855.222(39)	125744.392(1)	125655.677(1)	125479。307(1)	125217.373(1)
7	803358.357(37)	802815.294(37)	801735.781(37)	800132。840(37)	123622.516(1)	123539.425(1)	123374.262(1)	123129.031(1)
8	790445.837(35)	789937.960(35)	788928.551(35)	787430.098(35)	121662.795(1)	121585。203(1)	121430.998(1)	121202.105(1)
9	778517.552(33)	778044.037(33)	777103。096(33)	775706.709(33)	119860.481(1)	119788.297(1)	119644.869(1)	119432。050(1)

$A_{e\gamma}^{(7)}(v',L')|$。不过，我们仍需指出，对尚未计算的项所作的估算未必可靠。一个例子是参考文献 [21], 中的工作，另一个例子是参考文献 [24], , 其中非绝热效应似乎比此前估算的大 10 倍 [10, 11], , 尽管这涉及的是自旋无关跃迁。

与 Karr等人[21], 先前的计算相比，我们的结果精确度提高了 18 倍，与其结果的差异最大约为其三个标准差。差异的源项是对（$Z\,\alpha$）$^2\,E_F$和 α（$Z\,\alpha$）$^2\,E_F$修正进行了完整的（在玻恩–奥本海默近似下）计算。我们通过验证 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}$（$R$）的大-$R$ 渐近行为，以及所有其他势能曲线的渐近行为与已知类氢结果一致，检查了结果的正确性。

在表 II 中，我们将基振转态 ($v,\ L$) =(0，0) 下的标量超精细相互作用计算结果与 König 等人 [6] 近期的测量结果进行比较，发现两者吻合良好，差异远在不确定度范围之内。

表 II. HD^+ 在基振转态 ($v,\ L$) =(0，0) 下的标量自旋耦合 A_{ep} 和 A_{ed}，单位为千赫：König 等人 [6], 近期的测量结果（第一和第二个括号中分别为统计和系统不确定度）、本工作结果（表 I）以及 Karr 等人 [21]先前的计算结果。

	A_{ep}(0，0)	A_{ed}(0，0)
实验 [6]	925 395。758(39)(11)	142 287.821(20)(8)
本研究	925 395.818(51)	142 287。827(2)
Karr等人 [21]	925 394.2(9)	142 287.56(8)

在表 III 中，我们将 HD^+ 的 (v,L) =(0,3) 转振动态中 (F,S,J) =(0,1,4) →(1, 2, 5) 超精细跃迁的结果，与最新测量 [5] 以及参考文献 [5, 16, 20] 中先前的理论预测进行了比较。我们的结果基于表 I 中的标量耦合，以及参考文献 [16, 20] 中给出的其余自旋-轨道耦合和张量自旋耦合；其不确定度主要由自旋-轨道耦合 A_{el} 决定。该结果与参考文献 [5] 的测量值非常吻合。

在表 IV 中，我们给出了所谓的 f_{10} =$\nu_{F=0}-\nu_{F=1}$超精细间隔，即两者之差

表 III. HD^+的 (v,L) =(0, 3) 态中 (F,S,J) =(0, 1,4) 与 (1, 2, 5) 能级之间的总超精细间隔 $f_{\rm hfs}$，单位为千赫。测量数据来自参考文献 [5]。我们的结果基于表 I 中的标量耦合及参考文献 [16, 20] [5] 中的所有其他耦合。先前的理论预测来自参考文献，依据参考文献 [16, 20] 中的计算。

	$f_{\rm hfs}$
实验 [5]	1 050 804.511(11)
本研究	1 050 804.58(22)
先前理论 [5]	1 050 802.78(89)

两个跃迁频率之间的差值 [1]。采用符号 ($v,L;\ F,S,J$) 标记超精细能级，第一个 (F = 0) 跃迁为 (0, 3; 0, 1, 4) →(9, 3; 0, 1, 4)，第二个 (F = 1) 跃迁为 (0, 3; 1, 2, 5) →(9, 3; 1, 2, 5)。我们对 f_{10} 的计算基于表 I 中的 A_{ep} 和 A_{ed}，以及参考文献 [16, 20]中的其余自旋-轨道耦合和张量自旋耦合。理论不确定度仍主要由电子自旋—轨道耦合 A_{el} 决定，我们发现其与测量[1]之间存在显著的 7.4(9) 千赫差异。鉴于表 III 中 (v,L) =(0, 3) 态的超精细结构与实验符合得很好，这一差异很可能来自 (v,L) = (9, 3) 态，尽管仅凭这一比较无法确切确定其来源。理论方面，所有超精细系数都应通过 $\alpha^2\,E_F$ 阶的非绝热计算加以验证。实验方面，应测量 (v,L) =(9, 3) 态中类似于参考文献 [5] 所报道的超精细跃迁。

表 IV。超精细间隔 f_{10}，即 HD^+ 中两个测得的 (0，3) →(9，3) 跃迁频率之差，单位为千赫；详情请参阅正文。测量结果来自文献 [1]。我们采用表 I 中的标量耦合，更新了文献 [16] 的预测值。

	f_{10}
实验 [1]	178 254。4(9)
本研究	178 247。02(25)
Haidar 等人 [16]	178 245.89(28)

表 V 中，我们将对 $(v,\ L)\ =(0,\ 0)\ \to(5,\ 1)$ 跃迁频率差值$f_{21}\ -\ f_{12}$的预测与 Alighanbari 等人 [4]的测量结果进行了比较。f_{12} 和 f_{21} 两条谱线分别对应跃迁 $(G_1,\ G_2,\ F)\ =(1,\ 2,\ 2)\ \to(1,\ 2,\ 1)$ 和 $(0,\ 1,\ 1)\ \to(0,\ 1,\ 2)$（采用参考文献 [4] 的符号记法$\vec{\ }$ $\vec{\ }$ $\vec{\ }$ $\vec{\ }$ $\vec{\ }$ $\vec{\ }$、$G_1=\vec{s}_e+\vec{s}_p$、$G_2=G_1+\vec{s}_d$ 和 $F=G_2+L$；其耦合方案与参考文献 [1]，相同，只是符号不同）。我们的结果基于表 I 中的 A_{ep} 和 A_{ed}，以及参考文献 [4, 16] 中的其余耦合。与此前的理论预测相比，我们的结果与测量值符合略好，但实验不确定度过大，无法得出明确结论。

表 V. HD^+ 中（v,{v5>）$=(0,0)\ \to(5,1)$ 跃迁的差值 $f_{21}-f_{12}$，单位为千赫；详情请参阅正文。实验值和先前理论预测值引自文献 [4] 的式（8）。

	$f_{21}-f_{12}$
实验 [4]	126 092.6(1.2)
本工作	126 092.68(4)
先前理论 [4]	126 092.0(1)

尽管当前计算解决了上述讨论的基态和转动激发态超精细间隔之间的差异，但对于其他转动跃迁仍存在一些不一致，尤其是文献 [16] 中所考察的基频转动跃迁。更新此处计算的标量耦合并不会显著改变这一比较结果，这表明有必要进一步研究剩余的超精细系数。例如，差值 $f_{20}-f_{12}$ 仍存在差异，约为 1 千赫，远大于其实验不确定度。更新此处计算的标量耦合仅使该预测改变约 20 赫兹。

IV. 记号与玻恩–奥本海默近似

为介绍计算过程，我们首先说明所用记号。式 (1) 中的 A 系数按精细结构常数 α 展开。在最低阶（$Z\,\alpha$）^{4} 阶

$$A_{e\gamma}^{(4)}=\frac{4}{3}\,\frac{Z\,\alpha}{m\,M_\gamma}\,g_\gamma\,\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_{e\gamma})\rangle$$
$$=(Z\,\alpha)^4\,\frac{m^2}{M_\gamma}\,g_\gamma\,\mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)}\,, \tag{4}$$

其中 $\gamma\ =\ p,d$，$m\ \equiv\ m_e$ 是电子质量，M_γ 是核质量（$M_p\equiv m_p$，$M_d\equiv m_d$），我们引入花体符号 $\mathcal{A}$ 表示无量纲量。核的“自然” g 因子通过核磁矩 μ 定义为

$$\mu=\frac{Z\,|e|}{2\,M}\,g\,I\,, \tag{5}$$

其中，I 为核自旋，M 为核质量，Z 为以元电荷为单位的核电荷，$e=-|e|$ 为电子电荷。原子核的磁矩通常以核磁子 $\mu_{\rm N}$ 为单位给出，

$$\mu_{\rm N}=\frac{|e|}{2\,m_p}\,. \tag{6}$$

因此，质子和氘核的核“自然” g 因子为

$$g_p=\frac{\mu_p}{\mu_{\rm N}\,I_p}\,, \tag{7}$$
$$g_d=\frac{\mu_d}{\mu_{\rm N}\,I_d}\,\frac{m_d}{m_p}\,, \tag{8}$$

其中 $I_p\ =\ 1/2$且 $I_d\ =\ 1$。原子常数 A_γ $A_p\ =$与基态超精细分裂的关系为：氢对应 (H)，氘对应 (D)。最后，本研究所用的这些超精细分裂、磁矩、 g 因子、质量比和基本常数列于表 VI。$\nu_{\rm hfs}$ $A_d=\frac{2}{3}\,\nu_{\rm hfs}-$

表 VI. 本研究所用的物理常数 [12] 和实验超精细分裂 [25–27]。末位数字的不确定度以括号标出。

量值	数值	Unit
m_p/m_e	1836.152 673 426(32)	
m_d/m_e	3670.482 967 655(63)	
μ_p	2.792 847 344 63(82)	$\mu_{\rm N}$
μ_d	0.857 438 2335(22)	$\mu_{\rm N}$
g_p	5.585 694 6893(16)	
g_d	1.714 025 4606(44)	
α^{-1}	137.035 999 177(21)	
$R_\infty c$	3.289 841 960 2500(36) $\times\,10^{15}$	Hz
$\nu^{\rm exp}_{\text{超精细结构（氢）}}$	1 420 405 751.766(3)	Hz
$\nu^{\rm exp}_{\text{超精细结构（氘）}}$	327 384 352.522(2)	Hz

我们在玻恩–奥本海默近似下推导公式并进行计算。HD^+ 的总波函数在玻恩–奥本海默近似下表示为

$$\phi_{\rm BO}(\vec{r}_A,\vec{r}_B)=\phi(r_A,r_B,R)\,\frac{\chi_{vL}(R)}{R}\,Y_{LM}\Big(\frac{\vec{R}}{R}\Big)\,, \tag{9}$$

其中 $R=|\vec{R}_A-\vec{R}_B|$、$r_A=|\vec{r}-\vec{R}_A|$ 和 $r_B=|\vec{r}-\vec{R}_B|$。原子核 A 和 B 分别是质子和氘核，因此也分别记作 $\gamma\ =\ p,d$，电子与原子核之间的距离记作 r_γ。在考虑完整的三体期望值时，我们将采用电子–原子核距离的等价记法 $r_{e\gamma}$。电子波函数 ϕ 满足

$$[\mathcal{H}-\mathcal{E}(R)]|\phi\rangle=0\,, \tag{10}$$

其中固定核哈密顿量为 [28]

$$\mathcal{H}=\frac{p^2}{2}-\frac{1}{r_A}-\frac{1}{r_B}\,, \tag{11}$$

其中，花体符号表示无量纲量。我们将非相对论物理能量定义为

$$\mathcal{E}^{(2)}(R)=\mathcal{E}(R)+\frac{1}{R}\,, \tag{12}$$

在大-R 极限下

$$\lim_{R\to\infty} \mathcal{E}^{(2)}(R) = -\frac{1}{2}\,. \tag{13}$$

式（4）中的主导接触超精细相互作用正比于

$$D_A(R) = 2\,\pi\,\langle\phi|\delta^{(3)}(r_A)|\phi\rangle\,, \tag{14}$$

在 R 趋于无穷大的极限下

$$\lim_{R\to\infty} D_A(R) = 1\,, \tag{15}$$

因此，在 BO 近似下，$\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}(R) = \frac{4}{3}\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle = \frac{2}{3}\,D_\gamma(R)$。式（9）中 $\chi_{vL}(R)$ 的径向方程为

$$(\mathcal{H}_{\rm BO} - \mathcal{E}_{vL})\,\chi_{vL} = 0\,, \tag{16}$$

其中

$$\mathcal{H}_{\rm BO} = -\frac{1}{2\,\mu_{\rm n}}\,\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{L\,(L+1)}{2\,\mu_{\rm n}\,R^2} + \tilde{\mathcal{E}}^{(2)}(R)\,, \tag{17}$$

并且

$$\tilde{\mathcal{E}}^{(2)}(R) = \mathcal{E}^{(2)}(R) - \mathcal{E}^{(2)}(\infty)\,, \tag{18}$$

且 $\mu_{\rm n}$ 是以电子质量为单位的质子和氘核的约化质量，

$$\mu_{\rm n} = \frac{m_p\,m_d}{m\,(m_p+m_d)}\,. \tag{19}$$

最后，径向波函数 χ_{vL} 满足边界条件 $\chi_{vL}(0) = 0$以及归一化条件

$$\int_0^\infty dR\,\chi^2_{vL}(R) = 1\,. \tag{20}$$

V. 能量的相对论与量子电动力学修正

HD^+ 的总 BO 能量按 α 的幂展开，

$$E(R) = m\,\alpha^2\Big[\mathcal{E}^{(2)}(R) + \alpha^2\,\mathcal{E}^{(4)}(R) + \frac{\alpha^3}{\pi}\,\mathcal{E}^{(5)}(R) + \ldots\Big]\,, \tag{21}$$

其中，$\mathcal{E}^{(2)}(R)$ 定义于式 (12) 中，主导相对论修正 [29] 为

$$\mathcal{E}^{(4)}(R) = \langle\mathcal{H}^{(4)}_A\rangle\,, \tag{22}$$

其中

$$\mathcal{H}^{(4)}_A = -\frac{p^4}{8} + \frac{\pi}{2}\,[\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)]\,. \tag{23}$$

此外还有另一个同阶的有效算符 $H^{(4)}_B$，其阶数为 $Z\,\alpha$；参见式（57）。然而，它的期望值仅对式（1）中的 A_{el} 有贡献。$\mathcal{E}^{(4)}$ 的大-R 渐近行为为

$$\lim_{R\to\infty} \mathcal{E}^{(4)}(R) = -\frac{1}{8}\,. \tag{24}$$

式 (21) 中 α 展开的下一项是能量的主导量子电动力学修正 [30–32],

$$\mathcal{E}^{(5)}(R) = \left(\frac{4}{3}\ln(\alpha^{-2}) + \frac{10}{9} - \frac{4}{15} - \frac{4}{3}\,\ln k_0(R)\right) \times\,\langle\pi[\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)]\rangle\,, \tag{25}$$

其中

$$\ln k_0 = \frac{\langle\vec{p}(\mathcal{H}-\mathcal{E})\,\ln[2\,(\mathcal{H}-\mathcal{E})]\,\vec{p}\rangle}{\langle\vec{p}(\mathcal{H}-\mathcal{E})\vec{p}\rangle} = \frac{\langle\vec{p}(\mathcal{H}-\mathcal{E})\,\ln[2\,(\mathcal{H}-\mathcal{E})]\,\vec{p}\rangle}{2\,\pi\,\langle\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)\rangle}\,. \tag{26}$$

