arXiv:2301.08656v1 [physics.atom-ph] 20 Jan 2023

用于电子电偶极矩搜索的受困多原子分子量子控制

Lo¨ıc Anderegg,[1, 2, *] Nathaniel B. Vilas,[1, 2] Christian Hallas,[1, 2] Paige Robichaud,[1, 2] Arian Jadbabaie,[3] John M. Doyle,[1, 2] 和 Nicholas R. Hutzler[3, †]

[1] *Department of Physics, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA*

[2] *Harvard-MIT Center for Ultracold Atoms, Cambridge, MA 02138, USA*

[3] *Division of Physics, Mathematics, and Astronomy,California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA*（日期：2023年1月23日）

超冷多原子分子是量子科学、量子传感、超冷化学以及超越标准模型的物理精密测量实验的理想候选对象。这些实验的一项关键但尚未实现的要求，是能够对分子的复杂内部结构实现全面量子控制。在此，我们实现了对多原子分子一氢氧化钙（CaOH）中各个量子态的相干控制，并运用这些技术展示了一种搜索电子电偶极矩（eEDM）的方法。我们将光学囚禁的超冷 CaOH 分子制备于单一量子态，使其在电场中极化，并相干地转移至电子电偶极矩敏感态，在该状态下进行电子自旋进动测量。为了延长测量的相干时间，我们采用了磁场灵敏度可调且接近于零的电子电偶极矩敏感态。自旋进动相干时间受交流斯塔克位移和不受控磁场的限制。这些结果为利用囚禁多原子分子搜索电子电偶极矩开辟了道路，有望将对时间反演破缺物理的实验灵敏度提升数个数量级。

多原子分子丰富的结构使其成为量子科学 [1–4]，超冷化学 [5]，和精密测量 [6–10]实验的理想平台。这种结构的关键在于存在相反宇称的近简并态，使分子只需施加较小的电场，便能在实验室坐标系中轻易极化。这类态是一种新颖的资源，在多原子分子中普遍存在，而在双原子分子中则很罕见；它们可用于量子磁性模型的模拟仿真 [1, 2] ，或用于实现可切换的相互作用以及量子计算所需的长寿命量子比特态 [4]。此外，囚禁多原子分子中的宇称双重态预计将成为精密测量超越标准模型（BSM）的物理时抑制系统误差的宝贵工具 [6]。迄今为止，已有数种多原子分子在超冷温度下实现激光冷却和/或囚禁 [11–17]。

桌面型超越标准模型搜索的一种有力途径，是探测电子电偶极矩（eEDM） [18–22]，d_e。它会破坏时间反演（T）对称性，许多超越标准模型理论预测其数值比标准模型的预测值大几个数量级 [19, 20]。目前最先进的 eEDM 实验对能量远高于 1 TeV 的 T破坏物理具有广泛的探测能力 [23–28]。所有这类实验都使用拉姆齐光谱，测量电子与极化分子内部强电场相互作用所导致的能量位移 [24–27, 29]。分子束实验通过在 ≈ 1 ms 的相干时间 [24, 25]，内测量大量分子，实现了很高的统计灵敏度；而分子离子实验则采用较长的拉姆齐探测时间（≈ 1 s），但测量数量较少 [26, 27, 29]。测量囚禁中性多原子分子有望结合这两种方法的优势，从而将统计灵敏度提升几个数量级 [6]。

在本报告中，我们展示了对处于振动弯曲模中的囚禁多原子分子内部态的全面量子控制；该分子在较弱电场中具有较高的极化率。此方法首先将超冷光学囚禁分子制备在单一超精细能级中，随后施加静电场使分子极化。通过调节极化电场的强度，可获得 g 因子近零的自旋态；这些态对磁场噪声的敏感性受到强烈抑制，同时仍保有电子电偶极矩灵敏度。施加微波脉冲，制备这些 g 因子为零的自旋态的相干叠加态，使其在外磁场作用下进动。随后，结合微波脉冲与光学循环读出进动相位。

我们观测了在一系列电场和磁场下的自旋进动，并表征了当前限制测量相干时间的因素。凭借容易实现的实验参数，现实中有望达到与态寿命（>100 毫秒）相当的相干时间。因此，我们在该系统中实现了 eEDM 测量的关键组成部分。尽管 CaOH 质量较轻，无法用于具有竞争力的 eEDM 测量 [30]，，但此处展示的方案可直接推广至更重的激光冷却碱土金属单氢氧化物，这些分子具有相同的内部能级结构，例如 SrOH、YbOH 和 RaOH；它们的电子亲和力显著更高——

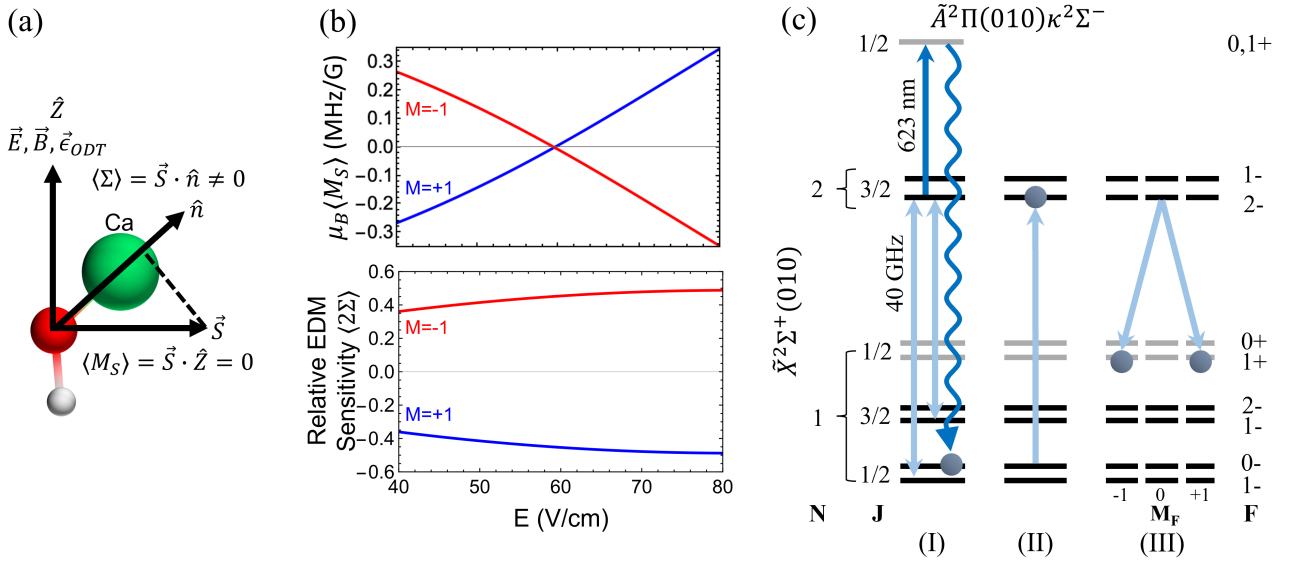


图 1. (a) 在零 g因子交叉点处，弯曲分子的几何示意图，显示电子自旋（$\vec{S}$）在分子轴（$\hat{n}$）上具有有限投影，因此具有电子电偶极矩灵敏度。然而，电子自旋（$\vec{S}$）与磁场（$\vec{B}$）正交，因此磁场灵敏度受到抑制。(b) 一对零 g 因子态（$N=1$、$J=1/2^+$、$F=1$、$M_F=\pm1$）的磁灵敏度（上图）和电子电偶极矩灵敏度（下图）随所施加电场的变化。(c) 制备电子电偶极矩敏感态的实验序列。首先，结合微波驱动和光抽运，将分子泵浦至单一量子态（$N=1$、$J=1/2^-$、$F=0$）（I）。接着，微波 π脉冲将分子驱动至 $N=2$、$J=3/2^-$、$F=2$、$M_F=0$ 态（II）。最后，通过微波 π脉冲，将电子电偶极矩测量态制备为 $N=1$、$J=1/2^-$、$F=1$ $M_F=\pm1$ 态的相干叠加（III）。可用探测光进行光学探测的态以黑色表示，探测光无法探测的态以灰色表示。

对电子电偶极矩灵敏度的提升 [6, 11, 12, 30, 31]。

在使用极化分子的 eEDM 测量中，电子自旋 $\vec{S}$ 在外部磁场 B_Z 和分子内部电场 $\mathcal{E}_{\text{eff}}$的作用下进动；由于相对论效应，内部电场可能很强。时间演化由哈密顿量描述

$$\begin{aligned} H &= g_S\mu_B B_Z \vec{S}\cdot\hat{Z} - d_e\mathcal{E}_{\text{eff}}\vec{S}\cdot\hat{n} \\ &= g_S\mu_B B_Z M_S - d_e\mathcal{E}_{\text{eff}}\Sigma. \end{aligned} \tag{1}$$

