arXiv:2602.01871v1 [physics.atom-ph] 2 Feb 2026

专题文章

长程里德堡分子的自旋—轨道依赖寿命

Michael Peper*、Jakob Skrotzki、Martin Trautmann†、Ajith Sanjai C. V. Sivakumar 和 Johannes Deiglmayr‡
费利克斯·布洛赫研究所，莱比锡大学，Linn´estraße 5，04103 莱比锡，德国

文章历史
编录于2026年2月3日

摘要
长程里德堡分子（长程分子）形成于高度激发的里德伯电子在其轨道内与基态原子发生散射时，从而产生振荡的长程势。我们对与 $40^2P_{3/2}$ 里德伯态相关联的铯二聚体进行了理论与实验相结合的研究，重点关注经由自电离（缔合电离）的衰变。我们的模型包含对电子—原子散射的相对论处理及自旋—轨道耦合、微扰体的超精细结构，以及振动态与短程衰变通道连续态的耦合。计算得到的势能曲线预言了两类势阱：靠近经典外转折点、支持长寿命态的外势阱，以及位于较短距离、其寿命受隧穿及随后振电子衰变限制的内势阱。利用超冷铯气体中的光缔合，以及对分子探测具有高度选择性的脉冲场电离信号分析，我们按束缚能指认共振并测量寿命。测得的内势阱态寿命随失谐增大而系统性地增加，并与计算寿命相符；对Cs_2^+ 产物离子的探测支持自电离是主导通道。我们表明，寿命因瞬态Cs^- 碰撞复合物中的自旋—轨道相互作用而显著缩短，该相互作用解除了外势阱态中所观察到的Ω近简并，并控制内势阱的束缚。所识别的态还为制备处于离子对态的超冷分子提供了有前景的途径。

关键词
长程里德堡分子；超冷分子；电子—原子散射；缔合电离；分子寿命

1. 引言

长程里德堡分子（LRMs）是分子束缚态，其中一个组成原子处于高度激发的里德伯态，而其余组成原子处于基态 [1–3]。结合源于几乎自由的里德伯电子与其轨道内基态扰动原子之间的有效费米接触相互作用，其主要由弹性 s波散射长度 a [4–7]表征。高主量子数 n 的里德伯态中电子的振荡空间概率密度分布，会导致具有振荡特征的势能曲线；这些势能曲线能够支持振动束缚分子，其键长 R 对应于里德堡电子轨道在 $R = 2a_0n^2$ [8]处的经典外转折点。在实验上，研究人员首次通过光缔合光谱学，在超冷且高密度的铷原子云中观测到了长程分子 [9]。此后，铷 [10], 、铯 [11], 、锶 [12], 和钾 [13], 的同核二聚体、三聚体及其他小型低聚物的长程分子，以及异核二聚体 [14–16] ，均已得到实验研究。具有更复杂的

*) 现地址：电气与计算机工程系，普林斯顿大学，美国新泽西州普林斯顿，邮编08544

†) 现地址：物理研究所，马丁·路德·哈雷-维滕贝格大学，冯·丹克尔曼广场3号，哈雷（萨勒河畔），邮编06120

‡) 联系人：J. Deiglmayr，电子邮箱：johannes.deiglmayr@physik.uni-leipzig.de

多通道结构的扰动原子也已在理论上得到研究 [17, 18]。

长程分子是一类非常特殊的分子系统，其典型能量尺度顺序——从最大的电子贡献到超精细结构——恰好相反 [19, 20], ；同核二聚体的振电子态可能具有非常大的偶极矩 [21, 22], ，而且预计非绝热效应会发挥重要作用 [23, 24]。它们形成于电子高度激发态，因此会经历多种衰变过程（以下以二聚体 X_2为例）： *i)* 辐射衰变为一对不束缚的基态原子 $X + X$ [9]； *ii)* 黑体诱导跃迁，生成处于不同态的里德伯原子和一个不束缚的基态原子 $X^* + X$ [25]； *iii)* 黑体诱导电离，生成一个原子离子和一个不束缚的基态原子 $X^+ + X + e^-$； *iv)* 分子通过振电子耦合发生自解离，生成处于较低电子态的里德伯原子和一个不束缚的基态原子 $X^{*'} + X$，这一过程也称为“态改变碰撞” [26, 27]； *v)* 通过振电子耦合发生自电离，生成稳定的束缚分子离子 $X_2^+ + e^-$ [26]。根据长程分子的振电子态不同，上述所有过程都可能发挥作用。

本文具体研究了通过上述最后一种机制发生的衰变，该机制也被称为缔合电离 [26, 28], 或 Hornbeck-Molnar 电离 [10]。我们提出了一个关于 Cs_2 长程分子（LRMs）的理论模型，这些长程分子与 $n^2P_{3/2}$ 里德堡态相关联；该模型包括对弹性电子-扰动原子相互作用的相对论处理、扰动原子的超精细结构，以及振动态与衰变通道连续态之间的耦合。根据束缚能，我们将超冷气体中铯原子的光缔合共振归属于计算得到的态。形成的长程分子的寿命测量结果支持了这一归属，并且与计算值符合得很好。我们证明，所研究长程分子的寿命受到 Cs^- 碰撞复合体中自旋轨道相互作用的强烈影响，这与先前关于由离子实介导的通道相互作用所导致的里德堡分子自电离速率的研究相联系 [29, 30]

2. 长程里德堡态的振电子结构

电子结构 Omont [31], 将里德伯原子处于量子数为 n, l, j, m_j 且具有空间波函数 Ψ_{nljm_j}的态时的费米接触相互作用 [4], 推广到了非零碰撞能；该原子与基态原子相距 R ，其形式如下 [32]:

$$V_{\mathrm{FC}}(R) = 2\pi a_S\left(k(R)\right)\left|\Psi_{nljm_j}(\vec{R})\right|^2 + 6\pi a_P\left(k(R)\right)\left|\nabla\Psi_{nljm_j}(\vec{R})\right|^2 + \ldots, \tag{1}$$

