^{85}Rb 和 ^{87}Rb 在 Ar、Kr 和 Xe 缓冲气体中的超精细共振非线性压力频移的同位素研究

B.H. McGuyer[a)]普林斯顿大学物理系，美国新泽西州普林斯顿市，邮编 *08544*（电子邮件：bmcguyer@amazon.com。）（日期：2023年4月11日）

对基态 ^{85}Rb 原子 0–0超精细共振频率的测量表明，这些频率随 Ar、Kr 和 Xe 缓冲气体压力的变化呈非线性。这些非线性与先前在^{87}Rb 和 ^{133}Cs 中观察到的现象相似，据信源于碱金属–稀有气体范德华分子。然而，Xe 中观察到的非线性形状与先前理论相矛盾，而 Ar 和 Kr 中的非线性则不符合先前 ^{87}Rb结果预期的同位素标度。通过改进模型，大部分差异得以消除：模型对转动进行量子力学处理，并考虑分子中的额外自旋相互作用。纳入偶极超精细相互作用后，只需一组最精简的共享且与同位素无关的参数，即可同时拟合 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 在 Ar、Kr 或 Xe 缓冲气体中的线性和非线性频移。在实验精度范围内，He 和 N_2 中的频移随压力呈线性变化。研究结果对蒸气池原子钟及相关设备具有实际意义。

arXiv:2302.04232v2 [physics.atom-ph] 7 Apr 2023

目录

I. 引言 1

II. 分子压力位移理论 3
A. 黏附碰撞导致的压力位移 3 B. 束缚原子与分子自旋本征态的联系 4 C. 超精细倾向规则 5 D. 大N近似 5 E. 对旋转方向求平均 6 F. 单一转振动态近似 6 G. 相互作用能与拟合参数 6 1. 超精细位移相互作用 7 2. 自旋-转动相互作用 7 3. 偶极超精细相互作用 7 4. 四极超精细相互作用 8 5. 塞曼相互作用 8 H. 拟合函数 8 1. 中等外加磁场下的拟合函数 9 2. 可忽略外加磁场下的拟合函数 9 3. 与先前工作中拟合函数的关系 10

III. 实验方法 10
A. 光移抑制 11 B. 压力计线性化 12

IV. 结果 12
A. 氦和氮 12 B. 氩 13 C. 氪 14 D. 氙 16 E. 利用线性位移确定自旋-转动符号 16

五、讨论 16**六、结论** 17**七、补充材料** 18**致谢** 18**数据可用性声明** 18**S-I. 对旋转方向取平均** 19**S-II. 偶极和四极超精细相互作用的估算** 19**S-III. 压力计线性化修正** 19**S-IV. Camparo 中的位置位移** 19**S-V. 跃迁和外加磁场变化的预测** 20**S-VI. 曲线图的拟合参数** 20**S-VII. 先前工作的拟合参数** 20

I. 引言

由于碱金属原子与化学惰性缓冲气体之间相互作用具有基础研究价值，并且对诸多应用具有重要意义，从压力测量[1] 到激光导星[2] ，对这种相互作用的研究由来已久。尤其是，这种相互作用对原子器件十分重要，例如频率标准（或原子钟）和磁力计；这些器件基于充有缓冲气体的池中稀薄碱金属原子蒸气的微波共振频率，诸如全球定位系统卫星搭载的铷蒸气室原子钟（或气体池原子钟）。[3–6] 在这些器件中，与气体的碰撞会使共振频率 ν 偏离其

a)现地址：亚马逊公司，华盛顿州西雅图市北特里大道410号，邮编98109。

自由原子值 ν_0 一定的量 $\nu - \nu_0$，其大小取决于气体成分、压力和温度。这种位移称为“压力”位移[7–11]；在典型的部分真空池压力下，压力位移与缓冲气体压力p 几乎呈线性关系。图 1(a)展示了一个示例：氙气中 ^{85}铷和 ^{87}铷的“0–0”（或时钟）频率。两体（或二元）碰撞，例如铷 + 氙 ⟶ 铷 +氙，会短暂但反复地改变每个碱金属原子的超精细耦合，是产生大部分压力位移的原因。压力位移及其伴随的展宽会影响蒸气室原子钟的准确度和性能。

本研究的大部分内容都聚焦于

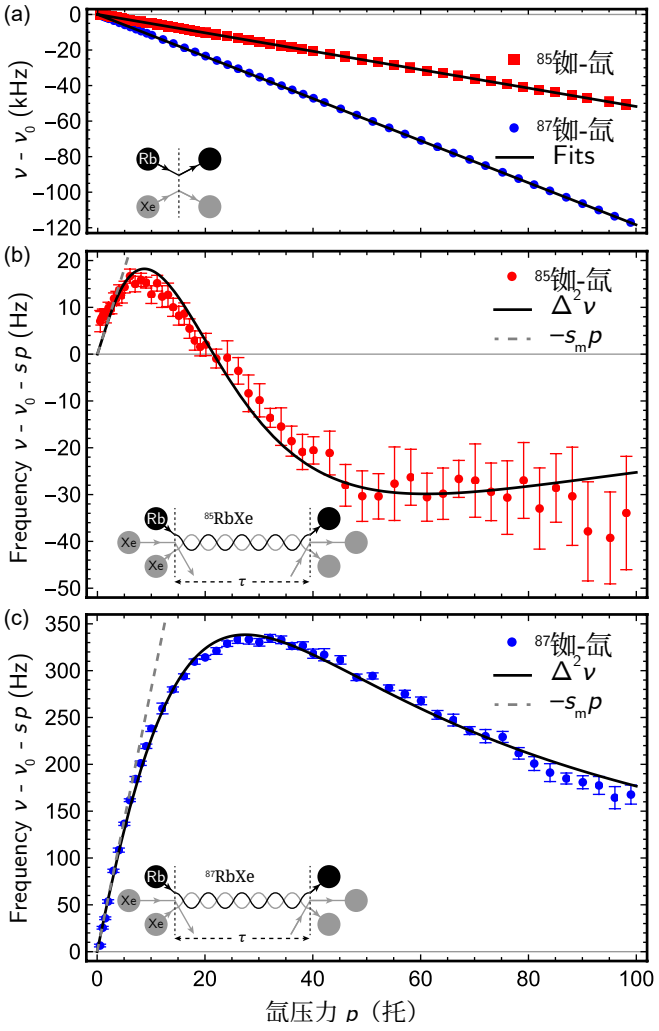


图 1. 在 40.0° C 和 $B = 1$ G 下，测得的氙中 ^{85}铷和 ^{87}铷的 0–0 共振频率 ν。(a) 相对于自由原子共振频率 ν_0 的压力位移 $\nu - \nu_0$ 与压力p几乎呈线性关系。(b、c) 拟合并扣除高压力下的线性极限位移sp 后，显现出非线性压力频移 $\nu - \nu_0 - sp$。实线为根据范德华分子产生的式 (70) 非线性频移 $\Delta^2\nu$ 拟合所得。拟合采用了共享的同位素无关参数，拟合残差见图 4。虚线表示总线性位移sp减去分子的贡献$s_m p$。插图展示了造成压力位移的主要二体和三体碰撞过程。

碱金属原子与稀有气体之间的相互作用。[12–15] 部分原因在于，这些碰撞对很容易形成弱束缚的范德瓦耳斯分子，[16–22] 而早已发现这类分子对原子器件十分重要。[23–25] 三体“黏附”碰撞（或三原子复合），[26–32] 例如 Rb + Xe +Xe ⟶ RbXe + Xe，会产生大多数这类短寿命分子。这些分子会一直存在，直到随后发生解离；解离主要发生在二体原子-分子碰撞中（或称时间反演的三原子复合）。虽然在典型压力下，成分子碰撞相对少见，但其影响仍可能十分显著，因为生成的分子存续时间远长于二体碰撞持续的时间。例如，分子转动与碱金属电子自旋之间的自旋-转动相互作用，通常是蒸气池中自旋弛豫的重要来源。[33,34]

回到压力位移，精确测量发现，重稀有气体氙、氪和氙中^{87}铷和 ^{133}铯的压力依赖关系存在微弱的非线性，如图 1 所示。[35–37] 通过考虑黏附碰撞形成的碱金属-稀有气体分子中的自旋相互作用，模型解释了这些观测结果，并揭示出观测到的非线性主要源于随着压力升高，分子产生的线性位移逐渐显现。迄今为止，尚未有关于这些模型的全面检验报告，尤其是利用其他碱金属原子数据进行的检验。测量这些非线性压力频移，是探测此类范德华分子的少数途径之一；这类分子与原子钟、[38] 自旋交换光抽运、[39,40] 冷分子制备、[16,17,41,42] 量子存储器[43,44] 等领域相关。

为加深对碱金属–缓冲气体范德华分子中自旋相互作用的理解，本文比较了 ^{85}Rb 和^{87}Rb 的 0–0压力位移。研究采用了 ^{85}Rb 在氦、N_2, 氩、氪、天然氙及无自旋 ^{136}氙缓冲气体中的测量数据，并结合了先前的 ^{87}Rb 数据。铷的两种同位素在氩、氪和氙中均存在非线性压力频移，但其随同位素变化的规律与先前理论不符。这种不一致在氙中的 ^{85}Rb 上最为显著，其非线性的形状如图 1 所示，与先前模型所允许的形状不相容；后者通常与图 1(c) 所示形状相似。为解决这些差异，本文提出了一种改进模型，该模型纳入了分子中的额外自旋相互作用，并以量子力学方式处理转动，而非像先前工作那样采用半经典处理。如图 1 中氙的情况所示，通过在先前考虑的超精细频移和自旋-转动相互作用之外加入偶极超精细相互作用，该模型能够同时拟合纯氙、氪或氙气体中铷的两种同位素的全部数据，包括所有线性和非线性位移。

本文的组织结构如下：第二节给出了碱金属原子中所有超精细跃迁在$X\ ^2\Sigma^+$范德瓦耳斯分子中的线性和非线性压力频移理论模型。该模型重现了所有先前模型，但不包括第五节讨论的 Camparo[45,46] 修正。推导纳入了先前工作中的超精细频移和自旋-转动相互作用，但对自旋-转动贡献提出了一项重要修正。此外，它还包括塞曼相互作用以及偶极和四极超精细相互作用。

第三节介绍压力位移数据的实验测量以及系统效应的抑制。第四节报告了在氦、N_2, 氩、氪和氙气体中对 ^{85}铷和 ^{87}铷数据的分析，以及在氙和 ^{136}氙中对 ^{85}铷数据的分析。氦和 N_2中的数据在实验误差范围内呈线性，可用于检验系统误差。第二节的模型成功再现了 ^{85}铷在氙中的非线性异常形状，并成功拟合了每种非线性气体中两种铷同位素的非线性位移和线性位移。第五节讨论这些结果，以及 Camparo 最近对氙数据所做的分析。[45,46] 第六节总结全文，补充材料则提供了更多细节、图表和拟合参数。

II. 理论分子压力频移

在碰撞之间，自由碱金属原子按照基态自旋哈密顿量演化

$$H_0 = A\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S} - \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}, \tag{1}$$

其中，第一项是费米接触超精细相互作用，它以磁偶极耦合系数A耦合核自旋$\mathbf{I}$ 与电子自旋$\mathbf{S}$ 。第二项是总磁偶极矩$\boldsymbol{\mu} = -g_S\mu_B\mathbf{S} + g_I\mu_N\mathbf{I}$ 与外加磁场$\mathbf{B}$ 之间的塞曼相互作用，该磁场的幅值为$B = |\mathbf{B}\{\text{v26}>$。这里，$g_S$ 是电子 g 因子， μ_B 是玻尔磁子，g_I 是核g 因子，而μ_N 是核磁子。假设任何外部磁场都是静态的，并沿实验室坐标系的笛卡尔单位矢量$\mathbf{z}$方向，因此$\mathbf{B} = B\mathbf{z}$。

对于蒸气室原子钟，磁场B 通常足够弱，因此H_0 中的主导相互作用是超精细耦合。基态能量本征态非常接近总自旋角动量$\mathbf{F} = \mathbf{I}+\mathbf{S}$ 的本征态 $|F\,m\rangle$ ，其量子数为F ，沿$\mathbf{z}$方向的方位量子数为m 。超精细耦合将子能级分裂为上、下超精细多重态，其总角动量

$$F = \begin{cases} a = I + 1/2, \\ b = I - 1/2, \end{cases} \tag{2}$$

分别。核自旋 I 和电子自旋 $S = 1/2$是这些子能级的良好量子数。

蒸气室原子钟及相关设备测量这些超精细多重态之间的跃迁。接下来，我们考虑自由原子本征态之间的“α–β”超精细跃迁

$$|\alpha\rangle = |a\,\alpha\rangle \;\text{ and }\; |\beta\rangle = |b\,\beta\rangle. \tag{3}$$

原子钟通常使用 0–0跃迁（$\alpha = \beta = 0$），因为它对磁场B没有一阶依赖。理想情况下，如果没有碰撞，测得的共振频率应为该跃迁的玻尔角频率，

$$\omega_{\alpha\beta} = (E_{a\alpha} - E_{b\beta})/\hbar, \tag{4}$$

表 I. 拟合函数的原子参数。未受扰动的基态超精细频率 ν_{00} 四舍五入至最接近的 Hz。g_I 的数值取自参考文献 47 中的核磁偶极矩 $\mu_I = g_I I\mu_N$ 。Q 的数值根据分子推得，预计会随具体分子略有变化。[48,49]

Atom	I	ν_{00} (Hz)	g_I [参考文献 47]	Q（巴恩） [参考文献 48]
^{85}Rb	5/2	3,035,732,439	+0.54119	$+0.276 \pm 0.002$
^{87}Rb	3/2	6,834,682,611	+1.83421	$+0.134 \pm 0.002$

其中 $\bar{h}$ 是约化普朗克常数，而能量 $E_{Fm} = \langle Fm|H_0|Fm\rangle$。这些频率近似为

$$\omega_{\alpha\beta} = 2\pi\,\nu_{\alpha\beta} \approx \frac{A[I]}{2\hbar} + \frac{g_S\mu_B B}{[I]\hbar}(\alpha+\beta), \tag{5}$$

在磁场 B 的一阶近似下，并忽略与核自旋之间较小的塞曼相互作用。此处及下文中，单个量子数外的括号简写表示其自旋多重度，

$$[J] = 2J + 1, \tag{6}$$

表 I 给出了 ν_{00}及其他与拟合函数相关的原子参数。

A. 黏附碰撞引起的压力位移

我们可以用密度矩阵方法计算成分子碰撞引起的压力位移，如下所示。[37] 基态碱金属原子的密度算符 ρ 按照以下规律演化

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H_0,\rho] + \left\langle \frac{1}{T}\left(\hat{S}\rho\hat{S}^\dagger - \rho\right)\right\rangle, \tag{7}$$

为简便起见，这里忽略光学和微波相互作用，以及二体碰撞和其他非黏附碰撞的影响。右侧第一项描述自由原子的演化。第二项描述黏附碰撞，尖括号表示对分子及其形成速率取系综平均 $1/T$。$\hat{S}$ 是一个散射矩阵（S 矩阵）算符，它通过将自由原子的波函数转换为刚结束碰撞扰动的自由原子的波函数，来描述束缚原子的演化，参见文献 34 第 10 章。对于寿命为 τ的特定分子，该 S 矩阵为

$$\hat{S} = \exp(-iH_1\tau/\hbar)\exp(iH_0\tau/\hbar), \tag{8}$$

其中，H_1 是束缚原子演化的自旋哈密顿量。

束缚原子的自旋哈密顿量H_1 还包括其他相互作用，这些相互作用仅在原子处于分子中的时间内才会产生作用。对于铷，预计最显著的相互作用是超精细频移（hfs）、电子自旋-转动（sr）、偶极超精细相互作用（dh）和四极超精细相互作用（qh），

$$H_1 \approx H_0 + V_{\text{hfs}} + V_{\text{sr}} + V_{\text{dh}} + V_{\text{qh}}, \tag{9}$$

下文将分别讨论这些相互作用。[39] 其他相互作用则假定可以忽略，例如核自旋-转动和八极超精细相互作用。与束缚伙伴原子上的自旋之间也存在相互作用，例如自旋交换；但如下文所述，使用天然氙和无自旋 ^{136}氙进行的测量结果一致，这表明对于典型的缓冲气体而言，这些相互作用可以忽略。如果缓冲气体是自旋极化的，例如，这一结论可能不再适用。

理想情况下，测得的 α–β 频率等于相干性 $\langle\alpha|\rho|\beta\rangle$ 的进动频率。在久期近似下，黏附碰撞产生的分子会造成压力位移

$$\Delta\nu = -\mathrm{Im}\left\langle \frac{\langle\alpha|\hat{S}|\alpha\rangle\langle\beta|\hat{S}^{\dagger}|\beta\rangle}{2\pi T}\right\rangle \tag{10}$$

