用于对称性破缺搜索的线性多原子分子基频弯曲振动表征

Arian Jadbabaie,[1], * Yuiki Takahashi,[1], * Nickolas H. Pilgram,[2], †Chandler J. Conn,[1] Yi Zeng,[1] Chi Zhang,[1] 和 Nicholas R. Hutzler[1]1 *California Institute of Technology, Division of Physics, Mathematics, and Astronomy. Pasadena, CA 91125*2 *California Institute of Technology, Division of Engineering and Applied Science. Pasadena, CA 91125*（日期：2023年1月11日）

arXiv:2301.04124v1 [physics.atom-ph] 10 Jan 2023

多原子分子已被确认为探测标准模型之外（BSM）电荷宇称破坏和宇称破坏物理的灵敏探针。例如，许多线性三原子分子既可用激光冷却，在电子基态 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010)$中也具有由弯曲振动产生的宇称双重态；这两项特性都能极大助力 BSM 搜索。理解 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010)$态是利用线性多原子分子进行精密测量的重要前提。在此，我们通过对名义上禁戒的 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$跃迁（588 nm）进行高分辨率光学光谱测量，表征 ^{174}YbOH 的基频弯曲振动。我们指认了从 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010)$态最低转动能级出发的39条跃迁，并利用有效哈密顿量和最佳拟合参数准确地模拟了该态的结构。此外，我们对 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010)$态进行了斯塔克和塞曼光谱测量，并将分子系偶极矩拟合为 $D_{\mathrm{mol}} = 2.16(1)$ D，将有效电子 g-因子拟合为 $g_S = 2.07(2)$。此外，我们采用经验模型，将观测到的异常谱线强度归因于激发态 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$中自旋轨道和振电子微扰所产生的干涉。我们的工作是搜寻 YbOH 及其他线性多原子分子中 BSM 物理的重要一步。

I. 引言

多原子分子处于量子复杂性高级控制的前沿。它们额外的转动-振动自由度使人们能够在很大程度上控制和调节分子结构及其相互作用，应用范围广泛。近年来，分子激光冷却取得了快速进展 [1–3] ，其中包括多原子分子 CaOH [4, 5], $CaOCH_3$ [6], SrOH [7, 8], 和 YbOH [9]。最近，CaOH 已被光学俘获并激光冷却至超冷温度 [10, 11]。对多原子分子的量子控制将有助于新一代超越标准模型的新物理搜索 [12–15], ，并推动量子计算、模拟和化学领域的发展 [16–19]。

目前，对双原子 ThO 和 HfF^+ 的测量将破坏电荷宇称（CP）的新物理约束在 TeV 能标 [20, 21]。这些实验显著受益于宇称倍分裂，即相反宇称的近简并能级的出现。具有宇称双重态的分子只需施加适度的电场，便可在实验室坐标系中轻易取向。此外，这些分子在极化后具有取向和反取向两种状态。这些状态称为内部共磁力计，可在不改变外部实验室场的情况下反转 CP 破坏相互作用 [22]。这种对分子取向的控制能力，对于 CP 破坏搜索中稳健地抑制系统误差极为有利。在双原子分子中，宇称双重态需要轨道角动量，而这与实现高效激光冷却的电子结构要求相冲突，尤其是对那些对新物理具有更高灵敏度的重分子而言 [12, 15]。

多原子分子既具有普遍存在的宇称双重态，也可实现激光冷却，因此能够通过多个数量级显著改善对新 CP 破坏物理的限制 [12]。目前已有多项 CP

---

* 这些作者贡献相同。

† 现工作单位：美国国家标准与技术研究院物理测量实验室，马里兰州盖瑟斯堡，邮编 20899

破坏搜索正在使用可激光冷却双原子分子开展，例如 BaF [23], 、YbF [24, 25], 、TlF [26], 和 RaF [27, 28]。由于其基态中没有宇称双重态，这些分子需要很强的电场（>10 kV/cm）才能实现显著极化。相比之下，具有宇称双重态的分子在弱得多的电场中也能实现类似的极化，而分子取向的多样性则为态调控提供了更丰富的可能性。在多原子分子中，宇称双重态源于绕核间轴的旋转，并且独立于用于激光冷却的电子结构 [1, 2, 12]。多原子分子中的宇称双重态包括：对称分子旋转中的 K 双重态、非对称分子旋转中的不对称双重态，以及线性多原子分子弯曲振动模式中的 ℓ 双重态。

处于二重简并弯曲振动模式的氢氧化镱分子已被确认为探测 CP 破坏物理的灵敏探针 [12]。以镱为中心、贯穿原子实的价电子既能提高对新物理的灵敏度，也能实现光学循环；通过西西弗斯冷却，研究人员已将 YbOH分子束的横向温度降至 <600 μK [9]。与此同时，振动弯曲运动产生 ℓ 型宇称双重态，使得在适度外场中能够进行极化控制和内部共磁测量。此外，镱的多种稳定同位素为在标准模型的强子和轻子扇区开展 CP破坏搜索提供了机会 [12, 29–35]。最后，其他利用线性三原子分子弯曲运动的实验也值得进一步研究这些态，包括使用 SrOH [36] 和 RaOH [12, 37], 开展的 CP破坏搜索，以及使用线性三原子分子开展的宇称破坏搜索 [38], ；此前尚无研究对其所有分子性质进行过完整考察。

本文介绍了对 ^{174}YbOH 电子基态基频弯曲振动进行的高分辨率光学光谱学研究。我们通过在低温缓冲气体分子束（冷缓冲气体束，CBGB）中激发一个转动-振动禁戒电子跃迁，获得了光谱。通过分析无场、斯塔克和塞曼光谱，我们对弯曲分子的转动结构进行建模，表征能级的电场和磁场调控，并提取分子坐标系偶极矩。研究结果展现了对多原子分子的高度操控能力，这将有助于未来的对称性破缺搜索。

本文结构如下。首先，我们在第 I A 节简要概述整体分子结构。方法见第 II 节，其中第 II A 节介绍实验装置，第 II B 节介绍用于描述分子态的有效哈密顿量。第 III 节介绍实验结果与分析。第 III A 节讨论无场光谱和最优态参数，第 III C 节介绍我们对禁戒跃迁异常谱线强度的模型，第 III B 节介绍斯塔克和塞曼光谱及其分析。最后，我们在第 IV 节总结。

A. 分子结构

本节简要回顾线性多原子分子的结构，包括具有弯曲振动的态。我们分别用 X 和 A标记基态和激发态电子态。线性多原子分子的电子态用项符号 $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}(v_1\, v_2^l\, v_3)$标记，其中 $\Lambda = \vec{L}\cdot\hat{n}$ 是电子轨道角动量 L 在核间轴 $\hat{n}$上的投影， $\Sigma = S\cdot\hat{n}$ 是电子自旋 S的投影，$\vec{\Omega} = \Lambda + \Sigma = J\cdot\hat{n}$ 是自旋角动量和转动角动量 J在核间轴上的总投影，而 v_i 表示分子三个振动模式中的量子数。对于 $\Lambda = 0$ 态，额外的 $+/-$ 下标用于表示电子组态的宇称，有时会省略 Ω 下标。在 YbOH [12], 中， v_1模式是 Yb-O 伸缩振动， v_3 模式是 O-H 伸缩振动；由于镱的质量，二重简并的 v_2^{ℓ} 模式可视为 H 原子相对于 Yb-O 轴 [39]的弯曲振动。额外的 ℓ标记表示投影在核间轴上的振动角动量 G 的量子数，即 $\ell = G\cdot\hat{n}$。 $\pm\ell$态的简并会被高阶微扰解除，从而产生宇称双重态 [40, 41]。

上述电子标记方案将振动自由度分开处理。然而，对于具有非零 ℓ 和 Λ 的态，电子与弯曲振动之间的相互作用（称为伦纳-泰勒耦合） [42, 43],$\vec{\ }$ $\vec{\ }$ $\vec{\ }$会导致不同 $K = \Lambda+\ell = N\cdot\hat{n}$ 态之间出现转振分裂。这里 $N = J-S$ 是电子和原子核的转振角动量，不包括自旋。请注意， N 可以来自多个来源：端对端分子转动 R、电子轨道角动量 L 以及振动角动量

G。当伦纳-泰勒耦合和自旋-轨道耦合同时存在时，K 和 Ω 均不再是严格守恒量，$\vec{}$本征态则具有确定的投影量子数 $P = J \cdot \hat{}n = \Lambda + \ell + \Sigma$。需要指出的是，总角动量不能小于投影角动量。例如，在具有确定 N 和 K 的态中，我们总有 $N \geq |K|$；与本文相关的一个结果是，$\ell = 1$ 弯曲振动模式的最低转动能级具有 $N = 1$。

我们将讨论范围限定在具有 $v_1 = v_3 = 0$ 和 $v_2 \in \{1, 0\}$的态，从而可以将振电子项符号写作 $^{2S+1}K_P$。请注意，在项符号中，Λ 和 K 均记作 $\Sigma, \Pi, \Delta, \ldots$，分别表示 0、1、2、…，这与原子中的 $S, P, D, \ldots$ 记法类似。这可能会造成混淆；例如，电子基态中的 (010) 振动态是 $^2\Sigma^+$ 电子态，但却是 $^2\Pi$ 振电子态。若未标注 ($v_1\, v_2\, v_3$)，则指振电子项，除非另有说明。

在本研究中，我们研究 $\tilde{X}^2\Sigma^+_{1/2}(01^10) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$带的 ^{174}YbOH。根据偶极近似的要求 $\Delta\ell = 0$，该跃迁名义上是禁阻的；正如我们稍后将讨论的，它通过激发态中的强度借用而发生。我们将忽略另一个自旋-轨道流形 $\tilde{A}^2\Pi_{3/2}(000)$，它位于 $\sim$40THz above$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$。YbOH 中较强的自旋-轨道耦合意味着 Ω 是一个近似良好的量子数，即使在$\tilde{}$弯曲态中也是如此。为简便起见，我们将基态标签简写为 $X(010)$，将激发态标签简写为$\tilde{}A(000)$。

在 ^{174}YbOH 中，^{174}Yb 原子核没有核自旋，而远处氢原子核自旋 I 产生的超精细结构在光学上无法分辨 [44]，仅会导致基态展宽。因此，本研究忽略 I，并用定义良好的总角动量 J 标记态。

基态量子数用双撇号表示，例如 N''；激发态则用单撇号表示，$\tilde{}$例如 J'。转动谱线的记号采用与参考文献 [45] 类似的形式。鉴于 $X(010)$ 和 $\tilde{A}(000)$ 中均存在宇称倍分裂，我们添加一个额外标记来表示基态的宇称。跃迁记作 $^{\Delta N}\Delta J^{\mathcal{P}''}_{F_i',\ F_i''}(N'')$。其中，$F_i' = 1$表示激发态，$F_i'' = 1,\ 2$ 表示具有 $J'' = N'' \pm S$ 的基态，而 $\mathcal{P}'' = \pm$表示基态宇称。

II. 方法

A. 实验：装置和信号

低温缓冲气体分子束（CBGB）装置（图 1a）与我们先前工作中的装置类似 [46, 47]。简而言之，缓冲气体池由一个铜块构成，内部有一个长 7.5 cm、直径 12.7 mm 的圆柱形孔，侧面设有用于光学通道的窗口。缓冲气体池由辐射屏蔽罩包围，并由脉管制冷机冷却至 $\sim$4 K。氦缓冲气体通过一根 3.2 mm 的进气管从缓冲气体池后部通入，并经过池内下游 3.2 mm 处的扩散器。典型流量为 $3 - 6$ 标准立方厘米每分钟（SCCM）。缓冲气体通过池前端直径 5 mm 的孔径流出。4 K 辐射屏蔽罩内表面的活性炭翅片可有效低温泵抽氦缓冲气体。

YbOH分子通过激光烧蚀由镱粉和Yb(OH)$_3$ 粉末按1:1化学计量混合物制成的压制粉末靶产生（见补充材料）。激光烧蚀使用Nd:YAG激光器进行，波长为532纳米，脉冲宽度为 $\sim$10 ns，脉冲能量为 $25-40$ mJ，重复频率为 $\sim$9 Hz。烧蚀激光由一枚300或400 mm的透镜聚焦，该透镜放置在距离靶约一个焦距处。烧蚀产生的热分子随后通过与 $\sim$4 K氦缓冲气体原子发生碰撞而热化 [48]。通过将镱原子激发至激发 $^3P_1$ 态 [46]，我们进一步将YbOH产率提高了约一个数量级。具体而言，我们将 $\sim$300 mW的556纳米光送入池中，以共振驱动 ^{174}镱的 $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ 跃迁。这一技术显著增加了$\tilde{}$激发振动态中的YbOH数量，包括 $X(010)$态；该态的布居数增加了 $\sim$10倍。