对于 $\ln k_0$ 的数值计算，我们使用积分表示式

$$\ln k_0 = \frac{1}{D}\int_0^1 dt\,\frac{f(t) - f_0 - f_2\,t^2}{t^3}\,, \tag{27}$$

其中

$$D = 2\,\pi\,\langle\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)\rangle = D_A + D_B\,, \tag{28}$$

$$f(t) = \left\langle\vec{p}\,\frac{k}{k+\mathcal{H}-\mathcal{E}}\,\vec{p}\right\rangle \text{ with } t = \frac{1}{\sqrt{1+2\,k}}\,. \tag{29}$$

在数值计算中，使用 $f(t)$ 的小-t 展开式来验证这一困难区域中的数值精度是很方便的，

$$f(t) = f_0 + f_2\,t^2 + f_3\,t^3 + f_4\,t^4\,\ln(t) + f_5\,t^4 + O(t^5)\,, \tag{30}$$

其中

$$f_0 = \langle\vec{p}^{\,2}\rangle\,, \tag{31}$$

$$f_2 = -2\,D\,, \tag{32}$$

$$f_3 = 8\,D\,, \tag{33}$$

$$f_4 = 16\,D\,, \tag{34}$$

$$f_5 = 4\left\langle\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} + \frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)^2\right\rangle + (16\,\ln 2 + 6)\,D\,, \tag{35}$$

其中，期望值 $\langle r_\gamma^{-4}\rangle$ 定义于式（77）中。我们通过已知的大-R 渐近行为来验证数值计算，即

$$\lim_{R\to\infty} f_5(R) = 64\,\ln 2 - 20\,, \tag{36}$$

$$\lim_{R\to\infty} \ln k_0(R) = 2.984\,128\,555\,765\,497\,610\,, \tag{37}$$

$$\lim_{R\to\infty} \mathcal{E}^{(5)}(R) = 9.986\,256\,127\,493\,285\,. \tag{38}$$

VI. α中超精细耦合的展开

现在我们转向超精细常数。耦合 $A_{e\gamma}$ 可按 α 的幂次展开，其中 $Z=1$,

$$\begin{aligned} A_{e\gamma} &= A_{e\gamma}^{(4)} + A_{e\gamma}^{(5)} + A_{e\gamma}^{(6)} + A_{e\gamma}^{(7)} + \dots \\ &= \alpha^4 \, \frac{m^2}{M_\gamma} \, g_\gamma \left[\mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)} + \alpha \, \mathcal{A}_{e\gamma}^{(5)} + \alpha^2 \, \mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)} + \frac{\alpha^3}{\pi} \, \mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)} \right]. \end{aligned} \tag{39}$$

由于核结构贡献尚不清楚，我们将 $A_{e\gamma}$ 计算为

$$A_{e\gamma} = \frac{\langle \pi \, \delta^{(3)}(r_{e\gamma}) \rangle}{\langle \pi \, \delta^{(3)}(r) \rangle_\gamma} \, A_\gamma^{\rm exp} + \left[A_{e\gamma} - \frac{\langle \pi \, \delta^{(3)}(r_{e\gamma}) \rangle}{\langle \pi \, \delta^{(3)}(r) \rangle_\gamma} \, A_\gamma \right]^{\rm theo}. \tag{40}$$

第一项是由接触相互作用缩放的原子超精细分裂。具体而言，式（40）第一项的分母为

$$\langle \pi \, \delta^{(3)}(r) \rangle_\gamma = \left(\frac{m}{M_\gamma} + 1 \right)^{-3}, \tag{41}$$

而分子 $\langle \pi \, \delta^{(3)}(r_{e\gamma}) \rangle_{vL}$ 是采用非绝热（三体完整）波函数计算得到的期望值。第二项，即 HD^+ 与 H（D）之间的差值，通过对 α进行展开计算。 α中的两个最低阶项在该差值中为零，因为它们与$\langle \pi \, \delta^{(3)}(r_{e\gamma}) \rangle$成正比。不为零的项是态依赖贡献 $A_{e\gamma}^{(6)}$和 $A_{e\gamma}^{(7)}$，并忽略 α 中的高阶项。 $A_{e\gamma}^{(6)}$ 和 $A_{e\gamma}^{(7)}$ 项在玻恩–奥本海默近似下计算，因此也忽略了电子与原子核质量比的二次项。对于给定转振动态，在玻恩–奥本海默近似下的 $A_{e\gamma}$ 耦合由式（40）得出:

$$\begin{aligned} A_{e\gamma}(v,L) &= \frac{\langle \pi \, \delta^{(3)}(r_{e\gamma}) \rangle_{vL}}{\langle \pi \, \delta^{(3)}(r) \rangle_\gamma} \, A_\gamma^{\rm exp} \\ &\quad + \left[\Delta_{vL}^{(6)} + \delta_{vL}^{(6)} \right] (Z\,\alpha)^6 \, \frac{m^2}{M_\gamma} \, g_\gamma \\ &\quad + \left[\Delta_{vL}^{(7)} + \delta_{vL}^{(7)} \right] \frac{\alpha}{\pi} \, (Z\,\alpha)^6 \, \frac{m^2}{M_\gamma} \, g_\gamma \\ &\equiv \bar{A}_{e\gamma}(v,L) + A_{e\gamma}^{(6)}(v,L) + A_{e\gamma}^{(7)}(v,L), \end{aligned} \tag{42}$$

其中我们保留 Z 任意值，仅用于确定修正的阶数，并且

$$\Delta_{vL}^{(6)} = \left\langle v,L \middle| \mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}(R) - \langle \pi \, \delta^{(3)}(r_\gamma) \rangle \, \mathcal{A}_H^{(6)} \middle| v,L \right\rangle, \tag{43}$$

$$\Delta_{vL}^{(7)} = \left\langle v,L \middle| \mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}(R) - \langle \pi \, \delta^{(3)}(r_\gamma) \rangle \, \mathcal{A}_H^{(7)} \middle| v,L \right\rangle, \tag{44}$$

$$\delta_{vL}^{(6)} = 2 \left\langle v,L \middle| \mathcal{E}^{(4)}(R) \, \frac{1}{(\mathcal{E}_{vL} - \mathcal{H}_{\rm BO})'} \, \mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)}(R) \middle| v,L \right\rangle, \tag{45}$$

$$\delta_{vL}^{(7)} = 2 \left\langle v,L \middle| \mathcal{E}^{(5)}(R) \, \frac{1}{(\mathcal{E}_{vL} - \mathcal{H}_{\rm BO})'} \, \mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)}(R) \middle| v,L \right\rangle + \frac{1}{2} \, \delta_{vL}^{(6)}, \tag{46}$$

其中最后一项源自电子磁矩反常，$\langle \pi \, \delta^{(3)}(r_\gamma) \rangle$ 是在固定 R时的电子期望值，而 $\mathcal{A}_H^{(6)}$ 和 $\mathcal{A}_H^{(7)}$ 是无反冲极限下氢原子的相应系数。

VII. 类氢原子中的超精细分裂

我们首先概述类氢原子 $1S$ 态的磁偶极超精细结构现有理论，以推导 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}$和 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}$。在精细结构常数 α的最低阶近似下，其表达式为

$$A^{(4)} = E_F = \frac{4}{3} (Z\alpha)^4 \frac{m_{\rm r}^3}{m\,M} \, g, \tag{47}$$

其中 $m_{\rm r} = mM/(m+M)$ 为约化质量， m 和 M分别为电子和原子核的质量， Z 为核电荷数。公式（47）中的最低阶超精细结构贡献也称为费米能。类氢体系中 S 态的完整超精细结构可表示为关于 α的展开，

$$A = E_F \, (1+\delta), \tag{48}$$

其中 δ 包含各种修正。这里我们仅考虑相对论修正 $\delta_H^{(2)}$ 和单圈辐射修正 $\delta_H^{(3)}$ ； 它们表现出显著的态依赖性，因此对公式（42）中的 Δ有贡献，

$$\delta = \kappa + \delta_H^{(2)} + \delta_H^{(3)}. \tag{49}$$

这里， κ 是自由电子的磁矩反常，$\kappa = \alpha/(2\pi) + O(\alpha^2)$，以及 [33]

$$\delta_H^{(2)} = \frac{3}{2} \, (Z\,\alpha)^2, \tag{50}$$

$$\begin{aligned} \delta_H^{(3)} &= \frac{\alpha \, (Z\,\alpha)^2}{\pi} \Big[-\frac{8}{3} \ln(Z\,\alpha) \Big(\ln(Z\,\alpha) - \ln 4 + \frac{281}{480} \Big) \\ &\quad + 17.122\,338\,751\,3 - \frac{8}{15} \, \ln 2 + \frac{34}{225} \Big], \end{aligned} \tag{51}$$

其中第二行的第一项来自自能 [34, 35] ，第二项来自真空极化。下文将推导 HD^+ 中相应的修正 $A_{e\gamma}^{(6)}$和 $A_{e\gamma}^{(7)}$，并验证它们在大-R 极限下与氢的对应值的一半相同。

VIII. α α^6阶相对论修正

标量超精细耦合的相对论 $\alpha^2 \, E_F$ 贡献为

$$E_{\rm hfs}^{(6)} = \langle H_{\rm hfs}^{(6)} \rangle + 2 \, \langle H^{(4)} \, \frac{1}{(E-H)'} \, H_{\rm hfs}^{(4)} \rangle. \tag{52}$$

超精细哈密顿量为

$$H_{\rm hfs}^{(4+)} = H_{{\rm hfs},A}^{(4+)} + H_{{\rm hfs},B}^{(4)}\,, \tag{53}$$

$$H_{{\rm hfs},A}^{(4+)} = \frac{2\,Z\,\alpha}{3\,m}\,(1+\kappa)\sum_\gamma \frac{g_\gamma}{M_\gamma}\,\vec{I}_\gamma\cdot\vec{\sigma}\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,, \tag{54}$$

$$H_{{\rm hfs},B}^{(4)} = \frac{Z\,\alpha}{2\,m}\sum_\gamma \frac{g_\gamma}{M_\gamma}\,\vec{I}_\gamma\cdot\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\times\vec{p}\,, \tag{55}$$

其中 $\vec{I}_\gamma \equiv \vec{s}_\gamma$，$\kappa$ 是电子磁矩反常，$H^{(4+)}$ 是在无反冲极限下的布赖特哈密顿量，

$$H^{(4+)} = H_A^{(4)} + H_B^{(4+)}\,, \tag{56}$$

$$H_B^{(4+)} = \sum_\gamma \frac{Z\,\alpha}{4\,m^2}\,\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\times\vec{p}\cdot\vec{\sigma}\,(1+2\,\kappa)\,, \tag{57}$$

而 $H_A^{(4)}$ 是以自然单位制表示的方程 (23) 中的算符 $\mathcal{H}_A^{(4)}$。

方程 (52) 中的算符 $H^{(6)}$ 超精细结构 包含核自旋相关算符，这些算符在 $m\,\alpha^6$ 阶上产生贡献。在类氢体系中，它导致方程 (50) 中的 $\delta_H^{(2)}$。其在 HD^+ 中的推导如下。原子核 γ的磁矩 $\vec{\mu}_\gamma$ 所产生的矢势和磁场为

$$e\,\vec{A}_\gamma(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi}\,\vec{\mu}_\gamma\times\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3} = -Z\alpha\,\frac{g_\gamma}{2\,M_\gamma}\vec{I}_\gamma\times\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\,, \tag{58}$$

$$e\,B_\gamma^i(\vec{r}) = e\,(\nabla\times\vec{A}_\gamma)^i = -Z\alpha\,\frac{g_\gamma}{2\,M_\gamma}\frac{8\pi}{3}\delta^{(3)}(r_\gamma)\,I_\gamma^i + Z\alpha\,\frac{g_\gamma}{2\,M_\gamma}\frac{1}{r_\gamma^3}\left(\delta^{ij} - 3\frac{r_\gamma^i r_\gamma^j}{r_\gamma^2}\right)I_\gamma^j\,. \tag{59}$$

考虑 Foldy–Wouthuysen (FW) 哈密顿量 [36] 中包含电子自旋与磁场耦合的部分，

$$\delta H_{\rm FW} = \frac{\vec{\pi}^2}{2\,m} - \frac{e}{2\,m}\,\vec{\sigma}\cdot\vec{B} + \sum_\beta \frac{Z\,\alpha}{4\,m^2}\,\vec{\sigma}\cdot\frac{\vec{r}_\beta}{r_\beta^3}\times\vec{\pi} + \frac{e}{8\,m^3}\left\{\vec{\sigma}\cdot\vec{B}\,,\,\vec{\pi}^2\right\}, \tag{60}$$

其中 $\vec{\pi} = \vec{p} - e\,\vec{A}$、$\vec{A} = \sum_\gamma \vec{A}_\gamma$ 和 $\vec{B} = \sum_\gamma \vec{B}_\gamma$。主要相互作用 $H^{(4)}$ 超精细结构 发生在核自旋 $\vec{I}_\gamma$ 与电子自旋 $\vec{s}_e = \vec{\sigma}/2$ 之间，可由非相对论项 [式 (60) 的第一行]，

$$H_{\rm hfs}^{(4)} = -\sum_\gamma\left[\frac{e}{m}\,\vec{p}\cdot\vec{A}_\gamma(\vec{r}) + \frac{e}{2\,m}\,\vec{\sigma}\cdot\vec{B}_\gamma(\vec{r})\right], \tag{61}$$

其中原子核的矢势和磁场由方程 (58) 和 (59) 给出。相对论修正 $H^{(6)}$ 超精细结构 同样由 $\delta H_{\rm FW}$ [方程 (60) 的第二行], 得到。

$$H_{\rm hfs}^{(6)} = \sum_\gamma\left[\frac{(Z\,\alpha)^2}{12\,m^2}\,\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} + \frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right) - \frac{Z\,\alpha}{6\,m^3}\left\{p^2\,,\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\}\right]\frac{g_\gamma}{M_\gamma}\,\vec{\sigma}\cdot\vec{I}_\gamma\,, \tag{62}$$

与文献 [20]中较早但冗长得多的推导一致。总结果为

$$A_{e\gamma}^{(6)}(R) = \mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}(R)\,(Z\,\alpha)^6\,\frac{m^2}{M_\gamma}\,g_\gamma\,, \tag{63}$$

$$\mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}(R) = \mathcal{A}_{e\gamma 1}^{(6)} + \mathcal{A}_{e\gamma 2}^{(6)} + \mathcal{A}_{e\gamma 3}^{(6)}\,, \tag{64}$$

$$\mathcal{A}_{e\gamma 1}^{(6)} = \left\langle\frac{1}{6}\,\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} + \frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right) - \frac{1}{3}\left\{p^2\,,\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\}\right\rangle, \tag{65}$$

$$\mathcal{A}_{e\gamma 2}^{(6)} = \frac{2}{3}\left\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\times\left(-\frac{p^4}{8} + \frac{\pi}{2}\,[\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)]\right)\right\rangle, \tag{66}$$

$$\mathcal{A}_{e\gamma 3}^{(6)} = \frac{1}{6}\left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\times\vec{p}\,\frac{1}{\mathcal{E}-\mathcal{H}}\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} + \frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\times\vec{p}\right\rangle. \tag{67}$$

