arXiv:2603.09091v1 [physics.atom-ph] 10 Mar 2026

超长程里德伯分子的最新进展

Jingxu Bai（白景旭）[1,2], YuechunJiao（焦月春）[1,2], Xiao-Qiang Shao（邵晓强）[3,4],Weibin Li（李伟斌）[5*]，以及 Jianming Zhao（赵建明）[1, 2†]

[1]量子光学技术与器件国家重点实验室，激光光谱研究所，山西大学，中国太原 030006

[2]极端光学协同创新中心，山西大学，中国太原 030006

[3]量子科学中心与物理学院，东北师范大学，中国吉林长春 130024

[4]量子科学与技术研究所，延边大学，中国延吉 133002

[5]物理与天文学院及量子非平衡系统数学与理论物理中心，诺丁汉大学，英国诺丁汉 NG7 2RD

2026年3月11日

摘要

里德伯分子由一个或多个里德堡原子形成，展现出显著特性，包括异常大的空间尺度、丰富的转动振动能级结构、永久电偶极矩以及对外场的显著敏感性。根据其基本束缚机制，里德堡分子可分为三类：基态-里德堡分子，通过基态原子与里德堡电子之间的低能电子-原子散射相互作用束缚而成；里德堡-里德堡分子，通过里德堡原子之间的长程静电相互作用束缚而成；以及离子-里德堡分子，通过里德伯原子与离子之间的单极或多极相互作用束缚而成。本综述聚焦双原子里德堡分子的近期理论和实验进展，涵盖其形成与束缚机制、势能曲线、实验观测和光谱性质，旨在全面概述这一快速发展领域的现状与未来前景。

关键词：里德伯分子；宏二聚体；势能曲线；光缔合。

PACS：32.80.Ee；36.20.-r；33.20.-t；34.20.-b。

*通讯作者。电子邮箱：weibin.li@nottingham.ac.uk

†通讯作者。电子邮箱：jmzhao@sxu.edu.cn

1. 引言

分子是自然界物质的基本构成单元，由原子之间通过各种类型的化学键合相互作用而形成 [1–3]。如图1所示，在自然界和化学系统中遇到的绝大多数分子，都由有限程相互作用稳定，主要包括共价键（例如 H_2O）、离子键（例如氯化钠）和金属键（例如铜）。这些传统分子的核间距处于埃尺度，其结合能由价电子波函数的重叠决定。这种电子构型从根本上决定了所有化学反应、生物过程和材料性质。

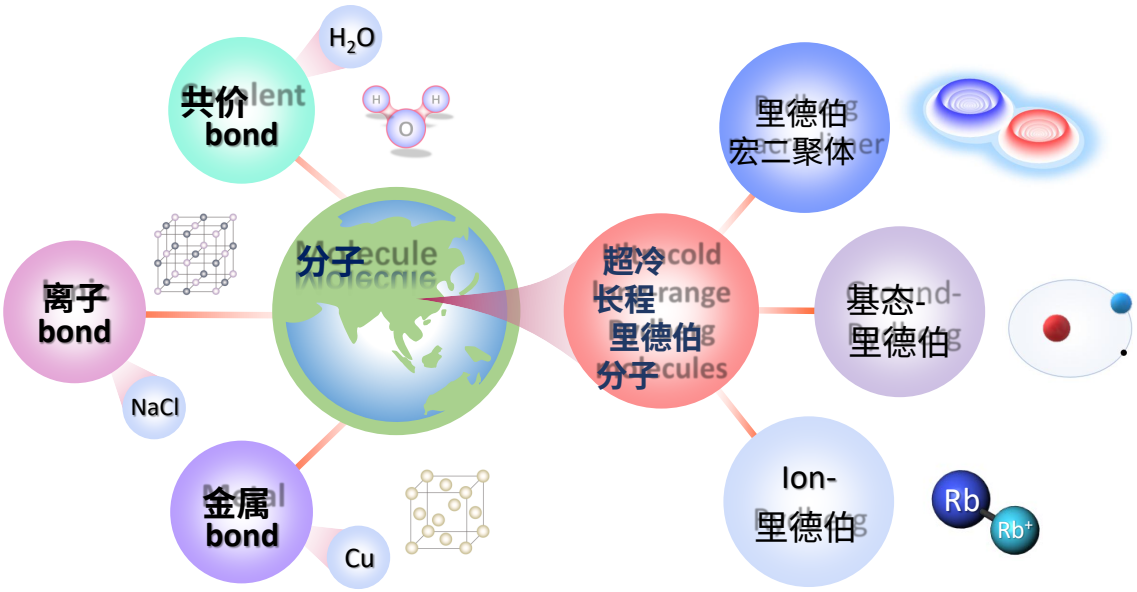


图1：不同类型的分子。自然界中的分子主要通过离子键、共价键和金属键结合。新型长程里德伯分子可分为三类：基态-里德堡分子、里德堡宏二聚体和离子-里德堡分子。

除了这些传统的分子种类，原子与分子物理学的发展还揭示，原子也能通过非常规的结合机制形成分子，而这些机制不属于化学键合的标准范式 [4,5]。激光冷却与囚禁技术 [6,7]，能够抑制超冷温度下的热运动，并精确控制原子间相互作用，从而使形成脆弱且高度延展、在普通条件下无法获得的分子态成为可能 [8,9]。

在这一背景下，里德堡原子[10]，发挥着尤为重要的作用，它们是被激发到高主量子数的原子。里德堡原子表现出显著特性，包括极大的轨道半径、长寿命以及对外部电场和磁场的强敏感性。其价电子可延伸数百甚至数千玻尔半径，从而产生增强的偶极矩和强长程相互作用。这些独特特性使里德堡原子成为探索强相互作用[11–14]，多体与超快物理 [15–19]，量子的理想平台

光学 [20], 量子信息 [21–23], 量子计算和量子模拟 [9,11,24,25] 和传感 [26–28]。

当里德堡原子与微扰原子（例如基态原子、里德堡原子或离子）相互作用时，可以形成一类引人注目的奇异分子，称为里德伯分子 [29–31], 。其底层束缚机制与传统分子的束缚机制有着根本区别。如图1所示，根据束缚机制，长程里德伯分子通常分为三类：由低能电子散射形成的基态–里德伯分子 [32,33], 由长程多极相互作用形成的里德堡宏二聚体 [34], 以及由单极和多极相互作用形成的离子-里德堡分子 [35,36]。得益于独特的电子结构和广阔的空间尺度，里德伯分子展现出有别于离子分子和共价分子的性质。这些非常规相互作用会产生键长极大、结合能极低、具有丰富转动振动结构和永久电偶极矩，并且对外场极为敏感的分子态。

因此，对里德堡分子的研究处于原子物理学、分子物理学和量子光学的交汇处，显著拓展了分子科学的传统边界。得益于其长程且高度可调的相互作用，里德堡分子为在受控条件下研究分子形成与相互作用的微观机制[37] 、探索量子空间关联 [24,38–40], 以及少体和多体物理学 [41–44] 提供了一个灵活多样的平台。此外，它们对外场的特殊响应以及强烈的粒子间相互作用，使其成为量子信息处理应用 [11,45,46]的有前景的候选体系。相关光谱技术能够探测分子结构及其内禀性质，从而直接揭示其背后的结合机制。

本文综述了长程双原子里德堡分子研究的历史发展与最新进展。我们重点关注其不同的结合机制，并总结理论和实验方面的进展，包括分子建模、高分辨率光缔合光谱，以及对不同类别里德堡分子态的表征。最后，我们讨论当前面临的挑战，并展望这一快速发展的领域未来的研究方向。

2. 基态-里德堡分子

基态-里德伯分子是研究最广泛的超长程里德伯分子（ULRM）类型，其中，基态原子通过里德堡电子与基态原子之间的散射相互作用[32,33]，束缚在里德伯电子轨道上。基态-里德伯分子的键长可达数千个玻尔半径，其尺度与细菌大小相当。结合势能取决于里德堡波函数的概率密度，以及两个粒子之间随能量变化的散射长度。这些里德伯分子具有数千ea_0 [47–51]的巨大永久偶极矩。基态-里德伯分子提供了一个

用于理解超冷低能原子碰撞的重要平台 [52–57], 调控分子性质 [49,58–63], 验证散射相移和负离子共振 [64–67], 测量负离子共振导致的DNA链断裂 [68–72]。

2.1.结合机制

基态-里德伯分子的结合机制基于基态原子与里德堡电子之间的低能电子-原子散射相互作用，且电子-原子波散射长度为负。这种低能散射相互作用会产生显著的势阱，将基态原子限制在里德伯轨道内，从而形成稳定的里德伯分子 [32,33]。这种低能散射相互作用于1934年首次通过压力展宽现象得到观测；该现象由蒸气池中里德堡原子之间的碰撞相互作用引起 [73], 。随后，费米基于相对论量子力学对其作出解释，并由此建立了赝势理论 [74]。

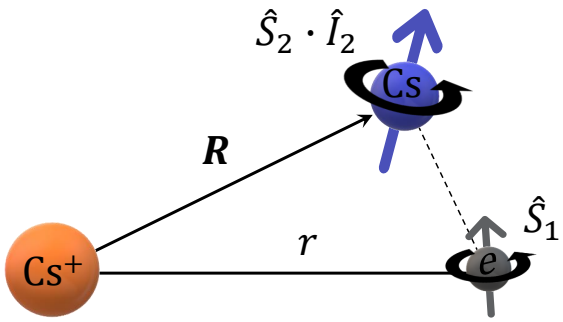


图 2：由两个处于基态和里德伯态的铯原子形成的基态-里德伯分子模型。

基于费米赝势理论 [74,75] 和玻恩-奥本海默近似 [76]，里德伯原子的核运动可以与电子运动分离；薛定谔方程的定态解给出相互作用势能曲线。图 2展示了基态-里德伯分子的理论模型。考虑由一个基态原子和一个里德伯原子组成的双原子系统，里德伯原子ˆ核与基态原子之间轴矢量的方向即为量子化轴的方向。此时，双原子系统的哈密顿量 $H(r,\ R)$写作[52]:

$$\hat{H}(r,R) = \hat{H}_0 + \sum_{i=S,T} \hat{V}(r,R)\hat{P}(i) + A_{\mathrm{HFS}}\,\hat{S}_2 \cdot \hat{I}_2, \tag{1}$$

其中， r 和 R 分别表示里德堡电子和基态原子的位矢；ˆH_0 表示未受扰动的里德伯原子的哈密顿量，其中包含里德伯原子的量子亏损和ˆ精细结构； $V(r,\ R)$表示里德堡电子与基态原子之间的散射相互作用。投影算符ˆ$P(i)$描述了

里德堡电子自旋 S_1 与基态原子自旋 S_2之间的耦合，具体表示为 $P(i) = S_1 \cdot S_2 + 3/4$和$\hat{}P(S) = 1 - \hat{}$ $P(T)$，其中 $i = S$、T分别对应自旋单重态（S）和自旋三重态（T），它们代表自旋耦合分别为0和1的散射通道。方程1中的最后一项$\hat{}$ $\hat{}$表示基态原子自旋 S_2 与核自旋 I_2之间的超精细相互作用，其中A_{HFS}为超精细结构常数。

在里德堡离子实的参考系中，里德堡电子与基态原子之间的散射相互作用为 [74,75]:

$$\hat{V}(r,R) = 2\pi\alpha_s(k)\,\delta^3(r - R\hat{z}) + 6\pi[\alpha_p(k)]^3\,\delta^3(r - R\hat{z})\overleftarrow{\nabla}\cdot\overrightarrow{\nabla}, \tag{2}$$

其中，α_l（k）为散射长度，k 为电子动量，l 为散射分波阶数（对于 s 波或 p 波，分别为 $l = 0$ 或 1）。在电子的经典允许区域 r 内，里德堡电子动量的半经典表达式为 k（r）$= \sqrt{2E_{\mathrm{kin}}} = \sqrt{2}$（$E_{nl} + 1/r$），其中 $E_{nl} = -\frac{1}{2}$（$n - \delta_{nl}$）^{2}为里德堡能级的能量。

散射长度 α_l（k）是一个重要参数，表示里德堡电子与基态原子之间的低能散射相互作用。在非相对论方法中，我们采用有限程模型势描述低能电子散射，并通过数值积分 s 波单重态和三重态散射波函数，确定相关散射长度 a a_S^T（k）和 $a_{p,J}^T$（k）。运用改进的有效程理论（ERT）[77,78], ，随后推导出单重态和三重态波散射的散射相移与相应散射长度之间的关系，如下所示 [33,75]:

$$a_S^T(k) = -\frac{\tan(\delta_S^T(k))}{k}, \qquad a_{p,J}^T(k) = -\frac{\tan(\delta_{p,J}^T(k))}{k^3}. \tag{3}$$

在1上对哈密顿方程（ R 个值进行数值求解，可得到基态-里德堡分子 [52,79]的一组绝热势能曲线。此外，通过分子哈密顿理论 [80–82], 可以计算该分子的振动和转动波函数。

2.2.势能曲线（PEC）

Greene及其合作者于2000年首先完善了费米散射理论，并计算了铷基态-里德伯分子的绝热势能曲线，预测了基态-里德伯分子的存在[32]。计算所得分子波函数的概率密度形状与三叶虫化石相似，因此这类基态-里德伯分子被称为“三叶虫型”基态-里德伯分子 [32]。他们进一步证明，里德伯分子具有较大的永久分子偶极矩，而且这类分子的性质会随里德伯电子轨道角动量的不同而显著变化[83]。这类基态-里德伯态分子分为以下两类：1）低-l 基态-里德伯分子，由具有非简并轨道角动量的里德伯原子与基态原子形成，束缚能级为几十兆赫；2）高-l 基态-里德伯分子，由简并高角动量里德堡原子形成，其结合能通常处于吉赫兹量级。不久之后，Hamilton等人预测了另一种极性分子，它不同于

先前关于 s波散射相互作用的研究，这种相互作用源自 p电子-原子相互作用中的波散射；这类分子因其电子波函数概率密度形状如同蝴蝶而被称为“蝴蝶型”基态-里德伯分子 [33,58]。