烧蚀后几毫秒，氦气流通过孔径将分子从池中带出。使用与 {v1}(0) 线共振的 577 nm 吸收探测光，监测池内以及池孔外的分子密度；

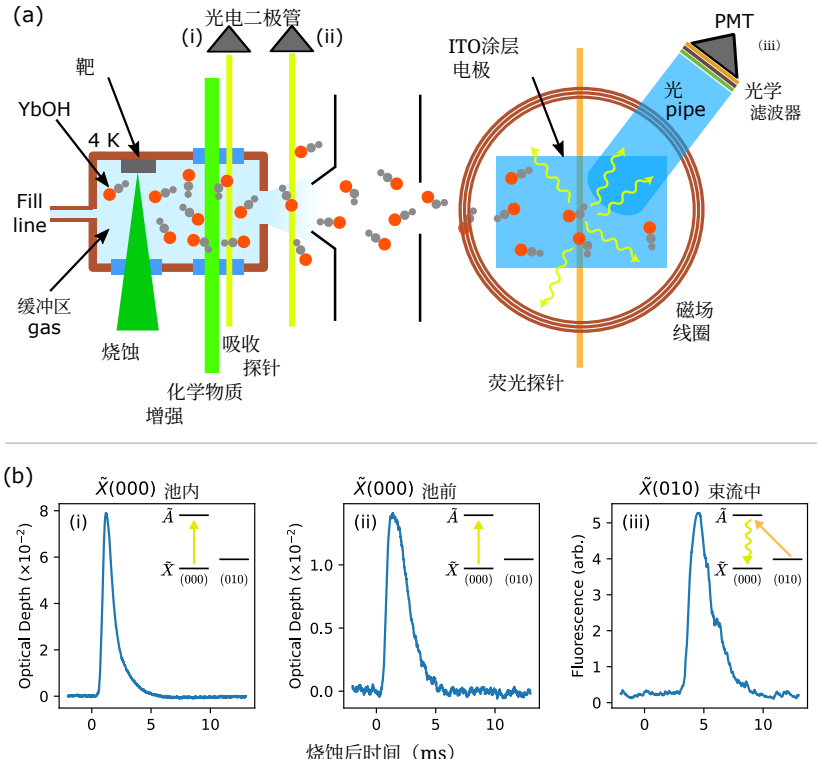

图 1. (a) 实验示意图。通过激光烧蚀（深绿色三角形）固体压制靶，在 4 K 低温缓冲气体池（棕色方框）中产生氢氧化镱分子。分子通过与持续流入池中的氦缓冲气体碰撞而热化。利用与 $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ 镱原子跃迁共振的激光（浅绿色线）激发镱原子，可增强氢氧化镱的化学生成。部分分子产生于 $\tilde{X}$(010)弯曲振动模式。分子被氦气流裹挟并从池中导出。我们通过吸收光谱（黄色线）测量$\tilde{X}$(000)态的分子数密度，测量位置分别为池内 (i) 和池前 (ii)。分子束在进入具有电场和磁场的探测区之前，先经过撇取器和准直器的准直。我们利用真空腔外的线圈施加磁场，并利用真空腔内的 ITO镀膜玻璃电极施加电场。在场区中心，处于 $\tilde{X}$(010)态的分子被激光（橙色线）激发，其荧光经光导管收集并传输至光电倍增管 (iii)。(b) 冷缓冲气体束中的样本信号。(i) 在池内测得氢氧化镱 $\tilde{X}$(000) $\rightarrow$ $\tilde{A}$(000)的 $^RR_{11}$(0)谱线吸收。峰值光学深度对应的 $\tilde{X}$(000),$N = 0$ 态分子密度为 $\sim 5\times10^9$ cm^{-3} 。(ii) 在池前测得同一 $^RR_{11}$(0)谱线的吸收。峰值光学深度对应的分子密度为 $\sim 2\times10^9$ cm^{-3}。(iii) 在强 $\tilde{X}$(010) $\rightarrow$ $\tilde{A}$(000)谱线上激发弯曲振动模式后测得的荧光。积分信号对应于在光电倍增管上探测到的 $\sim$8300 个光子。

该谱线对应于在 17325.0365 cm^{-1} [45] 处的 $\tilde{X}$(000) $\rightarrow$ $\tilde{A}$(000) 跃迁。提取出的分子束在转动和平动方面均为冷态，但可能含有大量振动激发态分子，这是缓冲气体碰撞导致振动热化效率低下的结果 [49]。这带来了显著优势：因此，我们能获得从池中逸出的处于激发弯曲振动模式的 $\sim 10^9$ 分子。分子束经准直后，依次通过一个直径为 6.4 mm、位于池孔下游 4.8 cm 处的撇取器，一个直径为 9.5 mm、位于池孔下游 11.4 cm 处的孔，以及一个直径为 5 mm、位于池孔下游 23.7 cm 处的孔。分子束以 $150 - 200$ m/s 的速度飞向激光诱导荧光（LIF）测量区域，该区域位于池下游 $\sim$60 cm 处。该区域由多个涡轮分子泵抽气，通入氦气时的典型压力为 $1 - 5\times10^{-7}$ Torr。

在 YbOH 中，$\tilde{A}$(000) $\rightarrow$ $\tilde{X}$(010) 跃迁的振动分支比为 $r_{010} = 0.054(4)\%$ [50]，且 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态的寿命为 $\tau = 20(2)$ ns [51]。激发态布居主要衰变至振动基态 $\tilde{X}$(000)，分支比为 $r_{000} = 89.44\%$。因此，在我们的实验中，分子经光学泵浦离开弯曲振动模式并大多进入基态后，荧光信号大约散射一个光子便会饱和。对于一束直径为 $\sim$1 mm、与速度为 $\sim$200 m/s 的分子束相交的高斯激光束，我们

可以估算单光子散射所需的饱和参数为 $s \approx 1 \times 10^{-2}$。根据分支比为 r 的跃迁的饱和强度定义 $I_s = \pi hc/(\lambda^3 \tau r)$ [52], ，我们计算出光学泵浦禁戒跃迁 $\tilde{X}(010) \rightarrow \tilde{A}(000)$ 所需的强度为$I \approx 280$ mW/cm^2 。对于直径为 1 mm 的高斯激光束，这需要 $\gtrsim 2$ mW 的光功率。尽管在此分析中我们忽略了转动分支及其他实验缺陷，但我们发现，在这类禁戒谱线上产生荧光所需的功率是可行的。

˜在下游的激光诱导荧光区域，处于 X(010)弯曲振动模式的分子被 588 纳米激光器激发，该激光器与 ˜ ˜名义上禁戒的 $X(010) \rightarrow A(000)$跃迁共振。激光束直径为 $\sim$1 mm，功率为 $\sim$40 mW，垂直于分子束射入（见图 1a），并穿过布儒斯特角窗口。分子衰变至 $X(000)$态时产生的˜577 nm 荧光，由直径为 19.4 mm 的熔融石英光导管收集。光导管对面放置一面直径为 25.4 mm、焦距为 19 mm 的回射凹面镜，以提高收集效率。我们在光导管出口处使用干涉滤光片和有色玻璃滤光片组合，滤除 588 nm 散射背景光，从而获得 >10的信噪比。荧光信号入射到光电倍增管（PMT）模块（滨松 H13543-300），产生的光电流经10^{-8} A/V 跨阻放大器放大，该放大器带有 1.5 kHz 低通滤波器。

为获得无场光谱，我们扫描 588 nm 探测激光，并使用波长计（HighFinesse WS7-30）记录其频率。该波长计的绝对精度为 30 兆赫，测量分辨率为 1 兆赫。为提高绝对精度，我们利用探测光同步记录亚多普勒 I_2 spectrum，并通过振幅调制饱和吸收光谱学 [53]获得该光谱。利用 I_2 spectrum 校准激光频率后，绝对频率精度的误差标准差为 2.35 兆赫。

图 1b 显示了单次实验中获得的典型吸收信号和激光诱导荧光信号。由于烧蚀产额波动，激光诱导荧光信号的强度通常会随每次实验而变化。为构建无场光谱，我们以每次约 1–2 兆赫的步进扫描激光，每 4 次实验对激光诱导荧光信号取平均，在分子脉冲持续时间内积分，并将数据绘制为经校准的探测频率的函数。观测到的峰可由洛伦兹函数很好地拟合，拟合误差为 < 3 兆赫。对于斯塔克光谱和塞曼光谱，我们以 3 兆赫为步进扫描激光，并在每个步进处对 10 次实验的激光诱导荧光信号取平均。

进行斯塔克光谱测量时，我们使用两块覆有氧化铟锡（ITO）的玻璃板，两板间隔 4.99(3) mm，在激光诱导荧光区域施加最高 265 V/cm 的电场。分子束进入电场区域前，先通过一块接地铝板上的 3 mm 孔径进一步准直。随后，穿过 ITO 玻璃板的分子受到 588 纳米激光器激发（见图 1a）。荧光透过玻璃板收集，所用装置如前所述。进行塞曼光谱测量时，我们在真空腔外使用两对线圈产生 $0-70$ Gauss 的磁场（见图 1a）。两对线圈的直径均为 21.4 cm，每对各有 500 匝，并分别对称地布置在激光诱导荧光区域两侧，距分子的位置分别为 7.5(1) cm 和 11.3(1) cm。

B. 理论：有效哈密顿量

˜基态和激发态采用有效哈密顿量方法建模 [54]。 $A(000)$ 态可由 Hund (a) 情形哈密顿量很好地描述，其参数取自此前对超音速 YbOH分子束进行的光学研究 [45]。有效哈密顿量的完整细节见补充材料。在激发态中，强自旋轨道相互作用意味着 N 不是一个良定义的量子数。相反，分子坐标系投影量子数 Λ、 Σ 和 Ω 在 Hund (a) 情形下是良定义的。自旋轨道和转动微扰的交叉项产生了 Λ-倍增相互作用，该相互作用会混合投影量子数。由此得到的˜ Hund (a) 情形 A 本征态是具有确定宇称$\mathcal{P}$的投影态的对称和反对称叠加:

$$|\Lambda; S, \Sigma; J, \Omega, M, \mathcal{P} = \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Lambda; S, \Sigma; J, \Omega, M\rangle \pm (-1)^{p_\alpha}|-\Lambda; S, -\Sigma; J, -\Omega, M\rangle). \quad (1)$$

相位因子 $p_a = J-S-\ell$ 与宇称算符的作用约定有关， $\mathcal{P}|\Lambda;\ S,\ \Sigma;\ J,\ \Omega\ M\rangle = (-1)^{p_a}|-\Lambda;\ S,\ -\Sigma;\ J,\ -\Omega\ M\rangle$。参考文献 [43, 55] 采用了这一相位约定（详情见补充材料）。

我们采用描述 $^2\Pi$ 振电子态的洪德情形（b）有效哈密顿量，对基态 $\tilde{X}$(010)进行建模。这种方法已能准确描述其他金属氢氧化物分子的振动弯曲模式，例如光学 [39] 和毫米波 [56] 研究中的 CaOH 和 SrOH。由于不存在一级自旋轨道相互作用，电子自旋 S 基本上独立于核间轴，因此 Σ 和 P均未定义。洪德情形（b）是自然的基底，其中 N 及其投影 ℓ 是良好量子数。随后，自旋-转动相互作用将 N 与 S 耦合，形成定义明确的 J。高阶微扰会产生ℓ-双重分裂相互作用，而具有确定宇称的 X 本征态可写为：

$$|\ell; N, S, J, M, \mathcal{P} = \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\ell; N, S, J, M\rangle \pm (-1)^{p_b}|-\ell; N, S, J, M\rangle). \tag{2}$$

洪德情形（b）中的相位因子定义为 $p_b = (-1)^{N-\ell}$。额外的 $\ell = 1$ 因子意味着宇称算符对单激发弯曲模式的作用类似于 Σ^- 电子态。尽管这种相位约定具有物理依据（见补充材料），且已在文献 [43, 55, 57–59], 中使用，但它并非普遍采用。宇称相位与 ℓ-双重分裂哈密顿量的符号共同决定最低能态具有正宇称还是负宇称。

˜我们采用以下有效哈密顿量描述 X(010)态：

$$H_{\tilde{X}(010)} = B(\vec{N}^2 - \ell^2) + \gamma(\vec{N}\cdot\vec{S} - N_z S_z) + \gamma_G N_z S_z + \frac{p_G}{2}\left(N_+ S_+ e^{-i2\phi} + N_- S_- e^{i2\phi}\right) - \frac{q_G}{2}\left(N_+^2 e^{-i2\phi} + N_-^2 e^{i2\phi}\right). \tag{3}$$

这一形式最早在文献 [60] 中推导，并在文献 [57, 58, 61]中作了详细介绍。这里，角动量的所有下标（z, $\pm$）均表示分子坐标系量。弯曲核构型的方位角记为 ϕ。第一项给出对称陀螺的转动能。接下来的两项描述自旋-转动相互作用，使 N 和 S 耦合形成 J。最后两项描述由振动角动量 G的非对角项引起的 ℓ型宇称倍分裂，并导致相反宇称态发生劈裂。

对于自旋-转动相互作用，我们对通常的表达式 $\gamma N\cdot S$进行了修改，减去 $\gamma N_z S_z$ 以考虑弯曲运动。这一修改对于准确描述低-N 光谱至关重要（见补充材料）。其他微扰可能会使这一轴向自旋-转动项重新进入哈密顿量，在文献中分别用系数 γ' [60] 或 γ_G [57, 61]表示。 γ_G 的一阶贡献源于磁偶极相互作用 [62] ，对于YbOH中的以Yb为中心的电子而言可以忽略不计。在更高阶，振电子耦合与自旋-轨道相互作用的组合可通过混合具有 Π 电子特征的态，对 γ_G 产生贡献；这一现象已在NCO [63], 、CCH [64], 和FeCO [65]中观察到。

在式 3 中， q_G 宇称双重态分裂项是弯曲分子处于 $^2\Sigma$ 电子态时的标准项。该项源于二阶科里奥利效应，类似于 q Λ倍分裂中的项。 p_G 项也类似于 Λ倍分裂，等效于宇称依赖的自旋-转动相互作用。由于在 Σ 电子态中自旋与核间轴的耦合较弱，该项很小，仅在金属氢氧化物 [56, 66], ZnCN [67], 和 CrCN [68]的亚毫米波光谱学研究中被观测到。与 γ_G类似，该项还会因与其他电子 Π 态发生振电混合而产生高阶贡献。用球谐函数表示法 [54], ，在分子坐标系中， ℓ型倍分裂项可写为 $\sum_{q=\pm1} e^{-2iq\phi}\left(p_G T^2_{2q}(N,\ S) - q_G T^2_{2q}(N,\ N)\right)$。

我们采用 Brown [59, 61], 概述的 ℓ 型倍增哈密顿量的符号约定，其中 ℓ 型倍增哈密顿量与用于 Λ 倍增的哈密顿量相同。然而， ℓ 的矩阵元所涉及的相位与 Λ 不同。由于我们的宇称相位中含有 $(-1)^{\ell}$ 因子，因此矩阵元为 $\langle \ell = \pm1|e^{\pm2i\phi}|\ell' = \mp1\rangle = 1$，这与 Λ 倍增的方位角矩阵元不同。有效哈密顿量所用的矩阵元、完整细节及约定均见补充材料。

我们首先分别对基态˜ ˜和激发态的有效哈密顿量进行对角化，以构建预测光谱。哈密顿量基底截断于 $N'' = 6$ ，适用于 X(010)态；截断于 $J' = 15/2$ ，适用于 A(000)

