arXiv:2302.09113v1 [physics.atom-ph] 17 Feb 2023

钠铯激发态 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的高分辨率光缔合光谱

Lewis R. B. Picard,[1,2,3,*] *Jessie T. Zhang,*[1,2,3,†] *William B. Cairncross,*[1,3,‡] *Kenneth Wang,*[1,2,3] *Gabriel E. Patenotte,*[1,2,3] *Annie J. Park,*[1,3] *Yichao Yu,*[1,2,3,§] *Lee R. Liu,*[1,2,3,¶] *Jonathan D. Hood,*[4] *Rosario Gonz´alez-F´erez,*[5] 和 *Kang-Kuen Ni*[1,2,3]

[1] *Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA*

[2] *Department of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA*

[3] *Harvard-MIT Center for Ultracold Atoms, Cambridge, Massachusetts 02138, USA*

[4] *Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907, USA*

[5] *Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, and Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad de Granada, 18071 Granada, Spain*

我们报告了对双碱金属 NaCs 分子 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的光缔合光谱探测，在激发 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的 $v' = 0$ 与 $v' = 25$ 之间识别出十一条振动谱线，并分辨出其转动和超精细结构。通过拟合激发态结构的有效哈密顿量模型，为转动常数和超精细常数设定自由参数，我们对观测到的谱线进行了归属。我们讨论了部分振动谱线出现的意外展宽及其可能与 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线和附近的 $b^3\Pi_1$ 与 $B^1\Pi_1$流形之间的强自旋-轨道耦合有关。最后，我们报告了将 $v' = 22$ 谱线用作中间态，通过双光子转移将弱束缚的 Feshbach 分子转移到 $X^1\Sigma^+$ 流形的转振基态。

I. 引言

过去二十年间，超冷分子已被证明可为实验研究碰撞和化学反应动力学 [1–6], 多体物理 [7–9], 以及基础物理精密测量 [10–14]提供灵活的平台。制备于单一量子态并被单独囚禁的分子，也展现出用于量子信息处理的更大潜力 [15–20]。这些实验的实现得益于超冷分子制备与操控方法的重大进展，包括直接激光冷却和囚禁 [21–25] ，以及由体相气体中的超冷组成原子和单独光阱中的超冷组成原子缔合形成分子 [26–35]。利用原子与分子物理学的工具对相关分子开展光谱研究，推动了实验方法的迅速发展。这类研究精确测量了分子结合能、转动常数、Franck-Condon因子、跃迁偶极矩，以及分子势中更高阶的微扰 [36–42]。

在本组此前的工作中，我们报道了在光镊中相干制备转振基态 NaCs分子的方法：首先将共同囚禁的钠原子和铯原子对通过磁缔合转化为弱束缚的 Feshbach 分子，随后进行双光子拉曼转移，将其转移至转振基态 [28, 43]。处于转振基态的 NaCs具有双碱金属分子中最大的电偶极矩之一（4.6 德拜） [44], ，因此是量子计算和量子模拟等量子科学应用的理想候选者。在本组另一项独立工作中，我们展示了一种全光学方法，可将光镊中的单对原子相干地转化为结合能为 770 兆赫的弱束缚分子 [27]。这些双光子分子制备技术的成功展示，有赖于深入了解在两种转移过程中充当中间态的激发态。

在本工作中，我们使用光镊中单个原子对的直接激光激发，对 NaCs 分子的 $c^3\Sigma^+\ \Omega{=}1$ 势能曲线进行了光谱研究。图 1 [45–48] 展示了 NaCs 相关的势能曲线。我们在 $v' = 0$ 至 $v' = 25$之间观测到了多个 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的振动谱线。光缔合的起点是两个超冷原子共同占据光镊基态；从这一状态出发，可以以转动和超精细分辨率探测每条振动谱线中最低的几个转动能级。借助激发态的有效哈密顿量模型，我们为所有分辨出的谱线指定了归属。在此前的工作中，我们使用相同的哈密顿量模型，为$v' = 26$ 流形的光谱谱线指定了归属；该光谱是通过光子散射诱导单个弱束缚 Feshbach 分子[28]的损失来探测的。

本文组织如下：在第II 节中，我们讨论用于拟合本文各处光谱的原子散射态模型，以及激发态和基态分子电子态。在第III节中，我们报告光缔合光谱，并对激发态的多条振动谱线进行归属 $c^3\Sigma_1^+$

* lewispicard@g.harvard.edu
† 现任单位：加利福尼亚大学伯克利分校
‡ 现任单位：Atom Computing§ 现任单位：杜克大学
¶ 现任单位：JILA / 科罗拉多大学博尔德分校

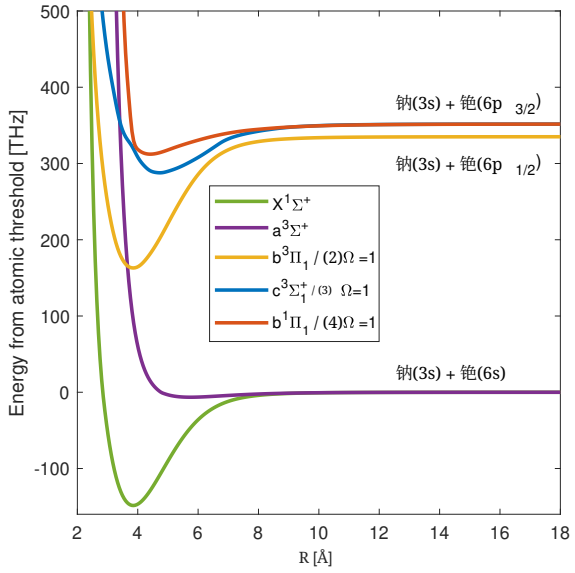


图 1. NaCs 的相关势能曲线。单重态$X^1\Sigma^+$ (绿色)和三重态 $a^3\Sigma_1^+$ (紫色)曲线在 Na(3s) + Cs(6s) 解离极限处，取自文献 [45]。在两个 Na(3s) +Cs(6p) 解离极限处，我们给出了 $\Omega = 1$ 分量的经验势能曲线，即 $b^3\Pi$ (黄色)、 $c^3\Sigma^+$ (蓝色)和 $B^1\Pi$ (橙色)曲线，取自文献 [46–48]。这些态也可在 Hund 情形（c）基组中分别标记为 (2)$\Omega = 1$、(3)$\Omega = 1$ 和 (4)$\Omega = 1$。

NaCs 的势能曲线。在第IV 节中，我们讨论对$c^3\Sigma_1^+$–$b^3\Pi_1$–$B^1\Pi_1$ 复合物中态的异常宽线宽的观测，以及这可能与该复合物中 Hund 情形（a）基组态之间强耦合的开始有关。最后，在第V 节中，我们展示了利用新近分辨出的 $|J = 1,\ m_J = 1\rangle$ 组分的 $v' = 22$ 振动态作为中间态，实现向转振基态的双光子转移。