其中， $a_S(k)$ 和 $a_P(k)$ 分别是依赖能量的电子-原子弹性 s波散射长度和 p波散射体积。相关碰撞能是距离离子里德伯原子核 [8], R 处里德堡电子的半经典动能

$$\frac{k^2}{2} = -\frac{1}{2n^{*2}} + 1/R, \tag{2}$$

其中， n^* 是具有量子亏损 δ_{nlj}的里德堡态的有效主量子数 $n^* = n - \delta_{nlj}$。我们将 k 限制为不小于 1×10^{-4}，以避免当 $k \to 0$时 p波项发散。除非另有说明，全文均使用原子单位。

为了计算由式 (1) 得出的势能曲线，我们遵循文献 [33]。总哈密顿量

$$H = H_0 + H_{\mathrm{HF}} + V_{\mathrm{FC}}, \tag{3}$$

包括具有精细结构的孤立里德伯原子的能量， H_0、基态原子中的超精细相互作用， H_{HF}以及费米接触相互作用 V_{FC}，可表示为

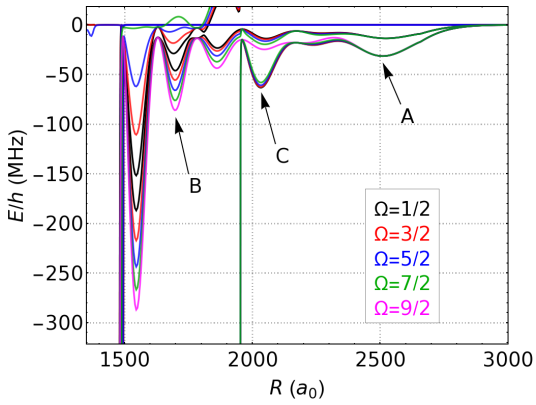

图 1。 与原子渐近线 $40\,^2P_{3/2} - 6\,^2S_{1/2}(F = 4)$相关联的长程分子的计算势能曲线。总角动量在核间轴上的投影 Ω 由线条颜色表示，详见图例。用字母标记的特征将在正文中讨论。

¯其矩阵元 H 是在由原子里德堡态以及基态原子的电子自旋态和核自旋态组成的基底中给出的， $\{nljm_j, m_s m_i\}$。角动量耦合详见附录 A。哈密顿量 (3) 守恒总电子角动量在核间轴上的投影 $\Omega = m_j + m_i + m_s$。因此，我们¯针对每个 Ω 值分别计算并对角化 H 。电子-中性原子碰撞复合体的量子数对电子-中性原子散射相移的影响L， S， J， M_J通过框架变换纳入考虑。随后通过对不同 R 下的矩阵 H 进行对角化，得到依赖于 R 的本征值。

由于费米接触相互作用具有狄拉克 δ 函数的特征，增大基组大小 [34]时，¯矩阵 H 的本征值并不收敛。然而，与更精确的格林函数计算 [35] 进行比较表明，对于与角动量为 $l \leq 2$ 的里德伯态相关联的长程分子，如果基组 $\{nljm_j\}$ 选择为包含一个里德伯流形（即，对于给定的 n 且 $l > 4$的所有里德伯态），即在所关注的低-l 态以下和以上各包含一个里德伯流形，则本文采用的对角化方法能够达到光谱精度。哈密顿量（3）中所使用的散射参数$a_{L、S、J}$因此必须被视为用于描述长程分子束缚态的有效参数，而不仅仅由自由电子—原子散射相移决定。然而，先前的实验研究表明，如果在方程（2）中选择最接近的原子里德伯态作为参考态 n^* [15]，则一组经过优化的散射参数能够在很大的 n取值范围内描述低-l 长程分子的束缚能。

我们通过采用 Khuskivadze 等人 [32]提出的相对论模型势方法，求得依赖于能量的电子-铯散射参数$a_{L,\ S,\ J}$。对于给定的碰撞能，我们在从 $r = 0.014\,a_0$ 开始的均匀距离网格上，使用重整化 Numerov 方法 [36] 数值求解耦合微分方程；初始值分别取自 Bahrim 等人 [37] 针对 ^3P_J，以及 Khuskivadze 等人 [32] 针对 S- 和 $^1P_1$-波通道的结果。随后，通过将 $r_{\mathrm{end}} = 500\,a_0$ 处的解与球贝塞尔函数匹配，提取相移。为使结果与实验束缚能更为吻合，我们对模型势参数作了微小调整，使其略微偏离 Khuskivadze 等人 [32]给出的数值。计算实现的细节已在先前的工作中介绍 [15, 38]。

与原子渐近线$40\,^2P_{3/2} - 6\,^2S_{1/2}(F = 4)$相关的长程分子的势能曲线如图1所示。铯具有较大的核自旋 $i = 7/2$；对于这一 $l = 1$， $j = 3/2$, $|\Omega|$ 取值范围为 $1/2$ 至 $11/2$。注意， $\Omega = 11/2$ 对应完全拉伸构型 $m_i = 7/2$, $m_j = 3/2$ 和$m_l = 1$。由于具有 $m_l = 1$ 的里德伯态的空间波函数在扰动原子所在的z轴上存在一个节点，因此 $\Omega = 11/2$ 的电子态仅表现出非常弱的费米接触相互作用 [13]。对于 Ω 的所有其他取值，均可观察到振荡的势能曲线。在里德伯电子轨道的经典外转折点附近，大约

$R = 2500\,a_0$ 处（图1中标记为区域“A”），不同 Ω 值对应的势能曲线简并，并分裂为两个特征极小值。较深的极小值解离能约为 $h \times 30$MHz，被称为“深势阱” [39]，或三重态散射主导势阱 [20]。另一个极小值的解离能约为 $h \times 15$ MHz，被称为“浅势阱” [39]，或单重态-三重态混合散射势阱 [20]。这种简并源于角动量 $\vec{N} = \vec{S} + \vec{i}$ [40]近似守恒；对于图1所示的渐近线，守恒量子数为 $N = 9/2$（深势阱）和 $N = 7/2$ （浅势阱）。