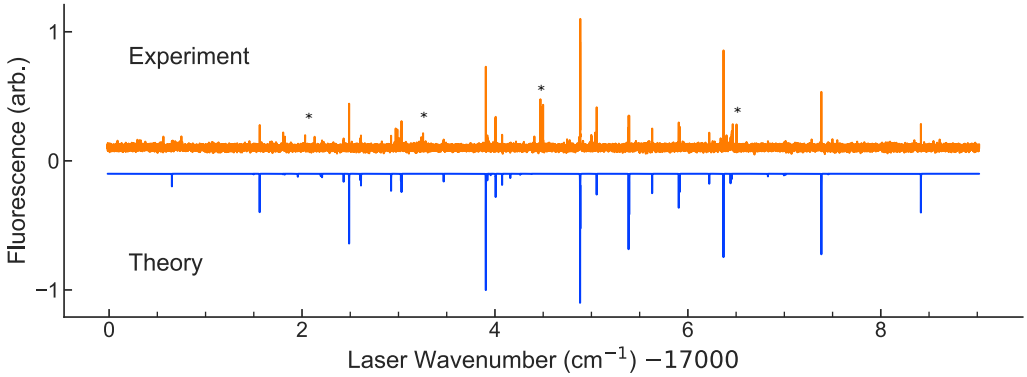

图2. $\sim$9 cm^{-1} 范围内的无场光谱。上方橙色部分为实验观测，下方蓝色部分为理论预测。预测光谱采用第 III C 节详述的有效模型计算，使用的系数为（$c_\mu = 0.28$, $c_\kappa = -0.49$, $c_B = 0.83$），温度为 $T = 2$ K。标有 * 的谱线尚未指认，可能来自其他同位素体或谱带。

˜态。按照参考文献 [45], , 对 A(000)进行对角化时，我们纳入 $P = 3/2$ 流形。获得本征矢和本征值后，我们将所有本征矢转换至 Hund (a) 情形，并计算跃迁偶极矩（TDM）算符的矩阵元。TDM算符的详细信息见第 III C 节和补充材料。对于TDM非零的跃迁，我们通过计算激发态与基态本征值之差来确定谱线位置。

III. 结果

A. 无场光谱

观测到的光谱（图 2）呈现出较大的劈裂，与激发态 Λ-倍化和转动间隔相符。我们利用这些劈裂进行组合差检验 [54]，以获得跃迁的初步量子数指认。基于这些指认，我们计算了 X(010) 态的 B、 γ 和 q_G 哈密顿量˜参数的初始估计值。利用这些数值并固定激发态参数，我们构建了预测光谱，并进一步进行谱线指认（谱线记号见 I A）。通过这项分析，我们确定需要额外的参数 p_G 和 γ_G，才能准确描述完整光谱。

若没有 p_G 项，各种 R 和 P 支的特征与预测值偏差达 $>$20 兆赫，远大于我们的频率误差。具体而言，在图2所扫描的区域内，若没有 p_G，残差显著的谱线为： ${}^{R}R_{11}^{+}$(2) ${}^{R}R_{11}^{-}$(3)、 ${}^{O}P_{12}^{+}$(4)、 ${}^{P}Q_{12}^{+}$(5)和 ${}^{P}P_{11}^{+}$(5)。这些残差的大小和宇称行为无法用离心畸变解释，但可以用宇称依赖的自旋-转动相互作用解释，即 p_G。将 p_G 纳入预测后，所有这些残差均减小到与实验误差相当的数值。此外，利用 p_G的拟合值，我们预测并发现了 ${}^{R}R_{11}^{+}$(4)和 ${}^{R}R_{11}^{-}$(5)谱线（在图2中不可见）。这些额外的谱线被纳入最终拟合，并证实需要 p_G 项才能准确模拟完整光谱。

与 p_G 不同， γ_G 项不会随 N''变化。不过，我们发现，要描述 $N'' = 1$结构，这一项必不可少；该结构对于第三节 B 中准确进行斯塔克和塞曼效应分析至关重要。特别是，我们对 ${}^{Q}Q_{11}^{+}$(1)和 ${}^{Q}R_{12}^{+}$(1)谱线进行了多次无场校准扫描。由于这两条谱线具有相同的激发态，它们的˜间隔对 A(000)态参数中的误差不敏感。我们利用这两条谱线的间隔，确定 $N'' = 1^+$ 自旋-转动分裂为 61.8(20) 兆赫，并将该值作为额外数据点纳入分析。将 γ_G 项纳入光谱预测后，我们得以准确预测 $N'' = 1^+$分裂，其精度与测量误差相当。

总计，我们将 38 条观测谱线指认为源自 $N'' = 1$ 至 $N'' = 5$ 能级的 $\tilde{X}$(010) 态的 39 个跃迁。请注意，${}^{Q}R_{12}^{-}$(1) 和 ${}^{P}Q_{12}^{-}$(5) 谱线发生了重叠。为获得最优的有效哈密顿量

表I. $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 流形低位振动态的光谱参数。 $\tilde{X}$(010) 参数取自本研究。

参数	$\tilde{X}$(000) [44]	$\tilde{X}$(010)	$\tilde{X}$(100) [45]
T_0/cm^{-1}	0	319.90901(6)	529.3269(3)
B/兆赫	7348.4005(3)	7328.64(15)	7305.37(24)
γ/兆赫	−81.15(6)	−88.7(9)	−110.6(21)
γ_G/兆赫	–	16(2)	–
q_G/兆赫	–	−12.0(2)	–
p_G/兆赫	–	−11(1)	–

˜ ˜参数，我们改变 X(010) 态参数，并将 A(000) 态参数固定为文献 [45] 中给出的数值。我们构建预测光谱，并对全部 39 条指认谱线的观测位置与预测位置之间的残差以及 $N'' = 1^+$ 自旋-转动分裂进行非线性最小二乘最小化。完整的谱线指认列表见补充材料。

最佳拟合参数列于表 I。拟合残差的标准差为 6.1 兆赫，与此前对 A(000)态进行的光学研究所报告的误差 [45]在数量级上相符。 X(000)和 X(100)的转动参数以及 X(010)的自旋
˜ ˜ ˜转动参数均与之吻合良好，相关数据也列于表 I。起始位置 T_0 与此前的分散荧光研究 [50, 51]结果高度一致。由于振动修正， X(010)中的转动常数 B 有所降低。三个振动态之间自旋-转动参数 γ 逐渐变得更加负，这是由低能电子态的二阶自旋-轨道微扰所致；这些电子态的镱中心电子具有 $4f^{13}6s^2$ 电子组态，称为“4f空穴”态 [44, 69]。

具有电子 $^2\Pi$ 态的振电混合也可以解释观测到的 γ_G 和 p_G 参数，这些参数对于孤立电子 $^2\Sigma$态的弯曲振动模式而言并不典型。振电混合会交换 ℓ 和 Λ ，同时保持 K不变。因此， X(010)态可以获得一定的 $\Lambda > 0$ 电子特征，并继承邻近 $^2\Pi$ 态的自旋轨道和 Λ-倍增相互作用。具体而言，在有效哈密顿量中，这些相互作用可以通过线性振电子耦合与自旋-轨道效应的组合，在三阶过程中产生。这一项最早由 Brown 在研究电子 $^2\Pi$ 态因与其他 $^2\Sigma$ 或 $^2\Delta$ 态 [70] 混合而产生的自旋轨道修正时加以描述。能够对 γ_G 和 p_G 作出贡献的邻近˜态包括 A 流形以及 $4f$ 空穴态。$4f$ 空穴态的确切性质及其在 YbOH 中的振电混合目前尚不清楚，值得进一步研究。然而，与基态的接近性及其较强的自旋-轨道相互作用，可能解释 YbOH 中 p_G和 γ_G 相较于其他金属氢氧化物 [56]而言的显著大小。

˜ ℓ型倍增参数 q_G 与其他金属氢氧化物的 X(010)态 [39, 56],大小相近，并且与近期的理论计算 [71]结果一致。参数 q_G 可以用三原子分子 [39, 41]的科里奥利耦合常数来解释：

$$q_G = -(v_2+1)\frac{B^2}{\omega_2}\left(1+\sum_{n=1,3}\zeta_{2n}^2\frac{4\omega_2^2}{\omega_n^2-\omega_2^2}\right). \tag{4}$$

这里， v_2 是弯曲振动 ω_2中的量子数，而 ζ_{2n} 是弯曲振动模式与 v_n 伸缩模之间的科里奥利耦合常数。为了估算 ζ_{21}，我们可以利用CaOH的数值3778 cm^{-1} [72]来估算 ω_3 （O-H 伸缩振动）的值，并取 $v_2 = 1$、 $\omega_2 \approx T_0$和 $\omega_1 \approx 529.3$ cm^{-1} [45]。此外，我们可以利用关系式 $\zeta_{21}^2 + \zeta_{23}^2 = 1$ [41] 消去 ζ_{23}^2。将 B 和 q_G 的值代入后，可得$\zeta_{21} \approx 0.137$，略小于CaOH（0.1969） [39] 和SrOH（0.179） [73]中的对应值。这可能是由于谐近似 $\omega_2 \approx T_0$ 失效，以及对 $B_e \approx B$的近似所致。要完成振动表征，还需要进一步研究。

利用分析所得的参数，我们绘制了图 3 所示的 $N = 1$ 流形
˜ ˜中 X(010) 态的无场能级图。如前所述， $N = 1$ 是 X(010)

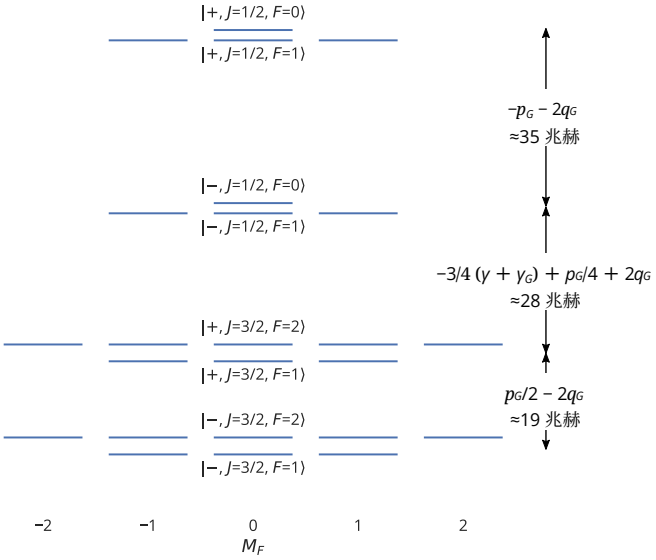

图3. $N = 1$ 流形在 $\tilde{X}$(010) 态中的无场能级结构。能级按能量沿垂直方向排列，并按其 M_F 角动量投影沿水平方向排列。态以宇称基标记。本研究未分辨超精细结构，而是采用对 $\tilde{X}$(000) 态 [44]的研究所给出的参数进行近似。

态中最低的转动流形，因为始终有 $|\vec{N} \cdot \hat{n}| = 1$。由于宇称分裂较小， $N = 1$ 态很容易被极化，因此适用于精密测量 [12]。宇称依赖的自旋-转动项 p_G 的影响，在 $J = 1/2$ 和 $J = 3/2$ 流形不对称的宇称双重态分裂中显而易见。虽然我们无法分辨超精细劈裂，但为求完整，我们采用先前研究 [44]中针对 X(000) 态得到的参数，纳入了 H 的超精细结构。预计弯曲振动模式中的超精细结构不会发生显著变化。

记录光谱中存在一些谱线，无法利用 A(000) 结构通过组合差进行归属，且最佳拟合参数给出的预测中也未观察到这些谱线。图2中以 * 标记了这些谱线。通过比较使用不同镱同位素的 $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ 跃迁时的化学增强 [46] ，我们得出结论，其中一些谱线确实来自 ^{174}YbOH。这些谱线可能来自未热化转动态，也可能来自另一条重叠的 $\Delta\ell = \pm 1$ 谱带，例如 $\tilde{X}^2\Sigma^+(02^{0,2}0) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(010) 谱带。

B. 斯塔克和塞曼光谱

利用无场光谱拟合分子结构后，我们研究了分子在静态（直流）电场和磁场作用下的斯塔克和塞曼光谱，实验装置如 II 节所述。我们扫描 588 nm 探测激光，使其覆盖对应无场$N'' = 1^+ \rightarrow J' = {}^{3}_{2}{}^{-}$跃迁的两条谱线， ${}^{Q}Q_{11}^{+}$(1) 和 ${}^{Q}R_{12}^{+}$(1)，从而获得光谱。所施加的直流电场和磁场均沿 z 方向，而激光偏振沿 x 方向。我们在电场变化范围为 $0 - 264$ V/cm、所施加磁场变化范围为 $0 - 70$ G 时采集光谱。校准光谱是在 $E_Z = 0$ V/cm 和 $B_Z < 0.5$ G 条件下采集的；我们将观测到的谱线位置与经 I_2 校正的无场谱线位置进行比较，以校准频率偏移。

感兴趣的谱线与其他特征相对分离良好，而较小的 $N'' = 1$ 宇称倍分裂使我们能够在适中的实验室电场 $\gtrsim$100 V/cm下进入线性斯塔克区间。由于激发$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态的宇称分裂为 >13 GHz，且其分子坐标系偶极矩为 $D_{\tilde{A}} = 0.43$(10) D [45], ，在我们考虑的电场下，激发态斯塔克位移实际上可以忽略不计。此外，鉴于我们的频率分辨率和自然线宽，我们只能探测 B_Z 与电子自旋磁矩之间的各向同性相互作用。Curl型关系 [58] 估算各向异性自旋相互作用为 $6 \times 10^{-3}\mu_B$；核磁矩的效应也受到相近程度的抑制，这两种效应引起的位移均低于我们的分辨率。