II. 有效哈密顿量模型

A. $c^3\Sigma_1^+$ 激发态

NaCs 的 $c^3\Sigma_1^+$态可以用 Hund 情形（a）基组描述，本文采用的正是这种方式；也可以用情形（c）基组描述，此时该态将标记为 (3)$\Omega = 1$ [49]。我们选择用情形（a）基组中的量子数 $|\Lambda S\Sigma$ 表示该态； $J\Omega m_J\rangle\,|I_{\rm Na} m_{I_{\rm Na}}\rangle\,|I_{\rm Cs} m_{I_{\rm Cs}}\rangle$。鉴于本文所报告的光谱学实验使用了 10–860 G 的高磁场，采用未耦合的核自旋是合适的。c-b-B 复合态中强烈的自旋-轨道耦合使 $c^3\Sigma_1^+$ 谱线与相应的 $c^3\Sigma_0^-$谱线分裂，分裂幅度最大可达 1 THz [50]；实验中我们尚未观测到后者。因此，我们不考虑任何混合 $|\Omega| = 0,1$ 态的项。我们对最低几个转动能级的超精细结构进行建模 $c^3\Sigma_1^+$采用有效哈密顿量，其中包括转动结构、电子自旋-核自旋超精细相互作用、塞曼分裂以及有效 Ω 倍增相互作用，

$$H_{c^3\Sigma_1^+} = B\,\boldsymbol{J}^2 + \alpha_{\rm Na}\,\boldsymbol{I}_{\rm Na}\cdot\boldsymbol{S} + \alpha_{\rm Cs}\,\boldsymbol{I}_{\rm Cs}\cdot\boldsymbol{S} + g_S\mu_B\mathcal{B}S_z + H_\Omega. \quad (1)$$

其中， B 是分子的转动常数，$\mathcal{B}$ 是外加磁场。 $\alpha_{\rm Na}$ 和 $\alpha_{\rm Cs}$ 是有效超精细参数，描述每个原子核与电子自旋之间磁偶极接触相互作用的强度。我们不考虑四极超精细相互作用；根据钠和铯原子的超精细分裂，其量级应比偶极项小两到三个数量级。Ω-双重态哈密顿量矩阵元 $\langle\Omega'|\,H_\Omega\,|\Omega\rangle = \frac{\omega_{ef}}{2}\,\delta_{\Omega',\,-\Omega}$，解除 Ω 简并，使得 $H_{c^3\Sigma_1^+}$ 的本征态成为具有确定宇称的态 $|P = \pm\rangle \sim |\Omega\rangle \pm |-\Omega\rangle$。由于实验中我们仅探测到其中一种宇称态，因此无法确定 ω_{ef} 的数值，故将其固定为特设的 5 兆赫，并忽略双重分裂对 J的依赖。为估计其与 Feshbach 态和 $X^1\Sigma^+$ 态之间的 Franck-Condon 耦合，我们利用文献 [47]中的实验势能曲线对 $c^3\Sigma_1^+$态的振动结构进行建模。鉴于我们仅考虑满足 $|\Omega| = 1$ 的态，我们将仅依赖于 Ω 的项并入总振电子能量，因此在 Hund 情形（a）和（c）基组中，谱线归属相同。

B. 散射态

根据参考文献 [43, 45], ，我们采用耦合通道模型来描述原子散射态，其中包含自由原子基态渐近对应的 $a^3\Sigma_1^+$ （三重态）和 $X^1\Sigma^+$ （单重态）分子势的完整细节。该模型旨在描述用于绝热制备弱束缚分子的 864.11 G 费什巴赫共振 [43], ，并可预测原子对在任意初始原子超精细态组合下的束缚振动态和非束缚散射波函数。模型哈密顿量由钠和铯的超精细相互作用、$H_{\rm Na,\,Cs}$、分别记为 $V_{X^1\Sigma^+}(R)$和$V_{a^3\Sigma_1^+}(R)$的单重态与三重态通道分子势，以及磁偶极-偶极相互作用 $V_d(R)$组成：

$$H_{\rm F}(R) = H_{\rm Na} + H_{\rm Cs} + \mathcal{P}_{S=0}\,V_{X^1\Sigma^+}(R) + \mathcal{P}_{S=1}\,V_{a^3\Sigma_1^+}(R) + V_d(R), \quad (2)$$

其中 $\mathcal{P}_{S=0}$ 和 $\mathcal{P}_{S=1}$ 是单重态和三重态子空间上的投影算符。我们采用参考文献 [45], 中给出的单重态和三重态势能曲线以及 V_d 项的函数形式；前者是对参考文献 [51]中最初定义的势能曲线的修订。我们在自旋耦合基底 $|N$、m_N; S、m_S; $I_{\rm Na}$、$m_{I_{\rm Na}}$; $I_{\rm Cs}$、$m_{I_{\rm Cs}}\rangle$中求解耦合通道问题，其中

仅包括转动角动量为零的通道，$|N=0、\ m_N=0\rangle$。根据初始原子态制备方式的选择，我们将入射通道限制为仅包含具有 $m_{\rm tot}=m_{I_{\rm Na}}+m_{I_{\rm Cs}}=4$ 或 6 的通道。

本文第V 节讨论如何通过双光子跃迁，将 NaCs 转移到其转振基态，这项工作建立在参考文献 $X^1\Sigma^+$势能曲线的研究基础上，相关工作见 [28]。我们使用参考文献 [52]中给出的哈密顿量和超精细常数，对转振基态的转动结构和超精细结构进行建模。振动波函数采用参考文献 $X^1\Sigma^+$ 中的相同 [45] 势能曲线，该曲线描述了原子散射态的单重态分量。

III. 光缔合光谱

为探测电子激发态的 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线，我们对共同俘获在单个光镊中的钠原子和铯原子对进行光缔合（PA）光谱测量 [54]。两个原子分别在独立的光镊中进行拉曼边带冷却，随后将光镊绝热合并为一个陷阱 [55, 56]。在本工作中，原子的超精细态初始化为 $|F=2,\ m_F=2\rangle_{\rm Na}|F=4,\ m_F=4\rangle_{\rm Cs}$，其总磁量子数为 $m_{\rm tot}=6$；或初始化为$|F=1,\ m_F=1\rangle_{\rm Na}|F=3,\ m_F=3\rangle_{\rm Cs}$，其中 $m_{\rm tot}=4$。在 8.8 G 的磁场下探测 $m_{\rm tot}=6$散射态，而在 860 G 的高磁场下探测 $m_{\rm tot}=4$ 态，此时磁场接近该通道的费什巴赫共振 [43, 45]。磁场定义了系统中的量子化轴，并与光镊的 k 矢量平行。我们使用与跃迁共振的光进行光缔合，该跃迁从陷阱中原子的最低能量非束缚相对运动态跃迁至 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的束缚分子态。光缔合光由光镊本身提供；光镊频率可以大范围调谐，同时仍能对原子提供强束缚。光缔合光也可以由另一束与光镊重叠、反向传播的聚焦光束提供。在前一种情况下，光镊/光缔合光由自制的可调谐外腔二极管激光器产生；后一种情况下，光缔合光则由可调谐钛宝石激光器产生。发生光缔合后，分子态通常会迅速衰变，衰变产物要么是能量足以逃离陷阱的激发态原子运动态，要么是能量较低、在原子成像步骤中不可见的分子束缚态。因此，我们可以通过钠原子和铯原子的关联损失来探测光缔合 [57]。本文展示的光谱绘出了在初始时两个原子均装载于各自陷阱的条件下，钠原子和铯原子的联合存活率。