该相干性的时间频率，并产生相应的阻尼。[37] 与前文一样，尖括号表示对分子取平均。

对于给定的转振态，预期其寿命服从均值为 τ 的指数分布。引入能量为 $E_\mu = \langle\mu|H_1|\mu\rangle$ 的 H_1 束缚原子自旋本征态 $|\mu\rangle$ 后，我们可以通过对 $\int_0^\infty e^{-t/\tau}\Delta\nu\, dt/\tau$ 积分，对分子寿命取平均。平均后，位移 (10) 可化为对束缚原子态指标 μ 和 ν 求和，

$$\Delta\nu = \sum_{\overline{\mu},\overline{\nu}}\left\langle \frac{|\langle\alpha|\overline{\mu}\rangle\langle\overline{\nu}|\beta\rangle|^2(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}-\omega_{\alpha\beta})\tau}{2\pi T\,[1+(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}-\omega_{\alpha\beta})^2\tau^2]}\right\rangle, \tag{11}$$

其中，束缚原子玻尔频率为

$$\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}} = (E_{\overline{\mu}} - E_{\overline{\nu}})/\hbar. \tag{12}$$

此处以及接下来几节中，为了区分束缚原子量和态与自由原子对应的量和态，我们在符号上加一横线。这是因为，正如下文将看到的，指标 μ 和 ν 实际上是旋转后的方位量子数 m，与自由原子的 α 和 β 类似。因此，μ 和 $\alpha \in [-a,a]$, 均如此，ν 和 $\beta \in [-b,b]$ 也均如此。然而，$|\mu\rangle$ 和 $|\nu\rangle$ 不遵循式 (3)，这与 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 不同。

式 (11) 是分子的压力位移。注意到三体形成速率 $1/T \propto p^2$，而碰撞限制的寿命为 $\tau \propto 1/p$，即可粗略看出它对缓冲气体压力 p 的依赖关系。在低压下没有频移，$\lim_{p\to 0}\Delta\nu \propto p^3$, ，但在高压下则呈线性频移，$\lim_{p\to\infty}\Delta\nu \propto p$。因此，$\Delta\nu$ 随压力变化的大致形状是线性频移逐渐显现，而中间的详细形状则对分子参数很敏感。对于 $\Delta\nu$ 随倒数寿命$1/\tau \propto p$ 变化的曲线，一种解释是：它构成一种干涉图样，反映了在寿命 τ期间，α–β 相干性通过离散的 μ–ν 路径经由分子传递的所有方式。

在测量中，主要的线性频移通常来自二体碰撞，而非黏附碰撞。[50] 因此，为了突出非线性部分，将分子频移人为地分为线性部分和非线性部分是很方便的，

$$\Delta\nu = s_\mathrm{m}\, p + \Delta^2\nu, \tag{13}$$

以凸显由黏附碰撞导致的非线性。此处，压力趋于无穷时的分子线性斜率为

$$\begin{aligned} s_\mathrm{m} &= \lim_{p\to\infty}\Delta\nu/p \\ &= \sum_{\overline{\mu},\overline{\nu}}\left\langle \frac{|\langle\alpha|\overline{\mu}\rangle\langle\overline{\nu}|\beta\rangle|^2(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}-\omega_{\alpha\beta})\tau}{2\pi T\, p}\right\rangle, \end{aligned} \tag{14}$$

而分子产生的剩余非线性频移为

$$\begin{aligned} \Delta^2\nu &= \Delta\nu - s_m\, p \\ &= -\sum_{\overline{\mu},\overline{\nu}}\left\langle \frac{|\langle\alpha|\overline{\mu}\rangle\langle\overline{\nu}|\beta\rangle|^2(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}-\omega_{\alpha\beta})^3\tau^3}{2\pi T\,[1+(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}-\omega_{\alpha\beta})^2\tau^2]}\right\rangle. \end{aligned} \tag{15}$$

根据定义，非线性频移在无限压力下为零，$\lim_{p\to\infty}\Delta^2\nu \to 0$；因此，在低压下呈线性，$\lim_{p\to 0}\Delta^2\nu = -s_\mathrm{m}p$，如图 1 及后续图所示。为避免混淆，请注意，$\Delta^2\nu$ 并非分子的完整压力位移。真正的分子压力频移是式 (11) 的$\Delta\nu$ 。下文将重点讨论分子压力频移$\Delta\nu$ ，之后再利用式 (14) 的线性极限分子斜率s_m 和式 (15) 的非线性频移 $\Delta^2\nu$ 构建拟合函数。

要计算这些位移，剩下的工作是确定束缚原子本征态 $|\mu\rangle$及其能量 E^μ ，并对转振态、其形成速率及其旋转方向取平均。

B. 连接束缚原子与分子自旋本征态

要确定束缚原子本征态 $|\mu\rangle$，我们必须选择如何处理分子转动。先前工作[35–37,45,46] 在相互作用中采用半经典方法处理转动，因此将其与量子自旋分开。然而，利用 S 矩阵推导式 (11) 时，要求束缚原子$|\mu\rangle$为能量本征态。在束缚状态下，真正的能量本征态是分子自旋本征态，由碱金属原子自旋与分子转动耦合而成。因此，我们将在分子自旋态中以量子力学方式纳入转动，将其与束缚原子自旋态联系起来，然后取经典大转动极限。对于所考虑的相互作用，两种方法所得能量在首阶近似下相符，但它们对量子化的解释不同。

我们关注的分子是电子基态下的弱束缚异核双原子分子，由一个 $^1S_0$ 稀有气体原子和一个 $^2S_{1/2}$ 碱金属原子组成，其分子项符号为$X\ ^2\Sigma^+$。其总电子自旋角动量$\mathbf{S}$ 完全由碱金属原子贡献，因此量子数为$S = 1/2$。它们的总轨道角动量为$\mathbf{L} = 0$，轴向分量为 $\Lambda = 0$，因此这些分子遵循洪特（b$_{\beta S}$）情形，电子自旋与核间轴之间没有强耦合。[51] 原子核的总转动角动量为$\mathbf{N}$ ，其量子数为N。如上所述，我们将忽略稀有气体原子的核自旋。

主要的自旋相互作用预计是**I** 与**S**之间的费米接触超精细耦合，与自由碱金属原子的情况相同，因此合成的 $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$ 仍是一个良好量子数。分子的总角动量则为 $\mathbf{G} = \mathbf{F} + \mathbf{N}$的合成。请注意，此处及下文中，**F** 和**G** 的定义与 Brown and Carrington 中的定义有意互换；下文经常引用该文献，因此这样处理可使**F** 在基态原子和分子中的定义保持一致。

正如我们将在下文看到的，式 (1) 中的塞曼相互作用与 **B** 一起为分子设定了量子化轴，这与自由原子的情况相同。其余的自旋-转动、偶极超精细相互作用和四极-超精细相互作用均不依赖方位量子数m_G；同样，激发态碱金属原子自旋态中的自旋-轨道、偶极超精细相互作用和四极-超精细相互作用也不依赖总m。因此，在外加磁场不太强时，分子自旋本征态非常接近总自旋角动量的本征态

$$|ISF;FNG;Gm_G\rangle \tag{16}$$

在 Brown and Carrington 的记号体系中，总自旋角动量 **G** 的量子数为G ，沿**z**方向的方位量子数为m_G 。[51] 如下文所示，G在旋转的束缚原子自旋态中起到m 的作用，从而将其与先前工作联系起来。[37] 为方便起见，我们使用简写

$$|FNGg\rangle = |ISF;FNG;Gg\rangle \tag{17}$$

当 $g = m_G$ 已知时，I、S 和 N 的取值也就确定了。注意，对于足够强的外加磁场，G 态之间会发生混合，这与自由原子的F 态之间的情况相同。

要使用这些分子本征态，首先将式（11）中的束缚原子本征态替换为

$$|\overline{\mu}\rangle \longrightarrow |F = a, N, G, g\rangle \tag{18}$$
$$|\overline{\nu}\rangle \longrightarrow |F' = b, N, G', g'\rangle \tag{19}$$
$$\sum_{\overline{\mu},\overline{\nu}} \longrightarrow \sum_{G,g,G',g'}, \tag{20}$$

其中，式（3）中令 F 和 F'。然后，将束缚原子玻尔频率（12）和能量替换为

$$\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}} \longrightarrow \omega_{Gg;G'g'} = (E_{|aNGg\rangle} - E_{|bNG'g'\rangle})/\hbar \tag{21}$$
$$E_{\overline{\mu}} \longrightarrow E_{|aNGg\rangle} = \langle aNGg|H_1|aNGg\rangle \tag{22}$$
$$E_{\overline{\nu}} \longrightarrow E_{|bNG'g'\rangle} = \langle bNG'g'|H_1|bNG'g'\rangle. \tag{23}$$

最后，必须修改自由原子自旋本征态（3），使其包含一个张量积，

$$|\alpha\rangle \longrightarrow |a\,\alpha\rangle \otimes |\psi_N\rangle \tag{24}$$
$$|\beta\rangle \longrightarrow |b\,\beta\rangle \otimes |\psi_N\rangle, \tag{25}$$

具有转动波函数 $|\psi_N\rangle$，用于对旋转方向进行平均。

表 II. Bouchiat等[24,25] 提供的参考分子参数。以范围形式给出且未附不确定度的数值是理论估算值。$B_1 = \langle \gamma N\rangle/(g_S\mu_B)$ 是实验测得的有效自旋-转动磁场。底行估算了自旋-转动参数（49）的大小，为 $|\psi p|_{\rm sr} = g_S\mu_B B_1\langle \tau p\rangle/\hbar$。

参数		RbAr [参考文献 25]	RbKr [参考文献 24]	RbXe [参考文献 24]
$\langle Tp^2\rangle$	(毫秒·托^2)	16.1 ± 1.3	10.6 ± 0.5	4.29 ± 0.23
$\langle \tau p\rangle$	（纳秒·托）	48.5 ± 1.9	56.9 ± 1.7	34–61
$\langle N\rangle$		30.5–33.3	41.5	63.2–76.7
B_1	（高斯）	1.19 ± 0.05	9.59 ± 0.28	38.1 ± 1.6
$\|\psi p\|_{\rm sr}$	（弧度/托）	1.016 ± 0.040	9.61 ± 0.40	31.9 ± 9.2

C. 超精细跃迁倾向规则

继续之前，请注意，上述近似假设存在一条绝热倾向规则：在分子缔合和解离的三体复合过程中，碱金属超精细自旋态保持不变。这一点或许令人意外，因为复合过程必然是非绝热的。不过，这些过程由机械力驱动，且发生在粒子间距较大的位置，此时相互作用很可能与自旋无关；尤其是，弱束缚的范德瓦耳斯分子由长程色散力而非短程键结合在一起。近期针对超冷铷开展的态到态复合实验支持采用这条倾向规则。[28]

D. 大N近似

为简化式 (11) 中的矩阵元，我们将取$N \gg 1$的经典极限；如表 II 所示，这对 RbAr、RbKr 和 RbXe 是合理的。[24,25] 分子自旋本征态可分解为原子部分和转动部分，形式如下：

$$|FNGg\rangle = \sum_{m,m_N} C^{Gg}_{Fm,Nm_N} |F\,m\rangle \otimes |N\,m_N\rangle. \tag{26}$$

对于较大的N （因此G也较大），量子数$F \ll G$和N，而克莱布施–戈登系数近似为[参见参考文献 52]中的式 8.9.1(1)。

$$\left|C^{Gg}_{Fm,Nm_N}\right| \approx \delta_{g,m+m_N}\left|d^{(F)}_{m,G-N}(\theta_{Gg})\right| \tag{27}$$

其中**G** 与实验室**z** 轴之间的夹角为

$$\theta_{Gg} = \arccos(2g/[G]). \tag{28}$$

Wigner“小”d函数[52] 是

$$d^{(F)}_{m,\overline{m}}(\theta) = \langle F\,m|\exp(-i\theta F_y)|F\,\overline{m}\rangle \tag{29}$$

其中方位量子数

$$\overline{m} = G - N \in [-F, F], \tag{30}$$

是有效束缚原子态 $|Fm\rangle$的方位量子数。对于远未达到渐近值的N，例如接下来拟合结果中的取值，近似式 (27) 仍出人意料地适用。

利用式 (26) 和式 (27) 以及式 (18) 和式 (19)，式 (11) 中的矩阵元可简化为

$$|\langle\alpha|\overline{\mu}\rangle|^2 \longrightarrow \left|d^{(a)}_{\alpha,\overline{\mu}}(\theta_{Gg})\langle\psi_N|N,g-\alpha\rangle\right|^2 \tag{31}$$

$$|\langle\overline{\nu}|\beta\rangle|^2 \longrightarrow \left|d^{(b)}_{\beta,\overline{\nu}}(\theta_{G'g'})\langle\psi_N|N,g'-\beta\rangle\right|^2 \tag{32}$$

对于较大的 N。这里，指标 $\mu = G - \mathcal{N} \in [-a,a]$ 和$\nu = G' - N \in [-\overline{b},b]$,，或者等价地，$G$和$G'$，对于旋转的束缚原子自旋本征态而言扮演着$m$的角色，这与先前工作中的情况相同。[36,37,45,46]

E. 对旋转方向取平均

为了对旋转方向取平均（见补充材料），将转动波函数替换为

$$|\psi_N\rangle \longrightarrow |N\,n\rangle \tag{33}$$

并对n进行均匀平均。注意，对于较大的N，式 $\approx G \approx G' \approx N$ 和$g \approx g' \approx n$ 中的 $\Delta\nu$。因此，角度$\theta_{Gg} \approx \theta_{G'g'}$以及角度近似连续。代入式 (33) 后，该平均值近似为

$$\left\langle \Delta\nu \right\rangle_{\psi_N} = \frac{1}{[N]}\sum_{n=-N}^{N}\Delta\nu \approx \frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\Delta\nu\, d\cos(\theta) \tag{34}$$

共用一个角度

$$\theta \approx \theta_{Gg} \approx \theta_{G'g'}. \tag{35}$$

结合代换式 (18)–(25)、(31) 和 (32)，可得到非线性压力位移 (11)

$$\Delta\nu = \sum_{\overline{\mu},\overline{\nu}}\int_{-1}^{1}\left\langle \frac{f^{\alpha\beta}_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)-\omega_{\alpha\beta})\tau}{4\pi T[1+(\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)-\omega_{\alpha\beta})^2\tau^2]}\right\rangle d\cos(\theta), \tag{36}$$

其中角权重函数

$$f^{\alpha\beta}_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta) = \left|d^{(a)}_{\alpha,\overline{\mu}}(\theta)\, d^{(b)}_{\beta,\overline{\nu}}(\theta)\right|^2 \tag{37}$$

是参考文献 37 中式 (4.94) 所给函数的推广。频率

$$\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta) = [E_{|a,N,G=\overline{\mu}+N,g=n+\alpha\rangle}(\theta) - E_{|b,N,G'=\overline{\nu}+N,g'=n+\beta\rangle}(\theta)]/\hbar \tag{38}$$

若能量通过 $n \approx \cos(\theta)[N]/2$ 依赖于 g 或g'，则取决于（35）和（28）中的共享角度 θ；这种情况仅在塞曼相互作用中出现，如下所示。

F. 单一转振动态近似

最后还需对碱金属–稀有气体相互作用势$V(R)$所允许的所有转动和振动态求平均。[12–15] 这一平均叠加了各个转振态产生的不同位移。遗憾的是，目前关于所关注自旋相互作用的信息不足，无法可靠地进行这一计算。因此，为继续研究，我们将按照先前工作的做法，用一个具有有效参数的单一转振态近似这一平均。也就是说，我们假设对这些参数求平均，同时保持位移的函数形式不变。

在此近似下，(36) 的 $\Delta\nu$ 变为

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{4\pi\langle T\rangle}\right)\sum_{\overline{\mu},\overline{\nu}}\int_{-1}^{1}\frac{f^{\alpha\beta}_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)\,\phi^{\alpha\beta}_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)}{1+\left[\phi^{\alpha\beta}_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)\right]^2}\, d\cos(\theta) \tag{39}$$

用平均分子相移表示

$$\phi^{\alpha\beta}_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta) = \langle[\omega_{\overline{\mu}\,\overline{\nu}}(\theta)-\omega_{\alpha\beta}]\tau\rangle \tag{40}$$

对先前工作中的$m_{\mu\nu}\phi$进行了推广。[37] 此处及下文剩余的尖括号表示假设处于单一转振态时的转振期望值。

遗憾的是，这种近似限制了将拟合得到的参数值与弛豫测量推得的参数值进行比较。例如，态的分布可能同时产生零频移（39）和显著阻尼，因为分子相移的分子是线性的，而阻尼对应的分子则是非线性的。同样，即使不采用这种近似，适当的分布也可能有所不同，因为弛豫不一定是相干的。因此，对于频移（39），拟合得到的 $\langle T\rangle$ 和 $\langle N\rangle$ 的值预计与弛豫测量所得的值相近，但不一定相等，例如表 II 所示的结果。

G. 相互作用能与拟合参数

最后，还需要评估分子相互作用能并选定其拟合参数。其结果在 $1/N$ 的主导阶上与束缚原子方法的计算结果一致。拟合时，使用压力无关且与同位素无关的参数较为方便。注意到τp 几乎与压力无关，因此引入一个分子相移参数

$$\left(\phi^{\alpha\beta}_{\mu\nu}(\theta)\,p\right) = (\phi p)_{\rm hfs} + (\phi_{\mu\nu}p)_{\rm sr} + \left(\phi^{\alpha\beta}_{\mu\nu}(\theta)\,p\right)_{\rm Z} + (\phi_{\mu\nu}p)_{\rm dh} + (\phi_{\mu\nu}p)_{\rm qh} \tag{41}$$