电子-铯散射中的自旋轨道相互作用会解除这种简并，相关说明见参考文献 [40] 和附录B。费米接触相互作用（1）中的 P波贡献在 $R = 2000\,a_0$附近变得显著，该区域在图1中标记为“C”。略低于$R = 2000\,a_0$时，电子的半经典动能（见公式（2））达到弹性电子-铯散射复合体系中 $^3P_0$ 波形状共振的能量值 [41, 42]。 P波形状共振会使长程分子的势能曲线迅速变化，表现为图1中“C”区域正下方核间距处的势能骤降，从而形成非常深的势阱，即所谓的“蝴蝶型特征” [43]。在图1标记为“B”的区域，不同Ω值的态之间的简并被完全解除， N 不再是好量子数。

振动态 电子态的振动态通过修正的米尔恩相位-振幅法，在从 $R_{\min} \sim 800\,a_0$ 到 $R_{\max} \sim 3000\,a_0$的网格上求得。将平面波的 WKB 解选作位于 $R_{\min}$ [15, 44]处的内边界条件。由于边界条件是开放的，束缚态解会具有有限宽度 Γ，该宽度由共振能量 $E_{\rm res}$ [44]处散射相位 ϕ 对能量的导数给出：

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial E}\right|_{E=E_{\rm res}} = \frac{2}{\Gamma}. \tag{4}$$

对于束缚态（即，主要局域在经典禁阻区之间的态），我们将该宽度解释为分子隧穿势垒、向较短核间距方向运动的结果，其时间常数为 $\tau = 1/(2\pi\,\Gamma)$。LRM 隧穿越过这一势能垒后，可通过振电子耦合迅速衰变，途径包括态改变碰撞或自电离（分别见第 1 节的*iv)* 和*v)* ） [26]。因此，我们将 τ 视为分子处于该振动态时的寿命。在数值计算中，我们在一系列束缚能的网格上求解波函数相位和振幅的微分方程，并不断迭代细化网格，直至在 $R_{\min}$ 处的相位步长 ϕ 小于 0.2 弧度。

束缚态共振的计算宽度受到邻近势垒宽度和高度的强烈影响。不过，我们还发现，某一能级的计算宽度在一定程度上取决于核间距较短时的势能曲线形状；在这些距离下，基于哈密顿量 (3) 的电子结构计算可靠性较低，非绝热贡献可能占主导地位 [24, 26]。为评估计算所得寿命的变化范围，我们将短核间距处的势能曲线替换为平滑递减函数，并系统地改变 $R_{\min}$，这会导致计算所得寿命呈周期性调制。下文将该调制的中心值和宽度分别作为寿命值及其不确定度报告。值得注意的是，束缚能没有显著变化。

图2a)通过振动波函数展示了图1所示各态的振动态。在最深的最外侧势阱中， $v = 0$ 振动态的宽度极窄，约为 1Hz，因此其寿命不受隧穿和振电子耦合的限制。第一激发振动态 $v = 1$ 仅在 Ω $= 9/2$时寿命较长，因为在这种对称性下， $^3P_0$ 散射通道不会对束缚产生贡献，因此该态的势能曲线在 $R = 2000\,a_0$ 以下不会迅速下降。

振动 在 $R = 1700\,a_0$附近内势阱中束缚的振动态，标记为区域“B” i n

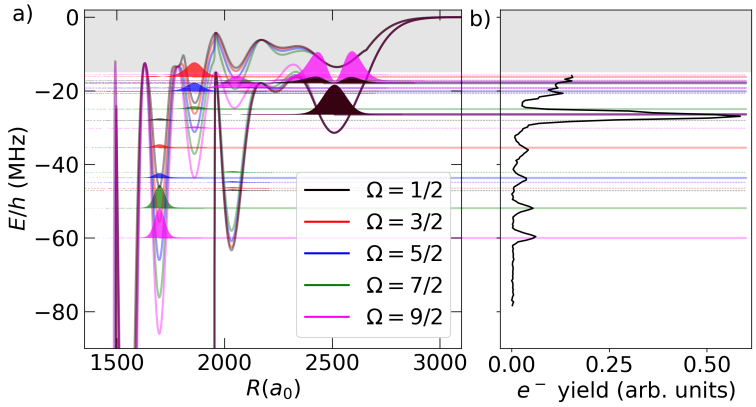

图2. a）图1中选定态的势能曲线以放大比例显示。这些态的振动态以其概率密度表示，并叠加在曲线上。每个叠加图的基线表示该振动态的束缚能，其面积与该态的寿命成正比。为使图示清晰，省略了束缚能位于灰色阴影区域内的能级。b）光缔合紫外激光相对于跃迁 $40\,^2P_{3/2} \leftarrow 6\,^2S_{1/2}(F=4)$ 具有不同失谐时的延迟脉冲场电离信号（详见第3节），光缔合脉冲长度为10 µs。激发前，所有原子均被光抽运至 $6\,^2S_{1/2}(F=4)$ 态。计算得到的束缚能以实线或点线表示，分别对应寿命长于或短于1.2 µs的能级。由于线条以半透明方式绘制，重叠的共振会叠加不透明度，因而显得更暗； -26.4MHz处的Ω简并共振便是如此。

图1，表现出Ω简并完全解除。由于这些近似谐振的势阱非常狭窄，振动频率极高（与势阱的解离能相当），且每个势阱仅支持一个长寿命振动态。$\Omega = 1/2, 3/2, \ldots, 9/2$ 态的 $v = 0$能级构成近乎等间距的阶梯，其束缚能分别从 -28 MHz到 -60MHz。计算得到的寿命随束缚能增大而延长，从$\Omega = 1/2$ 态的 $v = 0$ 能级对应的1.0 µs，增至$\Omega = 9/2$ 态的 $v = 0$ 能级对应的17 µs。这种行为由粒子隧穿周围势垒所主导，寿命取决于隧穿速率对势垒宽度和高度的指数依赖关系。具体而言，区域“B”中寿命的增加主要是由于 $R = 1639\,a_0$处的势垒宽度更大，其次是由于 $R = 1500\,a_0$处势垒形状的差异；粒子必须隧穿越过这两处势垒。

在 $R = 2050\,a_0$ 周围的中间势阱中束缚的振动态（图1中标记为区域“C”）比区域“B”中能量相近的束缚能级寿命短得多。这是由于 $^3P_0$ 散射通道中的形状共振使 $R = 2000\,a_0$ 处的势垒变窄，从而相较于 $R = 1639\,a_0$ 处的势垒，大幅增强了隧穿。