然而，上述矩阵元是奇异的。我们通过按以下方式变换二阶矩阵元中的算符，得到一个有限表达式

$$\mathcal{H}_A^{(4)} \equiv \mathcal{H}_A'^{(4)} + \frac{1}{4}\left\{\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\,,\,\mathcal{E}-\mathcal{H}\right\}, \tag{68}$$

$$4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma) \equiv 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]' - \left\{\frac{2}{r_\gamma}\,,\,\mathcal{E}-\mathcal{H}\right\}, \tag{69}$$

其中，正则化算符满足

$$4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'|\phi\rangle = -\,2\,\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\vec{\nabla}|\phi\rangle\,, \tag{70}$$

$$\mathcal{H}_A'^{(4)}|\phi\rangle = \left[-\frac{1}{2}\left(\mathcal{E} + \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} + \frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\cdot\vec{\nabla}\right]|\phi\rangle\,. \tag{71}$$

所有奇异项都移至一阶矩阵元中，合并后得到一个定义良好且有限的表达式，

$$\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma} = \frac{1}{3}\left\langle \vec{p}\,\frac{1}{r_\gamma}\left(\mathcal{E}+\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)\vec{p}\right\rangle - \frac{2}{3}\left\langle \pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle\left\langle \mathcal{E}+\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right\rangle + \frac{4}{3}\left\langle\frac{1}{r_\gamma}\right\rangle\mathcal{E}^{(4)} + \frac{2}{3}\left\langle 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,\mathcal{H}'^{(4)}_A\right\rangle + \frac{1}{6}\left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\times\vec{p}\,\frac{1}{\mathcal{E}-\mathcal{H}}\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3}+\frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\times\vec{p}\right\rangle. \tag{72}$$

最后， $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}(R)$ 在大 R 极限下为

$$\lim_{R\to\infty}\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}(R) = \frac{1}{2}\,\mathcal{A}^{(6)}_H = 1\,, \tag{73}$$

这一点已由表 VIII 中的数值结果验证。在文献 [20]此前的计算中，公式（72）中的最后一项被省略了。

IX. 阶数为 α^7 的辐射修正

一圈自能和真空极化对阶数为 α^7 的超精细结构的修正可表示为

$$E^{(7)}_{\rm hfs} = E^{(7)}_L + E^{(7)}_{\rm sec} + \langle H^{(7)}_{\rm hfs}\rangle = \sum_\gamma A^{(7)}_{e\gamma}\,\vec{I}_\gamma\cdot\vec{s}_e\,, \tag{74}$$

其中 $E^{(7)}_L$ 是带有 $k\sim m\,\alpha^2$的低能贡献，$E^{(7)}_{\rm sec}$ 是来自较低阶有效哈密顿量 $H^{(4)}$ 和 $H^{(5)}$的二阶贡献，而 $H^{(7)}$ 超精细结构 是更高阶的有效量子电动力学哈密顿量。这三部分的推导均在附录 A 中给出。它们包含光子动量截断 λ，该截断在公式（74）的求和中相互抵消。在方便时，我们使用 $A^{(7)}$ 或 $\mathcal{A}^{(7)}$ 代替 $E^{(7)}$。在消去 λ 和发散项，并与类氢结果匹配之后， $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$是三个有限项之和，

$$\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma} = \mathcal{A}^{(7)}_{L'} + \mathcal{A}^{(7)}_{\rm sec} + \mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}\,, \tag{75}$$

即低能贡献、二阶贡献和一阶贡献。一阶贡献包含需要特定定义的矩阵元，

$$\left\langle\frac{1}{r_\gamma^3}\right\rangle = \lim_{\epsilon\to0}\left[\int_{r_\gamma>\epsilon} d^3r\,\frac{\phi^2}{r_\gamma^3} + 4\left\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle(\gamma_E+\ln\epsilon)\right], \tag{76}$$

$$\left\langle\frac{1}{r_\gamma^4}\right\rangle = \lim_{\epsilon\to0}\left[\int_{r_\gamma>\epsilon} d^3r\,\frac{\phi^2}{r_\gamma^4} - \frac{4\left\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle}{\epsilon} - 8\left\langle\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle(\gamma_E+\ln\epsilon)\right]. \tag{77}$$

它们在大-R 极限下为

$$\lim_{R\to\infty}\left\langle\frac{1}{r_\gamma^3}\right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_H = -2\,\ln 2\,, \tag{78}$$

$$\lim_{R\to\infty}\left\langle\frac{1}{r_\gamma^4}\right\rangle = \frac{1}{2}\left\langle\frac{1}{r^4}\right\rangle_H = 4\,(\ln 2-1)\,. \tag{79}$$

此外，对于 $\phi(\vec{r}) = \phi(r_A, r_B)$，我们将 $\langle\vec{p}\,\delta^{(3)}(r_A)\,\vec{p}\,\rangle$ 定义为

$$\langle\vec{p}\,\delta^{(3)}(r_A)\,\vec{p}\,\rangle = \left(\frac{\partial\phi}{\partial r_B}\right)^2\Bigg|_{r_A=0,r_B=R}, \tag{80}$$

它在类氢极限和大-R 极限下均为零。一阶贡献 $\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}$ 在与类氢值匹配后为

$$\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo} = \left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3}+\frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\right\rangle\left(\frac{4}{9}\,\tau+\frac{7}{24}\right) + \left\langle\frac{1}{r_\gamma}\left(\mathcal{E}^{(2)}+\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}-\frac{1}{R}\right)^2\right\rangle\frac{1}{3} + \left\langle\frac{1}{r_\gamma}\right\rangle\mathcal{E}^{(4)}\,\frac{2}{3} + \left\langle\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right\rangle\left\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle\left(\frac{32}{9}\,\tau-\frac{1}{3}\right) - \mathcal{E}^{(2)}\left\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle\left(\frac{16}{9}\,\tau+\frac{5}{18}\right) + \langle\vec{p}\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\vec{p}\,\rangle\left(\frac{8}{9}\,\tau-\frac{1}{36}\right) - \frac{1}{R}\left\langle\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle\frac{32}{9}\,\tau + \left\langle\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle\left[-\frac{5351}{2700}-\frac{22\pi^2}{27}-\frac{5}{3}\zeta(3)+\frac{448}{27}\ln 2+\frac{8}{9}\ln^2 2-\frac{2441}{135}\ln\alpha-\frac{32}{9}\ln^2\alpha+\frac{128}{9}\ln 2\ln\alpha\right], \tag{81}$$

其中

$$\tau = 5/6 - 1/5 + \ln(\alpha^{-2}/2)\,. \tag{82}$$

二阶贡献 $\mathcal{A}^{(7)}_{\rm sec}$ 是

$$\mathcal{A}^{(7)}_{\rm sec} = \frac{2}{9}\,\tau\left\langle 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_A)+\delta^{(3)}(r_B)]'\right\rangle + \frac{1}{3}\left\langle 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,\mathcal{H}'^{(4)}_A\right\rangle + \frac{1}{6}\left\langle \frac{\vec{r}_\gamma}{r^3_\gamma}\times\vec{p}\,\frac{1}{\mathcal{E}-\mathcal{H}}\left(\frac{\vec{r}_A}{r^3_A}+\frac{\vec{r}_B}{r^3_B}\right)\times\vec{p}\right\rangle. \tag{83}$$

公式 (A10) 的低能贡献 $\mathcal{A}^{(7)}_{L'}$ 为

$$\mathcal{A}^{(7)}_{L'} = \frac{2}{3}\left[\int_0^1 dt\,\frac{f_\gamma(t)-a_\gamma-\sqrt{2}\,b_\gamma\,t+2\,c_\gamma\,\ln(2\,t^2)\,t^2-2\,d_\gamma\,t^2}{t^3}-\sqrt{2}\,b_\gamma-\frac{c_\gamma}{2}\,\ln^2 2+d_\gamma\,\ln 2\right], \tag{84}$$

其中，函数 $f_\gamma(t)$由方程 (A3) 定义，其中 $t=1/\sqrt{1+2\,k}$；其大-k展开的系数 a_γ、 b_γ、 c_γ和 d_γ 见方程 (A5)–(A8)。当 R 很大时，它们的极限等于氢样值 [34, 35], 的一半

$$\lim_{R\to\infty}\mathcal{A}^{(7)}_{L'}(R) = \frac{2}{3}\left[n_1+n_2+\frac{781}{18}+\frac{4}{3}\,\pi^2-\frac{166}{3}\,\ln 2-\frac{2}{3}\,\ln^2 2\right], \tag{85}$$

$$\lim_{R\to\infty}\mathcal{A}^{(7)}_{\rm sec}(R) = \frac{2}{3}\left[-\frac{125}{36}+\frac{20}{3}\,\ln 2+\frac{40}{3}\,\ln\alpha\right], \tag{86}$$

$$\lim_{R\to\infty}\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}(R) = \frac{2}{3}\left[-\frac{173}{850}-\frac{11}{18}\,\pi^2+\frac{853}{60}\,\ln 2-2\,\ln^2 2-\frac{2681}{180}\,\ln\alpha+\frac{16}{3}\,\ln 2\,\ln\alpha-\frac{8}{3}\,\ln^2\alpha-\frac{5}{4}\,\zeta(3)\right], \tag{87}$$

$$\lim_{R\to\infty}\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}(R) = \frac{2}{3}\left[-\frac{3}{\ln\alpha}\left(\ln\alpha-2\ln 2+\frac{281}{480}\right)+17.122\,338\,751\,3-\frac{8}{15}\,\ln 2+\frac{34}{225}\right], \tag{88}$$

其中， n_1 和 n_2 取自参考文献 [34, 35],

$$n_1 = -0.085\,740\,323\,701\,4\,, \tag{89}$$

$$n_2 = 0.067\,496\,936\,500\,3\,. \tag{90}$$

上述渐近行为已在附录 B 的表 VIII 中通过数值计算得到验证。

X. 数值计算

根据公式（42）对 $A_{e\gamma}$进行了数值计算。第一项 A_{ep} （A_{ed}）是重新标度后的原子氢（氘）超精细分裂。它涉及电子–原子核狄拉克 δ 函数；本文使用 CODATA 2022 核质量，重新计算了该函数与非绝热波函数的期望值；详情见参考文献 [22] ，此前的计算见参考文献 [37, 38] 。公式（42）中的第二项和第三项是在 BO 近似下计算的。具体而言，在选定的质子–氘核距离R网格上计算 $\mathcal{E}^{(2)}$、 $\mathcal{E}^{(4)}$、 $\mathcal{E}^{(5)}$、 $\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}$、 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$和 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$；此外，为了使用径向函数 $\chi_{vL}(R)$ 进行平均，还即时计算 $\mathcal{E}^{(2)}$、$\mathcal{E}^{(4)}$和 $\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}$。在数值计算中，最具挑战性的部分是在 $\mathcal{E}^{(5)}$ 和 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$中计算贝特对数 [39–41] 。我们发现，将关于光子动量 k 的积分替换为关于 $t=(1+2\,k)^{-1/2}$的积分在数值上更为高效；数值计算的详情见附录 B。我们通过解析和数值方法检验了 $\mathcal{E}^{(5)}$、$\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$和 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$ 在大-R 渐近区域的结果，发现其与氢样值在所引用的数值精度范围内一致。接下来，我们考虑差值

$$\tilde{\mathcal{A}}^{(6)}_{e\gamma}(R) = \mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}(R)-\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,\mathcal{A}^{(6)}_H\,, \tag{91}$$

$$\tilde{\mathcal{A}}^{(7)}_{e\gamma}(R) = \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}(R)-\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,\mathcal{A}^{(7)}_H\,, \tag{92}$$

其中许多项相互抵消（见图 2），并按照下式计算它们的期望值

$$\Delta^{(6)}_{vL} = \big\langle v,L\big|\tilde{\mathcal{A}}^{(6)}_{e\gamma}(R)\big|v,L\big\rangle\,, \tag{93}$$

$$\Delta^{(7)}_{vL} = \big\langle v,L\big|\tilde{\mathcal{A}}^{(7)}_{e\gamma}(R)\big|v,L\big\rangle\,, \tag{94}$$

径向波函数通过离散变量表示（DVR） [42]获得。类似地， $\delta^{(6)}_{vL}$ 和 $\delta^{(7)}_{vL}$ 通过哈密顿量 $\mathcal{H}_{\rm BO}$的 DVR 表示获得，其中 $\mathcal{E}^{(4)}(R)$按需计算， $\mathcal{E}^{(5)}(R)$则由网格值插值得到。 A_{ep} 和 A_{ed}的数值结果列于表 I；数值计算的技术细节和中间数值结果则见附录 B。括号中的不确定度考虑了公式（42）中未知的高阶项，并估计为 $2\,g_\gamma\,m/M_\gamma\,|A^{(6)}_{e\gamma}|+\alpha\,|A^{(7)}_{e\gamma}|$，其中 $A^{(6)}_{e\gamma}$和 $A^{(7)}_{e\gamma}$取自表 X 和表 XI；它们远大于我们的数值不确定度。计算这些高阶项是可行的，并有望在不久的将来将 HD^+ 和 H_2^+分子离子中标量超精细耦合的不确定度降至 10 赫兹以下。

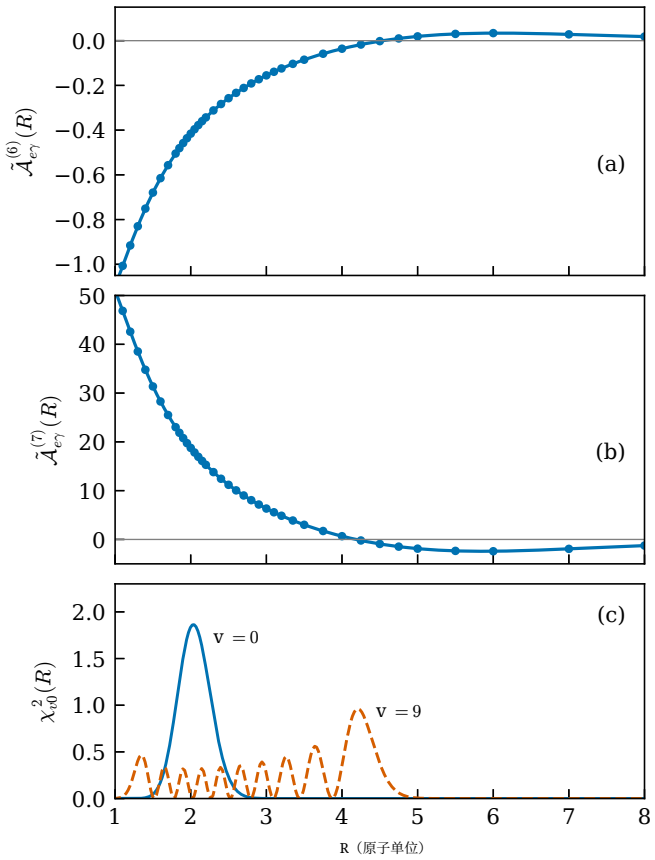


图 2。（a）、（b）方程（91）和（92）中的函数 $\tilde{\mathcal{A}}^{(6)}_{e\gamma}(R)$ 和 $\tilde{\mathcal{A}}^{(7)}_{e\gamma}(R)$，即扣除类氢部分后的标量耦合相对论修正和辐射修正。数据点为表 VIII 中的计算值，曲线为转振平均所用的插值。两个函数在 $R \to \infty$ 时均为零。（c）核间距的概率密度 $\chi^2_{vL}(R)$，对应于 $L = 0$ 和 $v = 0$（实线）以及 $v = 9$（虚线）。