各相互作用中不依赖压力的贡献将在下文确定。为方便起见，此处及下文中，索引 μ 和 ν 上方的横线记号均予以省略。每项贡献都将引入与同位素无关的拟合参数。上面一行列出了此前讨论过的三种

相互作用的贡献，包括式（1）中的塞曼（Z）相互作用。如下文所示，只有塞曼贡献取决于 α、β 和 θ。下面一行列出了此前未讨论过的两种相互作用的贡献。

1. 超精细位移相互作用

费米接触相互作用的微扰由超精细位移相互作用（hfs）建模，

$$V_{\mathrm{hfs}} = \delta A(R)\,\mathbf{I}\cdot\mathbf{S}, \tag{42}$$

其中 $\delta A(R)$ 是一个依赖于核间距 R 的势。该相互作用在 G 和 m_G 中是对角的，其形式与（1）中的费米接触相互作用相同。它是导致线性压力频移的主要自旋相互作用。[7–10] 对于我们关注的分子，势能 $\delta A(R)$ 通常被认为在较小的 R 处至少会改变一次符号。[9,10,37,39,53–60] 因此，二元分子频移和分子频移的拟合参数符号不必一致。[36]

分子能量遵循 Brown and Carrington 中的方程（10.49）和（11.80）[51]，与原子情形中的能量相同，

$$E^{\mathrm{hfs}}_{|FNGg\rangle} = \langle \delta A(R)\rangle \frac{1}{4}\{(F-b)[b]+(F-a)[a]\}, \tag{43}$$

其中，括号表示转振期望值。

分子相移参数

$$(\phi p)_{\mathrm{hfs}} = \frac{\langle \delta A(R)\,\tau\rangle\, p\,[I]}{2\hbar} = 2\pi\nu_{00}(\psi p)_{\mathrm{hfs}} \tag{44}$$

与 μ 和 ν 无关，且等于先前工作中的 (ϕp)。[35–37] 为了拟合数据，该参数

$$(\psi p)_{\mathrm{hfs}} = \langle(\delta A(R)/A)\,\tau\rangle\, p \tag{45}$$

（单位为 s 托）与压力无关且与同位素无关，因为比值 $\delta A/A$ 与同位素无关。[37] 此处以及式 (5) 的 ν_{00} 中使用的 A 值，包含压力位移之外的所有微扰。也就是说，ν_{00}的值是零压截距，不过实际上，用表 I 中的理想值替代 ν_{00} 影响很小。

2. 自旋-转动相互作用

电子自旋-转动相互作用（sr）为

$$V_{\mathrm{sr}} = \gamma(R)\,\mathbf{S}\cdot\mathbf{N}, \tag{46}$$

其中 $\gamma(R)$ 是一个依赖于核间距的势能。[33,34,39,61,62] 尽管文献可能给人一种总体印象，即 $\langle\gamma(R)\rangle$ 应为正值，但实验和理论均证实，对于 LiAr，它是负值。[63,64] 这种相互作用可能有多种物理起源，[51] 但在此处，其最重要的起源预计是稀有气体原子中的自旋-轨道相互作用。[33] 这种相互作用在高斯 和 m_G表象中是对角的。

分子能量遵循 Brown and Carrington 中的方程 (10.48) 和 (11.85)，[51]

$$E^{\mathrm{sr}}_{|FNGg\rangle} = \frac{(-1)^{F-a}\langle\gamma(R)\rangle}{[I]}\left(\overline{m}\langle N\rangle + \frac{\overline{m}(\overline{m}+1)-F(F+1)}{2}\right) \tag{47}$$

其中 m = 高斯 $-N$。第一项与先前工作一致。[37]第二项是相对阶数为 $1/\langle N\rangle$的修正，与下文的偶极能和四极能相似。

分子相移参数为

$$(\phi_{\mu\nu}p)_{\mathrm{sr}} = \frac{(\psi p)_{\mathrm{sr}}}{[I]}\left(\mu+\nu + \frac{2\mu(\mu+1)+2\nu(\nu+1)-4I(I+1)-1}{4\langle N\rangle}\right) \tag{48}$$

使用一个与压力和同位素无关的参数

$$(\psi p)_{\mathrm{sr}} = \langle\gamma(R)N\tau\rangle\, p/\hbar \tag{49}$$

（单位为弧度·托）在先前工作中等于 $r_1\phi p[I]$。[36,37]

表 II 给出了根据弛豫测量估算的 $(\psi p)_{\mathrm{sr}}$ 的大小。$(\psi p)_{\mathrm{sr}}$ 的符号仅通过 (48) 式第二行中的小项 $\Delta\nu N$ 修正项影响 1/。先前的束缚原子模型中没有这一修正项[36,37,45,46]；令人惊讶的是，如下所示，它除了影响非线性频移外，还会影响线性频移。该项取决于 $(\psi p)_{\mathrm{sr}}/\langle N\rangle$，因此在单态近似中与$N$ 无关。

3. 偶极超精细相互作用

电子-核偶极（或各向异性超精细频移）相互作用（dh）可以用多种形式表示。[51] 当**I** 和 **S**强耦合时，一种方便的形式是

$$V_{\mathrm{dh}} = \sqrt{6}g_S\mu_B g_I\mu_N\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)T^2(\mathbf{C})\cdot T^2(\mathbf{S},\mathbf{I}), \tag{50}$$

按照 Brown and Carrington 中方程 (1.56) 的记号，[51] 其中 μ_0 为真空磁导率，T^2(C) 是一个张量，涉及碱金属价电子相对于其原子核的位置。该相互作用在 G 和 m_G中为对角形式。作为参考，利用参考文献 51 中的方程 (5.116)，该相互作用的有效哈密顿量为 $V_{dh} \approx t_0(R)I\cdot(3\,\hat{R}\,\hat{R} - \mathbb{1})\cdot S$，其中轴向磁偶极超精细耦合系数 $t_0(R) = g_S\mu_B g_I\mu_N\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)\langle\eta,\Lambda|T\ 20\ (C)|\eta,\Lambda\rangle$ 表征了铷价电子波函数的球面对称性破缺，$\hat{R}$ 为核间轴单位矢量，1 为单位并矢张量。系数 t_0 与 Frosh 和 Foley 参数 $c = t_0/3$相关。[51]

式（50）的分子能量遵循 Brown and Carrington 中的式（1.60）、（8.513–8.515）、（10.50）和（11.81–11.84）。[51] 计算中包含一个 Wigner 9j 符号，可在参考文献 52 的表 10.3 中查到。这些能量为

$$E^{\mathrm{dh}}_{|FNGg\rangle} = (-1)^{F-b}\frac{\langle t_0(R)\rangle}{2[I]} \times\left\langle\frac{3X_{F,\overline{m}}(X_{F,\overline{m}}-1)-4N(N+1)F(F+1)}{(2N-1)(2N+3)}\right\rangle \tag{51}$$

对于这些量

$$X_{F,\overline{m}} = F(F+1) - \overline{m}(\overline{m}+[N]) \tag{52}$$

并且$\overline{m}$ = 高斯 $-N$，假设 $I \geq 1/2$。方括号适用于对N的剩余依赖。

分子相移参数为

$$(\phi_{\mu\nu}p)_{\rm dh} = \frac{g_I(\psi p)_{\rm dh}}{2[I]} \left\langle \frac{2N(N+1)[I]^2 - 3Y^+_{\mu,\nu}}{(2N-1)(2N+3)} \right\rangle \tag{53}$$

对于该量

$$Y^{\pm}_{\mu,\nu} = X_{a,\mu}(X_{a,\mu}-1) \pm X_{b,\nu}(X_{b,\nu}-1) \tag{54}$$

使用一个与压力和同位素无关的参数

$$(\psi p)_{\rm dh} = \langle t_0(R)\,\tau p\rangle/(g_I\hbar) \tag{55}$$

（单位为弧度·托）。作为参考，$1/\langle N\rangle$展开中的首阶项为

$$(\phi_{\mu\nu}p)_{\rm dh} \approx g_I(\psi p)_{\rm dh}\left(\frac{[I]}{4} - \frac{3(\mu^2+\nu^2)}{2[I]}\right). \tag{56}$$

第一部分类似于超精细位移相互作用，第二部分则改变非线性频移的形状。

4. 四极-超精细相互作用

核电四极相互作用（qh）可以用多种形式表示。[51] 对于**I** 和**S**的强耦合，一种方便的形式是

$$V_{\rm qh} = -eT^2(\mathbf{Q})\cdot T^2(\nabla\mathbf{E}), \tag{57}$$

采用 Brown and Carrington 中式（1.28）的记号。[51] 这里，Q 是碱金属原子核的四极矩，其数值见表 I。该相互作用在G 和m_G表象中是对角的。作为参考，利用参考文献 51 中的式（5.116）、（7.158）和（7.192），该相互作用的有效哈密顿量为$V_{\rm dh} \approx eq_0(R)Q\,4I(2I-1)\,\mathbf{I}\cdot(3\,\hat{}\,R\hat{}R - \mathbb{1})\cdot\mathbf{I}$, 其中$q_0(R)$是沿核间轴电场梯度的标准度量。

式（57）对应的分子能量的推导与 Brown and Carrington 中的式（9.93）和附录 8.4 类似，[51]使用该参考文献中的式（5.173）、（9.13-14）和（7.159）。这些能量为

$$E^{\rm qh}_{|FNGg\rangle} = \frac{e\langle q_0(R)Q\rangle}{4I(2I-1)}\left(\frac{(-1)^{F-a}}{[I]} - \frac{1}{2}\right) \times \left\langle \frac{3X_{F,\overline{m}}(X_{F,\overline{m}}-1) - 4N(N+1)F(F+1)}{(2N-1)(2N+3)} \right\rangle \tag{58}$$

对于式（52）的$m = G - N$和$X_{F,m}$，假设$I \geq 1$。括号适用于N的其余依赖关系。

分子相移参数为

$$(\phi_{\mu\nu}p)_{\rm qh} = \frac{3(\psi p)_{\rm qh}Q}{8I(2I-1)[I]} \left\langle \frac{2Y^+_{\mu,\nu} - [I]Y^-_{\mu,\nu}}{(2N-1)(2N+3)} \right\rangle \tag{59}$$

对于（54）中的量$Y^{\pm}_{\mu,\,\nu}$使用一个与压力和同位素无关的参数

$$(\psi p)_{\rm qh} = e\langle q_0(R)\,\tau p\rangle/\hbar \tag{60}$$

（单位为 rad 托/巴恩）。作为参考，$1/\langle N\rangle$展开中的首阶项为

$$(\phi_{\mu\nu}p)_{\rm qh} \approx \frac{3(\psi p)_{\rm qh}Q}{8I(2I-1)[I]}\left[\nu^2(2I+3) - \mu^2(2I-1)\right]. \tag{61}$$

这一项会改变非线性频移的形状。

5. 塞曼相互作用

H_0 中的塞曼相互作用（Z）同时包含核自旋和电子自旋贡献。为简单起见，与先前工作相同，[35–37] 我们忽略较小的核自旋贡献。我们也忽略碱金属–稀有气体范德瓦耳斯分子中 g 因子的微小变化。[65] 因此，塞曼相互作用近似为

$$H_{\rm Z} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} \approx g_S\mu_B\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}. \tag{62}$$

这种相互作用使原子和分子的量子化轴沿实验室参考系中的外加磁场**B** 方向，因此在m_G表象下是对角的。然而，它在G表象下并非对角；当磁场B足够强时，会导致不同G值的低场本征态发生混合。

分子能量遵循 Brown and Carrington 中的方程（11.91–92）。[51] 仅考虑电子自旋时，能量为

$$E^{\rm Z}_{|FNGg\rangle} = (-1)^{F-a}g_S\mu_B B\left(\frac{2g}{[G]}\right) \times \left(\frac{[G]}{2}\right)\frac{G(G+1)+F(F+1)-N(N+1)}{2G(G+1)}, \tag{63}$$

其中，因子 $2g/[G]$未作约化，以清楚体现其与（28）的联系。分子相移参数为

$$(\phi^{\alpha\beta}_{\mu\nu}p)_{\rm Z} \approx \frac{g_S\mu_B B\langle\tau p\rangle}{[I]\hbar}\left[-\alpha-\beta+\cos(\theta)\left(\mu+\nu + \frac{4I(I+1)+1-2\mu^2-2\nu^2}{4\langle N\rangle}\right)\right], \tag{64}$$

使用（35）和（28），并仅包含 $1/N$展开中的第一项和第二项。第一项等价于先前工作在低场极限下的 $-(r_1\phi p)(\alpha+\beta)$。[37] 第二项是一个小修正，其形式大致类似于上文的偶极能和四极能。

H. 拟合函数

最后，利用上述平均值和近似，我们可以构建如下用于数据分析的拟合函数。我们

将首先针对一般情况进行处理，然后针对外加磁场B可忽略的0–0跃迁这一特殊情况简化这些函数；该情况能够很好地描述铷数据。

考虑某种特定碱金属原子在不同压力下测得的一组 α–β 跃迁频率 $\{\nu(p)\}$，其中压力p 对应单组分缓冲气体（即氦或氙，而非混合气体）。我们可以使用以下拟合函数拟合这组数据

$$f(p) = \nu_0 + s\,p + \Delta^2\nu \tag{65}$$

该函数包含零压力截距 ν_0、总压力位移斜率s以及非线性压力位移函数 $\Delta^2\nu$。下文将给出非线性频移的显式形式，其中用到了表 I 和表 II 中的原子参数和分子参数。

在接下来的数据分析中，我们将同时拟合两组这样的数据集：一组是 ^{85}Rb，另一组是 ^{87}Rb；它们是在相同的单组分缓冲气体中分别测得的。为此，我们将总线性斜率 $s = s_b + s_m$分解为二体贡献（s_b）和分子贡献（s_m），并使用一个共享的拟合参数 σ_b，取代与同位素有关的参数s_b。二体斜率预期的同位素标度遵循超精细位移相互作用，因此，压力和同位素均无关的参数可方便地选为分数频率位移斜率 $\sigma_b = s_b/\nu_{00}$（单位为 1/托）。拟合函数 (65) 因而变为

$$\begin{aligned} f(p) &= \nu_0 + (s_b + s_m)\,p + \Delta^2\nu \\ &= \nu_0 + (\nu_{00}\,\sigma_b + s_m)\,p + \Delta^2\nu, \end{aligned} \tag{66}$$

下面给出了分子斜率的显式形式。随后对每个铷同位素数据集使用此拟合函数，并为每种同位素分别设置零压截距 ν_0。其余分子斜率和非线性频移则针对每种同位素，使用同位素无关且压力无关的共享拟合参数进行适当求值。请注意，所有相互作用中 $\langle N\rangle$均使用相同的拟合参数。

1. 中等外加场下的拟合函数

对于中等强度的外加磁场B，若G 仍是良好的量子数，则非线性压力位移由式（39）给出，其中分子相移参数见式（41）、（44）、（48）、（53）、（59）和（64）。重新整理后，采用与压力无关的参数，线性分子斜率变为

$$s_m = \left(\frac{1}{4\pi\langle Tp^2\rangle}\right)\sum_{\mu,\nu}\int_{-1}^{1} f_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\theta)\left[\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\theta)p\right]\,d\cos(\theta), \tag{67}$$

非线性频移则变为

$$\Delta^2\nu = \left(\frac{-1}{4\pi\langle Tp^2\rangle}\right)\sum_{\mu,\nu}\int_{-1}^{1} \frac{f_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\theta)\left[\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\theta)p\right]^3 p}{p^2 + \left[\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\theta)p\right]^2}\,d\cos(\theta), \tag{68}$$

其中，与压力无关的参数 $\langle Tp^2\rangle$ 描述分子形成。

分子斜率 (67) 可表示为磁场的函数，

$$s_m(B) = s_m(0) - \frac{g_S\mu_B B\langle\tau p\rangle}{3\pi[I]\hbar\langle Tp^2\rangle}(\alpha+\beta), \tag{69}$$

适用于$I \in \{1/2, 3/2, 5/2, 7/2\}$以及可能更高的半整数值。第一项与下一节给出的零场值相同，并随跃迁而变化。第二项是对碱金属原子线性塞曼分裂的高压修正，因为相干态 $\langle\alpha|\rho|\beta\rangle$ 在通过分子、沿不同的 μ–ν 路径连接时，会感受到不同的塞曼位移。

2. 可忽略外加场的拟合函数

对于足够小、不会显著影响非线性频移但仍能定义量子化轴的磁场，我们可以设定 $B = 0$，使得式 (41) 的相移参数（$\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}p$）不依赖于 θ。于是，式 (68) 变为

$$\Delta^2\nu \approx \Delta_2^2\nu = -\left(\frac{1}{2\pi\langle Tp^2\rangle}\right)\sum_{\mu,\nu}\frac{W_{\mu\nu}^{\alpha\beta}\,(\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}p)^3 p}{p^2 + (\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}p)^2} \tag{70}$$

其中为第二节 H 3 引入了下标。($\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}p$）中的拟合参数由式 (41)、(44)、(48)、(53) 和 (59) 给出。可忽略磁场权重系数

$$W_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1} f_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(\theta)\,d\cos\theta \tag{71}$$