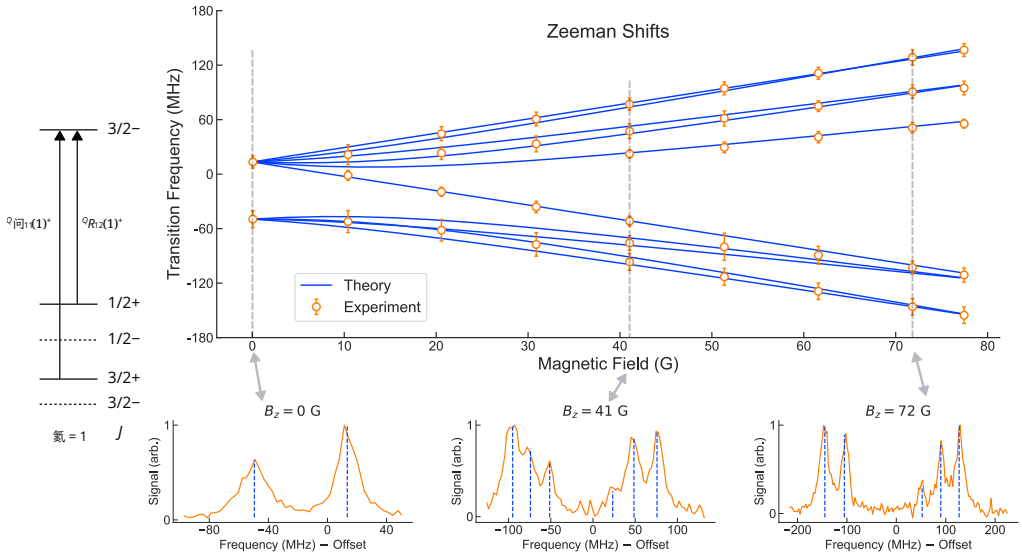

图4. $\tilde{X}$(010)态的塞曼光谱。主图显示磁场中的跃迁频移（已减去偏移量）；蓝线为优化模型的预测，橙色圆点为实验测量。误差棒为测得峰宽的 1-σ 倍，其宽度由辐射展宽和未分辨的超精细结构共同决定，限制了分辨间距较近谱线的能力。下方子图展示了不同磁场值下光谱的切片，橙色为实验数据，竖直蓝色虚线标示预测的谱线位置。左侧展示了所研究跃迁的无场能级结构。

为获得能级和预测谱线，我们固定无场参数，并对斯塔克、塞曼及无场哈密顿量的组合进行对角化。通过最小化观测谱线位置与预测谱线位置之间残差的平方和，获得斯塔克和塞曼自由参数的最优估计。

基态和激发态能级都对磁场敏感。此前，文献 [45], 研究了 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 和 $\tilde{X}^2\Sigma^+$(000) 态在相近磁场强度下的塞曼位移；近期文献 [74]则研究了高磁场（∼1 T）下的情况。参照这些文献，我们对基态和激发态采用以下有效塞曼哈密顿量：

$$H_X^{Zee} = g_S \mu_B S_Z B_Z \tag{5a}$$

$$H_A^{Zee} = g'_S \mu_B S_Z B_Z + g_L L_Z B_Z + g'_l \mu_B \left(e^{-2i\theta} S_+ B_+ + e^{2i\theta} S_- B_- \right) \tag{5b}$$

这里， Z 表示实验室坐标系投影， $\pm$ 表示分子坐标系投影， θ 是电子方位角坐标。对于激发态，我们采用参考文献 [74], 中的数值，并固定 $g'_S = 1.860$、 $g_L = 1.0$和 $g'_l = -0.724$。对于基态，我们允许在拟合中改变 g_S ，以找到能够准确描述塞曼位移的有效值。尽管本文未纳入这些项，但在更高分辨率或更强磁场下，预计有效塞曼哈密顿量中还会有其他项产生贡献，包括与弯曲角动量 [58]相关的项。

塞曼拟合偏好 $g_S = 2.07(2)$这一数值，与自由电子的g因子 2.0023 不同。实验塞曼位移以及优化模型的预测如图4所示。由于涉及其他具有不同塞曼调谐特性的态之间的˜混合， g_S 可能会产生修正。例如，在近期的一项强磁场研究中，由于受到微扰的 $4f^{13}6s^2$ 态的影响，研究人员将 A(000)态的塞曼位移拟合为 $g'_S = 1.860$ [74], 。鉴于我们在 X(010)态的无场结构中观察到了来自这些 $4f$ 态的微扰˜，在塞曼位移中也发现它们的影响是很自然的。此外， $4f$ 态分裂为能量较高的自旋轨道反向排列流形和能量较低的˜自旋轨道同向排列流形 [69]。由于能量接近， A(000)主要与 $4f$ 空穴˜反向排列流形相互作用，而 X(010)则会受到同向排列流形更强的微扰。两个自旋轨道 $4f$ 流形中电子˜ ˜取向的差异，可以解释 X(010)和 A(000)的 g_S 偏离其名义值时符号为何不同。

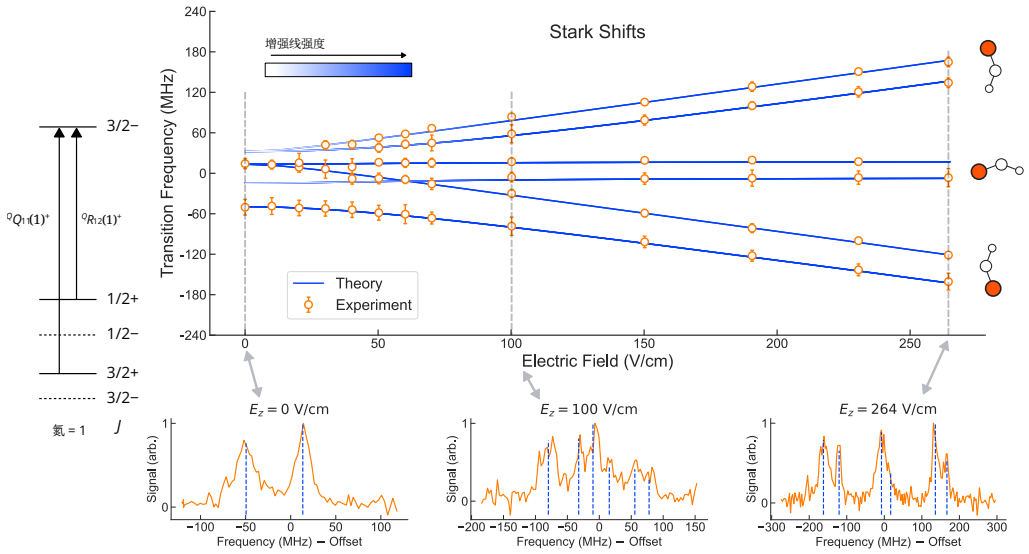

图 5. $\tilde{X}$(010) 态的斯塔克光谱。主图显示电场中的跃迁频移（已减去偏移量），蓝色曲线为优化模型的预测结果，橙色圆点为实验测量结果。蓝色渐变表示在有限电场下获得跃迁强度的宇称禁戒跃迁。误差棒为 1-σ峰宽，由辐射展宽和未分辨的超精细结构共同决定，从而限制了分辨间隔很近的谱线的能力。下方的子图为不同电场值下的光谱切片，橙色为实验数据，竖直蓝色虚线标出预测的谱线位置。左侧展示了所研究跃迁的无场能级结构。

为描述斯塔克位移，我们对基态和激发态均采用哈密顿量 $H_E = -D_{\mathrm{mol}} \cdot E$。分子坐标系偶极矩 D_{mol} 作为自由参数，并通过扫描 E_Z 且施加$B_Z < 0.5$ G 的条件下获得的光谱确定。最佳拟合值为 $D_{\mathrm{mol}} = 2.16(1)$ D $= 1.09\ h$ 兆赫/(V/cm)。该数值与测得的$\tilde{}$(000)偶极矩 1.9(2) D 符合良好。在图5中，我们将基于最佳拟合值的理论预测与观测到的谱线位置进行比较。

$\tilde{}$斯塔克位移证实了对 X(010) 态的归属，并展示了宇称双重态所赋予的取向控制能力。在弯曲振动模式中，分子轴在实验室坐标系 Z 轴上的投影为 $\hat{n} \cdot \hat{Z} = (\vec{N} \cdot \vec{Z})(\vec{N} \cdot \hat{n}) N(N+1) \propto M_N \ell$。请注意，我们用 X, Y, Z表示实验室坐标系轴，用 x, y, z表示分子坐标系轴。分子 z 轴和偶极矩 D_{mol} 均由 O 指向 Yb。对于无场态，$\langle M_N \ell \rangle = 0$，且分子未极化。在电场使宇称双重态完全混合时，斯塔克位移呈线性，本征态在非耦合基 $|\ell$中为对角形式；$M_N, M_S\rangle$。在此状态下，能级分裂为 $2N+1$ 个偶极矩取向，分别指向 $^{M_N \ell}_{N\ \ (N+1)}$；每个取向流形内的劈裂则源于自旋-转动相互作用。

C. 反常强度与微扰

$\tilde{}$由于此前已对 A(000) 态进行了全面表征， [45], 因此使用有效哈密顿量方法对 X(010) 中的能级进行归属相当直接。然而，由于这一跃迁在名义上是禁戒的，谱线强度的解释颇具挑战。根据将电子和振动自由度分离的 Condon近似，涉及 $\Delta\ell \neq 0$ 的电偶极（E1）跃迁是禁戒的 [42, 75]。在许多线性三原子分子中，均已通过光谱观测到这些名义上禁戒的振电子跃迁，包括 NCO [76], 、NCS [77], 、MgNC [78], 、CaOH [39, 79, 80], 、SrOH [36, 73, 81], 和 YbOH [51], , 不过对其强度进行建模的研究较少。

这些跃迁会借入 通过振电子和自旋轨道微扰，来自 E1允许带的强度

。镱氧化物自由基 YbOH 中涉及禁戒振电跃迁的分支比，已在先前的一项研究中测得 [50] ；该研究考察了来自 $\tilde{A}$ (000) 态的色散荧光，分辨率达到 10^{-5} 级。实验观测到的振动分支与同一研究中发表的理论研究结果非常一致 [50]。虽然这些跃迁作为光子循环的泄漏通道值得关注，但正如本研究所示，它们也可用于光谱学。

观测到的光谱呈现出异常的转动谱线强度，在我们的灵敏度范围内，某些跃迁完全缺失。例如，尽管其热占据预期较高（$N'' \leq 3$），$^{P}Q_{12}^{+}$(1)、$^{P}P_{11}^{+}$(2)、 $^{Q}Q_{11}^{+}$(2)、 $^{P}P_{11}^{-}$(3)、 $^{Q}P_{11}^{-}$(3)和 $^{Q}R_{12}^{-}$(3)谱线仍未出现（完整谱线列表见补充材料）。此前已在其他存在振电混合的分子中观测到禁戒跃迁的异常谱线强度 [39, 73, 78, 80, 81]。通过考虑赋予这些禁戒跃迁跃迁强度的强度借用，我们建立了一个能够定性解释观测到的谱线强度的模型。

在电偶极跃迁中，跃迁强度正比于基态与激发态之间跃迁偶极矩的平方， $|\langle\tilde{A}|T_p^1(d)|\tilde{X}\rangle|^2$。我们使用球张量记号，其中 p 表示球张量在实验室坐标系中的分量， q 表示其在分子坐标系中的分量。利用 Wigner $\mathcal{D}$ 矩阵，可以用偶极矩的分子坐标系投影表示实验室坐标系中的偶极矩： $T_p^1(d) = \sum_q \mathcal{D}_{p\,q}^{(1)}(\omega)^* T_q^1(d)$。在电偶极近似下，$\Delta\Sigma = 0$，跃迁偶极矩的分子坐标系投影 q 决定了 Λ的选择定则。~ ~垂直 $q = \pm 1$ 分量驱动 $\Delta\Lambda = \pm 1$ 跃迁，例如允许的 $A - X$ 带；而平行的~ ~$q = 0$ 分量则驱动 $\Delta\Lambda = 0$，例如允许的 $B - X$ 带。

~ ~在振电相互作用非常强的极限下， Λ 和 ℓ 完全混合，因此可以将 X(010) $\rightarrow$ A(000)跃迁视为振电 $^2\Pi - {}^2\Pi$ 平行带，其中 $\Delta K = 0$。实际上，基态和激发态中的振电混合均属于微扰，且 Λ 和 ℓ 是明确定义的。因此，观测到的谱线强度与单纯的平行跃迁模型完全不符。

~ ~相反，我们将 X(010) $\rightarrow$ A(000)跃迁建模为垂直带和平行带的混合。我们考虑了满足选择定则 $\Delta\ell = \pm 1$的振电子微扰所产生的影响，这可能导致强度借用。一阶近似下，我们得到偶极 Renner-Teller (RT) 哈密顿量，也称为 Herzberg-Teller 耦合 [43, 55, 76],

$$H_{RT} = \frac{V_{11}}{2}\left(L_+ q_- e^{i(\theta-\phi)} + L_- q_+ e^{-i(\theta-\phi)}\right). \tag{6}$$

这种相互作用是一种线性振电子耦合 [82]。其中， V_{11} 表示相互作用强度， θ 是电子方位角坐标， ϕ 与之前相同，是弯曲方位角坐标， $L_\pm$ 是满足 $\Delta\Lambda = \pm 1$ 的升降算符， $q_\pm$ 是满足 $\Delta\ell = \pm 1$ 的无量纲升降算符。从物理上看，这种相互作用可解释为位移后的弯曲偶极矩与电子云之间的静电相互作用。该相互作用保持复合投影量子数 $K = \Lambda + \ell$ 不变。

在二阶下，偶极 RT 哈密顿量可与垂直自旋轨道哈密顿量结合，

$$H_{SO} = \frac{A_\perp}{2}\left(L_+ S_- + L_- S_+\right), \tag{7}$$

其中， $L_\pm$ 的定义与之前相同， $A_\perp$ 是非对角自旋轨道耦合， $S_\pm$ 是满足 $\Delta\Sigma = \pm 1$ 的升降算符。 $H_{RT}^{(1)} \times H_{SO}^{\perp}$ 的组合是一种包含 $q_\pm S_\mp$ 项的有效相互作用。该相互作用具有$\Delta K = -\Delta\Sigma = \pm 1$，但保持总角动量投影量子数 $P = \Lambda + \Sigma + \ell$ 不变。