我们观测到光缔合至该势能曲线的 v' =0、12、13、14、15、16、17、18、22、24 和 25 振动流形。在其中一些振动态内，我们能够观测到转动结构，最高达到 $J=3$ 转动态，并开展超精细分辨光谱学。图 2 展示了每个振动态中所有观测谱线的光谱及其与有效哈密顿量模型的拟合结果。表 I 报告了所有观测谱线的实验参数和拟合值，表II 报告了每个振动态中 $|J=1、\ m_J=1\rangle$ 超精细态的绝对频率测量结果和线宽。我们选择这条谱线作为参考，因为它对应一个已分辨的态，在高磁场或低磁场下，我们都能以纯 σ^+ 或 $\sigma^+ + \sigma^-$光与其稳定地强耦合（相对于磁量子化轴定义）；此外，该态还是我们用于双光子转移至转振基态的中间态，相关讨论见第V 节及参考文献 [28, 58]。

对于初始原子对态$|F=2,\ m_F=2\rangle_{\rm Na}|F=4,\ m_F=4\rangle_{\rm Cs}$，角动量值主要为 $N=0,\ S=1$，对应 $J=1$。根据选择定则，该态与激发态流形中主要具有 σ^+ 偏振的 $J=2$ 态耦合最强；由于 $c^3\Sigma_1^+$中转动态的混合，它与 $J=3$ 也存在较弱的耦合。然而，实验中我们观察到与 $J=3$的耦合强于预期，我们认为这是原子对运动冷却不充分所致；这会使初始布居中包含一些转动激发原子对态，而该态与 $J=3$的耦合更强。

另一方面，初始原子对态$|F=1,\ m_F=1\rangle_{\rm Na}|F=3,\ m_F=3\rangle_{\rm Cs}$ 具有混合的单重态-三重态自旋态，因此可以通过 σ^+ 偏振光同时与$J=1$ 和 $J=2$ 耦合。该散射通道在 860.11(5)高斯处出现费什巴赫共振，我们利用这一共振绝热组装弱束缚的 Feshbach 分子 [43]。本研究开展光谱学的部分动机，是在 $c^3\Sigma_1^+$ 中确定适合作为中间态的振动态，以便通过双光子光学转移，将这些 Feshbach 分子转移至转振基态。在文献 [28]中，我们展示了在 $v'=26$ 能级上分辨超精细结构的光谱；当 $\sigma^+ + \sigma^-$ 光照射 Feshbach 分子时，我们利用该振动态的 $|J=1,\ m_J=1\rangle$ 线作为中间态，通过失谐拉曼过程制备转振基态 NaCs 分子。由于 $v'=26$的线宽异常宽（将在第IV节进一步讨论），我们选择的双光子转移方法及其转移效率受到限制。目前，我们利用本研究确定的 $|J=1,\ m_J=1\rangle$ 能级中的 $v'=22$ 线进行基态转移，详见第V节。

对于每个振动态，我们使用第II 节中描述的散射态和激发态模型来拟合观测到的光谱。我们的初态固定为低磁场下的 $|F=2、\ m_F=2\rangle_{\rm Na}|F=4、\ m_F=4\rangle_{\rm Cs}$ 态，或高磁场下的 $|F=1、\ m_F=1\rangle_{\rm Na}|F=3、\ m_F=3\rangle_{\rm Cs}$ 态；这些散射通道中各超精细分量对应的振动波函数由耦合通道模型确定。