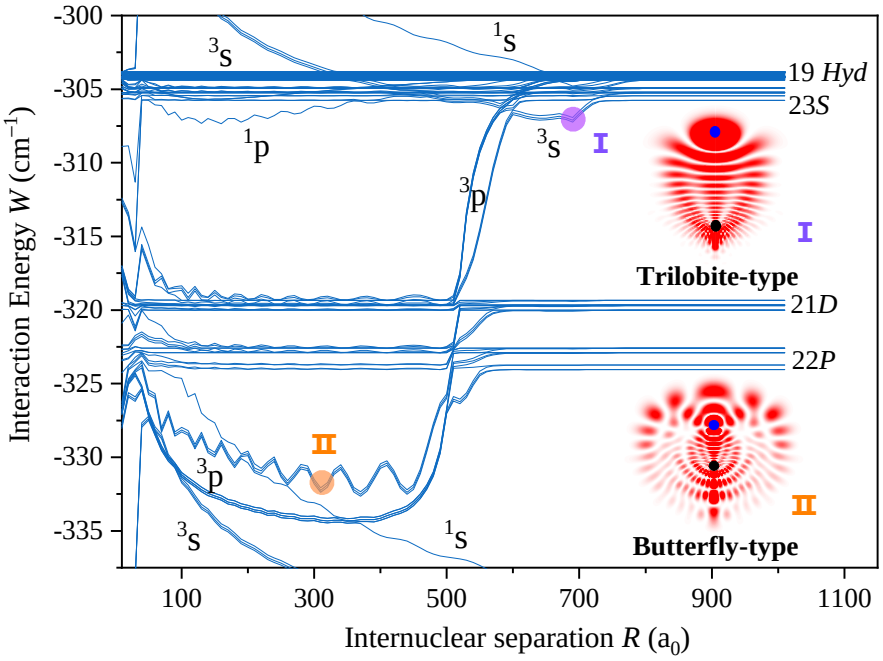


图 3： $n = 19$ 附近铯分子的势能曲线。插图展示了在紫色（橙色）原点标记 I（II）处的势阱中形成的“三叶虫型”（“蝴蝶型”）分子电子概率密度 [84]。

图 3 展示了理论计算得到的铯基态-里德伯分子在 $n = 19$附近的势能曲线。如图所示，单重态 ^1s波散射会产生排斥相互作用，而单重态 ^1p波散射导致的内势阱会受到三重态 ^3p波相互作用的抵消，因此无法支持稳定的束缚分子态。相比之下，三重态 ^3s波和 ^3p波散射产生的势能曲线表现出吸引相互作用并形成束缚势阱，能够支持稳定的基态-里德伯分子。位于约 700 a_0 核间距处的外势阱（图中标记为 I）主要由三重态 ^3s波散射产生。相应的电子概率密度呈现出典型的三叶结构，如插图（I）所示。束缚在这一外势阱中的分子通常称为“三叶虫型”里德伯分子[32]。位于约 200 $\sim$ 400 a_0 核间距处的内势阱（标记为 II）主要由三重态^3p波散射形成。相应的电子概率密度呈现蝴蝶状，如插图（II）所示；因此，束缚在这一势阱中的分子称为“蝴蝶型”里德伯分子 [33]。与“三叶虫型”分子相比，“蝴蝶型”分子的势阱深得多，平衡核间距也更小。在图 3的电子波函数示意图中，铯离子用黑点表示，而基态原子用蓝色

点表示。

需要指出的是，这种基态-里德堡分子的势阱受到许多因素的影响。首先，分子势能曲线最外侧的势阱可以用 s波散射相互作用很好地描述，而在较小核间距处的深内势阱则显著受到 p波散射相互作用的影响，这是因为电子能量较高，且离子原子核更接近里德伯原子 [85]。其次，由于原子的自旋-轨道耦合作用，里德伯原子的精细结构也会影响分子势能曲线 [86]。不同种子原子和里德伯态所产生的影响各不相同 [50]。最后，基态原子的超精细能级也会影响最外侧的势阱 [87]。研究表明，由单重态和三重态的混合散射相互作用形成的浅势阱强烈依赖于基态原子的超精细能级。对于 $F = 3$ 的基态原子，其势阱深度大于 $F = 4$；而由三重态散射形成的深势阱（三重态）不受基态原子超精细相互作用的影响。在理论预测之后，人们开展了许多实验来测量该分子的性质。

2.3.实验实现

在实验中，基态-里德堡分子首先借助双光子光缔合方案在冷铷 $nS_{1/2}$($n = 35 - 37$)态中被观测到 [79]，，随后又在铷$nP_{1/2}$、$_{3/2}$ 态 [88] 以及$nD_{3/2}$、$_{5/2}$ 态[52,55,59]，中，以及铯 $nS_{1/2}$ [48,89]、$nP_{3/2}$ [53] 和$nD_{3/2}$、$_{5/2}$ [50,85,87,90] 态中被观测到。图4(a)给出了 $n = 35$、36和37 [79]时铷 nS 态的基态-里德堡分子谱线。左图显示了右图中阴影区域所标记的放大高分辨率光谱。 $^3\Sigma(5S–nS)$ ($\nu = 0$)（每条光谱最左侧的谱线）和 $\nu = 1$ 的振动能级均与模型吻合良好。标记为菱形的小峰尚未归类。基于观测到的谱线以及结合能随主量子数的变化关系，推导出了铷里德堡电子与基态原子的散射长度 $\alpha_{Rb} = -18.5\ a_0$。通过改变激发与场电离之间的时间以及不同的电场，他们进一步由光缔合光谱得到铷基态-里德堡 $nS_{1/2}$ 分子的寿命为 $15 \sim 18\ \mu$s，相对极化率为 $\alpha = 1$、524(4) $\times 10^7$ a.u.。图4(b)给出了原子 $35S$ 态和分子 $^3\Sigma(5S - 35S)$ ($\nu = 0$)态的斯塔克图；原子态（右）和分子态（左）的光谱峰（符号）均表现出二次斯塔克效应，并与计算结果（实线）一致。特别地，他们发现这类分子具有量级约为1德拜[47]的永久偶极矩。这是首次报道在同核分子中观测到永久电偶极矩，其中分子的结合基于原子之间的非对称电子激发。

此外，J. P. Shaffer 课题组还报道了铯“三叶虫型”基态-里德伯分子 [48]。如图 5(a) 所示，他们利用超冷铯原子系综的双光子缔合方案，观测到了超长程铯里德伯分子 $^3\Sigma^+(6S - nS)$，其键长为 100 nm，并具有千德拜级的

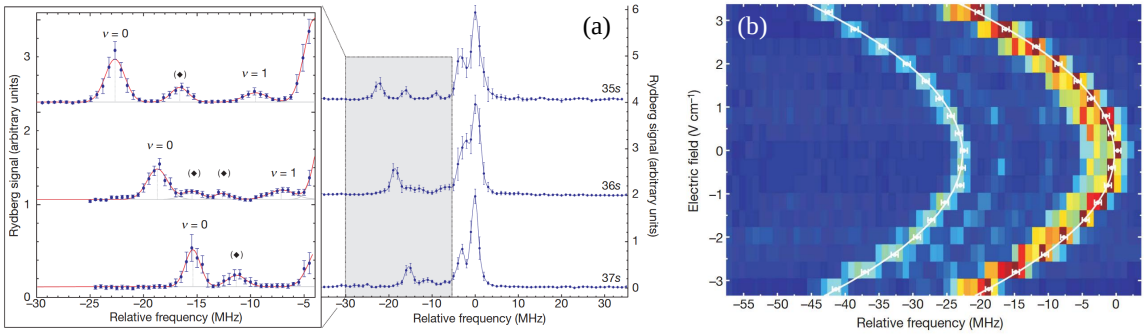


图4: （a）测得的 $35S$、$36S$ 和 $37S$ 铷基态-里德伯分子的光谱。右侧概览以原子里德伯跃迁为中心。左侧显示了$\nu=0$、1 束缚态的高分辨率分子谱线。菱形标记尚未完成归属的峰。（b）原子 $35S$ 态和分子 $^3\Sigma$（$5S$–$35S$）（$\nu=0$）态的斯塔克图，显示出明显的二次斯塔克效应（白线）[79]。（经许可转载并改编自参考文献 [79]，，该文采用知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

永久电偶极矩。铯 $^3\Sigma^+$（$6S-37S$）态的典型光缔合光谱如图 5（b）所示，其中给出了最外层势阱中的计算振动态及其叠加的相应波函数（左），以及实验观测到的光谱（右）。虚线和箭头表示不同的振动态。根据测得的分子光谱线宽随电场的变化关系，如图 5（c）所示，对于图 ν=5态（在图 5（b）中以粗红线标出），铯原子 S态基态-里德伯分子的永久电偶极矩超过 2000 德拜，比水分子的永久电偶极矩大 5 个数量级。铯 （$6S-nS$）分子的实测永久电偶极矩大于铷 （$6S-nS$）分子，这是因为铯原子 S 态的量子亏损为 4.05，接近整数，因此其势能曲线与类氢原子的势能曲线极为相似。这使得具有高角动量量子态的“三叶虫型”分子的势能曲线与 S 态相交，从而使该分子具有铯原子 S 态的特征，进而产生巨大的永久电偶极矩。

无论是在早期实验研究还是理论模拟中，涉及 S 态（$\ell=0$）的基态-里德伯分子都具有显著优势。首先， S态波函数的球对称性大大简化了理论模型。其次，与 S态里德伯分子相关的较大弗兰克-康登因子，使实验中的激发概率更高。 S型基态-里德伯分子已得到广泛研究，其结合能、寿命和永久偶极矩等分子参数也已测得。此外，人们开始研究 P型和 D型基态-里德伯（具有$\ell>0$ 的里德伯）分子。 P型和 D型基态-里德伯分子具有相似的分子光谱结构，会形成三重态s波散射 $^T\Sigma$ 态以及单重态与三重态混合的 $^{S,T}\Sigma$ 分子态。

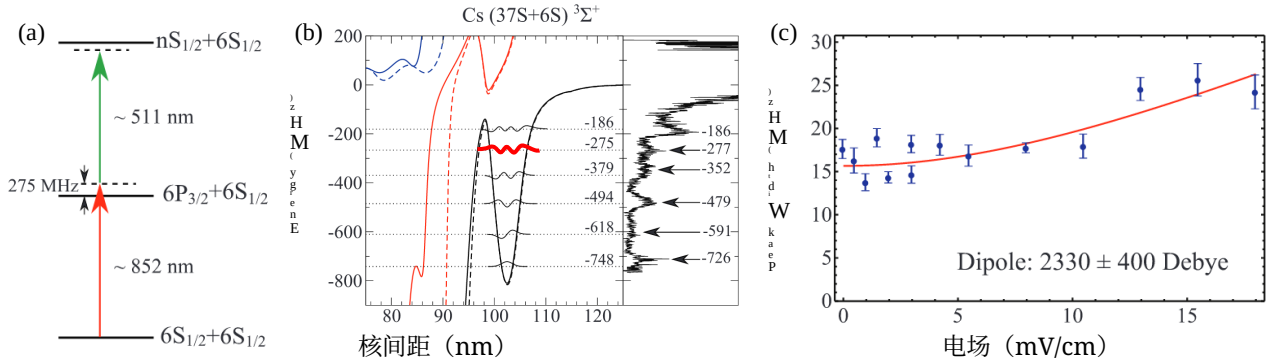


图5：（a）双光子激发方案的能级图。（b）铯基态-里德伯分子的计算势能曲线与实测光缔合光谱的比较。虚线标记的不同振动态清晰可辨，偶宇称($\nu = 0, 2, ..$）振动态的信号更强。（c）(b)中红色波函数标记的振动态的线宽随电场的变化，由此得到的永久偶极矩为2,330(400)德拜 [48]。（经许可转载并改编自参考文献 [48], , 许可协议为知识共享署名 4.0 国际许可协议。）

与 S态基态-里德伯分子相比，对 D态基态-里德伯分子的研究复杂得多。较高的轨道角动量会产生强烈各向异性的电子波函数，因此分子相互作用不再能简化为仅取决于核间距的一维有效势，而是表现出显著的取向依赖性和多通道耦合。此外，高分波电子-原子散射与精细结构态的混合会进一步分裂势能面，使束缚态变得浅而脆弱。这些特征大大增加了理论建模和数值处理的难度，同时也给实验制备和光谱鉴定带来了重大挑战。

图6（a）展示了采用双光子光缔合技术 [50]测得的铯（$6S - nD_J$）基态-里德堡分子光谱 $n = 36$。考虑里德伯原子的精细结构相互作用和基态原子的超精细结构相互作用，获得了所有 J 和 F 组合下D态基态-里德堡分子的光缔合光谱。激光失谐相对于原子共振，且信号强度采用相同的刻度显示。竖直实线标出 ${}^T\Sigma$（$\nu = 0$）振动基态的分子信号，竖直虚线标出 ${}^{S,}\,{}^T\Sigma$（$\nu = 0$）振动基态的信号。由于 $nD_{5/2}$ 原子的激发概率较高， $J = 5/2$光谱的信号强度高于 $J = 3/2$光谱。从图6（a）可以看出，深势主要源于三重态 s波散射（${}^T\Sigma$），且不依赖于 F 量子数；而浅势主要源于混合 ${}^{S,}\,{}^T\Sigma$ 态的 s波散射，并依赖于 F量子数；对于 ${}^{S,}\,{}^T\Sigma$， $F = 3$，其结合能比 ${}^{S,}\,{}^T\Sigma$， $F = 4$更深。