XI. 与先前计算的比较

表 VII 中，我们将相关转动-振动态（v，L）$=(0,0)$、$(0,3)$ 和 $(9,3)$ 的完整（$Z\,\alpha$）$^2\,E_F$ 修正 $[\langle\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}\rangle_{vL}+\delta^{(6)}_{vL}](Z\,\alpha)^6\,m^2\,g_\gamma/M_\gamma$ 与 Karr等人 [21]的结果进行了比较。他们计入了公式（45）的转动-振动贡献 $\delta^{(6)}_{vL}$，但忽略了公式（67）的二阶自旋–轨道项 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma3}$。如表 VII 所示，省略该项后，我们的结果与文献 [21] 中的结果相差约 0。05 千赫（A_{ep}）和 0。007 千赫（A_{ed}），与其数值精度相当，也与我们计算中玻恩–奥本海默近似带来的不确定度相当。

与文献 [21]先前结果的总差异源于对相对论修正和辐射修正的完整计算，尤其是纳入了二阶自旋–轨道贡献以及完整的状态依赖辐射修正 $\tilde{\mathcal{A}}^{(7)}_{e\gamma}$。

表 VII. HD^+ 标量耦合的相对论（$Z\,\alpha$）^2E_F 贡献，单位为千赫。将参考文献 [21] 的结果与我们的计算结果进行比较，后者未包含（w/o）或包含二阶自旋—轨道贡献 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma3}$（方程（67））；后者是未扣除类氢项 $\mathcal{A}^{(6)}_H$ 的完整结果。

	$A^{(6)}_{ep}$			$A^{(6)}_{ed}$		
$(v,\ L)$	参考文献 [21]	w/o	with	参考文献 [21]	w/o	with
(0, 0)	66.9	66.950	66.300	10.27	10.277	10.177
(0, 3)	66.5	66.466	65.825	10.20	10.203	10.105
(9, 3)	57.2	57.243	56.897	8.79	8.787	8.734

XII. 总结与展望

我们根据公式（40），采用NRQED方法以及氢和氘超精细分裂的实验值，计算了HD^+ 分子离子中的标量自旋相互作用 $A_{ep}\,\vec{s}_e\cdot\vec{s}_p$和 $A_{ed}\,\vec{s}_e\cdot\vec{s}_d$。我们利用原子核处电子密度之比对测得的原子超精细结构进行了重新标度，并在玻恩–奥本海默近似下计算了状态依赖的余项。更确切地说，我们得到了 $A^{(6)}_{e\gamma}$和 $A^{(7)}_{e\gamma}$的封闭公式，并在固定核近似下，于核间距的大范围网格上对其进行了数值计算。随后，我们使用DVR方法计算了具有 $0\le v\le 9$和 $0\le L\le 3$的转动振动态的 $A_{e\gamma}$。

表 I 中的数值结果比 Karr 等 [21]先前的结果精确 18 倍，与之相差最多约三个标准差。此外，我们的计算结果与 $(v,L)=(0,0)$ [6]态和 $(v,L)=(0,3)$ [5] 态的超精细分裂测量结果一致，但与 $(v,L)=(0,3)\to(9,3)$ 跃迁的测量结果不一致。由于 (0,3) 态的超精细结构现已得到实验确认，7.4(9) 千赫的剩余差异可能源于 (9,3) 态超精细结构中未计入的贡献，也可能是泛频测量中的实验系统效应。要解释这一差异，需要独立测量该态内的一个超精细间隔，并验证自旋—轨道耦合和张量耦合；这两者主导了当前的理论不确定度。

$A_{e\gamma}$ 的新结果为从 HD^+ [1, 3, 4] 的转动振动态之间的跃迁频率测量中提取自旋平均频率并确定质量比提供了更完善的输入。此外，表 VIII 提供了计算所有其他同位素体中标量超精细耦合所需的数据；还需结合核 g 因子、质量以及有限质量（非绝热）接触密度。

A_{ep} 和 A_{ed} 的理论精度可通过对$(Z\,\alpha)^2\,E_F$和$(m/M)(Z\,\alpha)^2\,E_F$修正进行非绝热计算，提高至 10 赫兹。这将有助于更精确地检验束缚态量子电动力学，并更灵敏地搜索自旋相关的长程超越标准模型相互作用。此外，利用极其精确的

氢和氘中 $1S$–$2S$ 跃迁的测量，可以构造出类似于方程（40）的自旋平均跃迁加权差值。这将有助于更精确地比较理论预测与氢$_2^+$和 HD$^+$中的实测跃迁，从而显著提高质子和氘核质量的测定精度。

数据可用性

支持本文研究结果的所有数据均已包含在本文中，尤其是表I和表VIII–XI。

人工智能工具的使用

附录 B 中所述的数值计算，包括代码、图表以及附录 B 的部分文本，均是在 AI 系统 Claude（Anthropic）的协助下完成的。作者已审阅相关内容，并对此承担全部责任。

[1] S. Patra, M. Germann, J.-Ph. Karr, M. Haidar, L. Hilico, V. I. Korobov, F. M. J. Cozijn, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and J. C. J. Koelemeij，HD$^+$ 激光光谱测量得到的质子－电子质量比，精度达到万亿分之一，《科学》**369**，1238（2020年）。[2] S. Alighanbari, G. S. Giri, F. L. Constantin, V. I. Korobov, and S. Schiller，利用HD$^+$ 离子精确检验量子电动力学并测定基本常数，《自然》（伦敦版）**581**，152（2020年）。[3] I. V. Kortunov, S. Alighanbari, M. G. Hansen, G. S. Giri, V. I. Korobov, and S. Schiller，在分辨载波区间通过离子团簇的高分辨率光学光谱测定质子－电子质量比，《自然·物理》**17**，569（2021年）。[4] S. Alighanbari, I. V. Kortunov, G. S. Giri, and S. Schiller，通过氢分子离子的高分辨率振动光谱检验带电重子相互作用，《自然·物理》**19**，1263（2023年）。[5] D. Kliukin, V. Barbé, T. Klijn Velderman, J. B. E. Schokking, J. John, K. S. E. Eikema, J. C. J. Koelemeij, and J.-Ph. Karr，转动激发态HD$^+$ 的超精细结构光谱，测量不确定度为 10 2608 00607 ppb，[ ] arXiv：physics.atom-ph。[6] C. M. König, M. Bohman, F. Heiße, J. Morgner, T. Sailer, B. Tu, K. Blaum, S. Sturm, D. Bakalov, H. D. Nogueira, J.-Ph. Karr, O. Kullie, and S. Schiller，HD$^+$基态自旋结构的高精度潘宁阱光谱学，《物理评论快报》**136**，143002（2026年）。[7] U. Bressel, A. Borodin, J. Shen, M. Hansen, I. Ernsting, and S. Schiller，在冷却囚禁分子离子中操控单个超精细态，并应用于HD$^+$ 频率计量学，《物理评论快报》**108**，183003（2012年）。[8] J. Biesheuvel, J.-Ph. Karr, L. Hilico, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and J. C. J. Koelemeij，通过HD$^+$振动跃迁的激光光谱探测量子电动力学和基本常数，《自然·通讯》**7**，10385（2016年）。[9] A. Carrington, I. R. McNab, C. A. Montgomerie-Leach, and R. A. Kennedy，解离极限附近HD$^+$ 离子的振转光谱：第VI部分。核超精细相互作用，《分子物理》**72**，735（1991年）。[10] V. I. Korobov, L. Hilico, and J.-Ph. Karr，氢分子离子的基本跃迁和电离能，不确定度仅数个ppt，《物理评论快报》**118**，233001（2017年）。[11] V. I. Korobov and J.-Ph. Karr，氢分子离子的转振自旋平均跃迁，《物理评论A》**104**，032806（2021年）。[12] P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor, and E. Tiesinga, CODATA推荐的基本物理常数：2022年，《现代物理评论》97，025002（2025年）。[13] J.-Ph. Karr 和 J. C. J. Koelemeij，《提取 HD$^+$ 的自旋平均转振跃迁频率以确定基本常数》，《分子物理》121，e2216081（2023年）。[14] M. Germann、S. Patra、J.-Ph. Karr、L. Hilico、V. I. Korobov、E. J. Salumbides、K. S. E. Eikema、W. Ubachs 和 J. C. J. Koelemeij，《由 HD$^+$ 的振动与转动检验三体量子电动力学并约束第五种力》，《物理评论研究》3，L022028（2021年）。[15] C. Delaunay、J.-Ph. Karr、T. Kitahara、J. C. J. Koelemeij、Y. Soreq 和 J. Zupan，《自洽提取轻新物理的光谱学界限》，《物理评论快报》130，121801（2023年）。[16] M. Haidar、V. I. Korobov、L. Hilico 和 J.-Ph. Karr，《HD$^+$ 中自旋-轨道和自旋-自旋张量相互作用的高阶修正》，《物理评论A》106，042815（2022年）。[17] V. Patkóš、V. A. Yerokhin 和 K. Pachucki，《 ^{3}He 超精细分裂的高阶量子电动力学修正》，《物理评论快报》131，183001（2023年）。[18] D. Bakalov、V. I. Korobov 和 S. Schiller，《HD$^+$ 离子超精细结构的高精度计算》，《物理评论快报》97，243001（2006年）。[19] V. I. Korobov、J. C. J. Koelemeij、L. Hilico 和 J.-Ph. Karr，《百万分之一精度下氢分子离子的理论超精细结构》，《物理评论快报》116，053003（2016年）。[20] V. I. Korobov、J.-Ph. Karr、M. Haidar 和 Z.-X. Zhong，《H_2^+ 和 HD$^+$ 分子离子的 $m\alpha^6$ 阶超精细结构》，《物理评论A》102，022804（2020年）。[21] J.-Ph. Karr、M. Haidar、L. Hilico、Z.-X. Zhong 和 V. I. Korobov，《HD$^+$ 和 H_2^+ 中自旋-自旋标量相互作用的高阶修正》，《物理评论A》102，052827（2020年）。[22] M. Pa´ntak、V. Patkóš 和 K. Pachucki，《氢分子离子的非相对论波函数》（未发表）。[23] K. Pachucki 和 J. Komasa，《H_2, D_2, 和 T_2, 转振能级的最低阶非绝热修正》，《化学物理杂志》143，034111（2015年）。[24] Z.-X. Zhong、P. Yang、V. I. Korobov、C. Li 和 T.-Y. Shi，《玻恩–奥本海默近似之外 HD$^+$ 自旋无关转振跃迁的 $m\alpha^6$ 阶和 $m\alpha^6(m/M)$ 阶量子电动力学修正》，《物理评论A》114，032814（2026年）。[25] L. Essen、R. W. Donaldson、E. G. Hope 和 M. J. Bangham，《氢脉泽的频率》，《自然》229，110（1971年）。[26] L. Essen、R. W. Donaldson、E. G. Hope 和 M. J. Bangham，《国家物理实验室的氢脉泽研究》，《计量学》9，128（1973年）。

[27] D. J. Wineland 和 N. F. Ramsey, 《原子氚微波激射器》, 《物理评论A》5，821（1972年）。[28] F. M. Fernández 和 J. Garcia, 《氢分子离子的高精度势能曲线》, ChemistrySelect 6，9527（2021年）。[29] Ts. Tsogbayar 和 V. I. Korobov, 《H_2^+ 分子离子的 $1s\sigma$ 和 $2p\sigma$ 电子态以及反质子氦 $He^+\bar{p}$ 的类分子态的相对论修正》, 《化学物理杂志》125，024308（2006年）。[30] D. M. Bishop 和 L. M. Cheung, 《氢分子离子 HD^+ 的辐射修正》, 《化学物理杂志》75，3155（1981年）。[31] R. Bukowski、B. Jeziorski、R. Moszy´nski 和 W. Kołos, 《氢分子离子的贝特对数和兰姆位移》, Int. J. Quantum Chem. 42，287（1992年）。[32] V. I. Korobov, 《H_2^+ 的转动-振动态：变分计算》, 《分子物理》116，93（2018年）。[33] M. I. Eides、H. Grotch 和 V. A. Shelyuto, 《轻类氢原子理论》, Phys. Rep. 342，63（2001年）。[34] K. Pachucki, 《氢原子超精细分裂的 $\alpha\,(Z\alpha)^2 E_F$ 修正》, 《物理评论A》54，1994（1996年）。[35] V. Patkóš、V. A. Yerokhin 和 K. Pachucki, 《核极化率对 $^3He^+$ 超精细分裂的影响》, 《物理评论A》107，052802 2023( ), 附录 A。[36] K. Pachucki, 《长波长量子电动力学》, 《物理评论A》69，052502（2004年）。[37] D. T. Aznabayev、A. K. Bekbaev 和 V. I. Korobov, 《H_2^+ 和 HD^+ 分子离子转动-振动光谱的最低阶相对论修正》, 《物理评论A》99，012501（2019年）。[38] Z.-X. Zhong、P.-P. Zhang、Z.-C. Yan 和 T.-Y. Shi, 《氢分子离子 HD^+ 的精密光谱学》, 《物理评论A》86，064502（2012年）。[39] V. I. Korobov, 《氢分子离子 HD^+ 的贝特对数》, 《物理评论A》70，012505（2004年）。[40] V. I. Korobov, 《H_2^+ 和 HD^+ 分子离子转动-振动光谱的最低阶相对论和辐射修正》, 《物理评论A》74，052506（2006年）。[41] V. I. Korobov、L. Hilico 和 J.-Ph. Karr, 《双中心问题中相对论贝特对数的计算》, 《物理评论A》87，062506（2013年）。[42] D. T. Colbert 和 W. H. Miller, 《通过 S-矩阵 Kohn 方法进行量子力学反应散射的一种新型离散变量表象》, 《化学物理杂志》96，1982（1992年）。[43] E. A. Hylleraas, 《论氢分子的电子项》, Z. Phys. 71，739（1931年）。[44] G. Jaffé, 《氢分子离子理论》, Z. Phys. 87，535 1934( )。[45] W. G. Baber 和 H. R. Hassé, 《波动力学中的双中心问题》, Proc. Cambridge Philos. Soc. 31，564（1935年）。[46] D. R. Bates、K. Ledsham 和 A. L. Stewart, 《氢分子离子的波函数》, Phil. Trans. R. Soc. A 246，215（1953年）。[47] M. M. Madsen 和 J. M. Peek, 《氢分子离子最低二十个电子态的本征参数》, At. Data **2**，171（1971年）。

附录 A： $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}$的推导

在本附录中，我们推导公式（74）中 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}$ 的三个部分，并将它们化为第 IX 节所示的最终形式。