将未微扰激发态记为 $|\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000)$\rangle_0$，将真实的微扰本征态记为 $|\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000)$\rangle$。然后，我们可以将微扰本征态展开为主要的 $\ell = 1$ 振电子贡献 [5, 50]:

$$|\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)\rangle \propto |\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)\rangle_0 + c_\mu|\mu^2\Sigma_{1/2}^{(+)}(010)\rangle_0 + c_\kappa|\kappa^2\Sigma_{1/2}^{(-)}(010)\rangle_0 + c_B|\tilde{B}^2\Pi(010)\rangle_0. \tag{8}$$

微扰系数 c_μ， c_κ， c_B 表示强度借用态的相对混合。相关态和微扰示意图见图 6。 $\mu^2\Sigma_{1/2}^{(+)}$ 态是 $\Omega = 1/2$,$v_2 = 1$， $\tilde{A}$ 流形中 $P = 1/2$ 分量，而 $\kappa^2\Sigma_{1/2}^{(-)}$ 态是 $\Omega = 3/2$, $v_2 = 1$， $\tilde{A}$ 流形中的 $P = 1/2$ 分量。这两个态通过二阶微扰 $H_{RT} \times H_{SO}$与 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 相连。 $\tilde{B}^2\Pi$ 振电子态

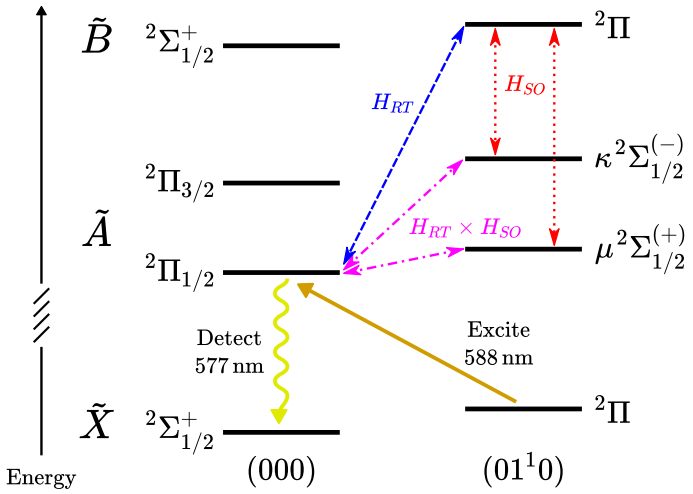

图 6. YbOH 中相关态和微扰的能级示意图。能级以其振电子项符号标记。我们通过激光激发（橙色线）至 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 态，探测 $\tilde{X}$(010) 弯曲态（它是一个振电子 $^2\Pi$ 态），并观察衰变至基态 $\tilde{X}$(000) 态产生的荧光（黄色波浪线）。这一激发是禁戒的电偶极跃迁，但激发态 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 态与其他 $|\ell| = 1$ 态混合后会获得强度。与 $\tilde{B}$(010) 的混合通过一阶（蓝色）Renner-Teller（RT）相互作用产生；与 μ，κ(010) 态的混合则通过 RT 与自旋轨道（SO）（红色）相互作用之间的二阶（紫色）交叉项产生。为简洁起见，图中未显示 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 与 $\tilde{B}$(000) 之间类似的 SO 相互作用，以及 μ，κ(010) 与 $\tilde{B}$(000) 之间类似的 RT 相互作用；这些相互作用也会促成态混合。

是 $\tilde{B}^2\Sigma^+_{1/2}$ 电子态的 $v_2 = 1$ 分量，并通过一阶微扰 H_{RT}与 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 态相连。

这些扰动态各自对跃迁偶极矩（TDM）的不同分子坐标系分量有所贡献。例如，跃迁 $\tilde{X}^2\Pi \rightarrow \tilde{B}^2\Pi$ 由 TDM 的 $q = 0$，z 分量产生，其中$\Delta K = \Delta P = 0$。跃迁至 μ 和 κ 的其他跃迁具有 $\Pi \rightarrow \Sigma$ 振电子特征，并通过 TDM 的 $q = \pm 1$，x，y分量发生耦合。与原始的 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$态相比，扰动态 μ 和 κ 具有相反的自旋取向。这意味着强度借用态具有混合的自旋投影 Σ，且 $\Delta\Sigma = 0$ 选择定则并未明确定义。

首先分别对 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 和 $\tilde{X}^2\Sigma$(010) 态进行对角化，以获得两个态的能级位置，从而对该跃迁进行建模。为了计算跃迁偶极矩，随后将激发态矢量替换为强度借用态矢量的线性组合˜ ˜，其系数为 c_μ，c_κ，c_B。从 A 到 μ，κ和 B 的基变换采用适当的振电混合选择定则，并保持宇称不变（详情见补充材料）。˜总跃迁偶极矩是对 X(010) 与各强度借用态之间计算得到的跃迁偶极矩求和。为获得跃迁强度，先对跃迁偶极矩求和，再将其平方，因此来自不同态的跃迁偶极矩可以相互干涉。这种干涉是异常谱线强度的来源。

混合系数 c_μ, c_κ, c_B 无法用去微扰哈密顿量建模，因为 μ、κ、˜或 B 态都尚未得到深入研究或建模，而且预计这两个态都会受到具有 $4f^{13}6s^2$ Yb 特征的邻近态微扰 [69]。因此，混合系数被保留为自由参数，其比值拟合于实验观测的相对无场强度。进行强度拟合时，转动温度固定为 $T = 2$ K（分子束通过从池孔膨胀而冷却），并且由于拟合的仅为相对强度，c_B 参数保持固定。归一化最佳拟合混合系数为 $(c_\mu, c_\kappa, c_B) = (0.28, -0.49, 0.83)$。这意味着 ∼69 % 的 $\ell = 1$ 特征在 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(000) 中源于与 B(010) 的混合˜，∼24% 源于 κ(010)，而 ∼7% 源于 μ(010)。这与近期关于 YbOH 强度借用的理论研究相当吻合；该研究认为，70% 的强度借用归因于与 B(010) 的混合 [50]。然而，必须注意，由于干涉效应，决定转动谱线强度的是系数的相对振幅，而非其平方。

我们发现，使用这些参数对该跃迁建模，能够很好地定性理解观测到的光谱，这一点可由图 2 中理论与实验的比较看出。若要改进拟合，还需进一步研究激发态微扰；不过，由于未来使用该分子开展的实验并不依赖精确的强度，这一模型足以帮助理解该跃迁的强度及其行为。

IV. 结论

在本研究中，我们对 ^{174}YbOH 的转动-振动禁戒跃迁 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ 进行了高分辨率光学光谱学测量。总共观测到 39 条从低转动态出发、具有 $N'' \leq 5$ 的跃迁。$\tilde{X}(010)$ 结构可由洪德情形（b）$^2\Pi$ 有效哈密顿量很好地描述，而 ℓ 型宇称倍分裂则由两个常数描述：$q_\ell = -12.0(2)$ 兆赫和 $p_\ell = -11(1)$ 兆赫。我们利用代表激发态中振电子微扰的混合系数，对禁戒带的异常谱线强度进行了建模。异常强度源于来自微扰态 $B(010)$、$\mu(010)$ 和 $\kappa(010)$ 的跃迁偶极矩之间的量子干涉。根据塞曼光谱，我们发现 $X(010)$ 的磁场调控与有效各向同性电子自旋 g 因子 $g_S = 2.07(2)$ 相符。根据斯塔克光谱，我们提取出分子坐标系偶极矩为 2.16(1) D。这些数值与 $X(000)$ 态的参数非常吻合。

在我们的研究中，超精细结构和高阶塞曼 g因子尚未得到分辨。我们的工作为未来采用窄线宽方法（如射频、微波和双光子光谱学）精确测定这些性质的研究奠定了基础。

这项工作是朝着测量 YbOH [12], 中的 CP 破坏物理迈出的关键一步，同时也适用于其他拟用于 CP 破坏和宇称破坏搜索的金属氢氧化物分子；这些搜索利用了弯曲振动模式中的宇称双重态。我们表明，$X(010)$ 态 ℓ的宇称双重态提供了在宽范围电场值下、分子极化方向分别沿着、反向于和垂直于所施加电场的、可由光谱分辨的态。这种对偶极矩的取向控制能够在不影响激光冷却的情况下，有效抑制系统误差。这些特征的结合使线性多原子分子成为搜索新物理的有前景平台。利用我们测得的数据，可以计算电偶极矩灵敏度；该灵敏度与电子自旋在核间轴上的投影 Σ成正比。我们发现，在 $N = 1, J = \frac{1}{2}^+$ 态中，$E = 101$ V/cm 处存在一个局部最大值 $\langle\Sigma\rangle = 0.40$，这与先前理论研究 [35, 83]的预测相近。此外，理解 ^{174}YbOH 的结构，是进一步表征结构更为复杂的奇质量同位素体 ^{171}YbOH 和 ^{173}YbOH 的一步；前者对宇称破坏 [38] 敏感，而后者分别对强子 CP 破坏 [29],敏感。

最后，我们确定 $X(010)$ 的位置和结构，对于理解 YbOH 复杂的激发态结构至关重要。例如，凭借对弯曲频率的了解，我们可以初步将参考文献 [51] 中未知的 [17.33] 带指认为 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(010)$ 带。这意味着激发态 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(010)$ 流形位于约 17652 cm^{-1}。该态非常适合用于光学泵浦，将布居从 $X(000)$ 转移到 $X(010)$；这对于利用弯曲振动模式开展精密测量、提升信噪比十分重要。此外，确定 $X(010)$ 的位置，是确定 YbOH 激光冷却、减速和囚禁所需再泵浦路径的必要条件，有助于推进下一代 CP破坏搜索。

致谢

我们感谢 PolyEDM合作组和哈佛大学 Doyle研究组的许多有益讨论。感谢 Tim Steimle、Phelan Yu 和 Ashay Patel 提供的宝贵意见。本研究得到 NIST精密测量基金（60NANB18D253）、NSF CAREER奖（PHY-1847550）、Heising-Simons基金会（2022-3361）、戈登和贝蒂·摩尔基金会（GBMF7947）以及阿尔弗雷德·P·斯隆基金会（G-2019- 12502）的支持。YT 得到了正宗育英基金会的资助。

[1] T. A. Isaev 和 R. Berger, 《基于简单理论概念的激光冷却多原子分子的候选者》, Phys. Rev. Lett. 116, 063006 (2016).[2]I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda 和 J. M. Doyle, 《复杂多原子分子激光冷却方案》, ChemPhysChem 17, 3641 (2016).[3] N. Fitch 和 M. Tarbutt, 《激光冷却分子》, Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics 70, 157 (2021).[4] L. Baum、N. B. Vilas、C. Hallas、B. L. Augenbraun、S. Raval、D. Mitra 和 J. M. Doyle, 《多原子分子的一维磁光阱》, Physical review letters 124, 133201 (2020).[5] L. Baum、N. B. Vilas、C. Hallas、B. L. Augenbraun、S. Raval、D. Mitra 和 J. M. Doyle, 《在多原子分子中建立近乎闭合的循环跃迁》, Physical Review A 103, 043111 (2021).[6] D. Mitra、N. B. Vilas、C. Hallas、L. Anderegg、B. L. Augenbraun、L. Baum、C. Miller、S. Raval 和 J. M. Doyle, 《对对称陀螺分子进行直接激光冷却》, Science 369, 1366 (2020), https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.abc5357.[7] I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda、B. Hemmerling 和 J. M. Doyle, 《多原子分子光学循环产生的辐射压力》, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 49, 134002 (2016).[8]I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda、B. L. Augenbraun、L. Anderegg、A. P. Sedlack 和 J. M. Doyle, 《多原子分子的西西弗斯激光冷却》, Phys. Rev. Lett. 118, 173201 (2017).[9] B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、A. Frenett、H. Sawaoka、C. Miller、T. C. Steimle 和 J. M. Doyle, 《用于提升电子电偶极矩搜索灵敏度的激光冷却多原子分子》, New J. Phys. 22, 022003 (2020), arXiv:1910.11318.[10] N. B. Vilas、C. Hallas、L. Anderegg、P. Robichaud、A. Winnicki、D. Mitra 和 J. M. Doyle, 《多原子分子的磁光俘获与亚多普勒冷却》, Nature 606, 70 (2022).[11] C. Hallas、N. B. Vilas、L. Anderegg、P. Robichaud、A. Winnicki、C. Zhang、L. Cheng 和 J. M. Doyle, 《在 ℓ型宇称双重态中光学俘获多原子分子》, arXiv preprint arXiv:2208.13762 (2022).[12] I. Kozyryev 和 N. R.Hutzler, 《利用激光冷却多原子分子精密测量时间反演对称性破坏》, Phys. Rev. Lett. 119, 133002 (2017).[13] I. Kozyryev、Z. Lasner 和 J. M. Doyle, 《线性自由基 SrOH 光谱对超轻玻色子暗物质的灵敏度增强》, Phys. Rev. A 103, 043313 (2021).[14] P. Yu 和 N. R. Hutzler, 《在对称陀螺分子中探测形变原子核的基本对称性》, Phys. Rev. Lett. 126, 023003 (2021).[15] N. R. Hutzler, 《作为基本物理学量子传感器的多原子分子》, Quantum Science and Technology 5, 044011 (2020).[16] P. Yu、L. W. Cheuk、I. Kozyryev 和 J. M. Doyle, 《利用对称陀螺分子的可扩展量子计算平台》, New Journal of Physics 21, 093049 (2019).[17] V. V. Albert、J. P. Covey 和 J. Preskill, 《在分子中稳健地编码量子比特》, Phys. Rev. X 10, 031050 (2020).[18] M. L. Wall、K. Maeda 和 L. D. Carr, 《利用对称陀螺分子实现非常规量子磁性》, New J. Phys. 17, 025001 (2015).[19] D. Yang、D. Xie 和 H. Guo, 《多原子分子与原子冷碰撞的立体动力学控制》, The Journal of Physical Chemistry Letters 13, 1777 (2022).[20] V. Andreev、D. G. Ang、D. DeMille、J. M. Doyle、G. Gabrielse、J. Haefner、N. R. Hutzler、Z. Lasner、C. Meisenhelder、B. R. O'Leary、C. D. Panda、A. D. West、E. P. West 和 X. Wu, 《电子电偶极矩上限的改进》, Nature 562, 355 (2018).[21] W. B. Cairncross、D. N. Gresh、M. Grau、K. C. Cossel、T. S. Roussy、Y. Ni、Y. Zhou、J. Ye 和 E. A. Cornell, 《利用囚禁分子离子精密测量电子电偶极矩》, Phys. Rev. Lett. 119, 153001 (2017).[22] S. Eckel、P. Hamilton、E. Kirilov、H. W. Smith 和 D. DeMille, 《利用 PbO 中的 Ω双重态能级搜索电子电偶极矩》, Phys. Rev. A 87, 052130 (2013).[23] P. Aggarwal、H. L. Bethlem、A. Borschevsky、M. Denis、K. Esajas、P. A. B. Haase、Y. Hao、S. Hoekstra、K. Jungmann、T. B. Meijknecht、M. C. Mooij、R. G. E. Timmermans、W. Ubachs、L. Willmann 和 A. Zapara, 《测量 BaF 中电子的电偶极矩》, Eur. Phys. J. D 72, 197 (2018).[24] J. Lim、J. R. Almond、M. A. Trigatzis、J. A. Devlin、N. J. Fitch、B. E. Sauer、M. R. Tarbutt 和 E. A. Hinds, 《用于测量电子电偶极矩的激光冷却镱分子》, Phys. Rev. Lett. 120, 123201 (2018).[25] N. J. Fitch、L. P. Parazzoli 和 H. J. Lewandowski, 《双重静电-磁阱中超冷原子与冷分子之间的碰撞》, Phys. Rev. A 101, 032703 (2020).