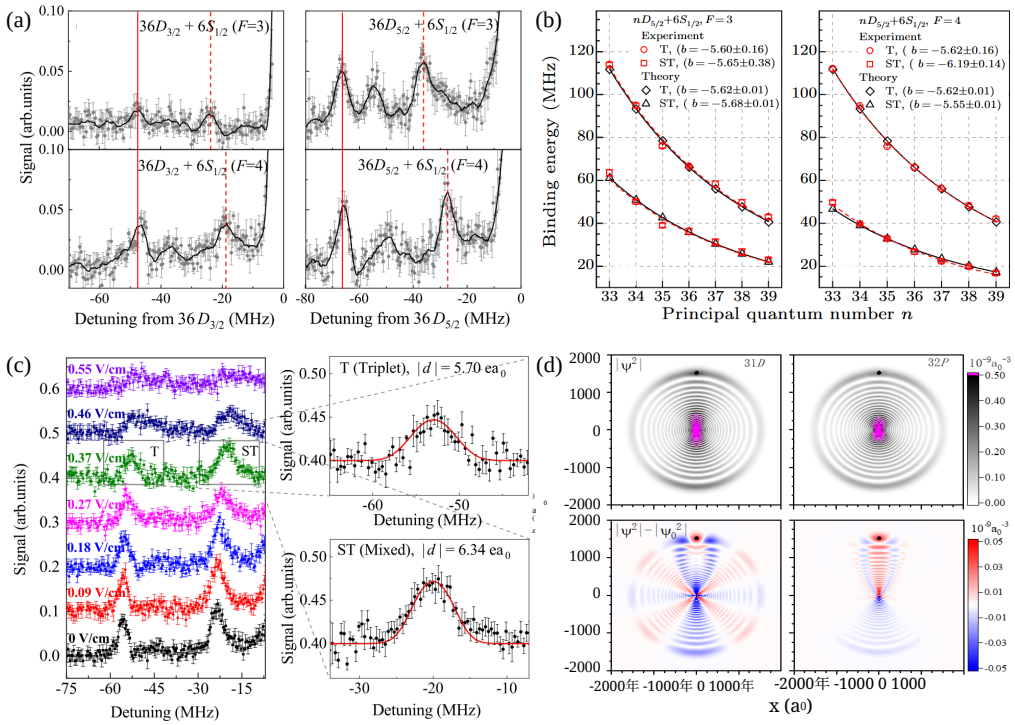


图 6：（a）测得的 $36D_J - 6S_{1/2}$ 分子的分子光谱：$F = 3$ 时，$J = 3/2$（左）和 $J = 5/2$（右）的光谱（上），以及 $F = 4$ 时的光谱（下）。垂直虚线和实线分别标示 ^{S}、$^T\Sigma(\nu = 0)$和 $^T\Sigma(\nu = 0)$振动态的信号[50]。（b）测得（红色）和计算（黑色）的 $nD_{5/2} - 6S_{1/2}$ 基态-里德伯分子振动基态结合能：$F = 3$（左）和 $F = 4$（右）[87]。（c）所示电场下 $37D_{5/2} - 6S_{1/2}$ ($F = 4$)基态-里德伯分子的光谱。红色实线表示偶极矩拟合模型，分别得到$|d| = 5.70\ ea_0$（对应 $^T\Sigma(\nu = 0)$）和 $6.34\ ea_0$（对应 ^{S}、$^T\Sigma(\nu = 0)$）[50]。（d）计算的铯 Cs $31D_{5/2} - 6S_{1/2}$（左）和 $32P_{3/2} - 6S_{1/2}$（右）的电子密度，其中微扰原子位于 $\approx 1500\ a_0$。上：波函数密度；下：分子-原子差异。相长（P型）和相消（D型）三叶虫干涉分别产生 $7\ ea_0$ 和 $-5\ ea_0$的偶极矩 [50]。（经许可转载并改编自参考文献[50] 和 [87], , 采用知识共享署名 4.0 国际许可协议。）

在图6(b)中，我们展示了所有 J 和 F 组合的里德伯分子结合能随主量子数变化的关系，范围为 n=33 至 40 [87]。通过拟合实验数据，可以得到结合能的标度律，如图中空白区域所示。通过比较实验观测与计算结果，还可以提取零能单重态和三重态 s波散射长度。

如上所述，基态-里德伯分子具有永久偶极矩，通过分析施加外电场下的谱线展宽，可以得到永久偶极矩，如图6(c) [50]所示。通过拟合和分析分子信号谱线的展宽， $37D_{5/2}$+$6S_{1/2}$（$F = 4$）里德伯分子的平均偶极矩分别为4.79±0.78（ea_0）和5.49±1.03（ea_0），对应 ${}^{T}\Sigma$ 和 ${}^{S,T}\Sigma$。然而，与此前报道的正偶极矩不同，计算得到的 D–型基态-里德伯分子的偶极矩为负。这是因为基态原子对附近里德伯电子密度的扰动导致附近波函数发生相消干涉，从而产生负的永久电偶极矩，如图6(d)所示；其中，计算得到的 D 型分子的三叶虫轨道主要与 D 轨道发生相消干涉，使偶极矩为负，约为 5 ea_0 [50,51]。此外，铯 $nD_{5/2} + 6S_{1/2}$ 基态-里德伯分子的衰变率远快于相应的母体里德伯原子[91], ，这与铷 [92] 和锶 [93] 里德伯-基态分子不同。这归因于碰撞、黑体辐射、隧穿以及邻近里德伯态耦合这四种解离通道。

除了双原子分子外，低能散射相互作用还可以扩展到束缚多个基态原子[90,94–101], 从而形成多原子里德伯分子。图7 展示了斯图加特大学研究组研究的多原子基态-里德伯分子的光缔合光谱 [97]。随着 n 的增加，与二聚体和多原子里德伯分子相关的跃迁变得清晰可见。基态-里德伯分子的多原子分子，包括二聚体（红色）、三聚体（紫色）、四聚体（蓝色）、五聚体（黑色）和六聚体（黄色），以菱形标记。研究表明，多原子聚合物的结合能与基态原子数呈线性正比关系，也就是说，其结合能是双原子里德伯-基态分子结合能的整数倍。这一发现使里德伯分子成为研究从少体到多体系统的量子关联、有效多体势以及多体结合机制的理想系统。

此外，研究人员还进一步研究了由高角动量里德伯原子形成的基态-里德伯分子。铷的 $22F$ 基态–里德伯分子的振动光谱显示，其振动态最高可达 $\nu = 6$，这与针对单重态-三重态势阱和混合单重态-三重态势阱计算得到的势能曲线及振动波函数 [102,103]吻合良好。这些分子的永久电偶极矩可达千德拜量级，而且寿命比母体里德伯原子更长。

最近，碱　　土金属原子具有两个价电子，例如锶 [104,105]和镱 [106]

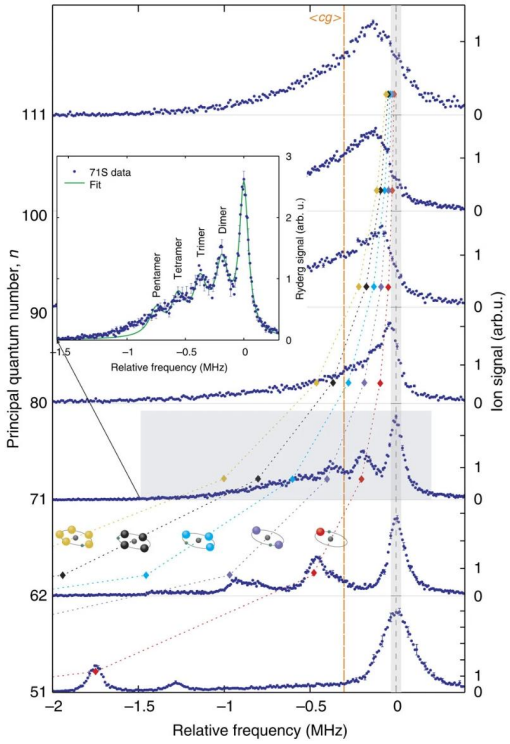


图 7: $5S_{1/2} \rightarrow nS_{1/2}$ 随着 n增加而出现二聚体和多原子里德伯分子谱线的激发光谱。频率均以 $n \leq 71$ 的原子共振为参考（虚线）；灰色带表示激光带宽。假设密度位移恒定，依据其重心对光谱进行对齐。分子共振可分辨至含有三个（$62S$）和四个（$71S$）束缚基态原子，并且结合能遵循幂律标度。插图显示了 $71S$ 光谱及其多洛伦兹拟合。光谱为 20 次测量的平均值，误差棒表示标准差 [97]。（经许可转载并改编自参考文献 [97], ，该文献采用知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

一直是研究里德伯原子和分子的理想平台。由于具有两个价电子，碱土金属里德伯原子可描述为一个激发态里德伯电子与一个内层电子耦合的体系。这一结构在维持超长程分子键的同时，引入了额外的内部自由度，并使得能够通过光学手段探测内层电子，从而促进高精度光谱学和相干控制。此外，它们的量子亏损相对较小、自旋-轨道耦合较弱，且光学跃迁线宽较窄，因此里德伯光谱更为规则，有利于开展精确的理论建模和高分辨率光缔合光谱研究，使碱土金属里德伯分子成为精密测量和量子应用的有力候选者。

基态-里德伯分子已在多种原子体系中得到广泛研究，例如铷和铯；研究也涉及不同的角动量态，例如 nS、 nP、 nD 和 nF 态，以及不同的碱土金属原子，例如锶和镱原子，还有其他化合物，例如一氧化氮 [107–109]。基态-里德伯分子的实验研究 [56,110,111]和理论模拟 [100,112–118] 借助先进的计算方法和光镊阵列等量子技术取得了显著进展， [119], 揭示了其非凡特性。重要的研究进展包括加深了对分子内在性质的理解——例如寿命、结合能和偶极矩——，以及建立了更为定量的束缚态模型。进一步的研究还探索了低能电子-原子碰撞、通过电场和磁场对分子进行外部控制 [63]，以及超冷原子气体中的空间关联。

3. 里德堡宏二聚体

里德堡-里德堡分子也称为里德堡宏二聚体，由两个里德伯原子形成 [34]。这类分子的结合机制涉及两个或多个里德伯原子之间的多种静电相互作用。由于主量子数相同的里德伯原子之间的相互作用发生在超出里德堡轨道的距离处，里德堡宏二聚体体积庞大，其键长大致按 $n^{2.5}$ 缩放，并超过勒鲁瓦半径 $\sim 4n^2$，且可轻易超过 $1\ \mu$m。因此，里德堡宏二聚体是目前已知最大的双原子分子 [29]。

3.1.结合机制

里德伯原子之间具有很强的长程相互作用，其标度关系为 n^{11}。Boisseau等人研究了 P态原子之间的相互作用，并发现 P态里德伯原子的长程相互作用可以形成束缚势阱，这首次预言了长程里德伯分子的存在 [34]。为了更好地理解里德伯宏二聚分子的结合机制，我们计算了里德堡原子对的相互作用。我们考虑如图8所示的理论模型。设两个原子 A 和 B 相距$\mathbf{R}$，且二者均被激发至里德伯态。为简单起见，我们假设原子 A 位于坐标系原点，量子化轴沿 z 方向选取，而原子 B 位于 z 轴上。

矢量$\mathbf{r}_A$ 和$\mathbf{r}_B$ 分别表示里德伯电子相对于各自离子实的相对位置。在玻恩-奥本海默近似下 [76], ，两个里德伯原子的总哈密顿量可写为:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V}_{\text{int}}, \tag{4}$$

ˆ ˆ 其中， $H_{A(B)}$ 表示单个原子的哈密顿量，而 V_{int} 表示两个原子间相互作用的哈密顿量。

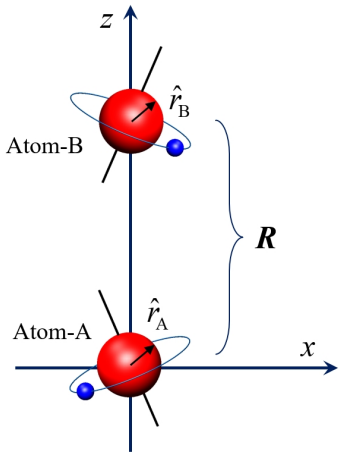


图 8：双原子相互作用模型。里德堡原子 A（位于原点）与原子 B 相距**R** ，沿 z轴排列。ˆr_A 和ˆr_B 分别表示原子 A 和 B 中里德堡电子的相对位置。

多极相互作用构成主要的分子间作用力，在里德堡宏二聚体的形成中发挥关键作用。为准确确定这些相互作用的大小，计算中通常会纳入更高阶的多极项。假设原子间距离大于勒罗伊半径[120], ，即可确保电子波函数不发生重叠 [121]。交换作用和电荷重叠相互作用的影响被忽略[122]。因此，里德堡电子ˆ可视为可区分粒子。相互作用项 V_{int} 可展开为多极级数，并以原子单位表示为 [123–127]:

$$\hat{V}_{int} = \sum_{q=2}^{q_{\max}} \frac{1}{R^{q+1}} \sum_{L_A=1, L_B=q-L_A}^{q_{\max}-1} \sum_{Q=-L_<}^{L_<} f_{ABQ} \hat{Q}_A \hat{Q}_B, \tag{5}$$

其中， $L_{A(B)}$ 表示多极相互作用的阶数或秩， $L_<$ 表示 L_A 与 L_B之间的较小值ˆ， $q = L_A + L_B$ 表示总相互作用阶数。 $Q_{A(B)}$ 和 f_{ABQ} 表示原子间静电相互作用算符及其因子，定义如下:

$$\hat{Q}_A = \sqrt{\frac{4\pi}{2L_A+1}} \hat{r}_A^{L_A} Y_{L_A}^{\Omega}(\hat{r}_A), \tag{6}$$

$$\hat{Q}_B = \sqrt{\frac{4\pi}{2L_B+1}} \hat{r}_B^{L_B} Y_{L_B}^{\Omega}(\hat{r}_B), \tag{7}$$

$$f_{ABQ} = \frac{(-1)^{L_B}(L_A + L_B)!}{\sqrt{(L_A + \Omega)!(L_A - \Omega)!(L_B + \Omega)!(L_B - \Omega)!}}, \tag{8}$$

其中，$\hat{r}$ 表示径向矩阵元，Y 表示球谐函数，Ω表示计数指标。通过在核间距 R的密集网格上对里德伯原子对的哈密顿量进行数值求解，我们可以获得里德伯原子对态的绝热分子势能曲线。

3.2.势能曲线（PECs）

考虑角对称性，总角动量 $M = m_{jA} + m_{jB}$ 守恒，其中m_j 是里德伯原子中电子的磁量子数。对方程（4）表示的哈密顿量进行对角化，并在原子核间距为**R**时数值计算里德堡原子对态的能量。由此得到里德堡原子对的绝热势能曲线。

