arXiv:2302.10161v1 [physics.atom-ph] 20 Feb 2023

多原子分子的直接激光冷却

Benjamin L. Augenbraun，Loïc Anderegg，Christian Hallas，Zack D. Lasner，Nathaniel B. Vilas，John M. Doyle哈佛大学物理系，美国马萨诸塞州剑桥*02138*；哈佛-麻省理工学院超冷原子中心，美国马萨诸塞州剑桥*02138*

摘要

过去十年间，将激光冷却和囚禁技术拓展至分子领域取得了巨大进展。近期，这些技术也已应用于多原子分子（含有三个或更多原子的分子）。本文综述了将更大的分子冷却至超低温的科学动因、分子结构中最有望实现这一目标的特征，以及利用激光控制多原子分子的运动和量子态的一些技术层面。我们还探讨了将多原子分子用于科学和技术的机遇与挑战。

关键词：超冷分子、激光冷却、多原子分子

草稿：2023年2月18日

电子邮箱地址：augenbraun@g.harvard.edu（Benjamin L. Augenbraun）、jdoyle@g.harvard.edu（John M. Doyle）

*Pr*提交至《原子、分子与光学物理进展》的电子预印本*2023*年*2*月*21*日

多原子分子的直接激光冷却

Benjamin L. Augenbraun，Lo¨ıc Anderegg，Christian Hallas，Zack D. Lasner，Nathaniel B. Vilas，John M. Doyle哈佛大学物理系，美国马萨诸塞州剑桥 *02138*；哈佛-麻省理工学院超冷原子中心，美国马萨诸塞州剑桥 *02138*

目录

1 引言 4

1.1 用于量子科学的多原子分子.5 1.1.1 量子信息处理.7 1.1.2 量子模拟.8 1.2 精密测量.9 1.3 碰撞与化学.13 1.4 直接激光冷却之外的实验方法 . . . . . 16 1.5 直接激光冷却 .17 1.5.1 构建闭合循环跃迁 .17 1.5.2 多能级系统对激光冷却的影响 19

2 激光冷却实验的分子结构 20

2.1 电子结构.20 2.2 振动结构.24 2.2.1 振动态标记法.27 2.2.2 非谐耦合.28 2.3 转动结构.28 2.3.1 线性分子.29 2.3.2 球顶分子.29 2.3.3 对称陀螺分子.29 2.3.4 不对称陀螺分子.30

电子邮箱地址：augenbraun@g.harvard.edu（Benjamin L. Augenbraun），jdoyle@g.harvard.edu（John M. Doyle）

2.3.5 对自旋和电子角动量的依赖 . 30 2.3.6 超精细效应和核自旋统计 32
2.4 跃迁.33 2.4.1 电子跃迁.33 2.4.2 振动跃迁.34 2.4.3 测量振动分支比.35 2.4.4 再抽运跃迁光谱.39 2.4.5 设计光学循环.42 2.4.6 转动跃迁.43
2.5 微扰.51

3 实验技术 53
3.1 低温缓冲气体束.53 3.2 光学循环.57 3.3 光学力.59 3.4 横向冷却.60 3.5 分子减速.61 3.5.1 辐射减速.63 3.5.2 塞曼-西西弗斯减速.64
3.6 磁光俘获.69 3.7 亚多普勒冷却.72 3.7.1 灰色糖浆冷却.72 3.7.2 Λ 增强型灰色糖浆冷却.73 3.7.3 单频冷却.75 3.8 光学囚禁.76 3.9 单一量子态的制备与相干控制 . . 78

4 展望与挑战 **80**
4.1 迈向更大的分子.80 4.2 其他分子基元.81 4.3 其他多原子分子面临的挑战与机遇 . . 82

5 结论 85

6 致谢 86

1. 引言

深入理解多原子分子（即含有三个或更多原子的分子），对于化学、生物学和星际科学等诸多领域都至关重要。除了其结构和相互作用本身引人关注之外，物理学家还希望在单一量子态层面实现对多原子分子的全面控制，以开展新一代探索。多原子分子所具有的丰富多样的电子结构、几何构型和原子组成成分，可为量子信息处理以及基础物理学的精密检验提供强大的构建模块，例如搜寻暗物质，或寻找有助于解释宇宙物质—反物质不对称性的新粒子。然而，将复杂分子用于这些应用，需要我们面对其最鲜明、也最令人望而生畏的特征之一：极其丰富多样的内部结构。驯服多原子分子的尝试由来已久，例如控制其内部（如振动/转动）和外部（运动）状态；这类研究在原子、分子和光学（AMO）物理学以及物理化学领域均有悠久历史。本文旨在介绍近期进展，这些进展将直接激光冷却作为一种新手段引入多原子分子控制工具箱。

对某些量子系统实现的精妙控制，已在很大程度上得益于光学光子的运用——这是现代量子科学和物理化学的一大标志。近期原子和分子领域的一系列进展，依赖于高效（理想情况下是无损）冷却、控制和探测分子的能力。光学循环是一种使分子快速、反复散射数百乃至数千个光子的过程，可有效地完成这些任务。利用光子循环，科学家借助光的力学效应，在纯净且可动态控制的阱中制备和探测单个原子与双原子分子（Barredo et al. (2016); Endres et al. (2016)）。光学光子还使科学家能够探测脆弱的量子效应，而这些效应正是现代量子技术的核心（Haroche (2013); Wineland (2013)）。原子量子气体的制备以及实用量子计算架构的构建，同样依赖于这些实验成果。这些广泛影响遍及量子科学的诸多前沿领域，也涵盖冷化学和对新基本（粒子）物理学的精密探索。

1.1. 用于量子科学的多原子分子

超冷分子是量子模拟和量子信息处理的有前景平台，这得益于其较大的电偶极矩，以及在低能转动态中可实现的本征长相干时间。异核分子在分子坐标系中具有电偶极矩，通常约为数德拜（D）；在电子基态下即可利用这些电偶极矩，因此无需使用原子系统中常用的短寿命激发电子能级。分子可以通过电偶极-偶极相互作用彼此作用；这种相互作用的长程性和各向异性，使量子模拟能够实现多种多样的哈密顿量，也有助于实现量子信息应用中的纠缠门。虽然实现相互作用并不总是需要分子偶极矩，但通过外电场（直流或微波）使原子或分子排列，从而在实验室坐标系中实现分子偶极矩，可能很有优势。

与双原子分子相比，多原子分子结构更复杂，还具有需要加以控制的额外自由度；不过，多原子分子中存在的许多结构在原子或双原子分子中都没有对应形式。多原子分子一个尤其引人注目的特性，是其基电子态流形中存在宇称双重态。这些“宇称双重态”由一对几乎简并、宇称相反的量子态组成，可由较弱的直流电场（通常为 $\lesssim 100$ V/cm，具体取决于分子）混合，使分子能够在实验室坐标系中轻易极化。此外，由于这种极化方法不会混合端对端转动能级（这需要大得多的电场，通常为 >1 千伏/厘米），极化后的分子包含实验室坐标系偶极矩为正、为负以及接近零的态（见图 1）。

宇称双重态的存在是分子的一种普遍特征：当总角动量在分子坐标系偶极矩方向上的投影非零时，便会出现这种状态。特别是，对于总角动量为 J、在实验室 Z 轴上的投影为 M、在分子对称轴上的投影为 K的分子，状态$2^{1/2}|\pm\rangle = |J,\ K,\ M\rangle \pm (-1)^{J-K}|J,\ -K,\ M\rangle$具有相反的宇称。具有$K \neq 0$ 的状态普遍存在于多原子分子中：线性多原子分子在振动弯曲模中绕核间轴具有角动量，而非线性多原子分子即使在电子和振动

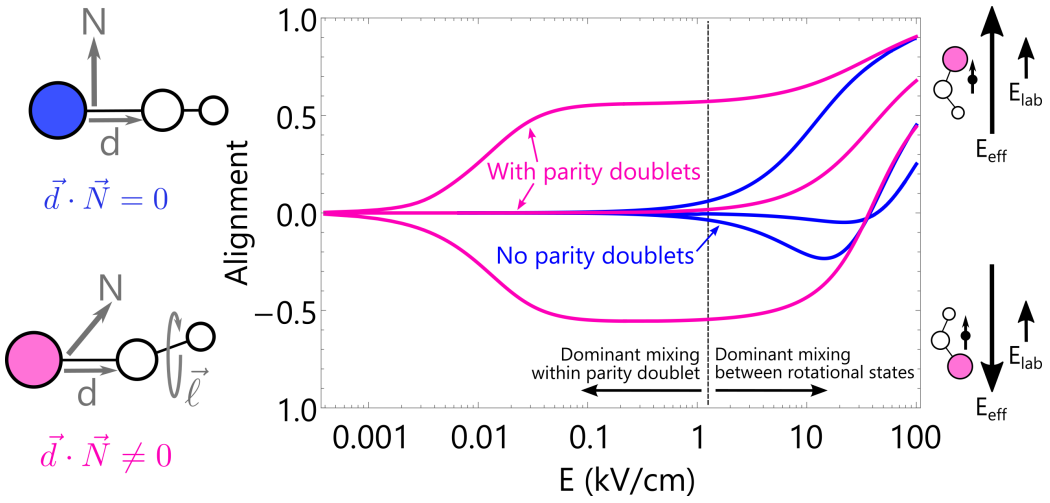


图 1：分子极化随施加的实验室电场变化的关系。参数取自典型的 YbOH分子。蓝线表示无宇称加倍状态中的取向（绘出了 $N \leq 2$、 $|M_N| \leq 1$ ）。粉线表示具有宇称加倍的振动态中 $N = 1$ 亚能级的取向，例如基弯曲振动态。我们标出了两个电场区域：一个区域内的混合发生在单个转动态内，另一个区域内的混合则发生在多个转动态之间。

基态下，绕对称轴的转动惯量也非零。这些宇称双重态的简并度会因多种机制而消除，包括科里奥利相互作用、核自旋-转动相互作用、超精细相互作用或分子不对称性（Klemperer等人（1993年））。由此产生的能量分裂可大至数十兆赫兹（线性多原子分子中尤为显著），也可小至数十赫兹或千赫兹（例如单重态对称陀螺分子）。

对于上文所述的宇称双重态 $|\pm\rangle$，在外加直流电场 $\mathcal{E}$ 作用下的哈密顿量为

$$H = \begin{pmatrix} -\hbar\Delta/2 & -d\mathcal{E} \\ -d\mathcal{E} & \hbar\Delta/2 \end{pmatrix} \tag{1}$$

其中， Δ 为宇称双重态劈裂，且

$$d\mathcal{E} \equiv \langle +|\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}}|-\rangle = d_0\mathcal{E}\frac{KM}{J(J+1)} \tag{2}$$

其中， d_0 是该分子的永久偶极矩。能量本征

值因此为

$$E_{\pm} = \pm\frac{1}{2}\hbar\Delta\left[1 + 4\left(\frac{d\mathcal{E}}{\hbar\Delta}\right)^2\right]^{1/2} \tag{3}$$

在低电场下， $d\mathcal{E}/\hbar\Delta \ll 1$ 这些态呈现二次分裂；而在高电场下，$d\mathcal{E}/\hbar\Delta \gg 1$ 分子在实验室坐标系中定向，并呈现线性斯塔克位移:

$$E \approx -d_0\mathcal{E}\frac{KM}{J(J+1)}, \tag{4}$$

其中， K 和 M 是带符号的量。在这种“极化”状态下，分子的结构适用于多种有趣的量子模拟和量子信息应用。

1.1.1. 量子信息处理

自 DeMille（2002年）提出开创性设想以来，超冷极性分子作为量子信息应用平台引起了广泛关注，参见例如 Yelin 等人（2006年）；Ni 等人（2018年）；Sawant 等人（2019年）。这些设想的关键在于，极性分子具有许多寿命较长的转动和振动自由度，可用于存储量子信息，而偶极-偶极相互作用则可实现单个分子之间的信息传递和纠缠。Holland 等人（2022年）和 Bao 等人（2022年）利用双原子分子在实现这一目标方面取得了最新进展，他们展示了被囚禁在镊阵列中的 CaF 分子之间的偶极耦合和纠缠。

上文讨论的多原子分子的线性斯塔克位移，使它们特别适用于某些量子计算和纠缠方案，包括 Andr´e 等人（2006年）、Wei 等人（2011年）、Yu 等人（2019年）以及 Zhang 和 Liu（2017年）提出的方案。例如，Wei 等人（2011年）从理论上研究了极性对称陀螺分子中的纠缠生成，并确定了两组可用作量子计算机中量子比特的偏振态。他们还提出了一种在两个此类分子之间实现 CNOT纠缠门的方法。有趣的是，有人还指出，偏振对称陀螺分子与核磁共振量子计算平台具有某些相似之处（例如，参见 Cory 等人（2000年））。然而，光学镊子阵列中的分子能够实现

单个量子比特的隔离，并能比液相核磁共振更清晰地按需控制纠缠，而且具有固有的可扩展性。

Yu 等人（2019）提出了一种量子计算方案，利用对称陀螺分子的宇称双重态结构，其中量子比特态位于 $M = 0$ 流形内，从而消除了对电场的一阶敏感性，提高了对外部微扰的鲁棒性。通过在 $M = +1$ 或 $M = -1$ 流形中引入第三个态来开启相互作用，并利用相互作用阻塞机制产生纠缠。以这种方式利用线性斯塔克位移结构来开启和关闭偶极-偶极相互作用，是多原子分子的一项关键优势。

多原子分子具有大量转动和振动自由度，这也可能为量子信息应用带来优势。例如，正如 Albert 等人（2020）提出的那样，可以由转动态的相干叠加态构造纠错逻辑量子比特。多原子分子的大量内态也可能使其特别适用于“qudit”方案，即在同一个分子中存储多个比特的信息，如 Tesch 和 de Vivie-Riedle（2002）以及 Sawant 等人（2019）所述。这类方案可以通过以单分子操作执行大多数量子门，并仅在必要时通过偶极-偶极相互作用耦合分子，从而显著提高分子量子计算机的速度和保真度。对具有许多核自旋的较大多原子分子进行全面冷却和控制，还可能实现这样的平台：在单个分子内进行基于核磁共振的量子计算，同时通过偶极-偶极相互作用耦合单个分子来实现可扩展性。要探究这类方案的可行性，还需要更多理论研究。

1.1.2. 量子模拟

极性分子之间长程且各向异性的偶极相互作用，使其适用于量子模拟，尤其是量子磁性模型的模拟；在这类模型中，固定在晶格中的分子充当有效自旋（Carr 等人（2009）；Bohn 等人（2017））。Wall 等人（2015a）综述了这一主题。迄今为止，这方面的研究大多聚焦于双原子分子，它们天然适合用于模拟海森堡 XY 模型；Yan 等人（2013）首次使用 KRb 分子进行了实验演示。在 Micheli 等人（2006）的理论研究中，他们指出，带有未配对电子自旋的微波缀饰双原子分子可用于模拟更一般的自旋模

型，不过，这一方案的技术要求至今尚未在实验中实现。

与双原子分子相比，多原子分子天然适合模拟种类更丰富的量子磁性模型，例如 Wall 等人（2013年、2015年）的研究所描述的模型。举例来说，具有宇称双重态结构的分子具有独特的转动结构，因此可通过微波着装模拟 XYZ 自旋模型，正如 Wall 等人（2015年）所提出的。至关重要的是，与 Micheli 等人（2006）提出的使用双原子分子模拟 XYZ 哈密顿量的方法相比，这一方案对技术条件的要求显著降低；后者需要更多的微波频率，并要求晶格间距显著缩小，以弥补这些分子较稀疏的内部结构。大型多原子分子的另一项优势可能是其较小的精细分裂和超精细分裂；在较大的分子间距下，这些分裂可以与偶极-偶极相互作用能相当。举例来说，对于具有未配对自旋的分子，若在偶极相互作用能与自旋-转动相互作用能相当的区域运行，就能模拟种类丰富的晶格自旋模型，如 Micheli 等人（2006）所述。然而，这些较小的能级分裂也可能给全面控制分子中的各个量子态带来挑战，例如控制脉冲期间发生非共振激发。

Wall 等人（2013年）还提出，可以利用许多多原子分子中存在的（近似）线性斯塔克位移，来模拟涉及极化偶极子的晶格自旋模型。由于这一方案利用电偶极矩来模拟磁偶极子，实验中的相互作用强度可以大几个数量级。重要的是，这种类比可以扩展到具有任意大 J 的分子态，从而实现对具有整数自旋 $S = J$ 的磁偶极子的量子模拟。这些特性不仅可应用于晶格自旋模型的模拟，也可应用于体偶极气体的研究（有关该主题的综述，参见 Lahaye 等人（2009年））；此前人们曾使用相互作用能小得多的磁性原子研究这类气体。

1.2. 精密测量

多原子分子为开展各种探测标准模型（SM）及超出标准模型（BSM）物理学的精密测量带来了更大的希望（有关专题综述请参见 Hutzler（2020））。至少有三种

多原子分子的独特特征可用于提高精密测量的精度。第一个特征是上文所述的相距很近的相反宇称态对；电场可以直接将它们混合，从而使分子在实验室坐标系中定向，或通过磁场使其达到简并度。

在实验室坐标系中混合相反宇称态以定向分子，有助于搜索电子电偶极矩（eEDM），也有助于以类似方式开展席夫矩和磁四极矩搜索。Kozyryev和Hutzler（2017年）；Maison等（2019年）；Oleynichenko等（2022年）；Yu和Hutzler（2021年）；Zakharova和Petrov（2021年）提出的方案，描述了利用多原子分子开展实验，其中这种能力很有用。利用定向分子测量eEDM的基本原理如下。如果电子具有电偶极矩$\vec{}$， d_e，那么它必定沿着或逆着电子自旋定向，因此 $|\vec{d_e} \cdot \vec{S}| \neq 0$。在给定的分子态中，与eEDM相关的能量位移为 $\langle H_{d_e} \rangle = d_e \langle \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{E}}_{\text{eff}} \rangle$，其中“有效电场”矢量 $\vec{\mathcal{E}}_{\text{eff}}$是一个依赖于态的常量，在分子坐标系中定向，例如沿核间轴。在宇称本征态中，电子自旋在分子坐标系中没有平均定向，因此 $\langle \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{E}}_{\text{eff}} \rangle$为零。获得非零eEDM相互作用的最简单方法，是在实验室坐标系中定向分子，使得 $\vec{\mathcal{E}}_{\text{eff}} || \hat{} Z$，其中$\hat{} Z$ 是实验室 z轴，同时使电子自旋沿着或逆着同一轴定向（例如通过电子跃迁的角动量选择定则），从而 $M_S \neq 0$。在这一理想情况下，$\langle \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{E}}_{\text{eff}} \rangle$将达到最大值，且可对 $\langle H_{d_e} \rangle$进行探测。更一般地，只要分子态的宇称至少部分混合，就有 $\langle \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{E}}_{\text{eff}} \rangle \neq 0$，并且可以通过 $\langle H_{d_e} \rangle$测量eEDM。处于 $^2\Sigma$ 电子态的异核双原子分子具有正、负宇称的转动态，但它们通常相隔数十吉赫，需要施加数十千伏/厘米量级的电场，才能使与eEDM相关的能量位移达到饱和。相比之下，多原子分子中普遍存在的宇称双重态，在不超过1千伏/厘米的电场下即可充分混合。此外，与转动态不同，多原子分子中宇称双重态的结构，例如对称陀螺分子中的 K-双重态，或多原子分子振动弯曲模中的 ℓ-双重态，使得分子在固定外电场中的定向可以通过光谱学方式反转。在双原子分子的 Λ-或Ω型双重态中也能找到这一特性，而且它已成为一种宝贵工具

用于抑制ThO和HfF^+中的系统误差，例如ACME合作组（2018年）；Cairncross等（2017年）所描述的实验。多原子分子的特殊之处在于，无论所选多原子物种的电子结构如何，都可以获得此类宇称双重态。

另一个近简并异宇称态发挥作用的情形，是探测标准模型（SM）固有的宇称破坏效应，例如矢量电子-轴矢量核子电弱流耦合和核环形偶极矩。给定电子态中的总宇称破坏相互作用由常数 W_p表征。通过在同一种分子的多个原子核中测定 W_p的值，可以分别确定每种SM效应的贡献。探测 W_p 的一种灵敏方法是斯塔克干涉（参见 DeMille等（2008）），其中电偶极跃迁驱动分子在能量间隔为 Δ的相反宇称态之间跃迁。布居转移包含驱动电场 E_0 与宇称破坏相互作用 W 之间的干涉项（该项正比于 W_p，但还包含来自分子态的其他因子）。通过比较驱动电场相位相反时的测量结果，可以获得一个正比于 W/Δ 的测量量。因此，当所研究的态接近简并时，实验信号会增强。双原子分子的转动态可以借助特斯拉量级磁场调至近简并，而 Norrgard 等人（2019b）指出，在一大类线性多原子分子中，使用不超过 10 mT 的磁场即可实现简并，从而大幅降低了在超导磁体孔径内开展实验的复杂度。通过测量轻分子中与核自旋无关的宇称破坏效应（在这类分子中，计算标准模型效应并非难以承受），可以探测标准模型中的宇称破坏相互作用，并有望将其与超出标准模型效应区分开来。

多原子分子的第二个特性可用于对超出标准模型物理进行精密测量，那就是其具有多种转动和振动模式。双原子分子只有一种转动模式和一种振动模式，而每个多原子分子至少有三种振动模式，最多有三种转动模式。因此，在低能量下（例如低于 1000 cm^{-1}），转振电子态之间常会出现偶然的近简并；在态密度增加的较高转振电子能量下，这种情况几乎必然会出现。正如 Jansen等（2014）所述，这些近简并可用于探测质子-电子质量比 $\mu \equiv m_p/m_e$ 随时间的潜在变化：当 μ 变化时，每个

转振能级都会发生位移，因为根据 $\delta E = \partial E/\partial\mu \times \delta\mu$，转动能和振动能直接取决于原子核的质量。（此处，因 μ 变化而产生的物理量变化，以前置符号 δ表示。）纯转动能和非谐振动能遵循 $\delta E = -E \times \delta\mu/\mu$，而纯谐振动能遵循 $\delta E = -\frac{1}{2}E \times \delta\mu/\mu$。在每种情况下，绝对能量对 μ 变化的灵敏度δE 与总能量 E成正比。在偶然近简并的情况下，即使某一跃迁的绝对频率灵敏度 $\delta\omega \equiv \delta E_2 - \delta E_1$ 不为零，也有可能获得 $\omega \approx 0$ ，因为 E_1 和 E_2 对 μ的依赖方式不同。例如，近简并态之间的转振电子跃迁可以利用振动能级相对较大的绝对频移（$E \sim 10$ 太赫兹），同时又兼具较低频率微波源（$\omega \sim 10$ 吉赫）的技术便利性；在这些频率范围内，稳定的频率基准容易获得，且多普勒频移等某些系统误差受到抑制。 $\delta\omega/\omega \gg 1$ 的跃迁已被用于限制甲醇、氨和 KRb 等分子中的 μ 变化（Kobayashi 等人（2019）利用振动激发态与亚稳电子态之间的简并）。激光冷却的多原子分子具有方便的转振电子近简并，可在提供超冷温度、较长阱寿命和全面量子控制的平台上，灵敏地探测 μ 变化。Kozyryev 等人（2021）在 SrOH 的能级中发现了一种很有前景的近简并，可用于此类实验。

我们在此指出，多原子分子具有的第三个、也是最后一个对精密测量有用的特性是手性。由于手性要求存在三个彼此不同的分子轴，因此只有至少含有四个原子的分子才具有手性。标准模型中的宇称破坏效应预计会导致实验上备受关注的各种分子物种之间出现能级分裂，幅度约为 $\sim$ mHz 至 Hz（Cournol 等人（2019））。原则上，即使不存在宇称破缺，任何手性分子都可能通过某些原子核穿越振动能垒而转变为其对映异构体，从而形成双势阱型能量结构，并导致分子本征态之间出现相应的分裂 $\Delta E_{\pm}$ 。在过氧化氢（HOOH）或氨的手性同位素异构体（NHDT）等许多分子中，隧穿分裂会主导宇称破坏效应$\Delta E_{\pm} \gg \Delta E_{\mathrm{pv}}$，左手性和右手性分子之间的对称性破缺仅以“事实上”的方式发生，也就是说，这是由 Quack 等人（2022）所述的初始条件造成的。尽管如此，在这种情况下，可以测量

宇称破坏相互作用的效应，例如观察初始宇称本征态在自由演化过程中获得非零的相反宇称本征态振幅（Quack（1986））。另一种极端情况是，宇称破坏能量位移远大于隧穿分裂$\Delta E_{\mathrm{pv}} \gg \Delta E_{\pm}$，因此对映体之间的对称性破缺是“依法”的，也就是说，它源于分子能量的内在动力学。在这种情况下，可以直接通过光谱测量两个对映体的能量（例如，通过高灵敏度红外吸收实验），并进行比较。包括 CHFClBr 和 S_2Cl_2，等备受关注的分子物种在内，大多数含较重组分的分子预计会因约化隧穿质量较大而呈现“依法”宇称破缺（Quack 等人（2008））。正如 Gaul 等人（2020年）所指出的，手性分子也对与某些暗物质候选粒子相关的宇称破坏宇宙场敏感。因此，对映异构体能量分裂的精密测量可在经过恰当选择的分子中，成为探测宇称破坏弱相互作用及超越标准模型相互作用的决定性手段。激光冷却的多原子手性分子（例如 CaOCHDT，一种 $CaOCH_3$ 的手性类似物）有望凭借更长的相互作用时间和全面的量子控制，首次实现对这些宇称破坏效应的测量（Augenbraun 等人（2020a））。

1.3. 碰撞与化学

多原子分子之间的碰撞——无论是分子与原子之间，还是分子彼此之间——都引起物理学和化学众多领域的极大科学兴趣。通常会区分两种不同的温度区间，即温度为 $\lesssim$1 K 的“冷”碰撞，以及“超冷”碰撞区间，后者定义为温度足够低、以至于碰撞中只有一个分波参与。超冷碰撞区间有时被非正式地定义为 $\lesssim$1 mK，不过对于较重的分子而言，要使碰撞仅包含一个分波，实际所需的温度可能低得多。此外，对于偶极碰撞，定义单分波区间还涉及一些细微问题，因为即使在较低的碰撞能量下，所有分波也都可能参与其中，详见 Chomaz 等人（2023年）。人们已经发展出许多研究低温下碰撞的技术，并且已经研究了包括多原子物种在内的多种分子的低温碰撞动力学。这些实验通常依赖基于束流的方法，不过也采用了多种不同的实验技术，包括用于降低碰撞温度的减速技术，例如

斯塔克减速（van de Meerakker 和 Meijer（2009年））、塞曼减速（Plomp 等人（2020年））以及“低温离心机”减速（Wu 等人（2017年））。对分子种类进行囚禁——无论是来自减速后的分子束，还是来自缓冲气体冷却的分子束（Hummon 等人（2011年））——都延长了分子相互作用时间，并促成了新的低温偶极碰撞研究。例如，研究人员先采用斯塔克减速，随后进行磁阱俘获，从而研究磁阱中 OH 与 ND_3 分子之间的偶极碰撞（Sawyer 等人（2011年））；最近，低温离心减速又与电阱俘获相结合，用于研究 CH_3F 分子之间的偶极碰撞（Koller 等人（2022年））。低温下的碰撞研究在天体物理学中发挥着尤为重要的作用，具体而言，这类研究可用于探究导致星际环境中观测到的分子组成的天体化学反应，详见 Herbst 和 van Dishoeck（2009年）。关于低温碰撞研究的更全面综述，感兴趣的读者可参阅 Toscano 等人（2020年）以及 Heazlewood 和 Softley（2021年）的文章。由于难以产生超冷分子，尤其是超冷多原子分子，超冷区间仍在很大程度上未被探索。将直接激光冷却技术扩展到多原子分子，有望为实现超冷温度下的碰撞研究提供一条途径。下面我们将重点介绍一些预计会在超冷温度下出现、并有望借助超冷多原子分子加以探索的新型碰撞动力学和化学现象。

在超冷区间，碰撞分子的德布罗意波长超过其经典尺寸，因此需要用量子力学描述碰撞过程。因此，该区间内的分子相互作用具有量子统计和量子阈值行为等特征，由此预计会出现各种量子碰撞与化学现象（Carr 等人（2009））。例如，由于分子在该区间具有离域波动特性，预计长程偶极相互作用对于决定超冷温度下极性分子之间的碰撞速率至关重要。这对化学反应速率有重要影响。虽然从“经典”角度来看，反应速率预计会随温度升高而加快，但许多化学反应在绝对零度极限下反而会以快得多的速率进行（Richter 等人（2015））。人们已经开始利用超冷双原子分子探索其中一些量子效应。例如，先驱性实验利用光缔合激光冷却原子制备超冷 KRb 分子，并探测了超冷 KRb–KRb 碰撞中的长程相互作用（Ospelkaus 等人（2010）；Ni

等人（2010）；Hu 等人（2021））以及 KRb–Rb 碰撞中的长程相互作用（Nichols 等人（2022））。此后，人们还利用多种其他双碱金属物种开展了超冷碰撞实验（Ye 等人（2018）；Gregory 等人（2021）；Bause 等人（2021））。人们也可以设想对多原子分子开展类似实验，从而更广泛地探索新的量子碰撞与化学现象。例如，有人提出，三原子分子的玻色简并气体中的集体多体效应，可能会引发一种“玻色受激”光解离过程，使向两个衰变通道之一（ $ABC \to AB + C$ 或 $ABC \to A + BC$）的分支显著增强（Moore 和 Vardi（2002））。与双原子分子实验一道，多原子分子的超冷碰撞实验也将为超冷温度下的新型散射理论和量子化学提供重要的实验基准。

超冷区间的量子特性带来的一个重要启示是，弹性和非弹性碰撞速率都预计会强烈依赖于分子所处的确切量子态（Carr 等人（2009））。外场也会对弹性和非弹性碰撞速率产生显著且可能截然不同的影响，例如改变两个碰撞分子的相对取向（Tscherbul 和 Krems（2006）；Tscherbul 等人（2009）；Brouard 等人（2014）；Tscherbul 和 Krems（2015））。这使得人们能够分别“调节”弹性和非弹性碰撞速率；正如下文将讨论的，这对于实现多原子分子的简并气体可能十分重要。在化学反应方面，这为超冷温度下的受控化学开辟了一条途径，使化学反应能够得到非常精确的研究，并有望加以设计（Krems（2008）；Balakrishnan（2016）；Bohn 等人（2017））。这些特点对多原子分子尤为重要，因为它们丰富的内自由度可为外场控制提供额外手段，尤其还能让分子轻易地定向。近期对 CaF 分子的实验表明，将直接激光冷却与光学囚禁相结合，是实现所需控制水平的可行途径，可用于表征碰撞速率对量子态和外场的依赖性（Cheuk 等人（2020）；Anderegg 等人（2021））。对超冷多原子分子进行光学囚禁，还为探测受限几何结构中的碰撞动力学打开了大门；与非受限气体相比，在这种结构中，碰撞动力学会呈现定性上截然不同的行为（Carr 等人（2009））。

最后，理解多原子分子在

超冷温度下的碰撞过程，可能会对玻色或费米简并多原子气体的潜在实现产生根本性影响。特别是，前文提到的双碱金属分子实验表明，在超冷区间，即使是不发生化学反应的分子，也可能因形成长寿命复合物而在所谓的“黏滞碰撞”中出现大量非弹性碰撞损失（Bause 等人（2022年））。这会妨碍有效的蒸发冷却，而蒸发冷却是制备简并原子气体的典型方法（Pethick 和 Smith（2002年））。上述反应速率的可调性在这方面十分重要，利用外场可将弹性碰撞与非弹性碰撞比提高数个数量级。针对双原子分子，已有多种“屏蔽”技术得到验证（Matsuda 等人（2020年）；Valtolina 等人（2020年）；Anderegg 等人（2021年）；Li 等人（2021年））。最近，Schindewolf 等人（2022年）表明，利用这种屏蔽技术可以使双原子物种达到量子简并。实现简并多原子分子气体可能也需要类似方法。Au-gustoviˇcov´a 和 Bohn（2019年）提出了一种在 CaOH 分子碰撞中实现场诱导屏蔽的方案。W´ojcik 等人（2019年）最近还探索了利用分子-原子协同碰撞进行碰撞冷却的其他可能性，研究对象包括苯和奠等复杂多原子分子。

1.4. 直接激光冷却之外的实验方法

要实现上述概述的各种目标，就必须精确控制待探测的分子。为了发挥多原子分子的优势，我们必须将其冷却至低温（$\lesssim 4$ K）或超冷（$\lesssim 1$ mK）。这种冷却能将分子布居“压缩”到少数几个量子态中，并将其热速度降至每秒数十米；前者可提高实验的信噪比，后者则能延长探测时间，从而提升可实现的精度和控制能力。由于多原子分子包含许多内自由度，冷却它们可能是一项极其艰巨的任务。许多研究团队都在攻克这一难题，我们将在此回顾一些相关方法。人们已经探索了多种实现这种控制的方法。