将先前工作中的 $W_\sigma = \sum_\mu W_\mu^{00}{}_{,\sigma-\mu}$ 推广了。[37] 对于 0–0跃迁，这些权重为

$$W_{\mu\nu}^{00} = (-1)^{\mu+\nu}\sum_k \frac{1}{[k]}C_{a0;a,0}^{k0}C_{a\mu;a,-\mu}^{k0}C_{b0;b,0}^{k0}C_{b,\nu;b,-\nu}^{k0}. \tag{72}$$

表 III 给出了此处所关注权重的明确值。相应的分子线性斜率 (67) 变为

$$s_m(0) = \left(\frac{1}{2\pi\langle Tp^2\rangle}\right)\sum_{\mu,\nu} W_{\mu\nu}^{\alpha\beta}\,(\phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}p), \tag{73}$$

这就是式 (69) 的零外加场值，其计算结果为

$$\begin{aligned} s_m(0) = \frac{1}{\langle Tp^2\rangle}\Bigg(&\nu_{00}(\psi p)_{\rm hfs} - \frac{(\psi p)_{\rm sr}[I]}{12\pi\langle N\rangle} \\ &- \frac{g_I(\psi p)_{\rm dh}[I][1+2I(I+1)]}{10\pi(2\langle N\rangle-1)(2\langle N\rangle+3)} \\ &+ \frac{(\psi p)_{\rm qh}Q[I][3-4I(I+1)]}{40\pi I(2I-1)(2\langle N\rangle-1)(2\langle N\rangle+3)}\Bigg) \end{aligned} \tag{74}$$

对于$I \in \{1/2, 3/2, 5/2, 7/2\}$以及可能更高的半整数值。请注意，对于$I = 1/2$，不允许存在四极相互作用。超精细位移相互作用的第一项与$s_b \propto [I]A$具有相同的同位素标度，因此除了通过 $\Delta^2\nu$拟合参数的方式不同之外，无法将其与s_b区分开来。自旋-转动相互作用的第二项

表 III。（72）的权重$W^{00}_{\mu\nu}$与核自旋量子数I的关系，适用于 0–0跃迁。为方便起见，列出了常见的碱金属原子。各行对应于 $\mu \in [a, a-1, \ldots, 1-a\ -a]$,，各列对应于 $\nu \in [b, b-1, \ldots, 1-b\ -b]$。

I	$W^{00}_{\mu\nu}$
1/2	$\begin{pmatrix}1\\1\\1\end{pmatrix}/3$
3/2 (^{87}铷)	$\begin{pmatrix}9 & 3 & 9 & 6 & 9\\6 & & & & \\5 & 11 & 5 & & \\6 & 9 & 6 & & \\9 & 3 & 9 & & \end{pmatrix}/105$
5/2 (^{85}铷)	$\begin{pmatrix}50 & 20 & 25 & 20 & 50 & 30 & 45\\15 & 45 & 30 & & & & \\24 & 36 & 45 & 36 & 24 & & \\23 & 29 & 61 & 29 & 23 & & \\24 & 36 & 45 & 36 & 24 & & \\30 & 45 & 15 & 45 & 30 & 50 & \\20 & 25 & 20 & 50 & & & \end{pmatrix}/1155$
7/2 (^{133}铯)	$\begin{pmatrix}245 & 105 & 105 & & 91 & 105 & 105 & 245\\140 & 210 & 84 & & 133 & 84 & 210 & 140\\110 & 150 & 204 & 73 & 204 & 150 & 110 & \\100 & 120 & 180 & 201 & 180 & 120 & 100 & \\97 & 117 & 141 & 291 & 141 & 117 & 97 & \\100 & 120 & 180 & 201 & 180 & 120 & 100 & \\110 & 150 & 204 & 73 & 204 & 150 & 110 & \\140 & 210 & 84 & 133 & 84 & 210 & 140 & 245 & 105\\105 & 91 & 105 & 105 & 245 & & & \end{pmatrix}/9009$

与s_b具有不同的同位素标度，因此可以按照IVE节中的讨论，通过比较同位素加以区分；在这种情况下，它往往在 $\langle N\rangle$的拟合值中占主导地位。偶极相互作用和四极相互作用产生的其余贡献，在 $1/\langle N\rangle$中属于二阶及更高阶项，并且也具有不同的同位素标度。

进入可忽略场区间的阈值取决于所选择的跃迁和拟合参数值（见补充材料）。从数值上看，对于 0–0 跃迁，该区间似乎可靠地出现在 $|B| \lesssim |B_1|$ 对于表 II 中的自旋-转动场 B_1，尽管它通常会延伸到更大的场值。然而，不同 α–β跃迁之间的阈值有所不同，例如，对于末态共振，阈值可能更低。

3. 与先前工作的拟合函数的关系

先前工作着重研究了外加场可忽略时的 0–0跃迁。[35–37] 将（ψp）$_{\rm dh}=0$、（ψp）$_{\rm qh}=0$和 $\langle N\rangle \longrightarrow \infty$代入式（70），即可恢复参考文献36中的“低场自旋转动”模型。利用关系式 $\sum_\mu W^{00}_{\mu,\sigma-\mu}=W_\sigma$，其中 $\sigma=\mu+\nu$，即可得到非线性频移

$$\Delta_2^2 \to \Delta_1^2 = -\left(\frac{1}{2\pi T}\right)\sum_{\sigma=-2I}^{2I}\frac{W_\sigma(1+r_1\sigma)^3\phi^3}{1+(1+r_1\sigma)^2\phi^2} \qquad (75)$$

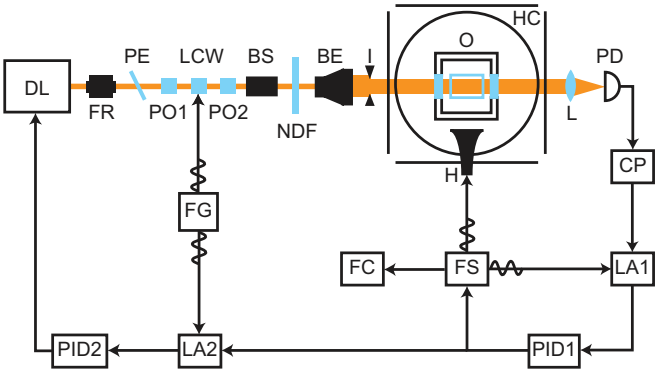


图2. 用于测量非线性压力位移的实验装置。DL，二极管激光器；FR，法拉第旋光器；PE，薄膜分束片；PO，偏振片；LCW，液晶波片；BS，光束整形器；NDF，中性密度滤光片；BE，扩束器；I，光阑；O，烘箱；H，喇叭天线；HC，亥姆霍兹线圈；L，透镜；PD，光电探测器；CP，电流前置放大器；LA，锁相放大器；PID，比例-积分-微分（PID）控制器；FS，频率合成器；FC，频率计数器；FG，函数发生器。

该频移来自参考文献 36 和 37，其中 $\phi = \delta A[I]\tau/(2^-h)$ 且 $r_1 = 2\gamma N/\left(\delta A[I]^2\right)$。拟合参数（$\psi p$）$_{\rm hfs}=2\pi\nu_{00}$（$\phi p$）和（$\psi p$）$_{\rm sr}=$（$r_1\phi p$）$[I]$。此外，再令（$\psi p$）$_{\rm sr}=0$，即可恢复参考文献35中的原始模型。利用性质$\sum_\sigma W_\sigma = 1$，即可得到非线性频移

$$\Delta_2^2 \to \Delta_0^2 = -\left(\frac{1}{2\pi T}\right)\frac{\phi^3}{1+\phi^2}, \qquad (76)$$

参考文献35和37。在上述两种情况下，这也得到了先前所有工作的相应线性分子斜率 $s_m=(\phi p)/[2\pi(Tp^2)]$。[35–37,45,46]

第五节讨论的参考文献45和46中的模型与式（75）等价。然而，这些工作采用混合模型来修正拟合参数的同位素标度，并进一步进行修改，以直接或间接地改变压力下的函数形式。

参考文献 37 使用束缚原子方法对不同跃迁及中等外加场的影响进行了建模。通过设定 $(\psi p)_{\rm dh}=0$、$(\psi p)_{\rm qh}=0$ 和 $\langle N\rangle \longrightarrow \infty$，我们得到了几乎完全相同的模型。不过，式 (68) 中角平均的细节和解释与参考文献 37 中的式 (4.98) 大不相同，只有在外加磁场较弱的极限下例外。参考文献 37 中的方法或可提供一种近似方法，将本工作扩展到强场条件下，此时高斯 不再是好的量子数。

III. 实验方法

在纯缓冲气体氦、氖、氩、氪、氙和氙中，测量了铷的 0–0 共振频率 ν [85]。测量所用的激光泵浦蒸气室钟装置与此前参考文献 36 报道的氦、氖、氖、氩、氪和氙中的铷数据 $^{87}\nu$，所用装置相同。图2展示了该实验装置，参考文献 37 对其作了更详细的介绍。为适用于铷 ^{85}，该装置

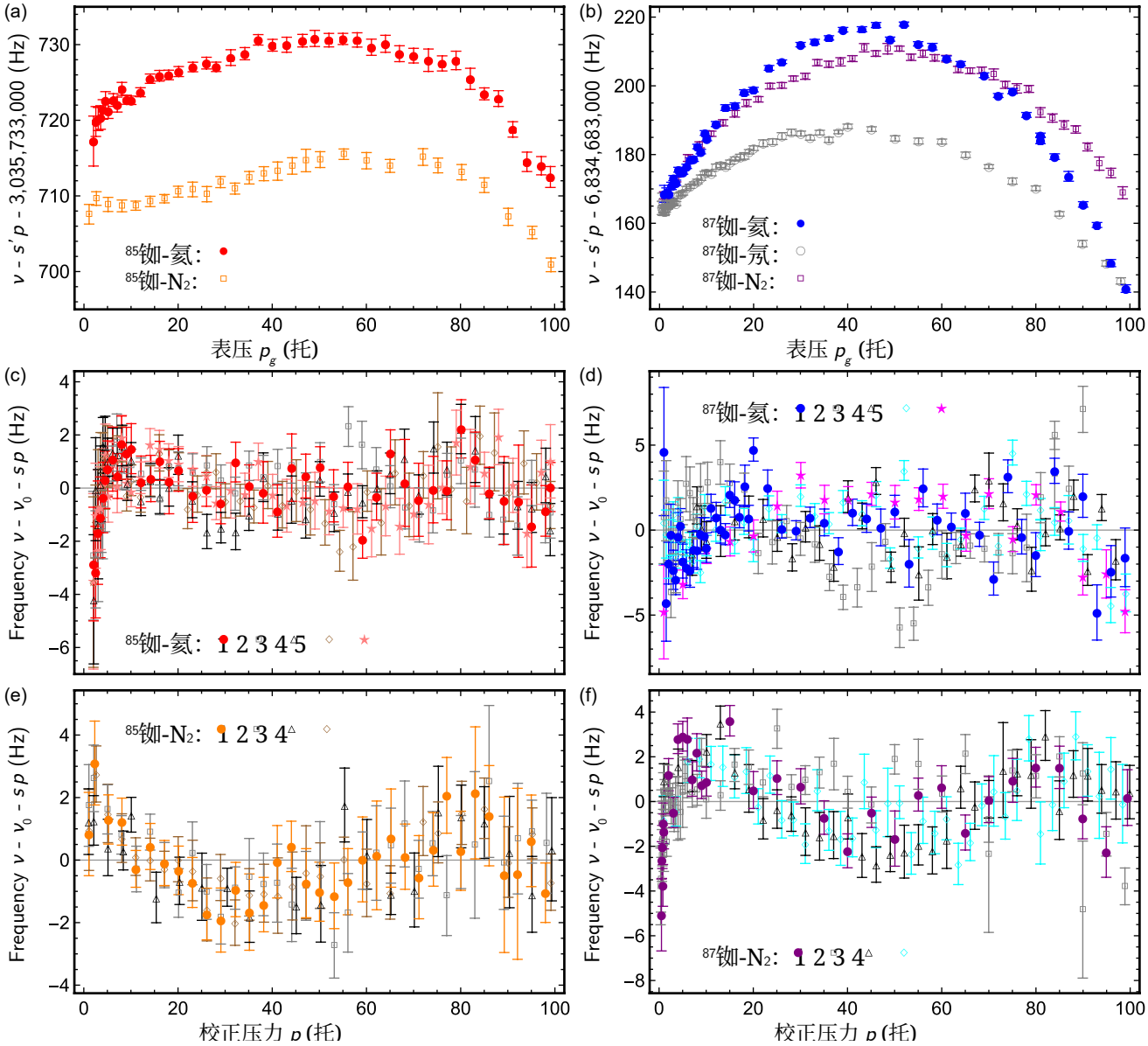


图3. 在40.0° C和B = 1 G下，利用 ^{85}铷（左）和 ^{87}铷（右）在氦和N_2 中的0–0 共振频率 ν 进行压力计线性化。(a,b) 部分数据集的线性拟合残差相对于原始压力计读数p_g 显示出明显的非线性。未去除零压截距 ν_0，以展示其典型变化并帮助区分数据集。铷 ^{87}图中还包括氖数据。(c–f) 使用公式（77）和表IV校正压力值后，明显的非线性消失。每幅图均显示校正后每种铷同位素与纯缓冲气体组合的多个数据集的线性拟合残差。表VI和表V总结了拟合结果。

在函数发生器与喇叭天线之间使用了孔径更大的标准增益喇叭天线和高功率放大器，以便在某些气体中增强信号，尤其是在高压氩气中。

铷 ^{85}和铷 ^{87}的数据使用分别装有同位素富集蒸气的蒸气池独立测量。对于每种铷同位素与纯缓冲气体的组合，均测量了多个数据集，如下方各拟合残差图所示。除特别说明外，所有数据均在蒸气池温度为 40.0 ± 0.1° C、沿光传播方向施加B = 1.0 G外加磁场的条件下获取。估计蒸气池内的典型温度和磁场变化分别在0.2° C和5 mG以内。

A. 光频移抑制

为减小光频移（或动态斯塔克频移）造成的系统误差，实验装置采用了两个嵌套反馈回路：内环将调频微波的载波频率锁定在 0–0 跃迁上，外环则锁定抽运光的光学频率，使 0–0 跃迁不产生光频移。在两个反馈回路均启用时，以铷频率标准为参考、精度为 1 Hz 的频率计数器对锁定的载波进行采样，以提供 ν。样本标准差给出了

测量不确定度；在较高压力下，该不确定度随 0–0 线宽增大。

外反馈环采用了参考文献 35–37 和 66 中描述的强度调制法。该方法将光学频率锁定在 795 nm D1 跃迁附近的两个零频移波长之一，这些波长会随蒸气池条件而变化。[67] 为确认光频移已抑制在测量不确定度范围内，每隔几个压力步进，便使用中性密度滤光片将激光强度暂时调节 2–4 倍。此外，还针对每种铷同位素与缓冲气体的组合，分别测量并比较了采用两种零频移波长所获得的数据集。每幅拟合残差图都包含一个采用了不同零频移波长的数据集，其他数据集则使用同一波长；^{85}Rb 在 N_2 中的情况除外。

B. 压力计线性化

与 ^{87}Rb 池以及另一套实验装置中的 ^{133}Cs 池一样，[36,37] ^{85}Rb 池使用专用电容式压力计（MKS Instruments Baratron）测量压力p，量程最高为 100 托，精度约为 ±0.002 托，准确度约为 0.25%。池体制造前，已验证该压力计在 100 托范围内与 ^{87}Rb 池所用压力计的读数相差不超过 0.25%。与此前的池一样，必须减小压力测量的非线性，以便在较大的背景线性频移上精确测量数赫兹的非线性频移。

图3展示了两只铷池中的这种压力计非线性及其消除过程。每幅图都显示了缓冲气体的线性拟合残差；这些气体预期几乎没有或完全没有非线性，相关内容将在第 IV A 节讨论。顶排展示了采用压力计测得的原始压力 p_g 所得的残差示例。如图所示，使用测得压力 p_g时，每个数据集中都存在明显的非线性。

为消除这种明显的非线性，根据测得压力 p_g，利用经验公式估算真实压力 p：

$$p = c_1\left(p_g + c_2 p_g^2 + c_3 p_g^3\right), \tag{77}$$

其中，系数 c_2 和 c_3 用于修正二次和三次非线性。系数 c_1 的选取旨在通过最小二乘法将线性偏差最小化，从而保持压力测量准确度；线性偏差为 $\int_0^{100}$ 托（$p - p_g$）$^2 dp_g$，由此得到 $c_1 = 7(1 + 75c_2 + 6000c_3)/[7 + 42000c_2^2 + 350c_2($ $3 + 20000c_3) + 12000c_3(7 + 25000c_3)]$。

为使用公式（77），我们为每个池分别确定了一组唯一的系数，并将其应用于该池的所有数据。对于^{87}铷池以及一个 ^{133}铯池，这些数值是通过使用经验公式拟合多组氦、氖和 N_2 数据集得出的，并已在此前报告。[36,37] 同样，对于^{85}铷池，这些数值是通过拟合多组氦和 N_2数据集得出的。为减少对室温波动的顾虑，除氩数据外，^{85}铷池的压力计在温度稳定箱中保持在 30.0°C。对于 ^{85}铷池，采用三次修正后得到的结果最佳。