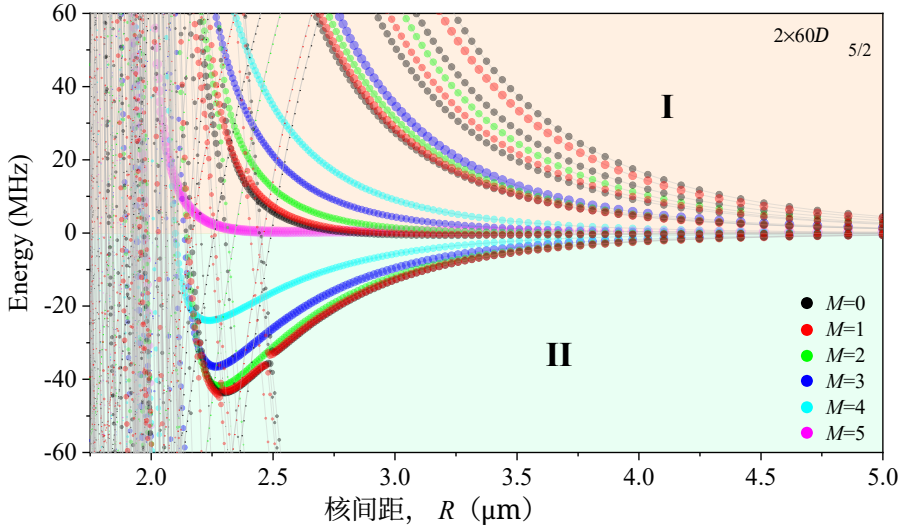


图9： $60D_{5/2}$ 里德堡原子对在所示 M 值下的绝热势能曲线，符号面积与激光激发率成正比，符号颜色对应不同的 M 值。

为计算绝热势能曲线，需要仔细选择截断参数，例如相互作用阶数、基组和单原子轨道角动量空间。相互作用阶数 $q_{\max} = 6$ 包括偶极-偶极、偶极-四极、四极-四极以及偶极-八极相互作用。量子数的参数范围满足：$(\text{Int}(n_{eff}) - \Delta) < n_{eff} < (\text{Int}(n_{eff}) + \Delta + 1)$，其中 $\text{Int}(n_{eff})$ 表示对有效主量子数 n_{eff} 取整，Δ 是计算中包含的主量子数范围。此处，$\Delta = 3.1$。单个原子的轨道角动量量子数和磁量子数的最大值分别为 $l_{\max} = 5$ 和 $m_j = 5$。态原子能量的最大能量失谐为 30 吉赫兹 [128]。

在图 9中，我们以铯原子 $2\times60D_{5/2}$ 里德伯原子对态为例，展示了数值计算得到的绝热分子势能曲线，其中 M 值为 [127,129], 零能量定义为 $60D_{5/2}60D_{5/2}$ 原子对渐近线。根据能量，势能曲线可分为区域I和区域II。在区域I中，里德伯原子对的上弯绝热势能曲线呈现排斥势，不会促成里德伯分子的形成。然而，在区域II中，下弯的势能曲线呈现吸引势，并具有势能极小值，可形成束缚势阱，其深度超过几十兆赫，从而束缚相邻的里德伯原子并形成里德伯分子。此外，随着两个原子间距减小，内部区域约 $R < 2.25$ μ米范围内众多灰色势能曲线代表其他里德伯原子之间额外的排斥相互作用。图 9 中彩色符号的面积与里德伯宏二聚体的激发概率 [127]成正比。

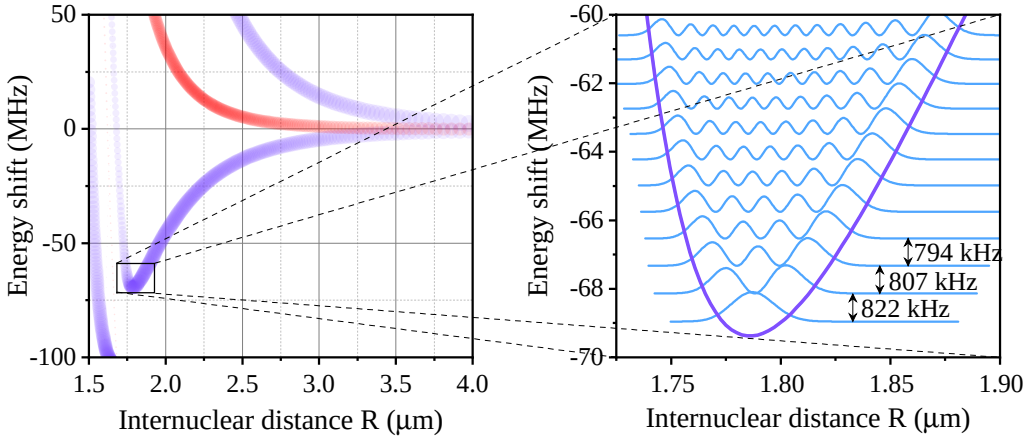


图10：所示 $M = 3$ 下 $(60D_{5/2})_2$ 里德堡原子对的绝热势能曲线，偶宇称（红色）和奇宇称（紫色）；符号面积与激光激发率成正比。右图放大显示了左图黑框区域内的分子势阱及其振动波函数[127]。

里德伯分子的势能曲线中的势阱通常深达几十兆赫，并且能够支持若干束缚振动态。这一特性使里德伯分子特别适用于激光光谱研究和含时波包研究。基于里德伯分子的势能曲线和分子哈密顿理论 [80–82], ，我们可以计算该分子的振动能级和振动波函数。举例来说，$(60D_{5/2})_2$，$M = 3$ 的势能曲线如图 10 [127] 所示。我们可以看到，在激发概率相对较高的四条势能曲线中，只有一条呈现吸引势，并存在约 -69 兆赫的势能极小值，这代表一个分子束缚势阱，能够将相邻的里德伯原子束缚在一起，形成里德伯分子。其余三条势能曲线代表排斥势，不会形成束缚势阱。红色和紫色分别代表偶宇称和奇宇称。

黑框标出了分子势阱。右侧面板显示了放大图，以及计算得到的振动能级和振动波函数。可以看出，巨型里德伯分子具有许多振动能级。深度为 10 兆赫的势阱包含 12 个振动能级。相邻振动能级之间的间隔小于 1 兆赫，振动基态与第一振动能级之间的间隔为 822 千赫。对于非谐势阱，随着振动量子数增大，相邻振动能级之间的间隔会减小。最后，对于双原子分子，这些分子中振动和转动等额外自由度会增加分子态的复杂性，使分子量子态呈现不同的对称性，主要包括转动对称性、反演对称性、反射对称性，以及转动与反射的组合 [130–133]。

分子中的角动量耦合非常复杂，因为单个原子的所有角动量和转动角动量都会对分子角动量产生贡献。根据耦合强度和分子结合能，可以认为角动量的不同投影是守恒的。这种理想化情形称为洪特耦合情形 [134,135]。如上方图9 所示，采用包括偶宇称和奇宇称在内的洪特耦合情形 $\mathbb{C}$ 来表征铯里德伯宏二聚体。里德伯-里德伯分子是弱束缚分子，其结合能低于 LS 耦合，因此可以忽略转动角动量的耦合。对于深度束缚的分子，还可以认为其他投影量（如 $\Lambda = m_{L1} + m_{L2}$ 和 $\Sigma = m_{S1} + m_{S2}$ ）也是守恒的，这适用于其他洪特耦合情形 $\mathbb{A}$ 和$\mathbb{B}$ [133]。

3.3.实验实现

2009年，通过研究里德伯原子的场电离飞行时间谱 $nD_{5/2}(n+2)D_{5/2}$ ，在铯磁光阱中首次观测到了里德伯宏二聚体的实验迹象 [136]。图11展示了 $65D + 67D$ 双原子态在190 $\mathrm{mV\ cm^{-1}}$电场中的光谱和计算势能。对相互作用势在$R \approx 3 \sim 9$ μm的核间距处呈现出明显的势阱，可支持数百个束缚振动态，最大能级间隔约为100 kHz。分子寿命主要受组成里德伯原子的辐射衰变和黑体辐射诱导衰变限制。由于任一原子的衰变都会导致分子解离，分子寿命约为相应原子态寿命的一半。在300开尔文下， $65D+67D$ 分子对的寿命约为 46 μ秒。随后，Saßmannshausen等人利用里德伯原子的光缔合光谱，直接观测到了 $nP(n+1)S$和 $nSn'F$里德伯宏二聚体的光谱信号[124,137], ，尤其是在激光失谐接近束缚势阱位置时。这些实验再次证实了里德伯宏二聚体的存在。

由于里德堡宏二聚分子的束缚较弱，实验中分子的光缔合率相对较低。Han 等人提出了一种双色双光子光缔合方法，以提高里德堡宏二聚分子的光缔合率，并成功合成了轨道角动量为 $L = 2$ [126] 的铯原子里德堡宏二聚体。

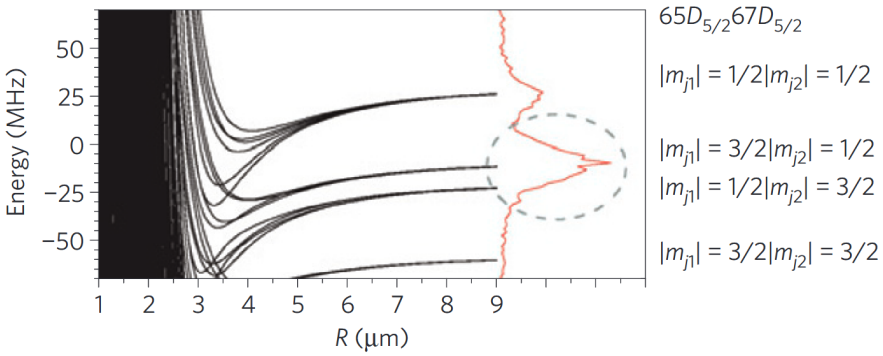


图11：积分原子离子产额光谱随激光失谐的变化（橙色曲线），并叠加了 $65D-67D$ 对在电场为190 $\mathrm{mV\ cm^{-1}}$时的计算对势。所有精细结构分量和分子态 $M=m_{j1}+m_{j2}$ 均已包含，其中 M 表示总角动量在核间轴**R**上的投影。虚线圆圈标出了实验中分析的一个分子特征 [136]。（经许可转载并改编自参考文献 [136]，采用知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

图12（a）的左侧给出了两步双颜色光缔合的能级图。种子里德伯原子 A 被激光脉冲 A 从基态共振激发到里德伯态。第二个激光脉冲 B 相对于脉冲 A 失谐，并激发靠近种子原子 A、位于存在亚稳态（$62D_{5/2}$）$_2$ 宏二聚体距离处的里德堡原子。由于该双色光缔合方案具有双共振特性，激发率相较于单色光缔合大幅提高。图12 （b、c）给出了实验测得的光缔合光谱以及理论计算的绝热分子势能曲线，不同的分子光谱峰以彩色竖直虚线标出，三个分子峰分别对应于 M=4（粉色）、3（蓝色）和 0（1 和 2）（红色）。 M=0、1 和 2 的势阱深度几乎相同，在实验中无法区分。 $M=5$的分子态呈现出向上的排斥相互作用，因而无法形成势阱并俘获里德堡宏二聚体。测得的里德堡分子光缔合光谱与理论相符。通过测量分子离子信号随激光脉冲与电离场之间等待时间的变化，里德堡宏二聚体在数微秒的时间尺度上表现出快速衰减。此外，在现有电多极相互作用理论的基础上，他们纳入高阶相互作用和基矢维数，对分子绝热势能曲线进行了全面的理论分析。该分析给出了关键光谱特征，包括束缚势阱深度、平衡核间距和振动波函数。

近年来，德国的Bloch研究组利用量子气体显微镜，以前所未有的微观分辨率研究了里德堡宏二聚体 [138–141]。他们从基态 ^{87}铷原子出发，这些原子被确定性排布在二维光学晶格中，并通过双光子激发将原子对光缔合为里德堡宏二聚体 [138]。图13(a)展示了高-

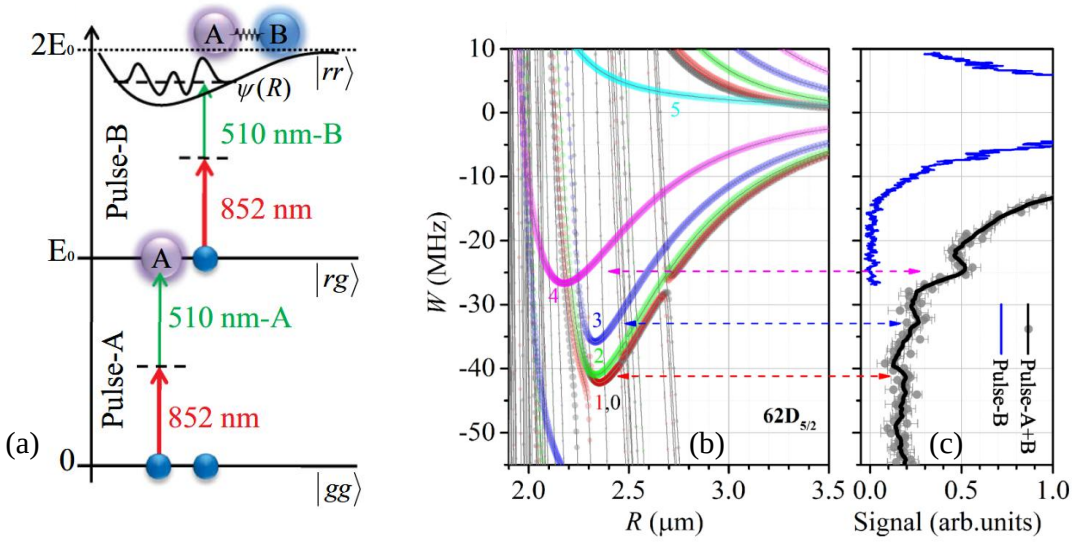


图1 2: （a）双色双共振激发$(62D_J)_2$ 里德堡原子大分子的能级图及振动波函数示意图。脉冲对 A 共振激发种子里德堡原子（原子 A）。为研究里德堡原子大分子，相对于原子共振扫描脉冲对 B 中 510 n m 分量的频率。（b）计算得到的铯里德伯宏二聚体$(62D_{5/2})_2$ 在不同 M条件下的绝热势（灰色）。符号大小表示对随机分子取向取平均后的激发率；颜色表示 $|M|$。（c）单色光谱（脉冲 B，蓝色）和双色大分子光谱（脉冲 A+B，符号；黑线：平滑平均值）。单色峰标示$(62D_{5/2})_2$ 渐近线（$W = 0$）。虚线表示两个分子势的极小值[126]。（经许可转载并改编自参考文献 [126], ，依据知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

