

2026 届硕士学位论文

超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子第一转动态研究

作者姓名　陈卫

指导教师　王鹏军 教 授

　　张靖 教 授

学科专业　光学

研究方向　超冷分子

培养单位　物理电子工程学院

学习年限　2023 年 9 月至 2026 年 6 月

二〇二六年六月

山西大学

2026 届硕士学位论文

超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子第一转动态研究

作者姓名　　陈卫

指导教师　　王鹏军　教　授

　　张靖　　教　授

学科专业　　光学

研究方向　　超冷分子

培养单位　　物理电子工程学院

学习年限　　2023 年 9 月至 2026 年 6 月

二〇二六年六月

Thesis for Master' s degree, Shanxi University, 2026

Measurement of the First Rotational Excitation Spectrum of Ultracold Ground-State $^{23}Na^{40}K$ Molecules

Student Name Wei Chen

Supervisor Prof. Peng-jun Wang

Prof. jing zhang

Major Optics

Specialty Ultracold Molecular

Department School of Physics and Electronic Engineering

Research Duration 2023.09-2026.06

June, 2026

摘　要

超冷极性分子凭借其丰富的内部自由度以及显著的长程电偶极相互作用，在量子模拟、量子信息处理及超冷化学等前沿领域展现出巨大的研究潜力。在其丰富的内部自由度中，第一转动能态（N=1）作为首选的旋转自由度，是精确调控分子间长程相互作用的关键，更是构建量子比特的理想载体。因此系统地研究其转动能级结构及跃迁特性，对于深入揭示超冷分子体系的量子动力学行为具有参考价值。

实现对超冷极性分子转动自由度的精确操控面临诸多挑战。一方面，分子内部存在多种超精细相互作用，这些相互作用使得分子在外加磁场作用下形成了复杂的超精细能级结构，从而产生多条跃迁通道。另一方面，各超精细能级之间的跃迁强度与跃迁偶极矩以及微波场偏振方向密切相关，所以在实验中确切地标定各跃迁通道的共振频率并辨别其对应的量子态结构，是实现分子内部态的精确操控的前提。本文以超冷 $^{23}Na^{40}K$ 极性分子为研究对象，系统开展了两个超精细基态（N=0）到第一转动激发态（N=1）能级跃迁结构的研究，并且实现了超冷分子在基态和第一转动激发态的相干操控。

在理论上分析了包含转动能、核电四极相互作用、核自旋-转动相互作用、核自旋-自旋相互作用以及塞曼相互作用在内的分子哈密顿量，在非耦合基组下对哈密顿量进行计算，获得了随外磁场变化下分子基态与第一转动激发态的能级结构以及其演化规律。同时计算了基态到第一转动激发态之间的跃迁偶极矩，并分析了不同微波偏振条件下可能出现的跃迁通道及其相对跃迁强度，为实验开展测量提供理论依据。

在实验方面，首先在交叉的光学偶极阱中制备出钠钾量子简并混合气体，随后利用 Feshbach 共振技术合成弱束缚的 Feshbach 分子，继续采用受激拉曼绝热通道技术（Stimulated Raman Adiabatic Passage, STIRAP）将其高效转移至绝对基态，单次转移效率达 75%。在磁场稳定条件下，外加微波场驱动分子从基态跃迁至第一转动激发态，并通过测量剩余分子数变化得到微波损耗谱，实现对应超精细跃迁共振峰的精确标定。实验表明，测量得到的跃迁频率与理论计算结果具有良好的一致性。进一步选择分离明显的跃迁通道开展相干操控实验，通过改变微波脉冲作用时间，观测到分子样品在基态与第一转动激发态之间出现明显的拉比振荡行为，而后测量得到各个跃迁通道对应的拉比频率。结果表明，各跃迁通道的拉比频率与理论得到的跃迁偶极矩

大小呈现一致的变化趋势。

本文的研究为理解超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的转动能级结构及其相干动力学过程提供了重要实验依据，并为后续利用极性分子转动自由度调控偶极相互作用、研究微波屏蔽效应以及极性分子量子气体开展多体物理奠定了实验基础。

关键词：超冷分子；超精细能级；微波激发谱；拉比振荡

ABSTRACT

Ultracold polar molecules possess abundant internal degrees of freedom and significant long-range electric dipole-dipole interactions, endowing them with great research potential in frontier fields such as quantum simulation, quantum information processing, and ultracold chemistry. Among these, the first rotational excited state (N=1) is a key rotational degree of freedom for regulating long-range intermolecular interactions, and also an ideal carrier for constructing quantum bits (qubits). Therefore, systematic study of its rotational energy level structure and transition properties is of great reference value for in-depth understanding of the quantum dynamical behavior of ultracold molecular systems.