表IV。公式（77）的压力计线性化系数。补充材料提供了这些修正的图示。

Cell	c_1	$c_2 \times 10^6$ (托$^{-1}$)	$c_3 \times 10^7$ (托$^{-2}$)	参考文献
^{85}铷	1.00046	9.9 ± 1.9	−2.00 ± 0.12	本工作
^{85}铷	1.00128	−17.1 ± 5.2	0	37, 45, 和 46
^{87}铷	1.00256	−34.0 ± 2.2	0	This, 36, 37, 45, 和 46

如图3底部两行所示，利用多组氦和 N_2 数据集，根据公式（77）并使用表IV中的系数对各池的压力计进行线性化校正，消除了表观非线性，使整个压力范围内剩余的非线性与测量不确定度相当。

IV. 结果

本节介绍了在假设外加磁场可忽略的情况下，使用拟合函数（66）、非线性频移 $\Delta^2\nu$（70）和分子斜率s_m（74），对测得的 ^{85}Rb和 ^{87}Rb的0–0频率进行分析。方程（41）、（44）、（48）、（53）和（59）给出了以压力和同位素无关拟合参数表示的分子相移参数。表VI和表V总结了拟合结果。作为比较，补充材料总结了对先前工作中 ^{87}Rb数据以及未发表工作中 ^{85}Rb数据所作的单独分析结果。[36,37]

A. 氦和氮

本研究使用氦和氮$_2$ 气体，以及用于 ^{87}Rb的氖，考察了实验装置准确测量非线性压力位移的能力。这些气体的线性频移斜率范围与氩、氪和氙的相当，如表VI和表V所示。图3展示了氦和氮$_2$的结果。按照上文所述校正压力测量中的非线性后，正如先前工作所预期的那样，两种铷同位素在氦和氮$_2$, 中的压力位移均呈线性。也就是说，尽管已知氦和氖会与铷形成范德华分子，但本研究及先前工作均未能检测到由此导致的明确非线性。同样，尽管氮$_2$可能形成分子，且已知瞬时铷氮$_2$ 分子在二体碰撞过程中对某些应用十分重要，[68] 但本研究及先前工作均未能检测到由此导致的明确非线性。图中间行和底行的线性拟合残差表明，在整个压力范围内，检测非线性的实验精度极限约为几赫兹，对总线性频移斜率s的预期灵敏度也大致如此。剩余的、似乎存在的非线性很可能是残余系统误差所致。

氦和 N_2 数据的拟合使用拟合函数 (66)，并忽略了分子的任何潜在贡献，得到

表 V. 在 40.0° C 和 $B = 1$ G 下，^{85}Rb 和 ^{87}Rb 线性及非线性压力位移的拟合参数。拟合采用函数 (66)，其中非线性频移为 (70) 的 $\Delta^2\nu$，分子斜率为 (74) 的 s_m，原子参数取自表 I，具体说明见正文。$(\psi p)_{\rm sr}$ 的大小设为表 II 中的值。表 VI 给出了这些参数对应的二元 s_b 和分子 s_m 斜率。

Gas	$\sigma_b \times 10^9$ (托$^{-1}$)	$\langle T\,p^2\rangle$ (毫秒·托^2)	$(\psi_{\text{段落}})_{\rm hfs}$ (皮秒·托$^{-1}$)	$(\psi p)_{\rm sr}$ (弧度·托)	$(\psi_{\text{段落}})_{\rm dh}$ (弧度·托)	$(\psi p)_{\rm qh}$ (弧度 托 巴恩$^{-1}$)	⟨氮⟩
He	104.39 ± 0.26	0	0	0	0	0	∞
N_2	75.80 ± 0.19	0	0	0	0	0	∞
Ar	-7.4 ± 0.9	2.1 ± 3.5	-0.8 ± 1.5	$\pm 1.016^{a}$	-0.6 ± 0.4	0	∞
Kr	-81.65 ± 0.22	69 ± 15	16 ± 9	9.61	-2.8 ± 0.6	0	8.6 ± 3.1
Xe	-169.0 ± 0.4	52.5 ± 1.6	-289 ± 10	-31.9	-10.2 ± 1.5	0	8.2 ± 0.6

a 自旋-转动参数的符号　　对于氩而言，其对拟合参数和结果的影响太小，因此未予确定。拟合采用负号。

$f(p) = \nu_0 + s_b p$ 其中 $s_b = \nu_{00}\sigma_b$。初步分析对每种同位素的数据分别进行了拟合。对不同同位素拟合斜率 s_b 的两两比较表明，其与预期同位素标度的偏差最大不超过 ±0.16%，这说明两个铷池压力计的相对误差在各数据集之间变化幅度不超过 ±0.16%，略优于上文报告的直接压力计测试结果，这可能是由使用 (77) 进行线性化所致。

表VI和表V中的线性压力频移最终值来自对成对的 ^{85}Rb和 ^{87}Rb数据集进行联合拟合。对于每种气体，均拟合了多组数据对，具体如图3所列。为减小每种铷同位素压力测量 ±0.16%相对不准确度的影响，将该不准确度直接作为参数进行拟合 ε，方法是对压力值进行差分缩放：对于一种同位素为$p \longrightarrow p\sqrt{1+\varepsilon}$，对于另一种同位素为$p \longrightarrow p/\sqrt{1+\varepsilon}$（仅适用于氦和氮$_2$数据）。随后，所报告的 σ_b 和s_b 值取自各项结果的平均值。所报告的不确定度是以下各项的平方和的平方根（RSS）：每组数据对的拟合斜率不确定度（其中包括测量不确定度）、拟合斜率的均值标准误（SEM，用于反映各组数据对之间的离散程度）、预期 ±0.25%压力测量不准确度的共模影响，以及表IV中压力计线性化系数不确定度的传播。联合拟合结果与分别分析各同位素所得的结果高度一致。

如前所述，在极低压力（约低于 1 托）下，某些非氩气体会出现细微而异常的频移。在图3中，^{85}铷在氦气中以及 ^{87}铷在 N_2 中都可观察到这种现象。这些频移似乎是由信噪比较差造成的系统性影响，不过仍需进一步研究才能确认。

表 VI. ^{85}铷和 ^{87}铷在 40.0° C 和 $B = 1$ 高斯下，式 (66) 中二元及分子线性压力位移斜率的拟合参数。所有数值均由表 V 使用式 (66) 和 (74) 得出。

Gas	s_b 对 ^{85}铷 (赫兹 托$^{-1}$)	s_b 对 ^{87}铷 (赫兹 托$^{-1}$)	s_m 对 ^{85}铷 (赫兹 托$^{-1}$)	s_m 对 ^{87}铷 (赫兹 托$^{-1}$)
He	316.9 ± 0.8	713.5 ± 1.8	0	0
N_2	230.1 ± 0.6	518.0 ± 1.3	0	0
Ar	-22.0 ± 3.0	-51.0 ± 6.0	-1 ± 3	-3 ± 7
Kr	-247.9 ± 0.7	-558.1 ± 1.5	-1.7 ± 0.9	0.08 ± 1.03
Xe	-513.0 ± 1.2	-1155.0 ± 3.0	-3.6 ± 1.3	-28 ± 2

B. 氩

氩中铷的数据难以分析，因为即使在 100 托下，两种铷同位素仍存在显著的非线性，这使得线性和非线性频移难以区分。

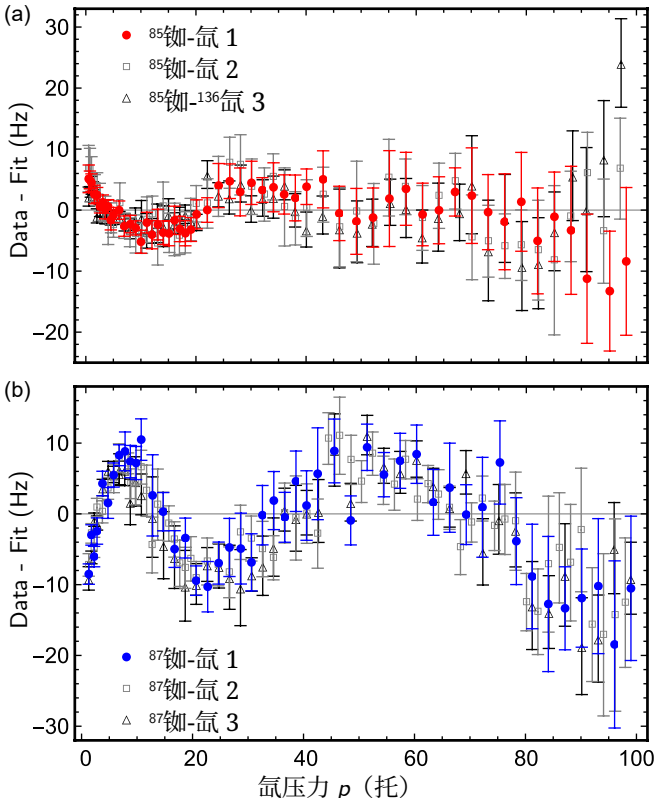


图 4. 氩：在 40.0° C 和 $B = 1$ G 下测得的氩中 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 的 0–0 共振频率 ν。图 1 展示了一组 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 数据集的拟合非线性频移 $\Delta^2\nu$。（a、b）三组数据集的拟合残差，对应参数见表V和表VI。如上图所示，含天然氩和不含自旋的 ^{136}氩中，^{85}Rb 的测量结果没有差异。

尽管存在这一局限，^{85}铷在氙中的数据仍对先前工作的模型提出了挑战，因为其非线性的形状与先前理论所允许的形状不相容，而该理论对其他所有情况的描述都很好，包括氙中的^{87}铷。图 1 通过对比下文报告的两种铷同位素最终拟合得到的非线性，直观地展示了这一点。此外，参考文献 37 通过使用先前的模型进行拟合（见补充材料）证明了这一点。

为探究这一差异，收集了更多 ^{85}铷数据，涵盖 ^{136}氙以及 $B = 0.25$ 高斯。在实验精度范围内，^{85}铷在天然氙或无自旋 ^{136}氙中的非线性完全相同。这表明，惰性气体的核自旋不会对非线性压力频移产生显著影响。此外，氙与 ^{136}氙之间的相对质量变化，与^{85}铷和 ^{87}铷之间的相对质量变化相当，这表明该差异及其对转振分布的任何潜在影响均不显著。同样，在 $B = 1$ 和 0.25 高斯之间也未观察到差异，这表明塞曼相互作用并非造成这一差异的原因。

这里推导出的模型表明，这一差异源于忽略了分子中的其他自旋相互作用，因为该模型成功捕捉到了 ^{85}铷在氙中的非线性形状。如图 1 所示，该模型之所以成功，是因为这些相互作用使曲线能够出现零点交叉，并在形状上具有其他自由度。然而，通过纳入偶极-超精细相互作用或四极-超精细相互作用中的任一种，或同时纳入二者，模型都可以拟合这种非线性。也就是说，这两种相互作用能够产生相似的非线性，因此在没有额外约束的情况下，仅凭数据无法唯一分离它们各自的影响。因此，仅对 ^{85}铷在氙中的数据进行直接分析会得到高度不唯一的结果（即不存在最优的拟合参数组），除非结合理论提供的进一步信息。

为检验该模型并尽可能使表 V 和表 VI 中的结果具有唯一性，拟合受到如下约束：首先，数值来自对成对的 ^{85}铷和^{87}铷数据集进行联合拟合，并共用参数。图 4 显示了所用三组数据对的拟合残差，其中包括一组 ^{85}铷在 ^{136}氙中的数据。其次，此次拟合不仅包含非线性频移，也包含主要的线性频移。如 IVE 节所述，对于氙，这一约束限定了自旋-转动参数的符号，并要求 $\langle N \rangle$ 具有非零值。第三，与先前工作一样，自旋-转动参数的大小固定为表 II 中根据弛豫测量推得的数值，因为非线性无法精确确定该参数的值。第四，只纳入了一种额外的自旋相互作用，即偶极相互作用。分别考察偶极相互作用和四极相互作用后发现，偶极相互作用更能同时拟合两种铷同位素的数据。纳入这两种相互作用并无多少益处，因此最终结果中忽略了四极相互作用。

总而言之，氙气中两种铷同位素的线性位移和非线性频移，仅用表 V 所列的五个自由参数以及两个零压截距 ν_0 进行拟合。与氦气和氮气$_2$ 数据类似，每个参数报告的不确定度是以下各项的残差平方和平方根：每一对拟合值的不确定度（包括测量不确定度）；拟合斜率的标准误差（用于反映不同数据对之间的离散程度）；压力计之间存在 ν_0%误差时的差模影响（用于反映池压力计之间的不准确度）；预期$_2$ %压力测量不准确度所造成的共模影响；以及表IV中压力计线性化系数不确定度的传播。

最后三个不确定度来源共同有力地表明，结果对于两个压力计内部及彼此之间的系统误差具有稳健性。遗憾的是，如图3顶行所示，零压截距 ν_0 在不同数据集之间相差数十赫兹，因此无法将其固定为已知值以改进拟合。

表 V 中的结果对实验数据进行了最简描述。图1和图4表明，拟合很好地捕捉了数据。剩余残差可能源于实验装置和模型的局限，例如忽略了转振分布。分别拟合每种铷同位素仅在捕捉非线性形状方面带来了有限改进。不过，在没有理论方面更多支持性知识的情况下，拟合得到的参数结果应仅视为经验值。

C. 氪

与氙不同，氪的数据似乎确实捕捉到了 100 托以下的大部分非线性。此外，先前的模型确实成功捕捉到了参考文献 37 报告的 ^{85}铷在氪中的非线性（见补充材料）。因此，研究氪的契机在于检验本文推导的模型能否同时拟合两种铷同位素的数据，而先前的模型无法做到这一点。

对氪采用与氙相同的方法和约束条件，效果良好。表V和表VI给出了结果，对实验数据进行了最简描述。在非线性气体中，氪对压力测量误差最为敏感，因为其线性位移相对较大，而非线性较小。然而，与氙的情况一样，拟合结果有力表明，考虑到报告的不确定度，结果对两个压力计内部及二者之间的误差均具有稳健性。此外，与氙的情况一样，在$B = 1$ 和 0.25 高斯下，^{85}铷数据未观察到差异，这支持在拟合过程中采用零场近似。

图5显示，该模型能够令人满意地拟合数据。然而，对参考文献 37 中 ^{85}铷的非线性进行单独拟合（见补充材料）可以带来一些改进，这是因为非线性的幅度相对较小，且无法约束截距 ν_0。如果不使用共享参数对线性位移进行拟合，本文推导的模型也可能实现类似的改进，但这样会使结果高度不唯一。需要注意的是，尽管Kr中 ^{87}铷的拟合曲线看起来与先前模型的曲线相似，但该曲线在低压下存在零交叉，如图5中的虚线所示。

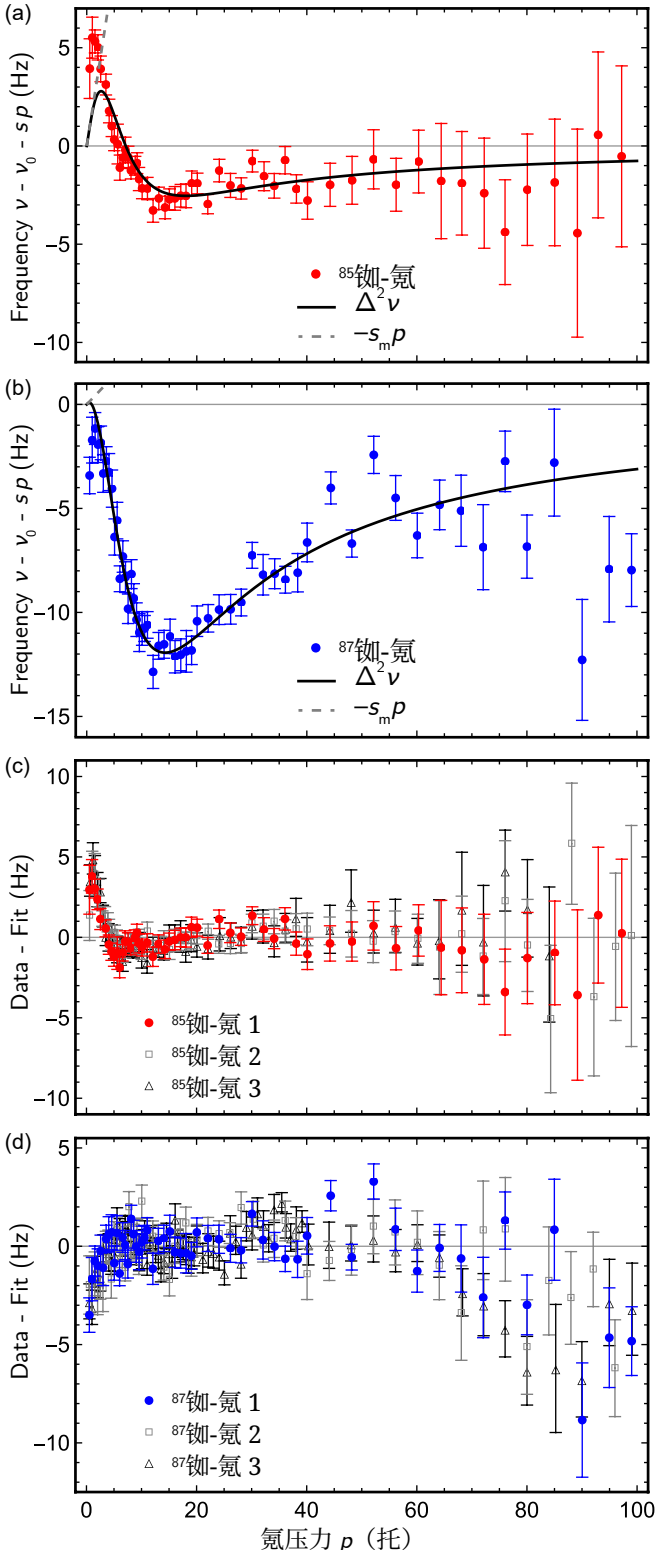


图5. 氪：在 40.0° C 和 $B = 1$ G 条件下，测得的氪中 ^{85}铷和 ^{87}铷的 0–0 共振频率 ν。(a,b) 一对 ^{85}铷和 ^{87}铷数据集的示例拟合的非线性频移 $\Delta^2\nu$。(c,d) 三对数据集的拟合残差，这些数据集给出了表V和表VI中的参数。