值得注意的是，$\Omega < 9/2$ 态中的长寿命能级包含来自 $^1P_1$ 散射通道的贡献，因此有望通过对长程分子 [46, 47] 进行受激退激，制备处于高激发离子对态（亦称“重里德伯态” [45]）的超冷 Cs_2 分子。

3. 实验方法

实验装置和实验步骤此前已有描述 [15, 48], ，此处我们仅重述其主要特征。通过在磁光阱中进行激光冷却，随后进行磁压缩和光学粘团，制备密度为 7×10^{10}cm^{-3}、典型温度为 40 µK 的一团 2×10^7 铯原子，使其处于 $6\,^2S_{1/2}(F=4)$基态。在制备阶段结束时，通过光抽运使原子进入 $F = 4$ 基态；在约 10mG 的残余磁场中，近简并塞曼子能级的布居不受控制。采用改造后的环形染料激光系统（Coherent 899-21），由一台倍频

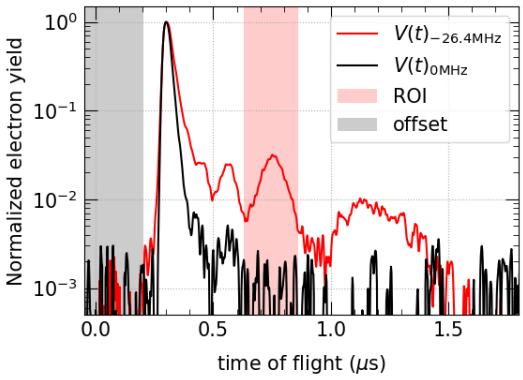

图3. 在原子共振 $40\,^2P_{3/2} \leftarrow 6\,^2S_{1/2}(F = 4)$ ($V(t)_{0\,\mathrm{MHz}}$) 以及失谐量为 $-26.4\,\mathrm{MHz}$ ($V(t)_{-26.4\,\mathrm{MHz}}$) 的光缔合共振处激发基态原子集合后记录的电子飞行时间轨迹对比。轨迹已归一化至相同的最大振幅，并以对数刻度绘制。阴影区域标出了对飞行时间轨迹进行积分以获得延迟脉冲场电离信号（红色阴影区域）和背景校正信号（灰色阴影区域）的时间区间。

连续波 Nd:YVO4 激光器泵浦，并使用倍频单元（Coherent MBD 200），产生可调频率的光，用于在约 319 nm 波长下激发至里德堡态。可变偏移电子边带锁定方案将参考激光器的稳定性传递至染料激光系统；该参考激光器通过钾蒸气中的无调制饱和吸收光谱进行稳频。残余频率漂移约为 100 kHz d^{-1}。使用声光调制器产生强度和持续时间可变的短脉冲，并将其施加于原子样品。将基态原子激发至具有 $n \sim 40$ 的里德堡态时，典型线宽约为 1。7 MHz。激光激发期间，主动补偿电场，使其低于 20 mV cm^{-1} [49]。

通过使用斜坡电场进行脉冲场电离（PFI），并随后利用微通道板（MCP）探测器 [49] 探测产生的离子或电子，从而检测里德堡态的激发。微通道板组件阳极产生的电流经跨阻放大器放大，并由快速示波器记录。我们将示波器记录并读出的轨迹称为“飞行时间轨迹”。图3展示了 PFI 后探测到的电子的示例性飞行时间轨迹。黑色轨迹表示使用强度极低的紫外脉冲激发 $40\,^2P_{3/2}$ 态中的孤立里德伯原子后记录的信号。插入在高压脉冲开关与电极之间的低通滤波器，其时间常数约为 1.2 µs，会使里德伯原子所在位置的电场呈指数上升。在约 0.3 µs 时，电场强度足以使里德伯原子电离。产生的电子几乎瞬间到达探测器。在 0.2 µs 内，所有里德伯原子均被电离，且不再探测到电子。

在随后的一次测量中，将紫外光的频率设定为比孤立里德伯态跃迁频率低 -26.4MHz 的失谐，并将紫外激光功率提高至 100mW。在这些条件下，长寿命里德堡分子形成于 $N = 9/2$ 态最外侧势阱的 $v = 0$ 能级。图 3 中红线描绘了探测到的电子信号飞行时间曲线：在第一个峰之后（该峰与原子共振时观测到的峰相同），信号并未降至零，而是衰减得慢得多，呈现振荡行为；电离场斜坡开始后，最迟到达的电子可晚至 1。5µs 才到达。下文将第一个峰之后到达的电子所占比例称为“延迟 PFI 信号”。此前有研究报道了锶长程分子的飞行时间曲线出现类似展宽[50, 51], ，并讨论了态改变碰撞和里德堡分子特有的场电离动力学作为可能的解释。

我们对长程分子进行射频诱导光解离，以探测场电离前一刻里德伯样品的状态特征 [13]。具体而言，我们施加一个持续 10 µs 的紫外光脉冲，随后施加一个持续 10 µs 的射频脉冲。当射频频率与束缚能为 -26.4MHz 的长程分子跃迁至 $39^2D_{5/2} - 6^2S_{1/2}(F = 4)$ 连续态的跃迁共振时，

延迟脉冲场电离信号恢复至背景水平，证实该信号来源于 PFI斜坡前一刻存在的长程分子。这排除了在施加电离场之前发生的黑体诱导跃迁或态改变碰撞是延迟脉冲场电离信号来源的解释。导致该信号的确切机制仍在研究中，不过我们的观测结果与至多 20% 的长程分子沿着比孤立原子更非绝热的路径发生场电离相符 [52] 。

如先前工作 [48], 所讨论的，样品在光缔合过程中存在的离子会促进孤立里德伯原子在远离原子共振的大失谐处被激发，这一机制称为“库仑反阻塞” [53]。长程分子通过缔合电离衰变会在样品中产生此类离子，从而引起额外里德伯原子的促进激发，使电离信号的分析变得复杂 [48]。幸运的是，这些额外激发的里德伯原子并不表现出上文讨论的晚期PFI电离行为。因此，延迟脉冲场电离信号明确地度量了在施加PFI场之前瞬间激发区内长程分子的数目，非常适合用于研究长程分子的寿命。