[26] O. Grasdijk, O. Timgren, J. Kastelic, T. Wright, S. Lamoreaux, D. DeMille, K. Wenz, M. Aitken, T. Zelevinsky, T. Winick, and D. Kawall, CeNTREX：一种在 ^{205}Tl 原子核中搜寻时间反演对称性破缺的新方法，Quantum Science and Technology 6, 044007 (2021).[27] R. F. Garcia Ruiz, R. Berger, J. Billowes, C. Binnersley, M. Bissell, A. Breier, A. Brinson, K. Chrysalidis, T. Cocolios, B. Cooper, *et al.*，短寿命放射性分子的光谱学，Nature 581, 396 (2020).[28] A. Petrov and L. Skripnikov, 外电场和磁场中的氟化镭 RaF 能级：搜寻 P、T 破缺效应，Physical Review A 102, 062801 (2020).[29] V. V. Flambaum, D. DeMille, and M. G. Kozlov, 核磁四极矩诱导的分子中时间反演对称性破缺，Phys. Rev. Lett. 113, 103003 (2014).[30] D. E. Maison, L. V. Skripnikov, and V. V. Flambaum, 氢氧化镱分子 ^{173}的理论研究：搜寻核磁四极矩，Phys. Rev. A 100, 032514 (2019).[31]V. S. Prasannaa, N. Shitara, A. Sakurai, M. Abe, and B. P. Das, 氢氧化镱分子中电子电偶极矩灵敏度的增强：理论的作用，Phys. Rev. A 99, 062502 (2019).[32] M. Denis, P. A. B. Haase, R. G. E. Timmermans, E. Eliav, N. R. Hutzler, and A. Borschevsky, BaOH 和 YbOH 分子中电子电偶极矩的增强因子，Phys. Rev. A 99, 042512 (2019).[33] K. Gaul and R. Berger, 可激光冷却三原子分子中宇称和时间反演破缺的从头算研究，Phys. Rev. A 101, 012508 (2020).[34] A. Zakharova, I. Kurchavov, and A. Petrov, 氢氧化镱分子的转振结构及 P、T 破缺搜寻，《化学物理学杂志》155, 164301 (2021).[35] A. Petrov and A. Zakharova, 外电场中氢氧化镱分子对 P、T 奇效应的灵敏度，Physical Review A 105, L050801 (2022).[36] Z. Lasner, A. Lunstad, C. Zhang, L. Cheng, and J. M. Doyle, SrOH 实现近闭合快速光子循环的振电子分支比，Phys. Rev. A 106, L020801 (2022).[37] T. A. Isaev, A. V. Zaitsevskii, and E. Eliav, 含重原子核的可激光冷却多原子分子，J. Phys. B 50, 225101 (2017).[38] E. B. Norrgard, D. S. Barker, S. Eckel, J. A. Fedchak, N. N. Klimov, and J. Scherschligt, 光学囚禁多原子分子中的核自旋依赖宇称破坏，Commun. Phys. 2, 77 (2019).[39] M. Li and J. A. Coxon, CaOH 和 CaOD 的 $A^2\Pi$ 态与 $X^2\Sigma^+$ 态基频弯曲振动的高分辨率分析：伦纳-特勒、自旋轨道和 K 型共振相互作用的去微扰，The Journal of chemical physics 102, 2663 (1995).[40] G. Herzberg, 线性多原子分子中的 ℓ型倍分，Rev. Mod. Phys. 14, 219 (1942).[41] H. H. Nielsen, 分子的振动-转动能，Reviews of Modern Physics 23, 90 (1951).[42] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume 3: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (D. Van Nostrand, 1967).[43] J. M. Brown，第 16 章《伦纳-特勒效应：有效哈密顿量方法》，载于 *Computational Molecular Spec-troscopy*，P. Jensen 和 P. R. Bunker 编（John Wiley & Sons Ltd., 2000），第 517–537 页。[44] S. Nakhate, T. C. Steimle, N. H. Pilgram, and N. R. Hutzler, YbOH 的纯转动光谱，Chem. Phys. Lett. 715, 105 (2019).[45] T. C. Steimle, C. Linton, E. T. Mengesha, X. Bai, and A. T. Le, 氢氧化镱$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$–$\tilde{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的无场、斯塔克和塞曼光谱，Phys. Rev. A 100, 052509 (2019).[46] A. Jadbabaie, N. H. Pilgram, J. K-los, S. Kotochigova, and N. R. Hutzler, 通过激发态化学提高低温缓冲气体分子束源的分子产率，New Journal of Physics 22, 022002 (2020).[47] N. H. Pilgram, A. Jadbabaie, Y. Zeng, N. R. Hutzler, and T. C. Steimle, ^{171}YbOH 和^{173}YbOH 中的精细与超精细相互作用，《化学物理学杂志》154, 244309 (2021).[48] N. R. Hutzler, H.-I. Lu, and J. M. Doyle，缓冲气体分子束：一种强、冷、慢的原子和分子源，Chem. Rev. 112, 4803 (2012).[49] I. Kozyryev, L. Baum, K. Matsuda, P. Olson, B. Hemmerling, and J. M. Doyle，2 K 下 He 与 SrOH 振动态的碰撞弛豫，New J. Phys. 17, 045003 (2015).[50] C. Zhang, B. L. Augenbraun, Z. D. Lasner, N. B. Vilas, J. M. Doyle, and L. Cheng，线性多原子分子振电子分支比的精确预测与测量，用于激光冷却，《化学物理学杂志》155, 091101 (2021).[51] E. T. Mengesha, A. T. Le, T. C. Steimle, L. Cheng, C. Zhang, B. L. Augenbraun, Z. Lasner, and J. Doyle，YbOH 的分支比、辐射寿命和跃迁偶极矩，The Journal of Physical Chemistry A 124, 3135 (2020).

[52] T. Wall, J. Kanem, J. Hudson, B. Sauer, D. Cho, M. Boshier, E. Hinds, and M. Tarbutt，利用激光诱导荧光饱和测量 CaF 的 A(v'=0) 态寿命和 A-X(0-0) 跃迁的弗兰克-康登因子，Phys. Rev. A 78, 062509 (2008).[53] E. Salumbides, K. Eikema, W. Ubachs, U. Hollenstein, H. Kn¨ockel, and E. Tiemann， $^{129}I_2$ 和^{127}I ^{129}I 在 $B^3\Sigma_{0_u^+} - X^1\Sigma_g^+$ 谱带系统中的超精细结构，《分子物理学》104, 2641 (2006). [54] J. Brown and A. Carrington， *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules* (剑桥大学出版社，2003).[55] E. Hirota， *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*，施普林格化学物理丛书，第 40 卷（施普林格柏林海德堡，柏林，海德堡，1985).[56] D. A. Fletcher, M. A. Anderson, W. L. Barclay, and L. M. Ziurys，碱土金属氢氧化物自由基振动激发基态的毫米波光谱学（$\tilde{X}^2\Sigma^+$），《化学物理学杂志》102, 4334 (1995).[57] S. A. Beaton and J. M. Brown，NCN 自由基 $\tilde{A}^3\Pi_u - \tilde{X}^3\Sigma_g$ 跃迁的激光激发光谱学。2.ν_2 热带，《分子光谱学杂志》183, 347 (1997).[58] M. D. Allen, K. M. Evenson, D. A. Gillett, and J. M. Brown，CCN 自由基 $\tilde{X}^2\Pi_r$ 态中 ν_2 弯曲基频及相关热带的远红外激光磁共振光谱研究，《分子光谱学杂志》201, 18 (2000).[59] J. Brown，线性分子 Π电子态中的 K 型倍分参数，《分子光谱学杂志》56, 159 (1975).[60]A. Merer and J. Allegretti，线性多原子分子在电子 $^2\Sigma$ 态和 $^3\Sigma$ 态的振动简并能级中的转动能，《加拿大物理学杂志》49, 2859 (1971).[61] J. M. Brown，伦纳-特勒相互作用的转动依赖性：线性三原子分子 π 电子态有效哈密顿量中的一个新项，《分子物理学》101, 3419 (2003).[62] C.-F. Chang and Y.-N. Chiu，磁性伦纳效应：线性三原子分子中与"振动"转动直接耦合的轨道和自旋相互作用，《化学物理学杂志》53, 2186 (1970).[63] D. A. Gillett, A. L. Cooksy, and J. M. Brown，NCO 自由基 ν_3 基频及相关热带的红外激光磁共振光谱学，《分子光谱学杂志》239, 190 (2006).[64] P. Carrick, A. Merer, and R. Curl Jr，C_2H 的 $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 红外电子跃迁，《化学物理学杂志》78, 3652 (1983).[65] K. Tanaka, M. Nakamura, M. Shirasaka, A. Sakamoto, K. Harada, and T. Tanaka，feco 自由基 ν_2 和 ν_3 振动激发态的毫米波光谱学，《化学物理学杂志》143, 014303 (2015).[66] A. Apponi, M. Anderson, and L. M. Ziurys，MgOH（$\tilde{X}^2\Sigma^+$）V2 模式的高分辨率光谱学：准线性的进一步证据，《化学物理学杂志》111, 10919 (1999).[67] M. Brewster and L. Ziurys，3d 过渡金属氰化物的转动光谱学：ZnCN（$\tilde{X}^2\Sigma^+$）的毫米波研究，《化学物理学杂志》117, 4853 (2002).[68] M. Flory, R. W. Field, and L. M. Ziurys，CrCN（$\tilde{X}^6\Sigma^+$）的纯转动光谱：意外的几何结构和不同寻常的自旋相互作用，《分子物理学》105, 585 (2007).[69] C. Zhang, C. Zhang, L. Cheng, T. C. Steimle, and M. R. Tarbutt，氟化镱分子中的内壳层激发及其对激光冷却的影响，《分子光谱学杂志》386, 111625 (2022).[70] J. Brown，伦纳-特勒效应的有效哈密顿量，《分子光谱学杂志》68, 412 (1977).[71] A. Zakharova and A. Petrov，配体形变对 YbOH 分子中 P、T 破缺效应的影响，《化学物理学杂志》157, 154310 (2022).[72] R. Pereira and D. H. Levy，CaOH 自由基高能态的观测与光谱学：弯曲共价态的证据，《化学物理学杂志》105, 9733 (1996).[73] P. Presunka and J. Coxon，SrOH 的激发弯曲振动（$\upsilon_2 \leq 2$）及电子态的高分辨率激光光谱学： ℓ型倍分和 ℓ型共振分析，《加拿大化学杂志》71, 1689 (1993).[74] H. Sawaoka, A. Frenett, A. Nasir, T. Ono, B. L. Augenbraun, T. C. Steimle, and J. M. Doyle，YbOH 的塞曼西西弗斯减速，arXiv 预印本 arXiv:2210.10859 (2022).[75] W. Demtr¨oder， *Molecular Physics* （威立，2005).[76] P. Bolman and J. Brown，NCO 电子光谱中的伦纳-特勒效应与振电子诱导带，《化学物理快报》21, 213 (1973).[77] R. Dixon and D. Ramsay, NCS 自由基的电子吸收光谱，《加拿大物理学杂志》46, 2619 (1968).[78] M. Fukushima and T. Ishiwata，MgNC $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的低能弯曲振电子带，《化学物理学杂志》127, 044314 (2007).[79] C. Jarman and P. Bernath，CaOH 和 CaOD 的 $\tilde{C}^2\Delta - \tilde{X}^2\Sigma_+$ 跃迁高分辨率激光光谱学：振电子

耦合与伦纳-泰勒效应，《化学物理学杂志》**97**, 1711 (1992).[80] J. Coxon、M. Li 和 P. Presunka，《CaOH的 $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 系统中$(010)^2\Sigma^{(+)}$, $^2\Sigma^{(-)} - (000)^2\Sigma^+$ 平行带的激光光谱学》，《分子光谱学杂志》**164**, 118 (1994).[81] P. I. Presunka 和 J. A. Coxon，《SrOH的 $\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的激光光谱学： $\tilde{A}^2\Pi$ 态 $v_2 = 1$ 能级中K共振的去微扰分析》，《化学物理学杂志》**101**, 201 (1994).[82] H. K¨oppel、W. Domcke 和 L. Cederbaum，《线性分子中振电子耦合理论》，《化学物理学杂志》**74**, 2945 (1981).[83] B. Augenbraun，《 *Methods for Direct Laser Cooling of Polyatomic Molecules*》，博士论文，哈佛大学 (2021).[84] R. S. Mulliken 和 A. Christy，《双原子分子中的 Λ型加倍与电子组态》，Phys. Rev. **38**, 87 (1931).[85]J. Brown 和 A. Merer，《三重及更高多重度分子 Π 电子态的Λ型加倍参数》，《分子光谱学杂志》**74**, 488 (1979).[86] C. Di Lauro 和 I. Mills，《对称陀螺中绕XY轴的科里奥利相互作用》，《分子光谱学杂志》**21**, 386 (1966).[87] J. Brown、I. Kopp、C. Malmberg 和 B. Rydh，《AlF电子光谱中超精细相互作用的分析》，Physica scripta **17**, 55 (1978).[88] J. M. Brown 和 B. J. Howard，《分子中转动角动量异常对易关系的一种处理方法》，Mol. Phys. **31**, 1517 (1976).