此处，$g_S \approx 2$为电子自旋g因子，μ_B 为玻尔磁子，B_Z 沿实验室 Z 轴方向，内部电场 $\mathcal{E}_{\text{eff}}$ 沿分子的核间轴 $\hat{n}$ 方向。我们定义量和 $\Sigma = S\cdot\hat{n}$，分别用于描述电子的磁敏感性和电偶极矩敏感性。通过切换所施加磁场的方向，或切换内部态以改变 M_S 或 Σ的符号，可以分离出电子电偶极矩的效应。进行这两种切换是抑制系统误差的有效方法 [25, 26]。

当前的电偶极矩限值依赖于双原子分子中的特定态，这些态具有异常小的g因子，从而降低了对杂散磁场的敏感性 [24, 26]。然而，CaOH 与其他具有适合电子电偶极矩搜索的结构、且可用激光冷却的分子一样 [6, 31–33], ，具有单个价电子，因此其磁性g因子很大。在这项工作中，我们通过施加电场将 E_Z 调谐至 M_S 零交叉点，在保持显著电子电偶极矩灵敏度的同时，降低磁敏感性 Σ。这项技术适用于具有宇称双重态的多原子分子。图*1* (a)–(b) 展示了一对特定的零g因子态，更多信息请参阅补充材料。在这些零g因子态中，对横向磁场的敏感性也受到抑制（见补充材料）。

实验首先将磁光阱中的激光冷却 CaOH 分子装载到由 1064 纳米激光束形成的光偶极阱（ODT）中，该激光束的腰斑尺寸为 25 μm，相关方法见先前的工作 [15]。ODT 采用线偏振，其偏振矢量 $\vec{\epsilon}_{\text{ODT}}$ 定义了 Z 轴；我们还沿该轴施加磁场和电场，分别为 $B = B_Z Z$ 和 $\vec{E} = E_Z\hat{Z}$，如图 1(a) 所示。首先，我们对 ODT 中的分子进行 10 ms 的非破坏性成像，以归一化囚禁分子数量的变化。随后，将分子光学抽运至 $N=1^-$（010）振动弯曲模的 $X^2\Sigma^+$能级 [15]（图 1(c)），并将阱深绝热降低 3.5×，以减小阱光产生的交流斯塔克位移的影响，并将分子温度降至 34 μK。任何未被抽运至弯曲模 $N=1^-$ 能级的分子

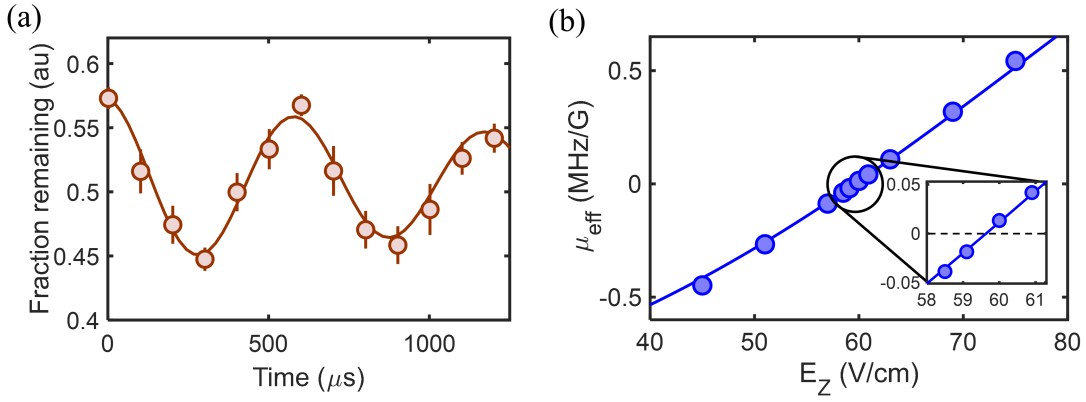


图 2. (a) 存在偏置磁场时，电子电偶极矩敏感态的自旋进动。(b) CaOH 中电子电偶极矩态的磁场灵敏度随电场的变化。通过在施加 $B_Z = 110$ mG 磁场的情况下，测量不同电场下的自旋进动频率，确定磁场灵敏度。误差棒小于标记。实线表示使用已知分子参数计算得到的、考虑阱位移时的磁场灵敏度，详见补充材料。

都会通过共振激光脉冲加热并从阱中逸出。

转移至 $\widetilde{X}^2\Sigma^+(010)(N = 1^-)$ 态后，分子布居最初分布在自旋-转动分量 $J = 1/2$ 和 $J = 3/2$中的十二个超精细塞曼子能级上。为使分子制备在单一超精细态上，我们结合使用光抽运和微波脉冲，如图 1(c) 所示。首先，我们施加微波，将分子从 $(N = 1, J = 3/2^-)$ 态驱动至 $(N = 2, J = 3/2^-)$ 态。由于这一跃迁受宇称禁戒，我们施加一个较小的电场 $E_Z = 7.5$ V/cm，以轻微混合 $N = 1$ 能级的宇称并产生跃迁强度。从$N = 2$ 态出发，我们驱动一个光学跃迁至激发态 $\widetilde{A}^2\Pi(010)\kappa^2\Sigma^{(-)}$, $J = 1/2^+$。该态主要衰变至 $F = 0$ （目标态）以及 $N = 1, J = 1/2^-$ 能级簇中的 $F = 1$态。经过 3 ms 的光抽运后，切换微波，将积累的 $N = 1, J = 1/2^-$, $F = 1$ 布居驱动至$\widetilde{\ }$ $X(010)$ 中相同的 $N = 2$, $J = 3/2^-$ 态；随后用光激发这些分子，并将其抽运至目标 $F = 0$态。完成这一光抽运序列后，我们将电场绝热提升至E_Z =150 V/cm，以显著混合宇称，接着用一个微波 π脉冲将布居驱动至 $N = 2, J = 3/2^-, F = 2$, $M = 0$ 态（图 1(c)(II)）。我们使用耗尽激光清除 $N = 1$ 态中的所有剩余布居，该激光通过共振将布居驱动至未探测到的转动态。

为了在电子电偶极矩敏感态中实现自旋进动，我们首先将电场绝热地升至 E_Z，然后施加一个较小的偏置磁场 B_Z。我们采用类似于拉姆齐光谱 [24, 25] 的方法测量电子自旋进动频率。制备分子时，施加一个 π 脉冲（2.5^μs），微波沿实验室 X 轴线性偏振，将分子制备到“亮”叠加态 $|B\rangle = (|M = 1\rangle + |M = -1\rangle)/\sqrt{2}$，该状态位于 $N = 1, J = 1/2^+$, F =1, $M = \pm 1$ 电子电偶极矩敏感能级簇内（图 1(c)）。该状态开始在亮态与“暗”态 $|D\rangle = (|M = 1\rangle - |M = -1\rangle)/\sqrt{2}$ 之间以 $\omega_{\rm SP} = \mu_{\rm eff}B_Z$ 的速率振荡，其中有效磁矩$\mu_{\rm eff} = \mu_B g_{\rm eff} = g_S\mu_B(\langle M_S\rangle_{M=1} - \langle M_S\rangle_{M=-1})$ 可通过施加的电场 E_Z 调节（图 1(b)）。在 CaOH 中，方程 1 的 $d_e\mathcal{E}_{\rm eff}$ 项贡献可以忽略，但在 $\mathcal{E}_{\rm eff}$ 大得多的较重分子中则可能测得该贡献。经过一段时间后，施加第二个 π 脉冲以停止自旋进动，并将亮态转移到可进行光学探测的 $N = 2$, $J = 3/2^-$ 能级。电场降至零后，仍留在电子电偶极矩能级簇中的分子具有相反的宇称，无法进行光学探测。随后我们再次对光偶极阱成像，并计算第一张与第二张图像的比值（图 2(a)）。在较长的自旋进动时间下（> 10 ms），背景气体碰撞（$\sim$1sec）、黑体激发（$\sim$1 sec）以及弯曲振动态的自发寿命（$\sim$0.7 sec）会导致信号整体损失，具体情况见参考文献 [15]。通过固定第一张和第二张图像之间的间隔时长，可以减轻这一影响，使损失不再取决于进动时间。

为确定零g因子交叉点的位置，我们在固定磁场 $B_Z = 110$ mG 下，针对不同电场进行自旋进动测量（图2（b））。自旋进动频率对应于该电场下的有效g因子。我们发现，g因子在 $N = 1$、$J = 1/2^+$、$F = 1$、$M = \pm 1$ 电子电偶极矩能级簇内的零交叉点位于 59.6 V/cm 的电场处，与补充材料中所述的理论计算结果一致。我们注意到，在g因子交叉点也存在于$N = 1$、$J = 3/2^+$、$F = 1$ 能级簇，其位置为 ≈ 64 V/cm，该交叉点

