arXiv:2303.03233v1 [physics.atom-ph] 6 Mar 2023

用于分子激光冷却的高振动态振动再泵浦跃迁的直接测量

Nickolas H. Pilgram,[1], * Arian Jadbabaie, [2] Chandler J. Conn, [2] 和 Nicholas R. Hutzler[2]

[1] *Division of Engineering and Applied Science, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA*

[2] *Division of Physics, Mathematics, and Astronomy, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA*（日期：2023年3月7日）

分子激光冷却与囚禁要求处理在 $\gtrsim 10^{-4}-10^{-5}$ 能级处发生的所有向激发振动态的自发衰变，这可通过驱动这些态的再泵浦跃迁来实现。然而，首先必须借助高分辨率光谱学对这些跃迁进行识别。典型方法是通过光学循环和泵浦将分子制备到激发振动态，这需要多个高功率激光器。本文中，我们展示了一种无需光学循环即可进行此类光谱学研究的通用方法。我们利用低温缓冲气体池中的光驱动化学反应产生处于激发振动态的分子，并采用频率调制吸收进行直接、灵敏的高分辨率光谱学测量。我们通过测量 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(1,0,0) - \tilde{X}^2\Sigma^+(3,0,0)$ 谱带在 ^{174}YbOH 中的光谱来展示这项技术。我们识别出光子循环所需的特定振动再泵浦跃迁，并将我们的数据与先前对 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(1,0,0) - \tilde{X}^2\Sigma^+(0,0,0)$ 谱带的测量结果相结合，以

确定 $\tilde{X}^2\Sigma^+(3,0,0)$ 态的所有相关光谱常数。这项技术具有较高的信噪比，还可进一步改进，以测量能量更高的振动态，并适用于其他有利于激光冷却的分子种类。

I. 引言

分子在基础物理的精密测量 [1, 2], 、量子信息处理 [3–6], 、量子模拟 [7–10], 以及可控量子化学 [11–13] 中具有独特的应用。分子激光冷却是实现其中许多应用的关键步骤，因为这些应用依赖量子控制与相干性；过去十年间，这些领域已取得巨大进展 [14–17]。分子激光冷却与囚禁如今开始实现全面的量子控制 [18–24], ，而这一直是推动原子量子科学发展的重要动力。

原子和分子系统的激光冷却与囚禁依赖于通过光学循环产生的自发光学力——原子或分子持续受到光学激发跃迁至电子激发态，随后发生自发衰变。分子激光冷却面临的主要挑战在于，电子激发态可以自发衰变至电子基态中的任意激发振动态 [25]。若要继续进行光子循环，就必须将这些激发振动态中的粒子数重新泵浦回振动基态，这通常需要 3 至 12 个再泵浦激光器 [17]。解决这一挑战的主要方法是选择分子，使其衰变至激发振动态的“非对角”跃迁概率较小 [25–27]。尽管如此，泄漏至这些更高能振动态仍然是分子激光冷却与囚禁的主要限制因素。

由于必须对分子中的各个量子态进行再泵浦寻址，因此必须对至少几条来自振动态泄漏态的谱线开展高分辨率光谱学。一种典型方法是通过色散荧光 [28–30], 以“低分辨率”（∼100 GHz）测量这些态的能量：电子激发态分子衰变产生的荧光经衍射光栅色散并成像，从而获得波长信息。该方法为识别再泵浦跃迁所需的高分辨率、多普勒极限光谱学（∼10 MHz）提供了绰绰有余的起点。

然而，高分辨率光谱学面临的一项挑战是，在这些实验通常开始时所处的低温缓冲气体环境中，高能振动态的分子布居数很低 [31]。通常的解决方案是通过在激光冷却跃迁上循环进行光学泵浦，使布居数累积到未寻址的振动态中，然后进行激光诱导荧光光谱学。尽管这种方法有效，但需要多台高功率激光器以及足够的相互作用时间才能实现光学循环。对于发生在$\sim 10^{-4}-10^{-5}$ 能级的衰变，这可能颇具挑战，因为要使振动态泄漏态中积累布居数，需要循环 $> 10^3$ 个光子。

在这篇论文中，我们展示了一种通用方法，可在低温缓冲气体池中对光学循环期间分子再泵浦所需的激发振动态进行高分辨率光谱测量。通过实施亚稳态原子与分子之间的光驱动化学反应，我们直接提高了激发振动态中的布居，从而占据了许多无法被低温缓冲气体有效热化的振动态 [32]。随后，我们采用灵敏的频率调制（FM）吸收 [33–35], 对这些态进行直接光谱测量，无需使用光学循环激光器。我们演示了

* 现任单位：美国国家标准与技术研究院传感科学部，美国马里兰州盖瑟斯堡，邮编 20899

了这种方法，测量了 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(1,\ 0,\ 0)\ -\tilde{X}^2\Sigma^+(3,\ 0,\ 0)$ 跃迁，该跃迁属于 ^{174}YbOH。这里的记号中，$\tilde{X}^2\Sigma^+$ 表示电子基态，$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 表示电子激发态，而 $(\nu_{\mathrm{Yb-O}},\ \nu_{\mathrm{Bend}},\ \nu_{\mathrm{O-H}})$ 分别表示 Yb-O 伸缩振动、弯曲振动和 O-H 伸缩振动模式中的量子数 [36]。下文将使用~简写态记号 $X(\nu_{\mathrm{Yb-O}}\nu_{\mathrm{Bend}}\nu_{\mathrm{O-H}})$ 和 $\sim A(\nu_{\mathrm{Yb-O}}\nu_{\mathrm{Bend}}\nu_{\mathrm{O-H}})$。$X(300)$ 态是一个激光冷却泄漏通道，其分支比为 $\sim 7\times10^{-4}$，该通道从用于循环和冷却的电子激发 $\tilde{A}(000)$ 态出发 [29]。相比之下，要通过光学循环充分~布居 $X(300)$ 态，至少需要四台高功率激光器。

根据高分辨率光谱，我们指认了 35 个跃迁，并识别出 $^PQ_{12}(1)$ 和 $^PP_{11}(1)$ 谱线；在对 YbOH 进行激光冷却时，这些谱线可用于再泵浦至 $X(300)$ 态的损失。此外，我们将本文测得的 35 个跃迁频率与此前测得的 $A(100)\ -\sim X(000)$ 跃迁的 65 个跃迁频率相结合，并对有效哈密顿量模型进行非线性最小二乘拟合。通过拟合，我们首次确定了 $\sim X(300)$ 态的光谱参数，并改进了 $A(100)$ 态光谱参数的估计。我们获得了较高的信噪比，而且还可轻易进一步提高，从而能够便捷地测量多种分子中用于分子激光冷却的其他高能激发振动态。

II. 实验

实验装置示意图见图 1。本研究在低温缓冲气体池内进行调频光谱测量 [31]。低温缓冲气体源与此前 YbOH 研究中使用的相同 [32, 38], ，详细信息可参见相关文献。简而言之，内径为 12.7 mm、长度为 $\sim$75 mm 的铜制缓冲气体池被冷却至 $\sim$4 K。氦缓冲气体经由一根直径为 3.2 mm 的铜管通入池内，并从位于池体另一端、直径为 5 mm 的孔口排出。通过脉冲 Nd:YAG 激光器（532 nm，42 mJ/脉冲）烧蚀压制固体靶材，制备 YbOH 分子。压制靶材由 Yb 和 $Yb(OH)_3$ 粉末混合而成，具体如其他文献所述 [32]。通过激光增强化学反应提高 YbOH 的产量 [32], ，该反应通过使 556 nm 处的 $^3P_1\leftarrow{}^1S_0$ ^{174}Yb 跃迁达到饱和来实现。重要的是，这一过程会布居高能振动态，而这些振动态无法有效热化由缓冲气体 [32, 39]。本研究的全部工作，包括分子制备和吸收测量，均在缓冲气体池内进行。缓冲气体池设有多个窗口，用于接入烧蚀、化学生成和吸收激光器。

使用 3.5 mW 连续波激光器（直径为 $\sim$1 mm）进行调频光谱，该激光器通过

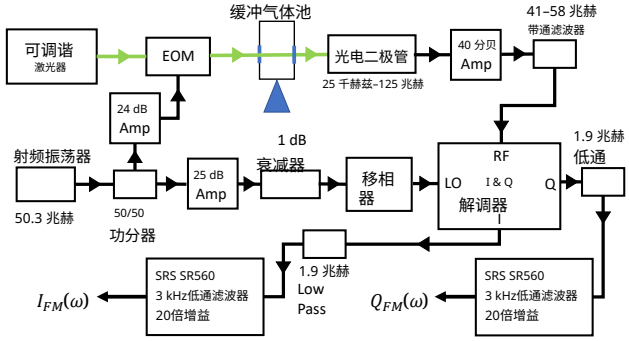

图 1. 调频吸收光谱实验装置示意图。绿色线条表示激光路径，黑色线条表示射频（解调后为直流）信号路径。各组件及其功能的详细说明见正文。

连续波钛蓝宝石激光器与 1550 nm 光纤激光器（Sirah Mattise 和 NKT AD-JUSTIK+BOOSTIK 在 Sirah MixTrain 中合束）经和频产生得到，线宽为 <50 kHz。使用谐振式电光相位调制器（EOM）（Thorlabs EO-PM-R-50.3-C4）为激光器添加边带。EOM 由 69.8 mW（18.44 dBm）、50.3 兆赫的正弦射频驱动信号驱动，对应的调制深度为 $M=0.84$。使用 Fabry-P´erot 干涉仪校准 EOM，以确定所施加射频功率与调制深度之间的关系。该校准结果具有很好的重现性。