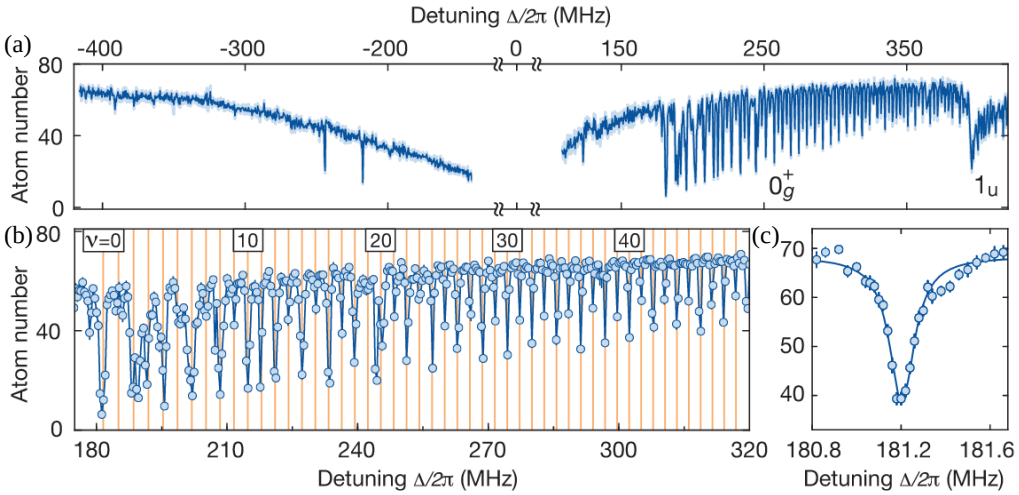


图13：(a) 宽范围光谱显示红失谐侧不存在束缚态，而蓝失谐侧规则间隔的损耗特征表明里德堡宏二聚体的振动共振；在更大失谐处出现来自一个 1_u 势的额外系列。(b) 180至320兆赫之间的放大图显示振动间隔为3兆赫，该间隔对较高态略有减小，并与理论（橙色线）吻合良好。(c) 最低振动能级的光谱。误差棒表示标准误差[138]。（经许可转载并改编自参考文献 [138], ，采用知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

分辨双光子光谱是在偏离原子里德伯共振的频率处进行的。在较宽的频率范围内，在相互作用展宽的里德伯共振红失谐侧未观察到分子束缚态的特征，但该区域出现的两个孤立光谱特征可归因于晶格诱导拉曼共振。相比之下，在蓝失谐侧出现一系列显著且规则间隔的损耗特征，它们被鉴定为里德堡宏二聚体的振动共振。对180至320兆赫光谱窗口的更仔细检视揭示了宏二聚体的五十多个振动束缚态，间隔约为3兆赫，较高振动态的间隔略有减小。实验观测到的共振位置与从头计算理论预测（橙色线）非常吻合。右侧小图显示最低振动能级的高分辨光谱。此外，借助单原子灵敏度和格点分辨荧光成像，他们直接将宏二聚体形成鉴定为以特征键长分隔的原子对的关联损耗，并进一步通过振动宇称和激光偏振展示了对分子空间取向的控制。他们还进一步展示了通过非共振激光耦合将里德伯原子对之间的分子势耦合起来并设计原子间相互作用，从而实现多体物理、里德伯修饰和纠缠的可能方案。弱束缚里德伯原子和里德伯宏三聚体分子的退相干效应也得到了进一步研究。

在早期阶段，人们主要关注较低里德伯态的里德堡宏二聚体

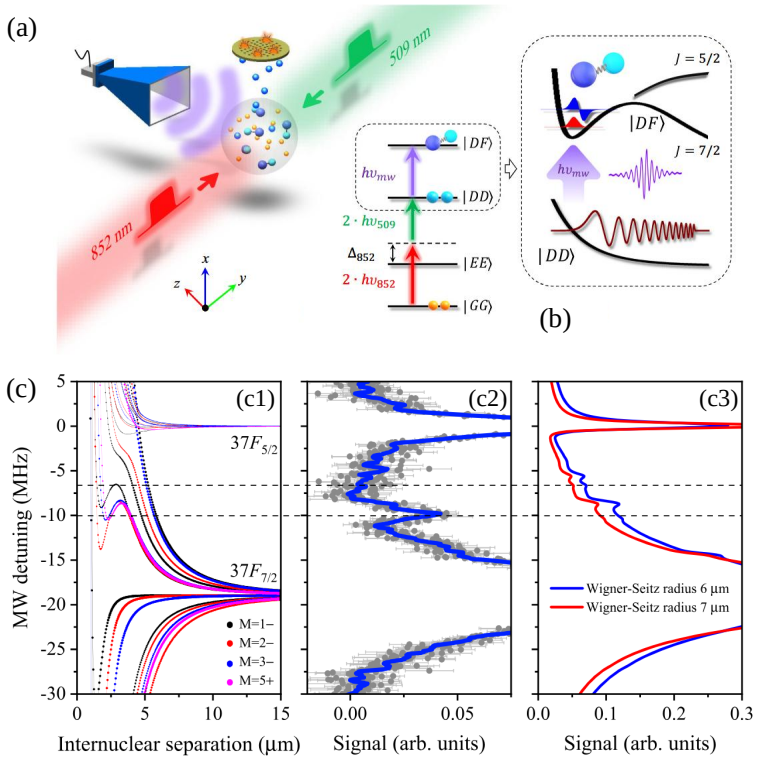


图14：(a) 实验装置示意图。通过激光（852 nm 和 509 nm）及微波光缔合制备里德堡宏二聚体，并用微通道板探测器（MCP）探测。(b) 能级图。里德堡原子对 $|DD\rangle$由 852 nm 和 509 nm 激光从 $|GG\rangle$ 激发（852 nm 激光失谐 $\Delta_{852} = 2\pi \times 360$ 兆赫）。扫描微波场激发 nF_J 原子或通过光缔合形成 $|DF\rangle = (n+2)D_{5/2}nF_J$ 精细结构（FS）混合宏二聚体。(c) 势能曲线的理论计算，以及微波光缔合谱的测量和模拟。(c1) 计算得到的势能曲线随核间距 R 的变化，适用于具有所示分子态 $39D_{5/2}37F_J$ 和宇称（ M ）（ $-/+$ 表示奇/偶宇称）的里德堡原子对。符号面积与从初始态 $2\times 39D_{5/2}$出发计算得到的微波跃迁率成正比。(c2) 实验微波谱，为 50 次测量的平均值。微波失谐 -10 兆赫处的信号反映了 FS 混合 $39D_{5/2}37F_J$宏二聚体。(c3) 两种维格纳-塞茨半径 [142]对应的模拟微波谱。（经许可转载并改编自参考文献 [142], , 依据知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

轨道角动量，这些角动量通过激光光缔合方法制备。Bai 等人通过协同结合光学激发与微波耦合，报道了一种新型里德堡宏二聚体，即精细结构混合（FS-mixed）长程（$n+2$）$D_{5/2}-nF_J$里德堡宏二聚体分子[142]。图 14(a)和(b)展示了通过微波光缔合制备里德堡宏二聚体的实验装置和能级图。两个激发激光脉冲和一个微波脉冲共同构成了五光子级联的激发方案。扫描微波失谐时，当微波失谐恰好等于分子的结合能，便可形成里德堡宏二聚体。图 14(c)展示了计算得到的势能曲线和微波光缔合光谱。考虑 $M=0\sim6$ 的所有分子态以及奇/偶（-/+）对称性，图 14(c1)展示了能够束缚精细结构混合宏二聚体的分子态绝热势能曲线，这些宏二聚体源于强偶极翻转（$D_{5/2}\leftrightarrow F_{5/2}$ 和 $D_{5/2}\leftrightarrow F_{7/2}$）耦合与交叉（$D_{5/2}F_{5/2}\leftrightarrow D_{5/2}F_{7/2}$）耦合。图中的零失谐表示 $50D_{5/2}\rightarrow 48F_{5/2}$的共振跃迁频率。由于铯原子里德堡精细结构发生反转， nF_J的跃迁能量较低。可以清楚地看到，在核间距约为 $R\approx3\,\mu$米处，存在一个量级为兆赫的分子束缚势阱。图 14(c2)展示了测得的高分辨率微波光谱。零失谐处的窄线宽谱是 $50D_{5/2}\rightarrow48F_{5/2}$ 跃迁的微波谱。约在 $2\pi\times$-20 兆赫处，信号较强、线宽较宽的谱线是 $50D_{5/2}\rightarrow48F_{7/2}$ 跃迁的微波共振跃迁谱。由于里德堡原子间的偶极相互作用， $nF_{7/2}$ 原子的共振谱线展宽更大，约为 $nF_{5/2}$ 原子谱线的5倍。在 $2\pi\times-10$ 兆赫的微波失谐处，微波谱显示出相对较窄的分子信号。虚线表示理论与实验的对比。图 14(c3)展示了在两种维格纳-塞茨半径条件下模拟得到的微波光缔合谱。微波光缔合谱的数值模拟准确再现了图 14(c2)所示的里德堡宏二聚体特征光谱信号。

这种新型里德伯宏二聚体的形成具有普适性，并且可以涵盖很宽的主量子数范围。对于主量子数范围 $n=39-48$ 的标度关系为 $n^{-2.90(8)}{}_{\text{eff}}$。此外，他们发现，这类分子对外电场更加敏感。图 15（a）展示了不同直流电场下的微波光缔合光谱。通过测量原子和分子信号的斯塔克频移，如图 15（b-d）所示，发现分子的极化率约为原子的2.5倍，这表明与原子相比，分子对外部弱电场更加敏感。这项工作不仅揭示了里德伯宏二聚体的一种新结合机制，将其量子态扩展到高角动量 F 态，还为分子内部的诱导偶极相互作用提供了新的实验证据。

除了铷和铯等碱金属原子之外，类碱土元素 [143]，稀有气体 [144], 和奇异分子元素 [145,146]也可以通过以下方式形成奇异的里德伯宏二聚体

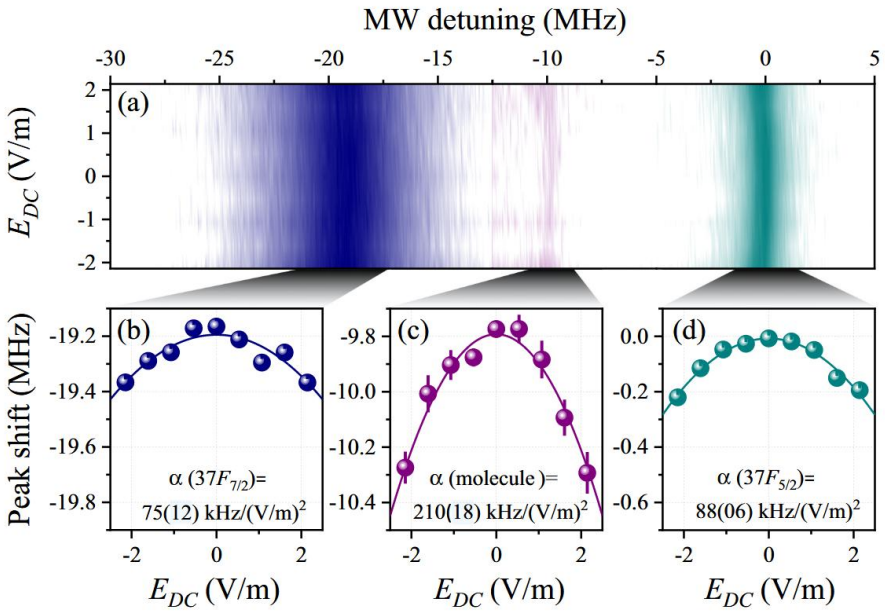


图15：（a）微波光谱的色标图，显示了 $37F_J$ 随直流电场 E_{DC} 及相对于原子 $39D_{5/2} \rightarrow 37F_{5/2}$ 跃迁的微波失谐的变化。三个放大子图展示了以下斯塔克位移：（b） $37F_{7/2}$ 原子谱线（蓝色）、（c） $39D_{5/2} - 37F_J$ 里德堡宏二聚体（紫色）以及（d）$37F_{5/2}$原子谱线（青色）。实线表示 $W = -\frac{1}{2}\alpha E_{DC}^2 + \beta$的最佳拟合函数，拟合所得的极化率 α 标示在各子图中 [142]。（经许可转载并改编自参考文献 [142]，依据知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

渐近势能曲线中避免交叉附近的束缚势阱。总之，里德堡宏二聚体由两个或多个高度激发的里德堡原子之间的多极长程相互作用束缚而成，近年来在理论和实验研究中都受到了广泛关注。对里德堡宏二聚体的研究拓展了我们对超冷原子体系相干动力学的理解 [147]、量子气体关联性的测量 [148], 以及真空涨落等方面的认识 [149,150]。

4. 离子-里德堡分子

由一个离子和一个里德堡原子组成的离子-里德堡分子，是另一种里德堡分子，通过里德堡原子与离子之间的电单极或多极相互作用结合。Duspayev 等人首先从理论上计算了分子势能曲线和振动能级，随后提出了针对铯和铷原子的实验方案 [35,151]。与此同时，Denschlag 等人也提出了离子-里德堡分子的理论模型，并计算了里德堡分子的势能曲线 [36]。

离子-里德堡分子的示意图如图16（a）所示，其中 $\mathbf{R}$ 表示自由离子与中性里德堡原子之间的核间距，而 r_e 表示里德堡电子与里德堡原子核之间的距离。该系统的总哈密顿量表示为:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\mathrm{I}}, \tag{9}$$

^ ^ 其中， H_0 表示里德堡原子的哈密顿量，而离子与里德堡原子之间的相互作用 V_{I} 为:

$$\hat{V}_I = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{K=1}^{\infty}\sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}}\frac{r_e^K}{R^{K+1}}Y_{K,0}(\theta_e,\phi_e), \tag{10}$$

其中 $Y_{K,0}(\theta_e,\phi_e)$ 是球谐函数，取决于里德堡电子的角位置， K 是多极相互作用的阶数。 ε_0 是真空介电常数， e 是元电荷。当 $K=0$ 时，中性里德堡原子的单极相互作用消失。考虑玻恩-奥本海默近似并忽略高阶多极项后，我们以非微扰里德堡态为基矢，对系统的哈密顿量进行对角化，从而得到铷（铯）离子-里德堡分子的势能。

铷的势能曲线 $45P_J$ 离子-里德堡分子如图所示16（b）所示。静电多极相互作用的阶数为 $K_{max}=6$。原子最初处于初态$5D_{3/2}$，并假设光缔合激光 σ^- 的偏振场振幅为 1×10^6V/m。角度 θ 在 E_L （均匀电场）与分子轴之间为 $45°$。可以看出，在距离 1.3 μm处， P态里德堡原子的精细结构能级会产生排斥相互作用，并与高激发多重态形成束缚势阱，该势阱能够束缚自由离子并形成离子-里德堡分子。进一步的理论研究表明，分子束缚态为