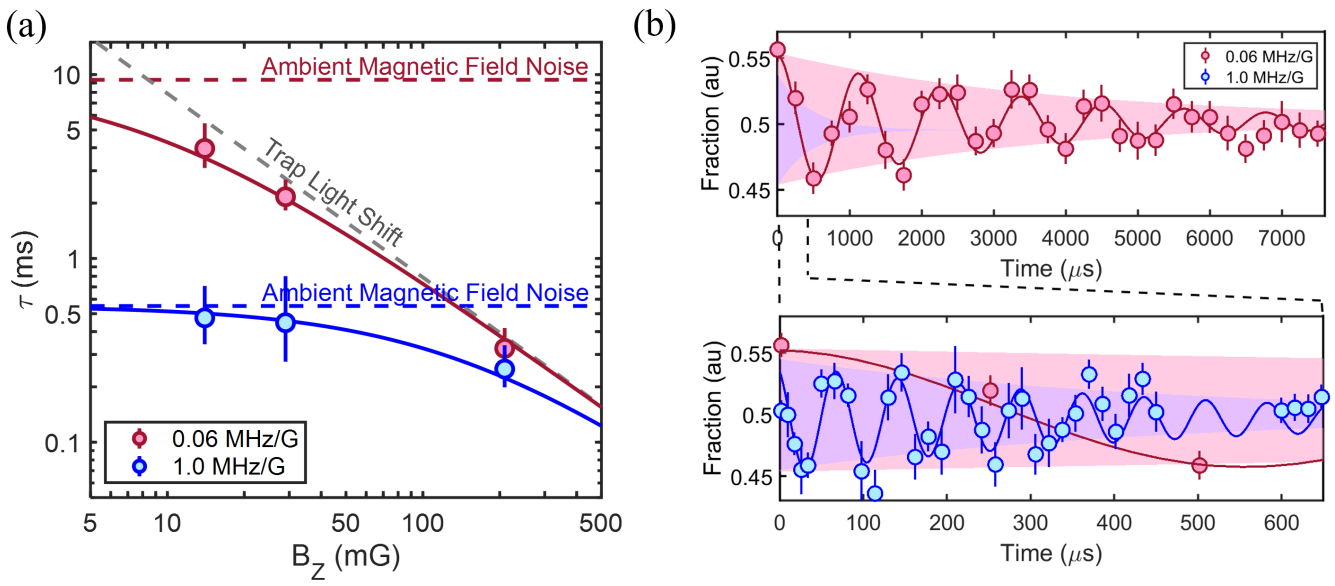


图 3. 自旋进动信号的相干时间。(a) 不同电场下测得的相干时间 τ 随 B_Z 变化（红色和蓝色标记分别对应不同的磁场灵敏度）。由于交流斯塔克频移展宽，相干时间按 $1/B_Z$ 变化，随后达到由磁场不稳定性 δB决定的极限。当 g 因子趋近于零时，该极限会增大。实线和虚线为数据拟合曲线。拟合得到的环境磁场噪声为 $\delta B = 4^{+2}_{-1}$ mG，而由光频移导致的拟合退相干时间为 $\tau = (1/B_Z) \times 80^{+20}_{-10}$ ms×mG。(b) 在 $B_Z = 15$ mG 下，通过接近零 g 因子点，自旋进动相干时间延长了 16× 。

其电子电偶极矩灵敏度较低，但 $g_{\rm eff}$ 相对于 E_Z的斜率方向相反，因此可有效排除与场反转不完全相关的系统误差（见补充材料）。我们强调，尽管这些交叉点的位置取决于特定分子的结构，但它们普遍存在于多原子分子中，因为这类分子天然具有宇称双重态结构 [6]。

自旋进动测量的一个关键组成部分是相干时间，它决定了电子电偶极矩搜索的灵敏度。图 3(a) 显示了系统在不同外加场 B_Z 和 E_Z 下测得的相干时间。我们确定了两种主要限制因素，它们会使振荡在较长时间后逐渐消失。自旋进动频率的变化可线性展开为 $\delta\omega_{\rm SP} = \mu_{\rm eff}(\delta B_Z) + (\delta\mu_{\rm eff})B_Z$。第一项描述磁场噪声以及外加偏置场的漂移，其表示为 δB_Z。第二项描述 g 因子 $\delta g_{\rm eff}$ 中的噪声和漂移，这可能源于外加电场 E_Z 的不稳定性，或交流斯塔克位移（下文将述）。在我们的实验装置中，偏置电场 E_Z 的漂移可忽略不计。

由磁场噪声导致的退相干 δB_Z 与所施加的磁场无关，但与 $\mu_{\rm eff}$ 成正比；在零 g 因子交叉点附近运行可减轻这一影响。如图 3(b) 所示，在 90 V/cm 的电场下，对应较大的磁矩 $\mu_{\rm eff} = 1.0$ MHz/G，我们在 $B_Z \approx 15$ mG 的磁场噪声限制下实现了 0.5 ms 的相干时间。在 61.5 V/cm 的电场下，对应 $\mu_{\rm eff} = 0.06$MHz/G，更接近零 g 因子位置，我们发现，在相同的 B_Z 下，相干时间为 4 ms。

在较高磁场下，相干时间的主要限制来自光学俘获光引起的交流斯塔克位移（图 4）。强烈的 Z 偏振光偶极阱光会导致发生零 g 因子交叉时的电场发生位移。由于阱内分子的温度有限，它们会经历不同强度的阱光，因此具有不同的 $g_{\rm eff}$。这种分布 $\delta g_{\rm eff}$ 会导致$\omega_{\rm SP}$变化，进而引起退相干。与磁场噪声项不同，这种效应与电场 E_Z 无关，但会随着 B_Z 单调减小；B_Z 会按比例缩放对 g 因子变化的频率灵敏度，即 $\delta\omega_{\rm SP} = B_Z\delta\mu_{\rm eff}$。图 4(c) 展示了 g 因子展宽对 $g_{\rm eff}$ 具体取值不敏感。将分子冷却至更低温度或减小 B_Z，都可以降低交流斯塔克位移导致的退相干。偏置磁场可以任意减小，直至横向磁场或磁场噪声成为主要因素。根据本研究测得的退相干率，预计在 $B_Z \sim 100$ μG 的偏置磁场下，可实现受交流斯塔克位移限制的 ~1 s 相干时间。

根据以上讨论，预计在 g 因子非常小、$g_{\rm eff} \approx 0$，且偏置场非常小、$B_Z \approx 0$时，可获得最长的相干时间。要最大限度地减小 B_Z，就需要降低以下因素的影响：

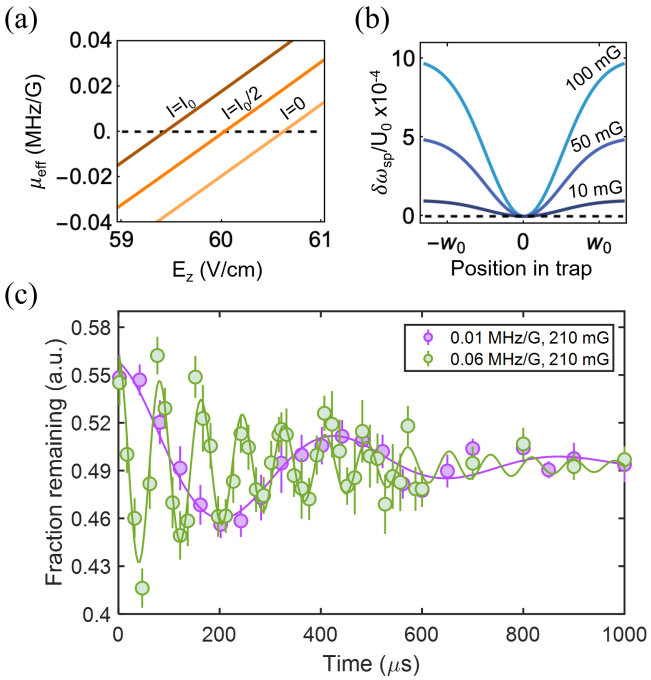


图 4. 阱光对相干时间的影响。(a) 阱光会使 $\mu_{\rm eff}$ 中零交叉点的位置发生偏移。因此，有限温度下的分子会经历不同的磁场灵敏度 $\mu_{\rm eff}$。(b) 自旋进动频率（按阱深 U_0 缩放）随阱内位置的变化。在较低磁场下，自旋进动频率的相对变化减小。(c) 在相同磁场（$B_Z = 210$ mG）但不同电场下测得的两条自旋进动曲线，表明交流斯塔克位移造成的限制与有效 g-因子无关，因为在较大的偏置场下，交流斯塔克位移主导相干时间。