1. 低能贡献

在低能区域，虚光子的动量 k 约为 α^2的量级。相应的低能贡献 $\mathcal{A}_L^{(7)}$ ，

$$\mathcal{A}_L^{(7)} = \frac{2}{3}\int_0^\lambda dk\,\tilde{f}_\gamma(k)\,, \tag{A1}$$

由公式（29）中 $-f$ 对 $\mathcal{V}_\gamma$的微扰给出，

$$\mathcal{V}_\gamma = \frac{4}{3}\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,, \tag{A2}$$

其中

$$\tilde{f}_\gamma(k) = 2\left\langle \mathcal{V}_\gamma \frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,\vec{p}\,\frac{k}{\mathcal{E}-\mathcal{H}-k}\,\vec{p}\right\rangle + \left\langle \vec{p}\,\frac{k}{\mathcal{E}-\mathcal{H}-k}\left[\mathcal{V}_\gamma - \langle\mathcal{V}_\gamma\rangle\right]\frac{1}{\mathcal{E}-\mathcal{H}-k}\,\vec{p}\right\rangle, \tag{A3}$$

且 $\vec{p}$ 为电子动量算符。k 的大参数展开~(f_γ)为k

$$\tilde{f}_\gamma(k) = a_\gamma + \frac{b_\gamma}{\sqrt{k}} + \frac{c_\gamma\,\ln k}{k} + \frac{d_\gamma}{k} + \dots\,, \tag{A4}$$

其中，a_γ、 b_γ、c_γ和 d_γ 是以下系数:

$$a_\gamma = -\frac{2}{3}\left\langle \vec{p}^{\,2}\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle, \tag{A5}$$

$$b_\gamma = -\frac{16\sqrt{2}}{3}\,\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,, \tag{A6}$$

$$c_\gamma = -\frac{8}{3}\,\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,, \tag{A7}$$

and

$$d_\gamma = \frac{1}{3}\left[\langle\vec{p}\,4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\vec{p}\rangle + 4\left\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle\left\langle\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right\rangle - 2\left(\frac{3}{R}+\mathcal{E}\right)\left\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle + 2\left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3}+\frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\right\rangle + \left\langle 4\,\pi\left[\delta^{(3)}(r_\gamma)\right]'\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,4\,\pi\left[\delta^{(3)}(r_A)+\delta^{(3)}(r_B)\right]'\right\rangle + 2\,(6-5\,\ln 2)\,\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\right]. \tag{A8}$$

λ依赖部分的 $\mathcal{A}_L^{(7)}$ 分离为

$$\mathcal{A}_L^{(7)} = \mathcal{A}_{L'}^{(7)} + \frac{2}{3}\left(a_\gamma\,\lambda + 2\,b_\gamma\,\sqrt{\lambda} + \frac{c_\gamma}{2}\ln^2\lambda + d_\gamma\,\ln\lambda\right). \tag{A9}$$

令 $t = 1/\sqrt{1+2\,k}$、 $t_\lambda = 1/\sqrt{1+2\,\lambda}$ 和 $f_\gamma(t) = \tilde{f}_\gamma(k)$；则

$$\begin{aligned}\mathcal{A}_{L'}^{(7)} &= \frac{2}{3}\lim_{\lambda\to\infty}\left[\int_{t_\lambda}^1 dt\,\frac{f_\gamma(t)}{t^3} - \left(a_\gamma\,\lambda + 2\,b_\gamma\,\sqrt{\lambda} + \frac{c_\gamma}{2}\ln^2\lambda + d_\gamma\,\ln\lambda\right)\right] \\ &= \frac{2}{3}\left[\int_0^1 dt\,\frac{f_\gamma(t) - a_\gamma - \sqrt{2}\,b_\gamma\,t + 2\,c_\gamma\,\ln(2\,t^2)\,t^2 - 2\,d_\gamma\,t^2}{t^3} - \sqrt{2}\,b_\gamma - \frac{c_\gamma}{2}\,\ln^2 2 + d_\gamma\,\ln 2\right].\end{aligned} \tag{A10}$$

其数值计算见附录 B。

2. 二阶贡献

二阶贡献 $E_{\rm sec}^{(7)}$ 为

$$\begin{aligned}E_{\rm sec}^{(7)} &= 2\left\langle H_{{\rm hfs},A}^{(4)}\frac{1}{(E-H)'}\,H_A^{(5)}\right\rangle + 2\left\langle \kappa\,H_{{\rm hfs},A}^{(4)}\frac{1}{(E-H)'}\,H_A^{(4)}\right\rangle + 2\left\langle H_{{\rm hfs},B}^{(4)}\frac{1}{(E-H)'}\,2\,\kappa\,H_B^{(4)}\right\rangle \\ &= \sum_\gamma\left[\mathcal{A}_{e\gamma 1}^{(7)} + \mathcal{A}_{e\gamma 2}^{(7)} + \mathcal{A}_{e\gamma 3}^{(7)}\right]\frac{\alpha}{\pi}\,(Z\,\alpha)^6\,\frac{m^2}{M_\gamma}\,g_\gamma\,\vec{I}_\gamma\cdot\vec{s}_e\,,\end{aligned} \tag{A11}$$

其中 $\kappa\,H^{(4)}$ 超精细结构 A 是式 (54) 中与 κ 成正比的部分，而 $H^{(5)}$ 是量子电动力学哈密顿量

$$H^{(5)} = H_A^{(5)} + 2\,\kappa\,H_B^{(4)}\,, \tag{A12}$$

$$H_A^{(5)} = \left(\frac{5}{6} - \frac{1}{5} + \ln\frac{\alpha^{-2}}{2\lambda}\right)\frac{4\alpha^2 Z}{3m^2}\left[\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)\right], \tag{A13}$$

其中 $\kappa = \alpha/(2\,\pi)$。因此,

$$\mathcal{A}_{e\gamma 1}^{(7)} = 2\left\langle\frac{4}{3}\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\left(\frac{5}{6} - \frac{1}{5} + \ln\frac{\alpha^{-2}}{2\lambda}\right)\frac{4}{3}\,\pi\left[\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)\right]\right\rangle, \tag{A14}$$

$$\mathcal{A}_{e\gamma 2}^{(7)} = \frac{1}{3}\left\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\left(-\frac{p^4}{8} + \frac{\pi}{2}\left[\delta^{(3)}(r_A) + \delta^{(3)}(r_B)\right]\right)\right\rangle = \frac{1}{2}\,\mathcal{A}_{e\gamma 2}^{(6)}\,, \tag{A15}$$

$$\mathcal{A}_{e\gamma 3}^{(7)} = \frac{1}{6}\left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\times\vec{p}\,\frac{1}{\mathcal{E}-\mathcal{H}}\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} + \frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\times\vec{p}\right\rangle = \mathcal{A}_{e\gamma 3}^{(6)}\,. \tag{A16}$$

这些二阶矩阵元中的奇点会与一阶矩阵元中的奇点相互抵消。

3. 一阶贡献

阶数为 $m\alpha^7$ 的有效哈密顿量 $H^{(7)}$ 超精细结构 可表示为

$$\begin{aligned}\langle H_{\rm hfs}^{(7)}\rangle &= \langle H_{{\rm hfs},A}^{(7)} + H_{{\rm hfs},B}^{(7)} + \sum_\gamma\zeta_\gamma\,\frac{\alpha}{\pi}\,\frac{(Z\,\alpha)^3}{m\,M_\gamma}\,g_\gamma\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\vec{I}_\gamma\cdot\vec{s}_e\rangle \\ &= \sum_\gamma\left[A_{e\gamma A}^{(7)} + A_{e\gamma B}^{(7)} + \zeta_\gamma\,\frac{\alpha}{\pi}\,\frac{(Z\,\alpha)^3}{m\,M_\gamma}\,g_\gamma\,\langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\right]\vec{I}_\gamma\cdot\vec{s}_e\,,\end{aligned} \tag{A17}$$

其中 ζ_γ 表示与 $\delta^{(3)}(r_\gamma)$ 成正比的项；假设其与 R 无关，并通过与类氢结果匹配得到。在推导的第一阶段，我们通常会略去这类项；稍后再通过与已知类氢结果匹配，补回相应的贡献；参见 A4 节。更具体地说，我们省略与$Z^3\,\delta^{(3)}(r_\gamma)$成正比的项；推导过程中始终保留所有其他与 $\delta^{(3)}(r_\gamma)$ 成正比的项。

第一部分， $H^{(7)}$ 超精细结构 A，来自 FW 哈密顿量 $H_{\rm FW}$ [36] 中与电子反常磁矩 κ成正比的自旋相关项。具体而言，

$$\delta_\kappa H_{\rm FW} = \kappa \left\{ \sum_\beta \frac{Z\alpha}{2\,m^2}\,\vec{\sigma}\cdot\frac{\vec{r}_\beta}{r_\beta^3}\times\vec{\pi} + \frac{e}{8\,m^3}\,\{\vec{\pi}\cdot\vec{B}\,,\,\vec{\pi}\cdot\vec{\sigma}\} + \frac{e}{16\,m^3}\,[\pi^i\,,\,[\pi^i\,,\,\vec{\sigma}\cdot\vec{B}]] \right\}, \tag{A18}$$

因此

$$H^{(7)}_{{\rm hfs},A} = \sum_\gamma \kappa \left[\sum_\beta \frac{Z\alpha}{2\,m^2}\,\vec{\sigma}\cdot\frac{\vec{r}_\beta}{r_\beta^3}\times\big(-e\vec{A}_\gamma\big) + \frac{e}{4\,m^3}\,(\vec{p}\cdot\vec{\sigma})(\vec{B}_\gamma\cdot\vec{p}) - \frac{e}{16\,m^3}\,\vec{\sigma}\cdot\Delta\vec{B}_\gamma \right]. \tag{A19}$$

利用方程 (58) 和 (59) 中给出的 $\vec{A}_\gamma(\vec{r})$ 和 $B^i_\gamma(\vec{r})$，我们得到

$$\begin{aligned} A^{(7)}_{e\gamma A} = {} & \frac{g_\gamma\,Z\alpha\,\kappa}{2\,M_\gamma}\left\langle \frac{2Z\alpha}{3\,m^2}\,\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3}+\frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\right. \\ & \left. - \frac{1}{6\,m^3}\left(\frac{8\pi}{3}\,p^i\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,p^i - p^i\,\frac{1}{r_\gamma^5}\big(r_\gamma^2\,\delta^{ij}-3\,r_\gamma^i r_\gamma^j\big)\,p^j\right) + \frac{\pi}{3\,m^3}\,\Delta\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle. \end{aligned} \tag{A20}$$

$H^{(7)}$ 超精细结构 的第二部分是中能贡献，可用形状因子的斜率和单圈真空极化表示，

$$H^{(7)}_{{\rm hfs},B} = \sum_\gamma -\frac{e}{2\,m}\left[F_1'(0)+F_2'(0)-\frac{\alpha}{15\,\pi\,m^2}\right]\vec{\sigma}\cdot\Delta\,\vec{B}_\gamma\,, \tag{A21}$$

因此

$$A^{(7)}_{e\gamma B} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{g_\gamma\,Z\alpha}{m^3\,M_\gamma}\left[\frac{17}{72}+\frac{1}{3}\ln\frac{\alpha^{-2}}{2\lambda}-\frac{1}{15}\right]\frac{\alpha}{\pi}\,\langle\Delta\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,, \tag{A22}$$

其中，形状因子的斜率为

$$F_1'(0)+F_2'(0) = \frac{\alpha}{\pi\,m^2}\left[\frac{17}{72}+\frac{1}{3}\ln\frac{\alpha^{-2}}{2\lambda}\right]. \tag{A23}$$

4. 消去一阶项中的 λ 和发散项，并与氢匹配

对应公式（74）的 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$ 总结果形式为

$$\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma} = \mathcal{A}^{(7)}_{L} + \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 1} + \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 2} + \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 3} + \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma A} + \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma B} + \zeta_\gamma\,\langle\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,. \tag{A24}$$

二阶矩阵元 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 1}$ 和 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 2}$ 含有发散项。利用方程（68）、（69）和（71），将这些发散项转移到一阶矩阵元中。应用这些恒等式后，我们得到

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 1} = {} & \frac{2}{9}\left(\frac{5}{6}-\frac{1}{5}+\ln\frac{\alpha^{-2}}{2\lambda}\right)\left\{\left\langle 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_A)+\delta^{(3)}(r_B)]'\right\rangle + 4\left\langle\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)\right\rangle\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\right. \\ & \left. - 4\left\langle\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle + 2\left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3}+\frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\right\rangle\right\}, \end{aligned} \tag{A25}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma 2} = {} & \frac{1}{3}\left\{\left\langle 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'\,\frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,\mathcal{H}_A'^{(4)}\right\rangle + 2\left\langle\frac{1}{r_\gamma}\right\rangle\mathcal{E}^{(4)} - \langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\left\langle\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right\rangle\right. \\ & \left. + \frac{1}{4}\left\langle\frac{\vec{r}_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec{r}_A}{r_A^3}+\frac{\vec{r}_B}{r_B^3}\right)\right\rangle + \left\langle\frac{1}{r_\gamma}\left(\mathcal{E}+\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)^2\right\rangle\right\}. \end{aligned} \tag{A26}$$

现在将总结果写成如下形式

$$\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma} = \mathcal{A}^{(7)}_{L'} + \mathcal{A}^{(7)}_{\rm sec} + \mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}\,. \tag{A27}$$

$\ln\lambda$ 项在 $\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}$ 中相互抵消，并将与 $\langle\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle$ 成正比的项移至 ζ_γ，即可得到

$$\begin{aligned}\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo} = {}& \frac{2}{9}\left(\frac{5}{6}-\frac{1}{5}+\ln\frac{\alpha^{-2}}{2}\right)\left[4\left\langle\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)\right\rangle\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle - \frac{4}{R}\left\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle + 2\left\langle\frac{\vec r_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec r_A}{r_A^3}+\frac{\vec r_B}{r_B^3}\right)\right\rangle\right] \\ & + \frac{1}{3}\left[2\left\langle\frac{1}{r_\gamma}\right\rangle\mathcal{E}^{(4)} - \langle\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\left\langle\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right\rangle + \frac{1}{4}\left\langle\frac{\vec r_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec r_A}{r_A^3}+\frac{\vec r_B}{r_B^3}\right)\right\rangle + \left\langle\frac{1}{r_\gamma}\left(\mathcal{E}+\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)^2\right\rangle\right] \\ & + \frac{1}{4}\left\langle\frac{2}{3}\frac{\vec r_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec r_A}{r_A^3}+\frac{\vec r_B}{r_B^3}\right) - \frac{1}{6}\frac{8\pi}{3}\,\vec p\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\vec p + \frac{1}{6}\,p^i\,\frac{1}{r_\gamma^5}\left(r_\gamma^2\,\delta^{ij} - 3\,r_\gamma^i r_\gamma^j\right)p^j + \frac{\pi}{3}\,\Delta\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle \\ & + \frac{4}{3}\left[\frac{17}{72}+\frac{1}{3}\ln\frac{\alpha^{-2}}{2}-\frac{1}{15}\right]\langle\pi\,\Delta\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle + \zeta_\gamma\,\langle\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,. \end{aligned} \tag{A28}$$