一种非常成功的制备超冷双原子分子的方法是先对原子进行激光冷却，再将这些预冷原子结合在一起（采用光缔合、磁缔合等方式）；参见 Ni 等人（2008年）；Molony

等人（2014年）；Park 等人（2015年）；Guo 等人（2016年）；Rvachov 等人（2017年）；Cairncross 等人（2021年）。尽管这种方法已制备出多种处于单一量子态的超冷双原子分子，包括简并气体，但尚不清楚能否将其推广用于制备多原子分子。不过，Yang 等人（2022）最近的研究为在 $^{23}Na^{40}K$ 与 ^{40}K 的混合物中制备三原子分子提供了一些证据。目前也不清楚这一令人振奋的结果能否推广到其他原子种类（或更大的分子），尤其是包含氧、碳和/或氢等难以冷却的原子种类的分子。

Zeppenfeld 等人（2012年）和 Prehn 等人（2016年）描述的光电西西弗斯冷却，利用态依赖能量位移，以及在分子通过电阱时反复进行的微波跃迁/光抽运步骤来冷却分子。通过确保分子沿着“陡峭”的势能离开阱中心，并沿着“平缓”的势能返回中心，可以移除能量。这项技术依赖于对称或不对称陀螺分子中能够实现的线性斯塔克位移。该方法已被用于制备处于 ∼mK 温度下的 CH_3F 和 H_2CO 囚禁样品，并有望用于观测阱中的分子-分子碰撞。迄今为止，使用该方法冷却的分子并不具备便利的光学跃迁，因此研究人员转而使用寿命相对较长的振动跃迁。该方法很可能可以改造为利用本综述中讨论的某些分子所具有的光学跃迁，从而大幅提高冷却速率。

1.5. 直接激光冷却

直接激光冷却是一种很有前景的方法，因为它可能适用于各种分子结构，并有望利用光学光子实现高效的量子态制备和读出。本文重点探讨直接激光冷却方法。图 2 示意性地概述了理想化的分子激光冷却实验。由于许多此类技术是在双原子分子的研究背景下发展成熟的，感兴趣的读者可参阅 Hutzler 等人（2012年）；Tarbutt（2018年）；McCarron（2018年）；Fitch 和 Tarbutt（2021年）的综述。

1.5.1. 形成闭合循环跃迁

光子散射过程是指分子经历一系列光子吸收和自发辐射循环的过程，可

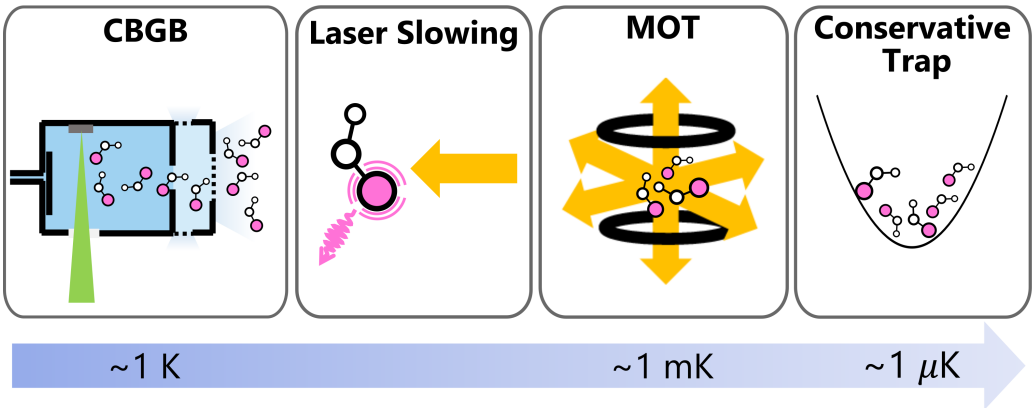


图 2：理想化分子激光冷却流程概览。分子在低温缓冲气体束源（CBGB）中产生，经减速后被囚禁在磁光阱中，随后转移至保守阱，以实现特定的科学目标。转载自 Augenbraun（2020）。

用伯努利序列来描述。假设我们已施加再泵浦激光，使分子衰变到一种不受激光照射的状态的概率为 p 。分子经历 n次吸收-发射循环的概率 P_n 由 $P_n = (1-p)^n$给出。分子散射的平均光子数为 $\bar{n} = \frac{1}{1-p}$。我们通常称之为“光子预算”，它决定了在有相当比例的粒子损失之前能够散射的光子数的（指数）尺度。例如，如果激光减速需要 10,000 次光子散射事件，并且我们希望减速后仍保留初始粒子的 90%，则需要$p \approx 10^{-5}$。显然，要实现高效的激光冷却，理解小至 10^5分之一的分支比至关重要。

典型的激光冷却实验需要散射数千个光学光子。为了反复散射这么多光子，同时避免分子积累在与所施加的激光不耦合的态（“暗态”）中，必须形成“闭合循环跃迁”。在闭合循环中，被驱动至电子激发态的分子必定会衰变回其起始态。实际上，没有任何光学跃迁是完全闭合的，分子都有一定概率衰变至不同于初始态的态。此类分子需要通过“再泵浦”回到循环跃迁中。衰变至其他态的概率越高，就必须寻址越多的再泵浦跃迁。

这很快就会成为实验上的限制，因为每次衰变通常都需要在实验中增加一台单独的激光器。这凸显了选择分支比有利的原子和分子的重要性。Di Rosa（2004）最早提出了选择用于激光冷却的分子和跃迁的一般准则，他指出需要满足：（1）跃迁强；（2）振动分支高度对角化；（3）用于光学循环的两个态之间不存在中间态（即亚稳电子态）。

激光冷却中驱动的电子跃迁通常是电偶极（E1）跃迁。由于偶极算符在宇称变换下为奇，激发态和基态的宇称必须相反。因此，总角动量的变化遵循选择定则 J 为$\Delta J = 0,\ \pm 1$（ $J' = 0$到 $J = 0$的跃迁禁止）。我们可以利用这些选择定则，让跃迁在 $J = 1$ 到 $J' = 0$之间循环；Stuhl 等人（2008）最早认识到，这类跃迁必定会衰变回 $J = 1$，从而实现转动闭合。

为实现转动闭合而驱动 $J = 1$ 到 $J' = 0$ 的一个后果是会出现暗态。这是分子激光冷却中的一个普遍问题：激发态的亚能级数量往往与基态相同或更少。这意味着，对于任意固定的激光偏振，都存在暗态。聚集在这些暗态中的分子可以通过多种方式重新转入亮态，最常见的方法是使用直流磁场、偏振调制或微波脉冲（Berkeland 和 Boshier（2002年））。

1.5.2. 多能级系统对激光冷却的影响

对于能够衰变到多个态的系统，典型的两能级散射率方程需要进行修正。对于所有跃迁均以相同强度驱动的共振光，Williams 等人（2017年）指出，可实现的最大散射率修正为

$$R_{\text{scat}}^{\max} = \frac{n_e}{n_g + n_e}\Gamma \tag{5}$$

其中， n_e 是激发态的数量， n_g 是基态的数量。例如，在 CaF 中，基态有 12 个塞曼亚能级，激发态有 4 个， v=1 基态中有 12 个。因此， $n_e = 4$ ~ ~和 $n_g = 24$。如果将激光器调谐为驱动 X（$v = 0$）和 X（$v = 1$）跃迁至~ A 态，则可实现的散射率将降低约

4。这种散射率的降低会严重阻碍分子的激光冷却。为规避这一限制，通常采用的技术是通过不同于“主”跃迁所用的激发态对分子进行再泵浦。对于多原子分子而言，这种方法也至关重要，因为在激光冷却方案中必须对更多状态进行再泵浦。

在建立闭合循环跃迁后，双原子分子已经实现了激光减速和冷却（Shuman 等人（2009年、2010年）；Barry 等人（2012年）；Zhelyazkova 等人（2014年）；Hemmerling 等人（2016年）；Truppe 等人（2017c）；Lim 等人（2018年）），并被囚禁于红失谐磁光阱（Hum- mon 等人（2013年）；Barry 等人（2014年）；McCarron 等人（2015年）；Norrgard 等（2016年）；Steinecker 等人（2016年）；Chae 等人（2017年）；Truppe 等人（2017a）；Anderegg 等人（2017年）；Williams 等人（2017年）；Collopy 等人（2018年））和蓝失谐磁光阱（Burau 等人（2022））中，冷却至亚多普勒温度（Truppe 等人（2017a）；Cheuk 等人（2018年）；Caldwell等人（2019）；Ding等（2020年）），并装载到磁阱（Williams 等人（2018年）；McCarron 等人（2018年））、光学阱（Anderegg 等人（2018年）；Langin 等人（2021年）；Wu 等人（2021年）；Lu 等人（2022年））和光镊（Anderegg 等人（2019年）；Lu 等人（2022年）；Holland 等人（2022年）；Bao 等人（2022年））中。

2. 激光冷却实验中的分子结构

与双原子分子相比，多原子分子的内部结构可能复杂得多。本文将回顾与激光冷却和囚禁实验相关的多原子分子结构。我们通常采用 Born-Oppenheimer 近似，将电子、振动和转动运动分离开来；同时，为了理解 Born-Oppenheimer 近似之外的分子物理学对激光冷却和囚禁实验的影响，我们也会在必要时加以介绍。

2.1. 电子结构

对于激光冷却实验所关注的分子，最大的相关能量尺度对应于用于光学循环的价电子激发（主量子数的改变）。几类分子的典型电子激发能位于电磁波谱的可见光区域（400–800 nm）。要预测哪些分子适合用于激光冷却实验，就需要了解这些电子态的起源和性质。

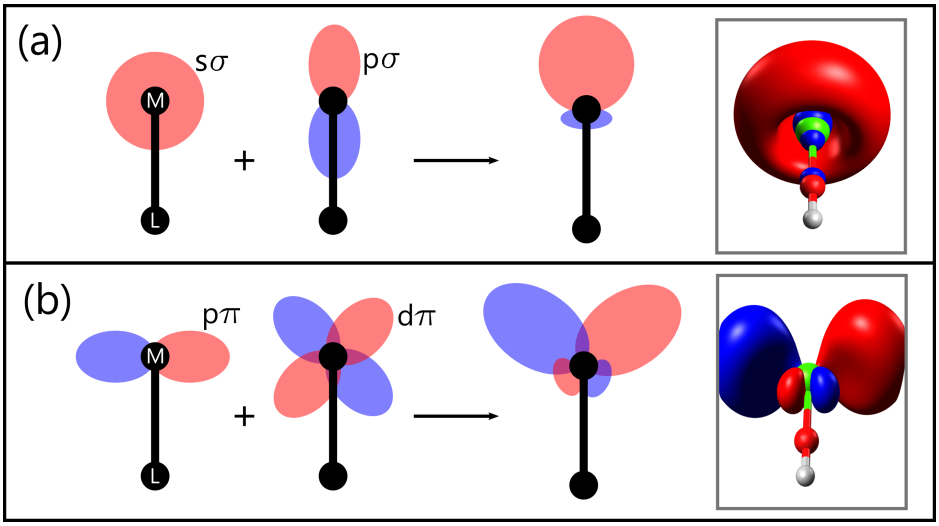


图3：轨道混合减弱了价电子与带负电配体之间的相互作用。(a) 混合 $s\sigma$ 和 $p\sigma$ 轨道，生成 $\tilde{X}\,^2\Sigma^+$态。(b) 混合 $p\pi$ 和 $d\pi$ 轨道，生成 $\tilde{A}\,^2\Pi$ 态。在这两种情况下，最右侧的图像都展示了以 CaOH 为例进行的电子分布量子化学计算结果，证实了这一简单的轨道混合图景。转载自 Augenbraun（2020）。

目前，我们将重点关注这样一类分子：碱土原子 M 与某种电负性配体 L （例如 F、羟基、OCH_3, SH 等）成键，因为预计这些分子具有适合激光冷却的结构（Kozyryev等（2016a）；Augenbraun 等人（2020a）；Isaev等（2017）；Ivanov等（2019）；Isaev和Berger（2016））。正如 Ellis（2001）所解释的，由于电离能较低，碱土原子往往形成离子键分子。 M 是否会将一个或两个价电子转移给成键伙伴，取决于 L 能否形成一价或二价阴离子。对于上面列出的 L 示例，会形成一价阴离子，因此 M 即使在形成化学键后仍保留一个电子。

相关结构细节大多可以从一个简单的图景中提取出来，其中只有三个要素：带正电的金属离子 M^{2+}、金属附近具有光学活性的“价”电子，以及带负电配体 L^-。未配对电子的存在会产生低能的、以金属为中心的电子激发，可用于光学循环和激光冷却。直观来看，人们会认为未配对电子在电子基态中主要具有s 轨道特征。更深入的配体场

理论计算（例如 Rice等人（1985年）和 Allouche等人（1993年）的研究）表明，这在很大程度上是正确的，同时也表明，与带负电配体的相互作用会使价电子发生形变，从而最大限度地减少电子间排斥（Ellis（2001））。例如，在基态中，这种形变通过在 M上的 $s\sigma$ 和 $p\sigma$ 轨道混合而实现，这一过程在图3中作了示意。下一段将进一步介绍轨道符号。研究发现，在 CaF 中，基电子态（$\tilde{X}\,^2\Sigma^+$）由约 80% 的 $4s\sigma$ 轨道和约 20% 的$4p\sigma$ 轨道混合而成，而最低电子态 $\tilde{A}\,^2\Pi$ 则由约 70% 的$4p\pi$ 和 25% 的 $3d\pi$ 特征组成（Rice等人（1985年））。含钡单卤化物（Allouche等人（1993年））和更大的单甲氧基物种（Augenbraun等（2021b））也发现了类似的数值。

根据这些观点，可以构建低能电子态的能级图（Dick（2007）；Ellis（2001））。基本思路是考虑哈密顿量 $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{M^+} + \mathbf{H}_{L^-} + \mathbf{H}'$，其中 $\mathbf{H}_{M^+}$ 和$\mathbf{H}_{L^-}$ 描述自由离子的能级，而$\mathbf{H}'$ 描述光学活性价电子与配体之间的相互作用（Rice等人（1985）；Allouche等人（1993））。当将配体视为点电荷微扰时，它会对光谱产生三种定性影响（Dick（2007））：

1. 它可以移动原子离子的能级。 2. 它可以分裂每个原子离子态的 m_l 分量。我们可以将其理解为键轴方向上的强静电力所致，这会产生斯塔克效应，从而分辨沿键轴方向的 m_l 分量。与斯塔克效应的通常情况一样，我们无法分辨 $+m_l$ 和 $-m_l$ 分量，因此将态标记为 $\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, \ldots$。具有$\lambda = 0, 1, 2, \ldots$ 的态分别记为 $\sigma, \pi, \delta, \ldots$。[1]3. 它可以混合遵循选择定则 $\Delta m_l = 0$ 的轨道。这起初看似无关紧要，但实际上非常重要，因为这一效应意味着每个分子轨道都是原子离子轨道的线性组合。这不仅会极大地影响分子态的排序，还意味着给定态的分子参数将表现为其所包含的原子态参数的“平均值”。

图4(i-iii)展示了随着这些效应依次加入，能级如何演变。该图还展示了我们如何命名电子

[1]这里使用小写字母，是因为我们描述的是单个价电子。下文将使用大写字母来描述总电子态。

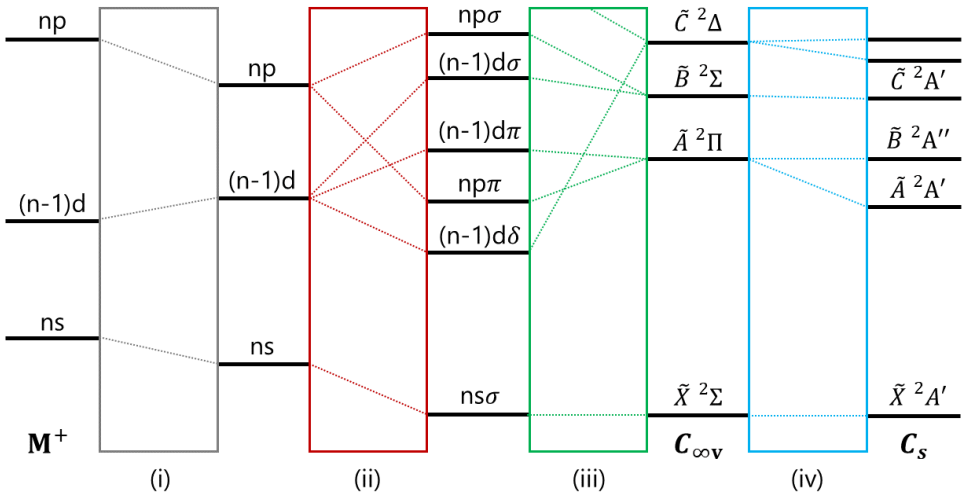


图4：原子离子（M^+）到线性（$C_{\infty v}$）和非线性（C_s）分子低能电子态的关联。标注区域对应以下定性过程：(i) 原子离子能级的移动，(ii) 原子 m_l 组分的分裂，(iii) 具有相同 m_l的能级混合，(iv) 非轴向配体导致的圆柱对称性破缺。根据 Ellis（2001）和 Dick（2007）中的示意图绘制。

电子态。对于线性分子（$C_{\infty v}$ 点群对称性），我们用字母标记电子态：X 表示基态，A，B、.....分别表示第一、第二.....电子激发态。需要注意的是（由于历史原因），字母顺序通常与能级的能量排序相符，但并非总是如此。[2] 此外，由于在大多数情况下，电子态可以通过其电子轨道角动量（Λ）和自旋多重度（$2S+1$）加以确定，因此我们采用标记方案 $^{2S+1}\Lambda$。对于自旋在分子轴上的投影确定的电子态，我们还可以添加下标（Ω），以指定在核间轴上的总角动量投影（另见下文关于角动量耦合的讨论）。

上述描述假设配体可以视为点电荷，这意味着 $M^{+}L^{-}$ 系统绕 $M-L$ 轴具有圆柱对称性。只有对于线性分子（二原子或多原子分子），这种对称性才是严格成立的。如果 ML 是非线性分子，但仍保留某种轴对称性（例如 $MOCH_3$），那么整体图景基本不变，只是简并电子态的对称性之间不再存在形式上的区别（例如，对于 C_{3v} 对称性，Π，Δ、.....态均被归类为具有 E 对称性）。如果配体破坏了轴对称性（例如 MSH），那么上述步骤（2）和（3）中描述的轨道简并性便不再得到保证，简并电子态可能发生劈裂。例如，CaOH 的 Π 电子态将与 CaSH 的 A' 和 A'' 对称性态相关联，如图4(iv)所示。图5清晰地展示了配体的不对称性如何使仍局域在金属光学循环中心上的价电子发生轻微形变。尽管存在不对称性，在所绘制的所有情况下，光学循环性质都得以保持。

2.2. 振动结构

在多原子分子的激光冷却过程中，由于缺乏完全闭合的循环跃迁，可能会激发若干振动态。这些振动态通常接近势能面的底部，

[2] 与基态具有不同多重度的电子态用 $\tilde{}$ 小写字母 $\tilde{a}, b, \ldots$ 标记，通常按照能量递增的顺序排列。

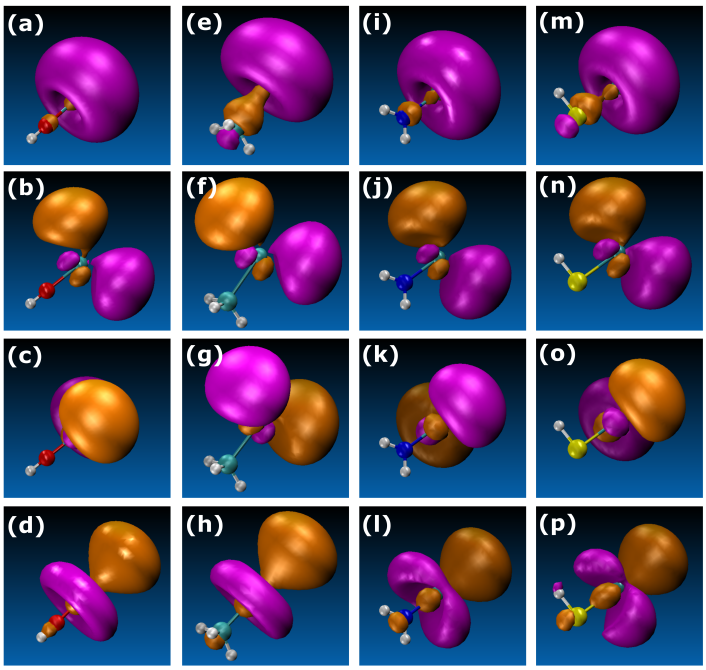


图5：随着对称性从 $C_{\infty v}$ (CaOH) 到 C_{3v} ($CaCH_3$)、再到 C_{2v} ($CaNH_2$)，最后到 C_s (CaSH) 系统性降低，含钙分子的最低几个电子态的分子轨道。价电子随配体不对称性变化而发生的畸变清晰可见。面板 (a-d) 分别显示 CaOH 的最高占据分子轨道、最低未占据分子轨道、最低未占据分子轨道+1 和最低未占据分子轨道+2 ；(e-h) 显示 $CaCH_3$ 的相应轨道；(i-l) 显示 $CaNH_2$ 的相应轨道；(m-p) 显示 CaSH 的相应轨道。图改编自 Augenbraun 等人（ 2020a ）。

可泰勒展开为

$$V = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_{q_i=q_j=0} q_i q_j + \frac{1}{3!}\sum_i\sum_j\sum_k\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}\right)_0 q_i q_j q_k + \ldots \tag{6}$$

在此，我们将势能表示为 $3N$ 原子核坐标 q_i的函数，这些坐标描述了所有 N 原子核的三维运动。在谐近似下，该势能中的低振动态可以得到良好描述；在这种情况下，振动哈密顿量为（Demtr¨oder（2003）；Bernath（2017））

$$H_v = \sum_{i=1}^{3N-6(5)}\left(-\frac{\hbar^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2\right) \tag{7}$$

其中， Q_i 是描述第 i个振动正常模的质量加权正规坐标， $\sqrt{\lambda_i}$ 是该模式的振动频率。请注意，对于多原子分子，有 $3N-6$ 个（对于线性分子则为 $3N-5$ 个）振动正规坐标；其余 6（5）个正规坐标由分子的 3 个平移自由度和 3（2）个转动自由度占据。

沿每个正规坐标的振动都是完全可分离的，因此振动波函数可以表示为

$$\psi(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{3N-6}) = \prod_{i=1}^{3N-6}\psi_{v_i}(Q_i) \tag{8}$$

其中， $\psi_{v_i}(Q_i)$ 是简谐振子波函数（Bernath（2017）），其振动量子数为 v_i。谐近似下该状态的能量为

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6}\hbar\omega_i\left(v_i + \frac{1}{2}\right) \tag{9}$$

在势能面中重新引入非谐项会产生两种影响。第一种是使式 8 中的简谐振子本征态发生耦合，详见下文。第二种影响是改变各态的能量，

可表示为（Demtr¨oder（2003）；Bernath（2017）；Herzberg（1966年））

$$G(v_1, v_2, \ldots, v_p) = \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) + \sum_{j \le i} x_{ij} \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(v_j + \frac{d_j}{2}\right) + \sum_{j \le i} g_{ij} \ell_i \ell_j + \ldots \tag{10}$$

其中，ω_i 是第 i个振动模式的频率，d_i 是其简并度，x_{ij} 和g_{ij} 是非谐性常数，而 ℓ 是描述沿分子轴的振动角动量的量子数。

2.2.1. 振动态标记法

线性三原子分子。线性三原子分子（包括碱土金属单氢氧化物 CaOH、SrOH 和 YbOH）有 4 个正常振动模式，其中一个（弯曲振动模式）是二重简并的。振动态用 ($v_1 v_2^{\ell} v_3$) 标记，其中 v_1 是对称伸缩振动模式的量子数，v_2 描述弯曲振动模式，v_3 描述反对称伸缩振动模式，而 ℓ 表示弯曲振动模式中的振动角动量。请注意，这种角动量源于沿两个相互垂直的（线性）轴的简并弯曲振动可以形成线性组合，这些组合具有椭圆轨迹。这可以看作是在分子轴周围产生了核轨道角动量。此类二重简并弯曲振动模可用二维谐振子形式描述，而 ℓ 可以取值 v_2，$v_2 - 2$，.....，$-v_2 + 2$，$-v_2$（参见 Bernath（2017））。

更大的多原子分子。对于更大的分子，用 (v_1、v_2、.....、v_N) 来标记振动态会变得繁琐。取而代之的是，我们采用记号 i_{v_i}，其中 i 表示振动模式，v_i 是该模式的振动量子数。只有 $v_i \neq 0$ 的模式才会被标记，并且 i 从 1 编到 n，其中 n 是模式总数。通常，模式首先按振动模式的对称性排序，然后按能量递减的顺序排列，如 Herzberg（1966年）所述。例如，在对称陀螺分子 $CaOCH_3$，中，振动态 4_1 表示第 4 个振动模式（Ca–O 伸缩振动）的一次激发，而 $3_1 4_2$ 表示 Ca–O 伸缩振动模式的两次激发和 O–C 伸缩振动模式（第 3 个振动模式）的一次激发。在这种记号中，未指定的振动模式均假定为 $v_i = 0$。

2.2.2. 非谐耦合

如上所述，势能面（式 6）中的非谐项的一个作用是使谐振子波函数发生混合，因此振动哈密顿量的本征态是不同谐振子基态的混合态。这种效应在能量相近且对称性相同的振动态中最为显著，通常称为费米共振。Hougen（1962年）对费米共振相互作用作了详细描述。

费米共振的一个例子出现在 CaOH 中，其弯曲振动模式频率约为伸缩模频率的一半。这意味着，例如，(100) 和 (02^00) 态几乎简并，并通过势能面中的三次项 $V_{122} = k_{122}q_1q_2^2$ 发生强烈混合；该项将具有 $|\Delta v_1| = 1$和 $|\Delta v_2| = 2$ 的态混合起来。这里，k_{122} 是非谐力常数。这种相互作用 $\sim$ 的一个实际影响是，原本会衰减到 X(100)的电子激发态也可以以增强的速率衰减到$\sim X(02^00)$；这对于理解多原子分子中的振动分支比非常重要（见第 2.4.2 节）。在此例中，(100) 与 (02^00) 发生混合，但不与 (02^20) 混合，因为具有不同 ℓ 的态具有不同的对称性。例如，在 Σ 电子态中，$\ell = 0$ 振动态具有 Σ 对称性，$\ell = 1$ 振动态具有 Π 对称性，依此类推。有关多原子分子中对称性的更详细讨论，请参阅 Bunker 和 Jensen（2006）。

2.3. 转动结构

分子的转动结构在最低阶近似下可由刚性转子模型描述。哈密顿量为 $H_{\rm rot} = \frac{R_a^2}{2I_a} + \frac{R_b^2}{2I_b} + \frac{R_c^2}{2I_c}$，其中$a$、$b$、$c$表示分子体固定坐标系中的三个主轴，$I_a \leq I_b \leq I_c$ 是对应的转动惯量，而 R_a、R_b、R_c 是分子转动角动量在相应轴上的投影。引入分子常数 $A = (2I_a)^{-1}$、$B = (2I_b)^{-1}$和 $C = (2I_c)^{-1}$ 很有用。该哈密顿量产生的能级结构取决于 I_a、I_b、和 I_c的相对大小。我们将依次描述各种情况，首先忽略电子、核和振动角动量的影响。在这种情况下，量子数 $N = J - S$ 等同于刚体转动角动量 R。为使符号与后文讨论的更一般情形兼容，我们用 N 表示转动角动量。

2.3.1. 线性分子

线性分子满足 $I_a = 0$ 和 $I_b = I_c$，因此 $B = C$。所有双原子分子，以及一小类重要的多原子分子（包括 CaOH 和 SrOH 等碱土金属氢氧化物）都是线性的。在$I_a \to 0$的极限下，绕 a轴的任何角动量都需要无限大的能量，因此我们取 $N_a = 0$。于是 $H_{\rm rot} = B(N_b^2 + N_c^2) = BN^2$。该哈密顿量的能级构成一个二次阶梯，其本征值为 $E_N = BN(N+1)$。每个 N 流形包含 $2N+1$ 个简并态，这些态由量子数 $M \equiv N_Z$区分；该量子数表示 N 在实验室坐标系 Z轴上的投影。

2.3.2. 球顶分子

在 $I_a = I_b = I_c$ 的特殊情况下，因此 $A = B = C$，哈密顿量也可化简为 $H_{\rm rot} = BN^2$ 的形式，其本征值仍为 $E_N = BN(N+1)$。不过在这种情况下，额外的结构会产生一组（$2N+1$）²简并态，它们由相互独立的量子数 M 和 $K \equiv N_a$ 区分。球顶分子包括 CH_4（甲烷）、SF_6（六氟化硫）和 C_{60}（巴克明斯特富勒烯）等物种，但据我们所知，迄今尚无可激光冷却的球顶分子被提出，因此本文不再进一步讨论。

2.3.3. 对称陀螺分子

恰有两个转动惯量相等的分子称为对称陀螺。根据具体情况，又可分为长形（“雪茄状”）对称陀螺（此时 $I_a < I_b = I_c$）和扁形（“煎饼状”）对称陀螺（此时 $I_a = I_b < I_c$）。我们先明确讨论长椭球情形；对于扁椭球情形，只需在所有公式中代入 $a \to c$ 和$A \to C$。于是，哈密顿量为 $H_{\rm rot} = BN^2 + (A-B)K^2$，与之前一样，$K \equiv N_a$。能级为$E_{N,\,K} = BN(N+1) + (A-B)K^2$，其中限制条件为 $K \le N$。能量为$E_{N,\,0}$的简并态有 $2N+1$ 个，由 M区分。当 $K \neq 0$时，有$2(2N+1)$个简并态，由 M 和 $K = \pm|K|$的符号共同区分。长形对称陀螺分子的例子包括CH_3F（氟甲烷）和可激光冷却物种$CaOCH_3$（一甲氧基钙）。扁长分子的例子包括C_6H_6（苯）和NH_3（氨）；迄今尚无扁形对称陀螺分子被提议用于激光冷却。对于 $A \gg B$的分子（这类情况是已知可激光冷却分子的典型特征），存在一系列间隔较大的二次“K-层”，每一层又包含一系列间隔较小的 N 态，形成二次阶梯。

2.3.4. 不对称陀螺分子

在不对称陀螺分子中，所有转动惯量都不相等。因此，其能级结构相当复杂，N在分子坐标轴上的任何投影都不是好量子数。对于每个N值，都有 $2N+1$ 个非简并态。不对称程度可用Ray不对称参数 $\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C}$ 来表征。在长形（扁形）对称陀螺极限下，$B = C$（A），可得 $\kappa = 1$（-1）。在最大不对称情形下，$B = (A+C)/2$，可得 $\kappa = 0$。本征态可用标签 $N_{K_a K_c}$表示，其中 K_a 和 K_c 分别是在分子形变至长形和扁形对称陀螺极限时，N 在 a轴和 c轴上的投影。在一般情况下，$-1 < \kappa < 1$，K_a 和 K_c 都不是严格的好量子数。

迄今文献中提出的可激光冷却的不对称陀螺分子（例如 CaSH、CaOCHDT 和 $SrOC_6H_5$）均为长形（$\kappa < 0$），不过没有明显理由表明扁长分子（$\kappa > 0$）必然不适用于激光冷却。扁长不对称陀螺分子的一个例子是 $C_4H_4N_2$ （嘧啶）。对于接近长形对称陀螺极限的不对称陀螺分子，$\kappa \approx -1$，其能级结构与长形对称陀螺的能级结构十分相似。接近扁长极限的不对称陀螺分子也有类似情况。

2.3.5. 对自旋和电子角动量的依赖

所提出的可激光冷却多原子分子的基态通常具有为零的电子角动量，并且可以用 Hund (b) 情形基底描述，其中 N 是一个好量子数。上述转动结构会因电子自旋、核自旋和振动角动量而发生修正（例如线性三原子分子的弯曲振动模式中的振动角动量）。最后一项会使本征态梯级的整体能量发生偏移，但不会以其他方式改变转动能级的递进规律。

电子自旋与分子转动的耦合通常更为复杂。自旋-转动哈密顿量的一般形式为

$$H_{\mathrm{SR}} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} \epsilon_{\alpha\beta}(N_\alpha S_\beta + S_\beta N_\alpha), \tag{11}$$

其中 α，β取值为 a，b，c，而 ϵ是一个对称张量，相关描述见例如 Hirota（1985年）。对于线性分子，只有分量 $\epsilon_{bb} = \epsilon_{cc} \equiv \gamma$ 取