~激光器调谐至 612 nm，以探测 $A(100)\leftarrow\sim X(300)$ 跃迁。此前已在低分辨率下通过荧光观测到该跃迁 [28, 29], ，但尚未在高分辨率下观测到。电子态源自以金属为中心的电子态，与其他可用于激光冷却的碱土金属（及类似金属）双原子和多原子分子的电子态非常相似 [26, 27]。

调频光谱所用的射频装置如图 1 所示。射频驱动信号由直接数字合成信号发生器（Novatech 409B）提供，频率为 50.3 兆赫。DDS 输出信号分成两路：一路经由 24 dB 放大器（Mini-Circuits ZHL-3A+）驱动电光调制器，另一路用作调频吸收测量的参考信号。参考信号依次通过 25 dB 低噪声放大器（Mini-Circuits ZX60-P103LN+）、1 dB 衰减器和压控移相器（Mini-Circuits JSPHS-51+），然后进入 I/Q 解调器（Pulsar Microwave Corp. IDO-03-412）的本地振荡器（LO）端口。25 dB 放大器和 1 dB 衰减器将输入移相器的射频功率设为 7.6 dBm。实验发现，此移相器输入功率可使调频信号信噪比达到最佳。移相器输入功率高于 $\sim$7 dBm 时，信噪比并无显著改善。移相器可调节射频参考信号的相位，从而调节解调后同相信号 $\theta(I_{FM})$ 和

正交信号 $Q_{FM}(\omega)$ 的相位角。通常，我们将移相器电压设定在使 $I_{FM}(\omega)$ 和 $Q_{FM}(\omega)$ 信号幅度大致相等的位置。

使用电光调制器在激光器上施加边带后，激光束穿过缓冲气体池，并由交流耦合高速光电二极管（New Focus 1801 光电接收器）进行探测，其带宽为 25 千赫–125 兆赫。随后，所得交流信号经 40 dB 低噪声放大器（Mini-Circuits ZKL-1R5+）放大，再通过 41–58 兆赫带通滤波器，然后输入 I/Q解调器的射频端口。我们尝试了多种第二级放大器与额外带通、低通和高通滤波器的组合，但与仅使用单个放大器和带通滤波器相比，均未能提高信噪比。

I/Q解调器主要由两个射频混频器和一个 90° 移相器组成。I端口的输出是光电二极管信号（射频端口）与射频参考信号（本振端口）混频后得到的同相解调直流信号。Q端口的输出是光电二极管信号（射频端口）与射频参考信号（本振端口）经过 90° 相移后混频得到的正交解调直流信号。I端口和Q端口的输出均经过 1.9 兆赫低通滤波器，再输入 SRS SR560 低噪声前置放大器。SR560 设置为 12 dB/倍频程、3 千赫低通滤波，并具有20倍增益。由于分子脉冲持续 ~ 1 毫秒，若将低通滤波器的截止频率设得更低，便会开始滤除直流调频信号。对两台 SR560 的输出进行测量，得到 I_{FM}（ω）和 Q_{FM}（ω）信号。

与直流吸收相比，调频吸收使信噪比（SNR）提高了约一个数量级。图 2 展示了对 YbOH 的 [17.68] 谱带[1] 中两条谱线同时记录的直流和调频吸收信号的对比。在此，调频吸收使信噪比提高了 ~ 10 倍。信噪比的这一提升使得我们能够检测到使用标准直流吸收技术无法分辨的光谱特征。

为记录 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(1,\ 0,\ 0) - \tilde{X}^2\Sigma^+(3,\ 0,\ 0)$ 光谱，调频光谱激光器持续扫描，并对每连续五次测量的信号取平均，从而使数据点之间的间隔为 $\sim$10 兆赫。调频激光器的频率通过 HighFinesse 波长计（WS7-30 VIS/Standard 型号）持续记录，该波长计用于跟踪相对频率间隔，从而

数据点之间。I_2 的亚多普勒饱和吸收光谱与从光谱激光器分出的光同时记录，并用于绝对频率校准。利用亚多普勒 I_2 光谱进行绝对频率校准，得到的绝对频率误差为 $\lesssim 6$ 兆赫。

[1] YbOH 的 [17.68] 振电子带在参考文献 [28] 中被确认，对应于 17,680 cm^{-1} 处的跃迁。高分辨率光谱的归属尚未完成。

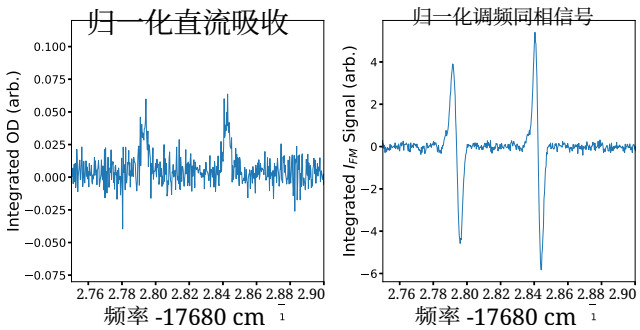

图2. YbOH 的 [17.68]谱带中两条谱线的直流吸收和同相调频吸收。为记录这些数据，在每个频率处进行了四次消融脉冲测量，然后取平均值。所用频率步长为 9 兆赫。积分直流光学深度和积分 I_{FM} 信号均以固定在 YbOH 的 ${}^RR_{11}(0)$ 线上的直流吸收探测器测得的 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(0,0,0) - \tilde{X}^2\Sigma^+(0,0,0)$ 带的积分光学深度进行归一化 [37]。

通过直流吸收测量对分子产率的逐次脉冲波动进行归一化，测量时使用的激光器锁定在 ^{174}YbOH [37] 的 $\tilde{A}(000) - \tilde{X}(000)$ 谱带的 ${}^RR_{11}(0)$ 线上。将测得的同相和正交调频信号在分子脉冲持续期间积分，并按积分后的归一化探测光学深度进行缩放，从而得到同相 $I_{FM}(\omega)$ 和正交 $Q_{FM}(\omega)$ 光谱。

III. 观测与归属

图3展示了 ^{174}YbOH 的 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(300)$ 光谱中带头区域一部分的同相 $I_{FM}(\omega)$ 和正交 $Q_{FM}(\omega)$ 调频光谱。图中还给出了预测的同相和正交调频光谱。预测采用本研究确定的优化参数（表 I）、5.90 弧度的相位角、108 兆赫的线宽、5 K 的温度，以及附录A中所述的调频线型模型。预测中使用的相位角和光谱线宽分别是测得的相位角的平均值，以及通过下文讨论的调频线型非线性最小二乘拟合确定的线宽的平均值。需要注意的是，如果使用直流吸收，或不使用化学增强，则该光谱的信噪比为 < 1 。

利用激光增强化学反应，只能分离出 ^{174}YbOH 光谱。分离 ^{174}YbOH 光谱所采用的方法，与参考文献 [38] 中用于分离 YbOH 奇数同位素体光谱的方法类似。未观察到 H ($\mathbf{I} = 1/2$)) 超精细分裂，因此采用典型的 ${}^2\Pi$洪德(a)情形 - ${}^2\Sigma^+$洪德(b)情形支系标记法 ${}^{\Delta N}\Delta J_{F_i'F_i''}$来标记测得的跃迁~。对于 $X(300)$ 态，$F_i'' = 1$对于 $J'' = N'' + 1/2$

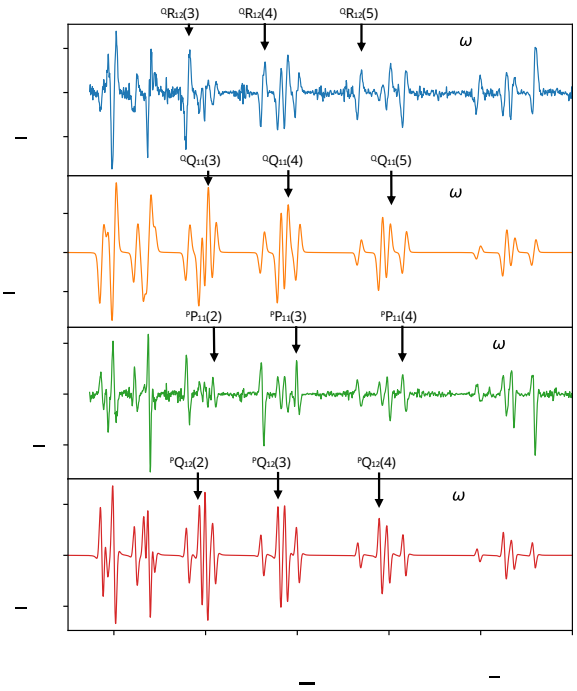

图3. 测得的及预测的 ^{174}YbOH 的 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(300)$ 谱带带头区域的调频光谱。为清晰起见，在单独的图中标出了 $^{Q}R_{12}$、$^{Q}Q_{11}$、 $^{P}P_{11}$ 和 $^{P}Q_{12}$ 支的若干特征。**a.)** 测得的同相调频光谱， $I_{FM}(\omega)$。**b.)** 预测的同相调频光谱。**c.)** 测得的正交调频光谱， $Q_{FM}(\omega)$。**d.)** 预测的正交调频光谱。预测的同相和正交调频光谱采用附录A中描述的调频线型模型获得。输入模型的跃迁频率和相对振幅根据表 I 中给出的优化参数计算得出。预测中采用了 5.90 弧度的相位角、108 兆赫的半高全宽高斯吸收线宽，以及 5 K 的温度。