Precise control of the rotational degrees of freedom in ultracold polar molecules faces many challenges. There are various hyperfine interactions inside molecules, which form complex hyperfine energy level structures under the action of an external magnetic field, thereby generating multiple transition channels. At the same time, the transition intensity between each hyperfine energy level is closely related to the transition dipole moment and the polarization direction of the microwave field. Therefore, calibrating the resonance frequency of each transition channel and clarifying its quantum state structure in experiments are the basis for achieving precise control of internal molecular states. Taking ultracold $^{23}Na^{40}K$ polar molecules as the research object, this study systematically explored the energy level transition structures from two hyperfine ground states to the first rotational excited state, and successfully realized coherent control of molecules between the ground state and the first rotational excited state.

At the theoretical level, we analyzed the effective molecular Hamiltonian, which includes rotational energy, nuclear quadrupole interaction, nuclear spin-rotation interaction, nuclear spin-spin interaction, and Zeeman effect. Calculations of the Hamiltonian in an uncoupled basis set yielded the energy level structures of the ground state and the first rotational excited state, as well as their evolution rules with the external magnetic field. Meanwhile, we calculated the transition dipole moments from the ground state (N=0) to the first rotational excited state (N=1), and analyzed the possible transition channels and their relative transition intensities under different microwave polarization conditions, providing

theoretical support for subsequent experimental measurements.

Experimentally, we first prepared a quantum degenerate mixture of sodium and potassium atoms in a crossed optical dipole trap, synthesized weakly bound Feshbach molecules via Feshbach resonance, and then efficiently transferred them to the absolute ground state using the stimulated Raman adiabatic passage (STIRAP) technique, with a one-way transfer efficiency of 75%. Under a stable magnetic field environment, a microwave field was applied to drive molecules to transition from the ground state to the first rotational excited state. Microwave loss spectra were obtained by monitoring changes in the number of remaining molecules, thereby accurately calibrating the resonance peaks of each hyperfine transition. Experimental results show that the measured transition frequencies are in good agreement with the theoretical calculation results. We further selected well-separated transition channels to carry out coherent control experiments. By changing the microwave pulse duration, obvious Rabi oscillations of molecules between the ground state and the first rotational excited state were observed, and the Rabi frequencies corresponding to each transition channel were measured. The results indicate that the variation trend of the Rabi frequency of each channel is consistent with the magnitude of the transition dipole moment obtained by theoretical calculation.

This study provides important experimental evidence for understanding the rotational energy level structure and coherent dynamical processes of ultracold $^{23}Na^{40}K$ molecules, and also lays an experimental foundation for subsequent research on regulating dipole-dipole interactions using molecular rotational degrees of freedom, studying microwave shielding effects, and conducting many-body physics research based on polar molecular quantum gases.

Key words: Ultracold molecules; Hyperfine energy levels; Microwave excitation spectrum; Rabi oscillations

目 录

摘　要 I

ABSTRACT III

1 绪论 1

1.1 超冷极性分子的研究进展 1

1.2 本文主要工作 3

2 超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的超精细能级理论 5

2.1 分子哈密顿量描述 5

2.1.1 分子转动能项 5

2.1.2 核电四极矩相互作用项 6

2.1.3 弱超精细相互作用 7

2.1.4 塞曼相互作用 8

2.2 分子哈密顿量求解 10

2.2.1 构建非耦合基组 10

2.2.2 希尔伯特空间维度分析 11

2.2.3 总磁量子数 M_{tot} 的守恒性 12

2.2.4 各个相互作用项的矩阵元 12

2.3 能级连续性处理与量子态标记 15

2.3.1 能级交叉回避与绝热排序 15

2.3.2 量子态标记 17

2.4 微波驱动的分子转动跃迁理论描述 17

2.4.1 微波偏振的选择定则 17

2.4.2 跃迁偶极矩计算 18

2.4.3 微波诱导相干态描述 21

2.5 外磁场作用下的塞曼能级谱线演化 22

2.5.1 塞曼能级分裂结构 23

2.5.2 塞曼能级跃迁结构 25

2.6 本章小结 26
3 超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的制备及其转动激发谱测量 28
3.1 简介实验装置 28
3.1.1 磁场及其控温模块 28
3.1.2 高功率交叉偶极阱 29
3.2 基态分子制备流程 30
3.2.1 Feshbach 分子的合成 30
3.2.2 基态分子的合成 31
3.3 微波激发谱扫描实验 33
3.3.1 简述实验装置构型 33
3.3.2 分子基态跃迁过程 33
3.4 第一转动激发态的全谱表征 34
3.5 相干动力学验证 37
3.5.1 相干演化测量 37
3.5.2 耦合强度的定量验证 39
3.6 实验偏差分析 39
3.6.1 谱线频率偏差分析 40
3.6.2 拉比频率偏差分析 41
3.7 本章小结 42
4 总结与展望 43
参考文献 45
攻读学位期间取得的研究成果 53
致 谢 54
个人简况及联系方式 56
承诺书 57
学位论文使用授权声明 58