非零值，形式也更简单

$$H_{\mathrm{SR}} = \gamma N \cdot S \tag{12}$$

可得到这一结果。对于具有 $S = 1/2$的线性分子，该项会混合相邻的N 能级，因此 N 和 S 都不再是好量子数，不过$\vec{}$ $\vec{}$ $\vec{}J = N + S$ 仍然守恒。当 $\gamma \ll B$时（这在碱土金属假卤化物中很常见），其作用是将 N 分裂为一对具有 $J = N \pm 1/2$的态。

非线性分子的情况则更为复杂。对于对称陀螺分子，自旋-转动哈密顿量（忽略可能混合 ^2E 态中不同 Λ值的贡献）可化简为

$$H_{\mathrm{SR}} = \epsilon_{aa} N_a S_a + \frac{1}{4}(\epsilon_{aa} + \epsilon_{bb})(N_+ S_- + N_- S_+), \tag{13}$$

这里假定为长椭球情形（见 Hougen（1980））。一般而言，不对称陀螺情形要复杂得多，自旋-转动相互作用可混合 N 相差至多 1、 K 相差至多 2 的态（Hirota（1985））。在碱土金属假卤化物中，低 N时基态自旋-转动分裂通常不超过 $\sim$100 兆赫兹，并会随 N增大而增大。迄今使用的大多数可激光冷却分子中，自旋-转动常数的大小主要由自旋-轨道耦合引起的二阶微扰决定，而非电子自旋与分子转动之间的直接耦合。具有自旋-转动结构的激发态（例如 MOH分子中的 $\tilde{B}\,^2\Sigma^+$ 态），由于与具有 $\Delta\Lambda = \pm 1$ 的电子态距离较近，其自旋-转动常数可与转动常数相当。由于激发态的自旋-转动结构相对于自然线宽较大，且基态自旋-转动分裂为 $\sim$100兆赫兹或更小，因此只需在激光束中加入频率边带（例如使用声光或电光调制），即可轻松寻址自旋-转动结构。

在具有轨道角动量的态中，例如线性分子的 $^2\Pi_{1/2}$ 电子态，静电相互作用会将轨道角动量 L 耦合到核间轴，而自旋-轨道相互作用则将 L与 S 耦合。在这种情况下， N 不是一个好量子数。转动能在 J中按照二次阶梯随 $H_{\mathrm{rot}} = BJ(J+1)$变化，其中每个 J值都会因 Λ倍增哈密顿量而分裂为一对相反宇称态；该哈密顿量源于与具有不同 Λ的态之间的自旋-轨道混合。在对称陀螺分子和不对称陀螺分子中，类似的相互作用会使具有非零轨道角动量的电子态流形中的相反宇称态对发生分裂。

2.3.6. 超精细效应和核自旋统计

在迄今开展的许多多原子分子激光冷却实验中，负责光学循环的价电子局域在碱土金属（或类碱土金属）原子的自旋为零的原子核附近，而一个自旋为零的氧原子核则作为“连接基团”连接到诸如 H 和 CH_3 这样的配体。因此，具有非零自旋的原子核远离光学活性价电子，且在基态和激发电子态中，超精细相互作用的量级都只有 $\lesssim 1$ 兆赫兹。因此，超精细相互作用在激光冷却中所起的作用可以忽略不计，不过在许多应用所需的单量子态制备和读出过程中，它们可能十分重要（见第 3.9 节）。

某些应用，例如研究核自旋依赖的宇称破坏（Norrgard 等（2019a））或核磁四极矩（Hutzler（2020）），要求光学活性电子局域在具有自旋 $I > 0$的原子核附近。这会使能级结构复杂化，将每个J 能级分裂成 $2I + 1$ 个具有不同 F 能级的态。一般而言，只要通过谱线展宽或在光学循环激光器中加入频率边带，使每个 F 能级都能受到光学寻址，就不会对激光冷却产生显著影响。

多原子分子中核自旋的另一个影响源于核自旋对称性与分子转动之间的联系；正如 Bunker 和 Jensen（2006年）所述，这种联系是由总波函数的对称性要求所决定的。在最简单的情况下，由两个相同且核自旋为零的原子组成的分子中，某些转动能级并不存在，因为波函数在交换相同原子核时必须保持偶对称——例如，$^3\Sigma_g^-$ $^{16}O_2$ 的基态流形中只有奇数J 能级。一般而言，转振电子能级具有“统计权重”，对应于能产生所需总对称态的核自旋态数目。例如，在 $CaOCH_3$ 中，“对位”核自旋构型（两个氢核自旋平行）出现在$K = 1$、 2、 4、 5、.....转动态中，而“邻位”自旋构型（所有核自旋均平行）则出现在 $K = 0$、 3、.....转动态中。由于 $CaOCH_3$, 中的超精细耦合很弱，对位和邻位构型之间的转化受到极大抑制；由于两者无法相互转化，这两种核自旋构型表现得仿佛是彼此独立的物种。实验上，Mitra 等（2020年）展示了针对这两种核自旋异构体的激光冷却方案，并通过驱动从 $^3\Sigma_g^-$ 或 ^{16}转动态出发的跃迁，以光谱学方式选择所冷却的异构体。

所冷却的异构体通过光谱学方式选定，即驱动从 $K = 0$ 或 $K = 1$ 转动态出发的跃迁。

2.4. 跃迁

在以下各节中，我们将介绍多原子分子中各种能级之间跃迁的性质和强度。

2.4.1. 电子跃迁

跃迁强度可以根据跃迁矩积分的平方计算得出（Bernath（2017））

$$\mathbf{M} = \int \psi'(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \, \boldsymbol{\mu} \, \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \, d\tau, \tag{14}$$

其中，对 τ 积分表示对所有电子和核坐标积分，单撇号表示激发态。利用玻恩-奥本海默近似，我们可以写作 $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})$。于是，跃迁矩积分变为

$$\mathbf{M} = \int \psi_{n'}(\mathbf{R})^* \left(\int \psi^*_{e'}(\mathbf{r};\mathbf{R}) \, \boldsymbol{\mu} \, \psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R}) \, d\tau_e \right) \psi_n(\mathbf{R}) \, d\tau_n. \tag{15}$$

我们将对所有核坐标（$d\tau_n$）和电子坐标（$d\tau_e$）的积分分开处理。现在定义电子跃迁偶极矩为 $\boldsymbol{\mathcal{R}}^{e'}_{e''}(\mathbf{R}) = \langle \psi_{e'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_e \rangle$，并明确标出它对核坐标的依赖性。我们可以设想，将 $\boldsymbol{\mathcal{R}}^{e'}_{e''}(\mathbf{R})$ 在 $\mathbf{R}$ 的某个取值附近展开成泰勒级数，并仅保留第一项（常数项），记为$\boldsymbol{\mathcal{R}}^{e'}_{e''}$。[3] 这简化了式 15，使我们可以写成

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mathcal{R}}^{e'}_{e''} \int \psi_{n'}(\mathbf{R})^* \psi_n(\mathbf{R}) \, d\tau_n. \tag{16}$$

跃迁矩已分解为电子部分和核部分，这正如玻恩-奥本海默近似处理所预期的那样。如果我们明确

[3]关于选择展开中心点的更多细节，可参阅 Bernath（2017）的教科书。通常，$\boldsymbol{\mathcal{R}}^{e'}_{e''}$ 的值可由测量推断得出，或者可通过从头算 计算得到$\boldsymbol{\mathcal{R}}^{e'}_{e''}(\mathbf{R})$，并将其与数值振动波函数结合起来，计算所需的积分。

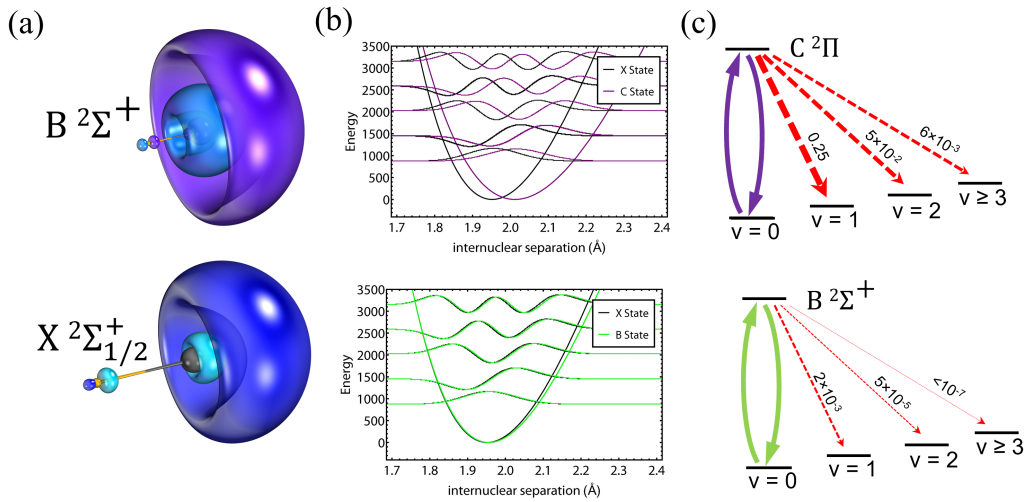


图 6：以 CaF 为例说明双原子分子的弗兰克-康登原理。(a) 典型激光冷却分子 CaF 的 $X\,^2\Sigma^+$ 和 $B\,^2\Sigma^+$ 电子轨道。基态和激发态中的电子密度都局域在钙金属附近，因此 Franck-Condon 重叠较为理想。(b) CaF 的振动波函数。(c) CaF 的 $X\,^2\Sigma^+ - B\,^2\Sigma^+$ 和 $X\,^2\Sigma^+ - C\,^2\Pi$跃迁对应的振动衰变强度。

纳入振动和核转动运动，就可以将转动-振动-电子跃迁的强度写为（Bernath（2017年））

$$I_{(e'v'J')\to(evJ)} = \left|\boldsymbol{\mathcal{R}}_{e''}^{e'}\right|^2 q_{v'\to v} S_{J''}^{J'}, \tag{17}$$

其中，$\boldsymbol{\mathcal{R}}_{e''}^{e'}$ 是电子态 e' 和 e之间的电子跃迁偶极矩，$q_{v'\to v''}$ 是振动态 v' 和 v之间的弗兰克-康登因子（FCF），而 $S_{J''}^{J'}$ 是状态 J' 和 J之间的 H¨onl-London 因子。我们可以将这一因子分解理解为：某个跃迁的本征强度由 $\left|\boldsymbol{\mathcal{R}}_{e''}^{e'}\right|^2$ 决定，而该强度在振动和转动谱线之间的分布则由 $q_{v'\to v''}$ 和 $S_{J''}^{J'}$ 决定。

2.4.2. 振动跃迁

与转动跃迁不同，角动量守恒会严格限制允许的衰变通道；而在振动跃迁中，没有绝对的选择定则。在 Born-Oppenheimer 近似下，振动分支取决于初态和末态振电子态的核波函数重叠程度，

这可用 Franck-Condon 因子来表征,

$$q_{v' \to v''} = \left| \int \psi^*_{e,v'} \psi_{g,v} d\tau_n \right|^2 . \tag{18}$$

其中， v' 表示激发电子态流形 e中的一个振动态， v 表示基电子态流形 g 中的一个振动态。如果某个电子跃迁的弗兰克-康登因子是“对角的”，那么 $q_{v' \to v''} \approx \delta_{v',\ v}$；换句话说，振动态 e(v')几乎只会衰变到 g(v)。从几何角度看，当基态和激发电子态之间的所有键长、键角和振动常数都近似相同时，就会出现这种情况。在实践中，与谐振常数中同样微小的分数变化相比，非对角弗兰克-康登因子对键长的微小分数变化更加敏感。这可以通过一个简单模型来理解：该模型描述了具有不同谐振常数且彼此发生位移的一维谐振子的波函数重叠。以双原子分子CaF为例，如图6所示。

给定振电子激发态的振动分支比与Franck–Condon因子成正比，但还包含一个额外因子$\omega^3_{v',\ v}$:

$$b_{v' \to v} = \frac{q_{v' \to v} \omega^3_{v',v}}{\sum_v q_{v' \to v} \omega^3_{v',v}}. \tag{19}$$

因此，与仅根据Franck–Condon因子所预期的情况相比，跃迁到较低振动态的概率略高。实际上，振动分支比与Franck–Condon因子数值相近，但只有振动分支比对确定并实现近乎闭合的光学循环至关重要。

在玻恩-奥本海默近似下，振电子跃迁过程中振动态的对称性守恒。例如，对于CaOH和SrOH这类线性分子， $|\ell|$ 预期不会发生变化。实际上，非玻恩-奥本海默微扰会诱导出较弱的 $|\ell|$变化跃迁，其振动分支概率为 $\sim 10^{-3}$ ；详情见第2.5节。

2.4.3. 振动分支比的测量

振动分支比可以通过多种方法测量。从概念上讲，最简单的方法是逐一添加再泵浦激光器（用于寻址振动损失通道并将其送回亮态集合的激光器），并观察收集到的总荧光。要确定对角振动分支比，可以测量由.....诱发的荧光

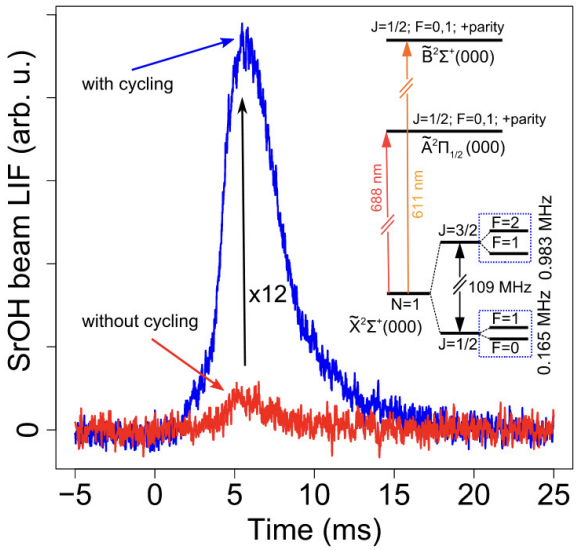


图7：展示多原子分子 SrOH 的光学循环。对光学循环转动-振动-电子跃迁的两个自旋-转动分量同时进行寻址（蓝色）和未同时寻址（红色）时的分子束荧光。对两个自旋-转动分量同时进行寻址时，布居在基态 $N = 1$ 和激发态 $J' = 1/2$ 能级流形之间循环，而反复的光子散射使探测到的荧光增强了一个数量级以上。转载自 Kozyryev 等人（2016b）。

覆盖转动闭合振电子跃迁的所有自旋-转动和超精细分量，然后将其与仅寻址单一量子态时诱导的荧光进行比较（在这种情况下，通常在分子进入未寻址的量子态之前会散射 ~ 1 个光子；这仅取决于理论上已知的转动分支比）。SrOH 的示例见图 7。类似地，观察在光学循环中进行再泵浦 v 时收集到的荧光，与不进行再泵浦 v、耗尽一个有损光学循环时收集到的荧光进行比较，可以揭示 v 在所有可能损失通道中所占的布居概率。通过依次添加再泵浦激光，原则上可以用这种方法测定所有激发态振动分支比。在实践中，这种方法可能适合在长寿命阱（例如磁光阱）中测量振动分支比；但对于振动分支比小于 $\sim$1% 的情况，在分子束中并不实用，因为分子会在耗尽高度闭合的光学循环之前离开荧光区域。

一种改进的测量低于 $\sim$1% 的振动分支比的方法，是在“相互作用区”内对 ~ 100 个光子进行光学循环，例如激发对角振电子跃迁以及一条或两条占主导地位的再泵浦路径；随后，在“清理区”（相互作用区与荧光探测区域之间）再泵浦某个态 v，测量恢复到低能态的分子布居分数。如果在相互作用区散射 $\sim 10^2$ 个光子后能够分辨出 $\sim$1% 的分子布居恢复，则可测量 $\sim 10^{-4}$ 的振动分支比。Baum 等人（2021）采用该方法，为 CaOH 确定了一种光学循环方案，每个分子散射的光子数约为 5×10^3。

上述方法的一项主要局限是，只有对于具有已知高分辨率再泵浦跃迁的态，才能测量其振动分支比。未来激光冷却实验可能感兴趣的大多数多原子分子，现有光谱数据都很少，尤其是振动激发态的数据。因此，应采用另一种方法，在无需对多达十几个振动态进行高分辨率光谱学研究的情况下，筛选出振动分支比有利的潜在可激光冷却分子。

在不直接对振动激发态进行再泵浦的情况下测量振动分支比（VBRs），标准方法是采用色散激光诱导荧光（DLIF）。典型的实验装置见图 8。分子束中的分子被激发到关注的激发态 e，随后以 $\{P_i\}$所示的概率荧光跃迁至振电子基态 $\{v_i\}$。荧光

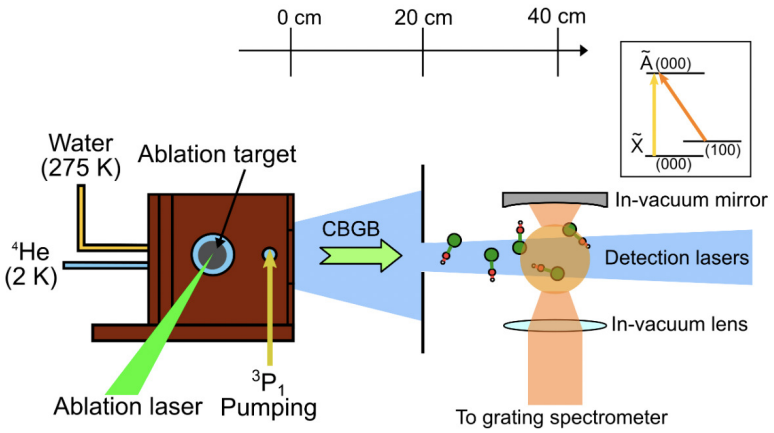


图 8：色散激光诱导荧光装置，转载自 Zhang 等人（2021年）。在水蒸气存在的情况下，通过烧蚀金属前体，在 CBGB 中制备 CaOH 和 YbOH 分子。下游 40 cm 处，分子通过光学循环激发，平均每个分子散射 $50-100$ 个光子，从而提高荧光产率。荧光由真空内透镜准直，并导向切尔尼-特纳单色仪；该仪器将不同振电子跃迁（通常在波长上相隔数纳米）发出的光分散到 EMCCD 相机的不同区域。

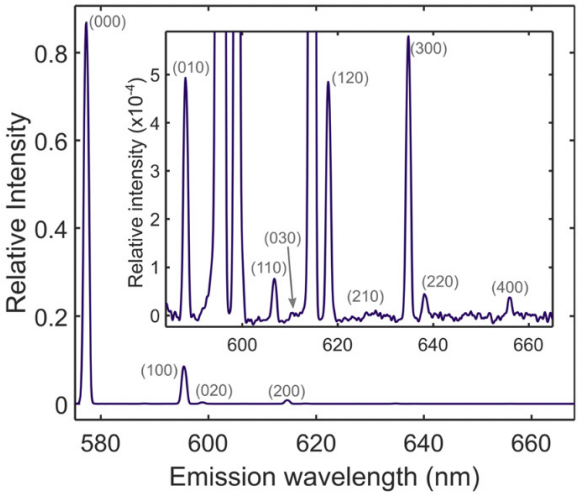


图 9：YbOH $\tilde{A}(000)$ 的色散荧光测量结果，显示其衰变至对角振电子跃迁的概率为 89%，而衰变至更高振动态的概率则逐渐减弱。由于光学循环激发提高了荧光产率，因此能够测量相对概率低至 $2(1) \times 10^{-5}$ 的衰变。转载自 Zhang 等人（2021年）。

被收集并聚焦到光谱仪中，利用衍射光栅将荧光波长在空间上色散。随后将光成像到电子倍增电荷耦合器件上，生成显示各衰变特征相对强度的图像。图 9 展示了 YbOH 的$\sim A$(000) 态发射的示例数据。

使用 $\sim 10^4$ 个烧蚀脉冲，可以探测相对概率为 $10^{-2} - 10^{-3}$ 的振电子衰变。通过在探测区域对分子进行光学循环，每个分子最多可散射 100 个光子，从而直接增加收集到的荧光光子数。如果探测灵敏度受相机读出噪声或时钟诱导电荷限制，测量灵敏度会随着每个分子散射的光子数成比例提高。通过这种方式，Zhang 等人（2021年）和 Lasner 等人（2022年）测量了 CaOH、YbOH 和 SrOH 中量级为 10^{-5} 的分支比。高质量的理论预测能够大大帮助明确指认微弱衰变；这些预测必须考虑第 2.5 节所述的微扰等因素。

DLIF 测量是直接观测所有衰变通道（在所观测的波长范围内）的有力方法，无需通过高分辨率光谱学对许多振动态进行光抽运和再泵浦。这对于测量多原子分子的振动分支比尤其重要，因为许多振动态的振动分支比可能在 $10^{-5} - 10^{-4}$ 左右；从绝对值来看，这一水平虽弱，但仍足以使分子在辐射减速和磁光俘获过程中需要再泵浦。对于具有许多振动模式的多原子分子，如果没有测量结果，就不一定能确定在一个光学循环中，每个分子散射远超 ~ 100 个光子时，主要的损失通道是什么。因此，蛮力搜索振动再泵浦激光效率低下，只有在少数例外情况下才适用，即从一开始就对分子有全面深入的了解。

2.4.4. 再抽运跃迁光谱

即使是 CaOH 和 SrOH 这类研究最深入的可激光冷却分子，在分子散射约 10^4 个光子后变得布居的振动态，也尚未在文献中得到全面分析。因此，有必要通过光谱搜索来寻找再泵浦路径。这类测量通常采用两种方式之一：在分子束中测量荧光，或在低温缓冲气体池中测量吸收。

当使用分子束诱导的荧光进行再泵浦光谱学研究时——

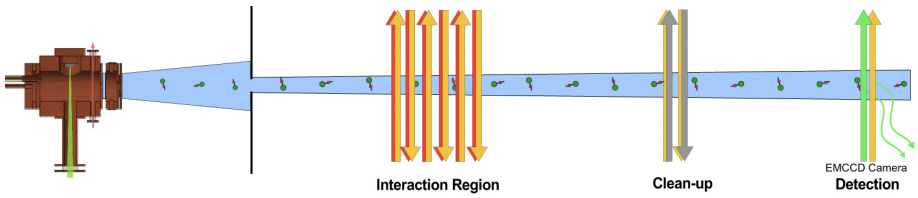


图 10：用于振动态激发态泵浦-再泵浦光谱学的束流线配置。上游相互作用通过光学循环或直接非对角激发，使粒子布居于振动态激发态。清理区将布居恢复到一个可探测态（或一组可探测态），再通过已知的激光跃迁激发该状态，从而产生荧光，并成像到电子倍增电荷耦合器件相机上。当清理激光器关闭或失谐时，若扫描相互作用区中的激光，使其经过某个激发态，探测到的荧光会出现一个凹陷。这使得发现激发态再泵浦路径成为可能。当扫描清理区中的激光，使其经过某个再泵浦跃迁时，探测到的荧光会部分恢复。

（见图 10），可以通过光学循环直至振动态暗态被布居，或通过直接的非对角激发来制备振动激发态；后者会优先衰变到基电子态流形中所关注的振动态。由于用于光学循环的跃迁具有转动封闭性，通常只有目标振动态的 $N = 1$能级被布居。（在线性多原子分子中，额外的转动能级可能会被布居，因为其转动选择定则略有放宽；见表 1。）随后，可以扫描下游“清理”区域中激光的频率，将布居再泵浦到可探测的（通常能量较低的）态；这些态会在更下游的区域中被激发。在探测区域中，可通过光电倍增管或电子倍增电荷耦合器件相机观测荧光。当再泵浦激光的频率经过共振时，探测到的布居会增加。由于冷缓冲气体束有时无法有效地使分子振动布居分布达到热平衡，在某些情况下，分子束中某个振动激发态可能具有足够高的自然布居而被探测到，前提是在清理区域中调谐至正确的再泵浦频率。图 10 所示的相同几何构型也可用于通过扫描相互作用区中激光的频率，并观察低能振动态探测布居的下降，来搜寻电子激发态流形中的振动激发态。

这种泵浦-再泵浦方法最适合用于确定特定转动-振动-电子跃迁的频率，因为在实际操作中，下游区域最多只能同时检测到少数几个态

。这意味着，对于给定的实验装置，清理区中只有少数几个跃迁（包括“激光冷却跃迁”）能够产生光谱信号，从而大大简化了数据分析。然而，相应的缺点是光谱信号稀疏，因此需要对再泵浦频率作出较好的初始估计。该估计可以依据通过 DLIF 获得的观测衰减波长，也可以依据高质量的理论预测（例如，根据已知的低能振动态位置进行外推）。通过高分辨率 DLIF 测量获得的再泵浦频率不确定度通常约为 5 cm^{-1}，但可通过使用线密度更高的衍射光栅，或缩窄光谱仪入射狭缝的宽度来降低。

在获得磁光阱后，也可以使用一种相关技术来寻找再泵浦跃迁。具体而言，在磁光阱区域施加接近疑似再泵浦跃迁频率的激光，同时开启所有其他俘获激光束。扫描（未知）再泵浦激光的频率时，监测磁光阱寿命。达到共振时，磁光阱的寿命应会延长。这与泵浦-再泵浦法类似，但相互作用时间为几十甚至几百毫秒；在分子束中，这种做法并不实际。

识别振动再泵浦激光的另一种方法，是在缓冲气体池内进行高灵敏度吸收测量（Pilgram（2023年））。频率调制（FM）吸收光谱已用于观测 YbOH 中高达 (300) 态的微弱 $\Delta v = -2$ 再泵浦跃迁。与上文所述的泵浦 - 再泵浦光谱不同，这种方法能够探测所有热布居的转动态。这对于完整地确定振电子跃迁中分子跃迁及常数的光谱归属，或更快速地定位光谱活性频率区域，或许更为理想（因为与泵浦-再泵浦测量中的信号相比，会出现更密集的谱线“丛林”）。另一方面，要识别哪些跃迁与激光冷却态相连，就必须对光谱进行完整归属。除这些较为宏观的考量之外，实验信噪比可能更有利于泵浦-再泵浦测量，也可能更有利于高灵敏度吸收测量，具体取决于缓冲气体池中的振动猝灭效率、下游荧光区域的散射光抑制程度、所探测跃迁的强度以及其他技术因素

。

2.4.5. 设计光学循环

已知振动分支比（例如通过高分辨率 DLIF 测量获得）后，必须谨慎设计光学循环。以下几个因素十分重要：

- 应尽量减少激光器的数量，以降低成本和实验复杂性
- 与振动基态耦合的激发态——例如 MOH 分子中的 (000)——如果可能，不应与任何其他振动态耦合，从而最大化光子散射率和光学力（见第 1.5.2 节）
- 激光应具有便于使用的光学波长，并且能够提供高功率
- 光学跃迁应足够强（例如，再泵浦激光），以便在固定激光功率下提高光抽运或再泵浦速率
- 应尽可能消除衰变到尚无光谱学数据的态的路径

这些因素并非都能彼此兼容，因此需要进行权衡（例如，通常在只使用一个激发态时，所需激光器数量最少）。通常，可供选择、足够“对角”的激发态只有一两个，其中一个可能会使磁光俘获所需的 $\sim 10^4$次光子散射事件之后布居的态显著减少。例如，在 SrOH 中， A(000) 和 B(000) 似乎都具有相当对角的˜振动分支比，但高分辨率 DLIF 测量表明， B(000) 会在 $\sim 10^{-4}$ 能级布居于 (03^10)、(12^00)、(13^10) 和 (05^10)；正如 Lasner 等人（2022）所展示的，这些态都不会被 A(000) 显著布居。因此，与使相同数量的˜光子主要经由 A(000)散射相比，若主要经由 $\tilde{B}$(000) 散射10^4 光子，就需要增加许多额外的再泵浦激光。基于这一原因，人们倾向于采用耦合˜ ˜A(000) $\leftarrow$ X(000)的光学循环。由于只有在经由 A(000) 散射约 20 个光子后，才会布居振动态激发态，因此可将 B(000) 态用作再泵浦路径，而不会限制

光学循环所能散射的光子数低于 1.5×10^4。在条件允许时，Lasner 等人（2022）提出的光学循环倾向于经由 $\tilde{B}$ 流形进行再泵浦，因为与690−710 nm 的光源相比，630−650nm 附近功率更高、成本更低且更方便的和频生成（SFG）光源更易获得。唯一的例外是，(02^{2}0) 态无法经由 B 再泵浦，因为其跃迁强度几乎为零，因此改为与 A(100) 耦合。在条件允许时，会选择从基态到激发态、使振动量子数降低的最强跃迁，但须满足以下约束：A(000) 除了 X(000)之外，不能与任何态强烈耦合。最终的光学循环如图 11 所示，同时还展示了用于磁光俘获 CaOH 的光学循环。

为了模拟损失到未寻址振动态之前散射的光子数，可以构建一个吸收马尔可夫链模型，类似于 Baum 等人（2021）所述的模型：马尔可夫链的状态代表电子基态流形中的振动态。对于给定的光学循环方案，从状态 v出发的跃迁概率由与之耦合的激发态 v 的振动分支比给出。马尔可夫链的每一步代表一次光子散射。未寻址振动态只会“跃迁”到自身，因此是马尔可夫链中的吸收态。利用该模型，可以轻松计算许多与激光冷却相关的性质，包括到达吸收态（即暗振动态）之前散射的平均光子数、平均访问每个暂态的次数，以及暗态之间的布居分布。

2.4.6. 转动跃迁

转动跃迁遵循一套通常表现良好的选择定则，这些定则由角动量代数支配。除非另有说明，本节只考虑电偶极（E1）跃迁。高阶跃迁（例如 M1、E2 等）要弱得多，通常与分子激光冷却无关。

在分子中产生闭合循环跃迁的一般公式最早由 Stuhl 等人（2008）提出，其依据是转动和宇称选择定则（$\Delta J = 0,\ \pm 1;\quad \Delta p = \pm 1;$ $J = 0 \to J' = 0$ 禁戒）。关键发现是，传统的“类型 I” $J \to J+1$ 跃迁无法实现转动闭合（因为基态中必然存在具有 $J+2$ 的转动能级），而驱动“类型 II” $J = 1 \to J' = 0$ 跃迁（或所选分子中与之最接近的类似跃迁）则会形成闭合跃迁——

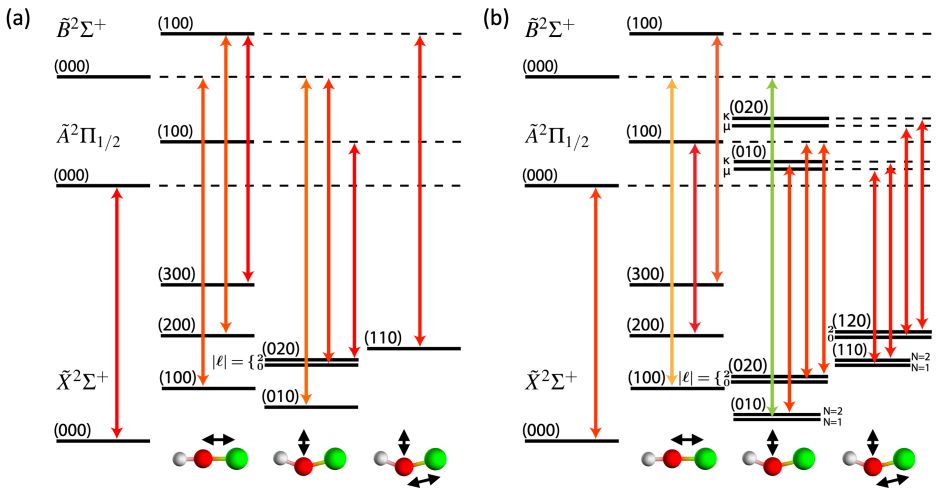


图11：（a）Lasner 等人（2022）提出的用于激光冷却和囚禁 SrOH 的光学循环方案，转载自原文。（b）用于制备 CaOH 磁光阱的光学循环方案。

跃迁。选择这种跃迁的一个后果是，基态数多于激发态数，$m_J > m'_J$，这意味着无论选择何种激光偏振，都会存在暗态。可以通过磁场或偏振调制使这些暗态重新混合（Berkeland 和 Boshier（2002年））。

所有已实现直接激光冷却的多原子分子（以及大多数拟用于激光冷却的多原子分子）都具有单个价电子，因此具有自旋双重态基态（$S = 1/2$）。在这种情况下，转动角动量 N 与电子自旋耦合，形成总角动量量子数 J，其取值为半整数。[4] 在这类系统中，电偶极选择定则 $\Delta J = 0,\ \pm 1$ 和 $J = 0 \nrightarrow J' = 0$始终适用，同时还要求态的宇称发生变化，$\Delta p = \pm 1$。在这种情况下，用于实现转动闭合的激发态不再是 $J' = 0$，而是 $J' = 1/2$。