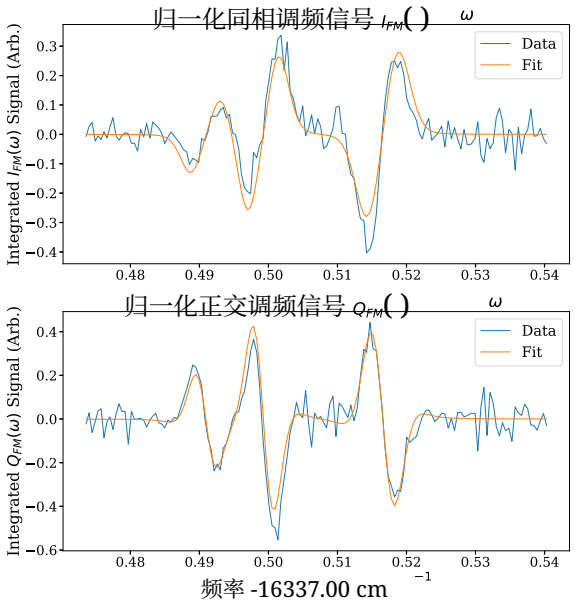

图4. 将 ^{174}YbOH 的 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(300)$ 谱带中（按频率递增顺序）$^{P}Q_{12}(4)$、 $^{Q}Q_{11}(5)$ 和 $^{P}P_{11}(4)$ 谱线的同相和正交调频光谱同时拟合到附录 A 给出的调频线型模型。拟合中，各跃迁的高斯吸收线形的线中心、线宽和相对振幅，以及同相与正交信号之间的总相位角均作为浮动参数。拟合得到的线中心可用于测量各跃迁的频率。

~以及 $F_i'' = 2$对于 $J'' = N'' - 1/2$。对于 $\tilde{A}(100)$ 态$F_i' = 1$。这里， N是总非自旋（即轨道和转动）角动量，它通过自旋-转动相互作用与电子自旋 S 耦合，形成 J。

$^{P}Q_{12}$ 和 $^{Q}Q_{11}$ 支的光谱特征观测强度（图**3a** 和**c**）弱于$^{Q}R_{12}$ 和 $^{P}P_{11}$ 支。这与预测强度（图**3b** 和**d**）相反，预测结果中情况恰好相反。不同支的光谱特征之间观测到的相对强度与预测值之间的这种差异，在~ ~ $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(000)$谱带 [37]中也曾观察到。 $^{P}Q_{12}$ 和 $^{Q}Q_{11}$ 支光谱特征强度的降低（或$^{Q}R_{12}$ 和 $^{P}P_{11}$ 支光谱特征强度的增加），可能是由于 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 和/或$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态与其他振电子态混合所引起的扰动。

通过对测得的同相和正交调频线形进行同时非线性最小二乘拟合，并使用附录A中描述的线形模型，确定了跃迁波数。图4展示了对 $^{P}Q_{12}$(4)、 $^{Q}Q_{11}$(5)和 $^{P}P_{11}$(4)谱线的同时拟合。拟合时，对线中心（跃迁波数）、线宽（半峰全宽）、高斯吸收轮廓的相对峰高，以及同相与正交调频信号之间的相位角进行自由拟合。对数据集进行了截取，以便每次拟合的光谱特征数量尽可能少。通过拟合FM数据，测得平均相位角为5.90弧度，平均线宽为108兆赫。该线宽与此前测得的 $\sim$ 90兆赫直流吸收线宽一致。

光谱特征的归属同时采用组合差和光谱预测完成。~ 利用 $\tilde{A}(100)$能级的组合差，对低 J 光谱特征进行了归属，并确定了 $N = 1$, $J = 3/2$, $N = 2$, $J = 3/2$ 和 $N = 2$, $J = 5/2$态的能级。这些能级随后被用于估算 $\tilde{X}(300)$态的原点、 T_0''、

转动常数 B''以及自旋-转动参数~、 γ''。随后，将这些估算参数与先前确定的 A(100)态参数结合起来 [37] ，预测~ ~ A(100) − X(300)光谱，并据此完成其余光谱归属。35 个测量跃迁的波数及其归属和相关量子数列于表 II 中。表 II 还列出了观测跃迁频率与计算跃迁频率之差。计算跃迁频率采用表 I 中给出的优化参数获得。除已归属的 35 个跃迁外，还观测到 3 个未归属跃迁，这些跃迁也列于表 II 中。

IV. 分析

~ ~本文测得的 A(100) − X(300) 谱带的 35 个跃迁频率，与此前测得的 A(100) −X(000) 谱带的 65 个跃迁频率（通过分子束激光诱导荧光测得） [37] 相结合，并作为非线性最小二乘拟合程序的输入。两组数据集具有相同的激发态 A(100)，因此对两组数据集进行了同时拟合，以获得 X(300) 态的优化参数~，并改进 A(100) 态的参数~ ~ ~。与 A(100)−X(000) 谱带的分子束~ ~激光诱导荧光数据相比， A(100) − X(300) 谱带的调频跃迁频率测量精度约高出一倍 [37] ；因此， A(100) − X(300) 谱带的 FM 数据在拟合程序中的权重~ ~是此前记录的 A(100) − X(000) 谱带分子束激光诱导荧光数据的两倍。FM 数据精度的提高，既得益于调频吸收法测量跃迁频率时具有较高的固有灵敏度（可同时测量同相和正交线形的零交叉点），也得益于通过激光增强化学反应将 ^{174}YbOH 光谱与其他同位素体的光谱分离。

X(300)态和A(100)态采用有效哈密顿量方法 [40]进行建模。用于~建模 X(000)态的有效哈密顿量为

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\rm eff}^{[\tilde{X}(000)]} =& B\mathbf{R}^2 - D\mathbf{R}^2\mathbf{R}^2 + \gamma\mathbf{N}\cdot\mathbf{S} \\ &+ \gamma_D\left[\mathbf{N}\cdot\mathbf{S},\mathbf{R}^2\right]_+,\end{aligned} \quad (1)$$

其中包含转动（B）、离心畸变（D）、自旋-转动（γ）以及自旋-转动离心畸变（γ_D）。这里，$\mathbf{R}$ 表示分子的端 over 端转动，$\mathbf{N}$ 表示总非自旋角动量，$\mathbf{S}$ 表示电子自旋，而 $[\,]_+$ 是反对易子。在最小二乘拟合和所有光谱预测中，~态的 X(000)参数固定为通过 PPMODR微波光谱学测定的数值[41]。用于模拟 X(300)态的有效哈密顿量为

$$\hat{H}_{\rm eff}^{[\tilde{X}(300)]} = T_0 + B\mathbf{R}^2 - D\mathbf{R}^2\mathbf{R}^2 + \gamma\mathbf{N}\cdot\mathbf{S}. \quad (2)$$

该有效哈密顿量与X(000)态的哈密顿量相同，只是增加了一个原点（T_0）以计入振动能量，并去掉了用于描述自旋-转动离心畸变的项。在低温缓冲气体池中记录的调频光谱仅探测较低的 J 跃迁，对自旋-转动离心畸变不敏感。用于建模 A(100)态的有效~哈密顿量为

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\rm eff}^{[\tilde{A}(100)]} =& \\ & T_0 + AL_zS_z + B\mathbf{R}^2 - D\mathbf{R}^2\mathbf{R}^2 \\ & + \frac{1}{2}(p+2q)(J_+S_+e^{-2i\theta} + J_-S_-e^{+2i\theta}) \\ & + (p+2q)_D\left[\frac{1}{2}(J_+S_+e^{-2i\theta} + J_-S_-e^{+2i\theta}),\mathbf{R}^2\right]_+,\end{aligned} \quad (3)$$

该哈密顿量计入了电子态的原点（T_0）、自旋-轨道（A）、转动（B）、离心畸变（D）、Λ-双重态分裂（$p+2q$）以及 Λ-双重态分裂离心畸变（（$p+2q$）$_D$）。由于未观察到氢超精细分裂的证据，因此有效哈密顿量中未纳入超精细相互作用。

尽管X(300)态最终用洪德(b)情形基底描述，但为方便计算，所有有效哈密顿量均在洪德(a)情形基底中构造，$|\eta, \Lambda\rangle|S,\ \Sigma\rangle|J,\ \Omega\rangle$。通过为所有 $N = 0$至 $N = 16$ 转动能级构造并对完整的 34×34 (2(N_{max} + 1))哈密顿量进行对角化，确定了~ ~(000)态和 X(300)态的能级及本征态；而通过为所有 $N = 1$ 至 $N = 16$ 转动能级构造并对完整的 66×66 (2($2N_{max}+1$)哈密顿量进行对角化，确定了 A(100)态的能级和~本征态。计算有效哈密顿量所用的矩阵元取自参考文献 [40, 42]。

T_0''、B''以及~态的自旋-转动参数（γ''）和 X(300)态的原点、转动参数；此外，在对测得的跃迁频率进行最终最小二乘拟合时，还将 Λ-倍增参数（$p+2q$）′以及 Λ-倍增离心畸变参数（（$p+2q$）′$_D$）和 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$(1，0、0)态的原点（T_0'）、转动参数（B'）设为自由参数（共七个参数）。~(100)态的自旋-轨道参数 A固定为高温分析 [43] 所得的数值。我们对浮动不同参数的情况进行了拟合，并使用95%置信区间的F检验来确定浮动额外参数（例如（$p+2q$）′$_D$、 D''或 D'）在统计上是否合理。尽管F检验表明，在 X(300)态和 A(100)态中浮动 D 在统计上是合理的，但所得拟合 D参数的误差达到了拟合值的 $\sim$ 20 %。这表明浮动 D 参数所得的数值