将磁场噪声和横向磁场都降至远低于偏置场所致能量位移的水平。我们通过在仅有横向 B 场的影响下最大化自旋进动周期，将横向磁场抵消至低于 1 mG；同时主动监测各轴方向的磁场并进行反馈控制，以尽量减小 B_Z 中的噪声和漂移。需要注意的是，不锈钢真空腔没有磁屏蔽，因此磁场噪声很强；而专为电子电偶极矩搜索设计的实验装置不会存在这种情况。即使在这些条件下，当电场为 60.3 V/cm（对应 $\mu_{\rm eff} = 0.02$ MHz/G）、偏置场为 $B_Z \approx 2$ mG 时，我们仍实现了 30 ms 的相干时间（见补充材料）。然而，在如此低的偏置场下，分子会受到未屏蔽实验装置中存在的 60 Hz 磁场噪声影响，其强度与偏置场相当。由于实验相对于交流电源频率具有稳定的相位，这种 60 Hz 磁场波动会导致自旋进动频率随时间变化。尽管如此，我们的原型实验证实，较长的相干时间是可以实现的。任何未来的电子电偶极矩实验都将采用磁可大幅抑制来自环境的有害磁场的屏蔽。这种屏蔽可以轻易实现超过 ~ 0.5 具有更高电子电偶极矩灵敏度的类似线性多原子分子的弯曲振动态寿命 [15]的相干时间。

总之，我们实现了对光学囚禁多原子分子的相干控制，并展示了一条切实可行的实验路线图，以开展未来的电子电偶极矩测量。利用多原子分子量子能级的独特性质，我们在没有磁屏蔽的不锈钢腔室中，使顺磁性分子的相干时间达到 30 ms。采用以往电偶极矩实验中常用的屏蔽技术后，显然可以进一步降低杂散场，并将相干时间延长至 > 100 ms。在这一水平上，主要限制因素将是弯曲振动态的有限寿命 [15]。若选择合适的宇称双重态，还能获得更长的相干时间，例如在对称或不对称陀螺分子中发现的情形 [6, 13, 34, 35]。

按照我们为更重的囚禁多原子分子制定的路线图推进，有望将当前对T破坏物理的限制提升数个数量级。基于近期对 YbOH 中 $X(010)$ 态的研究 [36]，，我们发现了类似的零g因子态，可用于电子电偶极矩测量，并显著提高灵敏度。除了本工作展示的g因子调谐外，多原子分子还能够在不反转 M_S 的情况下反转 Σ ——这是近期实验的一项关键特性，这些实验大幅改善了电子电偶极矩的限值 [25, 27]。例如，在 CaOH 的 $N = 1$ 流形中，附近的另一个电场值处存在零g因子交叉点，其 Σ数值小 69%，且符号相反。由于这两个交叉点处电子电偶极矩灵敏度与g因子的比值相对于 E_Z 斜率有所不同，在两处进行测量可用于抑制不可反转场与g因子的电场依赖性耦合所导致的系统误差 [25]。

本研究首次通过实验展示了多原子分子丰富的能级结构在精密测量中的优势。尽管本文着重研究了处于 T 反转态（$M = \pm 1$）的自旋进动，但许多具有重要意义的能级都可以经过优化设计，用于精密测量实验。最近的一项提案 [9]，表明，在光学俘获多原子分子中，经过磁场调谐至简并的宇称双重态有利于探寻宇称破坏物理。另一项近期研究 [7]，提出，在 SrOH 的转动振动态之间构建微波钟，并利用调谐至对电场和/或磁场不敏感的跃迁，可作为探测超轻暗物质的灵敏手段。在这些提案中，以及如今在我们的工作中通过实验展示的结果，都表明多原子分子中的相干控制和态工程能够减轻系统误差，并助力稳健地探寻新物理。

本研究得到了美国空军科学研究办公室和美国国家科学基金会的支持。LA 感谢 HQI 提供支持，NBV 感谢美国国防部国家国防科学与工程研究生奖学金计划提供支持，PR 感谢美国国家科学基金会研究生研究奖学金计划提供支持。NRH 和 AJ 感谢美国国家科学基金会 CAREER 项目（PHY-1847550）、戈登与贝蒂·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。AJ 感谢 Chi Zhang 和 Phelan Yu 的宝贵讨论。

*anderegg@g.harvard.edu † hutzler@caltech.edu[1] M. L. Wall、K. Maeda 和 L. D. Carr，《利用对称陀螺分子模拟量子磁体》，《物理学年鉴》（柏林）525，845（2013）。[2] M. 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）。[3] Q. Wei、S. Kais、B. Friedrich 和 D. Herschbach，《极性对称陀螺分子的纠缠：候选量子比特》，J. Chem Phys 135，154102（2011）。[4] 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 J. Phys. 21，093049（2019）。[5] L. D. Augustovičcov´a 和 J. L. Bohn，《多原子分子的超冷碰撞：CaOH》，New J. Phys. 21，103022（2019）。[6] I. Kozyryev 和 N. R. Hutzler，《利用激光冷却的多原子分子精密测量时间反演对称性破缺》，《物理评论快报》119，133002（2017）。[7] 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》，《物理评论 A》103，043313（2021）。[8] N. R. Hutzler，《多原子分子作为基础物理学的量子传感器》，Quantum Science and Technology 5，044011（2020）。[9] E. B. Norrgard、D. S. Barker、S. Eckel、J. A. Fedchak、N. N. Klimov 和 J. Scherschligt，《光学俘获多原子分子中依赖核自旋的宇称破坏》，《通讯物理》2，1（2019）。[10] Y. Hao、P. Navr´atil、E. B. Norrgard、M. Iliaˇs、E. Eliav、R. G. E. Timmermans、V. V. Flambaum 和 A. Borschevsky，《轻质多原子分子中依赖核自旋的宇称破坏效应》，《物理评论 A》102，052828 2020（）。[11] 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》，《物理评论快报》118，173201（2017）。[12] B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、A. Frenett、H. Sawaoka、C. Miller、T. C. Steimle 和 J. M. Doyle，《用于改进电子电偶极矩搜寻的激光冷却多原子分子》，New J. Phys. 22，022003（2020）。[13] D. Mitra、N. B. Vilas、C. Hallas、L. Anderegg、B. L. Augenbraun、L. Baum、C. Miller、S. Raval 和 J. M. Doyle，《对称陀螺分子的直接激光冷却》，《科学》369，1366（2020）。[14] 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》，《自然》606，70（2022年）。[15] 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:2208.13762（2022年）。[16] M. Zeppenfeld、B. G. Englert、R. Gl¨ockner、A. Prehn、M. Mielenz、C. Sommer、L. D. van Buuren、M. Motsch 和 G. Rempe，《电俘获多原子分子的西西弗斯冷却》，《自然》491，570（2012）。[17] A. Prehn、M. Ibr¨ugger、R. Gl¨ockner、G. Rempe 和 M. Zeppenfeld，《将极性分子光电冷却至亚毫开尔文温度》，《物理评论快报》116，063005 2016（）。[18] D. DeMille、J. M. Doyle 和 A. O. Sushkov，《利用桌面规模实验探索粒子物理学前沿》，《科学》357，990（2017）。[19] T. E. Chupp、P. Fierlinger、M. J. Ramsey-Musolf 和 J. T. Singh，《原子、分子、原子核和粒子的电偶极矩》，Rev. Mod. Phys. 91，015001（2019）。[20] M. S. Safronova、D. Budker、D. DeMille、D. F. J. Kimball、A. Derevianko 和 C. W. Clark，《利用原子和分子搜寻新物理》，Rev. Mod. Phys. 90，025008（2018）。[21] C. Cesarotti、Q. Lu、Y. Nakai、A. Parikh 和 M. Reece，《诠释电子电偶极矩约束》，《高能物理学杂志》2019，59（2019）。[22] M. Pospelov 和 A. Ritz，《作为新物理探针的电偶极矩》，《物理学年鉴》318，119（2005）。[23] J. J. Hudson、D. M. Kara、I. J. Smallman、B. E. Sauer、M. R. Tarbutt 和 E. A. Hinds，《对电子形状的改进测量》，《自然》473，493（2011）。[24] J. Baron、W. C. Campbell、D. DeMille、J. M. Doyle、G. Gabrielse、Y. V. Gurevich、P. W. Hess、N. R. Hut- zler、E. Kirilov、I. Kozyryev、 *et al.*，《电子电偶极矩限值缩小一个数量级》，《科学》343，269（2014）。[25] A. Collaboration *et al.*，《电子电偶极矩限值的改进》，《自然》562，355（2018）。[26] W. B. Cairncross、D. N. Gresh、M. Grau、K. C. Cossel、T. S. Roussy、Y. Ni、Y. Zhou、J. Ye 和 E. A. Cornell，《利用俘获的分子离子精密测量电子电偶极矩》，《物理评论快报》119，153001（2017）。[27] T. S. Roussy、L. Caldwell、T. Wright、W. B. Cairncross、Y. Shagam、K. B. Ng、N. Schlossberger、S. Y. Park、A. Wang、J. Ye 和 E. A. Cornell，《电子电偶极矩的新上限》，arXiv:2212.11841（2022年）。[28] R. Alarcon、J. Alexander、V. Anastassopoulos、T. Aoki、R. Baartman、S. Baeßler、L. Bartoszek、D. H. Beck、F. Bedeschi、R. Berger、 *et al.*，《电偶极矩与新物理搜寻》，arXiv:2203.08103（2022年）。[29] Y. Zhou、Y. Shagam、W. B. Cairncross、K. B. Ng、T. S. Roussy、T. Grogan、K. Boyce、A. Vigil、M. Pettine、T. Zelevinsky、J. Ye 和 E. A. Cornell，《在量子投影噪声极限下测得数百个分子离子的秒级相干性》，《物理评论快报》124，053201（2020）。[30] K. Gaul 和 R. Berger，《可激光冷却的三原子分子中宇称与时间反演破坏的从头算研究》，《物理评论 A》101，012508（2020）。[31] Z. Lasner 、A. V. Zaitsevskii 、和 E. Eliav 、激光