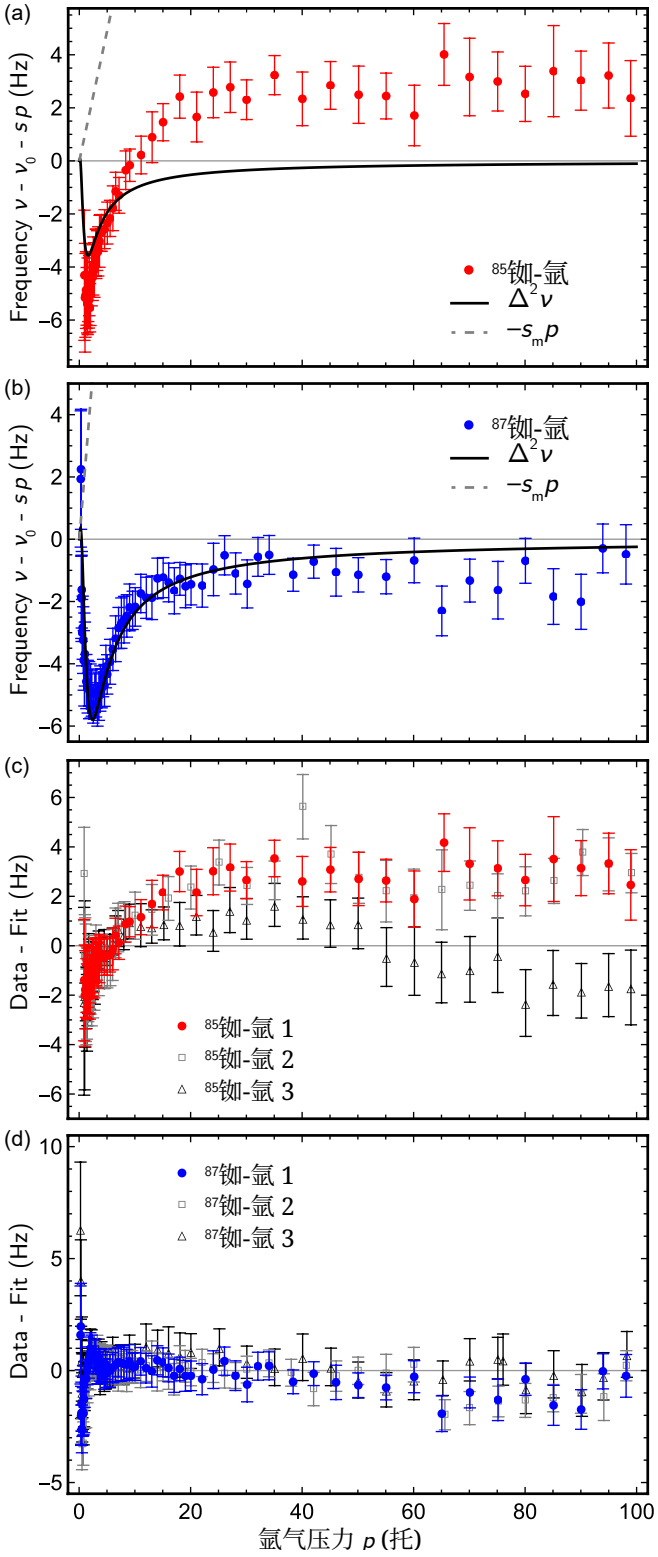


图6. 氩：在 40.0° C 和 $B = 1$ G 条件下，测得的氩中 ^{85}铷和 ^{87}铷的 0–0 共振频率 ν。(a,b) 一对 ^{85}铷和 ^{87}铷数据集的示例拟合的非线性频移 $\Delta^2\nu$。(c,d) 三对数据集的拟合残差，这些数据集给出了表V和表VI中的参数。

D. 氩

与氪的情况一样，氩的数据似乎确实捕捉到了 100 托以下的非线性。然而，氩中 ^{85}铷的非线性形状并不明确，因为在 1 托以上未能捕捉到拐点，因而增加了拟合难度。因此，尽管先前的模型能够很好地拟合这种非线性（如参考文献 37 所述），但拟合结果并不唯一。对于氩，接下来的问题与氪相同：考察本文推导的模型能否拟合两种铷同位素的数据，而先前的模型无法做到这一点。

针对氪和氩采用的相同方法也适用于氩。表V和表VI报告了结果，这些结果同样对实验数据作出了精简的描述。然而，正如下一节所述，推断出的氩的线性分子位移很小，甚至为零，因此无法确定自旋-转动参数的符号。同样，非线性似乎对该符号不敏感，但要求参数取有限值；该值仍固定为表 II 中的数值。为继续拟合，任意选取了自旋-转动参数的负号，并将参数 $\langle N\rangle$移除，即将其值设为无穷大。与氪和氩相比，氩对压力测量误差最不敏感，因为其线性位移最小。这一点很重要，因为用于氩数据的 ^{85}铷压力计未进行温度稳定。

图6表明，尽管模型未能完全捕捉 ^{85}Rb的非线性，但总体上仍能令人满意地拟合数据。虽然拟合曲线与先前模型的曲线相似，但如图6中的虚线所示，它们在低压下都有零交叉。分离同位素拟合得到的参数见补充材料。

E. 利用线性位移确定自旋-转动相互作用的符号

自旋-转动相互作用（46）的有效符号对弛豫并不重要，因此过去对RbAr、RbKr和RbXe分子中的这一符号几乎未予关注。与先前的模型不同，本文推导的模型预测，这一符号对分子产生的线性位移尤为重要。为此，考虑同一种气体中两种铷同位素的总线性极限斜率s 的测量值。利用这些数据，若忽略偶极和四极相互作用的二阶贡献，则拟合函数（66）结合分子斜率（74）可得到两个含有两个未知数的方程： σ_b 和$(\psi p)_{\rm sr}$。求解可得参数

$$(\psi p)_{\rm sr} \approx 6\pi\langle N\rangle \left\langle Tp^2\right\rangle \left(\frac{s^{87}\nu_{00}^{85} - s^{85}\nu_{00}^{87}}{3\nu_{00}^{87} - 2\nu_{00}^{85}}\right), \qquad (78)$$

其中上标表示取决于同位素的数值。因此，符号 $\mathrm{sgn}[(\psi p)_{\rm sr}] \approx \mathrm{sgn}\left(s^{87}\nu_{00}^{85} - s^{85}\nu_{00}^{87}\right)$ 由在主导的总线性位移斜率s 中观测到的任意分子位移的推断符号决定。

关系式 (78) 解释了为何上述拟合结果对该符号如此敏感。拟合之前，我们利用先前的结果估计符号；这些结果以较高置信度预测 Xe 的符号为负，以合理的置信度预测 Kr 的符号为正，但未对 Ar 作出预测（He 和 N_2 同样得到空结果），这与压力计精度存在 ±0.16% 的相对误差有关。上述拟合结果支持这些预测。尤其是，如果对线性位移和非线性频移进行拟合并共用参数，那么对于 Xe，或采用另一种符号选择的 Kr，均无法找到解。不过，RbKr 的正号与参考文献 33 的理论预测不符。

五、讨论

上述结果表明，第二节中推导出的半经验模型以最简方式概括了所有数据。对于纯氩、氪和氙，它们均表现出明显的非线性，该模型利用共享参数成功拟合了每种铷同位素的线性位移和非线性频移。即使允许线性位移使用独立参数，采用先前工作中的模型（不包括下文讨论的 Camparo[45,46] 修正）也无法做到这一点。

新模型的成功源于其推导过程中的两项改变，而除此之外，该推导过程与所有先前模型十分相似。第一项改变是纳入预期会产生贡献的另外两种相互作用，即偶极相互作用和四极超精细相互作用。如上文所述，这尤其是受到天然氩与无自旋 ^{136}氩之间未观察到任何差异的启发；这表明，分子中的额外自旋相互作用是造成先前偏差的原因。尽管这两种新相互作用中的任一种都可以拟合氩中先前不相容的 ^{85}铷曲线形状，但总体而言，偶极相互作用对所有气体的数据提供了最佳拟合。此外，偶极相互作用的拟合参数所需取值与先前估计值相当，而四极相互作用的取值则高于预期（见补充材料）。

第二项改动是将转动视为量子力学过程，而非半经典过程。这样一来，模型便能用共享参数成功拟合氪和氩较大的线性位移，因为模型预测线性位移中存在自旋-转动贡献。即使不作此改动，拟合仍能成功，但所得结果的唯一性较差，而且铷同位素的线性位移之间似乎存在轻微差异，超出了压力计误差所能解释的范围。

这些改动使模型能够拟合两种铷同位素的线性和非线性位移：对于氪和氩，仅需五个自由参数；对于氩，仅需四个自由参数，此外还需两个零压截距。拟合很好地捕捉了非线性，尤其是氩的非线性；不过，分离同位素拟合对氩和氪的非线性形状的经验概括略好一些（见补充材料）。与先前工作一样，单态近似似乎足够适用，不过氩的位移较小，引发了对竞争性贡献的担忧。弛豫测量所得的自旋-转动相互作用大小仍能很好地解释这些位移。然而，拟合得到的形成速率仍仅与弛豫测量所得的形成速率相当，这符合第二节 F 的预期。

总的来说，该模型和这些结果为未来的探索提出了若干可检验的预测。第一项是表 V 中的拟合结果，其中给出了可供检验的定量数值，表明这些分子中的偶极超精细相互作用贡献显著，并暗示四极相互作用的贡献可以忽略。有趣的是，RbXe 和 RbKr 的 $\langle N\rangle$拟合值远低于表 II 中弛豫测量所得的数值。进一步研究可以探讨较低的 N 是否主导分子频移，或是否源于单一转动态态近似，抑或是使用表 II 中的 $|\psi p|_{\mathrm{sr}}$ 值拟合线性位移所产生的假象。第二项是对自旋-转动相互作用能的修正、其对线性分子位移的贡献，以及据此推断出的氙和氪中该相互作用的符号；其中氪的符号与先前理论的结论颇为不同。第三项是非线性形状随超精细跃迁的变化，这与先前工作中的结果不同。这种变化在端共振与 0–0跃迁之间似乎最大，并且应该能够在氙中观测到（见补充材料）。第四项是位移随外加磁场的变化，这同样与先前工作中的结果不同。在低磁场下，氩中的 0–0跃迁在约 10 G 之前几乎没有变化，而氪和氙中则要到几十 G 左右才有明显变化，这支持使用可忽略磁场模型进行拟合。其他跃迁，尤其是端共振，在约 10 G 时非线性会发生显著变化，并且应该能够在所有具有非线性的气体中观测到（见补充材料）。总体而言，这种效应会增大非线性的幅度，不过一开始也可能使其减小。特别是，新模型预测，分子会通过式 (69) 的线性分子位移 $s_m(B)$ 改变某些跃迁的线性塞曼频移；对于氩，这种改变可能高达约 36 赫兹／（托 G）。第五项是假设惰性气体的核自旋及其自旋极化无关紧要；这一假设沿袭自先前工作，并在此通过比较未极化的天然氙与无自旋 ^{136}Xe 得到支持。

未来的理论和实验工作可以检验这些预测。本文采用的实验方法很容易进一步改进，从而更好地约束零压力截距，达到更低和更高的压力，探测其他跃迁及其场依赖性，或者更广泛地探测其他碱金属和缓冲气体原子的组合，而不局限于迄今研究的铷和铯。如前所述，[36,37] 在低于约 1 托的极低压力下，除氙以外的气体也会产生一些奇特的异常频移。虽然这些现象似乎是信噪比较差导致的系统效应，但也可能源于非线性，例如图 5 中氪的情况。该实验装置仍无法检测到池中预期存在的 RbHe 或 RbNe 分子的非线性效应，也无法检测潜在的 RbN_2 分子。

最后，Camparo 最近发表的两项研究对氙中的 ^{85}铷和 ^{87}铷数据进行了另一种分析。两项研究都采用了参考文献 36 和 37 中的先前模型，但通过一种绝热混合方法修改了该模型中超精细位移参数的同位素标度。该方法通过纳入来自激发态铷原子的超精细微扰，近似描述分子自旋本征态；其推导假设的超精细择优规则不同于第二节 IIC 中的规则。然而，其超精细择优规则不同于第二节 IIC 中的规则。不过，这些拟合函数关于压力的形式与先前模型相同。因此，为了解决该模型形式与氙中 ^{85}铷非线性特征不相容的问题，每项研究都提出了一种颇有新意的方法来修改函数形式。

第一项工作[45] 通过考虑分子寿命 τ 对压力的高阶依赖，直接修改了这一形式；因此，解离速率量 $1/(\tau p)$不再与压力无关，而是在实验压力范围内从低压极限变化到高压极限。然而，尽管预计化学动力学会有轻微变化，例如理想气体定律修正所导致的变化，但拟合数据所需的改变量约为^{85}铷的两倍，因此似乎不太可能。也就是说，在 100 托的测量范围内，形成或解离分子的碰撞预计都是彼此孤立的事件，几乎不受周围压力影响。

第二项研究[46] 通过在拟合函数中加入二次项和三次项，以间接改变函数形式，从而消除一种被怀疑存在、称为“位置”位移的误差。这种误差源于池内不同位置的 0–0频率发生变化；由于光移、温度梯度、磁场梯度、壁移及其他效应，这种变化总会在一定程度上存在。[69–72] 这种变化以及实验装置对其进行采样以选定单一频率的方式，可能会随压力而变，因此这种误差可能会伪装成压力位移。（这种变化随微波功率而变的相关现象有时称为功率位移。）为拟合数据，第二项研究去除了数千赫兹以内的疑似位置偏移，由此得到的非线性量级约为 1 kHz（见补充材料中的图 S3），与分子导致的推断非线性频移相当或更大。这些位置偏移非线性的幅度相当大，似乎不太可信，因为如果确实存在如此大的效应，那么在其他缓冲气体中也应观察到类似误差。但图 3所示的氦和 N_2 数据（以及参考文献 36 和 37 中铷的氖数据）表明，任何位置偏移非线性的量级都只有数赫兹。同样，所有气体的线性位移分析，以及图5和图6中氩和氪的非线性量级，也不支持如此大的效应。实验装置已采取措施，以减少位置偏移的潜在来源。除上述光频移抑制外，上文给出的典型温度梯度和磁场梯度估算值也不支持如此大的效应。不过，与未镀膜玻璃池发生碰撞确实可能导致壁移，但预计其影响也不足以达到如此大的幅度。[72]

最后，这两项研究都只关注数据集中的 Xe 数据。[73] 因此，尚待观察的是，修改形式的任一方法是否适用于氩和氪，并扩展到对包括氦和氮$_2$在内的所有气体的线性位移进行详细分析。

VI. 结论

总之，测量发现，^{85}Rb 在纯氩、氪和氙缓冲气体中存在非线性压力频移，但在

氦和 N_2 中则未发现此现象。这些频移与此前的模型存在差异，尤其是模型根据^{87}Rb 和 ^{133}Cs 的数据建立后，对 ^{85}Rb 在氙中的情况预测不符。改进后的模型解决了大部分差异，并利用共享的与同位素无关的参数，成功拟合了 ^{85}Rb 和 ^{87}Rb 在这些气体中的线性和非线性频移数据。结果表明，偶极超精细相互作用对非线性压力频移至关重要，因此也影响着广泛使用的原子频率标准及相关原子器件。进一步提高对此类非线性频移的测量精度，将有助于加深对范德华分子及其自旋相互作用的理解。

VII. 补充材料

补充材料进一步详细介绍了如何对旋转方向进行平均、偶极和四极超精细相互作用参数的估算、压力计线性化修正图、Camparo 提出的位置偏移图、[46] 上述图表及先前工作中的其他拟合参数，以及展示先前工作结果的图表复现。