对于 D'' 和 D' 而言并未得到良好确定。因此， X(300)态中 D 的数值被固定为根据 X(000)态和 X(100)态的 D 值，利用预期的振动依赖性[44]外推得到的值。 A(100)态中 D 的数值被固定为参考文献 [37]给出的外推值。

对跃迁频率进行最小二乘拟合所得的 X(300)态和 A(100)态的优化参数列于表 I。为便于比较，表 I 中还列出了 X(100)态的参数 [37] 。拟合得到的残差均方根为25兆赫（0.00084 cm^{-1}），与合并数据集的测量不确定度相当。 $A(100) - X(300)$ 和 $A(100) - X(000)$谱带的观测与计算跃迁频率之差（拟合残差）分别列于表 II 和表 III。

光谱预测按如下方式进行：首先，在Hund (a)情形基底中计算跃迁偶极矩矩阵，并与本征矢量交叉相乘，以确定跃迁偶极矩。相对跃迁振幅由跃迁矩平方与玻尔兹曼因子的乘积给出。为生成模拟调频光谱，如图3所示，使用公式A8，通过对每个跃迁的单个高斯线型求和，计算总吸收线型 $\delta_{tot}(\omega)$。光谱预测中的跃迁频率和相对振幅分别用作高斯线型的线中心和振幅，并对所有跃迁采用108兆赫的半峰全宽（测得的线宽的平均值）作为线宽。总色散线型 $\phi_{tot}(\omega)$则采用类似方式，使用公式A9计算。最后，使用公式A10和A11以及5.90弧度的相位角（即测得相位角的平均值），计算模拟的同相 $I_{FM}(\omega)$和正交 $Q_{FM}(\omega)$调频线型。

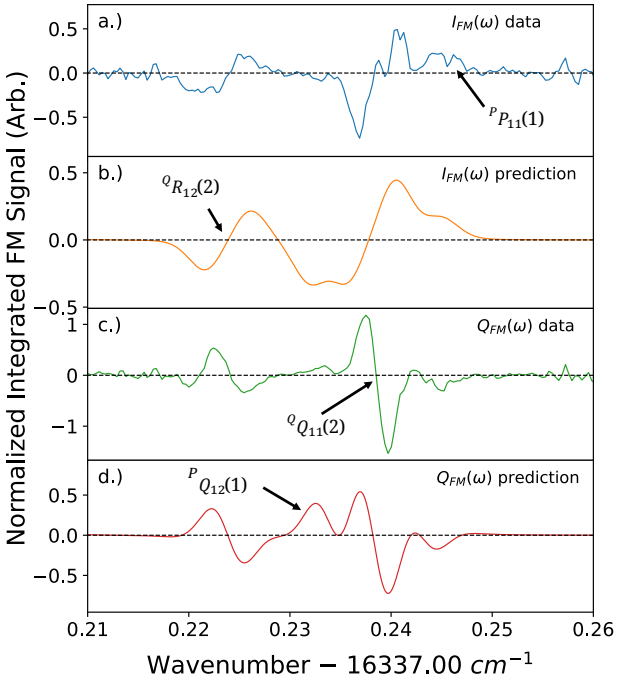

图 5. 测得的和预测的 ^{174}YbOH 的 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(300)$ 谱带中 $^{Q}R_{12}(2)$、 $^{P}Q_{12}(1)$、 $^{Q}Q_{11}(2)$ 和 $^{P}P_{11}(1)$ 跃迁的调频光谱。正如正文所述，其中一些谱线似乎“缺失”。**a.)** 测得的同相调频光谱， $I_{FM}(\omega)$。**b.)** 预测的同相调频光谱。**c.)** 测得的正交调频光谱， $Q_{FM}(\omega)$。**d.)** 预测的正交调频光谱。预测采用了表 I 中优化后的参数、高斯半高全宽线宽 108 兆赫、5.90 弧度的相位角以及 5 K 的温度。为清晰起见，每个跃迁分别显示在不同的图中。

V. 讨论

本研究的主要目标是展示激光增强和调频光谱在测量起始于激发振动态的跃迁方面的效用，确定对 YbOH 进行激光冷却和俘获所需的 X(300) 再泵浦跃迁，并确定 X(300) 态的光谱参数。 所测得的 $A(100) - X(300)$ 谱带调频光谱表明，化学增强提供了足够的分子布居数，使我们能够观测起源于激发振动态的跃迁。此外，缓冲气体池内调频吸收技术提供了所需的灵敏度，从而能够观测到较弱的 $A(100) - X(300)$谱带。化学增强与池内调频吸收光谱相结合，是一种很有前景的技术，可用于测量 YbOH 及其他分子中起源于激发振动态的跃迁。

人们对 YbOH 的 $A(100) - X(300)$谱带尤为关注，因为它可作为再泵浦路径，将损失至 X(300)态的布居数送回冷却循环。通过同时驱动转动闭合的 $^{P}Q_{12}(1)$和 $^{P}P_{11}(1)$跃迁，即可实现再泵浦 [45]。数据分析将$^{P}P_{11}(1)$谱线指认为 16337.2431 cm^{-1}处的跃迁，但最初并未对 $^{P}Q_{12}(1)$谱线作出指认。利用表 I 中优化后的参数对 $A(100) - X(300)$光谱进行 预测，得出 $^{P}Q_{12}(1)$谱线位于 16337.2342 cm^{-1}。图 5 展示了预测的 $^{P}Q_{12}(1)$谱线以及测得的 $^{Q}R_{12}(2)$、$^{Q}Q_{11}(2)$和 $^{P}P_{11}(1)$谱线所在区域的同相与正交 FM 数据及模拟光谱。模拟调频光谱采用优化后的参数、高斯半高全宽线宽 108 兆赫、5.90 弧度的相位角以及 5 K 的温度计算得出。

将预测结果与数据进行比较时，尤其是同相

表 I. ^{174}YbOH 的 $\tilde{X}$(000)、 $\tilde{X}$(300) 和 $\tilde{A}$(100) 态的光谱参数。另列出 $\tilde{X}$(100) 态的参数以供比较。所有数值的单位均为 cm^{-1}。括号中的数值为对 $\tilde{A}$(100) – $\tilde{X}$(000) 和 $\tilde{A}$(100) – $\tilde{X}$(300) 谱带进行联合拟合得到的标准误差。

		振动态					
	参数	(0,0,0)	(1,0,0)	(3,0,0)		参数	(1,0,0)
$\tilde{X}$ $^2\Sigma^+$	T_0''	–	529.3269[b]	1570.6697(2)	$\tilde{A}$ $^2\Pi_{1/2}$	T_0'	18582.8707(1)
	B''	0.245116257[a]	0.243681[b]	0.240795(4)		A'	1350[d] (固定)
	$10^7 D''$	2.029[a]	2.168[b]	2.45[c] (固定)		B'	0.253197(2)
	γ''	–0.002707[a]	–0.00369[b]	–0.00575(3)		$10^7 D'$	2.478[b] (固定)
	$10^7\gamma''$	1.59[a]	–	–		$(p+2q)'$	–0.53459(4)
						$10^6\ (p+2q)'_D$	–17.3(3)

[a] 拟合中固定为 PPMODR 值，参考文献 [41] [b] 引自参考文献 [37]†[c] 固定为根据 X(000) 态和 (100)态的数值外推所得的值[d] 固定为高温分析所得的值 [43]

数据， $^PQ_{12}$(1)谱线似乎缺失。然而，仔细观察可见，$^QQ_{11}$(2)谱线的同相和正交分量峰高不对称，而且正交数据中 $^QQ_{11}$(2)谱线红侧的小正峰表明， $^QQ_{11}$(2)特征红侧紧邻处存在一个微弱的光谱特征，并与其重叠。在将该区域的数据拟合到调频线型模型时，分别进行了包含和不包含用于表示这一微弱特征的谱线的拟合（拟合3个或4个光谱特征）。加入一条谱线表示这一微弱特征并未改善拟合。因此，拟合中未加入表示这一微弱重叠特征的谱线，也未为该特征指定跃迁波数。检查FM数据以及使用优化参数得到的预测结果，尤其是正交数据及其预测结果时，可以发现这一微弱特征几乎与预测的 $^PQ_{12}$(1)谱线完全重叠。因此，尽管观测到的强度远低于预测强度，仍可将这一微弱特征归属于 $^PQ_{12}$(1)跃迁。

该 $^PQ_{12}$(1) 特征与强度高得多的 $^QQ_{11}$(2) 谱线重叠，因此无法通过拟合调频谱线形或进行零交叉测量来测量跃迁频率。取而代之的是，通过注意到正交分量信号的正峰值最大值位于高斯吸收谱线形中心红移 ~ 50.3 兆赫处，来测量跃迁频率。采用此方法，将 $^PQ_{12}$(1) 谱线指定为 16337.2348 ± 0.0036 cm^{-1}，与预测值相差 18 兆赫（0.0006 cm^{-1}）。由于跃迁频率的测量方法近似，因此给出了一个平均测得线宽的宽松误差。指定的 $^PQ_{12}$(1) 和 $^PP_{11}$(1) 跃迁频率可直接用于 YbOH 激光冷却。