补充材料：线性多原子分子的基频弯曲振动表征及其对称性破缺搜索

I. 靶材组成

数据取自压制成型的$Yb(OH)_3$ 粉末靶，该粉末与镱粉按化学计量比例混合。将粉末混合至Yb与OH的比例为1:1，用研钵和研杵研磨，过230目筛，然后按重量加入4%的聚乙二醇8000粘结剂。将粉末放入直径为8 mm的模具中，在 $\sim$1 GPa的压力下压制 $\sim$ 30 分钟。对于一些靶，在压制前向粉末中加入质量分数为10–30%的水；压制过程中，模具加热至 $\sim$150°C。结果发现，这能提高靶的密度，并使烧蚀产率更加稳定。

II. 相位约定

A. Λ-倍分裂

Λ-倍分裂有一种公认的约定，由 Mulliken 和 Christy [84]提出。Brown 在 [85]以及 Brown 和 Carrington 在 [54]重申了这一约定。该约定表示为

$$\langle \Lambda = \pm 1 | e^{\pm 2i\phi_e} | \Lambda' = \mp 1 \rangle = -1 \times \delta_{\Lambda,\Lambda' \pm 2} \tag{S1}$$

这里， $e^{\pm i\phi_e}$ 是升降算符，其中 ϕ_e 表示电子的方位角。在此约定下， $^1\Pi$ 态中正的q_e 电子 Λ-倍分裂参数对应于位于 $(-1)^J$ 宇称能级之上的 $(-1)^{J+1}$ 宇称能级。换言之，对于 $J = 1$， $+$ 宇称态低于 $-$ 宇称态。在 YbOH 的 A 态中， $p_e + 2q_e$ 为负值，且 $-$ 宇称态低于 $+$ 宇称态。这种相位选择也体现在Λ-倍分裂哈密顿量的符号上。在 Hund (a) 情形下书写时， $J_\pm S_\pm$ 项的前因子为正，而 $J_\pm J_\pm$项的前因子为负。在本工作中，我们忽略 A 中的 $J_\pm J_\pm$ 项，因为其贡献可以忽略不计。

现在我们依据 [55] 和 [54] 中的论述，推导 Λ 相位约定。首先从分子坐标系中的L_z 角动量算符的定义开始:

$$L_z|\Lambda\rangle = -i\frac{\partial}{\partial\phi_e}|\Lambda\rangle = \Lambda|\Lambda\rangle \tag{S2}$$

这意味着 $|\Lambda\rangle \propto e^{i\Lambda\phi_e}$。由于 L 未明确定义，我们将 $|\Lambda\rangle$ 展开为球谐函数的形式:

$$|\Lambda\rangle = \sum_L F_L Y_{L\Lambda}(\theta_e, \phi_e) = \sum_L \frac{F_L}{\sqrt{2\pi}} e^{i\Lambda\phi_e} \Theta_{L\Lambda}(\theta_e) \tag{S3}$$

这里， $\sum_L |F_L|^2 = 1$，而 $\Theta_{L\Lambda}(\theta_e)$ 与连带勒让德函数 $P_L^\Lambda(\cos\,\theta_e)$ 成正比。

$$\begin{aligned}\Theta_{l,m}(\theta) &= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) \quad \text{for } m \geq 0 \\ &= (-1)^m \Theta_{l,-m}(\theta) \quad \text{for } m < 0\end{aligned} \tag{S4}$$

注意，函数 $\Theta_{L\Lambda}$ 满足 $\Theta_{L,-|\Lambda|} = (-1)^\Lambda \Theta_{L,|\Lambda|}$。这就是这一特定相位约定的由来。

现在我们可以计算方程 S1 的左侧

$$\begin{aligned}\langle\Lambda|e^{\pm 2i\phi_e}|\Lambda'\rangle &= \int \sin\theta_e \mathrm{d}\theta_e \mathrm{d}\phi_e \sum_{L,L'} F_L^* F_{L'} Y_{L\Lambda}(\theta_e,\phi_e)^* e^{\pm 2i\phi_e} Y_{L'\Lambda'}(\theta_e,\phi_e) \\ &= \sum_{L,L'} F_L^* F_{L'} \delta_{\Lambda,\Lambda'\pm 2} \int \sin\theta_e \mathrm{d}\theta_e (-1)^{\Lambda'\pm 2} \Theta_{L,-\Lambda'\mp 2}(\theta_e)\Theta_{L',\Lambda'}(\theta_e)\end{aligned} \tag{S5}$$

其中，我们代入 $Y_{L,\Lambda}(\theta_e,\phi_e)^* = (-1)^{\Lambda} Y_{L,-\Lambda}(\theta_e,\phi_e)$，并利用指数函数的正交性完成了 ϕ_e 积分。

现在，注意到我们关注的是 $\Lambda = \pm 1, \Lambda' = \mp 1$，即可简化被积函数。这使我们可以写成 $-\Lambda'\mp 2 = \Lambda'$。然后利用缔合勒让德多项式的正交关系，可以求出剩余的 θ_e 积分，结果为

$$\langle \Lambda = \pm 1|e^{\pm 2i\phi_e}|\Lambda' = \mp 1\rangle = \delta_{\Lambda,\Lambda'\pm 2} \sum_L |F_L|^2 (-1)^{\Lambda'} = -1 \times \delta_{\Lambda,\Lambda'\pm 2} \tag{S6}$$

其中，最后一行中我们代入了 $|\Lambda| = 1$，并利用了 $|F_L|^2$ 已归一化这一事实。

我们还注意到，$Y_{L\Lambda}$ 在变换 $\Lambda \to -\Lambda$ 下的行为给出了 $|\Lambda\rangle$ 的宇称性质。空间反演，即宇称算符 $\mathcal{P}$，等价于对分子 xz 平面的反射 σ_{xz}。通过考察空间反演对联系分子坐标系与实验室坐标系的欧拉角的影响，即可推导出这一点。因此我们有：

$$\begin{aligned}\mathcal{P} Y_{L,\Lambda}(\theta_e,\phi_e) &= \sigma_{xz} Y_{L,\Lambda}(\theta_e,\phi_e) \\ &= Y_{L,\Lambda}(\theta_e, 2\pi - \phi_e) \\ &= Y_{L,\Lambda}(\theta_e,\phi_e)^* \\ &= (-1)^{\Lambda} Y_{L,-\Lambda}(\theta_e,\phi_e)\end{aligned} \tag{S7}$$

这重新得到了结果 $\mathcal{P}|\quad\Lambda\rangle = (-1)^{\Lambda}|-\Lambda\rangle$（注意，$\Sigma^-$ 态有一个额外因子 (-1)，这里不予考虑 ）.

要确定转动波函数的完整宇称，还必须计算 $\mathcal{P}$ 对自旋和转动波函数的作用；它们也会反转投影量子数，并分别贡献宇称相位 $(-1)^{S-\Sigma}$ 和 $(-1)^{J-\Omega}$。所有相位因子组合后，得到无弯曲运动时完整的（a）情况宇称相位：$(-1)^{\Lambda+S-\Sigma+J-\Omega} = (-1)^{J-S}$，其中我们使用了 $|\Sigma| = S$ 和 $\Omega = \Lambda + \Sigma$ 来简化指数。

B. ℓ倍分裂

推导涉及 ℓ的宇称相位和矩阵元时，我们遵循参考文献 [55], ，该文采用了 Di Lauro 和 Mills [86]确立的振动相位约定。各向同性二维谐振子的波函数可写为

$$|v_2,\ell\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\ell\phi_n} \Psi_{v_2,\ell}(q) \tag{S8}$$

这里，$q = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}$，其中 $(q_1,\ q_2)$ 是弯曲振动模式的无量纲二重简并正则坐标，而 $\phi_n = \tan^{-1}(q_2/q_1)$ 是弯曲核构型的方位角。函数 $\Psi_{v_2,\ \ell}$ 由 [86]给出：

$$\Psi_{v,\ell}(q) = (-1)^{(v+|\ell|)/2} N_{v,\ell} q^{|\ell|} e^{-q^2/2} L^{|\ell|}_{(v+|\ell|)/2}(q^2) \tag{S9}$$

这里，$N_{v,\ \ell}$ 是归一化因子，$L_n^k(x)$ 是缔合拉盖尔多项式。此函数显式满足$\Psi_{v_2,\ |\ell|} = \Psi_{v_2,\ -|\ell|}$。

现在我们考虑 $\ell = \pm 1$ 态之间的矩阵元:

$$\langle \ell | e^{\pm 2i\phi_n} | \ell' \rangle = \int \mathrm{d}q \mathrm{d}\phi \frac{1}{2\pi} e^{-i\ell\phi_n} \Psi_{v,\ell}(q) e^{\pm 2i\phi_n} e^{i\ell'\phi_n} \Psi_{v,\ell'}(q) \tag{S10}$$

积分上下限取为 $q \geq 0$ 和 $2\pi > q \geq 0$。利用复指数函数的正交性计算 ϕ_n 积分，并满足 $\delta_{\ell,\ \ell'+2}$。

仅考虑 $\ell = \pm 1$ 态时，$\Psi_{v,\ \ell}(q)$ 函数仅依赖于 $|\ell|$，且不会引入额外的相位。因此，我们可以利用缔合拉盖尔多项式的正交关系计算剩余的 $\mathrm{d}q$ 积分。最终得到

$$\langle \ell | e^{\pm 2i\phi_n} | \ell' \rangle = 1 \times \delta_{\ell,\ell'\pm 2} \tag{S11}$$

ℓ 与 Λ 的宇称相位因子之差，可追溯至 $\Psi_{v\ell}(q)$ 和$\Theta_{L\Lambda}(\theta_e)$ 在空间固定反演下相位的差异。考察波函数在 $\phi_n \to 2\pi - \phi_n$ 下的行为可知，径向 q部分不受影响，因此得到 $\mathcal{P}|v_2,\ \ell\rangle = |v_2,\ -\ell\rangle$。结合转动和自旋宇称相位因子后，便可得到完整的宇称相位 $(-1)^{J-S-\ell}$。

III. 有效哈密顿量和矩阵元

A. $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$

对于 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ 态，我们遵循参考文献 [45], , 该文采用 R^2 转动哈密顿量形式。详情见参考文献 [54], 第 7 章。Hund (a) 情形下以球张量记号表示的有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_{\tilde{A}} = {} & T_0 + AT^1_{q=0}(L)T^1_{q=0}(S) + B(J-L-S)^2 - D(J-L-S)^4 \\ & + (p_e + 2q_e) \sum_{q=\pm 1} e^{-2iq\theta} T^2_{2q}(J,S) + \frac{1}{2}(p_{eD} + 2q_{eD}) \sum_{q=\pm 1} [N, e^{-2iq\theta} T^2_{2q}(J,S)]_+ \end{aligned} \tag{S12}$$

这里，T_0 为态原点，A 为自旋-轨道常数，B 为转动常数，D 为离心畸变项，$p_e + 2q_e$ 表示电子 Λ 双重化，$p_{eD} + 2q_{eD}$ 为对 Λ 双重化的离心畸变修正，$[\cdot,\cdot]_+$ 为反对易子，$J_\pm S_\pm$ 在分子坐标系中定义，而 θ 为电子波函数的方位角。该哈密顿量的矩阵元见 [54, 55, 87]。请注意，在 R^2 形式中出现的 $L_x^2 + L_y^2$ 项已吸收到原点中。我们采用参考文献 [45] 中确定的常数。

具体而言，采用补充材料第二节中的相位约定，我们在下方重现了Λ倍裂项的矩阵元:

$$\begin{aligned} & \langle \Lambda; S, \Sigma; J, \Omega, M | e^{2iq\theta} T^2_{2q}(J,S) | \Lambda'; S, \Sigma'; J', \Omega', M' \rangle \\ & \quad = \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \delta_{\Lambda+2q,\Lambda'} \\ & \quad \times (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega & -q & \Omega' \end{pmatrix} \sqrt{J(J+1)(2J+1)} \\ & \quad \times (-1)^{S-\Sigma} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma & q & \Sigma' \end{pmatrix} \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \end{aligned} \tag{S13}$$

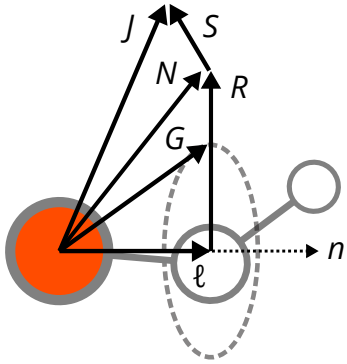

图 S1. 洪德情形（b）中的耦合方案示意图，用于描述 $\tilde{X}(010)$ 态。振动角动量 G 在核间轴上的投影为 ℓ。分子转动 R 与 ℓ 耦合形成 N。最后，自旋-转动相互作用将 S 和 N 耦合形成 J。图中未示出与氢核自旋的耦合。

B. $\tilde{X}^2\Sigma^+(010)$

我们在下方以球张量记号重现了 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010)$哈密顿量。

$$\begin{aligned} H_{\tilde{X}} &= T_0 + B(N^2-\ell^2) + \gamma\left(N\cdot S - T^1_{q=0}(N)T^1_{q=0}(S)\right) \\ &+ \gamma_G T^1_{q=0}(N)T^1_{q=0}(S) + \sum_{q=\pm1} e^{-2iq\phi}\left(p_G T^2_{2q}(N,S) - q_G T^2_{2q}(N,N)\right) \end{aligned} \tag{S14}$$