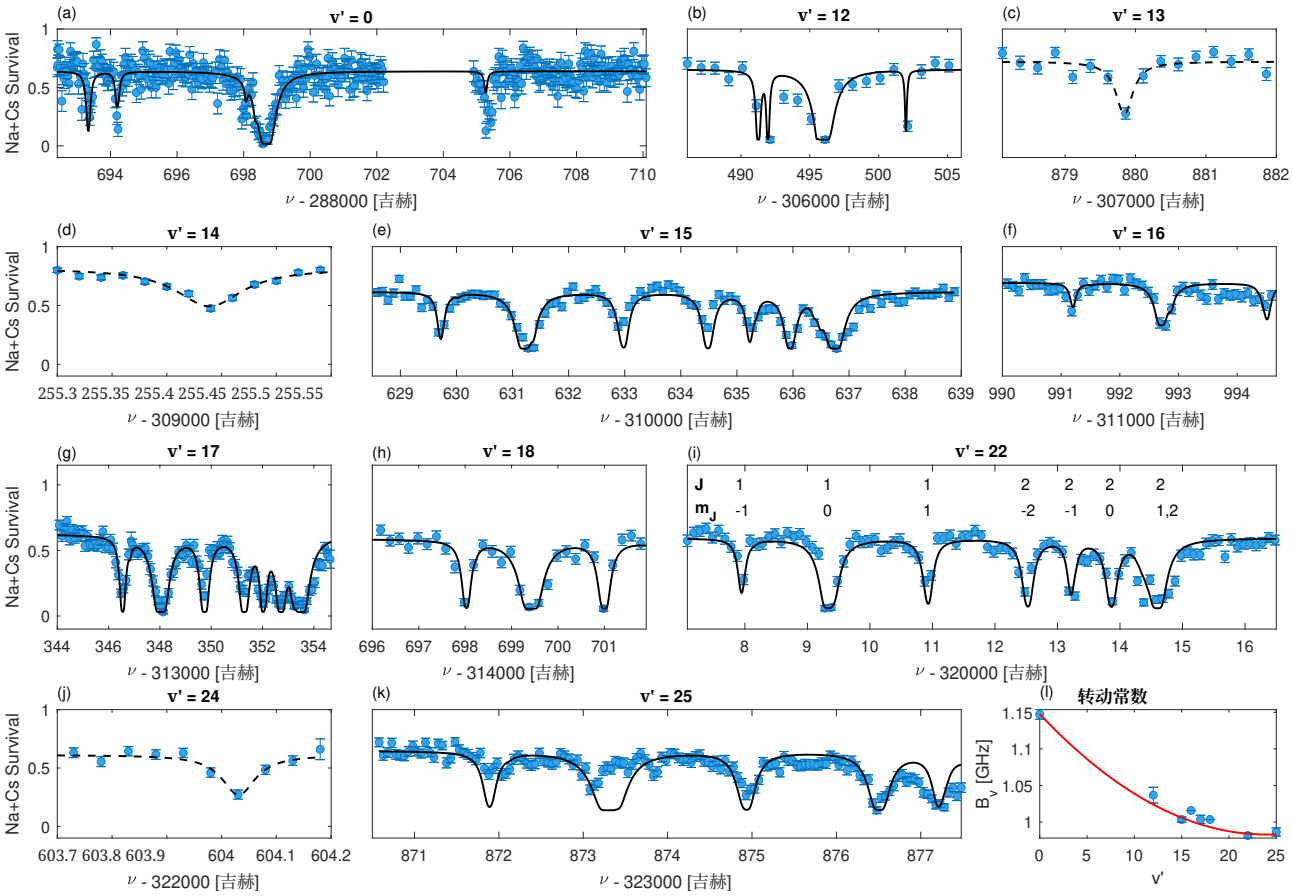


图 2. (a - k) 光缔合光谱，显示了 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的 $v'=0$ (a)、12-18 (b - h)、22 (i)、24 (j) 和 25 (k) 振动流形。对于 $v'=0$ 至 14（$v'=15$ 至 25），原子制备在 $|F=2,m_F=2\rangle_{\mathrm{Na}}|F=4,m_F=4\rangle_{\mathrm{Cs}}(|F=1,m_F=1\rangle_{\mathrm{Na}}|F=3,m_F=3\rangle_{\mathrm{Cs}})$ 态，并施加了恒定磁场 $B=8.8\,\mathrm{G}$（$B=860\,\mathrm{G}$）。对于 $v'=0$ 至 14，光缔合光的偏振近似为 σ^+；对于 $v'=15$ 至 25，则为 σ^+ 和 σ^- 的等量混合。实线是根据第二节 A 中描述的 $c^3\Sigma_1^+$ 态模型进行的拟合，拟合参数包括转动常数 B、超精细常数 α_{Na}、全局频率偏移和散射时间。拟合过程见第三节，各振动流形的拟合值列于表 I。虚线表示洛伦兹拟合；当只观测到单个态，且不具备对完整 $c^3\Sigma_1^+$ 模型进行拟合所需的转动和超精细分辨时，我们便用这种拟合来确定谱线位置。表 II 给出了各能级中 $J=1$ 流形最高能谱线的频率。我们在 $v'=22$数据上标注了各谱线归属对应的近似 J 和 m_J 量子数。(l) 使用模型 $B_v=B-\alpha(v'+\frac{1}{2})+\gamma(v'+\frac{1}{2})^2$ [53],, 对转动常数随振动态变化的关系进行二阶拟合；参数拟合值为 $B=1.154(9)$ 吉赫、$\alpha=14(1)$ 兆赫、$\gamma=0.29(4)$ 兆赫。

通道的振动波函数由耦合通道模型确定。由于在光缔合（PA）之前，我们对两个原子都进行了拉曼边带冷却，使每个原子以较高概率处于其绝对运动基态 [55, 59, 60]，因此，我们假设初始散射态是求解耦合通道问题时得到的最低能量非束缚本征态。给定初态所得到的光谱形式由振动波函数，以及各可用激发通道的自旋和角动量展开因子共同决定。对于每个激发态，跃迁偶极矩（TDM）的求取方法是：先对散射波函数关于核间距R积分，再乘以一个来自从头算理论的函数，该函数描述单重态-三重态性质随位置的变化

激发态的 [27, 61]，然后对散射波函数的各个分量求和，并以各自的角动量耦合系数作为权重。

拟合光谱时，我们将转动常数 B和超精细常数 α_{Na} 作为自由参数进行调整。我们发现，若将 α_{Cs} 和 α_{Na} 都作为自由参数，它们会表现出高度协方差，因此无法通过拟合光谱准确且唯一地确定其中任何一个。鉴于 $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线渐近于 Na(3s) + Cs(6p$^{3/2}$)原子对，Na基态超精细分裂将是分子超精细结构的主要贡献。因此，我们将 α_{Cs} 参数近似取为其 6p$^{3/2}$ 渐近值 50.275 MHz [62]。我们指出，这可能高估了铯的贡献，因此表 I 中的 Na 超精细常数可能略微低估了 Na 对超精细结构的贡献

表 I. $c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线的观测谱线哈密顿量拟合参数。振动态 $v' = 13$、14 和 24 未纳入拟合，因为在这些振动流形中各只观测到一条谱线，不足以可靠地拟合完整的 $c^3\Sigma_1^+$ 哈密顿量。对于 $v' = 12$ 数据，我们未测量具有超精细态分辨率的光谱，因此将超精细常数固定为 $v' = 15$ 的拟合值，仅改变转动常数 B。相反，对于 $v' = 16$ 和 18，只测量了第一个转动态，因此无法稳健地拟合转动常数。对于这些振动态，转动常数固定为图 2(l) 中模型拟合对这些振动态的预测值。

振动态	初态 $\lvert F, m_F\rangle_{\mathrm{Na}}$ $\lvert F, m_F\rangle_{\mathrm{Cs}}$	激光偏振.	磁场 [G]	B [吉赫]	α_{Na} [吉赫]	观测到的转动谱线
0	$\lvert 4,4\rangle \lvert 2,2\rangle$	σ^+	8.8	1.147(7)	0.69(3)	$J = 1,2,3$
12	$\lvert 4,4\rangle \lvert 2,2\rangle$	σ^+	8.8	1.04(1)	-	$J = 1,2$
15	$\lvert 3,3\rangle \lvert 1,1\rangle$	$\sigma^+ + \sigma^-$	860	1.003(3)	0.63(1)	$J = 1,2$
16	$\lvert 3,3\rangle \lvert 1,1\rangle$	$\sigma^+ + \sigma^-$	860	-	0.66(3)	$J = 1$
17	$\lvert 3,3\rangle \lvert 1,1\rangle$	$\sigma^+ + \sigma^-$	860	1.004(5)	0.47(5)	$J = 1,2$
18	$\lvert 3,3\rangle \lvert 1,1\rangle$	$\sigma^+ + \sigma^-$	860	-	0.40(2)	$J = 1$
22	$\lvert 3,3\rangle \lvert 1,1\rangle$	$\sigma^+ + \sigma^-$	860	0.981(3)	0.41(2)	$J = 1,2$
25	$\lvert 3,3\rangle \lvert 1,1\rangle$	$\sigma^+ + \sigma^-$	860	0.986(5)	0.46(2)	$J = 1$

。此外，我们使用全局频率偏移和散射时间变量，分别同时拟合所有谱线位置和光缔合耗尽信号的幅度。在每次拟合迭代中，我们对激发态哈密顿量进行对角化，以确定谱线位置和相对强度，进而推导出原子对存活率随光缔合频率变化的关系。我们对所有四个自由参数同时进行非线性最小二乘拟合，以最小化模拟光谱与观测光谱之间的差异。各振动态对应的拟合参数列于表 I。借助该模型，我们可以识别各条谱线；它们标注在图 2(i) 的 $v' = 22$ 光谱上，其标记为 J 和 m_J，这些量对于该态而言近似为良好量子数。所有振动态的谱线能量排序均相同。在用于探测 $v' = 0$ 至 14 的较低磁场下，各转动态的超精细子结构未能完全分辨。在图 2(l) 中，我们用 v' 的二阶函数形式 $B_v = B - \alpha(v' + \frac{1}{2}) + \gamma(v' + \frac{1}{2})^2$ [53]拟合分子的转动常数对振动的依赖关系，拟合参数值为 $B = 1.154(9)$ GHz、$\alpha = 14(1)$ MHz、$\gamma = 0.29(4)$MHz。我们还注意到，有效钠超精细耦合常数α_{Na} 随 v'明显降低，这表明在较高振动态下，钠原子核处的电子密度有所降低 [37]。

v'	$\lvert J = 1,\ m_J = 1\rangle$ 频率 [吉赫]	线宽 [兆赫]
0	288698.91(5)	39(13)
12	306496.6(1)	27(1) [63]
13*	307884.55(8)	-
14*	309260.150(4)	70(10)
15	310624.77(1)	12(3)
16	311986.30(2)	10(3)
17	313341.27(2)	12(8)
18	314692.77(1)	-
22	320002.49(1)	17(3)
24*	322595.86(1)	-
25	323866.47(8)	42(9)
26	325121.31(7)	120(30) [28]

表 II. 各振动态中 $\lvert J = 1,\ m_J = 1\rangle$ 态的频率和观测到的最窄线宽。对于能级 v'= 13、18 和 24，只有在存在显著功率展宽时才能观测到谱线，因此我们不报告这些态的窄线宽。* 表示与该态的耦合较弱，实验上只能观测到一条谱线，因此无法确定转动和超精细量子数。对于这些能级，报告的频率是对观测谱线进行洛伦兹拟合所得的中心值。对于其他所有谱线，$\lvert J = 1, m_J = 1\rangle$ 谱线的频率是通过将整个光谱拟合到文中所述的 $c^3\Sigma_1^+$ 模型确定的。报告的跃迁频率以进行光谱学测量时磁场下原子对的超精细质心为基准 [64]。为完整起见，此处还列出了此前在 [28], 报告的 $v' = 26$ 态的频率和线宽；这些数据是通过对 Feshbach 分子进行共振耗尽测得的。