†对 A(100) – X(300) 和 A(100) – X(000) 数据集进行联合拟合，首次确定了 X(300) 态的参数。所确定的原点值 $T_0 = 1570.6697(2)$ cm^{-1} 与使用色散激光诱导荧光技术测得的 1572(5) cm^{-1} 数值一致 [46]。转动常数的振动依赖性 B 为 [44]

$$B_\nu = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2). \tag{4}$$

将测得的 B 用于 X(000)态和$\tilde{X}$(100)态，并代入公式 4 进行拟合，得到 $B_e = 0.245834$ cm^{-1}和 $\alpha_e = 0.001435$ cm^{-1}。将这些值代入公式 4，预测出 0.240810 cm^{-1}，作为 YbOH 的 B $\tilde{X}$(300)态的数值。这与测得的 0.240795(4) cm^{-1}相当吻合，尤其考虑到公式 4 中的二次项及更高阶项均被忽略。

其中自旋-转动参数的值在 此处确定的 YbOH X(300)态的自旋-转动参数为负值，与 X(000)、 X(100)和 X(010)态[37, 41, 47]的情况相同。这些自旋-转动参数为负，与等电子分子 YbF 的 $X^2\Sigma^+$ 态 [48]测得的自旋-转动参数符号相同，但绝对值更大。在 $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态中， γ 的数值主要由二阶贡献决定，这些贡献源于转动相互作用与自旋轨道相互作用共同作用下， $\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态与激发 $^2\Pi_{1/2}$ 态之间的混合。 γ 的二阶贡献可表示为 [40, 48]

$$\gamma^{(2)} = 2\sum_{^2\Pi,\,\nu'} |\langle\nu''|\nu'\rangle|^2 \times \frac{\langle ^2\Sigma^+_{-1/2}|BL_-|^2\Pi_{1/2}\rangle\langle ^2\Pi_{1/2}|\sum_i a_i l_i^+ s_i^-|^2\Sigma^+_{1/2}\rangle}{E_{\Pi,\,\nu'} - E_{\Sigma,\,\nu''}}, \tag{5}$$

其中求和遍及所有激发态以及每个激发态的所有振动态，ν'。这里， ν''是该态的振动态， $|\langle\nu''|\nu'\rangle|^2$ 是该态与该态的 ν'' 和 ν'能级之间的弗兰克-康登因子（FCF）。在式中， 5 L_- 是总电子角动量降算符， l_i^+ 和s_i^- 分别是单个

电子角动量和自旋的升算符与降算符，求和遍及所有电子。

在碱土金属单卤化物（例如 CaF）中，γ态观测到的自旋-转动参数 $X^2\Sigma^+$，可以利用方程 5 和已知的电子态分布进行定量预测。具体而言，只需在方程 5 [49] 中纳入 $X^2\Sigma^+ \leftrightarrow A^2\Pi_{1/2}$ 相互作用，即可轻松预测 CaF 的 γ（$X^2\Sigma^+$，为 =0.0131 cm^{-1}）。与 YbOH 类似，碱土金属单卤化物的 $X^2\Sigma^+$ 态和 $A^2\Pi_{1/2}$ 态具有原子特性，可以用原子轨道线性组合很好地近似。因此，只要大致了解 YbOH 的电子态分布和 Franck–Condon因子，就可以利用方程 5 和已知的 Yb^+离子原子参数估算 γ。

将测得的 YbOH 自旋-转动参数与碱土金属单卤化物的参数进行比较时，最显著的差异是两者符号相反：前者为负，后者为正。参考文献 [41], 将 YbOH 的 $\tilde{X}^2\Sigma^+$态中负的自旋-转动参数归因于电子态的贡献；这些电子态的主要电子组态在 $4f$芯层中存在一个空穴。假设只有 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$态以及具有 $[\mathrm{Xe}]4f^{13}\sigma^2_{Yb^+\ (6s6p)}$ 电子组态的态会对 γ的数值产生贡献，我们便可通过先估算 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态的贡献，进而估算这些 $4f^{13}$ 态的贡献及其振动依赖性。

由于 YbOH 电子态具有原子性质，$\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态的波函数可近似表示为

$$|\tilde{X}^2\Sigma^+\rangle \approx x_s|6s\sigma\rangle + x_p|6p\sigma\rangle, \tag{6}$$

其中，$|6s\sigma\rangle$ 和 $|6p\sigma\rangle$ 分别为 Yb^+ $6s\sigma$ 和 $6p\pi$ 原子轨道。对奇数同位素体 [38] 的 b_F 超精细参数的测量表明 $|x_s|^2 \approx 0.54$；若假设其他原子轨道（例如 $5d\sigma$）的贡献很小，则 $<$ 1% 给出 $|x_p|^2 \approx 0.46$。$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态的波函数可近似表示为

$$|\tilde{A}^2\Pi_{1/2}\rangle \approx a_p|6p\pi\rangle + a_d|5d\pi\rangle, \tag{7}$$

其中，$|6p\pi\rangle$ 和 $|5d\pi\rangle$ 分别为 Yb^+ 原子的 $6p\pi$ 和 $5d\pi$轨道。若将原子自旋-轨道相互作用参数化为 $\zeta_{n,\ l}\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{s}$ [50]，并采用 Yb^+ 原子离子的数值 $\zeta_{6p} = 2220\ \mathrm{cm}^{-1}$ 和 $\zeta_{5d} = 549\ \mathrm{cm}^{-1}$ [51]，以及 YbOH 的 $\tilde{A}^2\Pi$ 态已测得的自旋-轨道参数 $A = 1350\mathrm{cm}^{-1}$ [43]，则估计得到 $|a_p|^2 \approx 0.48$ 和 $|a_d|^2 \approx 0.52$。利用这些波函数，式 5 中的电子矩阵元为

$$\begin{aligned}&\langle\tilde{X}^2\Sigma^+|BL_-|\tilde{A}^2\Pi_{1/2}\rangle\langle\tilde{A}^2\Pi_{1/2}|\Sigma_i a_i l_i^+ s_i^-|\tilde{X}^2\Sigma^+\rangle\\ &\quad= B|x_p|^2|a_p|^2\langle 6p\sigma|l_i^-|6p\pi\rangle\langle 6p\pi|\zeta_{6p}l_i^+|6p\sigma\rangle\\ &\quad= 2B|x_p|^2|a_p|^2\zeta_{6p},\end{aligned} \tag{8}$$

其中我们使用纯进动假设 [40]来计算原子矩阵元。

利用测得的伸缩振动频率（$\omega_{\nu_1} = 529.3269\ \mathrm{cm}^{-1}$）、测得的键长˜ ˚ ˜（$r_e(X(000))$ $= 2.0397\ A$ 和 $r_e(A(000)) = 2.0062\ A$）以及谐振近似，可以可靠地估算 Franck–Condon因子（FCFs） $|\langle\nu''|\nu'\rangle|^2$。弯曲振动和 O-H 伸缩振动模式可以忽略，因为它们与伸缩振动（或 (0,0,0)）态之间的 Franck–Condon因子可以忽略不计。在谐振近似下，$\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态的能量为 $E_{\Pi,\nu'} = T_0(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)) + \omega_{\nu_1}\nu_1$。使用上文所示的 $|x_p|^2$、$|a_p|^2$、ζ_{6p}和 ω_{ν_1} 中的数值、测得的 $T_0(A(000))$ [37],值、表 I 中给出的 B 和 $T_0 = E_{\Sigma,\nu''}$ 值，以及通过公式 5 在谐振近似下计算出的 Franck–Condon因子，可得 $\gamma_{\nu_1=0}(\tilde{A}^2\Pi_{1/2}) = 0.0276\ \mathrm{cm}^{-1}$，$\gamma_{\nu_1=1}(\tilde{A}^2\Pi_{1/2})$ =0.02737 cm^{-1} 以及 $\gamma_{\nu_1=3}(\tilde{A}^2\Pi_{1/2})$ $= 0.02686\ \mathrm{cm}^{-1}$。

这些来自 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态的正贡献无法解释观测到的 γ 负值；加入额外的 $^2\Pi$ 态也无济于事，因为这些贡献同样为正。如参考文献 [41], 所述，$\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态中 γ 的负值源于由 $Yb^+[\mathrm{Xe}]4f^{13}6s\sigma^2$ 电子组态导出的微扰态。这些态具有负的自旋轨道参数（例如，Yb^+ 离子的 $^2F^\circ_{7/2}$态和 $^2F^\circ_{5/2}$态的自旋轨道参数为 $\zeta_{4f} < 0$ [52]），因此会对 γ 产生负贡献。利用上述估算，并假设只有 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态和 $4f^{13}6s\sigma^2$态对 γ有贡献，可得 $\gamma_{\nu_1=0}(f^{13}6s\sigma^2) = -0.03032\ \mathrm{cm}^{-1}$、$\gamma_{\nu_1=1}(4f^{13}6s\sigma^2) = -0.03106\ \mathrm{cm}^{-1}$，以及$\gamma_{\nu_1=3}(4f^{13}6s\sigma^2) = -0.03261\,\mathrm{cm}^{-1}$。这里，$\gamma_{\nu_1}(4f^{13}6s\sigma^2)$表示所有由 $4f^{13}6s\sigma^2$ Yb^+ 原子电子组态导出的电子态对 γ_{ν_1} 的贡献总和。

表 I 中给出的三个自旋-转动参数表明，$\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态中 γ 对伸缩振动 ν_1的振动依赖性呈线性，斜率为 $\Delta\gamma/\Delta\nu_1 \sim -0.001\mathrm{cm}^{-1}$。此外，$\gamma$ 的绝对值随伸缩振动增大而增加。这与估算得到的 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 态对 γ的贡献的振动依赖性形成对比：其绝对值随伸缩振动增加而线性减小，斜率约为 γ 值观测变化速率的五分之一。这进一步表明，$\tilde{X}^2\Sigma^+$ 态中 γ 的测定值无法仅由与 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$态的相互作用解释，还涉及由$[\mathrm{Xe}]4f^{13}\sigma^2_{Yb^+\ (6s6p)}$ 电子组态产生的其他激发电子态。