可激光冷却的重原子核多原子分子，《物理学杂志 B》**50**，225101（2017）。[32] T. A. Isaev 和 R. Berger，《基于简单理论概念筛选激光冷却分子的多原子分子候选物》，《物理评论快报》**116**，063006（2016）。[33] I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda 和 J. M. Doyle，《激光冷却复杂多原子分子的提案》，ChemPhysChem **17**，3641（2016）。[34] B. L. Augenbraun、J. M. Doyle、T. Zelevinsky 和 I. Kozyryev，《分子不对称性与光学循环：激光冷却不对称陀螺分子》，《物理评论 X》**10**，031022（2020）。[35] B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、A. Frenett、H. Sawaoka、A. T. Le、J. M. Doyle 和 T. C. Steimle，《甲氧基镱 YbOCH 的观测与激光光谱学$_3$，《物理评论 A》**103**，022814（2021）。[36] A. Jadbabaie、Y. Takahashi、N. H. Pilgram、C. J. Conn、C. Zhang 和 N. R. Hutzler，《为对称性破缺搜寻表征线性多原子分子的基频弯曲振动》，arXiv:2301.04124（2022年）。

《用于电子电偶极矩搜索的受困多原子分子量子控制》的补充材料

零g因子态

起源

在线性多原子分子的 $^2\Sigma$ 电子态中，自旋-转动相互作用 $\gamma\vec{N}\cdot\vec{S}$将分子转动 N 与电子自旋 S 耦合，形成总角动量 J。这些态可用洪特耦合情形 (b) 耦合基很好地描述。施加的电场 E_Z 会与分子坐标系电偶极矩 μ_E相互作用，使相反宇称的态 $\Delta M_F = 0$和 $\Delta J \leq 1$发生耦合。当 $\mu_E E_Z \gg \gamma$、 N 和 S 彼此解耦时，可用其在实验室坐标系中的投影 M_N 和 M_S很好地描述。然而，在 $\mu_E E_Z \sim \gamma$的中间场区，分子本征态在洪特耦合情形 (b) 耦合基和解耦基中均为混合态。在不存在横向场时， M_F 仍是一个好量子数。在此区间内，具有$\langle M_S\rangle = 0$ 的 $M_F \neq 0$ 态可在特定场值下出现。这些态不具有一阶电子自旋磁敏感性；与 $M_F = 0$ 时钟态不同，它们在 $B_Z = 0$附近具有较高的电子电偶极矩灵敏度。我们将这些态称为零 g 因子态 [6]。

零g因子态源于避免能级交叉，这是电场混合自由场态所致。其中一个交叉态具有 $\langle M_S\rangle < 0$，另一个态具有 $\langle M_S\rangle > 0$，且二者都具有混合的 M_N。自旋-转动相互作用耦合这些态并解除交叉简并，从而形成由自旋向上和向下的电子组成的叠加本征态，且具有 $\langle M_S\rangle = 0$，同时保留非零分子取向 $\langle\hat{n}\rangle = \langle M_N\ell\rangle \neq 0$。$\hat{n}$ 在实验室坐标系中的投影确保分子坐标系中的电子电偶极矩相互作用不会因转动平均而消失。

零g因子态普遍存在于多原子分子的斯塔克调谐过程中。多原子分子对称性的降低使其能够绕核间轴旋转，从而产生间隔很近、宇称相反的双重态。当这些双重态被外加电场混合时，它们分裂成表示分子取向 $\langle M_N\ell\rangle$ 取值的 $2N+1$ 组能级。对于每个具有宇称双重化的 N 能级簇， $M_N\ell = \pm 1$ 斯塔克能级簇与 $M_N\ell = 0$ 斯塔克能级簇之间普遍会发生避免能级交叉。

对于没有宇称加倍的双原子分子，零g因子态的存在要求具有反转的自旋-转动结构（$\gamma < 0$），使得两个 J 态在电场作用下彼此更接近。例如，YbF 分子（$\gamma = -13.4$ MHz [37, 38]）在 $N = 1$ 能级簇中， $E \approx 866$ V/cm 的电场下具有零g因子态，而 CaF 则没有。然而，由于对于大多数 $^2\Sigma$ 双原子分子而言，混合自旋-转动态所需的电场远弱于使分子极化所需的电场，因此，零g因子态出现在分子实验室坐标系极化可忽略的情况下，从而限制了电子电偶极矩灵敏度。例如，前述 YbF 中的态具有$|\langle\Sigma\rangle| \approx 0.006$，相当于本研究所用零 g因子态中 Σ 的 ∼3%。

表征

~为定位零g因子交叉并计算电子电偶极矩灵敏度，我们采用有效哈密顿量方法 [40–42]对 X(010)能级结构进行建模：

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{Rot}} + H_{\text{SR}} + H_\ell + H_{\text{Hyp}} + H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{Stark}} + H_{\text{ODT}} \tag{2a}$$

$$H_{\text{Rot}} = B\left(\vec{N}^2 - \ell^2\right) \tag{2b}$$

$$H_{\text{SR}} = \gamma\left(\vec{N}\cdot\vec{S} - N_z S_z\right) \tag{2c}$$

$$H_\ell = -q_\ell\left(N_+^2 e^{-i2\phi} + N_-^2 e^{i2\phi}\right) \tag{2d}$$

$$H_{\text{Hyp}} = b_F\vec{I}\cdot\vec{S} + \frac{c}{3}\left(3I_z S_z - \vec{I}\cdot\vec{S}\right) \tag{2e}$$