某些算符还可以进一步简化；以下相关恒等式在忽略与 $\delta^{(3)}(r)$ 成正比的项后成立：

$$\langle 4\,\pi\,\Delta\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle = 2\,\langle\vec p\,4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\vec p\rangle - 4\left(\mathcal{E}+\frac{1}{R}\right)\langle 4\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle\,, \tag{A29}$$

$$\left\langle p^i\,\frac{1}{r_\gamma^3}\left(\delta^{ij}-3\frac{r_\gamma^i r_\gamma^j}{r_\gamma^2}\right)p^j\right\rangle = \left\langle\frac{2}{3}\,\vec p\,\pi\,\delta^{(3)}(r_\gamma)\,\vec p + \frac{\vec r_\gamma}{r_\gamma^3}\cdot\left(\frac{\vec r_A}{r_A^3}+\frac{\vec r_B}{r_B^3}\right) - \left(\mathcal{E}+\frac{1}{R}\right)4\,\pi\delta^{(3)}(r_\gamma)\right\rangle. \tag{A30}$$

利用恒等式 (A29) 和 (A30)，并与氢的结果相匹配（参见文献 [34] 和文献 [35]的附录 A），我们得到$\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}$，如方程 (81) 所示，其中正则化矩阵元定义于方程 (76)–(80) 中。

附录 B：HD^+数值计算的技术细节

表 VIII 给出了在预先设定的 R 网格上，$\mathcal{E}^{(2)}$、$\mathcal{E}^{(4)}$、$\mathcal{E}^{(5)}$、$\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}$、$\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$ 和 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$ 的数值结果。$\mathcal{E}^{(i)}$ 在 R 较大时的极限等于氢样值，见方程 (13)、(24) 和 (38)；而 $\mathcal{A}^{(i)}_{e\gamma}$ 的极限等于氢样值的一半，见方程 (15)、(73) 和 (88)。所有这些极限的数值均列于表 VIII 的最后一行。下面介绍本研究所进行数值计算的技术细节；这些计算利用了双中心薛定谔方程的可分离性。

1. 双中心薛定谔方程

双中心薛定谔方程 (10) 在长旋转椭球坐标 [43–45]中可分离

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}\,, \tag{B1}$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R}\,. \tag{B2}$$

因此，基电子态的波函数形式为

$$\phi(\xi,\eta) = \Lambda(\xi)\,M(\eta)\,, \tag{B3}$$

其中 Λ 和 M 满足以下微分方程

$$\frac{d}{d\xi}\left[(\xi^2-1)\,\frac{d\Lambda}{d\xi}\right] + \left(A + 2\,R\,\xi - p^2\,\xi^2\right)\Lambda = 0\,, \tag{B4}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\,\frac{dM}{d\eta}\right] + \left(-A + p^2\,\eta^2\right)M = 0\,, \tag{B5}$$

A 是分离常数，并且

$$p^2 = -\frac{\mathcal{E}\,R^2}{2}\,. \tag{B6}$$

函数 M 按偶数 l的勒让德多项式展开，

$$M(\eta) = \sum_l c_l\,P_l(\eta)\,, \tag{B7}$$

而对于 Λ，我们采用 Jaffé [44],的展开式

$$\Lambda(\xi) = e^{-p\,\xi}\,(\xi+1)^{R/p-1}\sum_n g_n\left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^n. \tag{B8}$$

系数 c_l 和 g_n 满足三项递推关系，并且要求二者都存在具有相同 A 的解，由此确定 p，进而确定能量 $\mathcal{E}(R)$ [46, 47]。我们以任意精度算术求解这些方程，因此 $\mathcal{E}(R)$ 和波函数的有效数字超过 30 位。作为检验，在平衡距离 $R = 2$处，我们的结果与参考文献 [28], 的结果完全一致，后者的精度超过 100 位。

2. 一阶矩阵元

$\mathcal{E}^{(4)}$、$\mathcal{E}^{(5)}$、$\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$ 和$\mathcal{A}^{(7)}_{\rm fo}$ 中的一阶矩阵元，包括方程（76）和（77）中的正则化矩阵元，

通过直接数值积分，利用这一精确波函数计算。在方程（B1）和（B2）的长旋转椭球坐标中

$$r_A = \frac{R}{2}\,(\xi+\eta)\,, \tag{B9}$$

$$r_B = \frac{R}{2}\,(\xi-\eta)\,, \tag{B10}$$

$$d^3r = \frac{R^3}{8}\,(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi\,, \tag{B11}$$

因此，这些矩阵元是关于 $\xi\in(1,\infty)$ 和 $\eta\in(-1,1)$ 的二维积分。我们预先利用薛定谔方程 (10) 消去微分算符，例如

$$\langle p^4\rangle = 4\left\langle\left(\mathcal{E}+\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)^2\right\rangle, \tag{B12}$$

对于归一化为 1 的 ϕ，狄拉克 δ 函数的期望值为

$$\langle\delta^{(3)}(r_\gamma)\rangle = \phi^2(1,\eta_\gamma)\,, \tag{B13}$$

其中 $\eta_A=-1$ 和 $\eta_B=1$。在 $\mathcal{E}^{(4)}$ 和 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$ 中，因子 $(\xi\pm\eta)^{-1}$ 按照下文的方程 (B28) 展开。随后利用被积函数中依赖于 η 的部分的勒让德展开，对 η 积分进行解析计算；剩余的关于 ξ 的积分则通过任意精度算术下的自适应求积计算。在 $\mathcal{A}^{(7)}$ fo 中，具有可积奇点的矩阵元 $\langle 1/(r_A\,r_B)\rangle$、$\langle 1/(r_A^2\,r_B)\rangle$ 和 $\langle \vec{r}_A\cdot\vec{r}_B/(r_A^3\,r_B^3)\rangle$，采用高斯–勒让德求积，在 ξ 和 η 上进行计算，积分区间朝原子核方向按几何级数细分。对于方程 (76) 和 (77) 中 $\gamma=A$ 时的正则化矩阵元，我们使用变量$u=\xi+\eta=2\,r_A/R$和 $v=\xi-\eta$，并首先对 v 积分，

$$g(u) = \int dv\,v\,\phi^2\,, \tag{B14}$$

其中 $|2-u|<v<2+u$。该函数的小-u 展开式为

$$g(u) = g_1\,u + g_2\,u^2 + O(u^3)\,, \tag{B15}$$

其中 $g_1=4\,\phi^2$ 在原子核 A 处，而 $g_2=-R\,g_1$ 由尖点条件得出。这两项从$g(u)$中减去，并利用 u^{-2} 和 u^{-3} 进行解析积分，从而得到方程（76）和（77）中的 $\epsilon\to 0$极限，而余项则进行数值积分。最后，方程（80）中的矩阵元由 ϕ 在原子核处的梯度的非球对称部分得到，

$$\langle\vec{p}\,\delta^{(3)}(r_A)\,\vec{p}\,\rangle = \frac{1}{R^2}\left(\Lambda\,\frac{dM}{d\eta}-M\,\frac{d\Lambda}{d\xi}\right)^2\Bigg|_{\xi=1,\,\eta=-1}, \tag{B16}$$

并且在类氢极限下消失。作为检验，采用这些不同积分方案得到的 ϕ、$\langle 1/r_A\rangle$和 $\langle 1/r_A^2\rangle$ 的归一化，在所有距离 R处均相差不到 10^{-15}。与先前计算的比较表明，在 13 个共同距离处，参考文献 [29]中的质量速度项和达尔文项与我们的结果相差8.1×10^{-11} 以内，数值为 $\mathcal{E}^{(4)}$。

3. 贝特对数

Bethe 对数的计算需要求解一阶方程

$$(\mathcal{H}-\mathcal{E}+k)\,\vec{\psi} = \vec{\nabla}\phi \tag{B17}$$

对于光子动量 k的所有取值。我们再次利用可分离性：对于绕核间轴具有角度依赖性 $e^{\pm i\,m\,\varphi}$ 的函数，该算符

$$\frac{R^2}{2}\,(\xi^2-\eta^2)\,(\mathcal{H}-\mathcal{E}+k) = \mathcal{T}_\xi+\mathcal{T}_\eta\,, \tag{B18}$$

是一个 ξ 中的算符与一个 η中的算符之和，

$$\mathcal{T}_\xi = -\frac{\partial}{\partial\xi}\,(\xi^2-1)\,\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{m^2}{\xi^2-1}-2\,R\,\xi+q^2\,\xi^2\,, \tag{B19}$$

$$\mathcal{T}_\eta = -\frac{\partial}{\partial\eta}\,(1-\eta^2)\,\frac{\partial}{\partial\eta}+\frac{m^2}{1-\eta^2}-q^2\,\eta^2\,, \tag{B20}$$

其中

$$q^2 = \frac{(k-\mathcal{E})\,R^2}{2}\,. \tag{B21}$$

因此，公式（B17）在乘积基中求解

$$\chi^m_{nl}(\xi,\eta) = (\xi^2-1)^{m/2}\,e^{-\beta\,(\xi-1)} \times L_n^{(m)}\big(2\,\beta\,(\xi-1)\big)\,P_l^m(\eta)\,, \tag{B22}$$

其中，$L_n^{(m)}$为缔合拉盖尔多项式，P_l^m为缔合勒让德函数，$m=0$，1，且

$$\beta = \sqrt{p\,q}\,. \tag{B23}$$

公式（B17）的右端使用公式（B3）的精确波函数 ϕ 计算，其在基函数上的投影通过对 η进行高斯–勒让德求积以及对 ξ 进行高斯–拉盖尔求积获得。由于 $(\xi^2-\eta^2)\ \vec{\nabla}\phi$由两个分别关于 ξ 和 η的函数乘积组成，且解在两个变量上均为解析函数，因此线性方程组化为关于 l 的三对角特征值问题和关于 n的带状方程组，且展开呈指数收敛。

使用四倍精度算术，公式（29）的 $f\ (t)$ 可得到25–30位有效数字。公式（27）中关于 t的积分采用高斯–勒让德求积计算，积分区间向 $t=0$ 逐渐加密，直至 $t_0\sim10^{-3}$。对于$t<t_0$，我们使用公式（30）中的展开，并补充 t^n 和 $t^n\ln t$ 项，直至 $n=12$；系数通过拟合计算值确定。数值拟合对方程（33）和（34）的 f_3 和f_4 的复现精度优于 10^{-10}，这使我们确信 $f\ (t)$ 在 $t>t_0$时的准确性。

还必须考虑另一个因素。当 R较大时，具有波函数 ϕ_u 的态 $1s\sigma_u$ 与基态几乎简并。它对 f 的贡献，

$$f_u(t) = |\langle\phi_u|\vec{p}|\phi\rangle|^2\,\frac{k}{k+\Delta}\,, \tag{B24}$$

其中 Δ 是激发能，在 $t = 1$附近变化很快。因此，将其从 $f(t)$中减去，而它对贝特对数的贡献，

$$D \ln k_0\big|_u = |\langle\phi_u|\vec{p}|\phi\rangle|^2 \, \Delta \, \ln(2\,\Delta)\,, \tag{B25}$$

以解析方式加入。我们发现，这与文献 [41] 中先前的计算结果较为一致。例如，在分别取 $R = 0.1$、2 和 7 时，采用我们的接触项以及文献 [41] 补充材料中的 $\ln k_0$ 得到的式 (25)，与我们的 $\mathcal{E}^{(5)}$ 相差 2.6×10^{-5}、4.4×10^{-10} 和 9.2×10^{-7}；而我们的所有结果的精度均达到 10^{-12}。

4. 二阶矩阵元

在式 (72) 中 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$ 的二阶项以及式 (83) 中 $\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$ 的二阶项里，$4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_\gamma)]'\phi$ 和 $\mathcal{H}'^{(4)}_A\phi$ 在原子核处均表现为 r_γ^{-2}。因此，一阶波函数含有 $\ln r_\gamma$，无法用 ξ^2 中的多项式有效表示。因此，我们利用这样一个事实：$\frac{\xi}{\eta^2}$ $\frac{\eta}{4\,\pi\,[\delta^{(3)}\,r_A\,]'\phi}$ $\frac{}{\xi+\eta}^{-2}$ 等于 $\frac{}{}$ $\frac{}{}$ 乘以两个乘积之和，其中函数分别依赖于 ξ 和 η，并采用积分表示

$$\frac{1}{(\xi+\eta)^2} = \int_0^\infty ds\, s\, e^{-s\,(\xi+\eta)}\,. \tag{B26}$$

含任意算符 Q 的二阶矩阵元随后变为

$$\left\langle 4\,\pi\,[\delta^{(3)}(r_A)]' \, \frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\, Q \right\rangle = \int_0^\infty ds\, g(s)\,, \tag{B27}$$

其中，$g(s)$ 涉及一阶方程的解，该方程的源项关于 ξ 和 η 具有解析性。此方程在公式 (B22) 的乘积基中求解，其中 $k = 0$，并对 s 的所有取值使用单一指数，该指数任意选为 $\beta = \sqrt{2}\,p\,s_{\max}$，其中 $s_{\max}$ 是关于 s 的数值积分上限，取为几百。由于算符 $\mathcal{H} - \mathcal{E}$ 不依赖于 s，因此对每个 R，只需计算一次矩阵和 $Q\,\phi$ 的投影，同时增加 ξ 中的基函数数量，以达到较高的数值精度。

$Q\,\phi$ $\mathcal{H}'^{(4)}_A\phi$ $\vec{r}_A/r_A^3 +$ $\vec{r}_B/r_B^3 \times \vec{p}\,\phi$ 的投影，即或（ ）在基函数上的投影，通过以下展开式获得

$$\frac{1}{\xi \pm \eta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2\,l+1)\,(\mp 1)^l\, Q_l(\xi)\, P_l(\eta)\,, \tag{B28}$$

其中，Q_l 为第二类勒让德函数（含有 $(\xi \pm \eta)^{-2}$ 的项通过分部积分化为这种形式）。函数 $g(s)$ 针对 $s \le s_{\max}$ 进行计算，而对 $s > s_{\max}$ 的积分则通过展开式获得

$$g(s) = \sum_{n\ge 2} \frac{a_n + b_n\, \ln s}{s^n}\,, \tag{B29}$$

其中的系数根据计算值进行拟合。

公式 (72) 中的最后一项以相同方式计算。算符 $\vec{r}_\gamma/r_\gamma^3 \times \vec{p}$ 将波函数的对称性从 σ 改变为 π，因此一阶波函数在公式 (B22) 的基函数 χ^1_{nl} 中展开，而预解式不需要减去基态。对于 $\gamma = A$，我们有

$$(\xi^2-\eta^2)\,\frac{\vec{r}_A}{r_A^3} \times \vec{\nabla}\phi = \frac{8}{R^3}\,\frac{\sqrt{(\xi^2-1)\,(1-\eta^2)}}{(\xi+\eta)^2} \times \left(\frac{d\Lambda}{d\xi}\,M - \Lambda\,\frac{dM}{d\eta}\right)\vec{e}_\varphi\,, \tag{B30}$$