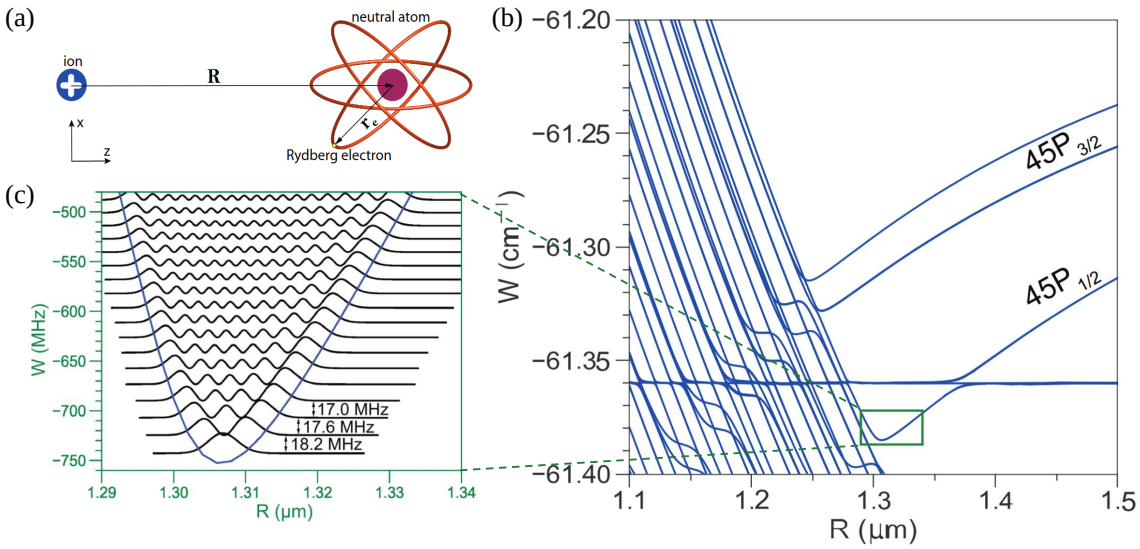


图1 16: （a）离子-里德堡分子示意图。分子量子化轴以及$\mathbf{R}$ （离子与中性原子之间的核间距）均沿 z 轴。中性原子中里德堡电子的相对位置为 r_e。（b）铷原子 $45P_J$ 态的离子-里德堡分子势能曲线，以核间距$\mathbf{R}$ 为自变量，并以原子电离势为参照。（c）放大图显示了（b）中绿色方框内最低势能曲线的极小值。该势能曲线势阱中的最低 18 个振动态见文献[35]。（经许可转载并改编自文献 [35], ，依据知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

预计在铷和铯的 nP_J 里德伯态中都能观测到，且涵盖 n的广泛范围；也就是说，势能曲线的总体形状既不依赖于 n ，也不依赖于原子种类。

势能曲线中的势阱通常深达数吉赫兹，如图 16（b）所示，并且可以支持大量振动态。这一特征使离子-里德堡分子特别适合开展激光光谱学研究和含时波包动力学研究。图 16（c）放大展示了与 $45P_J$ 态相关的下方势能曲线势阱（由图16（b）中的绿色方框标出），以及最低18个振动态对应的振动波函数平方。振动光谱类似于受微扰的谐振子，其能级间隔满足 $f_n = f_0 + \alpha_1\nu + \alpha_2\nu^2 + \cdots$，其中 f_0 表示基频振动间隔，$\nu = 0$、1、2，$\cdots$表示振动量子数。对（c）中所示最低10个振动态进行拟合，得到一阶和二阶色散系数分别为 $f_0 = 18.2$ 兆赫、 $\alpha_1 = -0.61$ 兆赫和 $\alpha_2 = 0.02$ 兆赫。

随后，Zuber等人报告了实验观测到离子-里德伯分子信号，其键长达数微米 [152], ；研究人员利用高分辨率离子显微镜测得了该分子的振动光谱，并报告了其键长和角度排列的空间分辨率。图17(a)展示了实验能级示意图。通过对基态铷原子进行双光子电离，产生冷铷离子。基态原子可通过双光子过程激发至离子附近的里德伯态（780 nm + 480 nm）。图17(b)展示了远距离下对应于 $|54P, |m_j| = 1/2\rangle$ 态的离子-里德伯分子的测得振动光谱。光谱中分离良好的峰对应于振动态，其中标记为 $\nu = 0$ 的峰归因于外部分子势阱的最低振动态 V_1。蓝失谐侧的11个较小峰表明分子存在较高振动能级，其最大振动间隔约为11兆赫。红侧标记为 $\nu' = 0$ 的峰归因于势阱 V_2的最低振动态。这些振动态的能量与理论预测的位置（灰线）吻合良好。此外，测得的振动基态寿命为 11.5 ± 1.0 μs，远短于理论预期的分子寿命。

离子–里德伯分子的研究仍处于早期探索阶段 [153,154]。要取得进一步进展，需要完善对里德伯原子与离子之间静电多极相互作用的理论描述，并开发提高离子–里德伯分子态光缔合效率的策略。同时，系统深入地理解其分子结构和动力学，对于奠定离子–里德伯分子物理学的坚实基础至关重要。在实验方面，提出并实施可行方案，以受控制备不同类别的离子–里德伯分子，进而实现更稳定、寿命更长的分子态，至关重要。这些进展将为量子信息处理、超弱信号探测和精密测量等应用提供多功能物理平台。此外，离子–里德伯分子还为研究少体和多体

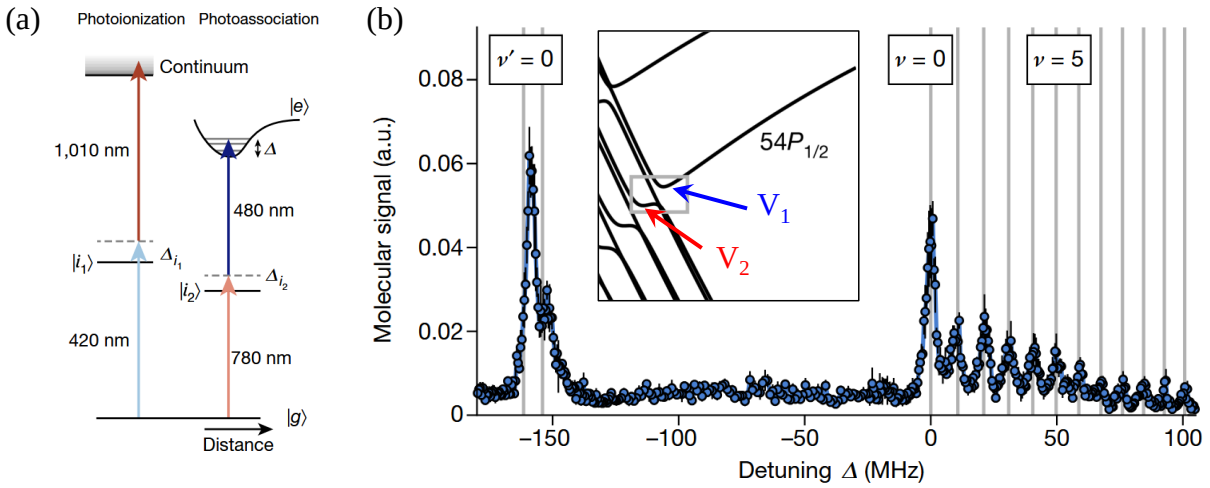


图17: （a）用于分子生成的光电离和光缔合过程。使用 420 nm（失谐量为 Δi_1）和 1010 nm 激光产生离子。通过双光子激发，使用 780 nm（失谐量为 Δi_2）和 480 nm 激光完成里德伯原子的制备。（b）归一化分子信号随里德伯激光失谐 Δ的变化，该信号为八个实验周期的平均值。在 -43 兆赫至 -122 兆赫的失谐范围内，步长从 0.5 兆赫增至 1 兆赫。灰线标示计算得到的振动态。误差棒表示均值标准误。a.u.，任意单位。插图显示了两个势阱 $V_{1(2)}$，与计算结果[152]相对应。（经许可转载并改编自参考文献 [152], ，该文献采用知识共享署名 4.0 国际许可协议授权。）

量子现象凭借其长程相互作用和高度可调性，为探索复杂量子系统开辟了新途径。

5. 挑战与展望

里德伯分子常被称为“巨分子”，由高度激发的里德伯原子与基态原子、里德伯原子或离子结合而成。自诞生以来，它们一直处于跨学科研究的前沿。它们通过非常规的成键机制形成 [32,34,35] ，超越了传统化学键的框架。它们的重要意义远不止于验证一种理论上的奇特现象；更重要的是，它们从根本上拓展了我们对分子形成和相互作用的理解，为研究长程相互作用、量子关联和多体物理提供了一个“超级实验室”。

从应用角度看，里德伯分子已成为一颗耀眼的“量子之星”：其本征的大电偶极矩和强相互作用，使其成为实现量子逻辑操作和构建可扩展量子信息处理架构的有力候选者。与此同时，里德伯原子领域的进展已使其成为研究自旋冰 [155] 和拓扑序 [156], 等复杂凝聚态物质模型的强大量子模拟器，也成为探测微波电场的高灵敏探针 [27], ，开启了量子传感的新时代。重要的是，近期实验进展已证明，里德伯分子可以在可编程原子阵列中制备和操控，为其用于工程化晶格几何结构中的量子模拟 [37]打开了大门。基于这些进展，里德伯分子正成为一种前景广阔的平台，凭借其更丰富的内部结构和相互作用性质 [136,157]，进一步拓展这些能力。

作为连接微观量子世界与宏观技术应用的桥梁，里德伯分子不断为探索新型物质开启新的篇章，并有望在超冷原子量子技术的发展中发挥不可或缺的引擎式作用。展望未来，该领域的研究正从基础性研究走向更深入、更复杂的阶段，并从孤立的单一量子系统迈向可控的系综。该领域正进入一个新阶段，重点关注多原子和异核里德堡分子团簇的合成与控制[158–160], ，这有望解锁丰富的相态和新颖的量子现象。更令人振奋的是，将里德伯分子的优异特性与拓扑光子学、集成量子光子芯片等新兴技术相结合，有望实现拓扑保护的量子信息处理应用，从而突破实用量子技术实现中的瓶颈。

致谢

J. Bai、Y. Jiao 和 J. Zhao 感谢国家自然科学基金委员会（编号：12241408、U2341211、12120101004 和 12504304）、教育部创新团队（编号：IRT_17R70）以及山西省基础研究计划（202503021212074）的资助。X. Q. Shao 获得国家自然科学基金委员会资助（项目编号：12174048）。WL. 感谢英国工程与自然科学研究委员会通过项目编号 EP/W015641/1 和 EP/W524402/1 提供的支持。

参考文献

[1] 莱纳斯·鲍林。《化学键的本质》。康奈尔大学出版社，第3版，1960年。[2] Neil W. Ashcroft 和 N. David Mermin。《固体物理学》。Brooks/Cole，1976年。[3] D. F. Shriver、P. W. Atkins 和 C. H. Langford。《无机化学》。牛津大学出版社，第5版，2014。[4] B. L. Blaney 和 G. E. Ewing。范德华分子。《物理化学年度评论》，27:553–584，1976年。[5] Cheng Chin、Rudolf Grimm、Paul Julienne 和 Eite Tiesinga。超冷气体中的Feshbach共振。《现代物理评论》，82:1225–1286，2010年。[6] Harold J. Metcalf 和 Peter van der Straten。《激光冷却与俘获》。施普林格，纽约，纽约州，1999年。[7] 朱棣文、L. Hollberg、J. E. Bjorkholm、Alex Cable 和 A. Ashkin。利用共振辐射压实现原子的三维黏性约束与冷却。《物理评论快报》，55(1):48– 51，1985年。[8] L. D. Carr、D. De Mille、R. V. Krems 和 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。[9] M. Saffman、T. G. Walker 和 K. Mølmer。利用里德堡原子实现量子信息。《现代物理评论》，82(3):2313–2363，2010年。[10] Thomas F. Gallagher。《里德伯原子》。剑桥原子、分子与化学物理专著丛书。剑桥大学出版社，1994年。[11] M. D. Lukin、M. Fleischhauer、R. Côté、L. M. Duan、D. Jaksch、J. I. Cirac 和 P. Zoller。介观原子系综中的偶极阻塞与量子信息处理。《物理评论快报》，87:037901，2001年。

[12] Y. O. Dudin 和 A. Kuzmich。冷原子气体中强相互作用的里德堡激发。《科学》，336:887–889，2012年。[13] Thibault Vogt、Matthieu Viteau、Jianming Zhao、Amodsen Chotia、Daniel Comparat 和 Pierre Pillet。铯原子里德伯态高分辨率激光激发中，福斯特共振处的偶极阻塞。《物理评论快报》，97:083003，2006年。[14] Xiao-Qiang Shao、Shi-Lei Su、Lin Li、Rejish Nath、Jin-Hui Wu 和 Weibin Li。里德堡超原子：用于量子信息处理与量子光学的人工量子系统。《应用物理评论》，11(3):031320，2024。[15] B. Olmos、R. González-Férez 和 I. Lesanovsky。里德堡原子晶格气体中的费米子集体激发。《物理评论快报》，103:185302，2009年。[16] N. Takei、C. Sommer、C. Genes、P. Rabl 和 R. Blatt。直接观测超冷里德堡气体中的超快多体电子动力学。《自然·通讯》，7:13449，2016。[17] M. Mizoguchi、Y. Zhang、M. Kunimi、K. Kudo、I. Danshita、M. Sato 和 H. Saito。原子玻色-爱因斯坦凝聚体和莫特绝缘体晶格中重叠里德堡电子的超快产生。《物理评论快报》，124(25):253201，2020年。[18] Antoine Browaeys 和 Thierry Lahaye。利用单独操控的里德堡原子研究多体物理。《自然·物理》，16:132–142，2020年。[19] Wenbin Zhang、Xiaochun Gong、Hui Li、Peifen Lu、Fenghao Sun、Qinying Ji、Kang Lin、Junyang Ma、Hanxiao Li、Junjie Qiang、Feng He 和 Jian Wu。分子里德堡碎片的电子—原子核关联多光子路径。《自然·通讯》，12:1420，2021年。[20] M. Fleischhauer、A. Imamoglu 和 J. P. Marangos。电磁诱导透明：相干介质中的光学。《现代物理评论》，77(2):633–673，2005年。[21] L. Li、Y. O. Dudin 和 A. Kuzmich。光与光学原子激发之间的纠缠。《自然》，498:466–469，2013 年。[22] S. Baur 、 D. Tiarks、G. Rempe 和 S. Dürr。基于里德伯阻塞的单光子开关。《物理评论快报》，112:073901，2014。[23] H. Gorniaczyk、C. Tresp、P. Bienias、A. Paris-Mandoki、W. Li、I. Mirgorodskiy、H. P. Büchler、I. Lesanovsky 和 S. Hofferberth。利用电调谐福斯特共振增强里德堡介导的单光子非线性效应。《自然·通讯》，7:12480，2016。[24] Hendrik Weimer、Markus Müller、Igor Lesanovsky、Peter Zoller 和 Hans Peter Büchler。里德堡量子模拟器。《自然·物理》，6:382–388，2010年。