$$H_{\text{Zeeman}} = g_S\mu_B B_Z S_Z \tag{2f}$$

$$H_{\text{Stark}} = -\mu_Z E_Z \tag{2g}$$

$$H_{\text{ODT}} = -\vec{d}\cdot\vec{E}_{\text{ODT}} \tag{2h}$$

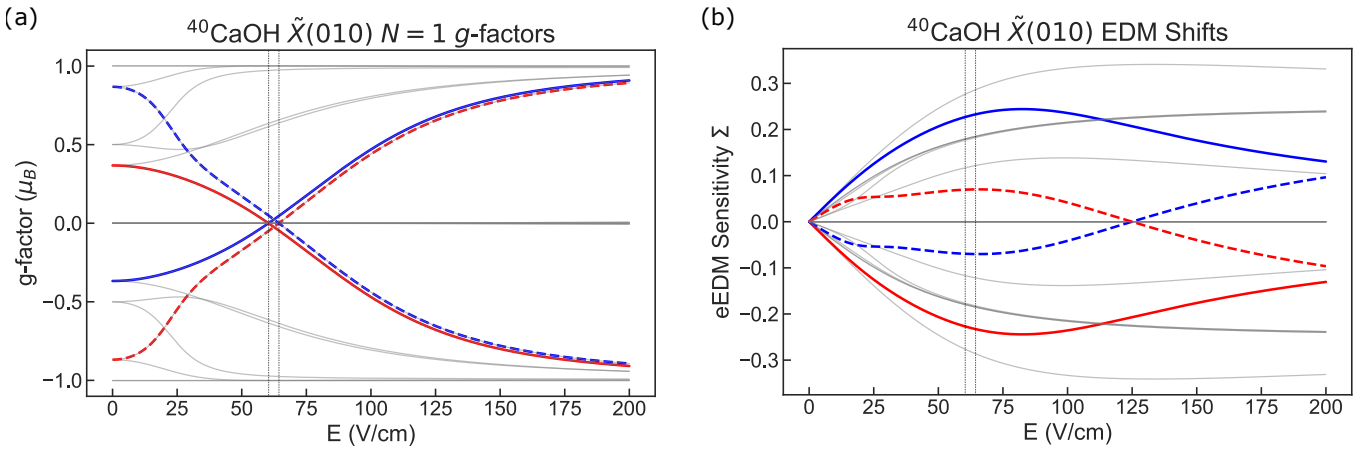
这里，我们使用与参考文献 [7]类似的哈密顿量。 H_{Rot} 为转动能； H_{SR} 是针对低N 弯曲振动态能级的精确自旋-转动相互作用，其中 z 定义在分子坐标系中； H_ℓ 是 ℓ型劈裂哈密顿量，其中 $\pm$ 定义在分子坐标系中， ϕ 为核弯曲坐标，并采用与参考文献 [43]相同的相位约定； H_{Hyp} 是定义在分子坐标系中的超精细费米接触与偶极自旋相互作用； H_{Zeeman}描述电子自旋磁矩与实验室坐标系磁场的相互作用； H_{Stark} 是分子坐标系电偶极矩 μ_E 的 Z分量与实验室坐标系直流电场E_Z之间的相互作用；而 H_{ODT} 是分子偶极矩算符 d 与光偶极阱激光电场$\vec{E}_{\mathrm{ODT}} = \mathcal{E}_0/2(\hat{\epsilon}_{\mathrm{ODT}}e^{-i\omega t} + \text{c.c.})$之间的相互作用。

为计算分子坐标系矩阵元，我们采用文献 [40, 41]中所述的方法，将其转换到实验室坐标系。无场哈密顿量参数取自文献 [44], , 但超精细参数除外；根据观测到的谱线位置，这些参数被确定为 $b_F = 2.45$ MHz 和 $c = 2.6$ MHz，与 $\tilde{X}(000)$ 态的参数相近 [45]。我们采用与 $X(000)$ 态相同的偶极矩 $|\mu| = 1.47$ D，该偶极矩由文献 [46] 确定。按照文献 [47] 的方法，利用文献 [15] 报道的 1064 纳米动态极化率计算 H_{ODT} 的矩阵元。

对于下文和正文中讨论的计算，光偶极阱的偏振方向沿实验室坐标系的 Z 轴，分子处于固定的阱深 160 μK（对应于实验中分子所感受到的平均阱光强）。如正文所述，当阱光与 E_Z对齐时，它的作用类似于一个弱电场，使零 g 因子交叉点相对于无场值偏移 ~ 1 V/cm。如果阱光偏振相对于 E_Z旋转，张量光频移便可耦合具有 $\Delta M_F = \pm 2$ 或 ± 1 的态（光的线偏振特性确保不会产生 $\Delta M_F = \pm 1$ 矢量频移） [47]。这种耦合的影响与横向磁场类似，我们将在下文讨论。

在本研究中，我们忽略核与转动塞曼效应。具体而言，CaOH 的磁灵敏度受到氢原子的核自旋以及电子和原子核框架的转动磁矩的微小影响。尽管这些效应尚未得到全面表征，但它们的贡献都将在 $10^{-3}\mu_B$ 量级或更小。这些额外的g因子并不强烈依赖所施加的电场，因此零g因子交叉位置会发生小幅偏移。未来对可激光冷却的金属氢氧化物 $X(010)$ 态的转动磁矩进行表征，有望更准确地预测零g因子对应的电场值。

在 CaOH 中，每个转动态 N 都支持多个 $M = \pm 1$ 对零g因子态。有限电场下的态可以用其绝热关联的零场量子数来标记 $|N, J^p, F, M\rangle$。存在阱位移时， $N = 1$ 的零g因子态出现在 $E = 59.6$ V/cm，适用于 $|J = 1/2^+, F = 1, M = \pm 1\rangle$ ；而对于 $|J = 3/2^+, F = 1, M = \pm 1\rangle$，则出现在 $E = 64.1$ V/cm。 $J = 1/2, M = 1$ 态是由 47% $M_N\ell = -1$、50% $M_N\ell = 0$和 3% $M_N\ell = 1$构成的叠加态，而 $J = 3/2, M = 1$ 态则由 43% $M_N\ell = -1$、48% $M_N = 0$和 9% $M_N\ell = 1$构成。两种态都是弱电场搜寻态，但自旋的分子系取向相反，导致差异



图S1. 在不存在阱位移的情况下，电场对 $N = 1$ 附近零 g因子态的调谐。蓝线表示 $M_F = +1$ 态，红线表示 $M_F = -1$。实线表示 $J = 1/2$ 态对，虚线表示 $J = 3/2$ 态对。点状竖线标示不存在阱位移时零 g因子交叉所对应的电场值： ≈60.5 V/cm 对应 $J = 1/2$ ， ≈64.4 V/cm 对应 $J = 3/2$。灰显曲线表示 $N = 1$ 能级簇中的其他态。(a) g因子 $g_S\mu_B\langle M_S\rangle$ 随所施加电场的变化。(b) 电子电偶极矩灵敏度 $\langle\Sigma\rangle$ 随所施加电场的变化。洪德耦合（b）方案的一个结果是，在宇称双重态完全混合但转动混合可以忽略的电场下， Σ 渐近趋于最大值 $S/(N(N+1)) = 1/4$ 。当 J 未完全混合时，某些态可能呈现 $|\Sigma| > 1/4$。

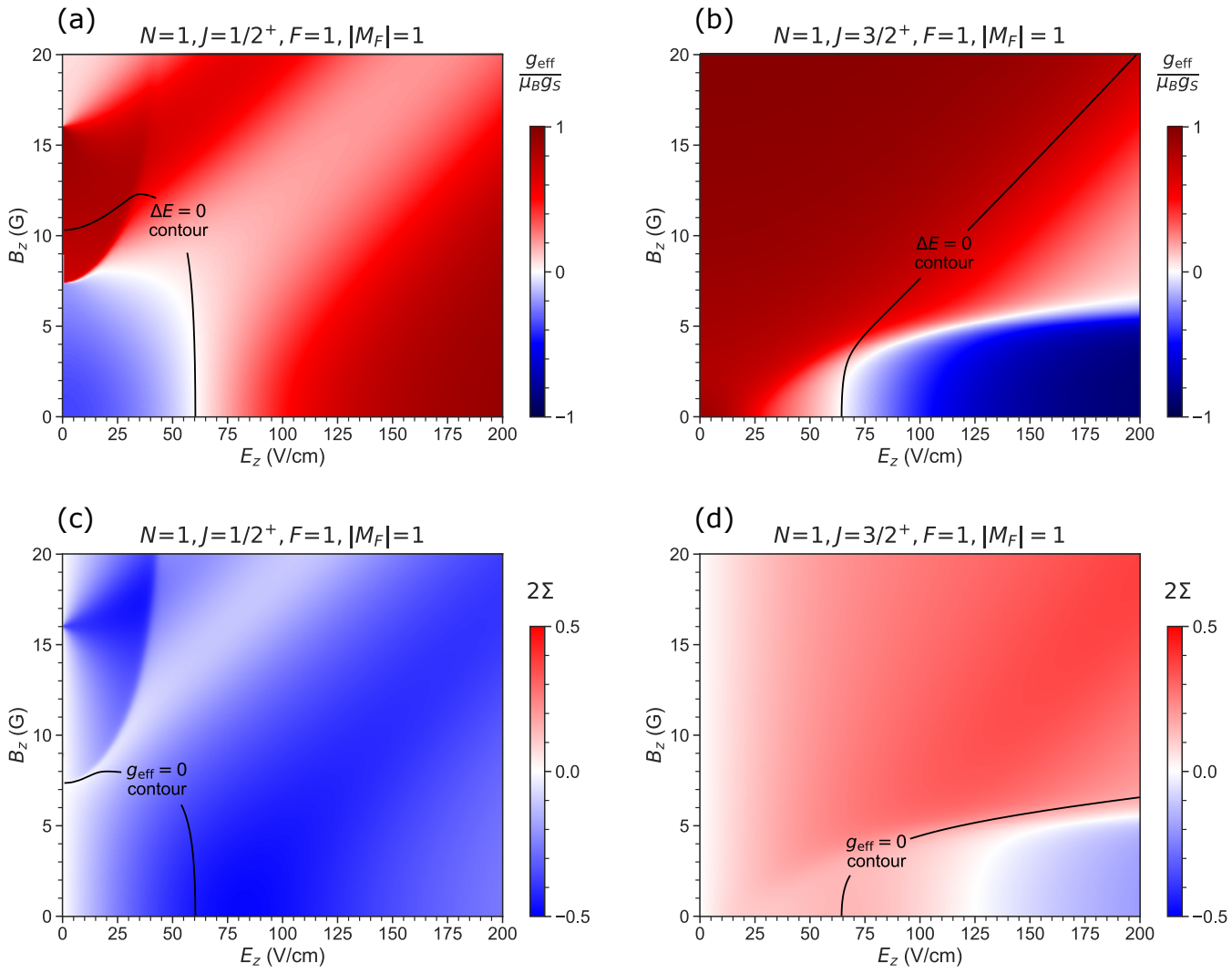


图 S2. CaOH 的 $N = 1$ 能级簇中零 g 因子态的完整电学和磁学表征，不含阱位移。(a, b) 两个 $M = \pm 1$ 态之间有效 g 因子差的二维图，定义为 $g_{\text{eff}} = g_S \mu_B (\langle M_S \rangle_{M=+1} - \langle M_S \rangle_{M=-1})$。图中所示的 g 因子以 $g_S \mu_B$ 归一化。黑线表示 $M = \pm 1$ 能级名义上简并的等高线。(c, d) 电子电偶极矩灵敏度 $\langle \Sigma \rangle_{M=+1} - \langle \Sigma \rangle_{M=-1}$ 的二维图。黑线表示 $g_{\text{eff}} = 0$ 等高线。