其中 $\vec{e}_\varphi$ 是绕核间轴的方位角方向单位矢量，而 $\gamma = B$ 的结果可通过替换 $\eta \to -\eta$得到。该源项同样是 $(\xi+\eta)^{-2}$乘以两个分别关于 ξ 和 η的函数乘积之和，并且在原子核处表现为 r_A^{-2}。因此，我们采用方程（B26）中的积分表示，并对每个 s在相同的基组中求解带有解析源项的一阶方程，所用的 β 和 $s_{\max}$ 与上文相同。利用方程（B28）可得到 $(\vec{r}_A/r_A^3 + \vec{r}_B/r_B^3) \times \vec{p}\,\phi$ 在基函数 χ^1_{nl} 上的投影，而对 $s > s_{\max}$的积分则由方程（B29）中的展开得到。

5. 贝特对数的标量超精细结构修正

贝特对数的标量超精细结构修正使用方程（B22）中的相同乘积基以及方程（B23）中的 β 进行计算，就像普通的贝特对数一样。方程（A3）中的函数$\tilde{f}_\gamma(k)$用方程（B17）的解 $\vec{\psi}$ 表示为

$$\tilde{f}_\gamma(k) = k\left[2\,\langle\phi|\mathcal{V}_\gamma|\psi\rangle + \langle\vec{\psi}\,|\mathcal{V}_\gamma - \langle\mathcal{V}_\gamma\rangle|\vec{\psi}\,\rangle\right], \tag{B31}$$

$$\psi = \frac{1}{(\mathcal{E}-\mathcal{H})'}\,\vec{\nabla}\cdot\vec{\psi}, \tag{B32}$$

其中 ϕ 归一化为 1。由于 $(\xi^2-\eta^2)\,\vec{\nabla}\cdot\vec{\psi}$ 关于 ξ 和 η是解析的，因此将函数 ψ 展开为式 (B22) 中的基函数χ^0_{nl}，取偶数 l，并采用与式 (B23) 中 $\vec{\ }$的 β 相同的指数，该指数用于给定 k下的 ψ。使用 $k = 0$处的式 (B18) 求解 ψ 的方程，并通过投影去除该基组中表示的基态，从而得到约化预解式。由于式 (A2) 中的 $\mathcal{V}_\gamma$ 与 $\delta^{(3)}(r_\gamma)$ 成正比，

$$\langle\phi|\mathcal{V}_\gamma|\psi\rangle = \frac{4\,\pi}{3}\,\phi(1,\eta_\gamma)\,\psi(1,\eta_\gamma)\,, \tag{B33}$$

$$\langle\vec{\psi}\,|\mathcal{V}_\gamma|\vec{\psi}\,\rangle = \frac{4\,\pi}{3}\,|\vec{\psi}(1,\eta_\gamma)|^2\,, \tag{B34}$$

如式 (B13) 所示。这些数值直接由基函数展开计算得到。这里无需对 $\mathcal{V}_\gamma^{\vec{\ }}$进行正则化，因为函数 ϕ、ψ和 ψ 在原子核处只有库仑尖点，因此在 ξ和 η中是解析的。式 (A10) 中的积分采用高斯–勒让德求积法计算，积分区间向 $t = 0$和

$t=1$逐渐加密，直至 $t_0\sim10^{-3}$–10^{-2}；对于 $t<t_0$，被积函数由项 $t^n\ln^j t$ 表示，其中 $n\le4$ 和 $j\le2$根据计算值进行拟合。

6. DVR平均

有了表 VIII 中的全部势能后，使用 Colbert和 Miller [42]的离散变量表示法，并采用表 VI 中的 CODATA 2022质量，求解 χ_{vL} 的径向方程。对于 DVR平均，势能 $\mathcal{E}^{(2)}(R)$、$\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}(R)$ 和 $\mathcal{E}^{(4)}(R)$ 按需精确计算；而对于 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}$、$\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}$ 和 $\mathcal{E}^{(5)}$，则在 $\ln R$ 中用样条插值光滑比值 $\mathcal{A}^{(6)}_{e\gamma}/\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}$、$\mathcal{A}^{(7)}_{e\gamma}/\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}$ 和 $\mathcal{E}^{(5)}/\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}$。将 DVR本征矢分量$\chi_{vL}(R_k)$归一化为 $\sum_k\chi^2_{vL}(R_k)=1$ 后，一阶平均值为

$$\Delta^{(i)}_{vL}=\sum_k\chi^2_{vL}(R_k)\,\tilde{\mathcal{A}}^{(i)}_{e\gamma}(R_k)\,, \tag{B35}$$

二阶平均值为

$$\delta^{(i)}_{vL}=2\sum_{n\neq v}\frac{\langle v,L|\mathcal{E}^{(i-2)}|n,L\rangle\langle n,L|\mathcal{A}^{(4)}_{e\gamma}|v,L\rangle}{\mathcal{E}_{vL}-\mathcal{E}_{nL}}\,, \tag{B36}$$

其中，对相同L 的完整 DVR谱求和表示约化预解式；对于 $i=7$，还需加上方程 (46) 中的项 $\delta^{(6)}_{vL}/2$。平均值列于表 IX。 δ和 Δ 的量级相同，在求和时往往会相互抵消。

利用求和项 $\delta+\Delta$，我们得到以赫兹为单位的 $A^{(6)}_{e\gamma}$和 $A^{(7)}_{e\gamma}$，分别列于表 X（$\gamma=p$）和表 XI（$\gamma=d$）。对于基态，$A^{(6)}_{ep}=-7672.28$ 赫兹，$A^{(7)}_{ep}=-538.32$ 赫兹，其中 $+17.68$ 赫兹来自反常磁矩。值得注意的是，$A^{(7)}_{ep}/A^{(6)}_{ep}=0.07$ 远大于精细结构常数α的一次幂所给出的粗略估算值。其对 v 的依赖程度为每增加一个振动态量子变化几个百分点；对 L 的依赖程度则在 $L=0$–3之间约为百分之一。

7. 非绝热接触项

表 X（$\gamma=p$）和表 XI（$\gamma=d$）列出了非绝热期望值 $\langle\pi\delta^{(3)}(r_{e\gamma})\rangle_{vL}$，这些值是使用完整的三体波函数 [22] 、表 VI 中的质量比、公式（42）的¯ ¯第一项 A_{ep} 和 A_{ed}计算得到的；总值 A_{ep} 和A_{ed}则由 v 和 L 汇总于表 I 中。对于基态，非绝热 $\langle\pi\delta^{(3)}(r_{ep})\rangle_{00}=0.650\,444$比 Born–Oppenheimer值 0.651633 低 0.18%，这正是预期的有限核质量效应。对于 $v\le4$和 $L\le3$，考虑核质量后，表 X 和表 XI 中的 $\langle\pi\delta^{(3)}(r_{e\gamma})\rangle_{vL}$ 数值与 Zhong等人 在参考文献 [38]的表 II 中给出的结果，在这些表所列的数值精度范围内一致。

与 Aznabayev等人 [37]的早期结果进行比较则更为复杂。Ref. [37] 的表 III 中列出的 $\langle\pi\delta^{(3)}(r_{e\gamma})\rangle_{vL}$值系统性地高于我们的结果。例如，对于 $5\le v\le9$ 和 $L\le3$，在考虑核质量后，他们的 40 个数值全部高于我们的结果，最高相差 3.4×10^{-10}。

表 VIII。玻恩–奥本海默近似下 HD^+ 基电子态的式 (12) 非相对论能量 $\mathcal{E}^{(2)}$、式 (22) 的首项相对论修正 $\mathcal{E}^{(4)}$ 以及式 (25) 的首项量子电动力学修正 $\mathcal{E}^{(5)}$，它们是核间距 R（原子单位）的函数。最后三列分别为式 (A27) 的接触自旋相互作用系数 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)}$、$\mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}$ 和 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}$。$\mathcal{E}^{(2)}$、$\mathcal{E}^{(4)}$、$\mathcal{E}^{(5)}$、$\mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)}$和 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}$的所有位数均已数值收敛至所显示的精度，而 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}$的数值不确定度来自 $\mathcal{A}_{L'}^{(7)}$ 的小-t外推；当其超过末位的一半时，将在括号中给出。最后一行给出了由解析公式得到的精确渐近值。

R	$\mathcal{E}^{(2)}(R)$	$\mathcal{E}^{(4)}(R)$	$\mathcal{E}^{(5)}(R)$	$\mathcal{A}_{e\gamma}^{(4)}(R)$	$\mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}(R)$	$\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}(R)$
0.1	8.0217579291522481	−1.7689628599497096	113.980903683862	8.4925875070351153	32.282317746656	−2159.331120(7)
0.2	3.0713796982966413	−1.4389128813468541	93.237019490223	6.7090737852806513	17.956254346615	−969.109763(5)
0.3	1.4666292539032291	−1.1531212196195657	76.233151651364	5.3740114727477430	10.758901035474	−513.745819(2)
0.4	0.6992459405698327	−0.9284619818303230	63.056063594903	4.3852492245084879	6.939732097363	−302.348329(1)
0.5	0.2650120000264269	−0.7562294075989127	52.921345203861	3.6457162471019745	4.795335047574	−193.766061(1)
0.6	−0.0048180477784655	−0.6244380044284190	45.071832930313	3.0837513430682842	3.524699675894	−133.843674
0.7	−0.1826248370438247	−0.5229004039104137	38.920414399693	2.6494027212250304	2.733618788643	−98.827418
0.8	−0.3044800944453221	−0.4438780133203365	34.036969643646	2.3081601205559353	2.218566725313	−77.355878
0.9	−0.3902704881246756	−0.3816957789992505	30.110533760544	2.0359966111689939	1.869514983712	−63.628823
1.0	−0.4517863133784512	−0.3322267472399534	26.915685368453	1.8159505224078085	1.624384812110	−54.524635
1.1	−0.4964118670566773	−0.2924614297663106	24.287517317734	1.6358562827073386	1.446752740281	−48.286902
1.2	−0.5289745245003295	−0.2601881550703287	22.103974285603	1.4868465443408775	1.314469939460	−43.888645
1.3	−0.5527406218804872	−0.2337653529383328	20.273582512024	1.3623565544138509	1.213620062930	−40.708726
1.4	−0.5699835280567854	−0.2119614433145061	18.726927930729	1.2574542185093965	1.135192991157	−38.359933
1.5	−0.5823232054549776	−0.1938423480866308	17.410698323658	1.1683828059257004	1.073191740607	−36.594171
1.6	−0.5909372245053716	−0.1786920546438762	16.283477050703	1.0922441089714867	1.023521617378	−35.248436
1.7	−0.5966962695398744	−0.1659560662689392	15.312740050373	1.0267756502067330	0.983319814860	−34.213096
1.8	−0.6002536341023100	−0.1552007632178995	14.472686849069	0.9701917719408994	0.950540204424	−33.412785
1.85	−0.6013667165915524	−0.1504559829600277	14.095043429824	0.9447749634586318	0.936450722377	−33.083578
1.9	−0.6021057828832493	−0.1460839038314011	13.742655717942	0.9210687416741430	0.923689939413	−32.794592
1.95	−0.6025152395971052	−0.1420524803242756	13.413552079363	0.8989379084225687	0.912129750559	−32.541506
2.0	−0.6026342144949465	−0.1383329938679796	13.105952528641	0.8782606089882357	0.901658603344	−32.320623
2.05	−0.6024972590579457	−0.1348996563190293	12.818246910199	0.8589267856585478	0.892178936591	−32.128767
2.1	−0.6021349458445536	−0.1317292660982801	12.548975886334	0.8408368343788357	0.883605063585	−31.963196
2.15	−0.6015743781925450	−0.1288009092983850	12.296814331017	0.8239004347982448	0.875861414794	−31.821530
2.2	−0.6008396265944108	−0.1260956992953139	12.060556791007	0.8080355287572398	0.868881072814	−31.701696
2.3	−0.5989308861578464	−0.1212879739615258	11.631455297939	0.7792280207840891	0.856978736926	−31.520469
2.4	−0.5965536385920330	−0.1171875835531707	11.253973258434	0.7538917377506212	0.847493772064	−31.407396
2.5	−0.5938235109904680	−0.1136965424839047	10.921653732101	0.7315892533648567	0.840099390392	−31.352902
2.6	−0.5908331963248127	−0.1107332876240208	10.629045721392	0.7119519565253180	0.834527459779	−31.349271
2.7	−0.5876572896786272	−0.1082294795765374	10.371518580138	0.6946672159694138	0.830554720518	−31.390150
2.8	−0.5843560034674206	−0.1061274879451224	10.145114520878	0.6794682137502226	0.827992571577	−31.470204
2.9	−0.5809780452697365	−0.1043784007381149	9.946430583729	0.6661258338655831	0.826679413914	−31.584857
3.0	−0.5775628640489736	−0.1029404385386336	9.772523568272	0.6544421466411239	0.826474852295	−31.730102
3.1	−0.5741424157159233	−0.1017776836220909	9.620833000562	0.6442451420810367	0.827255267496	−31.902365
3.2	−0.5707425598956967	−0.1008590559447627	9.489118370492	0.6353844483363284	0.828910413518	−32.098404
3.35	−0.5657259108970165	−0.0998805617232138	9.324750580732	0.6243139746099997	0.832818031494	−32.430554
3.5	−0.5608555387980381	−0.0993133440772031	9.195207448566	0.6155718791311381	0.838171305740	−32.800214
3.75	−0.5531617014029679	−0.0991103106804599	9.043871774825	0.6053181015397773	0.849591954672	−33.476629
4.0	−0.5460848837129383	−0.0996305963763857	8.957779479717	0.5994258055752282	0.863209692453	−34.197227
4.25	−0.5396743135638569	−0.1006837459936110	8.922389033618	0.5969239264892539	0.878089482493	−34.929266
4.5	−0.5339400311092339	−0.1021158201360817	8.925856861495	0.5970222359432166	0.893428753193	−35.643926
4.75	−0.5288662614029215	−0.1037999405796949	8.958356912716	0.5990654979919224	0.908556633143	−36.317036
5.0	−0.5244202951676077	−0.1056309143413121	9.011669401519	0.6025057690017345	0.922939882728	−36.929863
5.5	−0.5172315078578577	−0.1094044936716679	9.154507909045	0.6118293345439856	0.948045688895	−37.929491
6.0	−0.5119690484666523	−0.1129409477807139	9.313388965963	0.6222602355398188	0.967204368357	−38.608906
7.0	−0.5055940042392590	−0.1184130822016879	9.592044680022	0.6406161836030249	0.989178837117	−39.190958
8.0	−0.5025703885999690	−0.1216660854064982	9.775367253696	0.6527177338096528	0.997345149253	−39.215695
9.0	−0.5011954528983677	−0.1233668234219922	9.878168978140	0.6595116290844090	0.999703634642	−39.087594
10.0	−0.5005787289439264	−0.1241981389540587	9.931301955458	0.6630259155785928	1.000161993028	−38.965701
11.0	−0.5002992293703975	−0.1245932668988955	9.957738695680	0.6647757399967498	1.000138659097	−38.883432
12.0	−0.5001683069678789	−0.1247811608623925	9.970769026369	0.6656388316787986	1.000051483682	−38.834821
∞	−0.5	−0.125	9.98625612749328	0.6666666666666667	1	−38.774038755