最近的研究发现，具有 $[\mathrm{Xe}]4f^{13}\sigma^2_{Yb^+(6s6p)}$ 构型的低能电子态会影响 YbF [53] 的激光冷却和囚禁。预计 YbOH 中也会出现类似情况。如果从冷却循环泄漏到这些低能电子态的概率达到 10^{-5} 级或更高，就需要设法解决这一问题，才能实现 YbOH 的激光减速和磁光囚禁。

除了确定 ˜ ˜ ˜X(300)态的参数外，对此处获得的 $A(100)-X(300)$ ob-

˜ ˜tained 数据与参考文献 [37]中的 A (100) $-X$(000) 数据集进行联合拟合，还使得˜ A(100) 态的参数得以更准确地确定。原点 T_0、转动常数 B和 Λ 型分裂离心畸变参数（$p+2q$）$_D$的数值与先前测得的数值 [37] 一致，且确定得更为精确，估计误差缩小了 2 到 3 倍。测得的 Λ型分裂参数 $p+2q$不仅与先前确定的数值一致，精度还提高了一个数量级。

因此该方法具有广泛的应用前景。

一些简单的改进，例如使用封闭式缓冲气体池来延长相互作用时间并增加长度，以及采用多程吸收光路，都可以提高信噪比，从而探测来自其他激发振动态的更弱跃迁。此外，我们在此展示的调频吸收技术为直接研究涉及低能电子态的弱跃迁提供了一条途径，例如含镱分子中的 $[\mathrm{Xe}]4f^{13}\sigma^2_{Yb^+\ (6s6p)}$ 态；这类跃迁可能导致光学循环泄漏。

VI. 结论与展望

我们提出了一种测量分子激光冷却中高阶再泵浦跃迁的方法，并利用该方法对 YbOH 基态和激发电子态的激发伸缩模式进行了新的光谱测量。通过化学反应生成来提高激发振动态中的分子布居，并采用灵敏的调频吸收，该方法无需依赖复杂的光学循环方案，即可用于描绘分子再泵浦跃迁。由于这种化学增强生成方法适用于含碱土金属（及类似金属）的分子 [32, 54], 尤其是许多其他可用激光冷却的物种,

致谢

我们感谢 Greg Hall 在搭建实验调频装置以及模拟调频线型时给予的指导、帮助和建议。我们感谢 Timothy Steimle 在构建有效哈密顿量模型和拟合光谱方面提供的建议。我们感谢 Phelan Yu 和 Ashay Patel 参与有益的讨论。

本研究得到了 Heising-Simons 基金会资助，项目编号为 2019-1193 和 2022-3361；同时也得到了美国国家科学基金会 CAREER奖 PHY-1847550 的支持。

[1] M. S. Safronova、D. Budker、D. DeMille、D. F. J. Kimball、A. Derevianko 和 C. W. Clark, 《利用原子和分子探索新物理学》, 《现代物理评论》**90**, 025008（2018）。[2] 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**, 044011（2020）。[3] D. DeMille, 《利用囚禁极性分子进行量子计算》, 《物理评论快报》**88**, 067901（2002）。[4] K.-K. Ni、T. Rosenband 和 D. D. Grimes, 《极性分子的偶极交换量子逻辑门》, 《化学科学》**9**, 6830（2018）。[5] P. Yu、L. W. Cheuk、I. Kozyryev 和 J. M. Doyle, 《利用对称顶分子构建可扩展量子计算平台》, 《新物理学杂志》**21**, 093049（2019）。[6] 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**, 031050（2020）。[7] J. L. Bohn、A. M. Rey 和 J. Ye, 《冷分子：化学与量子物质量子工程的进展》, 《科学》**357**, 1002（2017）。[8] S. Moses、J. Covey、M. Miecnikowski、D. Jin 和 J. Ye, 《极性分子量子气体的新前沿》, 《自然物理学》**13**, 13（2017）。[9] J. A. Blackmore、L. Caldwell、P. D. Gregory、E. M. Bridge、R. Sawant、J. Aldegunde、J. Mur-Petit、D. Jaksch、J. M. Hutson、B. E. Sauer、M. R. Tarbutt 和 S. L. Cornish, 《用于量子模拟的超冷分子：CaF 和 RbCs 中的转动相干性》, 《量子科学与技术》**4**, 014010（2018）。[10] M. L. Wall、K. Maeda 和 L. D. Carr, 《实现无

利用对称陀螺分子研究常规量子磁性, 《新物理学杂志》**17**, 025001（2015）。[11] N. Balakrishnan, 《观点：超冷分子与低温可控化学的曙光》, 《化学物理杂志》**145**, 150901（2016）。[12] M.-G. Hu、Y. Liu、D. D. Grimes、Y.-W. Lin、A. H. Gheorghe、R. Vexiau、N. Bouloufa-Maafa、O. Dulieu、T. Rosenband 和 K.-K. Ni, 超冷KRb分子双分子反应的直接观测, 《科学》**366**, 1111（2019）。[13] J. Toscano、H. J. Lewandowski 和 B. R. Heazlewood, 低温可控化学反应动力学, 《物理化学化学物理》**22**, 9180（2020）。[14] M. R. Tarbutt, 分子激光冷却, 《当代物理学》**59**, 356（2018）。[15] D. McCarron, 分子的激光冷却与囚禁, 物理学杂志B：原子、分子与光学物理 **51**, 212001（2018）。[16] T. A. Isaev, 分子的直接激光冷却, 《Physics- Uspekhi》**63**, 289（2020）。[17] N. Fitch 和 M. Tarbutt, 激光冷却分子, 原子、分子与光学物理进展 **70**, 157（2021）。[18] L. Anderegg、L. W. Cheuk、Y. Bao、S. Burchesky、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle, 超冷分子光镊阵列, 《科学》**365**, 1156（2019）。[19] L. W. Cheuk、L. Anderegg、Y. Bao、S. Burchesky、S. S. Yu、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle, 两个超冷基态CaF分子之间碰撞的观测, 《物理评论快报》**125**, 043401（2020）。[20] S. Burchesky、L. Anderegg、Y. Bao、S. S. Yu、E. Chae、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle, 极性分子在光镊中的转动相干时间

, 《物理评论快报》**127**, 123202（2021）。[21] 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**，779（2021）。[22] 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）。[23] Y. Bao、S. S. Yu、L. Anderegg、E. Chae、W. Ketterle、K.-K. Ni 和 J. M. Doyle，光镊阵列中分子之间的偶极自旋交换与纠缠，arXiv:2211.09780（2022）。[24] 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，arXiv:2301.08656（2023）。[25] M. D. Di Rosa，分子激光冷却，《欧洲物理学杂志 D》**31**，395（2004）。[26] T. A. Isaev 和 R. Berger，基于简单理论概念的适于激光冷却的多原子候选分子，《物理评论快报》**116**，063006（2016）。[27] I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda 和 J. M. Doyle，复杂多原子分子激光冷却方案，《化学物理化学》**17**，3641（2016）。[28] E. T. Mengesha、A. T. Le、T. C. Steimle、L. Cheng、C. Zhang、B. L. Augenbraun、Z. Lasner 和 J. Doyle，YbOH的分支比、辐射寿命和跃迁偶极矩，《物理化学杂志A》**124**，3135（2020）。[29] C. Zhang、B. L. Augenbraun、Z. D. Lasner、N. B. Vilas、J. M. Doyle 和 L. Cheng，线性多原子分子激光冷却中振电分支比的精确预测与测量，《化学物理学杂志》**155**，091101（2021）。[30] Z. Lasner、A. Lunstad、C. Zhang、L. Cheng 和 J. M. Doyle，SrOH近闭合快速光子循环的振电分支比，《物理评论A》**106**，L020801（2022）。[31] N. R. Hutzler、H.-I. Lu 和 J. M. Doyle，缓冲气体束：原子和分子的高强度、低温、低速源，《化学评论》**112**，4803（2012）。[32] A. Jadbabaie、N. H. Pilgram、J. K-los、S. Kotochigova 和 N. R. Hutzler，通过激发态化学提高低温缓冲气体束源的分子产率，《新物理学杂志》**22**，022002（2020）。[33] G. E. Hall 和 S. W. North，瞬态激光频率调制光谱，《物理化学年度评论》**51**，243 2000( )。[34] G. C. Bjorklund，频率调制光谱学：测量弱吸收和色散的新方法，《光学快报》**5**，15（1980）。[35] G. C. Bjorklund、M. D. Levenson、W. Lenth 和 C. Or- tiz，频率调制（FM）光谱学：线形理论与信噪比分析，《应用物理B》**32**，145（1983）。[36] I. Kozyryev 和 N. R. Hutzler，利用激光冷却多原子分子精密测量时间反演对称性破缺，《物理评论快报》**119**，133002（2017）。[37] T. C. Steimle、C. Linton、E. T. Mengesha、X. Bai 和 A. T. Le，镱单氢氧化物 $A^2\Pi_{1/2}$ - $X^2\Sigma^+$ 跃迁的无场、斯塔克和塞曼光谱