IV. CBB复合体中的异常展宽

该$c^3\Sigma_1^+$势能曲线振动光谱的一个显著特征是存在若干线宽异常宽的振动谱线。在其他双碱金属分子中，此前也观察到耦合的 $c^3\Sigma_1^+ - b^3\Pi_1 - B^1\Pi_1$复合体中的谱线出现类似的异常展宽，包括 Li_2[65], NaK [40]和 NaRb [66], , 但其原

展宽的起因仍未得到充分理解。在表 II中，我们报告了本研究所鉴定的大多数振动态对应的 $\lvert J = 1,\ m_J = 1\rangle$ 谱线的自然线宽测量结果。为了在不受功率展宽影响的情况下测量自然线宽，我们逐步降低光缔合激光器的强度，直至仅有约 50% 的原子数目参与光缔合。随后，我们扫描激光频率以覆盖该谱线，并用洛伦兹函数进行拟合，从而确定

线宽。在文献 [28]中，我们仅研究了 $v'=26$ 振动态，目的是将其用作制备基态分子的中间态；我们测得其自然线宽为 120(30) 兆赫，比其分子势能曲线渐近于的铯 D2 线宽大一个数量级以上。铯 D2 线的半高全宽为 5.2 兆赫 [62]。值得注意的是，文献 [35]近期的独立研究在弱光学偶极阱中的 NaCs 大样品内探测了同一振动态，测得其线宽为 51(5) 兆赫。在我们的光谱研究中，我们鉴定出几条更窄的振动谱线；不过，最窄谱线的线宽仍为 10 兆赫，是铯 D2 线的两倍。我们观测到的最窄谱线为$v'=15$-17；其中 $v'=22$ 的线宽略大，为 17 兆赫，而 $v'=25$ 和 26 的线宽则明显更大，分别为 42(9) 和 120(30) 兆赫。

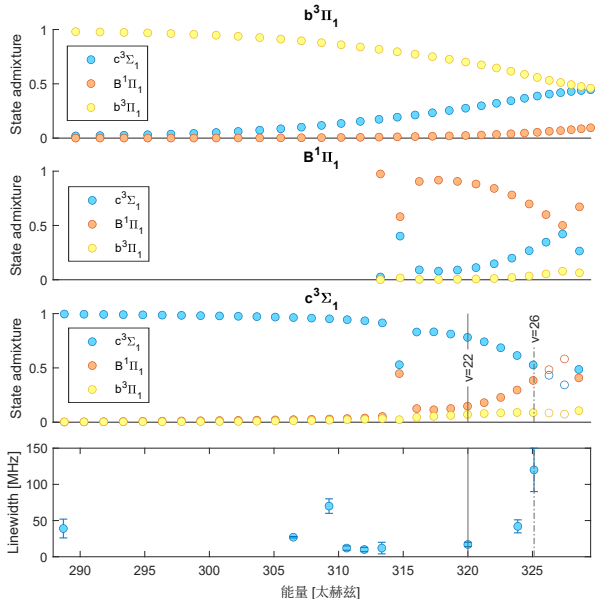


图 3. 各态的预测混合成分随能量的变化，能量范围从钠(3s) + 铯(6s)阈值开始，覆盖从势能曲线底部到略低于钠(3s) $c^3\Sigma_1^+$ 铯(6p+)阈值的区域。耦合势能曲线的各个特定本征态被归属于其混合成分最大的未耦合势能曲线；例外是以空心圆表示的高度混合态。为清晰起见，这些态按照其所属的 $c^3\Sigma_1^+$ 振动态序列绘出，尽管它们的 $B^1\Pi$混合成分略高。底部面板还显示了本文识别出的所有 II 态的实验观测线宽，见表 $c^3\Sigma_1^+$ 。

观测到的展宽可能由一种机制引起，即预解离：分子态与能量高于其解离阈值的另一状态发生耦合，这可能导致分子快速非辐射解离 [50, 67]。此前，有人提出这种机制可能解释在 Li_2 [65]和 NaRb [66]中观测到的反常展宽。在 NaCs 中，$c^3\Sigma_1^+$ 势能曲线与附近的 $B^1\Pi_1$ 和 $b^3\Pi_1$ 势能曲线通过自旋—轨道耦合发生了非常强烈的混合。值得注意的是，尽管早期广泛采用的 NaCs 实验势能曲线 [51] 预测，$a^3\Sigma_1^+$ 曲线在铯(6p)阈值以下不会与任何电子激发态势能曲线相交，但近期对三重态散射势能曲线的修正 [45] （如图1 所示）显示，其短程排斥壁明显更陡，并且在远低于阈值处与 $b^3\Pi_1$ 曲线相交。这正是我们在耦合通道模型中采用的势能曲线，它能准确再现最低能量散射通道中的 Feshbach 共振位置。尽管根据散射数据可能难以有把握地预测精确的短程行为，但这一新预测表明，交叉点可能位于更低能量处，束缚态与解离态之间的波函数重叠也可能比此前认为的更显著。

虽然预解离仍难以直接观测，但我们试图通过模拟 $c^3\Sigma_1^+$势能曲线与 $B^1\Pi_1$ 和 $b^3\Pi_1$之间的无辐射耦合，进一步了解这一机制在某些振动谱线展宽中可能发挥的作用。我们的出发点是此前关于 $c-b-B$ 复合体中各态间自旋—轨道耦合随核间距 R [61, 68]变化的从头算计算；这些计算捕捉到了整体耦合，但无法准确再现该分子的实验光谱。随后，我们在非对角耦合矩阵元以及代表从头算势能曲线的对角项中加入具有如下形式的、依赖于 R 的微扰：$W(R) = c\,(R/R_0)^n \exp(-(R/R_0)^m)$，并针对每一项优化参数 c、R_0、n 和 m，以使去微扰势能曲线与经验绝热 $c^3\Sigma_1^+$、$b^3\Pi_1$ 和 $B^1\Pi_1$ 势能曲线 [46–48]之间的残差最小化。这个过程称为去微扰 [46, 69]。利用去微扰后的势能曲线，我们便可以估算 $c-b-B$ 复合体中所有振动态对应的三个态各自的能量和混合成分，如图 3 所示。请注意，由于混合程度显著取决于复合体中各系列相邻振动态之间的间隔，去微扰步骤对于捕捉混合强度随能量变化的趋势至关重要。我们选择的去微扰矩阵元自由参数相对较少，且采用了在 $R=0$处趋于 0 的简单函数形式 ∞。不过，去微扰矩阵元本身是唯象的。鉴于这一点，我们注意到，去微扰后的势能曲线预测，在 $c^3\Sigma_1^+$振动系列的 $v'=23$ 至 32 之间，三个能级，尤其是 $c^3\Sigma_1^+$和 $B^1\Pi_1$，会发生非常强的混合。混合程度最高的态，即 $c^3\Sigma_1^+$中的 $v'=27$ 和 28，实际上接近单重态与三重态各占一半的混合；但为求简便，我们仍将它们归为 $c^3\Sigma_1^+$ 振动系列。这一预测的强混合区域与我们实验观测到的反常谱线展宽起始位置相吻合，这表明混合可能会导致快速预解离或其他非辐