除了关于 J 和宇称的通用选择定则外，针对特定分子几何构型和角动量耦合情况，还存在其他选择定则。这些定则总结于表 1 中。选择定则按

[4]这里我们忽略多原子分子中通常无法分辨的超精细自由度，不过下文讨论的选择定则很容易推广到包含超精细结构的情形。

几何构型	跃迁轴	基组*	选择定则*
线性	$\parallel$	b $\rightarrow$b	$\Delta\Lambda = 0;\ \Delta\ell = 0;\ \Delta N = 0,\ \pm 1$
线性	$\perp$	b $\rightarrow$a	$\Delta\Lambda = \pm 1;\ \Delta\ell = 0$
STM	$\parallel$	b $\rightarrow$ b	$\Delta K = 0;\ \Delta N = 0, \pm 1$
STM	$\perp$	b $\rightarrow$ a	$\Delta K_R = 0;\ \Delta K = \pm 1$
ATM	a 型	b $\rightarrow$ b	$\Delta K_a = 0;\ \Delta K_c = \pm 1;\ \Delta N = 0,\ \pm 1^{**}$
ATM	b 型	b $\rightarrow$ b	$\Delta K_a = \pm 1;\ \Delta K_c = \pm 1;\ \Delta N = 0,\ \pm 1^{**}$
ATM	c 型	b $\rightarrow$ b	$\Delta K_a = \pm 1;\ \Delta K_c = 0;\ \Delta N = 0,\ \pm 1^{**}$

表 1：本综述所讨论的主要选择定则汇总。所有跃迁除遵循所列选择定则外，还必须遵循 $\Delta J = 0, \pm 1$ 和 $\Delta p = \pm 1$ 。另请注意，至少有一个角动量量子数必须发生变化，因此带有$\Delta K = \Delta N = \Delta J = 0$ （或类似形式）的跃迁是禁戒的。

*请注意，此处所述的选择定则仅适用于态能够由所列基组精确描述的情况；在许多实际情形中，选择定则只是近似成立。

**$\Delta N = 2$ 在电子角动量未被完全淬灭的原子磁阱中，跃迁可能是允许的。

分子几何结构，以及跃迁偶极矩所诱导的方向。对于具有圆柱对称性的分子，跃迁可以是平行（$\parallel$）或垂直（$\perp$）的，也就是说，跃迁偶极矩分别沿分子主轴或垂直于分子主轴的方向诱导。对于不对称陀螺分子，跃迁可以沿三个分子轴中的任意一个方向诱导，详见下文。最后，适用的选择定则取决于参与跃迁的各电子态内角动量的耦合方式。通常，在电子角动量为零的非简并态中，适用 Hund (b) 情形，其中 N 和 J 均为好量子数。然而，具有电子角动量 $\Lambda \neq 0$ 的简并态通常用洪特情形（a）描述，此时电子自旋与分子轴强烈耦合，且 N 不再是好量子数。

转动跃迁强度由式 17 中的 H¨onl-London 因子$S_J^{J'}$ 描述。它们可以通过角动量代数，计算偶极算符的矩阵元得到（例如参见 Hirota（1985年）），也可以查阅表格。

线性分子。 对于 CaOH、SrOH 和 YbOH 等 $^2\Sigma^+$线性多原子分子的非简并振动态（$\ell = 0$），通过驱动 $^PQ_{21}$（$J = 1/2$）和 P_1（$J = 3/2$），可以形成闭合的光学循环跃迁

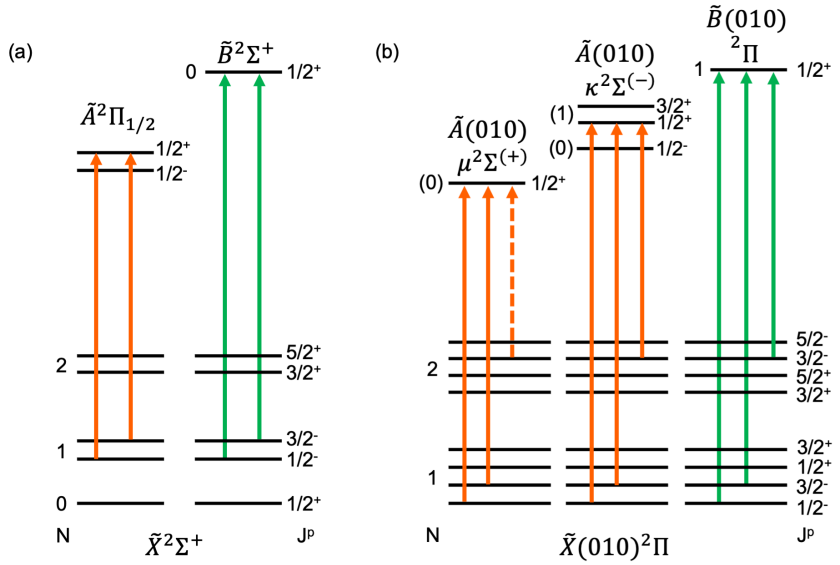


图12：碱土金属一氢氧化物（例如 CaOH）中用于激光冷却的闭合循环跃迁，涉及 $\widetilde{X}^2\Sigma^+ \to \widetilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\widetilde{X}^2\Sigma^+ \to \widetilde{B}^2\Sigma^+$ 电子跃迁。（a）对于基态的非简并（$\ell = 0$）振动态，需要两个激光频率来寻址 $J = 1/2^-$ 和 $J = 3/2^-$ 转动态的 $N = 1$ 转动态。（b）对于再泵浦 $X(010)$弯曲振动模式（其振动角动量为$|\ell| = 1$），需要增加一种激光颜色来寻址 $N = 2$，$J = 3/2^-$ 态，无论选择哪种激发态。虚线表示仅当激发态不遵循情况（b）极限时才允许的跃迁，也就是说，此时 N 不是好量子数。

~跃迁同时作用于 $X\,^2\Sigma^+(N =\sim 1^-)$基态的两个自旋-转动分量，并将它们激发至 $A\,^2\Pi_{1/2}(J' = 1/2^+)$态或 $B\,^2\Sigma^+(N' =0,\ J' = 1/2^+)$态（图 12a）。在这一方案中实现转动闭合的关键，不在于特定的电子态，而在于该电子态具有一个分辨良好的 $J' = 1/2^+$ 能级。在这种情况下，根据 E1 选择定则 $\Delta J = 0,\ \pm1$ 和 $\Delta p = \pm1$，可以确保该跃迁是闭合的。

超精细结构的存在可能会使这些选择定则失效，因为激发态的($J' = 1/2,\ F = 1^+$)能级原则上可能衰变至基态的($N = 3,\ J = 5/2,\ F = 2^-$)能级。然而，这要求超精细相互作用混合 $N = 1$态和 $N = 3$ 态。对于 CaOH，混合分数约为$\sim c^2/(10B)^2 \sim 10^{-10}$，其中 c 为偶极超精细常数，B 为转动常数。对于 CaOH 以及结构相似的碱土金属一氢氧化物，这种衰变机制可以忽略不计；但对于超精细结构较大的物种，例如光学循环中心具有核自旋的物种（参见 Pilgram等（2021））， 它可能具有一定影响。

在简并振动态（$\ell \neq 0$）中，基态中出现宇称双重态（图 12b），使转动闭合变得复杂。在这种情况下，激发态 $J' = 1/2^+$ 不仅可以像之前那样衰变到 $N = 1^-$，还可以衰变到 $N = 2,\ J = 3/2^-$ 子能级。迄今已实现激光冷却的线性多原子分子中，最重要的情况~是 $\ell = 1$ 和 $\ell = 2$。例如，在 CaOH、YbOH 和 SrOH 中，$X(01^10)$~和 $X(02^20)$ 态通常需要在 10^{-4} 能级或更高能级进行再泵浦（Zhang 等人（2021年）；Lasner 等人（2022年））。如图 12 所示，$\ell = 1$态需要同时使用一台 $N = 1^-$ 和一台 $N = 2^-$ 再泵浦激光。与 $N = 1$中 $J = 1/2$ 态和 $J = 3/2$ 态之间的自旋-转动分裂不同，后者的间隔通常为 $\sim 10 - 100$ 兆赫兹，可通过射频调制（例如声光调制器或电光调制器）进行寻址；在碱土金属一氢氧化物中，$\ell = 1$弯曲振动模中的 $N = 1$ 和 $N = 2$ 再泵浦激光之间相隔数十吉赫，这意味着需要使用两台独立的激光器或高频电光调制器来跨越这一频差。与此同时，$\ell = 2$ 态只需一台再泵浦激光，用于寻址 $N = 2,\ J = 3/2^-$ 态。

对于 $\ell \neq 0$ 弯曲振动模，用于再泵浦的激发态也值得仔细考量。主要问题在于，许多候选态最适合用 Hund (b) 情形基底来描述，这意味着 N' 和 J' 都是好量子数。因此，虽然 $N = 1^-$基态能级总是可以通过激发态 $J' = 1/2^+$

态进行再泵浦，但在某些情况下，由于近似的 $\Delta N = 0$选择定则 ± 1 ，对 $N = 2^-$ 进行再泵浦是禁戒的。例如，在 Vilas 等（2022）用于 CaOH 的激光冷却方案中， $X(01^10)(N = 1^-)$ 通过$\sim B\,^2\Sigma^+(000)(N' = 0,\ J' = 1/2^+)$ 态进行再泵浦，但由于 ΔN 选择定则， $N = 2^-$ 无法通过该态再泵浦。相反， $N = 2,\ J = 3/2^+$ 态通过$\widetilde{A}(010)$ 电子流形进行再泵浦，该流形有两个分量： $\mu^2\Sigma^{(+)}$ 和 $\kappa^2\Sigma^{(-)}$（图 12b；Li 和 Coxon（1995）对该态进行了详细描述）。这些态处于情形 (a) 和情形 (b) 之间，因此 ΔN 选择定则的约束较弱；然而， $\kappa^2\Sigma^{(-)}$ 是进行 $N = 2^-$再泵浦的最佳候选态，因为其 $J' = 1/2^+$态主要具有 $N' = 1$特征，而 $\mu^2\Sigma^{(+)}(J' = 1/2^+)$ 态则主要具有 $N' = 0$特征。在 CaOH 中， $\mu^2\Sigma^{(+)}(J' = 1/2^+)$ 态到 $N = 2^-$的跃迁强度仅为 $\sim 7\%$，而 $\kappa^2\Sigma^{(-)}(J' = 1/2^+)$ 态则以大致相等的比例连接到 $N = 1^-$ 和 $N = 2^-$ 这两种 $\ell = 1$ 弯曲振动模。

实际上，通常需要利用不满足 $\Delta\ell = 0$ 选择定则的跃迁来再泵浦简并弯曲振动模（见第 2.4.5 节）。在这种情况下，由于转动跃迁强度可能受到振电微扰的影响，因此难以计算。必须针对每种分子分别考虑这些影响。对于 CaOH 中的 $\ell = 1$弯曲振动模，经验表明，在 $\sim \sim X^2\Sigma^+(010)(N = 1^-) \rightarrow B^2\Sigma^+(000)(N' = 0,\ J' = 1/2^+)$跃迁上进行再泵浦，强度足够大（Baum 等（2020、2021）；Vilas 等（2022））。然而，在 CaOH 中， $N = 2^-$ 态是通过 $\Delta\ell = 0$ 跃迁进行再泵浦的（Vilas 等（2022））。

对称陀螺分子。 $^2A_1$对称陀螺分子（STMs）（例如 $CaOCH_3$ 或 $YbOCH_3$）的转动循环跃迁如图 13 所示。除了上文讨论的 J 和宇称选择定则外，STMs 还具有 K 选择定则。

对于两个非简并电子态之间的平行跃迁（例如$\sim \sim X\,^2A_1 \rightarrow B\,^2A_1$），选择定则 $\Delta K = 0$ 成立。将分子划分为若干“K 堆栈”很有用，在光学循环过程中，每个堆栈都与其他堆栈隔离良好。因此，可以在 $K = 0$ 堆栈中构建一种典型的 $N = 1^- \rightarrow N' = 0^+$ 循环跃迁；而在 $K = 1$ 堆栈中进行循环则需要额外的 $N = 2$ 再泵浦激光，如图 13b 所示。

对于非简并态与简并态之间的垂直跃迁（例如 $X\,^2A_1 \rightarrow A\,^2E$），光子会沿分子轴增加一个单位的电子

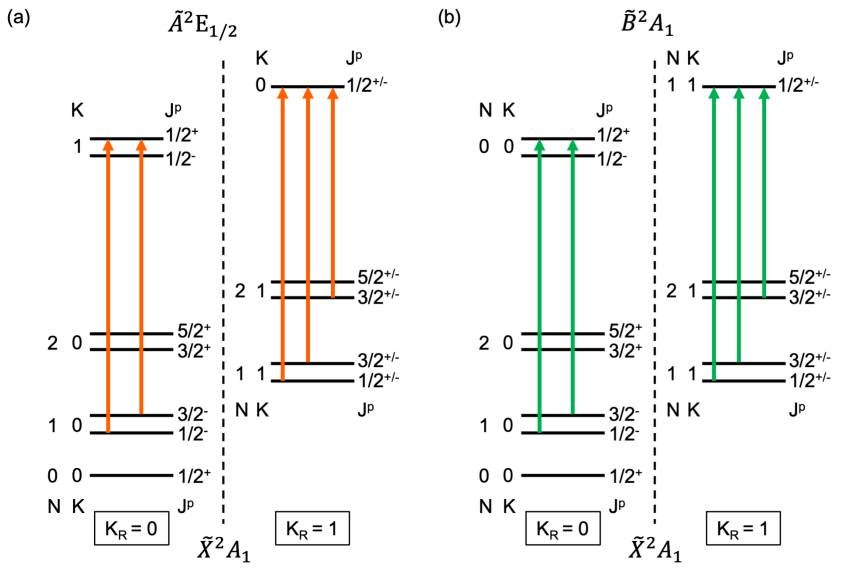


图 13：结构与 $CaOCH_3$ 类似的对称陀螺分子，在 (a) $\tilde{X}^2A_1 \rightarrow \tilde{A}^2E$ 和 (b) $\tilde{X}^2A_1 \rightarrow \tilde{B}^2A_1$ 电子跃迁上的转动闭合循环跃迁。在 $K_R = 0$ 组和 $K_R = 1$ 组中均存在循环跃迁，但在后一种情况下需要使用 $N = 2$ 转动再泵浦激光。

角动量（Λ），而分子的刚体转动（即 K_R，R 在分子轴上的投影）保持不变。因此 $\Delta K = \Delta K_R + \Delta\Lambda = \pm 1$，但 $\Delta K_R = 0$。[5] 在这种情况下，我们可以改为将结构划分为彼此独立的“K_R 组”，注意到在非简并基态中 $K = K_R$。在 $K_R = 0$ 组中可以找到闭合的 $N = 1^- \rightarrow J' = 1/2^+$循环跃迁，而在$K_R = 1$ 组中进行循环则需要 $N = 2$ 再泵浦激光，因为每个转动能级都包含宇称双重态（图 13a）。请注意，简并激发态通常可以用洪特情形 (a) 基组很好地描述，因此 N' 不是一个好量子数。更多关于转动选择定则的细节，请参见 Herzberg（1966年）；Brown（1971年）；Cerny 等人（1993年）；Brazier 和 Bernath（1989年）

[5]注意，对称陀螺分子中的电子角动量会被淬灭，因此 Λ不一定是整数。相反，绕对称轴的轨道角动量用 ζ_e表示，而它和 K_R 都只是近似量子数。尽管如此，上文基于 K_R 组讨论的选择定则预计普遍成立，不过 K_R 记号仅适用于$\zeta_e \approx 1$ 的分子，可视为一种简便写法（参见 Brazier 和 Bernath（1989年））。

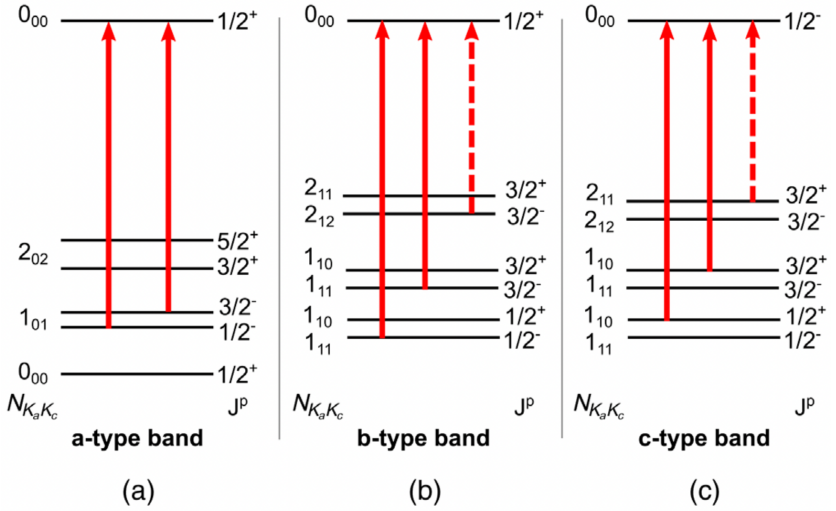


图 14：如正文所述，不对称陀螺分子中 a、b 和 c 型振动带的转动闭合循环跃迁。虚线表示在电子角动量未淬灭的非对称陀螺分子中允许的跃迁；对于接近对称陀螺极限的分子几何构型，预计情况正是如此。转载自 Augenbraun 等人（2020a）。

以及对称陀螺分子中的 K_R 组。

上述选择定则已在 $CaOCH_3$ （Mitra 等（2020））的实验中得到检验，其中 $\sim$120 个光子在 $K_R = 0$ 组中散射，$\sim$30 个光子在 $K_R = 1$ 组中散射。目前尚无实验数据表明 K_R 选择定则是否适用于更多光子数。

不对称陀螺分子。对于不对称陀螺分子（ATMs），需要考虑三种电子跃迁，分别对应沿分子的 a、b 或 c 主轴方向的诱导偶极矩。这与线性分子或对称陀螺分子（STMs）中的平行跃迁和垂直跃迁类似：对于长形（扁形）分子，平行跃迁对应于 a （c）轴跃迁，而另外两条轴则对应垂直跃迁。每种跃迁轴都有各自的选择定则，如表 1 所示；图 14 展示了每种跃迁类型对应的闭合循环跃迁。跃迁偶极矩 μ 通常会在每条主轴上都有投影，因此会兼具部分选择定则（Augenbraun 等人（2020a））。因此，最好选择跃迁偶极矩与分子轴对齐良好的分子，

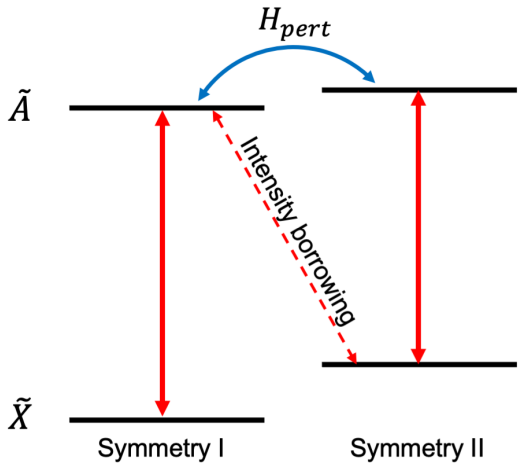


图 15：示意图说明电子激发态之间的微扰如何产生“强度借用”效应，诱导名义上禁戒的跃迁（或增强原本预计极弱的跃迁强度）。

以限制需要再泵浦的转动态数量。

2.5. 微扰

到目前为止，我们一直用具有确定量子数的基组来描述多原子分子的能量本征态。这些量子数进而决定了严格的选择定则，支配振动和转动分支。然而，在真实分子中，存在一些机制能够以微扰方式耦合这些基底态，例如通过电子角动量与振动角动量的混合。其结果是一种称为“强度借用”的效应：由于分子的能量本征态中少量混入了具有不同量子数和／或对称性的基底态，名义上禁戒的跃迁便变得允许。图 15 对这一效应作了示意说明。尽管这些效应通常很小（$\sim 10^{-3}$ 级或更低），但在形成能够散射数千个光子的循环跃迁时，或者当电子激发态的某些振电子能级之间的能隙“偶然”很小时，它们可能变得至关重要。

微扰可以有多种形式，通常必须针对每种分子分别考量。下面我们将讨论目前正在进行激光冷却或已被提出用于激光冷却的分子所涉及的一些已知效应。

Renner-Teller（RT）效应描述了电子角动量 Λ 与振动角动量 ℓ 之间的振动-电子混合，发生在

具有简并振动模式的线性多原子分子中。具体而言，在保持总无自旋角动量投影 $K = \Lambda + \ell$ 不变的情况下，它允许 Λ 和 ℓ 发生变化。这一效应的物理起源在于，弯曲振动会降低分子的圆柱对称性，因此可能打破具有 $\Lambda > 0$ 的状态中面内和面外电子轨道的简并度。有关这种相互作用的详细描述，请参阅 Hirota（1985年）。

Renner-Teller效应会导致线性多原子分子发生违反 $\Delta\ell = 0$ 选择定则的振动分支；此前，研究者已对 CaOH、SrOH、BaOH 和 YbOH 进行了详细研究（Baum 等人（2021）；Zhang 等人（2021）；Lasner 等人（2022）；Kinsey-Nielsen 等人（1986））。这些分子中存在两种重要的伦纳-泰勒效应诱导的分支。第一种是由一阶伦纳-泰勒耦合促成的 $\Delta\ell = \pm 1$ 分支，它按照选择定则 $\Delta\Lambda = -\Delta\ell = \pm 1$混合态。这使碱土金属单氢氧化物中 $A^2\Pi$(000)态与 $B^2\Sigma^+(01^10)$态之间能够发生直接的~~振电子耦合，从而允许 A(000)通过从 $B(01^10)$态借用强度，直接衰变至 $\ell = 1$ ~~基态（例如 $X(01^10)$）。~~同样， B(000)可以通过与 $A(01^10)$ 发生伦纳-泰勒耦合而衰变至 $X(01^10)$。在碱土金属单氢氧化物中，这种耦合通常贡献处于 $\sim 10^{-3}$ 至 10^{-4} 范围内（Baum 等人（2021）；Zhang 等人（2021）；Lasner 等人~~（2022））。此外，还有一种较小的效应，它通过一阶伦纳-泰勒耦合和自旋-轨道耦合的共同作用，直接混合 A(000)态与 $A(01^10)$态，但此处不再进一步讨论。更多详情请参阅 Baum 等人（2021）和 Zhang 等人（2021）。

RT 混合的第二种效应是由二阶 RT 耦合引起的 $\Delta\ell = \pm 2$ 分支，该耦合按照选择定则 $\Delta\Lambda =$~ ~$-\Delta\ell = \pm 2$ 混合态。这一项直接耦合 $A^2\Pi$(000) 与 $A^2\Pi(02^20)$，因为它可以~混合 $|\Lambda = 1,\ \ell = 0\rangle$ 和 $|\Lambda = -1,\ \ell = 2\rangle$ 分量与 A 态。碱土金属单氢氧化物中观察到的衰变至 $X(02^20)$ 和 $X(12^20)$，均归因于这一机制（Baum 等人（2021）；Zhang 等人（2021）；Lasner 等人（2022）；Vilas 等（2022））。

在非线性对称陀螺分子中，也可能发生一种类似的相互作用，称为（伪）Jahn-Teller（JT）效应。Barckholtz和Miller（1998年）对Jahn-Teller物理学进行了详细综述。对于$CaOCH_3$ 或$YbOCH_3$, 这类可激光冷却的多原子分子，我们可以将非线性分子的 ^2E 态中的（伪）JT效应，视为与 $^2\Pi$ 线性分子中的RT效应类似。这种效应会导致 ^2E 态与 $^2A_1$ 电子态发生混合，从而改变振动

结构，并改变与该态自发辐射相关的振电发射强度。在$CaOCH_3$ 或 $YbOCH_3$, 这类分子中，第一电子激发态（$\tilde{A}\,^2E$）会受到与 $\tilde{B}\,^2A_1$ 能级混合的影响。尤其是由于二阶自旋-轨道—振电子耦合，这种相互作用会显著增强向振动弯曲模的跃迁强度；在玻恩-奥本海默近似下，这些跃迁原本因对称性而被禁止。实验上，在$CaOCH_3$ （Augenbraun（2020））和 $YbOCH_3$ （Augenbraun等（2021b））中均观测到了这些跃迁。在这两种情况下，研究人员均以Paul等（2019）提供的JT参数的量子化学预测为依据，成功模拟了向振动弯曲模跃迁的强度。在两种情况下，名义上因对称性而被禁止的跃迁，都显著强于向同一振动模式中对称性允许的能级的跃迁，直接表明振电子耦合在这一过程中发挥了作用。

这些观察结果表明，在选择可激光冷却的非线性分子时，有两点重要考量。首先，在决定是否可以依据简单估算的 Franck–Condon因子来筛选适合未来实验的分子时，必须考虑超出玻恩–奥本海默近似的效应。其次，实验测量振动分支比对于发现那些违背分子对称性预期的弱衰变至关重要。有关此类测量的详情，请参见第2.4.3节。

3. 实验技术

3.1. 低温缓冲气体束

几乎所有激光冷却分子的应用都受益于较长的相互作用时间，这可以通过阱（原则上可实现任意长的囚禁时间）或传播较长距离的分子束（数十厘米至数米，可实现 $\sim$1–100 毫秒的探测时间）来实现。在这两种情况下，充足的初始慢分子通量都至关重要。为了囚禁分子，必须以某种方式消除其生成时的运动；这一过程的难度通常随初始动量或动能增大而增加。而对于固定的束线，相互作用时间与束流速度成反比。

实用分子源的另一项要求是较低的转动温度。对于 CaF 和 SrOH 这类小分子，在 $\sim$1 K 的温度下，转动激发态会获得显著的热布居，

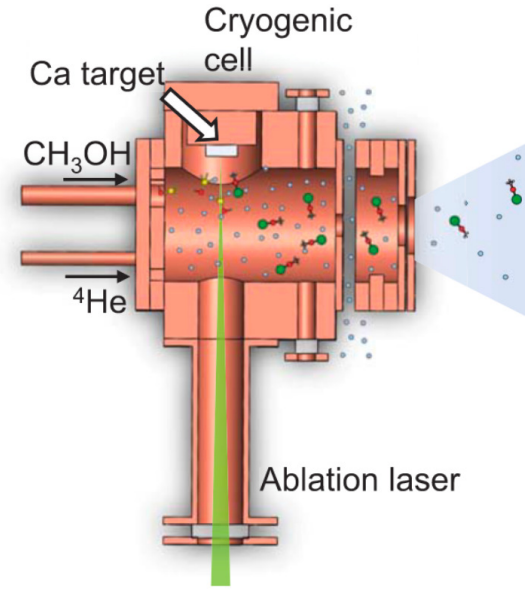


图 16：一种典型的低温缓冲气体池，改编自 Mitra 等（2020）。热反应物 CH_3OH（甲醇）气体经由一根毛细管导入，冷 ^4He 缓冲气体则经由第二根毛细管导入。脉冲 Nd:YAG 激光器烧蚀一块金属钙“靶材”，使其与甲醇反应，在第一级池中生成 $CaOCH_3$。第一级池下游端的额外窗口可用于通过光吸收测量监测分子的生成。氦使分子热化，并将其裹挟着带出池前端的一个孔。与第一级池保持一定间距的第二级池可降低缓冲气体密度，从而减小分子束的前向速度。缓冲气体和分子经由第二级池的前端抽出。

而在室温下，任何单一量子态的布居与低温极限相比都会低几个数量级。对于较大的不对称陀螺分子，这个问题会呈指数级加剧，因为它们具有多个转动模式，且转动常数较小（这是由于其转动惯量较大）。

密闭池中的缓冲气体冷却技术由原子氢研究群体于20世纪70年代末至80年代初发展起来。分子方面的早期实例包括 De Lucia 研究组开展的研究：他们在 ~ 4 K 氦缓冲气体中研究一氧化碳分子（以及后来研究多原子分子），见 Messer 和 De Lucia（1984）；Willey 等（1988）；Mengel 和 De Lucia（2000）。Doyle 研究组率先采用缓冲气体冷却，将原子和分子装载入（超导）磁阱中，见 Doyle 等（1995）；Wein-

stein 等人（1998）；Campbell 等人（2007）；Doret 等人（2009）。首个由缓冲气体池产生的分子束源由 Doyle 研究组与 David DeMille 教授合作开发，详见 Maxwell 等人（2005b）。Patterson 和 Doyle（2007）创造了流体动力学低温缓冲气体束（CBGBs），随后 Doyle 研究组、DeMille 研究组以及 Hinds/Tarbutt 研究组均对其进行了发展。Hutzler 等人（2012）和 Barry 等人（2011）的综述讨论了这类束源的关键特征，包括较低的前向速度和流体动力学增强效应；这些特征使其产生的束流亮度比此前实现的结果高出数个数量级。

CBGB 的一项主要优势（除了低速度和高通量之外）是，它使实验能够将分子的制备（发生在光学通达性较差的低温区域）与分子的操控（通常发生在室温超高真空区域）分开。CBGB 是一项关键的技术进展，使分子的直接激光冷却成为可能，因为超音速束的速度极高，难以将分子减速至可俘获速度。

CBGB 源通常由四个嵌套区域组成。最内侧的区域是“缓冲气体池”，通常由高纯铜制成，并冷却至 $\sim 1-4\,\mathrm{K}$。图 16 展示了一个典型例子。稳定的试剂分子（甲醇）通过热毛细管引入池中，而金属钙则由脉冲 Nd:YAG 激光器烧蚀（通常为 $\sim 10-40\,\mathrm{mJ}$/脉冲）。烧蚀原子与甲醇气体反应，生成 $CaOCH_3$。与此同时，氦缓冲气体流经第二根毛细管，在进入池中之前预先冷却。池内的氦与池的冷壁热化，分子与氦原子之间的碰撞则使分子冷却。氦气流将分子裹挟着从池前端的一个孔中带出（直径通常为 ~ 3-7 mm）。随后，氦和分子流入一个密度较低的“第二级池”；该池与缓冲气体池的第一级之间留有一小段间隙，以便缓冲气体逸出。这会降低第二级池中的缓冲气体密度，并降低分子的前向速度，但代价是分子提取量有所减少（通常约为一个数量级因子）。随后，分子从第二个池中逸出，其前向速度处于 $\sim 40-200$ m/s 范围内，具体取决于分子质量、池温度和缓冲气体流速。

根据实验需求和所关注的分子种类，缓冲气体池有多种不同的配置。要产生氨或甲醛等稳定分子的低温束流，无需进行烧蚀（Buuren 等人（2009））。另一方面，即使是复杂的自由基分子

也可以直接通过烧蚀稳定组分的压制粉末颗粒（或“靶材”）来制备，无需试剂气体。例如，SrH_2 与萘酚粉末的混合物可产生SrO-萘基自由基（Mitra 等（2022））。得益于分子制备方法的多样性，CBGB中可以制备种类繁多的多原子分子，包括自由基类（Augenbraun 等人（2020b）；Baum 等人（2020）；Mitra 等（2020）；Zhu 等人（2022）；Mitra 等（2022））和非自由基类（Maxwell 等人（2005a）；Buuren 等人（2009）；Herschbach（2009）；Sawyer 等人（2011）；Eibenberger 等人（2017）；Spaun 等人（2016）；Satterthwaite 等人（2019）；Patterson 和 Doyle（2013）；Piskorski（2014））。尺寸最大的分子之一是尼罗红（$C_{20}H_{18}N_2O_2$）；在未形成氦分子团簇的情况下，研究人员已在低温缓冲气体池中制备并对其进行了光谱学研究（Piskorski 等人（2014））。

氦和氖都常用于冷缓冲气体束，其中氖需要将池温度维持在约 16 K 以上，以保持合适的蒸气压。根据分子通量和初始束流速度的要求，可以省略第二级池。通过用氦-3冷却器将第二级冷却至约 1 K 或更低的温度，可以获得最低的前向速度（Augenbraun等（2021a））。在该研究中，烧蚀和气体流量产生的热负荷达到数十至数百毫瓦，因此无法使用氦-3制冷机冷却第一级池。尽管如此，仅冷却第二级池，Augenbraun（2020）、Augenbraun等（2021a）和Sawaoka 等（2022）仍观测到了镱（钙）束，其峰值前向速度分别低至约 20 m/s（40 m/s）。

缓冲气体池周围设有冷箱，通常由高纯度铜制成，并由脉管制冷机维持在 ~ 4 K，作为低温泵使用。使用氦缓冲气体时，炭吸附剂会热锚定在 4 K 冷箱上，以获得足够的氦低温泵送速率；对于氖等其他缓冲气体，则可直接利用维持在 4 K 的铜表面高效低温泵送。