Contents

Chinese Abstract I

Abstract III

Chapter 1 Introduction 1

1.1 Research progress in ultracold polar molecules 1

1.2 Main work of this thesis 3

Chapter 2 Hyperfine Energy Level Theory of Ultracold $^{23}Na^{40}K$ Molecules 5

2.1 Description of molecular Hamiltonian 5

2.1.1 Molecular rotational energy term 5

2.1.2 Nuclear electric quadrupole interaction 6

2.1.3 Weak hyperfine interactions 7

2.1.4 Zeeman interaction 8

2.2 Solving the molecular Hamiltonian 10

2.2.1 Construction of the uncoupled basis set 10

2.2.2 Dimensional analysis of Hilbert space 11

2.2.3 Conservation of the total magnetic quantum number M_{tot} 12

2.2.4 Matrix elements of various interaction terms 12

2.3 Continuous processing of energy levels and quantum state labeling 15

2.3.1 Avoided crossing of energy levels and adiabatic sorting 15

2.3.2 Labeling of quantum states 17

2.4 Theoretical description of microwave-driven molecular rotational transitions ... 17

2.4.1 Selection rules for microwave polarization 17

2.4.2 Calculation of transition dipole matrix elements 18

2.4.3 Description of microwave-induced coherent state evolution 21

2.5 Evolution of Zeeman energy level spectra under external magnetic fields 22

2.5.1 Zeeman energy level splitting structure 23

2.5.2 Zeeman energy level transition structure 25

2.6 Chapter summary 26
Chapter 3 Preparation and Rotational Spectroscopy of $^{23}Na^{40}K$ Molecules 28
3.1 Brief introduction to the experimental setup 28
3.1.1 Magnetic field and its temperature control module 28
3.1.2 High-power crossed dipole trap 29
3.2 Preparation process of ground-state molecules 30
3.2.1 Synthesis of Feshbach molecules 30
3.2.2 Formation of ground-state molecules 31
3.3 Microwave excitation spectroscopy experiments 33
3.3.1 Brief description of the experimental setup configuration 33
3.3.2 Transition process of molecular ground states 33
3.4 Full-spectrum characterization of the first rotational excitation 34
3.5 Verification of coherent dynamics 37
3.5.1 Measurement of coherent evolution 37
3.5.2 Quantitative verification of coupling strength 39
3.6 Analysis of experimental deviations 39
3.6.1 Spectral Frequency Deviation Analysis 40
3.6.2 Rabi Frequency Deviation Analysis 41
3.7 Chapter summary 42
Chapter 4 Summary and Outlook 43
References 45
Research Achievements 53
Acknowledgment 54
Personal Profile 56
Letter of Commitment 57
Authorization Statement 58

1 绪论

1.1 超冷极性分子的研究进展

超冷极性分子有着可调谐的长程电偶极-偶极相互作用和丰富的内部自由度，包括分子的电子态、振动态、转动态以及超精细态[1]等，在极低的温度下，外部的自由度可以被完全冻结，就可以实现对分子量子态进行精确操控，这使得超冷分子在量子模拟、精密测量、量子化学、量子计算以及多体物理上展现出巨大的潜力[2-13]。

制备超冷分子的方式大致可以归为两类：1.直接激光冷却[14] 2.间接利用超冷原子混合气体来合成超冷分子[15]。直接激光冷却分子的原理是：让分子在两个能级间大量的吸收和自发辐射光子，每吸收一个光子分子就会获得一个微小的反冲动量。与原子不同，原子能级相较于分子能级结构简单，选定一个跃迁后，原子自发辐射几乎会回到初始态，即便落到其他能级上实验需要补充的再泵浦光通常也只需要1到2束；而分子不仅有电子能级，还有振转能级，当分子从激发态自发辐射时，它可能会落到基态的不同能级上，其潜在的落点太多，可能需要几十束甚至上百束不同频率的激光才能维持循环，实验上难以实现。当然直接激光冷却对于一些特殊的分子气体是有效的，例如CaF[16]、SrOH[17]、BaH[18]、AlF[19]等分子气体。例如叶军小组将YO分子装到一维光晶格中，利用灰色黏团冷却，随后降低光晶格深度，使分子温度达到1 μK，这是迄今为止激光冷却分子达到的最低温度记录之一[20]。