射衰变过程。虽然我们的实验设备无法直接研究可能发生的预解离过程，但这些结果表明，进一步研究 NaCs 和其他双碱金属分子的无辐射衰变过程或许会有所收获。

V. 双光子转移至 $X^1\Sigma^+$

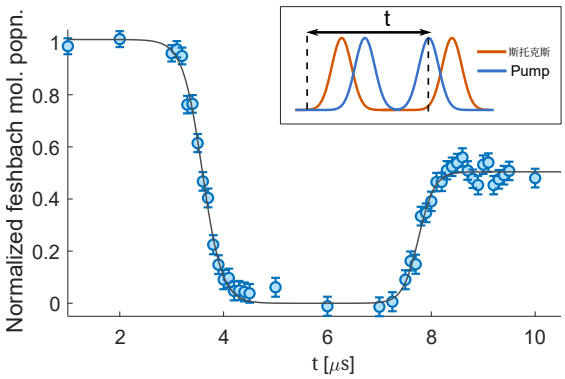


图 4. 通过 $c^3\Sigma_1^+$， $v' = 22$中间态，将 Feshbach 分子转移至 $X^1\Sigma^+$的转振基态；对一维光镊阵列中的八个位点取平均。泵浦激光波长为 937 nm，斯托克斯激光波长为 642 nm。平均单向转移效率为 73(3)%。

在此前的工作中 [28, 58]，我们通过 Feshbach 缔合，随后进行失谐双光子拉曼转移，使用 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线的转振基态，在光镊阵列中制备了最多五个 NaCs 分子；其中以 $v' = 26$ 的 $c^3\Sigma_1^+$ 能级作为中间态。我们选择使用失谐拉曼转移，因为 $v' = 26$ 态的线宽很大（见II），使得更常用的共振受激拉曼绝热通道（STIRAP）技术因损耗过高而难以采用。失谐拉曼转移可以最大限度地减少中间态引起的散射，但由于双光子共振位置对拉曼光束强度的局部变化极为敏感，因此仍难以进一步扩展至更大的分子阵列。我们首次展示并行制备基态分子阵列时，受到中间态散射以及平顶形拉曼光束残余不均匀性的共同限制 [58]。

在 $c^3\Sigma_1^+$ 流形中识别出几条更窄的振动谱线后，我们选择 $v' = 22$ 能级作为转移至基态的新中间态。尽管它并非所有观测到的谱线中线宽最窄的一条，但其位置足够接近 $v' = 26$，因此我们能够将转移激光（937 nm 泵浦激光、642 nm 斯托克斯激光）锁定到此前使用的同一高精细度腔（Stable Laser Systems）上；此外，它与我们的初始 Fesh- bach 分子态及转振基态的耦合强度也与 $v' = 26$ 相近。

利用这一新的中间态，我们能够通过受激拉曼绝热通道（STIRAP）同时将八个分子转移至转振基态。我们使用的拉比频率为$2\pi \times 40$ 兆赫（斯托克斯激光）和 $2\pi \times 14$ 兆赫（泵浦激光），并进行共振受激拉曼绝热通道（$\Delta \approx 0$），平均单向转移效率为 73(3)%。正向和反向受激拉曼绝热通道脉冲期间 NaCs Feshbach 分子的数量如图4所示。目前，阵列中的分子数量受限于分子组装 [55]之前 Na 拉曼边带冷却阶段可用的俘获激光功率。由于共振受激拉曼绝热通道对局部逐位点的强度变化不敏感，只需增加俘获激光功率，即可轻松将这一转移过程扩展至更大的阵列。

VI. 结论

在本工作中，我们对光镊中的钠和铯原子对进行了光缔合光谱测量，以探测 $c^3\Sigma_1^+$ 激发态势能曲线，并报告了十一个振动态的转动分辨和超精细分辨光谱。通过使用激发态的有效哈密顿量模型，我们指认了光谱中的观测谱线，并估算了该态各振动态的转动常数和超精细常数。我们指出了一种可能的机制，可解释 NaCs 和其他双碱金属分子中激发态振动谱线迄今尚未得到解释的展宽现象。进一步研究这种展宽或可揭示这些分子复杂的激发态结构，并推动未来将电子激发态用作中间态、相干制备基态分子的实验。这项光谱研究使我们得以实现从原子对到弱束缚分子 [27] 以及从弱束缚分子到光镊中转振基态分子的双光子相干转移 [28]。在光镊中相干地产生分子，能够控制其全部内外自由度，为许多量子科学应用提供了丰富资源。

致谢

感谢 Jeremy Hutson 对本工作的宝贵讨论和反馈，也感谢 Robert Moszynski 分享了第从头算矩阵元，这些矩阵元用于第IV节。本工作获得美国国家科学基金会（PHY-2110225）、美国空军科学研究办公室（FA9550-19-1-0089）以及 Camille and Henry Dreyfus Foundation（TC-18-003）的支持。J. T. Z. 获得了国家国防科学与工程研究生奖学金的资助。K. W. 获得了美国国家科学基金会研究生研究奖学金的资助。R. G. F. 感谢西班牙项目 PID2020-113390GB-I00（MICIN）、PY20-00082（安达卢西亚自治区政府）和 A-FQM-52-UGR20（欧洲区域发展基金—格拉纳达大学）提供的经费支持，以及安达卢西亚研究小组 FQM-207 的支持。´