在 Σ 的值以及 g-f 化斜率。对于 CaOH，零 $N = 1$ 的磁灵敏度和电子电偶极矩灵敏度 g-因子态显示于 F ig. S1.

通过对角化 H_{eff} 在 (E_Z, B_Z) 值网格上的结果，我们可以得到图 *S2*所示的二维 g因子和电子电偶极矩敏感性的图。为保证一般性，我们考察不存在阱位移时的分子结构。利用哈密顿量的 Z对称性，我们分别对每个 M_F 区块进行对角化，以避免 $B_Z = 0$处的简并。按照各本征态绝热关联的自由场态对每个 (E, B) 值下的本征态排序，即可得到连续的本征值和本征矢二维曲面。施加一个平行于电场的外磁场，会使单个零 g因子态的磁场敏感性，但一对零 g因子态之间的差分值仍可具有 $\Delta \langle M_S \rangle = 0$。这一差分值意味着，一对零 g因子的叠加态可在一定范围的磁场下保持磁场不敏感性和电偶极矩敏感性，例如， ~ 5 G 以下的 $J = 1/2, N = 1$ 对。

我们在此用于识别零g因子态的方法，可以普遍推广到寻找电子电偶极矩灵敏度不同的态之间的有利跃迁；近期一项使用 SrOH 搜索超轻暗物质的方案已展示了类似做法 [7]。此外，在 $B_Z \approx 10 - 20$G 和 $E_Z \approx 0$ 处也存在使相反宇称态调谐至近简并的场强。这正是为光学俘获多原子分子中的宇称破坏精密测量所提出的场强范围 [9]。

我们注意到，零g因子 在 $N = 2^-$ 中也会出现成对的态。这些交叉发生在约 $400 - 500$ V/cm，适用于

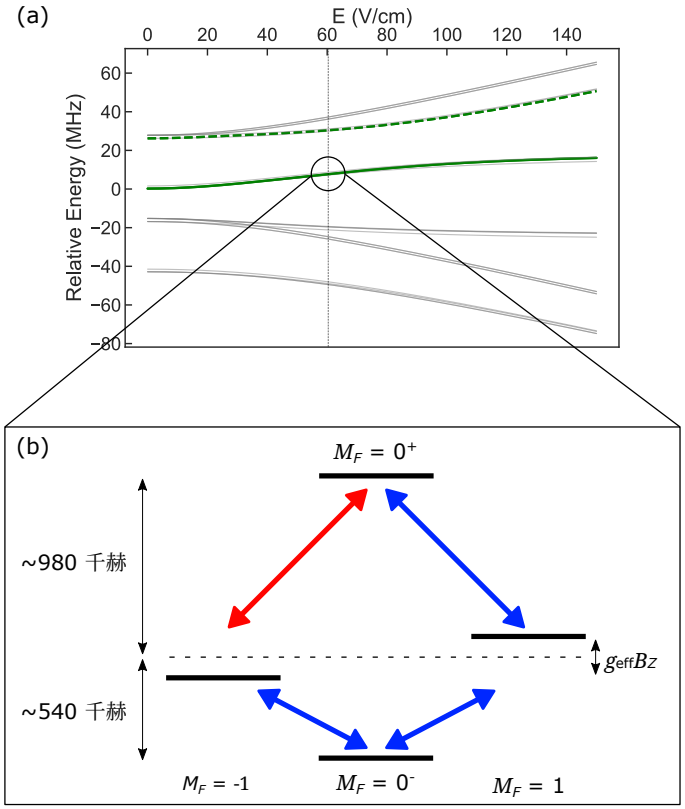


图 S3。（a）CaOH 中 $N = 1$ 的斯塔克位移。$J = 1/2^+$ 零 g 因子态以绿色实线表示，而 $J = 3/2^+$ 零 g 因子态以绿色虚线表示。所有其他能级均以灰色显示。竖直点线标示出 $J = 1/2^+$ 零 g 因子交叉的位置。（b） $J = 1/2^+$ 零 g 因子超精细流形的能级图放大图。偏置场劈裂 $g_{\text{eff}}B_Z$ 未按比例绘制。横向场耦合以双向箭头表示，蓝色（红色）表示矩阵元 S_X 为负（正）。

与负宇称流形相关的态。由于许多相互作用的强度会随 N 增大而增强，中间态区间的整体电场尺度也随之增大。此外，零g因子态的鲁棒性也有所提高，其中一些态对在高达 40 G 的磁场下仍能保持 $\Delta\langle M_S\rangle = 0$。这些 $N = 2$ 态对在很宽的磁场取值范围内也具有非零的电子电偶极矩灵敏度。

横向磁场

横向场灵敏度

现在，我们将讨论扩展到横向磁场的影响。其影响可通过在有效哈密顿量中加入 $B_X S_X$ 和 $B_Y S_Y$ 项来建模，这些项遵循选择定则 $\Delta M_F = \pm 1$。在此讨论中，我们重点关注 CaOH 中 $N = 1$， $J = 1/2^+$ 能级簇的能级结构；在不存在阱位移时，该能级簇位于 60.5 V/cm 处的零g因子交叉附近，如图S3所示。我们注意到，如果不存在核自旋 I，这两个零g因子态将是 $M_J = \pm 1/2$ 态，二者相隔 $\Delta M = 1$。在这种情况下，这些简并态在一阶近似下会直接受到横向场的影响，从而减弱g因子抑制。

由于 CaOH 中氢原子的核自旋导致的超精细结构，零g因子配对中的简并态 $M_F = \pm 1$ 会通过二阶横向场相互作用发生耦合。这些相互作用由$M_F = 0^{\pm}$ 态介导，其中 $\pm$ 表示较高或较低的态。利用 Schrieffer–Wolff（又称 Van-Vleck）变换，我们可以写出 $M_F = \pm 1$ 态之间二阶耦合的有效哈密顿量矩阵。将这些态记作 $|M_F\rangle$，为方便起见，令横向场沿 X方向：

$$H_{+1,-1} = -(g_S \mu_B B_X)^2 \left(\frac{\langle -1|S_X|0^+\rangle\langle 0^+|S_X|+1\rangle}{\Delta E_{0^+}} + \frac{\langle -1|S_X|0^-\rangle\langle 0^-|S_X|+1\rangle}{\Delta E_{0^-}} \right) \tag{3}$$

这里， $\Delta E_{0^\pm}$ 是 $M_F = 0^\pm$ 能级与 $M_F = \pm 1$ 能级之间的能量差。我们的模型给出以下数值：
$\langle 0^-|S_X|+1\rangle = \langle 0^-|S_X|-1\rangle = -0.18$、 $\langle 0^+|S_X|+1\rangle = -0.16$和 $\langle 0^+|S_X|-1\rangle = 0.16$。符号差异源于克莱布希-戈登系数相位，而只有相对相位才与结果有关。此外，我们还有 $\Delta E_{0^+} = 0.98$ MHz 和 $\Delta E_{0^-} = -0.54$ MHz。相位组合排除了发生相消干涉的可能性。取这些参数并定义 $g_\perp = H_{+1、-1}/B_X$ 后，方程 3 的结果为（$g_S \mu_B B_X$）^{2}（0.086/MHz） ≈（0.68 MHz/G^2）B_X^2。我们的模型估算，在 $B_X \sim 1$ mG 下，横向灵敏度为 $g_\perp \mu_B \sim 7 \times 10^{-4}$ MHz/G，与被忽略的核与转动塞曼项处于同一量级。受抑制的横向场灵敏度限制了 B_Z 的大小；它必须足够大，才能为自旋 $g_{\rm eff} B_Z \gg g_\perp B_\perp$定义量子化轴。