致谢

我谨向 William Happer 致谢，感谢他提出本工作并进行了许多有益的讨论；向 Michael J. Souza 致谢，感谢他制作实验池；向 Fei Gong 和 Yuan-Yu Jau 致谢，感谢他们为原始实验装置所作的贡献；向 Thad G. Walker 致谢，感谢他就自旋-转动相互作用和铷N_2分子进行了有益的讨论；并向 James C. Camparo 致谢，感谢他进行了富有启发性的讨论和分析。我感谢 Ben A. Olsen、James C. Camparo 和 Yuan-YuJau 审阅稿件。实验是在作者加入亚马逊之前于普林斯顿大学进行的，获得了空军科学研究办公室、国防部和能源部的支持。

数据可用性声明

支持本研究结论的数据已公开存储于哈佛数据宇宙：http://doi.org/10.7910/DVN/ZA2Z7Q（引用为参考文献73）。

《氩、氪和氙缓冲气体中 ^{85}铷和 ^{87}铷超精细共振的同位素非线性压力频移研究》的补充材料

S-I. 对转动方向取平均

转动波函数 $|\psi_N\rangle$可用正交归一的 Hund (b) 情形转动自旋基函数 $|Nn\rangle$ 展开，其中 $\Lambda = 0$ 为 $|\psi_N\rangle = \sum_n B_n|Nn\rangle$，且 $n = m_N$。[51] 每次黏附碰撞都对应于一组系数B_n的选择。为了对旋转方向取平均，我们需要确定在公式（11）中使用的统计权重 $\langle B_n B_m^*\rangle$。

接下来，考虑使用一个算符 $\mathrm{R}(\theta,\phi,\psi)$，其欧拉角为 (θ,ϕ,ψ)，将任意 $|\psi_N\rangle$ 旋转到新的方向。经过这次旋转后，系数为 $\mathrm{B}_n(\theta,\phi,\psi) = \sum_m \mathrm{B}_m(0,0,0)\mathrm{D}^{(N)}_{n\,m}(\theta,\phi,\psi)$，其中维格纳“大”D 函数 $\mathrm{D}^{(N)}_{n\,m}(\theta,\phi,\psi) = \langle \mathrm{N\ n}|\mathrm{R}(\theta,\phi,\psi)|\mathrm{N\ m}\rangle$。随后对所有欧拉角取值进行均匀平均，利用 D 函数正交性可得 $\langle \mathrm{B}_n\mathrm{B}_m^*\rangle = \delta_{n,m}/[\mathrm{N}]$。

因此，第 IIE 节中的代换 (33) 是对旋转方向取平均。

S-II. 偶极和四极超精细相互作用的估算

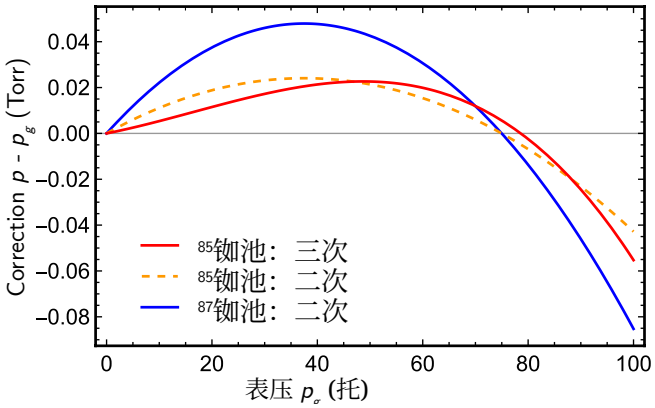
参考文献 39 给出了 ^{85}Rb 与 ^{131}Xe 之间偶极-超精细相互作用和四极-超精细相互作用强度的估计值。我们可以据此估算参数值如下：

对于偶极相互作用，注意到参考文献 39 的公式 (31) 中的系数$t_0(R) = B_a(R)$，参考文献 39 的图 14 估算出$t_0(R)| \le |\gamma(R)|$在$R \in [2,4.5]$ Å 时的值；此处恰好位于$V(R)$的势阱之前。[12] 假设该值在R范围内近似相等，利用表 II 中的数值，可粗略估算出 Xe 中 Rb 的 $|(\psi p)_{\mathrm{dh}}| \le |(\psi p)_{\mathrm{sr}}|/(\langle N\rangle g_I) \approx 0.5$ rad 托。表 V 中的数值与这一粗略估计大致相当。

对于四极相互作用，注意到参考文献 39 的公式 (31) 中的系数 $C_a(\mathrm{R}) = eq_0(\mathrm{R})Q/\{4I(2I-1)\}$，参考文献 39 的图 14 估算出 $|C_a(\mathrm{R})| \le |\gamma(\mathrm{R})/20|$ 在 $\mathrm{R} \in [2,3.5]$ Å 时的值；此处同样恰好位于势能 V (R) 的势阱之前。[12] 假设该值在 R 范围内近似相等，利用表 II 中的数值，可粗略估算出 Xe 中 Rb 的$|(\psi \mathrm{p})_{\mathrm{qh}}| \le |(\psi \mathrm{p})_{\mathrm{sr}}|4I(2I-1)/(20\langle \mathrm{N}\rangle \mathrm{Q}) \approx 0.5$ rad 托/巴恩。尝试拟合 Xe 中两种 Rb 同位素的非线性曲线时，似乎需要使用比这一粗略估计大约 1000 倍的数值。

S-III. 压力计线性化修正

图S1显示了用于对两个蒸气池的压力计进行线性化的修正幅度。



图S1. 压力计线性化：三条曲线显示了经验公式（77）在三个系数组合对应的整个压力计量程内的修正值大小（见表IV）。

S-IV. INCAMPARO 位移

图 S2 展示了第五节中讨论的、基于参考文献 46 的分析所得 Xe 数据的位置偏移。

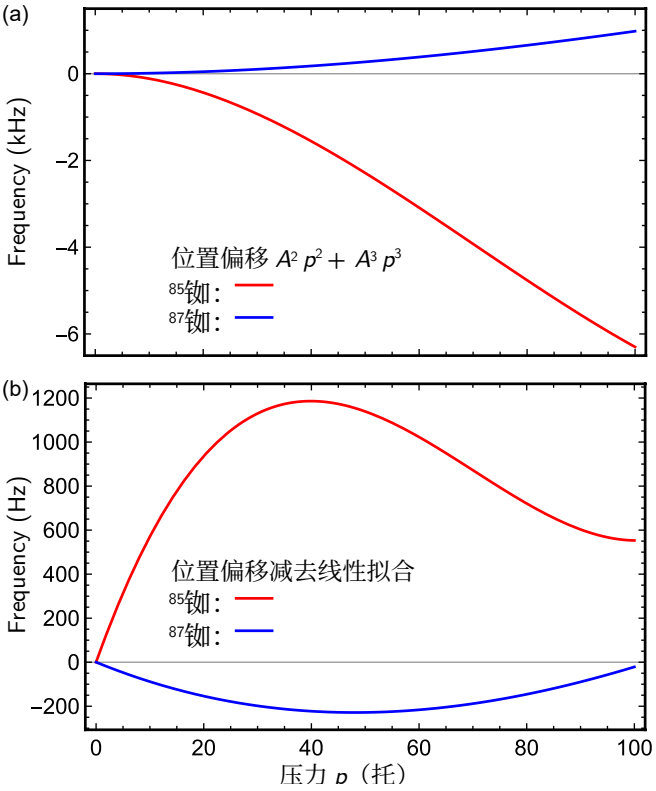


图 S2. 参考文献 46 中的位置偏移：(a) 曲线表示针对 Xe 数据提出的位置偏移。曲线形式及其 A_2 和 A_3 系数的报告值取自参考文献 46 中的公式 (68) 和表 II。(b) 通过线性拟合推断出的所提位置偏移的非线性示例，零压力截距设为零。

S-V. 跃迁与外加磁场下变化的预测

图 S3 展示了非线性频移随所选 α–β 跃迁和外加磁场B的变化预测。虽然每种气体只展示了一种铷同位素，但其他同位素的结果也类似。这些曲线根据表 S1 中的参数由式 (68) 得出，因此在零场下，0–0 跃迁的曲线形状与先前的图一致。这些结果支持使用可忽略磁场近似 (70) 拟合$B = 1$ G 时的 0–0 跃迁数据。在零场下，比较端共振与 0–0 跃迁时，这种变化似乎最为明显，尤其是 Xe 中的^{85}铷。（Xe 中的^{87}铷也呈现类似但不那么显著的变化，因为其零磁场非线性更大。）同样，随着外加磁场变化，端共振的变化似乎最大，总体趋势是非线性增大，但初始时也可能减小。这种变化确实取决于所选的跃迁（以及磁场符号）；在大磁场下，相反的端共振看起来大致是关于$y = 0$ 互为镜像，这与式 (69) 的性质$s_m(B) - s_m(0) \propto (\alpha + \beta)B$ 相符。在各种气体中，氩对磁场似乎最为敏感，这可能是因为氩的量 $[s_m(B) - s_m(0)]/[(\alpha + \beta)B]$ 约为 9 赫兹／（托 G），而其他气体约为 0.3 赫兹／（托 G）。

S-VI. 绘图曲线的拟合参数

表 S1 列出了图 1、5、6 和 S3 所示拟合频移的参数，这些参数与表 V 中报告的数值略有不同；后者是通过分析多个数据集得出的。

S-VII. 先前研究的拟合参数

供参考，表 S2 总结了参考文献 36 和 37 的结果，这两篇文献分别分析了 ^{85}铷和 ^{87}铷数据。两者共同为这些数据提供了额外的经验总结。为方便起见，图 S4 和 S5 重现了参考文献 37 中的两幅对应图。对于氩中的 ^{85}铷，这些参数对非线性的描述不佳，但对其他情况的总结效果良好。

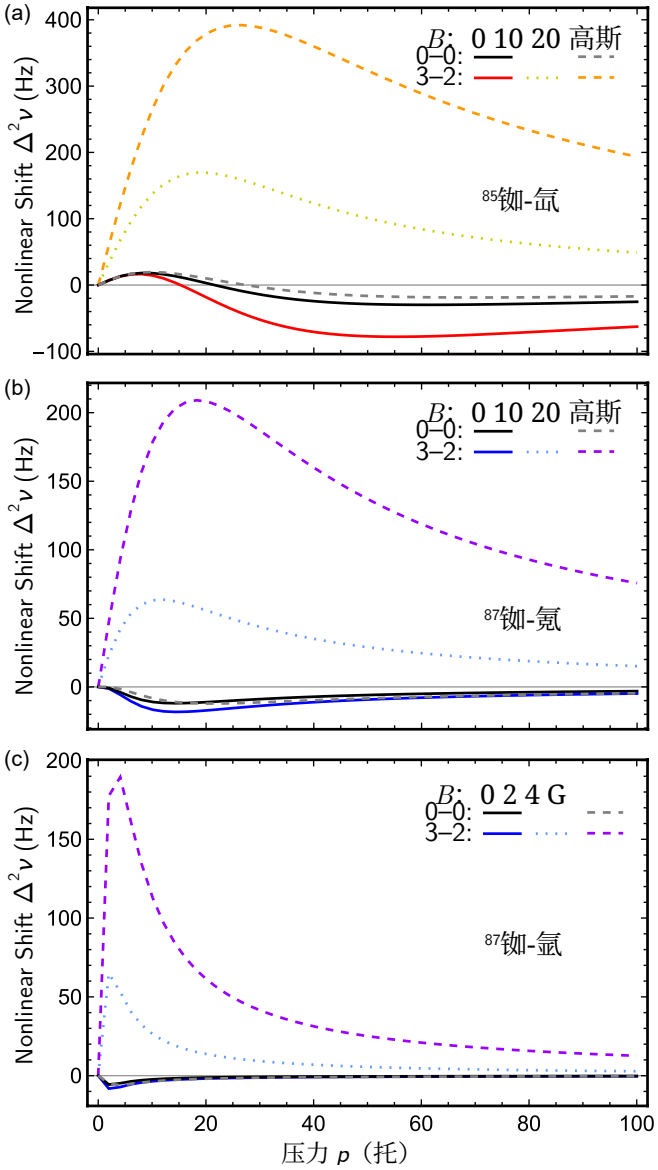


图 S3. 预计非线性随跃迁和外加磁场B变化的示例：（a）氩。（b）氪。（c）氩。未显示的铷同位素结果与此类似。在零场下，0–0跃迁与端共振之间的非线性变化最大。端共振随外加磁场呈现显著变化。改变 α 和 β 或B 的符号，通常会使大磁场下的非线性关于x轴对称反映。

[1]J. Kłos 和 E. Tiesinga，《室温稀有气体碰撞加热超冷锂和铷原子的弹性及掠射角速率系数，H_2, 和 N_2,》《化学物理学杂志》**158**，014308（2023年）。[2]J. Loreau、P. Zhang 和 A. Dalgarno，《钠原子对氮分子的弹性散射和转动激发》，《化学物理学杂志》**135**，174301（2011年）。[3]J. Vanier 和 C. Audoin，《原子频率标准的量子物理学

dards（A. Hilger，布里斯托尔，1989年）。[4]J. Camparo，“铷原子钟与基础研究”，《今日物理》**60**，33–39（2007年）。[5]J. Kitching，“芯片级原子器件”，《应用物理评论》**5**，031302（2018年）。[6]W. J. Riley，《铷频率标准入门》（Hamilton Technical Services，南卡罗来纳州博福特，2011年）。

[7]K. Ishikawa，“重新审视稀有气体中碱金属原子超精细分裂频移的赝势分析”，《化学物理学杂志》**158**，084306（2023年）。[8]K. Ishikawa，“以锂原子的超精细频移为特征的稀有气体原子”，《化学物理学杂志》**156**，144301（2022年）。[9]J. C. Camparo，“碱金属/稀有气体体系中卡弗速率的半经验理论”，《化学物理学杂志》**126**，244310（2007年）。[10]P. J. Oreto、Y.-Y. Jau、A. B. Post、N. N. Kuzma 和 W. Happer，“缓冲气体引起的碱金属蒸气超精细共振频移与展宽”，《物理评论A》**69**，042716（2004年）。[11]L.-C. Ha、X. Zhang、N. Dao 和 K. R. Overstreet，“D_1 线展宽以及 ^{87}铷和 ^{133}铯在氖、氩和 N_2,中的超精细频移系数”，《物理评论A》**103**，022826（2021年）。

表 S1. 图 1、5 和 6 中拟合曲线的拟合参数。表 V 中的数值来自对多个数据集的分析，因此与此处给出的数值略有差异。

Gas	$\sigma_b \times 10^9$ (托$^{-1}$)	$\langle T p^2 \rangle$ (毫秒·托^2)	$(\psi p)_{\mathrm{hfs}}$ (皮秒·托$^{-1}$)	$(\psi p)_{\mathrm{sr}}$ (弧度·托)	$(\psi p)_{\mathrm{dh}}$ (弧度·托)	$(\psi_{\text{段落}})_{\mathrm{qh}}$ (弧度 托 巴恩$^{-1}$)	$\langle N \rangle$
Ar	−7.533	2.076	−0.672	−1.016	−0.626	0	∞
Kr	−81.598	64.916	11.282	9.61	−3.064	0	9.125
Xe	−169.115	54.333	−293.872	−31.9	−10.470	0	8.120

表 S2。先前工作中分别分析 ^{85}Rb 和 ^{85}Rb 数据的拟合参数汇总。[36,37] 超精细频移参数和自旋-转动参数已转换为本工作的同位素无关参数。s 的不确定度通常为 ±0.25%。

Gas	金属	s (Hz 托$^{-1}$)	$\langle T p^2 \rangle$ (ms 托^2)	$(\psi p)_{\mathrm{hfs}}$ (ps 托$^{-1}$)	$(\psi p)_{\mathrm{sr}}$ (rad 托)	$(\psi p)_{\mathrm{dh}}$ (rad 托)	$(\psi p)_{\mathrm{qh}}$ (弧度 托 巴恩$^{-1}$)	$\langle N \rangle$
He	^{85}Rb	316.8	0	0	0	0	0	∞
He	^{87}Rb	714.2	0	0	0	0	0	∞
Ne	^{87}Rb	387.3	0	0	0	0	0	∞
N_2	^{85}Rb	229.6	0	0	0	0	0	∞
N_2	^{87}Rb	518.0	0	0	0	0	0	∞
Ar	^{85}Rb	−23.85	27.1 ± 4.5	88.1 ± 7.3	0	0	0	∞
Ar	^{87}Rb	−53.71	70 ± 12	51.5 ± 3.7	0	0	0	∞
Kr	^{85}Rb	−249.7	1500 ± 450	610 ± 100	0	0	0	∞
Kr	^{87}Rb	−558.1	1080 ± 310	291 ± 44	0	0	0	∞
Xe	^{85}Rb	−517.7	310 ± 75	−461 ± 58	0	0	0	∞
Xe	^{87}Rb	−1183.7	164 ± 13	−610 ± 28	0	0	0	∞
Xe	^{85}Rb	−517.9	2.2	−0.94	−31.9	0	0	∞
Xe	^{87}Rb	−1184.0	82 ± 10	−345 ± 35	−31.9	0	0	∞