, 《物理评论A》**100** , 052509（2019年）。

[38] N. H. Pilgram、A. Jadbabaie、Y. Zeng、N. R. Hutzler 和 T. C. Steimle，^{171}YbOH 和 ^{173}YbOH 中的精细与超精细相互作用，《化学物理学杂志》154，244309（2021）。[39] I. Kozyryev、L. Baum、K. Matsuda、P. Olson、B. Hemmerling 和 J. M. Doyle，2 17, 045003 2015 K 下 SrOH 与氦碰撞时振动态的碰撞弛豫，《新物理学杂志》（ ）。[40] J. Brown 和 A. Carrington，*Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules* 2003（剑桥大学出版社，）。[41] S. Nakhate、T. C. Steimle、N. H. Pilgram 和 N. R. Hut- zler，YbOH 的纯转动光谱，《化学物理快报》715，105（2019）。[42] J. M. Brown、I. Kopp、C. Malmberg 和 B. Rydh，AIF 电子光谱中超精细相互作用的分析，《物理学文摘》17，55（1978）。[43] T. C. Melville 和 J. A. Coxon，YbOH 的可见光激光激发光谱：$A^2\Pi$–$X^2\Sigma^+$，《化学物理杂志》115，6974（2001）。[44] P. F. Bernath，*Spectra of Atoms and Molecules*，第2版。（牛津大学出版社，纽约，2005）。[45] 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》101，243002 2008（ ）。[46] C. Zhang、B. Augenbraun、Z. D. Lasner、N. B. Vilas、J. M. Doyle 和 L. Cheng，用于激光冷却线性多原子分子的振电分支比的精确预测与测量，《化学物理杂志》155，091101（2021）。[47] A. Jadbabaie、Y. Takahashi、N. H. Pilgram、C. J. Conn、Y. Zeng、C. Zhang 和 N. R. Hutzler，用于对称性破缺搜索的线性多原子分子基弯曲振动表征（2023），arXiv:2301.04124 [物理学]。[48] J. Lim、J. R. Almond、M. Tarbutt、D. T. Nguyen 和 T. C. Steimle，氟化镱 [557]-$X^2\Sigma^+$ 和 [561]-$X^2\Sigma^+$ 谱带，^{174}YbF，《分子光谱学杂志》338，81（2017）。[49] P. J. Domaille 和 T. C. Steimle，CaF $A^2\Pi$- $X^2\Sigma$谱带系统的微波光学双共振与重新分析，《分子光谱学杂志》70，374（1978）。[50] B. E. Sauer、J. Wang 和 E. A. Hinds，YbF $X^2\Sigma^+$ 态中的反常自旋-转动耦合，《物理评论快报》74，1554（1995）。[51] R. F. Barrow 和 A. H. Chojnicki，气态一氟化镱光学光谱的分析，《化学学会志·法拉第汇刊2》71，728（1975）。[52] A. Kramida、Y. Ralchenko、J. Reader 和 N. A. T.（2021），NIST原子光谱数据库（5.9版），[在- 线]。[53] C. Zhang、C. Zhang、L. Cheng、T. C. Steimle 和 M. R. Tarbutt，YbF 分子中的内壳层激发及其对激光冷却的影响，《分子光谱学杂志》386，111625（2022）。[54] N. B. Vilas、C. Hallas、L. Anderegg、P. Robichaud、A. Winnicki、D. Mitra 和 J. M. Doyle，多原子分子的磁光囚禁与亚多普勒冷却，《自然》606，70（2022）。[55] D. Forthomme、C. P. McRaven、T. J. Sears 和 G. E. Hall，CN A $^2\Pi$–X $^2\Sigma^+$ (1–0) 谱带中的氩诱导的压力展宽、频移和变窄，《物理化学杂志A》117，11837（2013）。[56] F. W. King，*Hilbert Transforms*，《数学-

及其应用百科全书》，第2卷（剑桥大学出版社，剑桥 [英格兰]；纽约，2009）。
[57] F. W. King, *Hilbert Transforms*, 《数学及其应用百科全书》第1卷（剑桥大学出版社，剑桥 [英格兰]；纽约，2009年）。
[58] Python 非线性最小二乘优化与曲线拟合，https://lmfit.github.io/lmfit-py/。

附录A：调频线型模型

在实验中，我们在缓冲气体池中测量调频光谱，此处多普勒展宽占主导。因此，我们的吸收线型最好用高斯函数建模

$$\delta(\omega) = A\ \exp\left(-\frac{(\omega-\omega_{res})^2}{2(\Gamma/2.355)^2}\right), \tag{A1}$$

其中，A 是线型的振幅，ω_{res} 是谱线中心，Γ 是半峰全宽（FWHM）。色散线型可利用克拉默斯-克罗尼希关系根据吸收线型计算得出 [55]

$$\phi(\omega) = \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\delta(\omega')}{\omega'-\omega}d\omega', \tag{A2}$$

其中 P 是柯西主值。克拉默斯-克罗尼希关系也可以表示为吸收线型 [56] 的希尔伯特变换。函数 $f(x)$ 的希尔伯特变换定义为

$$H(f)(y) = \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(x)}{y-x}dx. \tag{A3}$$

因此，给定吸收线型 $\delta(\omega')$，色散线型可表示为吸收线型的负希尔伯特变换

$$\phi(\omega) = -H(\delta)(\omega). \tag{A4}$$

如果进行代换 $u=(\omega'-\omega_{res})/(\sqrt{2}\sigma)$，其中 $\sigma = \Gamma/2.355$，那么 $du = 1/(\sqrt{2}\sigma)d\omega'$，$\delta(\omega') = f(u) = A\ \exp(-u^2)$，并且

$$\begin{aligned}\phi(\omega) &= \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{f(u)}{u-\frac{\omega-\omega_{res}}{\sqrt{2}\sigma}}du\\ &= \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{-A\times\exp(-u^2)}{t-u}du\\ &= -A\,H[\exp(-u^2)](t),\end{aligned} \tag{A5}$$

其中 $t = (\omega-\omega_{res}/(\sqrt{2}\sigma)$。$f(u) = \exp(-u^2)$ 的希尔伯特变换已知，并与道森函数 [56, 57] 相关

$$H[\exp(-u^2)](t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}F(t), \tag{A6}$$

其中 $F(t)$ 是道森函数。因此，色散线型为

$$\phi(\omega) = -A\frac{2}{\sqrt{\pi}}F\left(\frac{(\omega-\omega_{res})}{\sqrt{2}(\Gamma/2.355)}\right). \tag{A7}$$

式 A7 给出的色散线型便于进行数值建模，因为道森函数是多种编程语言内置的函数。

最终，我们希望对一个真实的吸收光谱进行建模，该光谱包含任意叠加的高斯线型

$$\begin{aligned}\delta_{tot}(\omega) &= \sum_i \delta_i(\omega)\\ &= \sum_i A_i\ \exp\left(-\frac{(\omega-\omega_i)^2}{2(\Gamma_i/2.355)}\right),\end{aligned} \tag{A8}$$

其中，i 表示由 i^{th}跃迁产生的吸收线型，ω_i 是 i^{th}跃迁的共振频率。因此，由多个跃迁组合产生的总色散线型为

$$\begin{aligned}\phi_{tot}(\omega) &= \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\delta_{tot}(\omega')}{\omega'-\omega}d\omega\\ &= \sum_i A_i\frac{2}{\sqrt{\pi}}F\left(\frac{(\omega-\omega_i)}{\sqrt{2}(\Gamma_i/2.355)}\right).\end{aligned} \tag{A9}$$

利用公式A8和A9，可以对任意吸收线型和色散线型进行建模。

在弱吸收极限下，由吸收和色散产生的二阶调频线型为 [55]

$$\begin{aligned}A_{FM}(\omega) =& J_0(M)J_1(M)\left[\delta(\omega-\omega_m)-\delta(\omega+\omega_m)\right]\\ &+ J_1(M)J_2(M)\\ &\times\left[\delta(\omega-2\omega_m)-\delta(\omega+2\omega_m)\right.\\ &\left.+\delta(\omega-\omega_m)-\delta(\omega+\omega_m)\right],\end{aligned} \tag{A10}$$

and

$$\begin{aligned}D_{FM}(\omega) =& J_0(M)J_1(M)\\ &\times\left[\phi(\omega-\omega_m)+\phi(\omega+\omega_m)-2\phi(\omega)\right]\\ &+ J_1(M)J_2(M)\\ &\times\left[\phi(\omega-2\omega_m)+\phi(\omega+2\omega_m)\right.\\ &\left.-\phi(\omega-\omega_m)-\phi(\omega+\omega_m)\right],\end{aligned} \tag{A11}$$

分别。这里，$\delta(\omega)$是总吸收线型，$\phi(\omega)$是总色散线型，$J_n(M)$是 n阶贝塞尔函数，M 是调制深度（M =0.84），ω 是激光器的载波频率，ω_m 是施加到激光器上的调制频率，由

电光调制器产生。经过 I/Q 解调器后得到的直流信号取决于相位角 θ，即从射频振荡器到 I/Q 解调器的两条路径之间的相位差。在任意 θ值下，同相信号 I_{FM}和正交调频信号 Q_{FM}将是吸收调频信号与色散调频信号 [33]按正弦和余弦加权后的混合信号

$$I_{FM}(\omega) = \cos\theta A_{FM}(\omega) + \sin\theta D_{FM}(\omega), \qquad \text{(A12)}$$

and

$$Q_{FM}(w) = \sin\theta\, A_{FM}(\omega) - \cos\theta\, D_{FM}(\omega). \qquad \text{(A13)}$$

给定一组跃迁（每个跃迁都有跃迁频率 ω_i、宽度 Γ_i 和振幅 A_i）以及相位角 θ，分别使用公式A12和A13计算 $I_{FM}(\omega)$ 和 $Q_{FM}(\omega)$ 线形，其中 $A_{FM}(\omega)$ 由公式A10给出，$D_{FM}(\omega)$ 由公式A11给出，$\delta(\omega)$ 由公式A8给出，而 $\phi(\omega)$ 由公式A9给出。