横向磁场消除

当横向磁场占主导时，电子会沿横向轴量子化，偏置 B_Z 场引起的自旋进动极小。横向耦合产生的本征态为（$|M_F = 1\rangle \pm e^{i\phi}|M_F = -1\rangle$）$/\sqrt{2}$，其中相位 ϕ由 $\vec{B}$在横向平面中的方向决定。如果 $\phi = 0$或 π，这些态中只有一个ˆ态会被 X偏振态制备微波激发，这意味着初态在横向场作用下保持静止。对于其他所有取向，横向场都会引起自旋进动，其对比度随 ϕ的具体取值而变化。

我们能够利用横向自旋进动测量横向场，并将其消除至毫高斯量级。具体做法是，在偏置场 $B_Z \approx 0$ 极小的条件下运行，并使 E_Z 工作在零g因子交叉点附近，从而满足 $g_{\rm eff} B_Z < g_\perp B_\perp$。随后施加一个较小的横向磁场，以产生横向自旋进动。此时，动力学主要由横向场而非 Z 场决定。我们通过迭代调节偏置场 B_X 和 B_Y，使进动频率最小化，从而找到磁场零点。

不完全磁场反转

我们简要介绍一种在零 g 因子态的 eEDM测量中涉及不可反转场的系统效应，并讨论减轻该效应的方法。 $g_{\rm eff}$ 的电场依赖性与其他系统效应相结合时，可能会模拟出 eEDM信号，这与 $^3\Delta_1$ 分子 [25, 26] 中的情况非常相似。当 E_Z 的符号切换时，不可反转电场 $E_{\rm NR}$ 会导致 g 因子差异 $g_{\rm NR} =$(d$g_{\rm eff}$/dE_Z)$E_{\rm NR}$。这将产生额外的自旋进动信号 $g_{\rm NR} B_Z$。如果同时完美反转 B_Z ，就可以将该进动信号与真实的 EDM信号区分开来。然而，如果还存在不可反转磁场 $B_{\rm NR}$，仍会产生一个残余 EDM信号，其大小为 (dg/dE)$E_{\rm NR} B_{\rm NR}$。使用测得的斜率 ∼0.03 (MHz/G)/(V/cm)，并采用对 $E_{\rm NR} \sim 1$ mV/cm 和 $B_{\rm NR} \sim 1$ μG 的保守估计，我们得到的进动频率估计值为 ∼30 μHz。虽然这比目前最佳 eEDM测量 [48]，的统计误差小一个数量级，但仍值得设法进一步减小这一效应。

在不同的零g因子态下进行电子电偶极矩测量，有助于抑制由上述机制导致的系统误差。例如， $N = 1$, $J = 3/2$ 零交叉点的大小随 Σ而异，可用于区分真实的电子电偶极矩与系统效应。两个 $N = 1$ 交叉点仅相隔 ∼4 V/cm。此外， $N = 2^-$ 中的零g因子态也可用于系统检查，因为它们还具有不同的 $g_{\rm eff}$ 与 E_Z 斜率，以及不同的 Σ 值。通过用于泵浦至弯曲振动态的光子循环，可以直接布居 $N = 2^-$ 态。

接近零G因子时的自旋进动

如正文所述，可实现的最长相干时间出现在低有效 g-因子（可抑制 δB_Z 退相干）与低磁偏置场（可抑制 $\delta\mu_{\rm eff}$ 退相干）相结合的条件下。这些低g-因子和偏置场对沿 Z的量子化轴的约束很弱，因此横向磁场 $B_\perp$ 可能产生更大的影响。这些磁场会产生以下效果：（a）降低自旋进动对比度；（b）

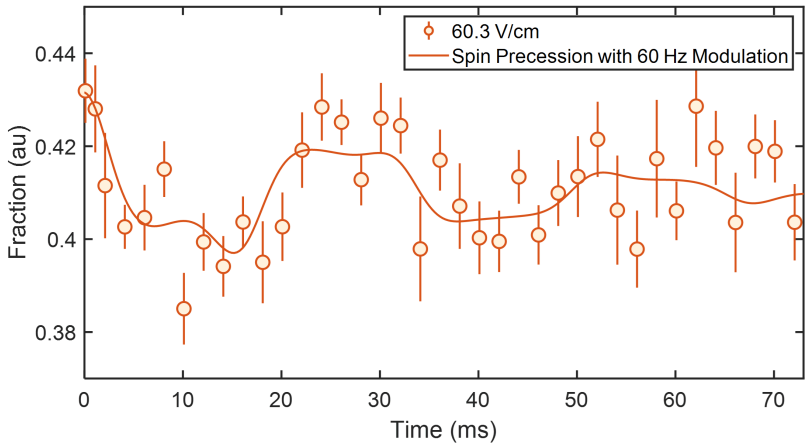


图 S4. 在 $E_Z = 60.3$ V/cm 和 $B_Z = 2$ mG 下的自旋进动。拟合中包含一个 60 Hz 时变磁场，其振幅和相位由磁力计测量。拟合得到的相干时间为 30 ms。

改变观测到的进动频率。为避免这些影响，必须满足以下条件： $g_{\text{eff}}B_Z > g_\perp B_\perp$ 。为此，我们有意在 $B_Z \approx 0$和 $g_{\text{eff}} \approx 0$ 条件下采集自旋进动数据，同时改变横向场 B_X 和 B_Y。通过最小化自旋进动频率随横向场变化的函数，我们将 $B_\perp$ 降至约 1 mG。此外，通过根据磁通门磁力计的测量结果主动反馈磁场，补偿沿三个轴向的直流磁场长期漂移。在这些条件下，当电场为 60.3 V/cm（对应 $\mu_{\text{eff}} = 0.02$ MHz/G）且偏置场为 $B_Z \approx 2$ mG 时，我们实现了 30 ms 的相干时间（图S4）。

在这些极低偏置场下，分子还会受到未屏蔽实验装置中存在的 60 Hz 磁场噪声的影响，其振幅与 B_Z处于同一量级。由于实验相对于交流电源频率保持相位稳定，这种 60 Hz 磁场波动会导致自旋进动频率随时间变化。实验使用磁通门磁力计测量该 60 Hz 磁场的振幅和相位，并将测量值作为固定参数用于图 S4 所示的拟合。

[37] B. E. Sauer、J. Wang 和 E. A. Hinds，《^{174}YbF $X^2\Sigma^+$ 态的激光-射频双共振光谱：自旋-转动、超精细相互作用及电偶极矩》，《化学物理杂志》105，7412（1996）。[38] C. S. Dickinson、J. A. Coxon、N. R. Walker 和 M. C. L. Gerry，《YbX（X=F、Cl、Br）$^2\Sigma^+$基态的傅里叶变换微波光谱：超精细效应的表征及分子几何构型的确定》，《化学物理杂志》115，6979（2001）。[39] A. Petrov 和 A. Zakharova，《外电场中 YbOH 分子对 P、T奇效应的灵敏度》，《物理评论 A》105，L050801（2022）。[40] J. M. Brown 和 A. Carrington，《 *Rotational spectroscopy of diatomic molecules* 》（剑桥大学出版社，2003）。[41] E. Hirota，《 *High-Resolution Spectroscopy of Transient Molecules*》，Springer化学物理丛书，第 40 卷（Springer柏林海德堡，柏林，海德堡，1985）。[42] A. Merer 和 J. Allegretti，《电子$^2\Sigma$ 态和 $^3\Sigma$ 态振动简并能级中线性多原子分子的转动能》，《加拿大物理学杂志》49，2859（1971）。[43] J. M. Brown，《伦纳-泰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）。[44] M. Li 和 J. A. Coxon，《CaOH 和 CaOD $\tilde{A}^2\Pi$ 态和 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态基频弯曲振动的高分辨率分析：伦纳-泰勒、自旋-轨道及 K型共振相互作用的去微扰》，《化学物理杂志》102，2663（1995）。[45] C. Scurlock、D. Fletcher 和 T. Steimle，《通过泵浦/探测微波-光学双共振观测到的 CaOH (0,0,0) $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态超精细结构》，《分子光谱学杂志》159，350（1993）。[46] T. Steimle、D. Fletcher、K. Jung 和 C. Scurlock，《CaOH 和 SrOH 的超声速分子束光学斯塔克研究》，《化学物理杂志》96，2556（1992）。[47] L. Caldwell 和 M. R. Tarbutt，《光学阱中分子的边带冷却》，《物理评论研究》2，013251（2020）。[48] Z. Lasner，《 *Order-of-magnitude-tighter bound on the electron electric dipole moment*》，博士论文，耶鲁大学（2019）。