所以制备能级结构复杂的超冷分子时，另一种方法是间接利用超冷原子混合气体来合成超冷分子。实验上最先制备到绝对振转基态的超冷分子是$^{40}K^{87}Rb$[21]，首先将温度冷却为百纳开尔文的原子样品，通过磁场扫描的方式穿过两种样品间的Feshbach共振点，磁缔合原子气体形成弱束缚态Feshbach分子，随后利用STIRAP技术将弱束缚的Feshbach分子转移至强束缚的分子振转基态。目前运用这种方法制备了多种超冷碱金属双原子分子的基态，例如费米型分子有$^{23}Na^{40}K$[22, 23]、$^{23}Na^{6}Li$[24]、$^{6}Li^{53}Cr$[25]，玻色型分子有$^{87}Rb^{133}Cs$[26, 27]、$^{23}Na^{87}Rb$[28]、$^{23}Na^{133}Cs$[29]、$^{23}Na^{39}K$[30]、$^{133}Cs_2$[31, 32]以及$^{84}Sr_2$[33, 34]。

但是为了实现分子高密度制备不得不面对的一个问题是：分子间因短程碰撞导致的化学反应或复合物的形成引起的非弹性损失[35-37]，导致分子寿命极短。为此延长分子寿命自然成为超冷分子领域的研究热点。近年来研究人员提出了微波屏蔽理论，

其原理是通过蓝失谐的圆偏振微波场将基态分子制备在第一转动态和基态的叠加态上，由于微波引入了分子之间的长程偶极相互作用，可以通过精确调整微波场的参数来构建分子间强大的排斥势垒[38-40]，延长分子寿命。该技术最先成功应用于超冷CaF分子，当微波频率与功率匹配适当时，将光镊中的CaF分子的非弹性碰撞损耗速率降低了六倍[41]。2022年Bloch小组利用用圆偏振的微波场耦合$^{23}Na^{40}K$分子的旋转能级，并进行蒸发冷却，成功将三维空间中的$^{23}Na^{40}K$极性分子冷却到21 nK，实现了分子费米简并[42]。对于玻色型分子，其两体损失率要比费米子分子大一到两个数量级[43]。2021年Will小组实现了将^{23}Na和^{133}Cs的两种原子的玻色-爱因斯坦凝聚（Bose-Einstein Condensate，BEC）在空间重叠，且在磁场为894 G下二者可共存数十秒，这为制备玻色型分子的超冷系综奠定了实验基础[44]；随后他们利用微波屏蔽技术将NaCs分子寿命提高到约为1秒，并对玻色分子气体进行蒸发冷却，将相空间密度提高20倍，温度达到了36（5）nK，将系统推至量子简并边缘[45]。2023年王大军小组同样利用微波屏蔽技术将$^{23}Na^{87}Rb$分子寿命从毫秒量级提高到秒量级，显著抑制了两体损耗[46]。虽然通过微波屏蔽技术降低了两体损耗，但是由长程吸引形成的场关联束缚态引发的三体损耗仍然会限制蒸发冷却的效率，难以形成分子间BEC。2024年Will小组使用双微波屏蔽增强技术，通过$\sigma^{+}+\pi$双微波场协同作用，将分子诱导出了旋转偶极矩和振荡偶极矩，同时抑制了两体损耗和三体损耗，保证分子数的同时后经蒸发形成分子BEC[47]。至此，长寿命、高密度的玻色型和费米型超冷极性分子样品已制备，为实现超冷分子的多种潜能打下了坚实的基础。

最近对于超冷分子的相干控制已经成为领域里的研究重点。实验上人们将第一转动态作为中间态，实现了两个基态超精细能级间的秒量级相干[48]，这使得分子气体的高分辨光谱学成为了可能。进一步Cornish小组基于$^{87}Rb^{133}Cs$超冷玻色极性分子，通过调谐光阱频率（对应波长为“魔术波长”），使得两个目标旋转态的极化率相同，从而抑制了单个分子退相干，通过测量Ramsey演化时间可达到秒量级，在此情况下退相干源于分子间的偶极相互作用[49]；在此基础上，他们利用魔术波长下的光镊操控分子，并利用微波场和分子间偶极自旋交换相互作用实现分子间纠缠，纠缠保真度达到了0.976，纠缠寿命达到了秒量级[50]；最近他们将光镊偏振方向与磁场定义的量子化轴平行，这使得原本分散的魔术波长在频率轴上靠近，甚至重叠，导致不需要为每一对能级准备不同的激光，实现了基态、第一转动态和第二转动态，编码在三个转动能态上的秒量级的相干动力学研究，并预测可以扩展至十个转动态间的秒量级相干性[51]。