洪德（b）情形本征态能够很好地描述弯曲模能级。图 S1 给出了耦合方案的示意图。

如正文所述，自旋-转动相互作用经过修正，以考虑弯曲运动。下面对此作进一步说明。在有效哈密顿量方法中，自旋-转动参数包含微扰理论不同阶次的贡献，$\gamma = \gamma^{(1)} + \gamma^{(2)} + \cdots$ [54]。一阶项 $\gamma^{(1)}$ 源于电子自旋与转动分子的磁偶极矩之间的磁相互作用。对于重分子，一阶项相较于占主导地位的二阶贡献 $\gamma^{(2)}$较小；后者源于非对角自旋-轨道和转动微扰。对于具有 $N_z = 0$的线性分子，自旋-转动项 $N\cdot S$ 隐含地仅包含来自 N_xS_x 和 N_yS_y的贡献。然而，对于弯曲分子，由于 $N_z \neq 0$，我们明确减去 N_zS_z。

N^2 和 $N\cdot S$ 项的矩阵元可参见参考文献 [54, 55]。此处我们列出弯曲振动模式特有项的矩阵元。

$$\begin{aligned} &\langle \ell; N, S, J, M | T^1_{q=0}(N)T^1_{q=0}(S) | \ell'; N', S, J', M'\rangle \\ &\quad = \delta_{J,J'}\delta_{N,N'}\delta_{M,M'}\delta_{\ell,\ell'} \times \ell \\ &\quad \times (-1)^{J+N'+S}\begin{Bmatrix} N & S & J \\ S & N & 1 \end{Bmatrix} \\ &\quad \times (-1)^{N-\ell}\begin{pmatrix} N & 1 & N \\ -\ell & 0 & \ell \end{pmatrix}(2N+1) \\ &\quad \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \end{aligned} \tag{S15}$$

$$
\begin{aligned}
&\langle \ell; N, S, J, M | T^2_{2q}(N,S) e^{-2iq\phi} | \ell'; N', S, J', M' \rangle \\
&\qquad = \delta_{J,J'} \delta_{N,N'} \delta_{M,M'} \delta_{\ell,\ell'+2q} \\
&\qquad \times (-1)^{J+N+S} \sqrt{\frac{5}{2}} \begin{Bmatrix} N & S & J \\ S & N & 1 \end{Bmatrix} \\
&\qquad \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \\
&\qquad \times \sqrt{3} \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ N & N & N \end{Bmatrix} \sqrt{N(N+1)(2N+1)} \\
&\qquad \times (-1)^{N-\ell} \begin{pmatrix} N & 2 & N \\ -\ell & 2q & \ell \end{pmatrix} (2N+1) \\
&\qquad \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)}
\end{aligned}
\tag{S16}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle \ell;\ N、\ S、\ J、\ M | T^2_{2q}\ (N、\ N)\ e^{-2iq\phi} | \ell';\ N'、\ S、\ J'、\ M' \rangle \\
&\qquad = \delta_{J,J'} \delta_{N,N'} \delta_{M,M'} \delta_{\ell,\ell'+2q} \\
&\qquad \times (-1)^{J+N+S} \begin{Bmatrix} N & J & S \\ J & N & 0 \end{Bmatrix} \\
&\qquad \times \sqrt{5} \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 0 \\ N & N & N \end{Bmatrix} \\
&\qquad \times \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{(2N-1)(2N)(2N+1)(2N+2)(2N+3)} \\
&\qquad \times (-1)^{N-\ell} \begin{pmatrix} N & 2 & N \\ -\ell & 2q & \ell \end{pmatrix} (2N+1)
\end{aligned}
\tag{S17}
$$

C. 斯塔克和塞曼矩阵元

~对于 $X(010)$，斯塔克和塞曼矩阵元以洪德情形（b）表示。对于斯塔克矩阵元，我们只考虑沿分子 z 轴方向的偶极分量所产生的贡献。

$$
\begin{aligned}
&\langle \ell; N, S, J, M | T^1_p(d) | \ell'; N', S, J', M' \rangle \\
&\qquad = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & -M \end{pmatrix} \\
&\qquad \times (-1)^{J'+N+S+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} N' & J' & S \\ J & N & 1 \end{Bmatrix} \\
&\qquad \times (-1)^{N-\ell} \sqrt{(2N+1)(2N'+1)} \begin{pmatrix} N & 1 & N' \\ -\ell & 0 & \ell' \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{S18}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle \ell; N, S, J, M | T^1_p(S) | \ell'; N', S, J', M' \rangle \\
&\qquad = \delta_{\ell,\ell'} (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & -M \end{pmatrix} \\
&\qquad \times (-1)^{J+N+S+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} S & J' & N \\ J & S & 1 \end{Bmatrix} \\
&\qquad \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)}
\end{aligned}
\tag{S19}
$$

IV. 强度借用与跃迁偶极矩

A. 洪德情形（b）到 Hund (a) 情形的基变换

$\tilde{X}(010)$ 的本征态最适合用洪德情形（b）波函数描述，而 $\tilde{A}(000)$ 的本征态则用 Hund (a) 情形波函数描述。为计算跃迁，我们使用 Brown [88] 给出的以下公式在这两种情形之间进行转换：

$$|N,K,S,J,M\rangle = \sum_{\Sigma,P}(-1)^{N-S+P}\sqrt{2N+1}\begin{pmatrix} J & S & N \\ P & -\Sigma & -K \end{pmatrix}|S,\Sigma;J,P,M\rangle \tag{S20}$$

此处，$P=\Lambda+\Sigma+\ell$，以及 $K=\Lambda+\ell$。注意，此形式等价于 Hirota 在参考文献 [55 中给出的形式].

B. 跃迁偶极矩

跃迁偶极矩（TDM）矩阵元在 Hund (a) 情形下计算：

$$\begin{aligned}\langle \ell;\Lambda;S,\Sigma;J,P,M|T^1_p(d)|\ell';\Lambda';S,\Sigma';J',P',M'\rangle \\ &= \delta_{\Sigma,\Sigma'}\delta_{\ell,\ell'} \\ &\times (-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & p & M' \end{pmatrix} \\ &\times \sqrt{(2J+1)(2J'+1)}(-1)^{J-M} \\ &\times \sum_q \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -P & q & P' \end{pmatrix}\delta_{\Lambda,\Lambda'+q} \\ &\times \langle\Lambda||T^1_q(d)||\Lambda'\rangle\end{aligned} \tag{S21}$$

最后一项是约化矩阵元，表征两个电子态之间的跃迁偶极积分。上述矩阵元明确体现了 $\Delta\ell=0$ 选择定则。这意味着我们只能驱动 $\tilde{X}(010)$跃迁至 $\tilde{A}(000)$中的混合态，且 $|\ell|=1$。

C. 与 $|\ell|=1$ 态的混合

如正文所述，为了模拟跃迁强度，我们首先分别对 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$和 $\tilde{X}(010)$哈密顿量进行对角化。随后使用公式 S20，将 $\tilde{X}(010)$的本征矢从洪德情形（b）转换为情形（a）。

由于我们使用有效哈密顿量，$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$的本征矢具有 $\ell=0$。然而，实际上这些本征矢会受到其他态的微扰，并包含与 $|\ell|=1$的混合态。这些混合态提供了跃迁强度和非零跃迁偶极矩。

为表示混合态，我们进行基变换，将 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ 有效哈密顿量的本征矢转换为混合态的本征矢。与正文中的态一样，我们关注的态为 $\ell=1$ are$\tilde{A}\mu^2\Sigma^{(+)}_{1/2}$ (010)、 $\tilde{A}\kappa^2\Sigma^{(-)}_{1/2}$ (010) 和 $\tilde{B}^2\Pi(010)$，其中使用振电子项符号 ${}^{2S+1}K_P$。$\tilde{A}(000)$ 的每个本征矢都转换为混合态本征矢的线性组合，其振幅为 c_μ， c_κ， c_B。

$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ 与 $\tilde{B}^2\Pi(010)$ 之间的混合由 H_{RT} 引起，发生在一阶（见正文）。由于这种相互作用保持 K 和 P 不变，它只会在 ℓ 和 Λ 之间交换一个量子数。由于 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ 具有 $P=1/2$，我们只考虑其他 $P=1/2$ 态之间的混合。我们进行如下基变换：

$$\langle \tilde{B}(010), \Lambda = 0, \ell, \Sigma, P \,|\, \tilde{A}(000), \Lambda', \ell' = 0, \Sigma', P' = \pm 1/2 \rangle = \delta_{\ell,\Lambda'} \delta_{P,P'} \delta_{\Sigma,\Sigma'} (-1)^{P-1/2} \tag{S22}$$

注意，为保持宇称，已明确加入相位因子 $(-1)^{P-1/2}$ 。这解释了与 $\ell = 0$ 态相比， $\ell \neq 0$ 态的宇称中多出的 $(-1)^{\ell}$ 相位因子。如果将 H_{RT} 写成 $\propto \sin(\theta - \phi)$ 而不是 $\propto \cos(\theta - \phi)$，这一因子便会自然出现。尽管后一种形式在文献中最常见 [43, 55],，前一种形式可见于参考文献 [82]，其中讨论的是 Σ^- 态。

μ 和 κ 态的混合通过 H_{RT} 和 H_{SO}的二阶组合发生。这些相互作用保持 P 不变，但可能改变 K。对于 $\mu(010)$，我们得到如下基变换：

$$\langle \mu(010), \Lambda, \ell, \Sigma, P \,|\, \tilde{A}(000), \Lambda', \ell' = 0, \Sigma', P' = \pm 1/2 \rangle = \delta_{\Lambda,-\Lambda'} \delta_{\ell,\Lambda'} \delta_{\Sigma,-\Sigma'} (-1)^{P-1/2} \tag{S23}$$

对于 $\kappa(010)$也是如此：

$$\langle \kappa(010), \Lambda, \ell, \Sigma, P | \tilde{A}(000), \Lambda', \ell' = 0, \Sigma', P' = \pm 1/2 \rangle = \delta_{\Lambda,\Lambda'} \delta_{\ell,-\Lambda'} \delta_{\Sigma,-\Sigma'} (-1)^{P-1/2} \tag{S24}$$

将基变换为具有 $|\ell| = 1$的态后，我们使用方程 S21 计算跃迁偶极矩阵元。不同状态混合的跃迁振幅相加，所得干涉取决于混合系数 c_μ, c_κ, c_B。最后，为了得到相对强度，我们将总跃迁振幅平方。

V. 指认谱线

参见表 S1。谱线记号见正文说明。

表 S1. YbOH 的 $\tilde{X}^2\Sigma^+(010) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ 带的观测谱线、基态量子数（N''， J''， $\mathcal{P}''$）、激发态量子数（J'， $\mathcal{P}'$）、观测位置及残差。总共将 38 条谱线指认给 39 个跃迁，因为 ${}^{Q}R_{12}^{-}(1)$ 和 ${}^{P}Q_{12}^{-}(5)$ 谱线重叠。拟合残差为 6.1 兆赫。

Line	$N'', J'', \mathcal{P}''$	$J', \mathcal{P}'$	观测值（cm^{-1}）	观测值 - 计算值（兆赫）
${}^{O}P_{12}^{+}$	2, 3/2, +	1/2, −	17002.4883	4.4
	3, 5/2, +	3/2, −	17002.4312	−7.4
	4, 7/2, +	5/2, −	17000.6512	−2.7
${}^{O}P_{12}^{-}$	2, 3/2, −	1/2, +	17002.9232	−0.1
	3, 5/2, −	3/2, +	17001.5614	14.9
${}^{P}P_{11}^{+}$	1, 3/2, +	1/2, −	17003.4683	−0.2
	3, 7/2, +	5/2, −	17002.6114	1.7
	5, 11/2, +	9/2, −	17001.8212	12.2
${}^{P}P_{11}^{-}$	1, 3/2, −	1/2, +	17003.9070	−2.2
	2, 5/2, −	3/2, +	17003.0314	−3.6
	4, 9/2, −	7/2, +	17002.2076	−4.8
${}^{P}Q_{12}^{+}$	2, 3/2, +	3/2, −	17003.9039	−8.8
	3, 5/2, +	5/2, −	17002.6012	−5.8
	5, 9/2, +	9/2, −	17001.8046	12.7
${}^{P}Q_{12}^{-}$	1, 1/2, −	1/2, +	17003.9053	−5.8
	2, 3/2, −	3/2, +	17003.0250	−5.0
	3, 5/2, −	5/2, +	17003.9208	−5.3
	5, 9/2, −	9/2, +	17004.0076	13.3
${}^{Q}Q_{11}^{+}$	1, 3/2, +	3/2, −	17004.8846	3.3
	3, 7/2, +	7/2, −	17005.9150	−13.0
	5, 11/2, +	11/2, −	17007.0123	−3.5
${}^{Q}Q_{11}^{-}$	1, 3/2, −	3/2, +	17004.0091	5.5
	2, 5/2, −	5/2, +	17005.3917	−0.7
	4, 9/2, −	9/2, +	17006.4556	−1.6
${}^{Q}R_{12}^{+}$	1, 1/2, +	3/2, −	17004.8824	1.3
	2, 3/2, +	5/2, −	17004.0743	5.1
	3, 5/2, +	7/2, −	17005.9052	−5.8
${}^{Q}R_{12}^{-}$	1, 1/2, −	3/2, +	17004.0076	7.3
	2, 3/2, −	5/2, +	17005.3853	0.9
	4, 7/2, −	9/2, +	17006.4421	−6.9
${}^{R}R_{11}^{+}$	1, 3/2, +	5/2, −	17005.0543	−1.5
	2, 5/2, +	7/2, −	17007.3837	−0.7
	3, 7/2, +	9/2, −	17006.2215	2.3
	4, 9/2, +	11/2, −	17009.4646	−2.9
${}^{R}R_{11}^{-}$	1, 3/2, −	5/2, +	17006.3695	12.7
	2, 5/2, −	7/2, +	17005.6298	6.1
	3, 7/2, −	9/2, +	17008.4157	3.7
	4, 9/2, −	11/2, +	17006.8298	−0.6
	5, 11/2, −	13/2, +	17010.5312	−0.9