我们通过对图3中以红色和灰色阴影标出的感兴趣区域（ROI）内的电子产额进行积分，从飞行时间曲线中提取延迟脉冲场电离信号。后一积分用于校正电噪声引起的信号偏移变化。当紫外激光脉冲的失谐在跃迁 $40\,^2P_{3/2} \leftarrow 6\,^2S_{1/2}$（$F = 4$）附近扫描时，所得延迟脉冲场电离信号如图2b）所示。失谐约 $-26.4\,\mathrm{MHz}$处的最大峰对应于$N = 9/2$ 态最外侧势阱中 $v = 0$ 能级长程分子的光缔合。在 $-60\mathrm{MHz}$至$-36\mathrm{MHz}$之间的更大失谐处，我们还观察到另外四个峰。叠加在实验谱上的是第2节所述计算得到的束缚能，并按计算衰变时间大于和小于所选值1.2μs的能级分组。晚期PFI谱中观测到的共振与长寿命里德堡分子的预测束缚能吻合得非常好，因此我们有把握地将 $-60\,\mathrm{MHz}$、 $-52\,\mathrm{MHz}$、 $-44\mathrm{MHz}$和 $-36\,\mathrm{MHz}$处的共振分别指认为 $R = 1700\,a_0$处深势阱中$\Omega = 9/2$、$\Omega = 7/2$、$\Omega = 5/2$和$\Omega = 3/2$长程分子的光缔合（见图2a））。我们将这些长程分子称为束缚于“内势阱”中的分子。

4. 寿命测量

我们通过记录紫外脉冲结束至PFI场上升之间通常20种不同延迟下的延迟脉冲场电离信号来测量不同状态下形成的长程分子的寿命；每种延迟下，在示波器上对100次实验重复进行积分，并将测量重复8至20次。我们通常通过对样本进行自助法重采样一百次来确定每种延迟下积分值的不确定度 [54]。随后，我们在非线性回归分析中用指数衰减曲线拟合不同延迟下的积分值，并以各积分值的不确定度为权重，从而提取衰减时间常数。我们根据回归分析的协方差矩阵提取衰减常数的不确定度。我们探索了多种校正飞行时间曲线电子学偏置的方法，例如使用不同的经验函数拟合记录到的飞行时间曲线，所得衰减时间常数在其提取的不确定度范围内一致。因此，我们认为分析结果不会因信号提取的具体细节而发生显著变化。

在失谐为$-26.4\,\mathrm{MHz}$时，最外侧势阱的 $v = 0$ 能级上形成的长程分子的寿命为58(3)μs，与存在温度为 $T = 300\mathrm{K}$的黑体辐射（BBR）时母体里德伯态 $40^2P_{3/2}$ 的计算寿命$\tau_{\mathrm{calc}} = 57.3$ μs [55, 56]非常吻合。我们注意到，母体原子的寿命受黑体辐射诱导跃迁限制，因为对于铯 n^2P_J 态，由于铯的光电离截面存在库珀极小值，自发衰变至基态受到强烈抑制 [57]。如果分析飞行时间曲线的完整积分的衰减（见图3），则测得的衰减时间略长，为65(2) μs；这与孤立 $40^2P_{3/2}$ 里德伯原子激发至跃迁后记录的积分衰减时间非常接近，跃迁

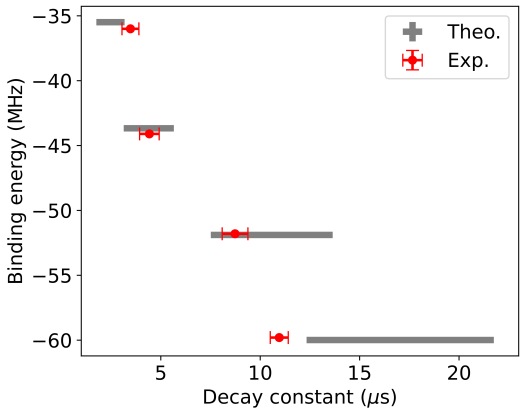

图 4. 实验测得（带误差棒的红点）和理论计算（灰色带）的衰变常数与束缚能比较，涉及束缚能大于 30 MHz 的四个光缔合共振（参见图 2 b））。灰色带表示与我们的计算相符的衰变常数范围，详情见第 2 节。

至 $40\,^2P_{3/2} \leftarrow 6\,^2S_{1/2}$（$F = 4$）时为67(2) µs。后者显著长于$\tau_{\mathrm{calc}}$ 这一现象，可以归因于黑体辐射诱导跃迁主要使原子跃迁至相邻的里德伯能级，而这些能级的场电离阈值相近，因此不会导致积分电子产额降低。

与这些寿命相比，在较大失谐下形成的长程分子的寿命显著缩短，如图 4 所示。测得的寿命与内势阱中束缚的长程分子的计算寿命非常吻合，并且明显呈现出相同的、随束缚能变化的规律性，这进一步支持了将观测到的光缔合共振归属为计算得到的振电子态。为确定导致内势阱中形成的长程分子寿命缩短的主要衰变机制，我们调整实验装置，以探测长程分子光缔合后到达探测器的正离子。缔合电离的衰变产物是稳定的 Cs_2^+ 离子。由于质量较大，它到达探测器的时间晚于 Cs^+ 离子，因此很容易辨认。我们在所有束缚于内势阱中的长程分子样本中都观察到 Cs_2^+ 离子，并发现寿命较短的长程分子所产生的 Cs_2^+ 离子数量呈规律性增加。由于微通道板探测器对质量和速度的依赖性灵敏度难以准确确定，我们无法作出更定量的判断；不过，观测到的 Cs_2^+ 信号强度表明，本文研究的长程分子中有相当大一部分可能通过缔合电离发生衰变。

或者，长程分子也可通过态改变碰撞衰变，这一过程已在铷中得到详细研究 [26, 27]。态改变碰撞的产物是处于邻近、较低里德堡态的里德伯原子，这些态具有更高的场电离阈值。因此，这些衰变产物会在施加于样品的上升电场斜坡中较晚电离，所产生的电子或离子也会较晚到达探测器。我们注意到，衰变产物主要形成于有效主量子数发生改变的里德堡态 $\Delta n^* < 1$ [27]，且由此产生的电荷仍会比上文讨论的晚期PFI信号早得多到达（见图3）。事实上，我们观察到主场电离峰略有展宽（见图3），但要定量确定缔合电离与态改变碰撞这两种衰变过程之间的分支比，仍需进一步研究。