最终，我们希望将建模的 I_{FM} 和 Q_{FM} 调频线型同时拟合到测得的 I_{FM} 和 Q_{FM} 数据上。为此，我们采用非线性最小二乘优化 [58]，将FM数据以及相位角和每个跃迁参数（每个跃迁的跃迁频率、宽度和振幅）的初始猜测值作为输入。该优化旨在尽可能减小所提供的残差集合。为实现同时拟合，使用了以下残差函数

$$R(\omega) = \sqrt{\left[I_{calc}(\omega) - I_{data}(\omega)\right]^2 + \left[Q_{calc}(\omega) - Q_{data}(\omega)\right]^2} \qquad \text{(A14)}$$

其中，$I_{calc}(\omega)$（$Q_{calc}(\omega)$）是频率为 ω 时 $I_{FM}(Q_{FM})$ 的计算值，而 $I_{data}(\omega)$（$Q_{data}(\omega)$）是频率为 ω 时 $I_{FM}(Q_{FM})$ 的测量值。为避免 I 和 Q 残差符号相反而相互抵消，导致残差出现不准确的极小值，我们使用各个 I 和 Q 残差的平方和，而非仅使用 I 和 Q 残差之和。拟合时，相位角 θ 和线形参数 ω_i、Γ_i、A_i 均作为待拟合参数。该算法可以拟合任意数量的跃迁。对于孤立谱线，我们发现，拟合提取出的线中心与过零测量结果完全一致，且误差相当或更小。

附录B：谱线和拟合残差

表 II. 使用池内调频光谱测得的 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(300)$ ^{174}YbOH 谱带的跃迁波数及归属。还列出了观测值（Obs.）与计算值（Calc.）跃迁波数之间的差值。~ ~计算值采用了对 $A(100) - X(300)$ 和 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(000)$ [37] 数据集进行联合拟合所得的优化参数。这里， p 表示分子态的宇称。

谱线	N'', J'', p	J', p	Obs. (cm^{-1})	观测值− 计算值 (兆赫)	谱线	N'', J'', p	J', p	Obs. (cm^{-1})	观测值− 计算值 （兆赫）
$^{O}P_{12}$	2, 1.5, +	0.5, -	16335.7340	15	$^{Q}Q_{11}$	0, 0.5, +	0.5, -	16337.1876	21
$^{P}Q_{12}$	2, 1.5, +	1.5, -	16337.2948	-4		1, 1.5, -	1.5, +	16337.2004	4
	3, 2.5, -	2.5, +	16337.3806	3		2, 2.5, +	2.5, -	16337.2384	5
	4, 3.5, +	3.5, -	16337.4909	1		3, 3.5, -	3.5, +	16337.3004	-11
	5, 4.4, -	4.5,+	16337.6261	-6		4, 4.5, +	4.5, -	16337.3875	-8
	6, 5.5, +	5.5, -	16337.7863	-11		5, 5.5, -	5.5, +	16337.4993	2
	7, 6.5,-	6.5,+	16337.9717	-10		6, 6.5, +	6.5, -	16337.6347	-10
	8, 7.5, +	7.5, -	16338.1833	23		7, 7.5, -	7.5, +	16337.7948	-11
$^{P}P_{11}$	1, 1.5, -	0.5, +	16337.2431	9		8, 8.5, +	8.5, -	16337.9793	-9
	2, 2.5, +	1.5, -	16337.3095	6		9, 9.5, -	9.5, +	16338.1895	38
	3, 3.5, -	2.5, +	16337.4005	-4	$^{Q}R_{12}$	1, 0.5, -	0.5, +	16337.1922	17
	4, 4.5, +	3.5, -	16337.5166	-7		2, 1.5, +	2.5, -	16337.2240	4
	5, 5.5, -	4.5, +	16337.6577	-7		3, 2.5, -	3.5, +	16337.2801	-16
	6, 6.5, +	5.5, -	16337.8237	-11		4, 3.5, +	4.5, -	16337.3619	1
	7, 7.5, -	6.5 +	16338.0150	-6		5, 4.5, -	5.5, +	16337.4674	-5
	8, 8.5, +	7.5, -	16338.2314	-1		6, 5.5, +	6.5, -	16337.5974	-7
$^{R}R_{11}$	0, 0.5, +	1.5, -	16338.7486	9		8, 7.5, +	8.5, -	16337.9305	-5
	1, 1.5, -	2.5, +	16339.8026	-6		未分配		16338.6793	
						未分配		16338.7399	
						未分配		16339.5994	

联合拟合与 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(000)$ 数据 [37] 的均方根：25 兆赫（0.00084 cm^{-1}）

表III. 参考文献 [37] 中报道的 ^{174}YbOH 的 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(000)$ 谱带的跃迁波数及归属。另列出观测值（Obs.）与计算值（Calc.）跃迁波数之差。计算值采用 $A(100) - X(300)$ 和 $A(100) - X(000)$ 两组数据的联合拟合所得的优化参数计算。此处 p 表示分子态的宇称。

谱线	N'', J'', p	J', p	Obs. (cm^{-1})	观测值− 计算值 (兆赫)	谱线	N'', J'', p	J', p	Obs. (cm^{-1})	观测值− 计算值 （兆赫）
$^{O}P_{12}$	2, 1.5, +	0.5, -	17906.3830	35	$^{R}R_{11}$	2, 2.5, +	3.5, -	17911.5217	-34
	3, 2.5, -	1.5, +	17905.4024	15		3, 3.5, -	4.5, +	17912.5999	10
	4, 3.5, +	2.5, -	17904.4382	8		4, 4.5, +	5.5, -	17913.6912	-42
	5, 4.5, -	3.5, +	17903.4897	-7		5, 5.5, -	6.5, +	17914.8019	-2
	6, 5.5, +	4.5, -	17902.5568	-29	$^{Q}Q_{11}$	0, 0.5, +	0.5, -	17907.8571	15
$^{P}Q_{12}$	1, 0.5, -	0.5, +	17907.8990	22		1, 1.5, -	1.5, +	17907.8603	15
	2, 1.5, +	1.5, -	17907.9442	29		2, 2.5, +	2.5, -	17907.8793	10
	3, 2.5, -	3.5,+	17908.0046	6		3, 3.5, -	3.5, +	17907.9132	-25
	4, 3.5, +	3.5, -	17908.0810	-24		4, 4.5, +	4.5, -	17907.9648	-4
	5, 4.5, -	4.5, +	17908.1752	-8		5, 5.5, -	5.5, +	17908.0321	15
	6, 5.5, +	5.5, -	17908.2853	-5		6, 6.5, +	6.5, -	17908.1130	-30
	7, 6.5, -	6.5, +	17908.4137	56		7, 7.5, -	7.5, +	17908.2113	-23
	8, 7.5, +	7.5, -	17908.5533	-40		8, 8.5, +	8.5, -	17908.3256	-3
	9, 8.5, -	8.5, +	17908.7132	-21		9, 9.5, -	9.5, +	17908.4542	-21
	10, 9.5, +	9.5, -	17908.8897	0.3		10, 10.5, +	10.5, -	17908.5992	-10
	11, 10.5, -	10.5, +	17909.0810	-31		11, 11.5, -	11.5, +	17908.7604	24
	12, 11.5, +	11.5, -	17909.2912	6		12, 12.5, +	12.5, -	17908.9357	22
$^{P}P_{11}$	1, 1.5, -	0.5, +	17907.9028	15		13, 13.5, -	13.5, +	17909.1231	-75
	2, 2.5, +	1.5, -	17907.9508	24		14, 14.5, +	14.5, -	17909.3319	14
	3, 3.5, -	2.5, +	17908.0145	19		15, 15.5, -	15.5, +	17909.5545	63
	4, 4.5, +	3.5, -	17908.0937	-8	$^{Q}R_{12}$	1, 0.5, -	1.5, +	17907.8571	41
	5, 5.5, -	4.5, +	17908.1901	-7		2, 1.5, +	2.5, -	17907.8725	9
	6, 6.5, +	5.5, -	17908.3042	35		3, 2.5, -	3.5, +	17907.9036	-29
	7, 7.5, -	6.5, +	17908.4335	43		4, 3.5, +	4.5, -	17907.9535	22
	8, 8.5, +	7.5, -	17908.5762	-40		5, 4.5, -	5.5, +	17908.0175	23
	9, 9.5, -	8.5, +	17908.7388	-21		6, 5.5, +	6.5, -	17908.0953	-35
	10, 10.5, +	9.5, -	17908.9165	-43		7, 6.5, -	7.5, +	17908.1908	-31
	11, 11.5, -	10.5, +	17909.1120	-28		8, 7.5, +	8.5, -	17908.3035	21
	12, 12.5, +	11.5, -	17909.3242	-9		9, 8.5, -	9.5, +	17908.4278	-45
	13, 13.5, -	12.5, +	17909.5545	53		10, 9.5, +	10.5, -	17908.5719	18
	14, 14.5, +	13.5, -	17909.7992	47		11, 10.5, -	11.5, +	17908.7297	30
						12, 11.5, +	12.5, -	17908.9024	29
						13, 12.5, -	13.5, +	17909.0869	-77
						14, 13.5, +	14.5, -	17909.2931	13

使用 $\tilde{A}(100) - \tilde{X}(300)$ 数据进行联合拟合的均方根：25 兆赫（0.00084 cm^{-1}）