附录：去微扰矩阵元

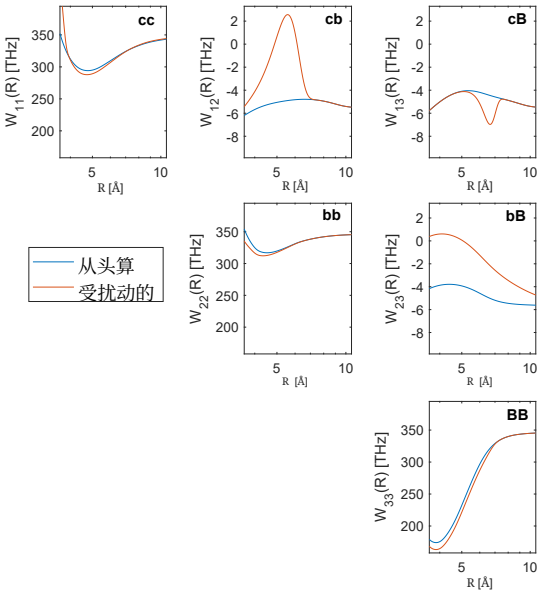


图 5. *Ab initio* 耦合的 $c-b-B$ 复合体系中各通道的受扰矩阵元，单位为 THz，随核间距 R 的变化。

正文中，我们介绍了如何对从头算势能曲线进行去微扰处理，以使 $c^3\Sigma_1^+$、 $b^3\Pi_1$和 $B^1\Pi_1$ 态的计算结果与这些态的经验曲线吻合良好。表III 列出了优化后的去微扰函数参数；我们将这些函数加到 3×3 耦合通道哈密顿量中代表 $c-b-B$ 复合体的各个矩阵元上。图5展示了用于估算第从头算势能曲线，以及受微扰的对角势能和耦合矩阵元，从而估算第 IV 节中各通道之间的混合。为找到最佳去微扰参数，我们使用 MATLAB 进行无约束搜索，在所有微扰函数参数的范围为 [46–48]时，将去微扰势能曲线与参考文献R = 3中的经验势能曲线之间的残差最小化。6 ˚A. 指数参数 n 和 m被限制为大于 0，以确保微扰在 $R = 0$处趋于 $0\,\infty$，所有其他项均不受限制。我们首先纳入了六个微扰函数，分别对应对角项、cc、bb 和 BB 中的每一项，以及耦合、cb、cB 和 bB 矩阵元。在初始优化后，我们逐步加入额外的微扰函数，直到与经验势能曲线达到合理的一致性。优化后，我们发现，利用受扰势能曲线预测的振动能量与表 II中报告的所有观测谱线均吻合，平均绝对偏差为 < 40 吉赫。我们注意到，鉴于最小化问题的高维性，此处报告的参数可能并非唯一的一组最优去微扰函数。不过，我们观察到，图 3 所示透热态之间混合的能量依赖性，对去微扰函数的具体形式及相对权重不太敏感，但对特定振动态之间的间隔非常敏感。因此，我们认为，任何能够与实验数据高度吻合的复合体系去微扰模型，都足以定性揭示耦合及其与本文观测到的振动谱线宽度之间可能存在的联系。我们发现，仅使用 $c^3\Sigma_1^+$和 $B^1\Pi_1$ 态的 2×2 耦合道模型，无论采用多少个去微扰参数，都无法将与实验结果的偏差降至 1 THz 以下。虽然构建一个包含所有解离至铯(6p)阈值的 Ω = 0、1 和 2 态的扩展耦合通道模型超出了本研究的范围，但它有望更精确地预测各个振动谱线的性质。

Chan.	c [THz]	R_0 [˚A]	n	m
cc	4032	2.912	2.057[-4]	7.29
cc	-26.56	3.809	2.272	2.3
cc	53.09	3.748	0.4164	42.09
cc	65.74	3.448	0.01794	5.972
cc	14.63	0.5263	1.484[-12]	0.3209
bb	-28.97	3.442	9.359[-3]	11.67
bb	-146.8	1.978	0.6053	1.69
BB	-10.91	6.687	5.156[-3]	19.89
bB	9.128	1.834	1.836	0.9779
cB	-6.4	6.49	19.66	14.18
cb	19.39	5.753	6.855	9.59

表 III. 图中所示受扰矩阵元对应的去微扰函数的优化参数。5。方括号中的数字表示前面的参数除以 10 的相应次幂。参数名称见第IV节。

[1] B. R. Heazlewood 和 T. P. Softley，Nature Reviews Chemistry **5**，125（2021年）。[2] S. Ospelkaus、K.-K. Ni、D. Wang、M. H. G. d. Miranda、B. Neyenhuis、G. Qu´em´ener、P. S. Julienne、J. L. Bohn、D. S. Jin 和 J. Ye，《科学》**327**，853（2010年）。

[3] M.-G. Hu、Y. Liu、D. D. Grimes、Y.-W. Lin、A. H. Gheorghe、R. Vexiau、N. Bouloufa-Maafa、O. Dulieu、T. Rosenband 和 K.-K. Ni，《科学》**366**，1111（2019年）。[4] S. Jurgilas、A. Chakraborty、C. Rich、L. Caldwell、H. Williams、N. Fitch、B. Sauer、M. D. Frye、J. M.

Hutson 和 M. Tarbutt, 《物理评论快报》126，153401（2021年）。[5] H. Yang、X.-Y. Wang、Z. Su、J. Cao、D.-C. Zhang、J. Rui、B. Zhao、C.-L. Bai 和 J.-W. Pan, 《自然》602，229（2022年）。[6] J. J. Park、Y.-K. Lu、A. O. Jamison、T. V. Tscherbul 和 W. Ketterle, 《自然》614，54（2023年）。[7] B. Yan、S. A. Moses、B. Gadway、J. P. Covey、K. R. A. Hazzard、A. M. Rey、D. S. Jin 和 J. Ye, 《自然》501，521（2013年）。[8] K. R. Hazzard、B. Gadway、M. Foss-Feig、B. Yan、S. A. Moses、J. P. Covey、N. Y. Yao、M. D. Lukin、J. Ye、D. S. Jin 和 A. M. Rey, 《物理评论快报》113，195302（2014年）。[9] L. Christakis、J. S. Rosenberg、R. Raj、S. Chi、A. Morn- ingstar、D. A. Huse、Z. Z. Yan 和 W. S. Bakr, 《自然》614（2023年）。[10] N. R. Hutzler, 《量子科学与技术》5，044011（2020年）。[11] 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、X. Wu 和 ACME合作组, 《自然》562，355（2018年）。[12] J. Kobayashi、A. Ogino 和 S. Inouye, 《自然通讯》10，3771（2019年）。[13] S. S. Kondov、C.-H. Lee、K. H. Leung、C. Liedl、I. Ma- jewska、R. Moszynski 和 T. Zelevinsky, 《自然·物理》15，1118（2019年）。[14] T. S. Roussy、L. Caldwell、T. Wright、W. B. Cairn- cross、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（2022年）, arXiv:2212.11841。[15] K.-K. Ni、T. Rosenband 和 D. D. Grimes, 《化学科学》9，6830（2018年）。[16] R. Sawant、J. A. Blackmore、P. D. Gregory、J. Mur-Petit、D. Jaksch、J. Aldegunde、J. M. Hutson、M. R. Tarbutt 和 S. L. Cornish, 《新物理学杂志》22，013027（2020年）。[17] P. Yu、L. W. Cheuk、I. Kozyryev 和 J. M. Doyle, 《新物理学杂志》21，093049（2019年）。[18] Y. Lin、D. R. Leibrandt、D. Leibfried 和 C.-W. Chou, 《自然》581，273（2020年）。[19] C. M. Holland、Y. Lu 和 L. W. Cheuk, 可重构光镊阵列中分子的按需纠缠（2022年）, arXiv:2210.06309。[20] Y. Bao、S. S. Yu、L. Anderegg、E. Chae、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle, 光镊阵列中分子间的偶极自旋交换与纠缠（2022年）, arXiv:2211.09780。[21] M. R. Tarbutt, 《当代物理学》59，356（2018年）。[22] E. S. Shuman、J. F. Barry 和 D. DeMille, 《自然》467，820（2010年）。[23] L. Anderegg、L. W. Cheuk、Y. Bao、S. Burchesky、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle, 《科学》365，1156（2019年）。[24] Y. Wu、J. J. Burau、K. Mehling、J. Ye 和 S. Ding, 《物理评论快报》127，263201（2021年）。[25] N. B. Vilas、C. Hallas、L. Anderegg、P. Robichaud、A. Winnicki、D. Mitra 和 J. M. Doyle, 《自然》606，70（2022年）。[26] K.-K. Ni、S. Ospelkaus、M. H. G. de Miranda、A. Pe'er、B. Neyenhuis、J. J. Zirbel、S. Kotochigova、P. S. Julienne, D. S. Jin, 和 J. Ye, 《科学》322，231（2008）。[27] Y. Yu、K. Wang、J. D. Hood、L. R. B. Picard、J. T. Zhang、W. B. Cairncross、J. M. Hutson、R. Gonzalez- Ferez、T. Rosenband 和 K.-K. Ni, 《物理评论X》11，031061（2021）。[28] W. B. Cairncross、J. T. Zhang、L. R. B. Picard、Y. Yu、K. Wang 和 K.-K. Ni, 《物理评论快报》126，123402 2021( )。[29] X. He、K. Wang、J. Zhuang、P. Xu、X. Gao、R. Guo、C. Sheng、M. Liu、J. Wang、J. Li、G. V. Shlyapnikov 和 M. Zhan, 《科学》370，331（2020）。[30] G. Reinaudi、C. B. Osborn、M. McDonald、S. Ko- tochigova 和 T. Zelevinsky, 《物理评论快报》109，115303（2012）。[31] T. Takekoshi、L. Reichs¨ollner、A. Schindewolf、J. M. Hut- son、C. R. Le Sueur、O. Dulieu、F. Ferlaino、R. Grimm 和 H.-C. N¨agerl, 《物理评论快报》113，205301（2014）。[32] P. K. Molony、P. D. Gregory、Z. Ji、B. Lu、M. P. K¨oppinger、C. R. Le Sueur、C. L. Blackley、J. M. Hutson 和 S. L. Cornish, 《物理评论快报》113，255301（2014）。[33] M. Guo、B. Zhu、B. Lu、X. Ye、F. Wang、R. Vex- iau、N. Bouloufa-Maafa、G. Qu´em´ener、O. Dulieu 和 D. Wang, 《物理评论快报》116，205303（2016）。[34] J. W. Park、S. A. Will 和 M. W. Zwierlein, 《物理评论快报》114，205302（2015）。[35] I. Stevenson、A. Z. Lam、N. Bigagli、C. Warner、W. Yuan、S. Zhang 和 S. Will, 偶极NaCs基态分子的超冷气体（2022）, arXiv:2206.00652。[36] D. Mitra、N. B. Vilas、C. Hallas、L. Anderegg、B. L. Augenbraun、L. Baum、C. Miller、S. Raval 和 J. M. Doyle, 《科学》369，1366（2020）。[37] P. Kowalczyk, 《化学物理学杂志》91，2779（1989）。[38] J. Deiglmayr、P. Pellegrini、A. Grochola、M. Repp、R. Cˆot´e、O. Dulieu、R. Wester 和 M. Weidem¨uller, 《新物理学杂志》11，055034（2009）。[39] T. Takekoshi、C. Strauss、F. Lang、J. H. Denschlag、M. Lysebo 和 L. Veseth, 《物理评论A》83，062504（2011）。[40] I. Temelkov、H. Kn¨ockel、A. Pashov 和 E. Tiemann, 《物理评论A》91，032512（2015）。[41] W. Liu、J. Wu、J. Ma、P. Li、V. B. Sovkov、L. Xiao 和 S. Jia, 《物理评论A》94，032518（2016）。[42] S. Nakhate、T. C. Steimle、N. H. Pilgram 和 N. R. Hutzler, 《化学物理快报》715，105（2019）。[43] J. T. Zhang、Y. Yu、W. B. Cairncross、K. Wang、L. R. Picard、J. D. Hood、Y.-W. Lin、J. M. Hutson 和 K.-K. Ni, 《物理评论快报》124，253401（2020）。[44] M. Aymar 和 O. Dulieu, 《分子物理学》105，1733（2007）。[45] S. G. H. Brookes 和 J. M. Hutson, 《物理化学杂志A》126，3987（2022）。[46] J. Zaharova、M. Tamanis、R. Ferber、A. N. Drozdova、E. A. Pazyuk 和 A. V. Stolyarov, 《物理评论A》79，012508（2009）。[47] A. Grochola、P. Kowalczyk、J. Szczepkowski、W. Jas- tr zebski、A. Wakim、P. Zabawa 和 N. P. Bigelow, 《物理评论A》84，012507（2011）。[48] A. Grochola、P. Kowalczyk 和 W. Jastrzebski, 《化学物理快报》497，22（2010）。[49] M. Korek、S. Bleik 和 A. R. Allouche, 《化学物理学杂志》126，124313 (2007)。