低温泵送箱置于另一个箱体内，该箱体通常由铝或铜制成，并由脉管制冷机的第一级维持在 ~ 50 K。这个箱体可屏蔽低温泵送箱和缓冲气体池，使其免受室温黑体辐射的影响。辐射屏蔽罩置于真空度达到 $\sim 10^{-7}$ Torr 或更高的真空腔室内。

我们在表2中总结了典型条件下的几个重要分子束参数。寻求俘获分子的实验通常

参数	典型范围
前向速度	$40-200$ m/s
立体角半高全宽	$0.2-1$ sr
转动温度	$1-4$ K
亮度	10^8-10^{11}sr^{-1} 脉冲$^{-1}$
消融重复频率	$1-50$ Hz
消融能量	$10-40$ 毫焦
缓冲气体流速	$2-40$ 标准立方厘米/分钟

表 2：分子冷缓冲气体束的典型运行参数和性能参数。

在较低范围的缓冲气体流速、烧蚀能量和烧蚀重复频率下运行，以牺牲束流亮度和实验占空比为代价，实现较低的温度和向前传播的分子束速度。

3.2. 光学循环

激光冷却的关键在于光学循环近似闭合，从而近似构成一个理想二能级系统，如图 17 所示。处于基态的分子吸收能量为 $\hbar\omega$ 的光子，跃迁到更高的量子能级，并获得动量反冲 $p_{\mathrm{recoil}} = \hbar k$。随后，该分子态自发衰变，理想情况下回到基态，同时向随机方向发射一个光子。利用光学循环，可以通过多普勒冷却或偏振梯度冷却、 Λ 增强的灰色糖浆冷却等各种冷却方案来控制分子的外部运动。在真实分子中，一个光学循环由许多“基态”构成（这些态通常处于基电子态，但在振动或转动态上被激发），以及许多激发态构成（这些态在电子、振动和/或转动方面处于激发状态）。因此，任意选定的一对基态和激发态都无法形成闭合的光学循环。

然而，通过仔细选择一组基态和激发态（能级流形），可以形成近似封闭的光学循环。例如，在 CaOH 和 SrOH 等分子中，宇称和角动量选择定则确保电子激发态中最低能级的激发 $J^P = 1/2^+$ 态 $\tilde{A}\,^2\Pi_{1/2}$ 只能 衰变到基电子态中的 $N^P = 1^-$ 转动能级流形。每个 $J^P = 1/2^+$ 态包含四个

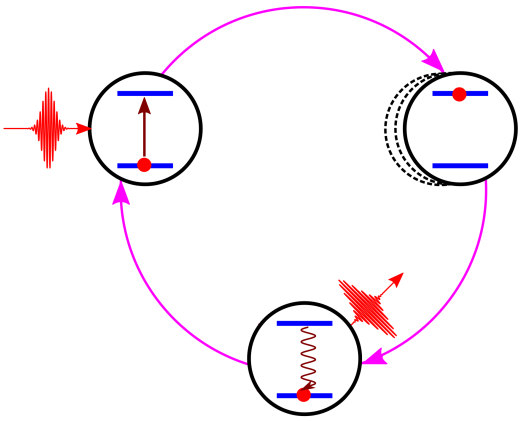


图17：理想二能级系统的光学循环，转载自 Augenbraun 等人（2020a）。以下三个现象会重复数万次：（1）吸收一个光子，使分子从基态跃迁至激发态，并赋予分子动量反冲；（2）随后，光子沿随机方向自发发射；（3）分子返回基态。

光学上无法分辨的超精细能级，而每个 $N^P = 1^-$ 能级流形包含一个 $J = 1/2$ 能级流形和一个 $J = 3/2$ 能级流形，二者之间由 ~10–100 兆赫兹的自旋-转动劈裂分开，这一频率范围很容易通过光学频率调制技术覆盖。这些 $J = 1/2$和 $J = 3/2$能级流形分别包含 4 个和 8 个超精细态。这个近似封闭的分子循环跃迁包含 12 个基态和 4 个激发态。实现多原子分子的转动和振动封闭的光学循环（并最终实现激光冷却）的方案，最早由 Kozyryev 等人（2015年、2016b）以 SrOH 为例进行了讨论。

对于光学循环或激光冷却的任何实际应用，都必须加入再泵浦激光，以同时激发基电子态流形中的振动激发态，因为当分子从电子激发态衰变时，振动量子数不受任何选择定则限制。所需的振动再泵浦激光数量取决于振动分支比（VBRs）以及所选的光学循环方案，见第 2.4.5 节。特定应用所需的确切光学循环方案取决于分子结构的细节。例如，Mitra 等（2020）展示了用于激光冷却对称陀螺分子 $CaOCH_3$，（具有C_{3v} 对称性）的光学循环。类似地，

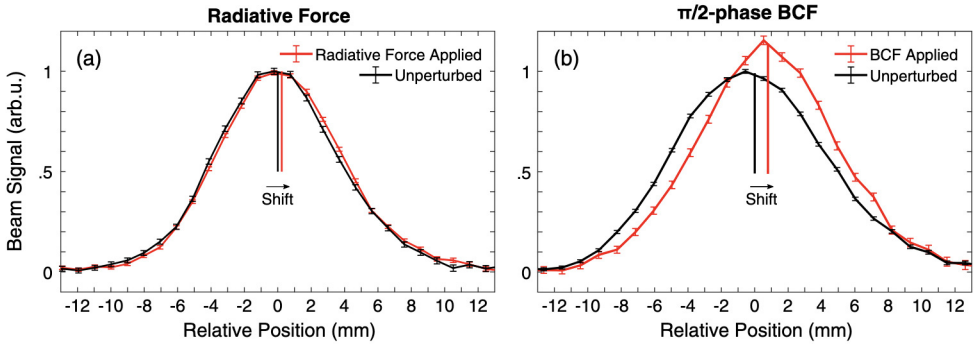


图 18：SrOH 中通过辐射压力（左）和双色力（右）实现的分子束偏转对比，改编自 Kozyryev 等人（2018年）。在这些条件下，双色力大 3.7 倍，这一点可从分子束位置的偏移看出。

Augenbraun 等人（2020a）展示了实现光学循环所需的、针对不对称陀螺旋转结构的光学循环概览。

3.3. 光学力

分子受到的辐射力由动量反冲p_{recoil}和散射率 γ决定，即 $F_{\mathrm{recoil}} = p_{\mathrm{recoil}}\gamma$。因此，要获得较大的光学力，重要的是谨慎选择光学循环跃迁，并使所有激光功率达到饱和，以最大化散射率。首次在多原子分子上实现辐射压力的实验使用了 SrOH，配备一个振动再泵浦激光；分子沿垂直于分子束传播轴的单一方向散射~100 个光子。在该实验中，Kozyryev 等人（2016b）观察到分子束发生了 0.2° 的偏转。这项工作初步证明了多原子分子能够受到显著的光学力，因此在实用的实验装置中，多原子分子的直接激光冷却应该是可行的。若将光学循环扩展至 $\sim 10^4$ 次光子散射事件，就能通过辐射压力使分子束减速，并将其捕获到磁光阱中。

辐射压力的大小由激发态的自发衰变率 Γ 决定。对于饱和的两能级系统，该力为 $F_{\mathrm{recoil}} = \hbar k\Gamma/2$。利用相干过程，有时结合磁场或电场相互作用，可以施加更大的光学力，使每个散射光子能够转移多个单位的动量 p_{recoil}

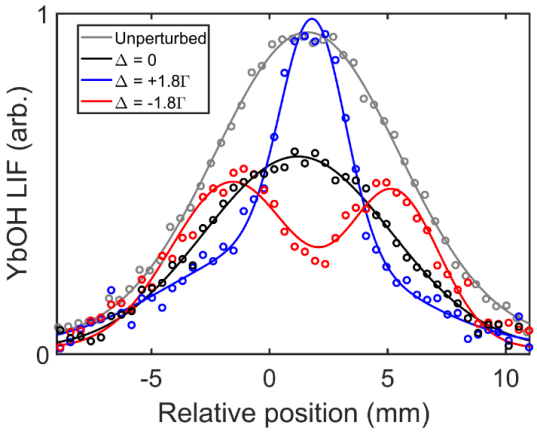


图 19：存在西西弗斯加热（$\Delta = -1.8\Gamma$）和冷却（$\Delta = +1.8\Gamma$）时，YbOH 分子束沿横向的空间分布。在冷却构型中，与未受扰动的光束相比，轴上通量有所增加。加热构型中的双叶结构源于西西弗斯加热与常规多普勒冷却之间的平衡效应。转载自 Augenbraun 等人（2020b）。

。利用双色力，研究人员在 SrOH 上展示了这种方法：两束锁相激光束（频率不同）横向穿过分子束，并经回射后沿原路返回。由于存在两个激光频率，会形成拍频；通过调节分子束与回射镜之间的距离，可以控制反向传播拍频的相对相位。由此产生的光场会引发交替循环：受激吸收一个沿某一方向传播的光子，随后受激发射一个沿相反方向传播的光子。对于频率分量之间固定的失谐 δ，最大作用力由 $F_{\mathrm{BCF}} = \hbar k\delta/\pi$ 决定；在较大的 δ 下，该力可以远超 F_{recoil}。Kozyryev 等人（2018）利用 SrOH 展示了双色力偏转。计算表明，在由两个耦合的两能级子系统构成的四能级系统中，采用四个激光频率并配置为双色力，也应能产生较大的光学黏团力；Wenz 等人（2020）对此进行了模拟。

3.4. 横向冷却

对于固定数量的散射光子，向多原子分子施加力的一种更高效方法是西西弗斯冷却。具体而言，磁辅助横向一维西西弗斯冷却已经得到实现

用于 SrOH、YbOH 和 $CaOCH_3$ （Kozyryev 等人（2017年）；Augenbraun 等人（2020b）；Mitra 等（2020））。在所有情况下，实验装置都与图 10 所示的装置非常相似，不同之处在于，相互作用区中的激光器与其反射光束部分重叠，从而形成驻波。亮态分子态（即由激光驱动的分子态）在驻波的波腹处发生交流斯塔克位移，而在激光强度消失的波节处则不发生位移。当处于亮态的分子沿着与分子束主要传播方向正交的方向穿过驻波时，其动能会增加或减少，这取决于激光失谐分别是红失谐还是蓝失谐。因此，要对分子束进行横向冷却，应使用蓝失谐光。分子在较高激光强度下更容易被光泵浦，并且以接近 1 的概率进入暗态；暗态的能量不受激光影响。随后，当分子穿过驻波波节区域时，亮态和暗态趋于近简并，并在磁场作用下发生混合，使暗态以非零概率转化为亮态。之后，在蓝失谐装置中，分子可以再次“沿势垒上升”，从而损失更多能量。每次光子散射所损失的能量仅受交流斯塔克位移深度限制，而后者又受可用激光功率限制。因此，在高激光强度下，与传统的多普勒冷却相比，西西弗斯冷却在每次光子散射所移除的能量方面可以高效得多。

分子束沿驻波轴传播到下游较远处时，可以通过其热膨胀减小（或增大）来观察西西弗斯冷却（或加热）的效果。图19展示了 Augenbraun 等人（2020b）报道的西西弗斯冷却对 YbOH分子的影响实例。作者还展示了对 YbOH 分子束进行多普勒冷却的效果，不过西西弗斯激光冷却获得的样品温度更低，而且按每个光子计算，冷却分子的效率更高。在未来的实验中，可以采用多普勒冷却或亚多普勒冷却来提高分子束实验中的通量，或提高装载到磁光阱中的效率，正如 Alauze 等人（2021）所倡议的那样。

3.5. 分子减速

激光冷却实验中常用的囚禁技术，其捕获速度通常远低于分子束的前向速度，即使这些分子束是由冷缓冲气体束产生的也是如此。具体而言，分子磁光阱通常只能囚禁速度低于 ~ 15 m/s 的分子

（Tarbutt 和 Steimle（2015）；Williams 等人（2017）；Langin 和 DeMille（2022）），而由冷缓冲气体束产生的分子束，其前向速度范围为 ~ 50 m/s 至数百 m/s（Hutzler 等人（2012））。在某些经过优化的条件下，对于 CaF 或 CaOH 等物种，已观测到冷缓冲气体束的输出速度低至 30 m/s–50 m/s；参见 Augenbraun等（2021a）；Lu（2014）。对于 YbOH 等较重的物种，如 Augenbraun（2020）所示，束流峰值速度可低至 20 m/s。分子从束源飞向阱的过程中必须减速，使其速度降至所选俘获方法的捕获速度或以下。自 Phillips 和 Metcalf 于 1981 年首次演示钠原子束减速以来，原子束减速研究已取得了大量进展。这些工作为近期分子束减速研究提供了指导。

原子的减速通常依靠辐射压力：在原子束中，激光束与原子流反向传播。该激光作用于一个闭合电子跃迁，使原子连续散射光子。重要的是，随着原子束减速，循环跃迁的跃迁频率会因多普勒频移逐渐变化而发生偏移。减速过程中必须补偿这一多普勒频移。原子减速已展示了三种主要的补偿方法。其中两种技术——白光减速（Zhu 等人（1991））和啁啾减速（Ertmer 等人（1985））——已成功应用于双原子分子（Barry 等人（2012）；Zhelyazkova 等人（2014）；Hemmerling 等人（2016）；Yeo 等人（2015）；Truppe 等人（2017a））。在白光减速中，减速光经过频率展宽，形成覆盖多普勒频移全部范围的“白光”；而在啁啾减速中，减速光的频率虽为窄带，却会快速移动，即进行“啁啾”，以匹配粒子减速时不断变化的多普勒频移。塞曼减速（Phillips 和 Metcalf（1982））是原子减速最有效、最常用的技术之一。该方法利用空间变化的磁场所引起的塞曼频移来补偿不断变化的多普勒频移，使原子减速时激光仍与其保持共振。分子激光冷却通常采用的跃迁类型，即 $J' \geq J$ 中的跃迁，使塞曼减速难以应用于分子；不过，这种方法仍有望实现，Petzold 等人（2018a,b）正在对此开展研究。Fitch 和 Tarbutt（2021）的综述全面介绍了双原子分子的激光减速。

3.5.1. 辐射减速

由于具有许多转动和振动自由度，多原子分子束通常比原子束或双原子分子束更难减速。辐射减速要求每个原子/分子散射数千个光子，而如前所述，由于存在振动分支，多原子分子很难做到这一点。对于双原子分子，只需对1或2个振动伸缩模式进行再泵浦，便可实现辐射减速所需的充分光学循环；而对于多原子分子，则必须作用于数量多得多的振动模式。选择振动分支比（VBRs）有利的多原子分子后，只需使用数量适当的激光波长，就能散射足够多的光子，使分子束实现辐射减速，例如减速至磁光阱的捕获速度。Vilas 等（2022）报告了对 CaOH 分子实现白光减速，本文下文将对此进行详细综述。

为了实现任何物种的辐射减速，首先必须建立一种能够散射所需数量光子的光子循环方案。假设分子质量为 m、初始束流速度为v_{beam}，散射光子的波数为 k ，减速所需的光子数约为 $n_{\mathrm{slowing}} \sim v_{\mathrm{beam}}/v_{\mathrm{recoil}} = mv_{\mathrm{beam}}/\hbar k$。对于较小的多原子分子， n_{slowing} 的典型值约为 $\sim 10^4$。因此，多原子分子的辐射减速通常需要通过再泵浦足够多的转振衰变，将分支到暗态的比例限制在 $\sim 10^{-4}$ 的水平。以 CaOH 为例，取 $m_{\mathrm{CaOH}} = 57$ amu、$v_{\mathrm{beam}} = 140$ m/s 和 $k = 2\pi/$（626 nm），减速所需的光子数为 $n_{\mathrm{slowing}} \sim 12,\ 500$。在 $\tilde{}$ $\tilde{}$CaOH 中，选用的光学循环电子跃迁为 $A^2\Pi_{1/2}$(000)($J' = 1/2,\ \ p' = +$) $\leftarrow$ $X^2\Sigma^+$(000)($N = 1,\ \ p = -$)跃迁，该跃迁既转动闭合，振动分支比也十分有利：通过再泵浦至 11 个转动-振动态的自发衰变，每个分子平均可散射 $\sim 12,\ 000$ 个光子，之后 $1/e$ fraction 的分子会衰变到未受寻址的暗态。换言之，原则上，分子束中约有 $1/e$ fraction 的分子会散射足够多的光子，从而减速至零速度。相应光学循环方案的示意图见图 11。在 CaOH 分子的减速过程中，所有 11 个跃迁均由独立的再泵浦激光束寻址；这些激光束与主减速激光束重叠并校准在同一轴线上，且与分子束反向传播。这需要将

总计 12 台波长各异、范围从 566 nm 到 651 nm 的激光器合并为一束，这通过一系列二向色分束器实现。合并后的光束通过电光调制器（EOM），产生频率展宽光谱，能够寻址速度约为 0 m/s 至 $\sim$140m/s（即分子束初始速度）之间的所有速度类别。

~主要减速力来自驱动 $A^2\Pi_{1/2}(J' = 1/2,\ p' = \sim +) \leftarrow X^2\Sigma^+(N = 1,\ p = -)$ 跃迁。如第3.6节将要讨论的，这是一个 II 型跃迁，其特征是基态流形中存在暗态。对于所选的任何减速光偏振，都存在分子可通过光抽运进入的暗态；发生这种光抽运后，该分子便会停止散射减速光中的光子。要在减速过程中持续发生光子散射，就必须使这些暗态失稳。在 Vilas 等（2022）所述的实验中，这是通过在两种互相正交的偏振之间切换减速光的偏振实现的。关键在于，两种偏振对应的暗态彼此不同，因此能够持续发生光子散射。实验观察到，该减速方案中 CaOH 分子的光子散射率约为 $1-2$兆赫兹，与双原子分子所达到的散射率相近。

图20(a)展示了未减速的 CaOH 分子束的典型速度分布，以及分子束减速后的速度分布。虽然初始速度低于 50 m/s 的分子数量可以忽略不计，但减速后的分布显示，速度低至 $10-20$m/s 的分子也显著积聚。图20(b)展示了施加减速光和未施加减速光时分子束的时间分辨测量结果。与未减速的分子束相比，减速后的分子束中有相当一部分较晚到达，这清楚地表明分子束已减速。最后需要指出的是，尽管使用了许多不同的激光频率来驱动各种振动再泵浦跃迁，但总减速功率（$\sim$2.5 瓦）与双原子分子所用的功率相近。这是因为大多数再泵浦激光束的功率都相对较低（$10-100$ 毫瓦）。

3.5.2. 塞曼-西西弗斯减速

尽管对 CaOH 分子进行辐射减速取得了成功，但要减慢分子速度，每个分子都必须散射大量光子，因此这种方法通常难以实施。对于更大的分子，或

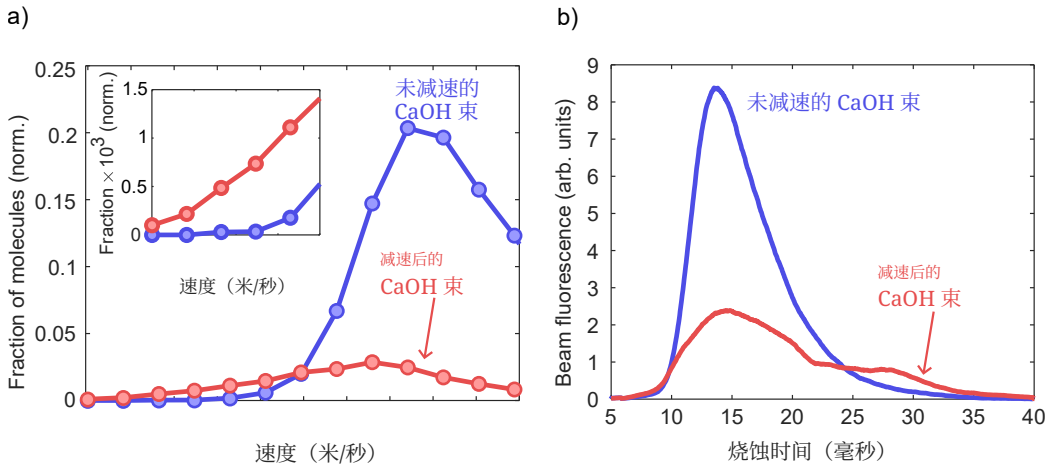


图 20: （a）未减速（蓝色）和减速（红色）的 CaOH 分子束中，探测到的分子分数随速度的变化。通过多普勒敏感的荧光信号探测粒子数。插图：施加减速光时，低速分子数的累积情况。（b）未减速（蓝色）和减速（红色）的 CaOH 分子束的时间分辨激光诱导荧光。

具有更复杂能级结构的分子，其 Franck–Condon因子可能不够对角化，无法满足如此高的光子预算。因此，我们希望开发不依赖辐射压力的方法来实现分子束减速。我们重点研究的含碱土金属多原子分子属于极性自由基，这意味着它们与电场或磁场相互作用时会产生能级移动，可利用这些移动来操控分子的运动。

这种方法的一个例子是塞曼-西西减速（ZS减速），它已在实验中应用于可激光冷却的多原子分子。ZS减速器最初由 Comparat（2014年）提出，后由 Fitch 和 Tarbutt（2016年）进一步发展，其原理是利用特斯拉量级磁场所引起的大幅能量变化。图 21 展示了 ZS减速器的原理。该减速方案与 Lu（2014年）采用的减速并将 CaF 分子装载到磁阱中的过程非常相似。简言之，处于弱场寻求（WFS）态的分子进入磁场强度逐渐增大的区域，并在沿势能上升时减速。接近磁场最大值时，分子经由电子激发态被光泵浦至强场寻求态（SFS），并在离开

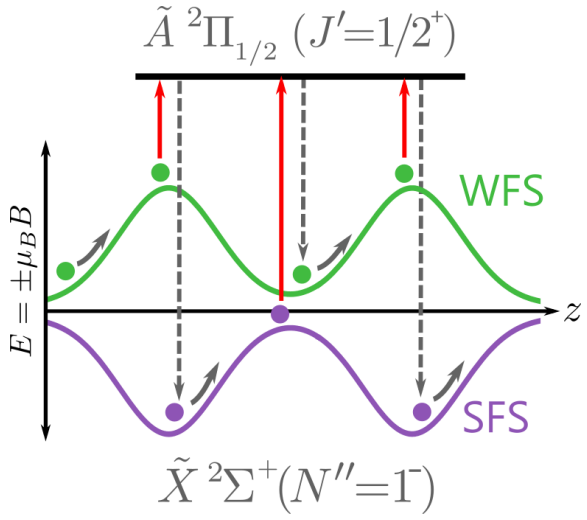


图 21：塞曼-西西弗斯减速方案概览。分子以弱场寻求态进入磁场区域，并在向峰值磁场移动时减速。在峰值磁场处，分子经光泵浦转变为强场寻求态（SFS），并继续减速。在磁场极小值附近，分子被泵浦回弱场寻求（WFS）态，之后可重复这一过程以进一步减速。

高场区域时继续减速。如此一来，每经过一个减速级，分子就会损失能量 $\Delta E_{\mathrm{stage}} \approx 2\mu_B \mathcal{B}_{\max}$，其中 μ_B 是玻尔磁子，$\mathcal{B}_{\max}$ 是高场区域的最大磁场。重复这一过程可以进一步移除能量。此外，该减速方式适用于所有分子，不受其到达时间的影响，因此对连续（或长脉冲）分子束也有效。由于每一级都会移除固定的能量，该减速器能够将质量任意、产生时温度不高于同一阈值的分子减速至静止。

Augenbraun 等（2021a）首次使用 CaOH 分子对塞曼-西西弗减速进行了实验测试。实验装置由一组超导线圈组成，如图 22 所示。我们的减速器采用两个磁体，磁场为 $\mathcal{B}_{\max} \approx 2.8$ T，可产生 $\Delta E_{\mathrm{stage}} \approx 3.8$ K 的减速量。因此，两级总能量移除量（$\sim$7.6 K）与冷缓冲气体束十分匹配，其典型动能可达 $E_{\mathrm{kin}} \lesssim 8$ K。超导线圈会带来一些额外开销（主要是使用低温制冷机）。尽管如此，与永磁体设计相比，使用超导线圈具有多项技术优势。最重要的是，

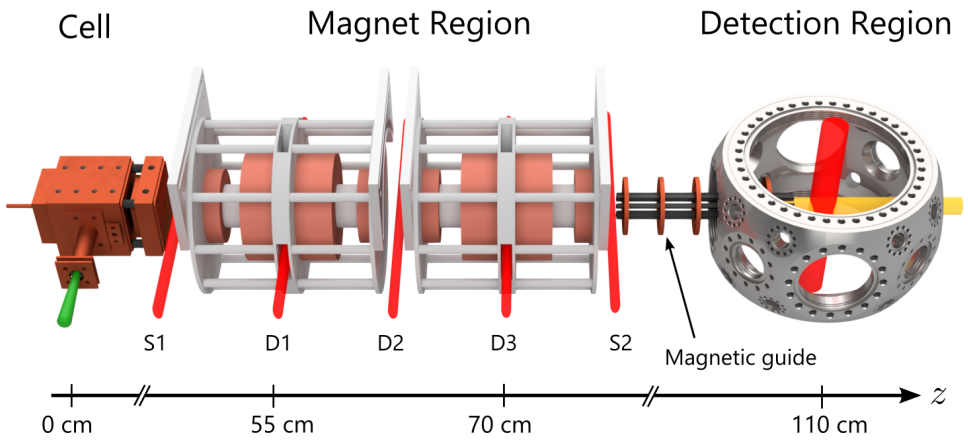


图 22：塞曼-西西弗斯减速器示意图（非按比例绘制）。分子由两级低温缓冲气体束产生，随后穿过两个呈亥姆霍兹构型的超导磁体，并在三个减速抽运区（D1、D2、D3）中由 626 nm 横向激光束进行光泵浦。态制备区（S1 和 S2）将分子泵浦至弱场寻求态，以占据可磁引导态。通过激光诱导荧光探测分子。

超导线圈能在更大的孔径范围内产生更强的磁场。要在直径数厘米的孔径内实现峰值磁场 $\mathcal{B}_{\max} \lesssim 4\mathrm{T}$，必须采用超导设计。也就是说，超导线圈能够同时实现更大的单级减速量和更大的空间接受度。其次，支撑超导线圈所需的低温装置能够通过高速低温泵自然地实现优异的真空。第三，超导线圈易于设计为具有横向光学通道，从而仅在沿螺线管的特定位置驱动激光跃迁。以具有空间选择性的方式进行光抽运，可以消除对减速路径上“意外”共振的顾虑（这类共振可能导致布居损失），并将塞曼展宽降至最低（从而降低激光功率需求）。

图 23 展示了在所有抽运区域均实现最佳光抽运性能时 CaOH 的塞曼-西西弗减速结果（Augenbraun等（2021a））。与未受扰动的分子束相比，施加光抽运光后，速度低于 20 m/s 的慢分子分数升至 24(3)%，速度低于 10 m/s 的分数升至 3.5(5)%。因此，经过减速后，慢分子的分数至少提高了两个数量级。根据荧光收集的校准结果以及对

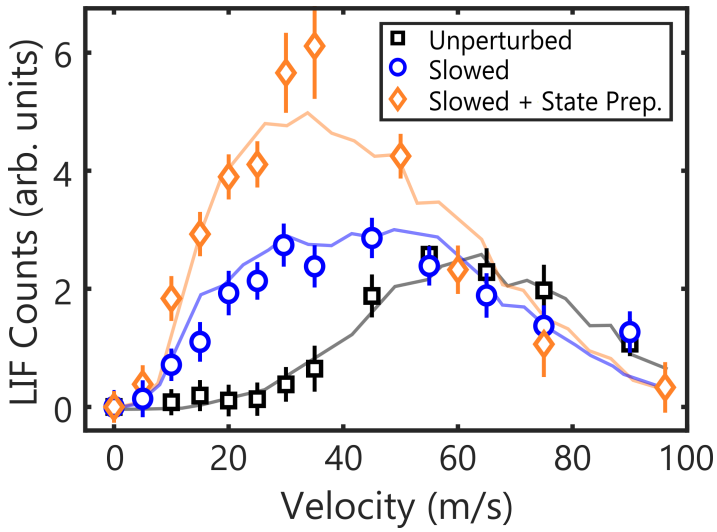


图 23：施加（蓝色圆圈）和未施加（黑色方块）塞曼-西西弗斯减速时的 CaOH 速度分布。图中还显示了所有分子进入减速器时在 S1 区域被泵浦至弱场寻求态后的速度分布（橙色菱形）。实线为蒙特卡洛轨迹模拟的结果，其中考虑了减速器内部的三维场分布。

未受扰动光束中分子数量的估算，这意味着每个脉冲中约有 3×10^4 个分子处于阱（如磁光阱或磁阱）可捕获的速度类别中。图 23 中的实线表示蒙特卡罗模拟结果，其输入参数为实验测得的激光参数，以及超导线圈和磁导引器的精确三维磁场分布。模拟结果与实验结果高度吻合，表明减速过程的细节得到了准确建模。

根据对光抽运至较高振动态的测量结果发现，在光抽运步骤中，为使分布峰值附近的 CaOH 分子减速 $\Delta v_f \approx 35$ m/s，每个分子散射的光子少于 10 个。相比之下，10 个散射光子产生的辐射力只能使 CaOH 分子减速 $\Delta v_f \approx 0.1$ m/s。这清楚地表明，塞曼-西西弗减速有望用于减慢那些难以通过辐射压力减速的分子，因为可实现的光子散射事件数量有限。近来，Sawaoka 等（2022）将塞曼-西西弗减速应用于更复杂的多原子分子 YbOH。同样，

产生了速度低于 20 m/s 的分子。

3.6. 磁光俘获

磁光阱（MOT）是原子物理中的重要工具，尤其是制备数量（和密度）足够高、可用于后续科学实验的超冷原子样品的关键手段。简而言之，MOT 利用六束相互正交的激光束产生的辐射力，并结合四极磁场，根据位置调节激光，使其进入或离开共振状态（Phillips（1998年）；Chu（1998））。通过选择合适的偏振，可以使被囚禁的粒子优先散射来自能将其推向阱中心的激光器的光子。由此便能同时实现囚禁和快速冷却，使温度接近多普勒极限。实现分子MOT的一项主要挑战在于，这种方法依赖于循环散射大量光子的能力，散射率通常至少为$\sim$100 kHz。尽管如此，在过去十年中，磁光俘获已成功应用于多种双原子分子。本节将介绍将磁光俘获拓展至多原子分子的最新进展，尤其是近期实现的CaOH磁光阱。以下讨论基于与第3.5.1节中CaOH辐射减速所述相同的实验。

CaOH 磁光阱使用的转动闭合循环跃迁与用于激光减速的跃迁相同，即 ~ ~所用的 $A^2\Pi_{1/2}$(000)($J' = 1/2,\ \ p' = +$) $\leftarrow X^2\Sigma^+$(000)(N =1，$\ p = -$)。第 3.5.1 节讨论的光子循环方案使 CaOH 分子能够在磁光阱中散射 $\sim$12，000 个光子，此后仍有 $1/e$ 的粒子布居处于亮态。在实验中，用于减速的 11 台再泵浦激光器也覆盖了磁光阱区域；减速和磁光阱使用的是同一组激光束。实现 CaOH 辐射减速和磁光阱所用的大多数再泵浦激光器对激光功率的要求并不高，见图 25(b)。虽然多原子分子激光冷却实验中的激光功率需求通常取决于所用分子的具体光子循环方案，但 CaOH 所需的实测功率可初步说明多原子分子激光冷却所需激光系统的技术要求。

电子自旋与转动自由度的耦合将 $\sim X^2\Sigma^+$(000)($N = 1$) 能级分裂为两个相隔 $\sim$52 兆赫兹的自旋-转动（SR）分量，其总角动量分别为 $J = 1/2$ 和 $J = 3/2$。为在磁光阱中同时寻址两个自旋-转动分量，磁光阱激光包含两个频率

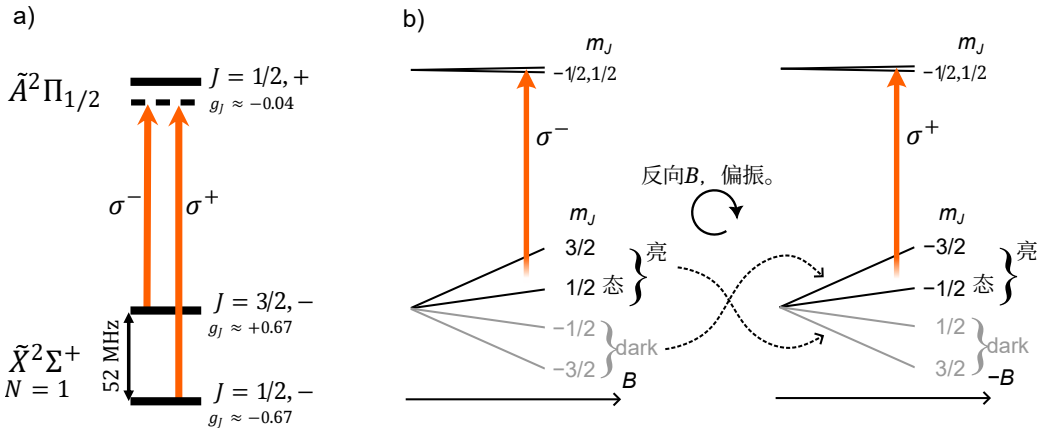


图 24：CaOH 激光冷却和射频磁光阱方案概览。(a) CaOH 磁光阱中使用的主要循环跃迁的能级结构，以及磁光阱光两个频率分量的偏振配置。由于 $J = 1/2$ 和$J = 3/2$ 分量的 g 因子符号相反，因此每个分量均采用相反的偏振。转载自 Vilas 等（2022）。(b) 射频磁光阱两种配置下 $J = 3/2 \leftarrow J' = 1/2$ 跃迁的磁子能级。图中标出了每种配置的磁暗态。