[25] Xiaoling Wu（吴晓凌）、Xinhui Liang（梁昕晖）、Yaoqi Tian（田曜齐）、Fan Yang（杨帆）、Cheng Chen（陈丞）、Yong-Chun Liu（刘永椿）、Meng Khoon Tey（郑盟锟）和Li You（尤力）。基于里德伯原子的量子计算与量子模拟简明综述。中国物理*B*，30(2):020305，2021年。[26] Jonathon A. Sedlacek、Arne Schwettmann、Harald Kübler、Robert Löw、Tilman Pfau和James P. Shaffer。利用亮原子共振在蒸气池中通过里德伯原子进行微波电场测量。《自然·物理》，8:819–824，2012年。[27] Mingyong Jing、Ying Hu、Jie Ma、Hao Zhang、Linjie Zhang、Liantuan Xiao和Suotang Jia。基于微波缀饰里德伯光谱的原子超外差接收机。《自然·物理》，第1–5页，2020年。[28] Jinpeng Yuan、Wenguang Yang、Mingyong Jing、Hao Zhang、Yuechun Jiao、Weibin Li、Linjie Zhang、Liantuan Xiao和Suotang Jia。基于里德伯原子的微波电场量子传感。物理学进展报告，86:106001，2023。[29] James P. Shaffer、Seth T. Rittenhouse和Hossein R. Sadeghpour。超冷里德伯分子。《自然·通讯》，9:1965，2018年。[30] Christian Fey、Frederic Hummel和Peter Schmelcher。超长程里德伯分子。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，52(1):013001，2019年。[31] F. B. Dunning、S. K. Kanungo和S. Yoshida。超长程里德伯分子：最新进展与展望。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，57:212002，2024。[32] Chris H. Greene、A. S. Dickinson和H. R. Sadeghpour。极性与非极性超长程里德伯分子的形成。《物理评论快报》，85:2458–2461，2000年。[33]Edward L. Hamilton、Chris H. Greene和H. R. Sadeghpour。由形状共振诱导的长程分子里德伯态。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，35(10):L199，2002年。[34] Christophe Boisseau、Ionel Simbotin和Robin Côté。宏二聚体：超长程里德伯分子。《物理评论快报》，88:133004，2002年。[35] A. Duspayev、X. Han、M. A. Viray、M. T. Eiles和G. Raithel。铷和铯的长程里德伯原子-离子分子。《物理评论研究》，3:023114，2021。[36]Markus Deiß、Shinsuke Haze和Johannes Hecker Denschlag。长程原子–离子里德伯分子：一种新颖的分子结合机制。原子，9(2)，2021年。[37] Alexander Guttridge、Tom R. Hepworth、Daniel K. Ruttley、Aileen A. T. Durst、Matthew T. Eiles和Simon L. Cornish。利用光镊逐个组装双组分里德伯分子。《物理评论快报》，134:133401，2025。

[38] T. Manthey、T. Niederprüm、O. Thomas和H. Ott。通过里德伯分子动态探测超冷晶格气体。《新物理学杂志》，17(10):103024，2015年。[39] J. D. Whalen、R. Ding、S. K. Kanungo、T. C. Killian、S. Yoshida、J. Burgdörfer和F. B. Dunning。 ^{87}锶中超长程费米子里德伯分子的形成：量子统计的作用。《分子物理》，117(21-22):3274–3283，2019年。[40] J. D. Whalen、S. K. Kanungo、R. Ding、M. Wagner、R. Schmidt、H. R. Sadeghpour、S. Yoshida、J. Burgdörfer、F. B. Dunning和T. C. Killian。利用超长程里德伯分子探测量子气体中的非局域空间关联。《物理评论*A*》，100(1):011402，2019年。[41] R. Schmidt、H. R. Sadeghpour和E. Demler。原子量子气体中的介观里德堡杂质。《物理评论快报》，116(10):105302，2016。[42] M. Schlagmüller、T. C. Liebisch、H. Nguyen、G. Lochead、F. Engel、F. Böttcher、K. M. Westphal、K. S. Kleinbach、R. Löw和S. Hofferberth。在致密超冷气体中利用里德伯分子探测电子散射共振。《物理评论快报》，116(5):053001，2016。[43]F. Camargo、R. Schmidt、J. D. Whalen、R. Ding、G. Woehl、S. Yoshida、J. Burgdörfer、F. B. Dunning、H. R. Sadeghpour、E. Demler和T. C. Killian。玻色气体中里德堡极化子的形成。《物理评论快报》，120(8):083401，2018年。[44] K. S. Kleinbach、F. Engel、T. Dieterle、R. Löw、T. Pfau和F. Meinert。亚微开尔文温度下玻色-爱因斯坦凝聚体中的离子杂质。《物理评论快报》，120(19):193401，2018年。[45]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。[46] P. Rabl、D. DeMille、J. M. Doyle、M. D. Lukin、R. J. Schoelkopf和P. Zoller。混合量子处理器：作为固态电路量子存储器的分子系综。《物理评论快报》，97(3):033003，2006年。[47] W. Li、T. Pohl、J. M. Rost、Seth T. Rittenhouse、H. R. Sadeghpour、J. Nipper、B. Butscher、J. B. Balewski、V. Bendkowsky、R. Löw和T. Pfau。具有永久电偶极矩的同核分子。《科学》，334(6059):1110–1114，2011。[48]D. Booth、S. T. Rittenhouse、J. Yang、H. R. Sadeghpour和J. P. Shaffer。具有千德拜永久电偶极矩的三叶虫里德堡分子二聚体的制备。《科学》，348(6230):99–102，2015年。[49] T. Niederprüm、O. Thomas、T. Eichert、C. Lippe、J. Pérez-Ríos、C. H. Greene和H. Ott。摆动态蝴蝶里德堡分子的观测。《自然·通讯》，7:12820，2016。

[50] Suying Bai、Xiaoxuan Han、Jingxu Bai、Yuechun Jiao、Jianming Zhao、Suotang Jia 和 Georg Raithel。铯 $nD_J + 6S_{1/2}$ 里德伯分子及其永久电偶极矩。《物理评论研究》，2(3):033525，2020年。[51] Yue-Chun Jiao、Jing-Xu Bai、Rong Song、Xiao-Xuan Han 和 Jian-Ming Zhao。超冷（$36D_{5/2} + 6S_{1/2}$）里德伯分子的制备及其永久电偶极矩的测量。《物理学报》，72(3):033202，2023。[52] D. A. Anderson、S. A. Miller 和 G. Raithel。长程 nD 里德伯分子的光缔合。《物理评论快报》，112:163201，2014。[53] Heiner Saßmannshausen、Frédéric Merkt 和 Johannes Deiglmayr。长程里德伯分子中单重态散射通道的实验表征。《物理评论快报》，114:133201，2015年。[54] F. Böttcher、A. Gaj、K. M. Westphal、M. Schlagmüller、K. S. Kleinbach、R. Löw、T. C. Liebisch、T. Pfau 和 S. Hofferberth。混合单重-三重态铷$_2$ 里德伯分子的观测。《物理评论*A*》，93(3):032512，2016。[55] Jamie L. MacLennan、Yun-Jhih Chen 和 Georg Raithel。八种自旋耦合下深束缚的（$24D_J + 5S_{1/2}$）^{87}铷和^{85}铷分子。《物理评论*A*》，99:033407，2019年。[56] F. Engel、T. Dieterle、F. Hummel、C. Fey、P. Schmelcher、R. Löw、T. Pfau 和 F. Meinert。超长程里德伯分子中负离子共振的精密光谱学。《物理评论快报》，123:073003，2019年。[57] C. Wang、Y. Lu、S. K. Kanungo、F. B. Dunning、T. C. Killian 和 S. Yoshida。阐明碰撞能量和光子动量转移在超长程里德伯分子形成中的作用。《物理评论*A*》，110:032803，2024。[58]Igor Lesanovsky、Peter Schmelcher 和 H R Sadeghpour。处于磁场中的超长程里德伯分子。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，39(4):L69– L76，2006年。[59] A. T. Krupp、A. Gaj、J. B. Balewski、P. Ilzhöfer、S. Hofferberth、R. Löw、T. Pfau、M. Kurz 和 P. Schmelcher。 D态里德伯分子的取向。《物理评论快报》，112:143008，2014。[60] M. Kurz 和 P. Schmelcher。电场着装的超长程极性里德伯分子。《物理评论*A*》，88(2):022501，2013。[61] A. Gaj、A. T. Krupp、P. Ilzhöfer、R. Löw、S. Hofferberth 和 T. Pfau。分子形成引起的里德伯电子轨道杂化。《物理评论快报》，115(2):023001，2015年。[62]F. Hummel、C. Fey 和 P. Schmelcher。磁场中超长程里德伯分子的自旋相互作用效应。《物理评论*A*》，97(4):043422，2018。

[63] F. Hummel、C. Fey 和 P. Schmelcher。磁场中 s态里德伯分子的取向。《物理评论*A*》，99(2):023401，2019年。[64] I. I. Fabrikant。里德伯原子和热电子与钾、铷及铯原子的相互作用。《物理学杂志*B*：原子与分子物理》，19(10):1527–1539，1986年。[65] C. Bahrim 和 U. Thumm。铷 $^3p^o$ 、铯 $^3s^e$ 及Fr$^-$的低能级$^-$态。《物理评论*A*》，61:022722，2000年。[66] C. Bahrim、U. Thumm 和 I. I. Fabrikant。 $^3s^e$ 和 $^1s^e$ 散射长度：铷、铯和Fr $e^- +$ 碰撞。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，34:L195–L201，2001年。[67] C. Bahrim、U. Thumm 和 I. I. Fabrikant。慢电子与重碱金属原子散射截面中的负离子共振。《物理评论*A*》，63(4):042710，2001年。[68] I. Bald、J. Kopyra 和 E. Illenberger。气相中低能电子（0–1 ev）选择性切除D-核糖中的C5：对DNA损伤机制的启示。《德国应用化学国际版》，45(29):4851–4855，2006年。[69] J. Simons。低能（-ev）电子如何导致DNA链断裂？《化学研究述评》，39(10):772–779，2006年。[70] F. Martin、P. D. Burrow、Z. Cai、P. Cloutier、D. Hunting 和 L. Sanche。0–4 ev电子诱导的DNA链断裂：形状共振的作用。《物理评论快报》，93(6):068101，2004。[71] L. G. Caron 和 L. Sanche。DNA及其他螺旋大分子中的低能电子衍射与共振。《物理评论快报》，91(11):113201，2003。[72] E. Alizadeh、T. M. Orlando 和 L. Sanche。电离辐射诱导的生物分子损伤：低能电子对DNA的直接和间接效应。《物理化学年度评论》，66(1):379–398，2015年。[73] E. Amaldi 和 E. Segrè。压力对碱金属高激发态项的影响。《新物理学（*1924-1942*）》，11(3):145–156，1934年。[74] 恩里科·费米。压力引起的光谱系列高激发谱线位移。《新物理学》，11(3):157–166，1934年。[75] A. Omont。里德伯态原子与中性粒子碰撞的理论。《物理学杂志》，38(11):1343–1359，1977年。[76] M. Born 和 R. Oppenheimer。分子的量子理论。《物理学年鉴》，84:457，1927年。[77] J. M. Blatt 和 J. D. Jackson。用薛温格变分法解释中子-质子散射数据。《物理评论》，76(1):18–37，1949年。

[78] T. F. O'Malley、L. Spruch 和 L. Rosenberg。长程（r^{-4}）势存在时有效程理论的修正。数学物理学杂志，2(4):491–498，1961年。[79] V. Bendkowsky、B. Butscher、J. Nipper、J. P. Shaffer、R. Löw 和 T. Pfau。超长程里德堡分子的观测。《自然》，458(7241):1005–1008，2009年。[80] Yonggang Yang 和 Oliver Kühn。动能量子化的简明方法。《分子物理》，106(21-23):2445–2457，2008年。[81] Yonggang Yang 和 Markus Meuwly。用于非线性氢键的广义反应力场：丙二醛中的氢动力学与转移。《化学物理学杂志》，133(6):064503，2010年。[82] Yonggang Yang、Xiaomeng Liu、Markus Meuwly、Liantuan Xiao 和 Suotang Jia。谐振浴平均哈密顿量：捕捉大型系统量子效应的高效工具。《物理化学杂志*A*辑，116(46):11134–11143，2012年。[83] A. A. Khuskivadze、M. I. Chibisov 和 I. I. Fabrikant。铷$_2$ 和铯$_2$ 二聚体里德伯态的绝热能级与电偶极矩。《物理评论*A*》，66:042709，2002年。[84] Suying Bai。超冷里德伯-基态分子的制备与光谱学。博士论文，山西大学，2021年。[85] Suying Bai、Xiaoxuan Han、Jingxu Bai、Yuechun Jiao、Huihui Wang、Jian ming Zhao 和 Suotang Jia。超长程 $37D_{5/2}+6S_{1/2}$ Cs_2 里德伯分子的光缔合光谱观测。《化学物理学杂志》，152(8):084302，2020年。[86] Markus Deiß、Shinsuke Haze、Joschka Wolf、Limei Wang、Florian Meinert、Christian Fey、Frederic Hummel、Peter Schmelcher 和 Johannes Hecker Denschlag。利用长程里德伯分子观测自旋轨道依赖的电子散射。《物理评论研究》，2:013047，2020年。[87] Su-Ying Bai、Jing-Xu Bai、Xiao-Xuan Han、Yue-Chun Jiao、Jian-Ming Zhao 和 Suo-Tang Jia。铯 $nD_{5/2}+6S_{1/2}$ 超长程里德伯-基态分子的观测。《中国物理快报》，37(12):123201，2020年。[88] M. A. Bellos、R. Carollo、J. Banerjee、E. E. Eyler、P. L. Gould 和 W. C. Stwalley。将弱束缚分子激发至三叶虫状里德伯态。《物理评论快报》，111:053001，2013。[89]J. Tallant、S. T. Rittenhouse、D. Booth、H. R. Sadeghpour 和 J. P. Shaffer。蓝移超长程铯$_2$ 里德伯分子的观测。《物理评论快报》，109:173202，2012年。[90] Christian Fey、Frederic Hummel 和 Peter Schmelcher。三原子三叶虫里德伯分子的构建原理。《物理评论*A*》，99:022506，2019年。