5. 讨论

先前的研究报告了长程分子的寿命对基态原子密度有很强的依赖性 [25, 28, 58]，其中研究对象主要是在最外侧势阱中形成的长程分子。在我们的实验中，发现最外侧势阱的 $v = 0$ 能级长程分子的寿命与受限于黑体辐射诱导跃迁的寿命相符；该能级的束缚能约为 -26.4 MHz。

黑体辐射诱导跃迁。这里发现，在内势阱中形成的长程分子寿命要短得多；由于其几何截面较小（见图 2a）），其寿命不会受到与基态原子碰撞的显著影响。观测到的寿命与我们的理论模型非常吻合；该模型将寿命缩短归因于穿过势能垒的隧穿，以及随后与短程分子内衰变通道的耦合。

在图1中标记为B区的内势阱中形成的长程分子的束缚能，主要由Cs^- 碰撞复合物的自旋轨道相互作用决定；该相互作用会解除具有不同Ω值的态之间的简并（见附录B）。随着Ω从 $9/2$ 变为 $3/2$，观测到的束缚能和寿命均显著降低。因此，我们认为，正是电子-铯散射复合物的自旋轨道相互作用导致了所观测到的长程分子的寿命缩短。这为里德堡态分子的自旋相关自电离动力学搭建了一座有趣的桥梁；在这类分子中，离子实是具有自旋轨道相互作用和超精细相互作用的分子离子 [29, 30]。在核间距更短的势阱中束缚的长程分子将构成一个有趣的中间区域，既可将其描述为具有振动高度激发离子实的分子里德伯态，也可将其描述为长程分子。

本研究中观测并指认的振电子态，是制备处于高度激发离子对态的超冷分子的有望候选态；这为制备超冷负离子和强关联对等离子体提供了一条途径 [46, 47]。

致谢

我们感谢 Ali-Dzhan Ali 和 Harsh Mishra 对本研究所采用理论模型的贡献。我们感谢 Fr´ed´eric Merkt、Matt Eiles、Francis Robicheaux、Chris Greene、Hossein Sadeghpour、Seth Rittenhouse、Daniel Vrinceanu、Thomas Killian 和 Shuhei Yoshida，就长程分子的场电离动力学进行了富有成效的讨论。

利益冲突声明

作者 声明，就本研究、作者身份或发表本文而言，

数据可用性声明

本研究图表和研究结果所依据的数据可向通讯作者 JD 索取。

经费

本研究由德国研究联合会（DFG，德国研究基金会）在优先计划 1929（GiRyd）框架下资助，项目编号为 428456632。

参考文献

[1] M.T. Eiles, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**52** (11), 113001 (2019).[2] C. Fey, F. Hummel and P. Schmelcher, 《分子物理学》**118** (2), e1679401 (2020).[3] J.P. Shaffer, S.T. Rittenhouse and H.R. Sadeghpour, 《自然-通讯》**9** (1), 1965 (2018).[4] E. Fermi, 《新物理学》**11** (3), 157–166 (1934).[5] F. Masnou-Seeuws, 《物理学杂志 B：原子与分子物理》**15**(6), 883 (1982).[6] E. Kleimenov,O. Zehnder and F. Merkt, 《分子光谱学杂志》**247** (1), 85–99 (2008).