分量，两者相隔一个自旋-转动分裂，如图 24(a) 所示。 $X^2\Sigma^+(000)(N = 1)$ 中较小的~超精细分裂为 ~ 1 兆赫兹，无法由磁光阱光分辨，因此无需额外的激光频率来寻址超精细子能级。

CaOH 磁光阱中涉及的跃迁， $J' = 1/2 \leftarrow J = 1/2$ 和 $J' = 1/2 \leftarrow J = 3/2$，均为 II 型跃迁，其特征是 $J' \leq J$。II 型磁光阱的一个显著特征是存在磁暗态，这是因为基态的亚能级数多于激发态。（Tarbutt（2015）；Tarbutt 和 Steimle（2015）对 II 型磁光阱的物理原理及其与 I 型磁光阱的比较作了详细说明。）如第 3.5.1 节所述，要在磁光阱中产生由反复光子散射形成的俘获力，必须使这些暗态失稳。实现暗态混合的一种常见策略是快速切换磁光阱光的偏振，同时交替改变磁场梯度的方向。切换速率与分子被抽运至暗态的速率相近，通常为 $1 - 2$ 兆赫兹，因此这种装置被称为射频磁光阱（Norrgard 等（2016））。图 24(b) 展示了

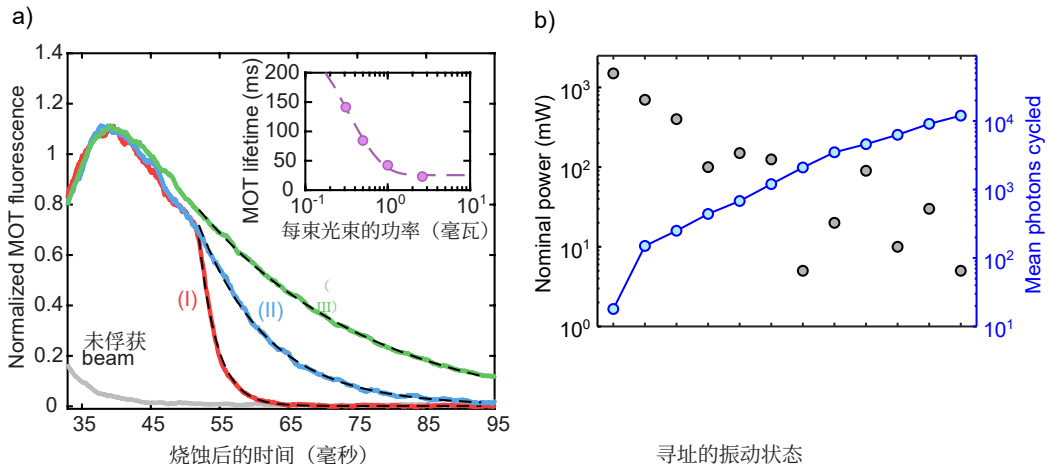


图 25：（a）CaOH 磁光阱的荧光信号随分子生成后时间的变化。在曲线 (I)、(II) 和 (III) 中，分别于 ~ 50 毫秒关闭不同的再泵浦激光，将每个分子的平均散射光子数限制为 1200、4600 和 12，000。虚线为指数拟合，用于提取寿命：(I)–(III) 的寿命分别为 2。60(3) 毫秒、10。1(2) 毫秒和 25。7(6) 毫秒。插图：磁光阱寿命随磁光阱光束功率的变化。（b）CaOH 光子循环方案中所用各再泵浦激光器（按其寻址的振动基态标注）所需的激光功率。转载自 Vilas 等（2022）。

CaOH 中的情况，说明射频切换如何使暗态失稳，从而产生俘获力，并使激光束能够持续散射光子，提供指向磁光阱中心的回复力。另一种称为双频磁光阱的方法已用于双原子分子，也很可能适用于多原子分子（ Tarbutt 和 Steimle（2015）；Truppe等（2017b）；Ding等（2020））。

Vilas 等（2022）制备了一个 CaOH 分子的射频磁光阱，其中包含 2.0(5) $\times 10^4$ 个被俘获的 CaOH 分子，峰值密度为 $n = 3.0(8) \times 10^8$ cm^{-3}。这些分子的温度（$T = 870(50)$ μK）、阻尼常数（$\beta = 455(85)$ s^{-1}）和振荡频率（$\omega = 2\pi \times 59(4)$ Hz）均与双原子分子磁光阱的典型值相当。[6] CaOH 磁光阱的寿命受到限制，这是因为光子散射导致粒子逐渐积累到光子循环方案未覆盖的转动-振动态中，而该方案如图 24(a) 所示。

[6]这里，阻尼常数 β 和振荡频率 ω 源自将磁光阱力近似为阻尼谐振子的常用方法，$F/m = -\beta v - \omega^2 r$，其中 v 和 r 分别是阱中的速度和位置。

光子循环方案，如图 24(a) 所示。所实现的最长寿命为 $\sim$150 ms，与双原子分子中观察到的时间尺度相近，但远短于原子磁光阱可实现的寿命。CaOH 磁光阱的特征阻尼时间——即压缩俘获分子云所需的时间——比寿命短一个数量级，因此能够在被俘获的分子因振动态暗态而损失之前完成充分的冷却和压缩。

CaOH 磁光阱的温度相较于多普勒极限（约为 $150\ \mu$K）较高，这在 II 型磁光阱中很常见。因此，无法直接将分子从磁光阱装载到保守阱（例如阱深相对较低的光学阱）中。温度升高源于 II 型跃迁中暗态所导致的偏振梯度力；我们将在第3.7节中更详细地讨论这些力。

3.7. 亚多普勒冷却

如第3.6节所述，分子磁光阱光学循环方案中的暗态会导致受阱俘获的分子温度相对较高。人们已开发出多种技术来将分子冷却至更低温度，其中许多已应用于多原子分子。这里我们以 CaOH 为代表性测试对象，讨论这些方法。

3.7.1. 灰色糖浆冷却

如前所述，磁光阱中的温度限制源于西西弗斯式加热效应。通过将冷却光调谐至共振蓝侧，可以将其转变为冷却效应。由于光子循环是在 $F \to F$ 和 $F \to F-1$ 跃迁上实现的，因此存在暗态。这意味着基态流形同时包含亮态和暗态。蓝失谐时，亮态的能量高于暗态，并因交流斯塔克位移而呈正弦调制，见图 26(a)。处于基态的原子或分子会在这个空间变化的势能中移动，并通过运动耦合从暗态跃迁到亮态。随后，原子或分子爬上势垒，并被驱动至激发态，之后衰变回暗态。这一循环不断重复，每次都以与交流斯塔克调制幅度成正比的能量冷却粒子。这通常称为灰色糖浆冷却，因为它结合了亮态糖浆冷却和暗态糖浆冷却。

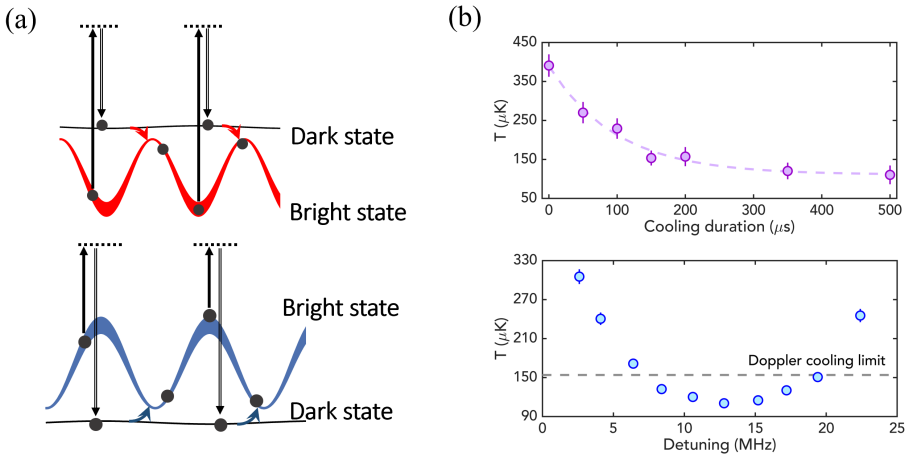


图 26：（a）灰色糖浆效应示意图。分子在强度驻波的波腹附近被光泵浦至暗态，随后在驻波的波节附近从暗态跃迁至亮态。（b）CaOH 的灰色糖浆冷却。上：温度随冷却时长的变化；下：温度随亚多普勒失谐的变化 Δ_{SD}。转载自 Vilas 等（2022）。

Truppe 等人（2017c）首次在分子中成功演示了灰色糖浆冷却，他们的研究对象是 CaF 分子。Vilas 等（2022）使用 CaOH 将这种冷却方法扩展到了多原子分子。在 CaOH 实验中，人们发现最佳冷却出现在失谐为 13 MHz 时（见图 26(b)）。失谐更大时，温度会升高，这是因为冷却光相对于$J = 1/2$ 态处于红失谐。观测到的（指数）冷却时间尺度小于约 0.5 ms，表明冷却相对迅速。

3.7.2. Λ增强灰色糖浆冷却

标准灰色糖浆冷却的温度通常受限于 $\sim$100 μK，要达到更低温度则需要更先进的方案。在超冷分子中已成功验证的两种此类技术是 Λ增强灰色糖浆冷却（Cheuk 等人（2018）；Langin 等人（2021））和单频（SF）冷却（Caldwell 等人（2019））。这两种技术都依赖于产生速度依赖暗态。

Λ增强型灰色糖浆冷却将灰色糖浆冷却与速度选择性相干布居俘获（VSCPT）结合起来（Aspect 等人（1988年））。VSCPT 机制依赖于在以下系统中形成相干暗态：

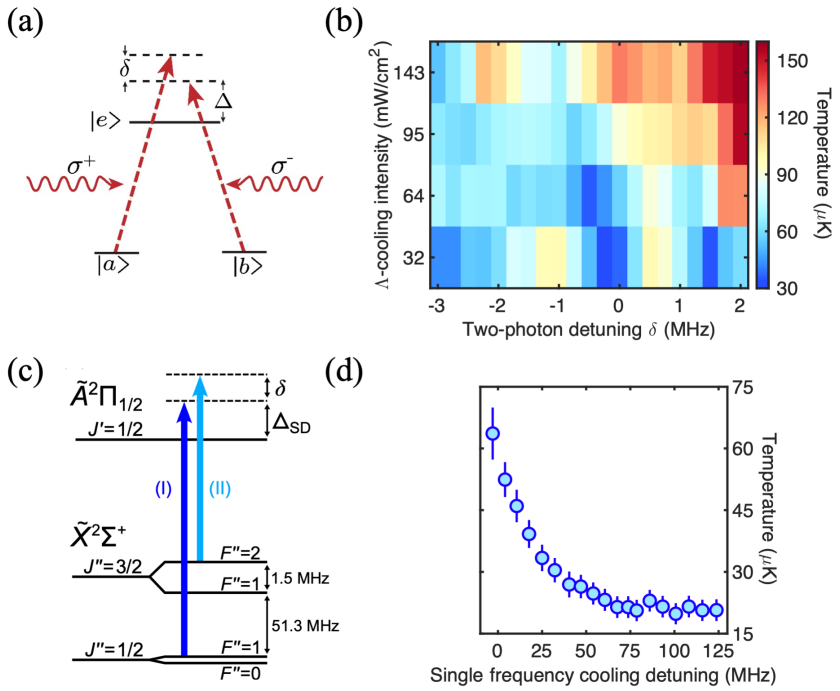


图27：（a）用于 Λ增强灰色糖浆冷却的能级结构示意图。基态 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 与激发态 $|e\rangle$ 耦合，单光子失谐为 Δ，双光子失谐为 δ。（b）CaOH 的 Λ增强灰色糖浆冷却中，温度随双光子失谐和冷却强度的变化。（c）用于 Λ增强灰色糖浆冷却和单频冷却的能级方案。 Λ增强冷却使用两种频率，而单频冷却仅使用激光（I）。（d）CaOH 单频冷却中，温度随失谐的变化。改编自 Cheuk 等人（2018）和 Hallas 等人（2022）。

多能级系统，如图 27(a) 所示。使用反向传播的圆偏振激光束，可以形成两个态的叠加（为一般性起见，称为 $|a\rangle$ 和$|b\rangle$ ），其中跃迁振幅发生相消干涉，从而形成暗态。在较大的非零速度下，暗态无法维持，因为此时两束光的频率并不相同（这是由方向相反的多普勒频移造成的）。虽然 VSCPT 冷却可以使原子达到亚反冲温度，但这种方法速度慢、效率低，依靠随机游走将速度冷却至零。然而，将 VSCPT 冷却与灰色糖浆冷却结合后，冷却过程便不再完全依赖随机游走，因为灰色糖浆冷却提供了指向零速度的回复力，而 VSCPT 效应则将原子或分子囚禁在零速度附近。不过，

灰色糖浆冷却力的存在会降低零速度态的“暗”程度，从而提高这种冷却方式所能达到的最低温度。这种 Λ增强灰色糖浆冷却方法最初在碱金属原子的D1谱线上得到演示（Grier等人（2013年）），随后又应用于CaF 分子（Cheuk等人（2018年））。

Λ增强灰色糖浆冷却可自然拓展至多原子分子。在CaOH中，这一方法通过将~~流形中的两个超精细能级耦合至激发~~态 $A^2\Pi_{1/2}$（$J' = 1/2$）而实现（Hallas 等人（2022年））。具体而言，采用 σ^- 偏振和 σ^+ 偏振分别作用于 $X^2\Sigma^+$（$J = 3/2, F = 2$）能级和$X^2\Sigma^+$ $J = 1/2$（$J = 1/2$）能级。两个频率分量均以约12兆赫兹的相同量Δ_{SD} 蓝失谐，并改变双光子失谐 δ 。

Λ增强灰色糖浆冷却对 δ 和 I_{SD}的依赖关系如图27(b)所示。测得的最低温度为 $T_{\min} = 34\ \mu$K，出现在 $\delta \approx 0$ 兆赫兹处。在 $\delta \approx 1.5$ 兆赫兹处还观察到第二个略高的局部温度极小值，这对应于由 $X^2\Sigma^+$（$J = 3/2,\ F = 1$）和 $X^2\Sigma^+$（$J = 1/2$）组成的 Λ-系统的双光子共振~~。在更高强度下，由于与 Λ增强灰色糖浆冷却耦合的超精细能级发生交流斯塔克频移，温度会在越来越负的δ 处达到最小值：强度越高，能级间距越大，因此满足双光子共振条件所需的 δ 越小。

3.7.3 单频冷却

Λ增强灰色糖浆冷却的一个主要限制是，暗态会因两个激光频率与邻近能级相互作用所产生的非共振散射而失稳。单频冷却通过在较大失谐下利用单一激光频率产生暗态，减弱了这一影响，从而解决了这个问题。Caldwell等人（2019）首次在分子中演示了这种冷却方法，他们在实验中使用了CaF 分子。

单频冷却也可应用于多原子分子，Hallas 等人（2022）已在 CaOH 中展示了这一点。通过施加蓝失谐光，失谐量为 Δ_{SD} （约 70 兆赫兹），相对于 $A\,^2\Pi_{1/2}$（$J = 1/2$） $\leftarrow\!\sim X\,^2\Sigma^+$（$N = 1,\ J = 1/2$）跃迁，最终实现了最低温度 $T_{\min} = 20\ \mu$ K（图 27(c-d)）。研究发现，当失谐超过一定值（$\Delta_{\mathrm{SD}} \approx 70$ 兆赫兹）后，冷却对失谐不敏感，见图 27(d)。这种不敏感性有利于将分子冷却至光偶极阱中，因为陷阱诱导光

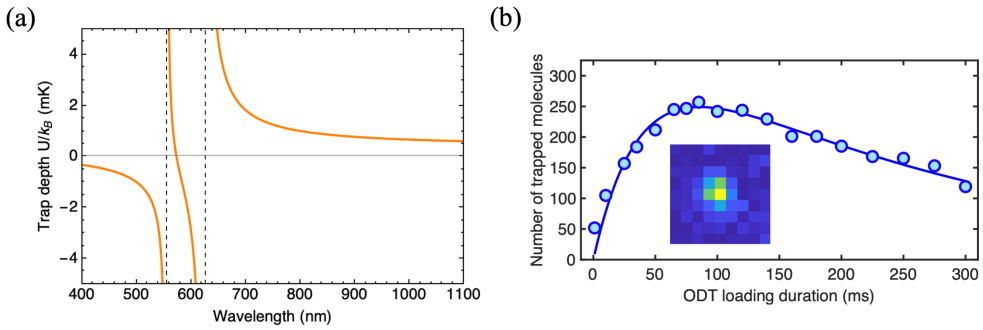


图 28：（a）由一台 13 W 激光器产生的 CaOH 光偶极阱（ODT）的阱深与波长的关系，光束腰为 25 μm。（b）将 CaOH 分子装载到光偶极阱中。转载自 Hallas 等人（2022）

频移会影响冷却效率。

3.8. 光学囚禁

由于高功率光纤激光器的普及，光学囚禁已成为囚禁超冷原子和双原子分子的一种常用方法。光学囚禁具有若干重要优势，包括能够囚禁内态不同的原子和分子，以及因阱体积小而大幅提高相空间密度。然而，在光学阱内对分子进行激光冷却可能会受到多种效应的阻碍，其中包括差分交流斯塔克频移。光偶极阱由紧聚焦的高斯光束构成，这些光束与分子所受的诱导斯塔克频移共同形成分子的谐振束缚势。该势能取决于波长，而由于分子中存在许多能级，这种依赖关系可能相当复杂。在远离电子跃迁、处于大失谐极限时，囚禁势的强度与失谐量成反比。Caldwell 和 Tarbutt（2020年）详细介绍了如何计算囚禁激光场中分子的斯塔克位移。图 28（a）展示了大失谐极限下，多原子分子 CaOH 的阱深随波长的变化。

利用 CaF 首次实现了对直接激光冷却分子的光学囚禁（Anderegg 等人（2018年））。为了将分子高效装载到光偶极阱中，必须先将分子冷却至阱内。对 CaF 而言，这一过程是通过在灰色糖浆冷却期间，将一束大失谐的 1064 nm 激光与分子云重叠来实现的。当分子穿过光学囚禁光时，灰色糖浆冷却使分子降温，从而将其装载

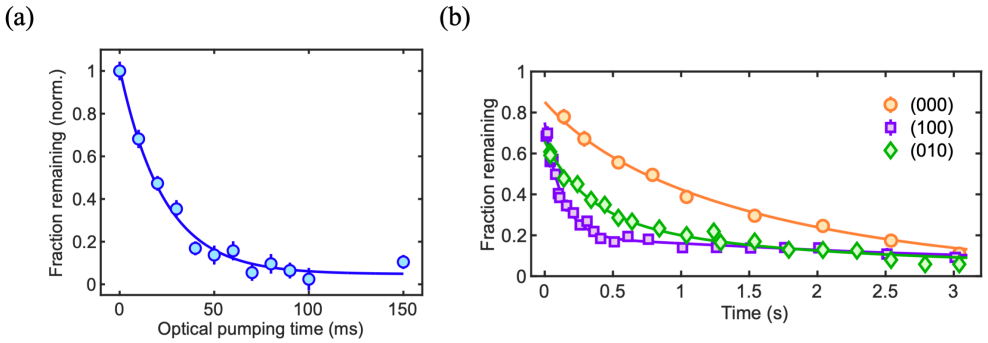


图 29：（a）通过单频冷却，将光学囚禁的 CaOH 分子光抽运至 $X(010)$ 弯曲振动模式，同时移除 $X(010)$ 再泵浦激光。（b）光学囚禁的 CaOH 分子处于 $X(000)$、$X(010)$ 和 $X(100)$ 振动态时的寿命。实线为速率方程模型的拟合结果，该模型描述了黑体激发、辐射衰变以及真空损失。转载自 Hallas 等人（2022）

到阱中并提高其密度。采用 Λ 增强的灰色糖浆冷却后，向光偶极阱中的转移效率大幅提高（Cheuk 等人（2018年））。

CaOH 的光学囚禁也以几乎相同的方式得以实现（Hallas 等人（2022））。图 28（b）展示了将 CaOH 分子从单频灰色摩尔冷却云装载进 ODT 的过程。ODT 装载效率相对较低，通常只能将冷却云中 $1-10\%$ 的分子转移进去。采用新的冷却和囚禁技术可以改善这一点，例如蓝失谐光学阱（Lu 等人（2022））和蓝失谐磁光阱（Jarvis 等人（2018）），在这些技术中，分子可以直接从磁光阱中装载。Burau 等人（2022）的近期工作展示了蓝失谐磁光阱对于双原子自由基 YO 的优势。在多原子物种中存在的额外亚结构，并未被发现以任何显著方式妨碍光学囚禁过程。然而，一般而言，较大的多原子分子具有更高的态密度，这可能会增加发生非期望激发的可能性，例如由于“偶然”共振，或通过拉曼过程或多光子过程产生的激发。

除了对 CaOH 分子进行囚禁之外，Hallas 等人（2022）证明了可以囚禁处于激发态 $X(000)$ 振动基态分量以及 $X(010)$ 弯曲振动模式以及 $X(100)$ 伸缩模的 CaOH 分子。通过施加单频光学糖浆冷却，同时关闭相应的振动再泵浦激光，将被囚禁的分子光泵浦至这些状态。

对于 X(010) 弯曲振动模式，在平均分子发生振动态衰变之前，光抽运需要经历 1200 次光子散射事件，对应的光抽运时间尺度为 23 ms（图 29(a)）。$\widetilde{\ }$由于通向该状态的分支比很大（$\sim$5%），将分子光抽运至 X(100) 伸缩模的过程快得多。图 29(b) 展示了对分别囚禁于 X(000)、$\widetilde{\ }$ $\widetilde{\ }X$(010) 和 X(100) 状态中的 CaOH 分子寿命的测量结果。研究发现，基态寿命主要受室温黑体激发至激发振动态以及不完美真空的限制，而激发态寿命则因自发辐射衰变回振动基态而更短（Hallas 等人（2022））。通过冷却周围环境以减少黑体辐射诱导损失，可以延长这三种状态的寿命。

3.9. 单一量子态的制备与相干控制

经过亚多普勒冷却和光偶极阱装载后，被俘获的分子布居分布在多个超精细子能级上。多原子分子中存在的众多内部态，使得将这些布居转移到单一量子态的任务变得复杂。图30(a)所示的 CaOH 光抽运序列用于将分子布居到振动弯曲模式 $X\,^2\Sigma^+$(010)($N=1^-$) 中的单一量子态$\widetilde{\ }$。这一弯曲振动模式备受关注，因为它正是被提议用于各种量子计算或精密测量实验的态（Kozyryev 和 Hutzler（2017年）；Yu 等人（2019年））。如上一节所述，将分子光抽运至弯曲振动模式后，分子布居分散在十二个超精细态中。为将分子制备到单一量子态，采用微波-光抽运序列；微波跃迁使得线宽以下的光学跃迁超精细分裂得以分辨，而光学激发则提供制备单一态所需的耗散。在 CaOH 中，可通过以下序列将分子制备到($N=1,\ J=1/2^-,\ F=0$)态。首先利用微波将布居从($N=1,\ J=3/2^-$)态转移到($N=2,\ J=3/2^-$)能级。施加一个小电场，使宇称相反的态发生混合，从而赋予这一名义上的禁戒跃迁跃迁强度。随后，光学跃迁将布居从($N=2,\ J=3/2^-$)态转移到激发的 $\widetilde{A}$(010)$\kappa^2\Sigma^{(-)}$($J=1/2^+$)电子态

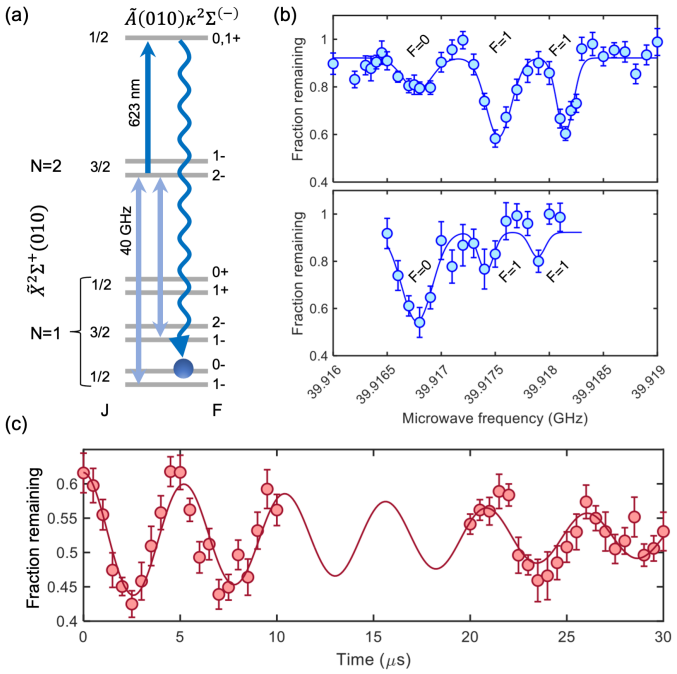


图30：CaOH 分子相干控制的演示。(a) 能级图，显示用于将布居转移到单一量子态的微波/光抽运步骤。(b) 微波光谱显示在光抽运至 $F = 0$之前和之后的 $F = 0$ 和 $F = 1$ 布居。(c) 在 ˜的 X(010) 弯曲振动模式中，光学囚禁的CaOH分子的 $N = 1$ 和 $N = 2$ 能级之间由 40 吉赫微波驱动的相干拉比振荡。(a) 改编自 Anderegg 等人（2023年）。

，该态衰变至($N = 1$, $J = 1/2^+$)流形的 $F = 0$（目标态）和 $F = 1$能级。随后重复这一序列，但此时微波将布居从($N = 1$, $J = 1/2^+$, $F = 1$)态驱动至($N = 2$, $J = 3/2^-$)态，分子再次受到光学激发并被抽运至目标 $F = 0$ 态。图30(b)绘出了光抽运前后($N = 1$, $J = 1/2^+$)态、$F = 0$态和 $F = 1$ 态的光谱扫描结果，显示 $F = 0$ 态的布居显著增加。随后可将 $F = 0$ 态中的布居转移到所需的目标态，并利用共振激光将任何未能成功转移的剩余分子推出阱外。如图30(c)所示，还可以驱动态之间的拉比振荡。在 CaOH 中，超精细分裂约为 1 兆赫兹，因此需要采用 <1兆赫兹的拉比频率，以避免非共振激发。

4. 展望与挑战

4.1. 迈向更大的分子

激光冷却多原子分子的研究有一项基本趋势，就是努力控制越来越大、越来越复杂的分子。几乎从Isaev和Berger（2016）以及Kozyryev等（2016a）最初提出激光冷却多原子分子的设想时起，作者们便开始寻找含有五个或更多原子、且Franck–Condon因子足够对角化以实现直接激光冷却的分子。这些设想关键依赖于后来被称为“光学循环中心”的概念，例如MO（M=Ca、Sr、Yb等）基团；本综述中介绍的激光冷却实验均以这一基团为核心。

最近，理论研究发现，还可以在更广泛的芳香分子中引入光学循环中心，包括酚类（及其衍生物；Dickerson 等人（2021a）；Ivanov 等人（2020a））、多环芳烃（Dickerson 等人（2021b））和完全饱和烃（Dickerson 等人（2022））。值得注意的是，Dickerson 等人（2021a）甚至证明，可以利用有机化学中的简单原理，通过对环烃进行取代来调节金属中心激发的Franck–Condon因子——这种能力只有在较大的多原子物种中才有可能实现。Zhu 等人（2022）、Mitra 等人（2022）、Augenbraun 等人（2022）和Lao 等人（2022）对这些理论预测进行了实验验证：他们合成了带有钙基和锶基光学循环中心的苯酚及萘酚衍生物，并证明这些分子确实具备适于激光冷却物种所需的性质（即对角弗兰克-康登因子以及局域化的金属中心电子激发）。

图31比较了三种复杂程度依次增加的含钙分子的 DLIF 光谱：CaOH、$CaOCH_3$, 和 $CaOC_{10}H_7$ （基于 Zhang 等人（2021年）、Augenbraun（2020年）和 Mitra 等人（2022年）报告的测量结果）。尽管 $CaOC_{10}H_7$ 的振动模式数量比 CaOH 多一个数量级以上，但它们的 DLIF 光谱整体结构大致相似。在所有情况下，Ca–O伸缩模式都是主要的非对角衰减通道。$CaOC_{10}H_7$ 在少数其他模式中也表现出约 $\sim 0.1-1\%$ 的跃迁强度，这表明实现光学循环将更具挑战性——但并非不可能。

对更大的分子（含有十几个或更多原子）进行激光冷却和全面量子控制，是该领域的最前沿，甚至连如何利用它们的设想都才刚刚开始探索。从根本上说，

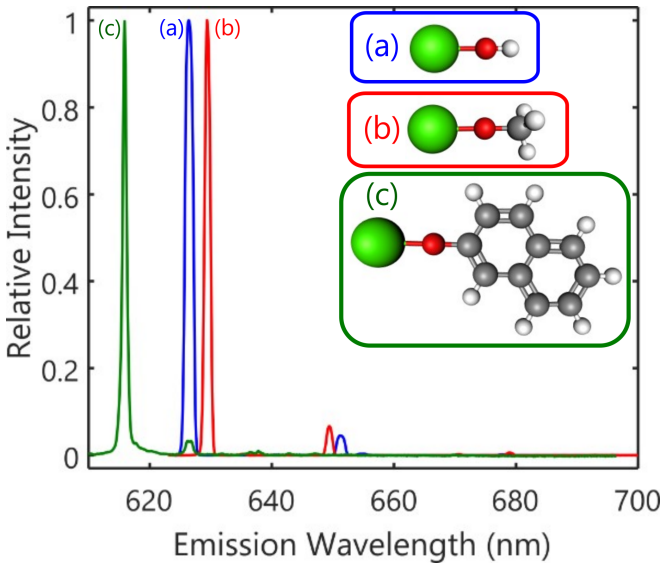


图31：激发 (a) CaOH、(b) $CaOCH_3$,˜和 (c) $CaOC_{10}H_7$ 至 A 激发态后获得的 DLIF 光谱对比。(a) 和 (b) 中的光谱是利用分子束的荧光记录的，而 (c) 中的光谱则是通过收集缓冲气体池内的荧光记录的。对角荧光特征归一化为 1。

分子中的原子越多，振动模式和超精细态也越多。“内部运动”的概念也开始出现，例如旋转配体。这些模式天然可以用于存储量子信息，但具体如何实现以及能有多大用处，尚未得到充分探索。对于足够大的分子，或许能够将分子的激光冷却和读出部分（通过“光学循环中心”实现）与物理学部分完全分离；后者可能包含重放射性物种等奇异原子。因此，人们或许能够实现一种“可配置”的分子框架，从而按需替换具有科学研究价值的组成部分。

4.2. 其他分子基元

迄今为止，所有激光冷却的多原子分子都属于 MOR 形式，即一种具有局域价电子的类碱土金属与连接氧原子和电负性自由基形成化学键。然而，其他分子结构也可能适用于激光冷却。与 MOR 分子密切相关的是其他 ML 分子，其中 L 是一种电负性配体，例如 NC、SH 或 CH_3 (Norrgard 等人（2019b）；Augenbraun 等人

（2020a））。我们还介绍了两种偏离 MOR模型更为显著的结构，它们似乎有利于未来的激光冷却实验。

首先，可以为多原子分子引入多个光学循环中心，例如线性分子 SrCCSr 和 YbCCCa，或由苯环连接两个金属原子构成的不对称陀螺分子（O’Rourke 和 Hutzler（2019年）；Ivanov 等（2020b））。由于存在两个光学循环中心，预计这些体系会表现出更高的散射率，并能让不同金属原子分担不同功能（例如，在 Yb 原子上进行精密测量，在 Ca 原子上进行协同磁测量）。SrCCSr 这类对称分子具有类似 Sr_2，的结构；Sr_2，是分子钟的主要候选者，可用于精密测量（Zelevinsky 等（2008年））。