[50] P. Zabawa, *Production of ultracold absolute vibrational ground state NaCs molecules*, , 博士论文, 罗切斯特大学 (2012). [51] O. Docenko, M. Tamanis, J. Zaharova, R. Ferber, A. Pashov, H. Kn¨ockel, and E. Tiemann, 《物理学杂志B》39, S929 (2006). [52] J. Aldegunde and J. M. Hutson, 《物理评论A》96, 042506 2017( ). [53] J. M. Brown and A. Carrington, 双原子分子的转动光谱学（剑桥大学，英国剑桥，2003）第224–230页。 [54] N. R. Hutzler, L. R. Liu, Y. Yu, and K.-K. Ni, 《新物理学杂志》19, 023007 (2017). [55] Y. Yu, N. R. Hutzler, J. T. Zhang, L. R. Liu, J. D. Hood, T. Rosenband, and K.-K. Ni, 《物理评论A》97, 063423 (2018年). [56] L. R. Liu, J. D. Hood, Y. Yu, J. T. Zhang, K. Wang, Y.- W. Lin, T. Rosenband, and K.-K. Ni, 《物理评论X》9, 021039 (2019年). [57] L. R. Liu, J. D. Hood, Y. Yu, J. T. Zhang, N. R. Hutzler, T. Rosenband, and K.-K. Ni, 《科学》360, 900 (2018年). [58] J. T. Zhang, L. R. B. Picard, W. B. Cairncross, K. Wang, Y. Yu, F. Fang, and K.-K. Ni, 《量子科学与技术》7, 035006 (2022年). [59] L. R. Liu, J. T. Zhang, Y. Yu, N. R. Hutzler, Y. Liu, T. Rosenband, and K.-K. Ni, 单原子的基态冷却与输运以实现超冷分子组装（2018年）， arXiv:1701.03121。

[60] J. T. Zhang, *Assembling an array of polar molecules with full quantum-state control*，博士论文，哈佛大学（2021年）。[61] R. Moszynski 和 R. Gonz´alez-F´erez，私人通信（2020年）。[62] D. A. Steck，《铯 D 线数据》（2019年）。[63] Y. Yu, *Coherent Creation of Single Molecules from Single Atoms* 2020 ，博士论文，哈佛大学（ ）。[64]超精细质心使用 Breit–Rabi 公式计算。在 8.8 G 下，它比 $|F = 2、\ m_F = 2\rangle_{\mathrm{Na}}\,|F = 4、\ m_F = 4\rangle_{\mathrm{Cs}}$ 通道低 4.711 吉赫；在 860 G 下，它比 $|F = 1、\ m_F = 1\rangle_{\mathrm{Na}}\,|F = 3、\ m_F = 3\rangle_{\mathrm{Cs}}$ 通道高 8.175 吉赫。[65] I. Schmidt-Mink 和 W. Meyer，《Chemical Physics Letters》121，49（1985）。[66] M. Guo、R. Vexiau、B. Zhu、B. Lu、N. Bouloufa-Maafa、O. Dulieu 和 D. Wang，《物理评论A》96，052505（2017年）。[67] W. Skomorowski、F. Paw-lowski、C. P. Koch 和 R. Moszynski，《化学物理学杂志》136，194306 2012（）。[68] W. Skomorowski，F. Paw-lowski，C. P. Koch 和 R. Moszynski，《化学物理学杂志》136，194306 2012（）。[69] A. J. Kotlar、R. W. Field、J. I. Steinfeld 和 J. A. Coxon，《分子光谱学杂志》80，86（1980年）。