[7] S.D. Hogan and F. Merkt, ChemPhysChem 10 (17), 2931–2934 (2009).[8] C.H. Greene, A.S. Dickinson and H.R. Sadeghpour, 《物理评论快报》85 (12), 2458–2461 (2000).[9] V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper, J.P. Shaffer, R. L¨ow and T. Pfau, 《自然》458 (7241), 1005–1008 (2009).[10] V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper, J.B. Balewski, J.P. Shaffer, R. L¨ ow, T. Pfau, W. Li, J. Stanojevic, T. Pohl and J.M. Rost, 《物理评论快报》105 (16), 163201 (2010).[11] J. Tallant, S.T. Rittenhouse, D. Booth, H.R. Sadeghpour and J.P. Shaffer, 《物理评论快报》109 (17), 173202 (2012).[12]B.J. DeSalvo, J.A. Aman, F.B. Dunning, T.C. Killian, H.R. Sadeghpour, S. Yoshida and J. Burgd¨orfer, 《物理评论A》92 (3), 031403 (2015).[13] M. Peper and J. Deiglmayr, 《物理评论A》102 (6), 062819 (2020).[14] J.D. Whalen, S.K. Kanungo, Y. Lu, S. Yoshida, J. Burgd¨orfer, F.B. Dunning and T.C. Killian, 《物理评论A》101 (6), 060701 (2020).[15] M. Peper and J. Deiglmayr, 《物理评论快报》126 (1), 013001 (2021).[16] A. Guttridge, T.R. Hepworth, D.K. Ruttley, A.A.T. Durst, M.T. Eiles and S.L. Cornish, 《物理评论快报》134 (13), 133401 (2025).[17] A. Wojciechowska, M. Tomza and M.T. Eiles, 《物理评论A》111 (4), 042816 (2025).[18] M.T. Eiles and C.H. Greene, 《物理评论快报》115 (19), 193201 (2015).[19] D.A. Anderson, S.A. Miller and G. Raithel, 《物理评论快报》112 (16), 163201 (2014).[20] H. Saßmannshausen, F. Merkt and J. Deiglmayr, 《物理评论快报》114 (13), 133201 (2015).[21] D. Booth, S.T. Rittenhouse, J. Yang, H.R. Sadeghpour and J.P. Shaffer, 《科学》348 (6230), 99–102 (2015).[22] T. Niederpr¨um, O. Thomas, T. Eichert, C. Lippe, J. P´erez-R´ıos, C.H. Greene and H. Ott, 《自然-通讯》7, 12820 (2016).[23] F. Hummel, M.T. Eiles and P. Schmelcher, 《物理评论快报》127 (2), 023003 (2021).[24] A.A.T. Durst, M. Simi´c, N. Abraham and M.T. Eiles, 《物理评论A》111 (3), 032811 (2025).[25] B. Butscher, V. Bendkowsky, J. Nipper, J.B. Balewski, L. Kukota, R. L¨ow, Tilman Pfau, W. Li, T. Pohl and J.M. Rost, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》44 (18), 184004 (2011).[26] M. Schlagm¨uller, T.C. Liebisch, F. Engel, K.S. Kleinbach, F. B¨ottcher, U. Hermann, K.M. Westphal, A. Gaj, R. L¨ow, S. Hofferberth, T. Pfau, J. P´erez-R´ıos and C.H. Greene, 《物理评论X》6 (3), 031020 (2016).[27] P. Geppert, M. Alth¨on, D. Fichtner and H. Ott, 《自然-通讯》12 (1), 3900 (2021).[28] T. Niederpr¨um, O. Thomas, T. Manthey, T.M. Weber and H. Ott, 《物理评论快报》115 (1), 013003 (2015).[29] H. Lefebvre-Brion, A. Giusti-Suzor and G. Ra˙seev, 《化学物理学杂志》83 (4), 1557– 1566 (1985).[30] H.J. W¨örner, S. Mollet, Ch. Jungen and F. Merkt, 《物理评论A》75 (6), 062511 (2007).[31] A. Omont, 《物理学杂志》38 (11), 1343–1359 (1977).[32] A.A. Khuskivadze, M.I. Chibisov and I.I. Fabrikant, 《物理评论A》66 (4), 042709 (2002).[33] M.T. Eiles and C.H. Greene, 《物理评论A》95 (4), 042515 (2017).[34] C. Fey, M. Kurz, P. Schmelcher, S.T. Rittenhouse and H.R. Sadeghpour, 《新物理学杂志》17 (5), 055010 (2015).[35] C.H. Greene and M.T. Eiles, 《物理评论A》108 (4), 042805 (2023).[36] B.R. Johnson, 《化学物理学杂志》69 (10), 4678–4688 (1978).[37] C. Bahrim, I.I. Fabrikant and U. Thumm, 《物理评论快报》87 (12), 123003 (2001).[38] M. Peper，博士论文，苏黎世联邦理工学院, 2020.[39] D.A. Anderson, S.A. Miller and G. Raithel, 《物理评论A》90 (6), 062518 (2014).[40] M. Deiß,S. Haze, J. Wolf, L. Wang, F. Meinert, C. Fey, F. Hummel, P. Schmelcher and J. Hecker Den- schlag, 《物理评论研究》2 (1), 013047 (2020).[41] M. Scheer, J. Thøgersen, R.C. Bilodeau, C.A. Brodie, H.K. Haugen, H.H. Andersen, P. Kristensen and T. Andersen, 《物理评论快报》80 (4), 684–687 (1998).[42] C. Bahrim and U. Thumm, 《物理评论A》61 (2), 022722 (2000).[43] E.L. Hamilton, C.H. Greene and H.R. Sadeghpour, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》35 (10), L199–L206 (2002).[44] E.Y. Sidky and I. Ben-Itzhak, 《物理评论A》60 (5), 3586–3592 (1999).[45] E. Reinhold and W. Ubachs *, 《分子物理学》103 (10), 1329–1352 (2005).

[46] M. Peper 和 J. Deiglmayr，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》**53** (6), 064001 (2020).[47] F. Hummel、P. Schmelcher、H. Ott 和 H.R. Sadeghpour，《新物理学杂志》**22** (6), 063060 (2020).[48] M. Peper、M. Trautmann 和 J. Deiglmayr，《物理评论A》**107**(1), 012812 (2023).[49] H. Saßmannshausen、F. Merkt 和 J. Deiglmayr，《物理评论A》**87** (3), 032519 (2013).[50] F. Camargo、J.D. Whalen、R. Ding、H.R.Sadeghpour、S. Yoshida、J. Burgd¨orfer、F.B. Dunning 和 T.C. Killian，《物理评论A》**93** (2), 022702 (2016).[51] J.D. Whalen、F. Camargo、R. Ding、T.C. Killian、F.B. Dunning、J. P´erez-R´ıos、S. Yoshida 和 J. Burgd¨orfer，《物理评论A》**96** (4), 042702 (2017).[52] T.F. Gallagher，里德伯原子 (剑桥大学出版社，剑桥，1994).[53] A.D. Bounds、N.C. Jackson、R.K. Hanley、E.M. Bridge、P. Huillery 和 M.P.A. Jones，《新物理学杂志》**21**(5), 053026 (2019).[54] B. Efron，载于《统计学突破：方法论与分布》，Samuel Kotz 和 Norman L. Johnson 编（施普林格，纽约，NY，1992），第569–593页。[55] N. ˇSibali´c、J.D. Pritchard、C.S. Adams 和 K.J. Weatherill，《计算机物理通讯》**220** (增刊C), 319–331 (2017).[56] E.J. Robertson、N. ˇSibali´c、R.M. Potvliege 和 M.P.A. Jones，《计算机物理通讯》**261**, 107814 (2021).[57] J.M. Raimond、M. Gross、C. Fabre、S. Haroche 和 H.H. Stroke，《物理学杂志 B：原子与分子物理》**11** (24), L765 (1978).[58] J. Bai、Y. Jiao、R. Song、Z. Li、J. Zhao 和 S. Jia，《化学物理学杂志》**159** (19), 194302 (2023).