其次，具有多价光学循环中心的多原子分子也有望实现，例如 AlSH（Yu 等（2023年））；其原理类似于 AlF、AlCl、TlF、BH 和 CH 等双原子分子（Hofsass 等（2021年）；Daniel 等（2021年）；Grasdijk 等（2021年）；Hendricks 等（2014年）；Schnaubelt 等（2021年））。对于碱土金属类金属（如 M=Ca、Sr、Yb），将 MF 推广至 MOH 分子已取得显著成功；但计算表明，对于 p 区金属（如 M=Al、Si、P），MOH 分子会发生弯曲，并在电子激发时出现较大的键角偏转。尽管 S 或 Se 的键极性较低，改用这类连接原子仍可减轻这一现象，因为它们能降低键排斥。因此，通过仔细调节键排斥与键极性之间的竞争，含 p 区金属的物种似乎也能实现多原子分子的光学循环。将光学循环推广到其他结构或许也可行，但迄今尚未得到探索。

4.3. 其他多原子分子的挑战与可能性

随着人们探索更大、结构更复杂的分子种类，量子态控制很可能会面临新的困难和局限。较大的多原子分子具有更丰富的内部结构，有望用于编码量子位（量子比特的高维类比），还拥有独特的转振模式，可作为搜寻基本对称性破缺的潜在平台。然而，与小型多原子物种相比，控制这些结构可能更为困难。仍有一些问题

有待解答。例如，对于 Augenbraun 等人（2020a）确认的原子磁阱，激发电子态通常具有较大且各向异性的 g-因子；有必要了解这种结构会如何影响磁光阱所需的磁场依赖力。此外，非线性分子会受到许多对称性破缺效应的影响，例如 Jahn-Teller 效应和其他振电子耦合；有必要了解这些特征在多大程度上会影响转振选择定则，而正是这些选择定则促进了对较小且对称性较高的物种进行激光控制。

在尝试实现对更大分子的量子态控制时，还可能面临其他挑战。从实践角度来看，由于缓冲气体冷却技术通常最适用于约 0.5 K 以上的温度，大分子的布居将分散在数量多得多的内态上。此外，大分子中的能级间隔更小，这通常会增加实现对这些分子进行相干控制的难度。间隔减小时，必须降低拉比频率，以抑制非共振激发和不必要的态转移。例如，在量子模拟/量子信息处理中，拉比频率降低可能会妨碍高速量子门操作。更复杂的是，这些复杂多原子分子中的态数更多，因此黑体辐射激发和自发衰变的可能途径也更多，从而限制了实验的相干时间。

复杂的大型多原子分子的能级结构也可能带来根本性挑战。例如，更大的分子可能更容易受到非辐射损失通道的影响，而这些通道可能会中断光学循环（Bixon 和 Jortner（1968））。这里我们提出一个简单模型。尽管该模型具有推测性，但它传达了我们的观点：若要实现对日益增大的多原子分子的激光冷却，就必须理解相关的结构问题。其基本细节遵循 Uzer 和 Miller（1991）的处理方法。读者还应参考 Nesbitt 和 Field（1996）对分子内振动能量再分配所作的出色且极具教学价值的综述。我们的模型始于这样一个观察：对于高于绝对基态的某个能量，振动态密度会随分子尺寸的增大而极其迅速地增长，尤其是对于含有低频（$\nu \lesssim 100$ cm^{-1}）振动模式的分子。在许多情况下，˜激光冷却跃迁涉及激发到电子激发态 A，其能量低于基电子态的解离阈值

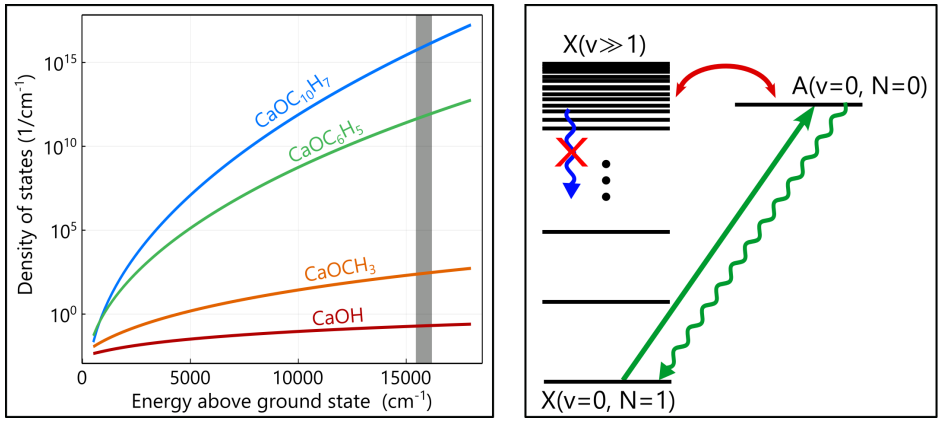


图32：（左）对于配体尺寸逐渐增大的 CaOR 分子，绝对基态之上的态密度随能量的变化 $\tilde{X}(v=0)$。灰色竖带表示这些物种中电子跃迁的典型能量范围 $A \leftarrow X$ 。（右）示意图突出显示了我们假设的损失机制中重要的能级。

$\tilde{X}$，这意味着 A 嵌入在的高度激发振动态的稠密流形中。参见图3，其中给出了使用 Haarhoff（1964）提出的方法计算得到的 CaOR 形式分子的振动态密度。对于配体 R，例如 C_6H_5 或 $C_{10}H_7$，，在 $\tilde{A}$（$v=0$）能级位置处的振动态密度可能分别高达每厘米 10^{11}或 10^{15} 个态。对于 $CaOC_6H_5$ （$CaOC_{10}H_7$），这意味着在典型亮态的自然线宽（∼30兆赫兹）所覆盖的频率范围内，约有 10^8 （10^{12}）个暗态。

考虑一种近共振激发，它将分子布居从基态转振电子态 $|\phi_0\rangle$ （实际上是 $\tilde{X}$（$v=0$）能级流形中的一个转动能级）转移到一个“亮”转振电子激发态 $|\phi_b\rangle$，该态的自然寿命为 τ_b （通常是 A（$v=0$）或 B（$v=0$）能级流形中的一个转动能级）。如果 $|\phi_b\rangle$ 是一个能量本征态，那么激发后发生的唯一时间演化就是以速率 $\Gamma_b = 1/\tau_b$衰变回 $|\phi_0\rangle$ 。然而，如果 $|\phi_b\rangle$ 通过某种振电子相互作用、经由矩阵元 V_{bd}与 $\tilde{X}$ 的高激发能级耦合，那么 $|\phi_b\rangle$ 就不是一个能量本征态；这些能量本征态可以表示为

$$|\psi_n\rangle = a_{bn}|\phi_b\rangle + \sum_{j=1}^{N} a_{d_j n}|\phi_{d_j}\rangle. \tag{20}$$

因此，选择性靶向 $|\phi_b\rangle$ 的激光激发实际上会布居许多能量本征态，这意味着所制备的激发态将随时间演化，并导致布居在暗态流形 $\{|\phi_d\rangle\}$ 中逐渐积累，其特征时间尺度为 τ_{bd}。由于 $\{|\phi_d\rangle\}$ 中的态间隔非常小，布居返回 $|\phi_b\rangle$ （τ_{return}）所需的时间尺度可能非常长。在 $\tau_{bd} \ll \tau_b$ （因此泄漏到暗态流形的速度快于光子发射）且 $\tau_{\mathrm{return}} \gg \tau_b$ （因此布居在许多自然寿命内保持在暗态流形中）的条件下，这一过程将表现为激光冷却实验中的损失。布居主要存在于暗态流形中的时间尺度限制了可实现的光子散射率，从而直接妨碍光学循环和激光冷却。根据费米黄金定则进行粗略估算，如果 τ_{bd} 要与自发辐射竞争（对于典型的约 30 ns 的激发态寿命），则必须满足

$$\frac{1}{\tau_{bd}} \approx 2\pi \langle V^2 \rangle \rho, \tag{21}$$

其中，$\sqrt{\langle V^2 \rangle}$ 是亮态流形与暗态流形之间耦合矩阵元的均方根值，ρ 是态密度。对于振动态密度为每 cm^{-1} $\rho \approx 10^{14}$ 的分子，平均耦合矩阵元只要小至 $\sqrt{\langle V^2 \rangle} \sim 10^{-9}\ \mathrm{cm}^{-1}$，就足以满足这一条件。目前尚不清楚，正在为激光冷却应用而提出的大型 CaOR 分子是否存在如此大小的耦合矩阵元。也有可能通过审慎的分子设计选择来调节平均耦合矩阵元，降低金属中心价电子与分子中对振动态密度贡献最大的部分之间的相互作用。迫切需要开展新的理论研究和实验研究来探讨这些问题。

5. 结论

在这篇综述中，我们阐述了超冷多原子分子领域如何有望影响现代原子、分子与光学物理学的诸多前沿。近期实验结果表明，为超冷原子开发的大部分工具也能同样成功地应用于分子。正如我们所述，对多原子分子的操控依赖于对其内部结构的深入理解。然而，最受实验关注的一类分子

（碱土金属拟卤化物）具有一系列共同特征，例如对角 Franck–Condon 因子和易于处理的转动选择定则，这为以通用方式“设计”具有多样几何构型、原子组成成分以及对外场响应的可激光冷却分子指明了方向。适用于激光冷却的分子种类和结构十分丰富，而且随着研究人员探索日益复杂的系统，这一范围仍在不断扩大。

6. 致谢

我们衷心感谢 David De- Mille 教授、Nicholas Hutzler、Michael Tarbutt 和叶军教授，以及 Parul Aggarwal 和 Calder Miller 提供的宝贵意见。我们还感谢 Robert W. Field 教授和 Bryan Changala 就更大的分子中的分子内振动再分配耦合机制提供的真知灼见。本文所述由 Doyle 研究组开展的工作得到了美国空军科学研究办公室、美国国家科学基金会和 Heising-Simons基金会的支持。

参考文献

ACME合作组。改进的电子电偶极矩上限。《自然》，562:355–360，2018年。doi: 10.1038/s41586-018-0599-8。X. Alauze、J. Lim、M. A. Trigatzis、S. Swarbrick、F. J. Collings、N. J. Fitch、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。用于检验基础物理学的超冷分子束。《量子科学与技术》，6(4):044005，2021年7月。doi: 10.1088/2058-9565/ac107e。URL https://doi.org/10.1088/2058-9565/ac107e。V. V. Albert、J. P. Covey 和 J. Preskill。分子中量子比特的鲁棒编码。《物理评论*X*》，10(3):031050，2020年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.031050。A. Allouche、G. Wannous 和 M. Aubert-Fr´econ。用于研究钙、锶和钡单卤化物低能态的配体场方法。《化学物理》，170(1):11–22，1993年。URL https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80087-p。

L. Anderegg、B. L. Augenbraun、E. Chae、B. Hemmerling、N. R. Hutzler、A. Ravi、A. L. Collopy、J. Ye、W. Ketterle 和 J. M. Doyle。高密度射频磁光俘获 CaF。《物理评论快报》，119:103201，2017年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.103201。L. Anderegg、B. L. Augenbraun、Y. Bao、S. Burchesky、L. W. Cheuk、W. Ketterle 和 J. M. Doyle。光学囚禁分子的激光冷却。《自然·物理》，14(9):890–893，2018年。URL https://doi.org/10.1038/s41567-018-0191-z。L. Anderegg、L. W. Cheuk、Y. Bao、S. Burchesky、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle。超冷分子的光镊阵列。《科学》，365(6458):1156–1158，2019年9月。doi: 10.1126/science.aax1265。L. Anderegg、S. Burchesky、Y. Bao、S. S. Yu、T. Karman、E. Chae、K.-K. Ni、W. Ketterle 和 J. M. Doyle。超冷分子微波屏蔽的观测。《科学》，373(6556):779–782，2021年8月。doi: 10.1126/science.abg9502。URL https://doi.org/10.1126/science.abg9502。L. Anderegg、N. B. Vilas、C. Hallas、P. Robichaud、A. Jadbabaie、J. M. Doyle 和 N. R. Hutzler。用于电子电偶极矩搜索的囚禁多原子分子量子控制。2023年。doi: 10.48550/ARXIV.2301.08656。URL https://arxiv.org/abs/2301.08656。A. Andr´e、D. DeMille、J. M. Doyle、M. D. Lukin、S. E. Maxwell、P. Rabl、R. J. Schoelkopf 和 P. Zoller。极性分子与介观超导谐振器之间的相干全电接口。《自然·物理》，2(9):636–642，2006年8月。doi: 10.1038/nphys386。URL https://doi.org/10.1038/nphys386。A. Aspect、E. Arimondo、R. Kaiser、N. Vansteenkiste 和 C. Cohen-Tannoudji。通过速度选择相干布居俘获实现低于单光子反冲能量的激光冷却。《物理评论快报》，61:826–829，1988年8月。doi: 10.1103/PhysRevLett.61.826。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.826。B. L. Augenbraun。多原子分子的直接激光冷却方法。博士论文，哈佛大学，2020年。

B. L. Augenbraun、J. M. Doyle、T. Zelevinsky 和 I. Kozyryev。分子不对称性与光学循环：不对称陀螺分子的激光冷却。《物理评论*X*》，10(3)，2020a。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.031022。B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、A. Frenett、H. Sawaoka、C. Miller、T. C. Steimle 和 J. M. Doyle。用于提升电子电偶极矩搜索灵敏度的激光冷却多原子分子。《新物理学杂志》，22:022003，2020b。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab687b。B. L. Augenbraun、A. Frenett、H. Sawaoka、C. Hallas、N. B. Vilas、A. Nasir、Z. D. Lasner 和 J. M. Doyle。分子束的塞曼-西西弗斯减速。2021a。doi：10.1103/PhysRevLett.127.263002。B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、A. Frenett、H. Sawaoka、A. T. Le、J. M. Doyle 和 T. C. Steimle。一甲氧基镱 YbOCH3 的观测与激光光谱学。《物理评论*A*》，103(2):022814，2021b。URLhttps://doi.org/10.1103/physreva.103.022814。B. L. Augenbraun、S. Burchesky、A. Winnicki 和 J. M. Doyle。功能化芳香分子的高分辨率激光光谱学。*TheJournal of Physical Chemistry Letters*，13(46):10771–10777，2022年11月。doi：10.1021/acs.jpclett.2c03041。URL https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c03041。L. D. Augustoviˇcov´a 和 J. L. Bohn。多原子分子的超冷碰撞：CaOH。《新物理学杂志》，21(10):103022，2019年10月。doi：10.1088/1367-2630/ab4720。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab4720。N. Balakrishnan。展望：超冷分子与冷分子受控化学的黎明。《化学物理学杂志》，145(15):150901，2016年。URL https://doi.org/10.1063/1.4964096。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。*arXiv:2211.09780*，2022年。T. A. Barckholtz 和 T. A. Miller。关于表现出 Jahn-Teller 效应及相关效应的分子的定量见解。《国际物理化学评论》，17(4):435–524，1998年。doi：10.1080/014423598230036。

D. Barredo、S. de L´es´eleuc、V. Lienhard、T. Lahaye 和 A. Browaeys。逐原子组装无缺陷、任意二维原子阵列。《科学》，354(6315):1021–1023，2016年。URL https://doi.org/10.1126/science.aah3778。J. Barry、D. McCarron、E. Norrgard、M. Steinecker 和 D. DeMille。双原子分子的磁光俘获。《自然》，512:286–289，2014年。URL https://doi.org/10.1038/nature13634。J. F. Barry、E. S. Shuman 和 D. DeMille。用于自由基的高亮度、低速低温分子束源。《物理化学化学物理》，13(42):18936，2011年。URL https://doi.org/10.1039/C1CP20335E。J. F. Barry、E. S. Shuman、E. B. Norrgard 和 D. DeMille。分子束的激光辐射压力减速。《物理评论快报》，108(10):103002，2012年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.103002。L. Baum、N. B. Vilas、C. Hallas、B. L. Augenbraun、S. Raval、D. Mitra 和 J. M. Doyle。多原子分子的一维磁光阱。《物理评论快报》，124:133201，2020年3月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.133201。L. Baum、N. B. Vilas、C. Hallas、B. L. Augenbraun、S. Raval、D. Mitra 和 J. M. Doyle。在多原子分子中建立近乎闭合的循环跃迁。《物理评论*A*》，103(4):043111，2021年。URL https://doi.org/10.1103/physreva.103.043111。R. Bause、A. Schindewolf、R. Tao、M. Duda、X.-Y. Chen、G. Qu´em´ener、T. Karman、A. Christianen、I. Bloch 和 X.-Y. Luo。明亮与暗光偶极阱中的超冷分子碰撞。《物理评论研究》，3:033013，2021年7月。doi:10.1103/PhysRevResearch.3.033013。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.033013。R. Bause、A. Christianen、A. Schindewolf、I. Bloch 和 X.-Y. Luo。超冷黏性碰撞：理论与实验现状。*arXiv:2211.10223*，2022年。D. J. Berkeland 和 M. G. Boshier。塞曼简并原子系统中暗态的不稳定化与光学光谱学。《物理评论*A*》，65(3):033413，2002年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.033413。

P. F. Bernath. 原子与分子的光谱. 牛津大学出版社，2017年。M. Bixon and J. Jortner. 分子内无辐射跃迁。《化学物理学杂志》，48(2):715–726，1968年1月。doi: 10.1063/1. 1668703. URL https://doi.org/10.1063/1.1668703. J. L. Bohn, A. M. Rey, and J. Ye. 冷分子：化学与量子物质量子工程的进展。《科学》，357(6355):1002– 1010，2017年。URL https://doi.org/10.1126/science.aam6299. C. R. Brazier and P. F. Bernath. 单甲基钙的 $\tilde{A}\,^2E - \tilde{X}\,^2A_1$ 跃迁：转动分析。《化学物理学杂志》，91(8):4548–4554，1989年。doi: 10.1063/1.456742. M. Brouard, D. H. Parker, and S. Y. T. van de Meerakker. 利用电场和磁场驾驭分子碰撞。《化学学会评论》，43(21):7279– 7294，2014年。doi: 10.1039/c4cs00150h. URL https://doi.org/10.1039/c4cs00150h. J. Brown. 对称陀螺分子的转动能级： ^2E 态。分子物理学，20:817–834，1971年1月。ISSN 0026-8976. doi: 10.1080/ 00268977100100801. URL http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268977100100801. P. R. Bunker and P. Jensen. 分子对称性与光谱学. 加拿大国家研究委员会出版社，2006年。J. J. Burau, P. Aggarwal, K. Mehling, and J. Ye. 分子的蓝失谐磁光阱。*arXiv:2212.07472*，2022年。L. D. V. Buuren, C. Sommer, M. Motsch, S. Pohle, M. Schenk, J. Bayerl, P. W. Pinkse, and G. Rempe. 从低温储存器中静电提取冷分子。《物理评论快报》，102:2–5，2009年。ISSN 00319007. doi: 10.1103/PhysRevLett.102.033001. Nick 的束流论文中的参考文献17。W. B. Cairncross, D. N. Gresh, M. Grau, K. C. Cossel, T. S. Roussy, Y. Ni, Y. Zhou, J. Ye, and E. A. Cornell. 利用囚禁分子离子精密测量电子的电偶极矩。《物理评论快报》，119:153001，2017年。

W. B. Cairncross, J. T. Zhang, L. R. B. Picard, Y. Yu, K. Wang, and K.-K. Ni. 在光镊中组装转振基态分子。《物理评论快报》，126:123402，2021年3月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.126.123402. L. Caldwell and M. R. Tarbutt. 光学阱中分子的边带冷却。《物理评论研究》，2:013251，2020年3月。doi: 10.1103/ PhysRevResearch.2.013251. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.013251. L. Caldwell, J. A. Devlin, H. J. Williams, N. J. Fitch, E. A. Hinds, B. E. Sauer, and M. R. Tarbutt. 分子的深度激光冷却与高效磁压缩。《物理评论快报》，123(3):033202，2019年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.033202. W. C. Campbell, E. Tsikata, H.-I. Lu, L. D. van Buuren, and J. M. Doyle. NH（$X\ ^3\Sigma^-$）的磁阱俘获与塞曼弛豫。《物理评论快报》，98:213001，2007年5月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.213001. L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye. 冷分子与超冷分子：科学、技术与应用。《新物理学杂志》，11(5):055049，2009年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/5/055049. T. M. Cerny, X. Q. Tan, J. M. Williamson, E. S. J. Robles, A. M. Ellis, and T. A. Miller. $ZnCH_3$ 和$CdCH_3$的高分辨率电子光谱学。《化学物理学杂志》，99(12):9376–9388，1993年12月。doi: 10.1063/1.465521. URL https://doi.org/10.1063/1.465521. E. Chae, L. Anderegg, B. L. Augenbraun, A. Ravi, B. Hemmerling, N. R. Hutzler, A. L. Collopy, J. Ye, W. Ketterle, and J. M. Doyle. 冷CaF分子束的一维磁光压缩。《新物理学杂志》，19(3):033035，2017年3月。doi: 10.1088/1367-2630/aa6470. L. W. Cheuk, L. Anderegg, B. L. Augenbraun, Y. Bao, S. Burchesky, W. Ket- terle, and J. M. Doyle. 分子在光学阱中的 Λ增强成像。《物理评论快报》，121:083201，2018年。doi: 10.1103/PhysRevLett.121.083201. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.083201.

L. W. Cheuk、L. Anderegg、Y. Bao、S. Burchesky、S. S. Yu、W. Ketterle、K.- K. Ni 和 J. M. Doyle。超冷基态 CaF 分子之间碰撞的观测。《物理评论快报》，125:043401，2020年7月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.043401。L. Chomaz、I. Ferrier-Barbut、F. Ferlaino、B. Laburthe-Tolra、B. L. Lev 和 T. Pfau。偶极物理：磁性量子气体实验综述。物理学进展报告，86(2):026401，2023年。doi: 10.1088/ 1361-6633/aca814。URL https://doi.org/10.1088/1361-6633/aca814。S. Chu。中性粒子的操控。《现代物理评论》，70(3):685，1998年。URL https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.685。A. L. Collopy、S. Ding、Y. Wu、I. A. Finneran、L. Anderegg、B. L. Augenbraun、J. M. Doyle 和 J. Ye。钇一氧化物的三维磁光阱。《物理评论快报》，121(21):213201，2018年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.213201。D. Comparat。通过西西弗斯过程冷却分子。*Physical Review A*，89: 043410，2014年4月。doi: 10.1103/PhysRevA.89.043410。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.89.043410。D. Cory、R. Laflamme、E. Knill、L. Viola、T. Havel、N. Boulant、G. Boutis、E. Fortunato、S. Lloyd、R. Martinez、C. Negrevergne、M. Pravia、Y. Sharf、G. Teklemariam、Y. Weinstein 和 W. Zurek。基于核磁共振的量子信息处理：成果与展望。物理学进展，48(9-11):875–907，2000年。doi: https://doi.org/10.1002/1521-3978(200009) 48:9/11⟨875::AID-PROP875⟩3.0.CO;2-V。A. Cournol 等。利用振动光谱学检验冷手性分子中宇称对称性的一项新实验。量子电子学，49(3):288– 292，2019年。doi: 10.1070/qel16880。J. R. Daniel、C. Wang、K. Rodriguez、B. Hemmerling、T. N. Lewis、C. Bardeen、A. Teplukhin 和 B. K. Kendrick。缓冲气体冷却的 AlCl 的$A\,^1\Pi \leftarrow X\,^1\Sigma^+$ 跃迁光谱学。*Physical ReviewA*，104:012801，2021年7月。ISSN 24699934。doi: 10.1103/PHYSREVA.104. 012801/FIGURES/6/MEDIUM。URL https://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.104.012801。

D. DeMille。利用囚禁极性分子进行量子计算。《物理评论快报》，88(6):067901，2002年。doi: 10.1103/physrevlett.88.067901。D. DeMille、S. B. Cahn、D. Murphree、D. A. Rahmlow 和 M. G. Kozlov。利用分子测量核自旋依赖的宇称破坏。《物理评论快报》，100:023003，2008年1月。doi: 10.1103/PhysRevLett.100.023003。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.023003。W. Demtr¨oder。分子物理学：理论原理与实验方法。魏因海姆：Wiley-VCH 出版社，2003年。M. Di Rosa。分子激光冷却。*Eur. Phys. J. D*，31(2):395–402，2004年。URL https://doi.org/10.1140/epjd/e2004-00167-2。M. J. Dick。钙和锶所含多原子分子的选定光谱学研究。博士论文，滑铁卢大学，2007年。URL https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/3010/MikeDickThesis.pdf。C. E. Dickerson、H. Guo、A. J. Shin、B. L. Augenbraun、J. R. Caram、W. C. Campbell 和 A. N. Alexandrova。通过有机官能化调控光学循环中心的弗兰克-康登因子。《物理评论快报》，126(12)，2021a。URL https://doi.org/10.1103/physrevlett.126.123002。C. E. Dickerson、H. Guo、G.-Z. Zhu、E. R. Hudson、J. R. Caram、W. C. Campbell 和 A. N. Alexandrova。芳烃的光学循环官能化。*J. Phys. Chem. Lett.*，12(16):3989–3995，2021b。URL https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c00733。C. E. Dickerson、C. Chang、H. Guo 和 A. N. Alexandrova。作为光学循环中心载体的完全饱和烃。*arXiv:2209.09935*，2022年。S. Ding、Y. Wu、I. A. Finneran、J. J. Burau 和 J. Ye。在 μK 温度下对 YO 分子进行亚多普勒冷却和压缩囚禁。《物理评论*X*》，10:021049，2020年6月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.10.021049。S. C. Doret、C. B. Connolly、W. Ketterle 和 J. M. Doyle。缓冲气体冷却的玻色-爱因斯坦凝聚体。《物理评论快报》，103:103005，2009年9月。URLhttps://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.103005。

J. M. Doyle、B. Friedrich、J. Kim 和 D. Patterson。将原子和分子通过缓冲气体装载到磁阱中。《物理评论*A*》，52:R2515– R2518，1995年10月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.52.R2515。S. Eibenberger、J. Doyle 和 D. Patterson。手性分子的对映异构体特异性态转移。《物理评论快报》，118(12):123002，2017年。doi: 10.1103/PhysRevLett.118.123002。A. M. Ellis。小分子中的主族金属-配体相互作用：激光光谱学带来的新见解。*Int. Rev. Phys. Chem.*，20(4):551–590，2001年。URL https://doi.org/10.1080/01442350110062542。M. Endres、H. Bernien、A. Keesling、H. Levine、E. R. Anschuetz、A. Krajenbrink、C. Senko、V. Vuletic、M. Greiner 和 M. D. Lukin。逐个原子组装无缺陷一维冷原子阵列。《科学》，354(6315):1024–1027，2016年。URL https://doi.org/10.1126/science.aah3752。W. Ertmer、R. Blatt、J. L. Hall 和 M. Zhu。激光操控原子束速度：静止原子和速度反转的演示。《物理评论快报》，54:996–999，1985年3月。doi: 10.1103/PhysRevLett.54.996。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.54.996。N. Fitch 和 M. Tarbutt。激光冷却分子，收录于《原子、分子与光学物理进展》第70卷。Academic Press，2021年。URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1049250X21000033。N. J. Fitch 和 M. R. Tarbutt。分子束塞曼-西西弗斯减速器的原理与设计。*ChemPhysChem*，17(22):3609–3623，2016年。URL https://doi.org/10.1002/cphc.201600656。K. Gaul、M. G. Kozlov、T. A. Isaev 和 R. Berger。手性分子作为直接探测宇称奇宇称宇宙场的灵敏探针。《物理评论快报》，125(12):123004，2020年。URL https://doi.org/10.1103/physrevlett.125.123004。O. Grasdijk、O. Timgren、J. Kastelic、T. Wright、S. Lamoreaux、D. De- mille、K. Wenz、M. Aitken、T. Zelevinsky、T. Winick 和 D. Kawall。

CeNTREX：在^{205}Tl原子核中寻找时间反演对称性破缺。《量子科学与技术》，6:044007，2021年9月。ISSN 2058-9565。doi: 10.1088/2058-9565/ABDCA3。URL https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-9565/abdca3https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2058-9565/abdca3/meta。P. D. Gregory、J. A. Blackmore、F. M. D、L. M. Fernley、S. L. Bromley、J. M. Hutson 和 S. L. Cornish。超冷 RbCs 分子的分子-分子和原子-分子碰撞。《新物理学杂志》，23(12): 125004，2021年12月。doi: 10.1088/1367-2630/ac3c63。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac3c63。A. T. Grier、I. Ferrier-Barbut、B. S. Rem、M. Delehaye、L. Khaykovich、F. Chevy 和 C. Salomon。 Λ 增强的亚多普勒冷却：在 D_1 灰色糖浆中冷却锂原子。《物理评论*A*》，87:063411，2013年6月。doi: 10. 1103/PhysRevA.87.063411。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.063411。M. Guo、B. Zhu、B. Lu、X. Ye、F. Wang、R. Vexiau、N. Bouloufa-Maafa、G. Qu´em´ener、O. Dulieu 和 D. Wang。制备基态偶极 ^{23}Na^{87}Rb分子超冷气体。《物理评论快报》，116 (20):205303，2016年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.205303。P. Haarhoff。多原子分子振动能级的密度。分子物理学，7(2):101–117，1964年1月。doi: 10.1080/00268976300100871。URL https://doi.org/10.1080/00268976300100871。C. Hallas、N. B. Vilas、L. Anderegg、P. Robichaud、A. Winnicki、C. Zhang、L. Cheng 和 J. M. Doyle。在 ℓ型宇称双重态中囚禁多原子分子。*arXiv:2208.13762*，2022年。S. Haroche。诺贝尔奖演讲：在盒中操控光子并探索量子与经典的边界。《现代物理评论》，85(3):1083，2013年。B. R. Heazlewood 和 T. P. Softley。迈向绝对零度下的化学。《自然评论：化学》，5(2):125–140，2021年1月。doi: 10.1038/s41570-020-00239-0。URL https://doi.org/10.1038/s41570-020-00239-0。

B. Hemmerling、E. Chae、A. Ravi、L. Anderegg、G. K. Drayna、N. R. Hutzler、A. L. Collopy、J. Ye、W. Ketterle 和 J. M. Doyle。将 CaF 分子激光减速至接近分子磁光阱的捕获速度。《物理学杂志*B*》，49 (17):174001，2016年。URL https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/17/174001。R. J. Hendricks、D. A. Holland、S. Truppe、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。 ^{11}BH 的振动分支比和超精细结构及其对激光冷却的适用性。《前沿物理学》，2:51，2014年。URL https://doi.org/10.3389/fphy.2014.00051。E. Herbst 和 E. F. van Dishoeck。复杂星际有机分子。《天文学与天体物理学年评》，47:427–480，2009年。D. Herschbach。从温热到超冷的分子碰撞。《法拉第讨论会》，142:9–23，2009年。ISSN 13596640。doi: 10.1039/b910118g。G. Herzberg。《分子光谱与分子结构：多原子分子的电子光谱与电子结构》，第3卷。Van Nos- trand，1966年。E. Hirota。《瞬态分子的高分辨率光谱学》。施普林格·柏林·海德堡，1985年。S. Hofsass、M. Doppelbauer、S. C. Wright、S. Kray、B. G. Sartakov、J. P´erez-R´ıos、G. Meijer 和 S. Truppe。AlF 分子的光学循环。《新物理学杂志》，23:075001，6 2021年。ISSN 1367-2630。doi: 10.1088/1367-2630/AC06E5。URL https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/ac06e5https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/ac06e5/meta。C. M. Holland、Y. Lu 和 L. W. Cheuk。可重构光镊阵列中分子的按需纠缠。*arXiv:2210.06309*，2022年。J. T. Hougen。 Π 电子态线性三原子分子中的费米共振。《化学物理学杂志》，37(2):403–408，1962年7月。doi: 10.1063/1.1701334。URL https://doi.org/10.1063/1.1701334。J. T. Hougen。双群考虑、Jahn-Teller诱导的转动-振电子效应，以及对称性为