[91] Jingxu Bai、Yuechun Jiao、Rong Song、Zhenhua Li、Jianming Zhao 和 Suotang Jia。超冷铯里德伯-基态分子的解离。《化学物理学杂志》，159(19):194302，2023。[92] B. Butscher、V. Bendkowsky、J. Nipper、J. B. Balewski、L. Kukota、R. Löw、T. Pfau、W. Li、T. Pohl 和 J. M. Rost。超长程里德伯分子振动基态和激发态的寿命。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，44(18):184004，2011。[93] F. Camargo、J. D. Whalen、R. Ding、H. R. Sadeghpour、S. Yoshida、J. Burgdörfer、F. B. Dunning 和 T. C. Killian。超长程锶里德伯分子的寿命。《物理评论*A*》，93(2):022702，2016。[94] I. C. H. Liu 和 J. M. Rost。超冷环境中由里德伯原子形成的多原子分子。欧洲物理杂志*D*，40(1):65–71，2006。[95] I. C. H. Liu、J. Stanojevic 和 J. M. Rost。具有排斥性两体相互作用的超长程里德伯三聚体。《物理评论快报》，102(17):173001，2009。[96] V. Bendkowsky、B. Butscher、J. Nipper、J. B. Balewski、J. P. Shaffer、R. Löw、T. Pfau、W. Li、J. Stanojevic、T. Pohl 和 J. M. Rost。由内部量子反射束缚的里德伯三聚体与激发二聚体。《物理评论快报》，105:163201，2010。[97] A. Gaj、A. T. Krupp、J. B. Balewski、R. Löw、S. Hofferberth 和 T. Pfau。从分子光谱到稠密里德伯气体中的密度位移。《自然·通讯》，5:1–5，2014。[98] M. T. Eiles、J. Pérez-Ríos、F. Robicheaux 和 C. H. Greene。高密度环境中的超冷分子里德伯物理。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，49(11):114005，2016。[99] C. Fey、M. Kurz 和 P. Schmelcher。三原子超长程里德伯分子中的伸缩与弯曲动力学。《物理评论*A*》，94(1):012516，2016。[100] P. J. J. Luukko 和 J.-M. Rost。稠密随机气体中的多原子三叶虫里德伯分子。《物理评论快报》，119(20):203001，2017。[101] Chih-Chun Chien、S. I. Mistakidis 和 H. R. Sadeghpour。在原子费米超流体中利用里德伯分子光谱破坏并俘获库珀对。《物理评论*A*》，110:L051303，2024。[102] M. Althön、M. Exner、R. Blättner 和 H. Ott。探索纯三叶虫里德伯分子的振动系列。《自然·通讯》，14:8108，2023。[103] Markus Exner、Rohan Srikumar、Richard Blättner、Matthew T. Eiles、Peter Schmelcher 和 Herwig Ott。三叶虫里德伯分子的高精度光谱学。《物理评论快报》，134:223401，2025。

[104] J. D. Whalen、S. K. Kanungo、Y. Lu、S. Yoshida、J. Burgdörfer、F. B. Dunning 和 T. C. Killian。《异核里德伯分子》。《物理评论*A*》，101:060701，2020年。[105] Y. Lu、J. D. Whalen、S. K. Kanungo、T. C. Killian、F. B. Dunning、S. Yoshida 和 J. Burgdörfer。《分辨超长程里德伯分子的转动激发态》。《物理评论*A*》，106:022809，2022。[106] Tangi Legrand、Xin Wang、Milena Simić、Florian Pausewang、Wolfgang Alt、Eduardo Uruñuela、Matthew T. Eiles 和 Sebastian Hofferberth。通过里德伯分子光谱揭示电子-镱相互作用，2025。[107]Rosario González-Férez、Janine Shertzer 和 H. R. Sadeghpour。《超长程里德伯双分子》。《物理评论快报》，126:043401，2021年。[108] M. H. Rayment 和 S. D. Hogan。《静电囚禁里德伯NO分子的量子态依赖衰变率》。物理化学化学物理，23:18806–18822，2021年。[109] A. Deller、M. H. Rayment 和 S. D. Hogan。《静电囚禁里德伯NO分子的慢衰变过程》。《物理评论快报》，125:073201，2020年。[110] K. S. Kleinbach、F. Meinert、F. Engel、W. J. Kwon、R. Löw、T. Pfau 和 G. Raithel。《通过共振自旋-轨道耦合光缔合三叶虫里德伯分子》。《物理评论快报》，118:223001，2017。[111] Michael Peper 和 Johannes Deiglmayr。《长程里德伯分子的光解离》。《物理评论*A*》，102:062819，2020年。[112] T. Schmid、C. Veit、N. Zuber、R. Löw、T. Pfau、M. Tarana 和 M. Tomza。《用于超冷区离子-原子散射的里德伯分子》。《物理评论快报》，120:153401，2018。[113] P. Giannakeas、Matthew T. Eiles、F. Robicheaux 和 Jan M. Rost。《超长程里德伯分子的缀饰离子对态》。《物理评论快报》，125:123401，2020年。[114] Frederic Hummel、Matthew T. Eiles 和 Peter Schmelcher。《里德伯分子中的合成维度诱导锥形交叉》。《物理评论快报》，127:023003，2021年。[115] Frederic Hummel、Peter Schmelcher 和 Matthew T. Eiles。《三叶虫型和蝴蝶型里德伯分子中的电子-振动相互作用》。《物理评论研究》，5:013114，2023。[116] Rohan Srikumar、Frederic Hummel 和 Peter Schmelcher。《超长程里德伯分子光谱中的非绝热相互作用效应》。《物理评论*A*》，108:012809，2023。[117] Matthew T. Eiles 和 Frederic Hummel。《加藤定理与超长程里德伯分子》。《物理评论*A*》，109:022811，2024。

[118] Aileen A. T. Durst、Milena Simić、Neethu Abraham 和 Matthew T. Eiles。《非绝热耦合作为长程里德伯分子的稳定机制》。《物理评论*A*》，111:032811，2025。[119] David Mellado-Alcedo、Alexander Guttridge、Simon L. Cornish、H. R. Sadeghpour 和 Rosario González-Férez。《超长程铯-铷铯里德伯分子：偶极矩的非绝热性》。《物理评论*A*》，110:013314，2024。[120] R. J. Le Roy。《根据RKR转折点求得的长程势系数： C_6 和 C_8 用于 $B(3\pi^+_{0u})$-态Cl_2, Br_2, 和I_2。《加拿大物理学杂志》，52(3):246–256，1974。[121] J. D. Jackson。《经典电动力学》。Wiley，纽约，第3版，1998。[122] H. B. G. Casimir 和 D. Polder。《迟滞效应对伦敦-范德瓦耳斯力的影响》。《物理评论》，73:360–372，1948。[123] A. Schwettmann、J. Crawford、K. R. Overstreet 和 J. P. Shaffer。《冷铯里德伯气体相互作用》。《物理评论*A*》，74:020701，2006年。[124] J. Deiglmayr、H. Saßmannshausen、P. Pillet 和 F. Merkt。《超冷里德伯原子气体中偶极-四极相互作用的观测》。《物理评论快报》，113:193001，2014。[125] J. Deiglmayr。《里德伯原子之间的长程相互作用》。《物理学文献》，91(10):104007，2016。[126] X. Han、S. Bai、Y. Jiao、L. Hao、Y. Xue、J. Zhao、S. Jia 和 G. Raithel。《由长程多极相互作用形成的铯 $62D_J$ 里德伯原子大分子》。《物理评论*A*》，97:031403，2018。快速通讯。[127] X. Han、S. Bai、Y. Jiao、G. Raithel、J. Zhao 和 S. Jia。《铯$(nD_J)_2$里德伯-里德伯宏二聚体的绝热势》。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，52(13):135102，2019年。[128] Jingxu Bai。《超冷里德伯原子的微波与激光光缔合光谱学》。博士论文，山西大学，2024。[129] Jingxu Bai、Xiaoxuan Han、Suying Bai、Yuechun Jiao、Jianming Zhao、和 Suotang Jia。《超冷铯$(60D_{5/2})_2$ 里德伯分子的双色光缔合光谱》。《物理学报》，67:233201，2018。[130] N. Samboy 和 R. Côté。《铷里德伯宏观二聚体》。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，44(18):184006，2011。[131] N. Samboy。《铷和钾里德伯原子之间的长程相互作用》。《物理评论*A*》，95(3):032702，2017。

[132] S. Weber, C. Tresp, H. Menke, A. Urvoy, O. Firstenberg, H. P. Büchler 和 S. Hofferberth。里德伯相互作用势的计算。《物理学杂志*B*：原子、分子与光学物理》，50(13):133001，2017年。[133] Simon Johannes Hollerith。《里德伯宏二聚体的微观与振动态分辨研究》。博士论文，慕尼黑大学，2022年。[134] F. Hund。《物理学手册》，第24卷。施普林格，柏林，1933年。分子量子力学的经典参考著作。[135] J. M. Brown 和 A. Carrington。双原子分子的转动光谱学。《今日物理》，57(12):68–69，2003年。[136] K. R. Overstreet、A. Schwettmann、J. Tallant、D. Booth 和 J. P. Shaffer。电场诱导的铯里德伯原子宏二聚体的观测。《自然·物理》，5(8):581–585，2009年。[137] H. Saßmannshausen 和 J. Deiglmayr。里德伯原子宏二聚体的观测：微米尺度的双原子分子。《物理评论快报》，117:083401，2016年。[138] Simon Hollerith、Johannes Zeiher、Jun Rui、Antonio Rubio-Abadal、Valentin Walther、Thomas Pohl、Dan M. Stamper-Kurn、Immanuel Bloch 和 Christian Gross。利用量子气体显微术研究里德伯宏二聚体。《科学》，364(6441):664–667，2019年。[139] S. Hollerith、K. Srakaew、D. Wei、A. Rubio-Abadal、J. Rui 和 J. Zeiher。在里德伯缀饰原子阵列中实现距离选择性相互作用。《物理评论快报》，128:113602，2022年。[140] S. Hollerith 和 J. Zeiher。里德伯宏二聚体：微米尺度的双原子分子。《物理化学杂志*A*》，127(18):3925–3939，2023年。[141] Simon Hollerith、Valentin Walther、Kritsana Srakaew、David Wei、Daniel Adler、Suchita Agrawal、Pascal Weckesser、Immanuel Bloch 和 Johannes Zeiher。由强光场束缚的里德伯分子。《*PRX*量子》，5(3):030335，2024年。[142] Jingxu Bai、Yuechun Jiao、Rong Song、Georg Raithel、Suotang Jia 和 Jianming Zhao。精细结构诱导的铯$n+2)D_{5/2}nF_J$宏二聚体分子的微波光缔合。《物理评论研究》，6:023139，2024年。[143] Agata Wojciechowska、Michał Tomza 和 Matthew T. Eiles。汞原子的超长程里德伯分子。《物理评论*A*》，111:042816，2025年。[144] Lucía Verdegay、Bingcheng Zeng、Daniel Y Knapp、Jack C Roth 和 Maximilian Beyer。里德伯分子的激光冷却——氦二聚体的详细研究。《新物理学杂志》，27(9):093201，2025年。[145] Michael Peper 和 Johannes Deiglmayr。异核长程里德伯分子。《物理评论快报》，126:013001，2021年。

[146] M. H. Rayment 和 S. D. Hogan。高里德伯态中 n_2 分子的静电俘获。《物理评论快报》，132:113201，2024年。[147] Matteo Magoni、Radhika Joshi 和 Igor Lesanovsky。里德伯光镊阵列中的分子动力学：自旋-声子纠缠与 Jahn-Teller效应。《物理评论快报》，131:093002，2023年。[148] Markus Stecker、Hannah Schefzyk、József Fortágh 和 Andreas Günther。用于冷原子的高分辨率离子显微镜。《新物理学杂志》，19(4):043020，2017年。[149] L. H. Ford 和 T. A. Roman。真空涨落抑制对原子衰变率的影响。《物理学年鉴》，326(9):2294–2305，2011。[150] G. Menezes 和 N. F. Svaiter。纠缠态辐射过程中的真空涨落与辐射反作用。《物理评论*A*》，92:062131，2015年。[151] A. Duspayev 和 G. Raithel。里德伯原子-离子分子的非绝热衰变。《物理评论*A*》，105:012810，2022年。[152] N. Zuber、V. S. V. Anasuri、M. Berngruber、Y. Q. Zou、F. Meinert、R. Löw 和 T. Pfau。一种新型分子离子的空间成像。《自然》，第1–9页，2021年。[153] Yi-Quan Zou、Moritz Berngruber、Viraatt S. V. Anasuri、Nicolas Zuber、Florian Meinert、Robert Löw 和 Tilman Pfau。定向里德伯原子-离子分子振动动力学的观测。《物理评论快报》，130:023002，2023年。[154] Ilango Maran、Liam J. Bond、Jeremy T. Young、Arghavan Safavi-Naini 和 Rene Gerritsma。振动耦合的里德伯原子-离子分子。《物理评论研究》，7:L022028，2025年。[155] Rhine Samajdar 等。三维里德伯原子阵列中的量子自旋冰。《物理评论*X*》，15:011025，2025年。[156] Giulia Semeghini 等。在可编程量子模拟器上探测拓扑自旋液体。《科学》，374:1242–1247，2021年。[157] Frederic Hummel、Kevin Keiler 和 Peter Schmelcher。电场诱导的波包动力学与三叶虫里德伯分子的几何重排。《物理评论*A*》，103:022827，2021年。[158] Chi Zhang 和 M.R. Tarbutt。分子与里德伯原子的混合阵列中的量子计算。《*PRX*量子》，3:030340，2022年。[159] Kenneth Wang、Conner P. Williams、Lewis R.B. Picard、Norman Y. Yao 和 Kang-Kuen Ni。利用里德伯原子丰富超冷分子的量子工具箱。《*PRX*量子》，3:030339，2022年。[160] Alexander Guttridge、Daniel K. Ruttley、Archie C. Baldock、Rosario González-Férez、H. R. Sadegh-pour、C. S. Adams 和 Simon L. Cornish。观测到原子与极性分子之间的电荷-偶极相互作用导致的里德伯阻塞。《物理评论快报》，131:013401，2023年。