附录 A。角动量耦合

计算势能曲线（见第 2 节）时采用的角动量耦合方案遵循 Eiles 和 Greene [33]提出的耦合方案。图 A1 对此作了示意：里德伯电子的态由以里德伯原子为中心的坐标系描述，其量子数为 l、s_{ryd}、j 和 m_j。里德伯电子与基态原子之间的弹性散射相互作用，则由以基态原子为中心的坐标系描述，其量子数为 L、S、J 和 M_J。数值计算中，坐标变换矩阵将这两个坐标系联系起来。基态原子的超精细相互作用另行加入，由此得到核自旋、电子自旋、基态原子的总角动量及其在核间轴上的投影所对应的量子数 i、s、F 和 m_F。

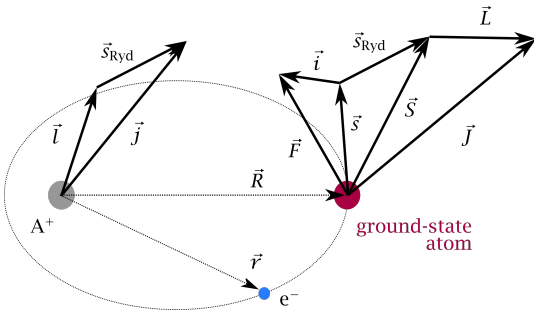

图 A1。由一个基态原子 GS（红色圆圈）和一个里德伯原子组成的长程里德伯分子中角动量耦合的示意图。里德伯原子包含里德伯离子实 A^+（灰色圆圈）和电子 e^-（蓝色圆圈）。分子轴沿着从 A^+ 指向 GS 的矢量 $\vec{R}$，电子的坐标 $\vec{r}$ 是相对于 A^+定义的。电子的轨道角动量 $\vec{l}$和其自旋 $\vec{s}_{\mathrm{Ryd}}$ 耦合形成里德伯电子的总角动量 $\vec{j}$。自旋 $\vec{s}_{\mathrm{Ryd}}$ 与 GS 的电子自旋 $\vec{s}$耦合，形成总电子自旋 $\vec{S}$。e^-相对于 GS 的轨道角动量 $\vec{L}$与 $\vec{S}$ 耦合，形成 e^--GS 散射态的总角动量 $\vec{J}$。GS 的核自旋 $\vec{i}$与 $\vec{s}$耦合，形成 $\vec{F}$，即包含 GS 核自旋的总角动量。图和图注改编自参考文献 [38]的图 5.1。

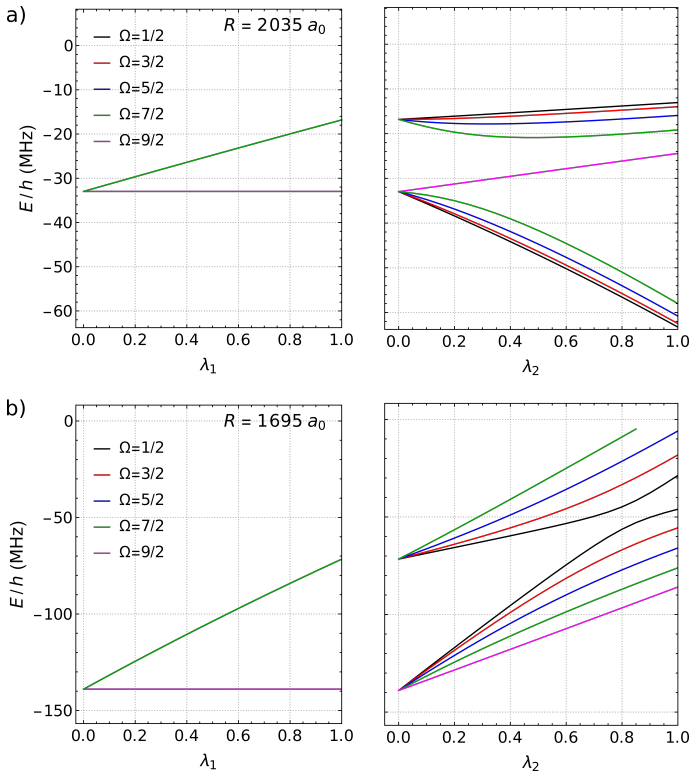

图 B1. 分析交换相互作用（通过 λ_1 调控）和自旋轨道耦合（通过 λ_2 调控）对 Cs^- 散射复合体中长程分子在 a) $R = 2035\,a_0$处的电子能量 E 的贡献（该处在图1中标记为区域 C），以及 b) 内势阱核间距处（$R = 1695\,a_0$）的贡献（该处在图1中标记为 B 区）。能量以原子渐近线 $40^2P_{3/2} - 6^2S_{1/2}(F = 4)$ 为参照。详情请见正文和参考文献 [40]。

附录B. Ω 分裂的起源

我们沿用 Deiß等人 [40]的研究，考察电子-铯散射中的自旋轨道耦合对本文所研究的长程分子束缚能的贡献。为此，引入两个参数 λ_1 和 λ_2，以如下方式表征散射相移：当 $\lambda_1 = 0$ 时，单重态和三重态散射相互作用相同，因此 Cs^- 碰撞复合体中不存在交换相互作用。当 $\lambda_1 = 1$ 时，单重态和三重态散射相移取为按照第 2 节所述方法得到的值。参数 λ_2 会影响自旋轨道耦合的强度，这要求 $L = S = 1$：当$\lambda_2 = 0$时，对于所有 J，^3P_J相移均相同，$^3P_J = {}^3P_1$。当 $\lambda_2 = 1$ 时，三个自旋轨道分量的相移取理论模型所得值（见第 2 节）。利用哈密顿量 (3) 计算束缚能，同时将参数从 $\lambda_1 = 0$，$\lambda_2 = 0$ 变至 $\lambda_1 = 1$，$\lambda_2 = 0$，并将参数从 $\lambda_1 = 1$，$\lambda_2 = 0$ 变至 $\lambda_1 = 1$，$\lambda_2 = 1$，即可分别评估 Cs^- 碰撞复合体中交换相互作用和自旋轨道相互作用的贡献。

对于 $\lambda_1 = 0$，$\lambda_2 = 0$，具有近似量子数 $N = 7/2$ 和$N = 9/2$ 的态是简并的，如图 B1 所示；图中绘出了图1中标记为 B 区和 C 区的两个特定核间距处的势能随参数 λ_1 和 λ_2变化的情况。将 λ_1 增大至 1 时，N 中的简并被解除，形成两组态，分别对应于早期工作 [20] 中讨论的三重态及混合单重态-三重态散射态。这些态在 Ω 上仍保持简并。将 λ_2 从 0 增大至 1 时，这种简并也会解除。尽管在核间距 $R = 2035\,a_0$处，N 仍是一个近似好量子数，但自旋轨道耦合引起的势能曲线分裂超过了交换相互作用的贡献；对于在 $R = 1695\,a_0$处内势阱中束缚的长程分子，Ω 是唯一剩下的好量子数。