的分子 C_{3v} 在电子 ^2E 态下的核自旋-电子自旋超精细哈密顿量。《分子光谱学杂志》，81:73–92，5 1980年。ISSN 0022-2852。doi: 10.1016/ 0022-2852(80)90330-6。M.-G. Hu、Y. Liu、M. A. Nichols、L. Zhu、G. Qu´em´ener、O. Dulieu 和 K.- K. Ni。核自旋守恒实现超冷分子反应的态间控制。《自然化学》，13(5):435–440，2021年。M. T. Hummon、T. V. T. an J. K-los、H.-I. Lu、E. Tsikata、W. C. Campbell、A. Dalgarno 和 J. M. Doyle。磁阱中的冷 N-NH 碰撞。《物理评论快报》，106:053201，2011年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.053201。M. T. Hummon、M. Yeo、B. K. Stuhl、A. L. Collopy、Y. Xia 和 J. Ye。双原子分子的二维磁光阱。《物理评论快报》，110 (14):143001，2013年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.143001。N. R. Hutzler。作为基础物理学量子传感器的多原子分子。《量子科学与技术》，5(4):044011，2020年。URL https://doi.org/10.1088/2058-9565/abb9c5。N. R. Hutzler、H.-I. Lu 和 J. M. Doyle。缓冲气体束：一种用于原子和分子的高强度、低温、低速源。《化学评论》，112(9):4803– 4827，2012年。URL https://doi.org/10.1021/cr200362u。T. A. Isaev 和 R. Berger。基于简单理论概念、利用激光冷却分子的多原子候选分子。《物理评论快报》，116 (6):063006，2016年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.063006。T. A. Isaev、A. V. Zaitsevskii 和 E. Eliav。具有重核的可激光冷却多原子分子。《物理学杂志*B*》，50(22):225101，2017年。URL https://doi.org/10.1088/1361-6455/aa8f34。M. V. Ivanov、F. H. Bangerter 和 A. I. Krylov。迈向可激光冷却分子的理性设计：来自运动方程耦合簇计算的见解。《物理化学化学物理》，21(35):19447–19457，2019年。URLhttps://doi.org/10.1039/C9CP03914G。

M. V. Ivanov、F. H. Bangerter、P. W´ojcik 和 A. I. Krylov。迈向超冷有机化学：激光冷却大型有机分子的前景。《物理化学快报》，11(16):6670–6676，2020a。URL https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01960。M. V. Ivanov、S. Gulania 和 A. I. Krylov。一个分子中的两个循环中心：通过键间相互作用实现通信以及未成对电子的纠缠。《物理化学快报》，11:1297– 1304，2020b。ISSN 19487185。doi: 10.1021/acs.jpclett.0c00021。P. Jansen、H. L. Bethlem 和 W. Ubachs。扭转天平：从分子光谱中寻找漂变常数。《化学物理学杂志》，140(1):010901，2014年。URL https://doi.org/10.1063/1.4853735。K. N. Jarvis、J. A. Devlin、T. E. Wall、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。蓝失谐磁光阱。《物理评论快报》，120:083201，2018年2月。doi: 10.1103/PhysRevLett.120.083201。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.083201。S. Kinsey-Nielsen、C. R. Brazier 和 P. F. Bernath。BaOH 和 BaOD 的 $\tilde{B}\,^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$ 跃迁的转动分析。《化学物理学杂志》，84(2): 698–708，1986年。doi: 10.1063/1.450566。W. Klemperer、K. K. Lehmann、J. K. G. Watson 和 S. C. Wofsy。分子能否具有永久电偶极矩? 《物理化学杂志》，97 (10):2413–2416，1993年。URL https://doi.org/10.1021/j100112a049。J. Kobayashi、A. Ogino 和 S. Inouye。利用由激光冷却原子产生的超冷分子测量电子质子质量比的变化。《自然·通讯》，10:1–5，2019年。ISSN 20411723。doi: 10.1038/s41467-019-11761-1。URL http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-11761-1。M. Koller、F. Jung、J. Phrompao、M. Zeppenfeld、I. M. Rabey 和 G. Rempe。囚禁 CH_3F 分子之间的电场控制冷偶极碰撞。《物理评论快报》，128:203401，2022年5月。doi: 10.1103/PhysRevLett.128.203401。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.128.203401。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年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.133002。I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda、P. Olson、B. Hemmerling 和 J. M. Doyle。2 K 下 He 与 SrOH 振动态的碰撞弛豫。《新物理学杂志》，17(4):045003，2015年。doi: 10.1088/1367-2630/17/4/045003。I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda 和 J. M. Doyle。激光冷却复杂多原子分子的方案。*ChemPhysChem*，17:3641，2016a。doi: 10.1002/cphc.201601051。I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda、B. Hemmerling 和 J. M. Doyle。多原子分子光学循环产生的辐射压力。《物理学杂志*B*》，49(13):134002，2016b。URL https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/13/134002。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年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.173201。I. Kozyryev、L. Baum、L. Aldridge、P. Yu、E. E. Eyler 和 J. M. Doyle。分子的相干双色力偏转。《物理评论快报》，120 (6):063205，2018年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.063205。I. Kozyryev、Z. Lasner 和 J. M. Doyle。线性自由基 SrOH 光谱对超轻玻色暗物质的增强灵敏度。《物理评论*A*》，103:043313，2021年4月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.103.043313。R. V. Krems。冷分子受控化学。《物理化学化学物理》，10(28): 4079–4092，2008年。URL https://doi.org/10.1039/B802322K。T. Lahaye、C. Menotti、L. Santos、M. Lewenstein 和 T. Pfau。偶极玻色量子气体的物理学。《物理学进展报告》，72:126401，2009年。T. K. Langin 和 D. DeMille。改进分子在磁光阱中的装载、冷却和囚禁。*arXiv:2210.14223*，2022年。

T. K. Langin、V. Jorapur、Y. Zhu、Q. Wang 和 D. DeMille。偏振增强的深光偶极囚禁 Λ冷却极性分子。《物理评论快报》，127:163201，2021年10月。doi: 10.1103/PhysRevLett.127.163201。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.127.163201。G. Lao、G.-Z. Zhu、C. E. Dickerson、B. L. Augenbraun、A. N. Alexandrova、J. R. Caram、E. R. Hudson 和 W. C. Campbell。利用光学循环中心对芳香分子进行激光光谱学研究：锶(I)酚氧化物。*The Journal of Physical Chemistry Letters*，13(47):11029–11035，2022年11月。doi: 10.1021/acs.jpclett.2c03040。URL https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c03040。Z. Lasner、A. Lunstad、C. Zhang、L. Cheng 和 J. M. Doyle。SrOH快速光子循环近闭合的振动电子分支比。《物理评论*A*》，106:L020801，2022年8月。doi: 10.1103/PhysRevA.106.L020801。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.106.L020801。J.-R. Li、W. G. Tobias、K. Matsuda、C. Miller、G. Valtolina、L. D. Marco、R. R. W. Wang、L. Lassabliere、G. Quemener、J. L. Bohn 和 J. Ye。三维分子量子气体中偶极相互作用的调控与蒸发冷却。《自然·物理》，17(10):1144–1148，2021年9月。doi: 10.1038/s41567-021-01329-6。URL https://doi.org/10.1038/s41567-021-01329-6。M. Li 和 J. A. Coxon。CaOH 和 CaOD 的 $\tilde{A}^2\Pi$与 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态基本弯曲振动的高分辨率分析：Renner-Teller、自旋–轨道及 K型共振相互作用的去微扰。《化学物理学杂志》，102(7):2663–2674，1995年。doi: 10.1063/1.468643。URL https://doi.org/10.1063/1.468643。J. Lim、J. R. Almond、M. A. Trigatzis、J. A. Devlin、N. J. Fitch、B. E. Sauer、M. R. Tarbutt 和 E. A. Hinds。用于测量电子电偶极矩的激光冷却 YbF 分子。《物理评论快报》，120(12):123201，2018年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.123201。H.-I. Lu。通过光学装载和磁减速实现分子磁阱俘获。博士论文，哈佛大学，马萨诸塞州剑桥，2014年。URL http://www.doylegroup.harvard.edu/files/bufferpubs/theses/hil_thesis.pdf。

Y. Lu、C. M. Holland 和 L. W. Cheuk。在动态可调排斥光学势阱中的分子激光冷却。《物理评论快报》，128: 213201，2022年5月。doi: 10.1103/PhysRevLett.128.213201。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.128.213201。D. E. Maison、L. V. Skripnikov 和 V. V. Flambaum。 ^{173}YbOH 的理论研究：寻找核磁四极矩。《物理评论*A*》，100(3):032514，2019年。URL https://doi.org/10.1103/physreva.100.032514。K. Matsuda、L. D. Marco、J.-R. Li、W. G. Tobias、G. Valtolina、G. Qu´em´ener 和 J. Ye。利用电场对反应性分子进行共振碰撞屏蔽。《科学》，370(6522):1324–1327，2020年12月。doi: 10.1126/science. abe7370。URL https://doi.org/10.1126/science.abe7370。S. E. Maxwell、N. Brahms、R. Decarvalho、D. R. Glenn、J. S. Helton、S. V. Nguyen、D. Patterson、J. Petricka、D. Demille 和 J. M. Doyle。冷慢原子或分子的高通量束源。《物理评论快报》，95:1–4，2005a。ISSN 00319007。doi: 10.1103/PhysRevLett.95.173201。Nick 的束流论文中的参考文献5。S. E. Maxwell、N. Brahms、R. deCarvalho、D. R. Glenn、J. S. Helton、S. V. Nguyen、D. Patterson、J. Petricka、D. DeMille 和 J. M. Doyle。冷慢原子或分子的高通量束源。《物理评论快报》，95:173201，2005b年10月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.173201。D. McCarron。分子激光冷却与囚禁。《物理学杂志*B*》，51(21): 212001，2018年。doi: 10.1088/1361-6455/aadfba。URL https://doi.org/10.1088/1361-6455/aadfba。D. J. McCarron、E. B. Norrgard、M. H. Steinecker 和 D. DeMille。改进双原子分子的磁光俘获。《新物理学杂志》，17(3):035014，2015年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/3/035014。D. J. McCarron、M. H. Steinecker、Y. Zhu 和 D. DeMille。极性分子超冷气体的磁阱俘获。《物理评论快报》，121:013202，2018年。doi: 10.1103/PhysRevLett.121.013202。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.013202。

M. Mengel 和 F. C. De Lucia。在星际介质温度下观测到的氦和氢诱导的 H_2CO 转动弛豫。《天体物理学杂志》, 543(1):271, 2000年。URL https://doi.org/10.1086/317108。J. K. Messer 和 F. C. De Lucia。在 4 K 下测量一氧化碳-氦体系的压力展宽参数。《物理评论快报》, 53:2555–2558, 1984年12月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.2555。A. Micheli、G. K. Brennen 和 P. Zoller。极性分子晶格自旋模型工具箱。《自然·物理》, 2(5):341–347, 2006年。doi: 10.1038/nphys287。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(6509):1366–1369, 2020年。D. Mitra、Z. D. Lasner、G. Z. Zhu、C. E. Dickerson、B. L. Augenbraun、A. D. Bailey、A. N. Alexandrova、W. C. Campbell、J. R. Caram、E. R. Hudson 和 J. M. Doyle。实现官能化芳烃光学循环和激光冷却的途径。《物理化学快报》, 13:7029–7035, 2022年8月。ISSN 19487185。doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.2C01430/SUPPL FILE/JZ2C01430 SI 001.PDF。URL https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpclett.2c01430。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。在转振基态制备超冷^{87}Rb^{133}Cs 分子。《物理评论快报》, 113 (25):255301, 2014年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.255301。M. G. Moore 和 A. Vardi。玻色增强化学：放大分子玻色-爱因斯坦凝聚体解离的选择性。《物理评论快报》, 88(16), 2002年4月。doi: 10.1103/physrevlett.88.160402。URL https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.160402。D. J. Nesbitt 和 R. W. Field。高激发分子中的振动能量流：分子内振动能量再分配的作用。《期刊》

物理化学, 100(31):12735–12756, 1996年1月。doi: 10.1021/jp960698w。URL https://doi.org/10.1021/jp960698w。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。高相空间密度的极性分子气体。《科学》, 322(5899):231–235, 2008年。URL https://doi.org/10.1126/science.1163861。K.-K. Ni、S. Ospelkaus、D. Wang、G. Qu´em´ener、B. Neyenhuis、M. H. G. de Miranda、J. Bohn、J. Ye 和 D. Jin。量子区间内极性分子的偶极碰撞。《自然》, 464(7293):1324–1328, 2010年。URL https://doi.org/10.1038/nature08953。K.-K. Ni、T. Rosenband 和 D. D. Grimes。利用极性分子的偶极交换量子逻辑门。《化学科学》, 9(33):6830–6838, 2018年。doi: 10.1039/c8sc02355g。M. A. Nichols、Y.-X. Liu、L. Zhu、M.-G. Hu、Y. Liu 和 K.-K. Ni。在超冷原子-分子碰撞中探测长寿命复合物。《物理评论*X*》, 12:011049, 2022年3月。doi: 10.1103/PhysRevX.12.011049。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.12.011049。E. B. Norrgard、D. J. McCarron、M. H. Steinecker、M. R. Tarbutt 和 D. DeMille。射频磁光阱中的亚毫开尔文偶极分子。《物理评论快报》, 116(6):063004, 2016年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.063004。E. B. Norrgard、D. S. Barker、S. Eckel、J. A. Fedchak、N. N. Klimov 和 J. Scherschligt。光学囚禁多原子分子中的核自旋依赖宇称破坏。《通讯物理》, 2(1), 2019 年 a。URL https://www.nature.com/articles/s42005-019-0181-1。E. B. Norrgard、D. S. Barker、S. Eckel、J. A. Fedchak、N. N. Klimov 和 J. Scherschligt。光学囚禁多原子分子中的核自旋依赖宇称破坏。《通讯物理》, 2:1–6, 2019年 b。ISSN 23993650。doi: 10.1038/s42005-019-0181-1。URL http://dx.doi.org/10.1038/s42005-019-0181-1。A. V. Oleynichenko、L. V. Skripnikov、A. V. Zaitsevskii 和 V. V. Flambaum。用于 CP破坏搜索的可激光冷却 $AcOH^+$ 离子。《物理评论*A*》, 105:022825, 2022年2月。ISSN 24699934。doi: 10.1103/PHYSREVA。

105.022825/FIGURES/3/MEDIUM. URL https://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.105.022825. M. J. O'Rourke 和 N. R. Hutzler. 用于精密测量的超金属极性分子。《物理评论*A*》，100(022502):022502，2019年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevA.100.022502. S. Ospelkaus、K.-K. Ni、D. Wang、M. H. G. de Miranda、B. Neyenhuis、G. Qu´em´e ner、P. Julienne、J. Bohn、D. Jin 和 J. Ye. 超冷钾铷分子的量子态控制化学反应。《科学》，327(5967):853–857，2010年。URL https://doi.org/10.1126/science.1184121. J. W. Park、S. A. Will 和 M. W. Zwierlein. 处于绝对基态的费米子 ^{23}Na^{40}K分子超冷偶极气体。《物理评论快报》，114(20):205302，2015年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.205302. D. Patterson 和 J. M. Doyle. 流体动力学增强的明亮引导分子束。《化学物理学杂志》，126(15):154307，2007年。URLhttps://doi.org/10.1063/1.2717178. D. Patterson 和 J. M. Doyle. 通过微波三波混频进行灵敏的手性分析。《物理评论快报》，111(2):023008，2013年。A. C. Paul、K. Sharma、M. A. Reza、H. Telfah、T. A. Miller 和 J. Liu. 喷射冷却的甲氧基化钙（CaOCH3）自由基 $\tilde{A}\,^2E - \tilde{X}\,^2A_1$ 跃迁的激光诱导荧光和分散荧光光谱学。《化学物理学杂志》，151(13):134303，2019年。doi: 10.1063/1.5104278. C. Pethick 和 H. Smith. 稀薄气体中的玻色-爱因斯坦凝聚。剑桥大学出版社，2002年。M. Petzold、P. Kaebert、P. Gersema、T. Poll、N. Reinhardt、M. Siercke 和 S. Ospelkaus. II型塞曼减速：特性及与传统辐射束减速方案的比较。《物理评论*A*》，98(6): 063408，2018a年。URL https://doi.org/10.1103/physreva.98.063408. M. Petzold、P. Kaebert、P. Gersema、M. Siercke 和 S. Ospelkaus. 一种用于双原子分子的塞曼减速器。《新物理学杂志》，20(4):042001，2018b年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/aab9f5.

W. D. Phillips. 诺贝尔奖演讲：中性原子的激光冷却与囚禁。《现代物理评论》，70(3):721，1998年。URL https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.721. W. D. Phillips 和 H. Metcalf. 原子束的激光减速。《物理评论快报》，48:596–599，1982年3月。doi: 10.1103/PhysRevLett.48.596. URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.596. N. H. Pilgram. 用于下一代宇称和时间反演破缺物理学探索的氢氧化镱（YbOH）的制备与表征，2023年。N. H. Pilgram、A. Jadbabaie、Y. Zeng、N. R. Hutzler 和 T. C. Steimle. ^{171}YbOH和 ^{173}YbOH中的精细相互作用与超精细相互作用。《化学物理学杂志》，154 (24):244309，2021年。URL https://doi.org/10.1063/5.0055293. J. Piskorski. 低温缓冲气体池中多原子分子的冷却、碰撞与非黏附。博士论文，哈佛大学，马萨诸塞州剑桥，2014年。J. Piskorski、D. Patterson、S. Eibenberger 和 J. M. Doyle. 反式二苯乙烯与尼罗红的冷却、光谱学和非黏附性。*ChemPhysChem*，15(17):3800–3804，2014年。V. Plomp、Z. Gao、T. Cremers、M. Besemer 和 S. Y. T. van de Meerakker. 使用塞曼减速器对分子碰撞进行高分辨率成像。《化学物理学杂志》，152(9):091103，2020年3月。doi: 10.1063/ 1.5142817. URL https://doi.org/10.1063/1.5142817. A. Prehn、M. Ibr¨ugger、R. Gl¨ockner、G. Rempe 和 M. Zeppenfeld. 通过光电冷却将极性分子冷却至亚毫开尔文温度。《物理评论快报》，116(6):063005，2016年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.063005. M. Quack. 对映体之间宇称破缺能量差的测量。《化学物理快报》，132:147–153，1986年12月。ISSN 00092614. doi: 10.1016/0009-2614(86)80098-7. M. Quack、J. Stohner 和 M. Willeke. 手性分子中宇称破缺的高分辨率光谱研究与理论。《物理化学年度评论》，59:741–769，2008年。ISSN 0066426X. doi: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104511.

M. Quack, G. Seyfang 和 G. Wichmann。手性分子中宇称破缺的展望：理论、光谱实验与生物分子同手性。*ChemicalScience*，13:10598–10643，9 2022年。ISSN 20416539。doi: 10.1039/D2SC01323A。URL https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/sc/d2sc01323ahttps://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/sc/d2sc01323a。S. F. Rice、H. Martin 和 R. W. Field。卤化钙单卤化物的电子结构：一种配体场方法。《化学物理学杂志》，82(11): 5023–5034，1985年。URL https://doi.org/10.1063/1.448676。F. Richter、D. Becker、C. B´eny、T. A. Schulze、S. Ospelkaus 和 T. J. Osborne。超冷化学及其反应动力学。《新物理学杂志》，17(5):055005，2015。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/5/055005。T. M. Rvachov、H. Son、A. T. Sommer、S. Ebadi、J. J. Park、M. W. Zwierlein、W. Ketterle 和 A. O. Jamison。具有电偶极矩和磁偶极矩的长寿命超冷分子。《物理评论快报》，119:143001，2017年10月。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.143001。L. Satterthwaite、C. P´erez、A. L. Steber、D. Finestone、R. L. Broadrup 和 D. Patterson。通过微波三波混频分析手性同位素异构体的对映体。*Journal of Physical Chemistry A*，123:3194–3198，2019年。ISSN 15205215。doi: 10.1021/acs.jpca.9b02115。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。作为量子位的超冷极性分子。《新物理学杂志》，22:013027，2019年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab60f4。H. Sawaoka、A. Frenett、A. Nasir、T. Ono、B. L. Augenbraun、T. C. Steimle 和 J. M. Doyle。针对激发态结构受到扰动的重分子的塞曼-西西弗斯减速，2022年。B. C. Sawyer、B. K. Stuhl、M. Yeo、T. V. Tscherbul、M. T. Hummon、Y. Xia、J. K-los、D. Patterson、J. M. Doyle 和 J. Ye。冷异分子偶极碰撞。《物理化学化学物理》，13:19059–19066，2011年。ISSN 14639076。doi: 10.1039/c1cp21203f。Nick 的束流论文中的参考文献101。

A. Schindewolf、R. Bause、X.-Y. Chen、M. Duda、T. Karman、I. Bloch 和 X.-Y. Luo。将微波屏蔽极性分子蒸发至量子简并。《自然》，607(7920):677–681，2022年7月。doi: 10.1038/s41586-022-04900-0。URL https://doi.org/10.1038/s41586-022-04900-0。J. C. Schnaubelt、J. C. Shaw 和 D. J. McCarron。用于激光冷却和囚禁的冷CH自由基。9 2021年。doi: 10.48550/arxiv.2109.03953。URL https://arxiv.org/abs/2109.03953v1。E. S. Shuman、J. F. Barry、D. R. Glenn 和 D. DeMille。双原子分子光学循环产生的辐射力。《物理评论快报》，103(22):223001，2009年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.223001。E. S. Shuman、J. F. Barry 和 D. DeMille。双原子分子的激光冷却。《自然》，467(7317):820–823，2010年。URL https://doi.org/10.1038/nature09443。B. Spaun、P. B. Changala、D. Patterson、B. J. Bjork、O. H. Heckl、J. M. Doyle 和 J. Ye。利用红外频率梳光谱学连续探测冷复杂分子。《自然》，533:517–520，2016年。ISSN 14764687。doi: 10.1038/nature17440。M. H. Steinecker、D. J. McCarron、Y. Zhu 和 D. DeMille。改进的SrF分子射频磁光阱。*ChemPhysChem*, 17(22): 3664–3669，2016年。URL https://doi.org/10.1002/cphc.201600967。B. K. Stuhl、B. C. Sawyer、D. Wang 和 J. Ye。极性分子的磁光阱。《物理评论快报》，101(24):243002，2008年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.243002。M. R. Tarbutt。具有复杂能级结构的原子和分子的磁光俘获力。《新物理学杂志》，17(1):015007，2015年。doi: 10.1088/ 1367-2630/17/1/015007。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/1/015007。M. R. Tarbutt。分子的激光冷却。《当代物理学》，59(4):356–376，2018年。URL https://doi.org/10.1080/00107514.2018.1576338。

M. R. Tarbutt 和 T. C. Steimle。CaF 分子磁光俘获的建模。《物理评论 *A*》，92(5):053401，2015年。URL https://doi.org/10.1103/physreva.92.053401。C. M. Tesch 和 R. de Vivie-Riedle。利用振动态激发分子进行量子计算。《物理评论快报》，89:157901，2002年9月。doi: 10.1103/PhysRevLett.89.157901。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.157901。J. Toscano、H. J. Lewandowski 和 B. R. Heazlewood。冷态受控化学反应动力学。《物理化学化学物理》，22(17): 9180–9194，2020年。doi: 10.1039/d0cp00931h。URL https://doi.org/10.1039/d0cp00931h。S. Truppe、H. J. Williams、N. J. Fitch、M. Hambach、T. E. Wall、E. A. Hinds、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。通过啁啾频率激光减速产生强烈、低温且速度受控的分子束。《新物理学杂志》，19(2): 022001，2017a。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa5ca2。S. Truppe、H. J. Williams、M. Hambach、L. Caldwell、N. J. Fitch、E. A. Hinds、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。冷却至多普勒极限以下的分子。《自然·物理》，13:1173–1176，2017b年8月。ISSN 1745-2473。doi: 10.1038/ nphys4241。URL http://www.doi.org/10.1038/nphys4241。首个CaF磁光阱（帝国理工学院）。冷却至多普勒极限以下。S. Truppe、H. J. Williams、M. Hambach、L. Caldwell、N. J. Fitch、E. A. Hinds、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。冷却至多普勒极限以下的分子。《自然·物理》，2017c。URL https://doi.org/10.1038/nphys4241。T. Tscherbul 和 R. Krems。利用电场控制冷分子的电子自旋弛豫。《物理评论快报》，97(8):083201，2006年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.083201。T. Tscherbul、Y. V. Suleimanov、V. Aquilanti 和 R. Krems。磁场对超冷分子-分子碰撞的调制。《新物理学杂志》，11(5):055021，2009年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/5/055021。T. V. Tscherbul 和 R. V. Krems。利用电场调控双分子化学反应。《物理评论快报》，115(2):023201，2015年。

T. Uzer 和 W. Miller。分子内振动能量转移理论。《物理学报告》，199(2):73–146，1991年1月。doi: 10.1016/0370-1573(91) 90140-h。URL https://doi.org/10.1016/0370-1573(91)90140-h。G. Valtolina、K. Matsuda、W. G. Tobias、J.-R. Li、L. D. Marco 和 J. Ye。将反应性分子偶极蒸发至费米温度以下。《自然》，588(7837):239–243，2020年12月。doi: 10.1038/s41586-020-2980-7。URL https://doi.org/10.1038/s41586-020-2980-7。S. Y. T. van de Meerakker 和 G. Meijer。斯塔克减速束流的碰撞实验。《法拉第讨论》，142:113，2009年。doi: 10.1039/ b819721k。URL https://doi.org/10.1039/b819721k。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和亚多普勒冷却。《自然》，606(7912):70–74，2022年6月。doi: 10.1038/ s41586-022-04620-5。M. Wall、K. Hazzard 和 A. M. Rey。超冷分子中的量子磁性。载于《从原子到介观尺度：量子相干性在不同复杂系统中的作用》，第3–37页。世界科学出版社，2015年。M. L. Wall、K. Maeda 和 L. D. Carr。利用对称陀螺分子模拟量子磁体。《柏林物理年鉴》，525(10-11):845–865，2013年。URL https://doi.org/10.1002/andp.201300105。M. L. Wall、K. Maeda 和 L. D. Carr。利用对称陀螺分子实现非常规量子磁性。《新物理学杂志》，17(2):025001，2015年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/2/025001。Q. Wei、S. Kais、B. Friedrich 和 D. Herschbach。极性对称陀螺分子的纠缠及其作为候选量子比特的应用。《化学物理学杂志》，135(15): 154102，2011年。URL https://doi.org/10.1063/1.3649949。J. D. Weinstein、R. deCarvalho、T. Guillet、B. Friedrich 和 J. M. Doyle。在毫开尔文温度下磁阱俘获一氢化钙分子。《自然》，395(6698):148–150，1998年。URL https://doi.org/10.1038/25949。

K. Wenz、I. Kozyryev、R. L. Mcnally、L. Aldridge 和 T. Zelevinsky。利用多色光场产生分子的大糖蜜状冷却力：理论描述。*Physical Review Research*，2: 043377，2020年12月。ISSN 26431564。doi: 10.1103/PHYSREVRESEARCH. 2.043377/FIGURES/23/MEDIUM。URL https://journals.aps.org/prresearch/abstract/10.1103/PhysRevResearch.2.043377。D. R. Willey、R. L. Crownover、D. N. Bittner 和 F. C. De Lucia。极低温光谱学：4.2至1.9 K下CH_3F的压力展宽系数。《化学物理学杂志》，89(10):6147–6149，1988年。doi: 10.1063/1.455430。URL https://doi.org/10.1063/1.455430。H. J. Williams、S. Truppe、M. Hambach、L. Caldwell、N. J. Fitch、E. A. Hinds、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。分子磁光阱的特性。《新物理学杂志》，19(11):113035，2017年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/aa8e52。H. J. Williams、L. Caldwell、N. J. Fitch、S. Truppe、J. Rodewald、E. A. Hinds、B. E. Sauer 和 M. R. Tarbutt。激光冷却分子的磁阱俘获与相干控制。《物理评论快报》，120:163201，2018年。doi: 10.1103/PhysRevLett.120.163201。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.163201。D. J. Wineland。诺贝尔奖演讲：叠加、纠缠与薛定谔之猫的诞生。《现代物理评论》，85(3):1103，2013年。P. W´ojcik、T. Korona 和 M. Tomza。苯、萘和蒽与碱金属原子及碱土金属原子的相互作用：超冷研究。《化学物理学杂志》，150(23):234106，2019年。URL https://doi.org/10.1063/1.5094907。X. Wu、T. Gantner、M. Koller、M. Zeppenfeld、S. Chervenkov 和 G. Rempe。用于慢速极性分子冷碰撞实验的低温离心机。《科学》，358(6363):645–648，2017年。URL https://doi.org/10.1126/science.aan3029。Y. Wu、J. J. Burau、K. Mehling、J. Ye 和 S. Ding。光学晶格中激光冷却分子的高相空间密度。《物理评论快报》，127 (26):263201，2021年12月。doi: 10.1103/physrevlett.127.263201。

B. Yan、S. A. Moses、B. Gadway、J. P. Covey、K. R. A. Hazzard、A. M. Rey、D. S. Jin 和 J. Ye。观测到晶格囚禁极性分子之间的偶极自旋交换相互作用。《自然》，501(7468):521–525，2013年9月。doi: 10.1038/nature12483。URL https://doi.org/10.1038/nature12483。H. Yang、J. Cao、Z. Su、J. Rui、B. Zhao 和 J.-W. Pan。由原子—双原子分子混合物制备超冷三原子分子气体。《科学》，378(6623):1009–1013，2022年12月。doi: 10.1126/science.ade6307。URL https://doi.org/10.1126/science.ade6307。X. Ye、M. Guo、M. L. Gonz´alez-Mart´ınez、G. Qu´em´ener 和 D. Wang。可控化学反应性的超冷 $^{23}Na^{87}Rb$分子碰撞。《科学进展》，4(1)，2018年1月。doi: 10.1126/sciadv.aaq0083。URLhttps://doi.org/10.1126/sciadv.aaq0083。S. F. Yelin、K. Kirby 和 R. Cˆot´e。利用极性分子实现鲁棒量子计算的方案。《物理评论*A*》，74(5):050301(R)，2006年。URL https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.050301。M. Yeo、M. T. Hummon、A. L. Collopy、B. Yan、B. Hemmerling、E. Chae、J. M. Doyle 和 J. Ye。通过转动态微波混合实现复杂双原子分子的激光冷却。《物理评论快报》，114(22):223003，2015年。doi: 10.1103/physrevlett.114.223003。URL https://doi.org/10.1103/physrevlett.114.223003。P. Yu 和 N. R. Hutzler。利用对称陀螺分子探测形变原子核的基本对称性。《物理评论快报》，126:023003，2021年1月。ISSN 10797114。doi: 10.1103/PHYSREVLETT.126.023003/FIGURES/3/ MEDIUM。URL https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.126.023003。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。《新物理学杂志》，21: 093049，2019年。URL https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab428d。P. Yu、A. Lopez、W. A. Goddard 和 N. R. Hutzler。多价光学循环中心：借助多电子自由度实现对多原子分子的控制。《物理化学化学物理》，25(1):154–170，2023年。doi: 10.1039/d2cp03545f。URL https://doi.org/10.1039/d2cp03545f。

A. Zakharova 和 A. Petrov。振动激发态 RaOH分子的 P、T奇效应。*Physical Review A*，103:032819，3月 2021年。ISSN 24699934。doi: 10.1103/PHYSREVA.103.032819/FIGURES/6/ MEDIUM。URL https://journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.103.032819。T. Zelevinsky、S. Kotochigova 和 J. Ye。利用晶格囚禁超冷分子精确检验质量比变化。*Physical Review Letters*，100，1月 2008年。ISSN 00319007。doi: 10.1103/PHYSREVLETT.100.043201。M. Zeppenfeld、B. G. U. Englert、R. Gl¨ockner、A. Prehn、M. Mielenz、C. Som-mer、L. D. van Buuren、M. Motsch 和 G. Rempe。电囚禁多原子分子的西西弗斯冷却。*Nature*，491(7425):570–573，2012年11月。URL https://doi.org/10.1038/nature11595。C. Zhang、B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、N. B. Vilas、J. M. Doyle 和 L. Cheng。激光冷却线性多原子分子的振动电子分支比的精确预测与测量。《化学物理学杂志》，155 (9):091101，2021年。URL https://doi.org/10.1063/5.0063611。Z.-Y. Zhang 和 J.-M. Liu。钟摆态极性对称陀螺分子的量子关联与相干性。*Scientific Reports*，7(1)，2017年12月。doi: 10.1038/s41598-017-18148-6。URL https://doi.org/10.1038/s41598-017-18148-6。V. Zhelyazkova、A. Cournol、T. E. Wall、A. Matsushima、J. J. Hudson、E. A. Hinds、M. R. Tarbutt 和 B. E. Sauer。CaF 分子的激光冷却与减速。*Physical Review A*，89(5):053416，2014年5月。doi: 10.1103/physreva.89.053416。G.-Z. Zhu、D. Mitra、B. L. Augenbraun、C. E. Dickerson、M. J. Frim、G. Lao、Z. D. Lasner、A. N. Alexandrova、W. C. Campbell、J. R. Caram、J. M. Doyle 和 E. R. Hudson。利用光学循环中心对芳香族化合物功能化。*Nat. Chem.*，14:995，2022年。URL https://www.nature.com/articles/s41557-022-00998-x。M. Zhu、C. W. Oates 和 J. L. Hall。基于宽带激光冷却技术的连续高通量单速原子束。《物理评论快报》，67:46–49，1991年7月。doi: 10.1103/PhysRevLett.67.46。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.46。