[12]A. A. Medvedev、V. V. Meshkov、A. V. Stolyarov 和 M. C. Heaven，“碱金属（M = 铷和铯）—稀有气体（Rg = 氦、氖、氩、氪和氙）介质的从头算原子间势与输运性质”，《物理化学化学物理》**20**，25974–25982（2018年）。[13]S. H. Patil，“基态碱金属—惰性气体体系的绝热势”，《化学物理学杂志》**94**，8089–8095（1991年）。[14]J. Pascale 和 J. Vandeplanque，“碱金属—稀有气体原子对的激发分子项”，《化学物理学杂志》**60**，2278–2289（1974年）。[15]U. Buck 和 H. Pauly，“原子碰撞过程中的干涉及其用修正的 Lennard-Jones 势进行解释”，《物理学杂志》**208**，390–417（1968年）。[16]N. Tariq、N. A. Taisan、V. Singh 和 J. D. Weinstein，“LiHe分子的光谱探测”，《物理评论快报》**110**，153201（2013年）。[17]N. Brahms、T. V. Tscherbul、P. Zhang、J. Kłos、H. R. Sadeghpour、A. Dalgarno、J. M. Doyle 和 T. G. Walker，“在缓冲气体冷却磁阱中形成范德瓦耳斯分子”，《物理评论快报》**105**，033001（2010年）。[18]J. Dhiflaoui、H. Berriche 和 M. C. Heaven，“RbAr范德华复合物的电子吸收光谱”，《AIP会议论文集》**1370**，234–241（2011年）。[19]I. S. K. Kerkines 和 A. Mavridis，“LiAr 和 LiKr 的 X $2\Sigma^+$、A 2Π 和 B $2\Sigma^+$ 态的理论研究”，《化学物理学杂志》**116**，9305–9314（2002年）。[20]H. Partridge、J. R. Stallcop 和 E. Levin，“氦与其他基态原子相互作用的势能曲线和输运性质”，《化学物理学杂志》**115**，6471–6488（2001年）。[21]P. Dehmer 和 L. Wharton，“锂-7在氦、氖、氪和氙上的绝对总散射截面”，《化学物理学杂志》**57**，4821–4835（1972年）。[22]G. B. Ury 和 L. Wharton，“锂-7–氩的绝对总散射截面”，《化学物理学杂志》**56**，5832–5837（1972年）。[23]W. Happer，“光抽运”，《现代物理评论》**44**，169–249（1972年）。[24]M. A. Bouchiat、J. Brossel 和 L. C. Pottier，《稀有气体中极化铯原子弛豫所揭示的铯-稀有气体分子：实验结果》，《化学物理学杂志》**56**，3703–3714（1972年）。[25]M. A. Bouchiat、J. Brossel、P. Mora 和 L. C. Pottier，《极化铯原子弛豫所揭示的铯-氩范德瓦耳斯分子的性质》，《物理学杂志》**36**，1075–1077（1975年）。[26]M. Mirahmadi 和 J. Pérez-Ríos，《关于通过三体复合形成范德瓦耳斯络合物》，《化学物理学杂志》**154**，034305（2021年）。[27]M. Mirahmadi 和 J. Pérez-Ríos，《范德瓦耳斯分子形成的经典阈值定律》，《化学物理学杂志》**155**，094306（2021年）。[28]S. Haze、J. P. D’Incao、D. Dorer、M. Deiß、E. Tiemann、P. S. Julienne 和 J. H. Denschlag，《超冷铯原子三体复合的自旋守恒倾向规则》，《物理评论快报》**128**，133401（2022年）。[29]L. A. Reynolds、E. Schwartz、U. Ebling、M. Weyland、J. Brand 和 M. F. Andersen，《冷原子三体中碰撞动力学的直接测量》，《物理评论快报》**124**，073401（2020年）。[30]J. Wolf、M. Deiß 和 J. Hecker Denschlag，《超精细磁子态分辨的态-态化学》，《物理评论快报》**123**，253401（2019年）。[31]J. Wolf、M. Deiß、A. Krükow、E. Tiemann、B. P. Ruzic、Y. Wang、J. P. D’Incao、P. S. Julienne 和 J. H. Denschlag，《超冷铯气体中三体复合的态-态化学》，《科学》**358**，921–924（2017年）。[32]R. Scheps 和 A. Gallagher，《碱金属-稀有气体蒸气中的三原子复合》，《化学物理学杂志》**65**，859–871（1976年）。[33]Z. Wu、T. G. Walker 和 W. Happer，《稀有气体-碱金属原子对的自旋-转动相互作用》，《物理评论快报》**54**，1921–1924（1985年）。[34]W. Happer、Y.-Y. Jau 和 T. G. Walker，《光抽运原子》（*Wiley VCH*，魏因海姆，*2010*年）。

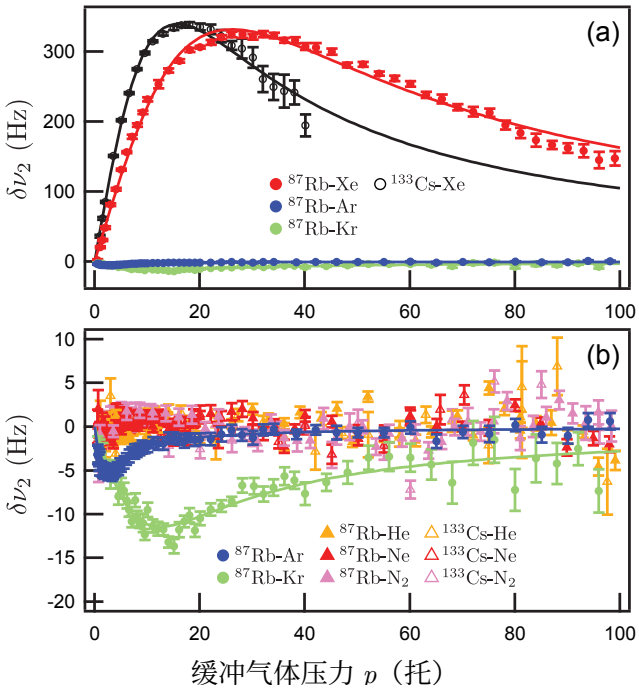


图 S4. 复制自参考文献 37 中的图 4.6（经许可转载）：总结了参考文献 37 报告的 $\delta\nu_2 = \nu - \nu_0 - sp$ 在 40.0° C、B = 1 G 条件下的 ^{87}铷以及在 35.0° C、B = 0.2 G 条件下的 ^{133}铯的非线性频移。(a) 氙中的 ^{87}铷和 ^{133}铯，并以氩和氪中的 ^{87}铷作为比较。(b) 氩和氪中的 ^{87}铷，以及氦、氖和 N_2中的 ^{87}铷和 ^{133}铯。实线为参考文献 37 报告的拟合结果，表 S2 总结了其中 ^{87}铷的结果。

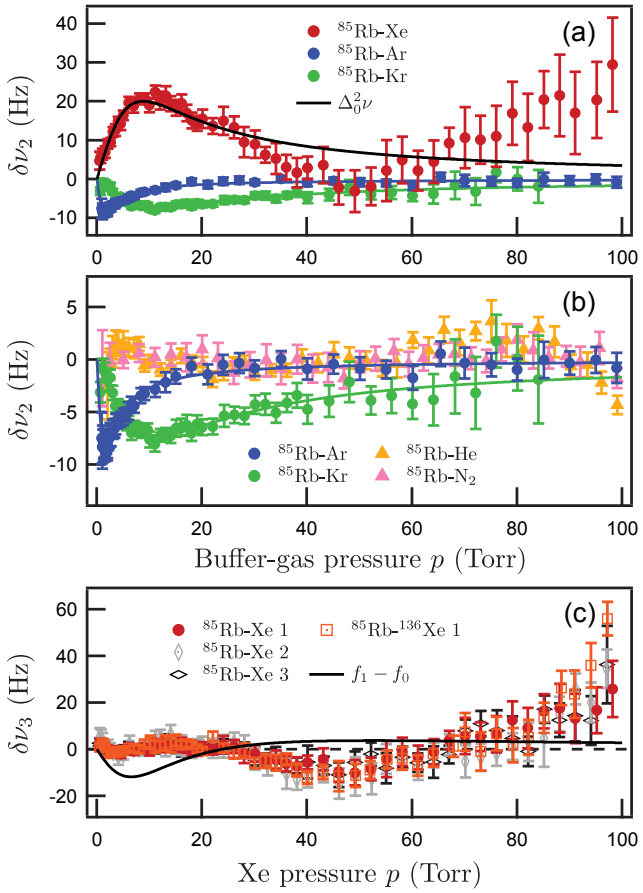


图 S5. 复制自参考文献 37 中的图 4.7（经许可转载）：总结了参考文献 37 报告的 40.0° C、B = 1 G 条件下 $\delta\nu_2 = \nu - \nu_0 - sp$ ^{85}铷的非线性频移。(a) 氙中的 ^{85}铷，并以氩和氪中的 ^{85}铷作为比较。(b) 氩、氪、氦和 N_2中的 ^{85}铷。(a) 和 (b) 中的实线为参考文献 37 报告的拟合结果，表 S2 对此进行了总结。(c) 在不考虑自旋-转动相互作用的情况下，拟合氙中的 ^{85}铷和 ^{136}氙所得的拟合残差。实线表示有和无自旋-转动相互作用时最佳拟合理论曲线之差，表 S2 对此进行了总结。三个独立数据集证明了天然丰度氙中测量的重复性。使用同位素富集的 ^{136}氙时，残差保持不变。

[35]F. Gong、Y.-Y. Jau 和 W. Happer，《惰性气体中碱金属原子的非线性压力频移》，《物理评论快报》**100**，233002（2008年）。[36]B. H. McGuyer、T. Xia、Y.-Y. Jau 和 W. Happer，《氙气中 ^{87}铷和 ^{133}铯原子的超精细频率》，《物理评论A》**84**，030501(R)（2011年）。[37]B. H. McGuyer，《蒸气池钟原子物理学》，博士论文，普林斯顿大学（2012年）。[38]M. Gozzelino、S. Micalizio、C. E. Calosso、A. Godone 和 F. Levi，《用于铷蒸气室原子钟的氮基缓冲气体》，《IEEE超声学、铁电学和频率控制学报》**68**，1442–1447（2021年）。[39]T. G. Walker 和 W. Happer，《稀有气体原子核的自旋交换光抽运》，《现代物理评论》**69**，629–642（1997年）。[40]T. R. Gentile、P. J. Nacher、B. Saam 和 T. G. Walker，《光学极化的^{3}氦》，《现代物理评论》**89**，045004（2017年）。[41]R. Rodríguez-Cantano、T. González-Lezana、R. Prosmiti、G. Delgado-Barrio、P. Villarreal 和 J. Jellinek，《超低至中等能量下^{87}铷+^{87}铷氦→铷$_2$（$3\Sigma_u^+$,v）+氦的反应散射计算》，《化学物理学杂志》**142**，164304（2015年）。[42]N. Quiros、N. Tariq、T. V. Tscherbul、J. Kłos 和 J. D. Weinstein，《冷的各向异性交互范德瓦耳斯分子：TiHe》，《物理评论快报》**118**，213401（2017年）。[43]R. Chrapkiewicz、W. Wasilewski 和 C. Radzewicz，《如何测量多模铷蒸气存储器中的扩散退相干？》，《光学通讯》**317**，1–6（2014年）。[44]M. Parniak 和 W. Wasilewski，《温热铷系综中原子扩散的直接观测》，《应用物理 B》**116**，415–421（2014年）。[45]J. C. Camparo，《范德瓦耳斯分子形成导致的0-0 超精细跃迁的非线性碰撞频移》，（2018年），航空航天报告编号 TOR-2019-00771。[46]J. Camparo，《范德瓦耳斯分子形成导致的0–0 超精细跃迁的非线性碰撞频移》，《化学物理学杂志》**156**，044303 2022（）。[47]N. J. Stone，《核磁偶极矩和电四极矩表》，Atomic Data and Nuclear Data Tables **90**，75–176（2005）。[48]V. Kellö 和 A. J. Sadlej，《根据分子微波数据确定核四极矩：^{85}铷和 ^{87}铷原子核的四极矩及碱金属原子核分子数据综述》，Physical Review A **60**，3575 3585 1999–（）。[49]P. Pyykkö，《2008年核四极矩》，Molecular Physics **106**，1965–1974（2008）。[50]理论上，可以通过调节缓冲气体混合物，使二体频移归零，[37] 从而只剩下分子频移。[51]J. M. Bro wn 和 A. Carrington，双原子分子的转动光谱学（剑桥大学出版社，剑桥，2003）。请注意，本参考文献中**F** 和**G** 的定义与本工作中的用法正好相反。[52]D. A. Varshalovich、A. N. Moskalev 和 V. K. Khersonskii，角动量量子理论（World Scientific，新加坡，1988）。[53]B. H. McGuyer，《长程碰撞过程中碱金属原子的超精细频移》，Physical Review A **87**，054702（2013）。

[54]A. S. Tarakanova、A. A. Buchachenko 和 D. S. Bezrukov，《稀有气体晶体氩、氪和氙中锂原子的捕获位点：稳定性分析及其在电子顺磁共振谱中的表现》，低温物理**46**，165–172（2020）。[55]T. V. Tscherbul、P. Zhang、H. R. Sadeghpour 和 A. Dalgarno，《碱金属原子与 ^{3}氦的碰撞诱导自旋交换：一项从头算研究》，Physical Review A **79**，062707（2009）。[56]B. K. Rao、D. Ikenberry 和 T. P. Das，《超精细压力位移与范德瓦耳斯相互作用。IV. 氢-稀有气体系统》，Physical Review A **2**，1411–1421（1970）。[57]S. Ray，《氩和氦缓冲气体引起的氢超精细压力位移分子理论》，Physical Review A **12**，2031–2043（1975）。[58]R. R. Freeman、E. M. Mattison、D. E. Pritchard 和 D. Kleppner，《范德瓦耳斯分子氩化钾中的碱金属超精细位移》，Physical Review Letters **33**，397–399（1974）。[59]R. R. Freeman、D. E. Pritchard 和 D. Kleppner，《氩诱导的钾超精细频率位移》，Physical Review A **13**，907–909（1976）。[60]A. Tsinovoy、O. Katz、A. Landau 和 N. Moiseyev，《量子隧穿共振增强电子自旋和核自旋的耦合》，Physical Review Letters **128**，013401（2022）。[61]W. E. Cooke 和 R. R. Freeman，《RbKr中自旋-转动相互作用的分子束磁共振测量》，Physical Review A **16**，2211–2215（1977）。[62]R. R. Freeman、E. M. Mattison、D. E. Pritchard 和 D. Kleppner，《范德瓦耳斯分子氩化钾中的自旋-转动相互作用》，《化学物理学杂志》**64**，1194–1203（1976）。[63]R. Brühl 和 D. Zimmermann，《LiAr的高分辨率激光光谱：改进的相互作用势及基态中的自旋-转动耦合$X\ ^2\Sigma^+$》，《化学物理学杂志》**115**，7892–7896（2001）。[64]V. V. Meshkov、E. A. Pazyuk、A. Zaitsevskii、A. V. Stolyarov、R. Brühl 和 D. Zimmermann，《对$A\ ^2\Pi \sim B\ ^2\Sigma^+$进行直接去微扰分析 LiAr同位素异构体复合物”，《化学物理学杂志》**123**，204307（2005）。[65]R. R. Freeman 和 W. E. Cooke，“氩引起的钾g因子频移”，《物理评论A》**13**，1692–1697（1976年）。[66]B. H. McGuyer、Y.-Y. Jau 和 W. Happer，“一种在光抽运系统中抑制光频移的简单方法”，《应用物理快报》**94**，251110（2009）。[67]F. Levi、J. Camparo、B. Francois、C. E. Calosso、S. Micalizio 和 A. Godone，“铷原子蒸气中交流斯塔克频移的精密检验”，《物理评论A》**93**，023433（2016）。[68]B. Lancor、E. Babcock、R. Wyllie 和 T. G. Walker，“RbHe 与 RbN_2 分子的圆二色性”，《物理评论A》**82**，043435（2010年）。[69]W. Moreno、M. Pellaton、N. Almat、M. Gharavipour、C. Affolderbach 和 G. Mileti，“紧凑型蒸气池原子钟中微波功率频移的研究”，载于*2019*年 *IEEE* 国际频率控制研讨会与欧洲频率和时间论坛（*EFTF/IFC*）联合会议（2019年），第1–3页。[70]A. Hudson 和 J. Camparo，“气相原子系统中的介观物理学：碰撞频移梯度与 0-0 超精细跃迁”，《物理评论A》**98**，042510（2018年）。[71]J. C. Camparo、R. P. Frueholz 和 C. H. Volk，“碱金属原子中的非均匀光频移”，《物理评论A》**27**，1914–1924（1983）。[72]A. Risley、S. Jarvis 和 J. Vanier，“壁面涂层气室和缓冲气体填充气室铷[87] 频率标准的频率对微波功率的依赖性”，《应用物理学杂志》**51**，4571–4576（1980）。[73]B. McGuyer，“（数据集）惰性缓冲气体中铷-85和铷-87的实测超精细频率”，哈佛数据宇宙（2020年），https://doi.org/10.7910/DVN/ZA2Z7Q。