表 IX。方程 (43)–(46) 中定义的转动-振动平均值 δ 和 Δ。$\delta_{vL}^{(6)}$ 已收敛到所示的全部位数。$\Delta_{vL}^{(6)}$ 和 $\delta_{vL}^{(7)}$（$\sim 10^{-9}$）的不确定度来自表 VIII 的网格点之间对 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(6)}(R)$ 和 $\mathcal{E}^{(5)}(R)$ 的插值，而 $\Delta_{vL}^{(7)}$（$\sim 10^{-6}$）的不确定度来自 $\mathcal{A}_{e\gamma}^{(7)}(R)$ 的数值不确定度。

v	L	$\delta_{vL}^{(6)}$	$\Delta_{vL}^{(6)}$	$\Delta_{vL}^{(6)}+\delta_{vL}^{(6)}$	$\delta_{vL}^{(7)}$	$\Delta_{vL}^{(7)}$	$\Delta_{vL}^{(7)}+\delta_{vL}^{(7)}$
0	0	0.2681776981	−0.4033505589	−0.1351728608	−22.2530170	18.169944	−4.083073
0	1	0.2671480044	−0.4025706898	−0.1354226855	−22.1795966	18.132692	−4.046905
0	2	0.2651052188	−0.4010177984	−0.1359125796	−22.0338726	18.058515	−3.975358
0	3	0.2620818686	−0.3987053921	−0.1366235235	−21.8180347	17.948060	−3.869975
1	0	0.2463125331	−0.3772818356	−0.1309693026	−20.5906329	16.927683	−3.662950
1	1	0.2453427822	−0.3765367795	−0.1311939973	−20.5213351	16.892111	−3.629225
1	2	0.2434189934	−0.3750530921	−0.1316340987	−20.3837971	16.821272	−3.562525
1	3	0.2405719423	−0.3728434482	−0.1322715059	−20.1800911	16.715774	−3.464317
2	0	0.2255520032	−0.3521027919	−0.1265507887	−19.0111183	15.727750	−3.283368
2	1	0.2246378134	−0.3513894153	−0.1267516019	−18.9456258	15.693705	−3.251921
2	2	0.2228243183	−0.3499687005	−0.1271443822	−18.8156428	15.625903	−3.189740
2	3	0.2201406622	−0.3478525601	−0.1277118979	−18.6231324	15.524912	−3.098220
3	0	0.2057782457	−0.3277134807	−0.1219352350	−17.5054210	14.565422	−2.939999
3	1	0.2049157769	−0.3270289634	−0.1221131865	−17.4434512	14.532769	−2.910683
3	2	0.2032049512	−0.3256656139	−0.1224606627	−17.3204618	14.467732	−2.852729
3	3	0.2006733920	−0.3236346472	−0.1229612552	−17.1383136	14.370847	−2.767466
4	0	0.1868910692	−0.3040263301	−0.1171352609	−16.0656393	13.436612	−2.629027
4	1	0.1860769921	−0.3033681529	−0.1172911608	−16.0069419	13.405229	−2.601713
4	2	0.1844622285	−0.3020571608	−0.1175949323	−15.8904488	13.342719	−2.547730
4	3	0.1820729839	−0.3001039320	−0.1180309481	−15.7179254	13.249584	−2.468342
5	0	0.1688073814	−0.2809661862	−0.1121588048	−14.6849627	12.337882	−2.347080
5	1	0.1680388585	−0.2803321264	−0.1122932679	−14.6293180	12.307665	−2.321653
5	2	0.1665145304	−0.2790690750	−0.1125545447	−14.5188849	12.247471	−2.271414
5	3	0.1642592808	−0.2771870303	−0.1129277495	−14.3553394	12.157776	−2.197563
6	0	0.1514611075	−0.2584707157	−0.1070096082	−13.3576445	11.266479	−2.091165
6	1	0.1507357865	−0.2578588504	−0.1071230638	−13.3048623	11.237338	−2.067524
6	2	0.1492972356	−0.2566399215	−0.1073426858	−13.2001117	11.179284	−2.020828
6	3	0.1471691082	−0.2548234014	−0.1076542932	−13.0449851	11.092767	−1.952218
7	0	0.1348035840	−0.2364911722	−0.1016875882	−12.0790044	10.220388	−1.858616
7	1	0.1341196040	−0.2358998902	−0.1017802862	−12.0289237	10.192251	−1.836673
7	2	0.1327631526	−0.2347218877	−0.1019587352	−11.9295364	10.136193	−1.793344
7	3	0.1307567414	−0.2329661643	−0.1022094228	−11.7823569	10.052642	−1.729715
8	0	0.1188044132	−0.2149935282	−0.0961891150	−10.8454612	9.198411	−1.647050
8	1	0.1181604223	−0.2144215496	−0.0962611273	−10.7979508	9.171224	−1.626727
8	2	0.1168834104	−0.2132819402	−0.0963985298	−10.7036669	9.117056	−1.586611
8	3	0.1149948348	−0.2115832778	−0.0965884430	−10.5640513	9.036315	−1.527737
9	0	0.1034527565	−0.1939599604	−0.0905072039	−9.6545963	8.200272	−1.454324
9	1	0.1028479428	−0.1934063652	−0.0905584224	−9.6095559	8.174002	−1.435554
9	2	0.1016487908	−0.1923033347	−0.0906545439	−9.5201774	8.121658	−1.398519
9	3	0.0998757911	−0.1906590766	−0.0907832855	−9.3878351	8.043633	−1.344202

表 X。公式（ ）的电子–质子耦合 $A_{ep} = \bar{A}_{ep} + A_{ep}^{(6)} + A_{ep}^{(7)}$ 42 $A_{ep}^{(6)}$ $A_{ep}^{(7)}$ $\bar{A}_{ep}$ = 及其三个 $\langle \pi\delta^{(3)}\ r_{ep}\ \rangle_{vL}$ $1+m/m_p\ ^3\ A_p^{\rm exp}$ $\langle \pi\delta^{(3)}\ r_{ep}\ \rangle_{vL}$ 部分（单位：赫兹）：、和（） （），其中第一数据列的非绝热（三体）期望值（）在此使用表 VI 中的 CODATA 2022 质量比重新计算。 $A_{ep}^{(6)}$的数值不确定度为 $\sim 5\cdot10^{-5}$ 赫兹， $A_{ep}^{(7)}$的数值不确定度为 $\sim 2\cdot10^{-4}$ 赫兹，而 $\bar{A}_{ep}$ 的数值不确定度为 ~ 0.01 赫兹（ $\langle\pi\delta^{(3)}\rangle_{vL}$ 的 12 位数字和实验值）。 A_{ep} 的总不确定度（见表 I）主要由公式（42）中未知的高阶项决定。

v	L	$\langle\pi\delta^{(3)}(r_{ep})\rangle_{vL}$	$\bar{A}_{ep}$ (赫兹)	$A_{ep}^{(6)}$ (赫兹)	$A_{ep}^{(7)}$ (赫兹)	A_{ep} (赫兹)
0	0	0.650443509501	925404029.05	−7672.27671	−538.3160	925395818.46
0	1	0.649862629319	924577594.70	−7686.45651	−533.5476	924569374.70
0	2	0.648707155951	922933670.68	−7714.26241	−524.1148	922925432.30
0	3	0.646989479822	920489885.19	−7754.61488	−510.2210	920481620.35
1	0	0.635509211376	904156588.72	−7433.68694	−482.9266	904148672.11
1	1	0.634960524247	903375956.32	−7446.44039	−478.4803	903368031.40
1	2	0.633869164175	901823248.06	−7471.42011	−469.6865	901815306.96
1	3	0.632246981701	899515324.05	−7507.59870	−456.7387	899507359.71
2	0	0.621551029546	884297896.13	−7182.89651	−432.8822	884290280.35
2	1	0.621033039067	883560936.70	−7194.29446	−428.7362	883553313.67
2	2	0.620002813886	882095206.75	−7216.58828	−420.5382	882087569.63
2	3	0.618471693396	879916839.15	−7248.79990	−408.4721	879909181.88
3	0	0.608513974390	865749716.02	−6920.92228	−387.6121	865742407.48
3	1	0.608025345054	865054529.50	−6931.02263	−383.7470	865047214.73
3	2	0.607053597129	863671996.77	−6950.74503	−376.1065	863664669.92
3	3	0.605609585591	861617561.48	−6979.15816	−364.8653	861610217.46
4	0	0.596348750375	848441914.26	−6648.48054	−346.6134	848434919.16
4	1	0.595888295787	847786812.74	−6657.32926	−343.0122	847779812.40
4	2	0.594972664819	846484119.16	−6674.57103	−335.8951	846477108.69
4	3	0.593612252966	844548623.46	−6699.31885	−325.4284	844541598.72
5	0	0.585011187222	832311648.57	−6366.02186	−309.4412	832304973.11
5	1	0.584577859909	831695141.78	−6373.65385	−306.0888	831688462.04
5	2	0.583716262653	830469323.46	−6388.48366	−299.4652	830462635.51
5	3	0.582436354837	828648363.09	−6409.66639	−289.7287	828641663.70
6	0	0.574461716426	817302623.75	−6073.75859	−275.7011	817296274.29
6	1	0.574054598849	816723406.28	−6080.19822	−272.5843	816717053.50
6	2	0.573245211232	815571868.06	−6092.66375	−266.4278	815565508.97
6	3	0.572043098825	813861589.38	−6110.35027	−257.3822	813855221.65
7	0	0.564664866368	803364373.34	−5771.68605	−245.0417	803358356.61
7	1	0.564283162614	802821312.82	−5776.94749	−242.1486	802815293.72
7	2	0.563524403186	801741804.72	−5787.07608	−236.4361	801735781.21
7	3	0.562397739942	800138869.67	−5801.30486	−228.0472	800132840.31
8	0	0.555588737742	790451513.30	−5459.59820	−217.1486	790445836.56
8	1	0.555231765090	789943638.41	−5463.68555	−214.4692	789937960.25
8	2	0.554522278195	788934231.71	−5471.48437	−209.1803	788928551.05
8	3	0.553469055070	787435781.95	−5482.26365	−201.4182	787430098.27
9	0	0.547204397912	778522880.38	−5137.09859	−191.7394	778517551.55
9	1	0.546871576857	778049366.63	−5140.00571	−189.2648	778044037.36
9	2	0.546210212619	777108425.38	−5145.46146	−184.3821	777103095.54
9	3	0.545228727647	775712039.48	−5152.76871	−177.2209	775706709.49

表 XI. 公式（ ）中的电子–氘核耦合

$$A_{ed} \;=\; \bar{A}_{ed} + A_{ed}^{(6)} + A_{ed}^{(7)} \qquad (42)$$

$A_{ed}^{(6)}$ $A_{ed}^{(7)}$ $\bar{A}_{ed}$ = 及其三个部分（单位：赫兹）：、$\langle\pi\delta^{(3)}\; r_{ed}\;\rangle_{vL}$ $1{+}m/m_d\;^3A_d^{\rm exp}$ $\langle\pi\delta^{(3)}\; r_{ed}\;\rangle_{vL}$ 和（） （），其中第一数据列的非绝热（三体）期望值（）在此使用表 VI 中 CODATA 2022 的质量比重新计算。$A_{ed}^{(6)}$ 的数值不确定度为 $\sim 10^{-5}$ 赫兹，$A_{ed}^{(7)}$ 的数值不确定度为 $\sim 3\cdot10^{-5}$ 赫兹，$\bar{A}_{ed}$ 的数值不确定度为 ~ 0.01 赫兹（$\langle\pi\delta^{(3)}\rangle_{vL}$ 的 12 位数字和实验值）。A_{ed} 的总不确定度（见表 I）主要由公式（42）中未知的高阶项决定。

v	L	$\langle\pi\delta^{(3)}(r_{ed})\rangle_{vL}$	$\bar{A}_{ed}$ (赫兹)	$A_{ed}^{(6)}$ (赫兹)	$A_{ed}^{(7)}$ (赫兹)	A_{ed} (赫兹)
0	0	0.651403398955	142289087.29	−1177.74131	−82.6348	142287826.92
0	1	0.650822518150	142162202.78	−1179.91800	−81.9028	142160940.96
0	2	0.649667048722	141909808.20	−1184.18637	−80.4548	141908543.56
0	3	0.647949391364	141534612.28	−1190.38072	−78.3220	141533343.58
1	0	0.636490374341	139031565.66	−1141.11632	−74.1322	139030350.42
1	1	0.635941784883	138911734.71	−1143.07406	−73.4496	138910518.18
1	2	0.634850625540	138673387.67	−1146.90860	−72.0998	138672168.67
1	3	0.633228757533	138319115.47	−1152.46223	−70.1122	138317892.89
2	0	0.622559347762	135988546.45	−1102.61846	−66.4501	135987377.38
2	1	0.622041569564	135875445.74	−1104.36812	−65.8136	135874275.56
2	2	0.621011774696	135650502.84	−1107.79036	−64.5552	135649330.49
2	3	0.619481313982	135316197.16	−1112.73504	−62.7030	135315021.72
3	0	0.609556441086	133148260.81	−1062.40382	−59.5008	133147138.90
3	1	0.609068160321	133041603.36	−1063.95428	−58.9075	133040480.50
3	2	0.608097115890	132829493.59	−1066.98179	−57.7346	132828368.87
3	3	0.606654175408	132514305.36	−1071.34338	−56.0090	132513178.01
4	0	0.597433818898	130500259.82	−1020.58235	−53.2073	130499186.03
4	1	0.596973878228	130399792.83	−1021.94068	−52.6545	130398718.23
4	2	0.596059282375	130200013.38	−1024.58740	−51.5619	130198937.23
4	3	0.594700441367	129903195.39	−1028.38634	−49.9553	129902117.05
5	0	0.586149251644	128035319.08	−977.22322	−47.5011	128034294.35
5	1	0.585716642996	127940822.35	−978.39477	−46.9865	127939796.97
5	2	0.584856491769	127752935.50	−980.67124	−45.9697	127751908.86
5	3	0.583578774760	127473837.80	−983.92292	−44.4751	127472809.41
6	0	0.575665787676	125745367.07	−932.35902	−42.3218	125744392.39
6	1	0.575259647743	125656652.03	−933.34754	−41.8433	125655676.84
6	2	0.574452226273	125480283.19	−935.26108	−40.8983	125479307.03
6	3	0.573253090307	125218350.32	−937.97607	−39.5097	125217372.83
7	0	0.565951544832	123623439.63	−885.98904	−37.6154	123622516.03
7	1	0.565571153722	123540349.02	−886.79671	−37.1713	123539425.06
7	2	0.564815033739	123375186.20	−888.35151	−36.2944	123374261.56
7	3	0.563692365217	123129956.47	−890.53571	−35.0066	123129030.93
8	0	0.556979647512	121663666.19	−838.08165	−33.3336	121662794.77
8	1	0.556624431394	121586074.67	−838.70908	−32.9223	121585203.04
8	2	0.555918476824	121431869.72	−839.90625	−32.1105	121430997.70
8	3	0.554870600663	121202977.23	−841.56094	−30.9189	121202104.75
9	0	0.548728361954	119861299.34	−788.57599	−29.4332	119860481.33
9	1	0.548397901339	119789115.29	−789.02225	−29.0533	119788297.21
9	2	0.547741285305	119645687.58	−789.85975	−28.3038	119644869.41
9	3	0.546766991555	119432868.04	−790.98145	−27.2045	119432049.86