此外，超冷分子领域又一个极具挑战性的前沿课题是将研究对象从双原子体系拓展至更为复杂的多原子体系。中科大赵博小组利用射频脉冲驱动$^{23}Na^{40}K$分子和^{40}K原子间Feshbach共振附近的自由束缚跃迁，合成了$^{23}Na^{40}K+^{40}K$分子[52]；随后利用射频解离方式探测到了温度约为100 nK下的4000个三原子分子，相空间密度达到了0.05[53]。Bloch小组在2023年利用微波场耦合分子间长程相互作用，通过电缔合的方式将NaK费米气体在温度为134 nK下制备出1.1×10^3个四原子分子（NaK）$_2$，相空间密度达到0.040，寿命约为8 ms[54]。我们小组在四原子分子方向同样有所建树[55]，我们首先对基态$^{23}Na^{40}K$分子施加微波缀饰场改变分子间偶极相互作用，使分子系统在入射通道中产生出弱束缚的四聚体态（NaK）$_2$，随后利用第二个微波场驱动其能级跃迁，对其超精细光谱进行了表征，这种双微波方式相较于电缔合法不需要高功率的情况下即可高效运行，其次微波缔合产生四原子分子对微波缀饰场的偏振态并不敏感，但是电缔合对微波场的偏振有着极高的要求，所以我们为四聚体甚至可能为更高阶多原子分子的合成提供了更加可控的实验技术。

综上，超冷分子已经伴随着各种技术的成熟应用已经能够实现量子简并。研究重点也已经从早期的制备发展到分子量子态操控以及多原子分子缔合等方向。但是如何进一步提高多原子分子的制备效率、延长分子相干寿命、实现更精确的外场调控，仍然是当前领域内面临的核心挑战。

因此深刻了解分子转动态的能级结构，并研究其相干动力学过程，对于理解分子间相互作用以及探索多量子体系具有重要意义。双原子分子转动态中包含大量的超精细态$\left|N,m_{\mathrm{N}},I_{\mathrm{Na}},m_{I_{\mathrm{Na}}},I_{\mathrm{K}},m_{I_{\mathrm{K}}}\right\rangle$，是分子转动和原子核自旋间的多种相互作用，这些相互作用可以通过有效的哈密顿量进行描述[56, 57]。复杂的能态结构对超冷分子的研究产生了很大影响，比如基态分子制备中，密集能态导致的干涉现象[58]。因此精确地标定这些超精细态，有助于实现实验上超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子量子态的精确操控。

1.2 本文主要工作

本论文开展了超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子（N=0）和第一转动激发态（N=1）的超精细能级结构分裂以及他们之间的跃迁理论模拟，并通实验手段系统地完成了第一转动激发态全谱的扫描。下文将简略介绍各章节的具体研究内容：

第一章，绪论。本章主要介绍了超冷极性双原子分子的发展史以及其最近的研究进展。

第二章，$^{23}Na^{40}K$ 基态分子的超精细能级理论。本章详细介绍并求解了分子的哈密顿量，计算出基态到第一转动激发态之间的跃迁偶极矩，描绘了 0−100 G 磁场范围内的塞曼分裂以及跃迁频谱演化。

第三章，超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的制备及其转动激发谱测量。本章首先介绍了实验上利用 Feshbach 共振技术和 STIRAP 技术合成 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子，然后利用微波扫描精确测量了第一转动激发态各个峰位置，选择了在某几个峰位置处进行拉比振荡测量，测量结果与理论进行对照，并对实验误差进行解释。

第四章，总结与展望

2 超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的超精细能级理论

本章介绍了超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的超精细能级理论。首先对分子五项哈密顿量进行详细描述，包括分子转动能项、核电四极矩相互作用项、核自旋-转动相互作用项、核自旋-自旋相互作用项以及塞曼相互作用；其次分析了微波场驱动下的分子转动跃迁理论及选择定则，阐述了外磁场作用下塞曼能级的谱线演化、分裂结构与跃迁特性，对后续实验测量提供了理论依据。

2.1 分子哈密顿量描述

在这一小节中，将着手于超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子哈密顿量，系统地介绍其超精细能级结构。在超冷分子研究中，通常聚焦于分子基态以及低转动态范围的体系，在这种低能体系下，分子转动量子数仅取 $N=0$ 与 $N=1$，所以我们可以通过引入哈密顿量的方法，并且对分子内部高能自由度进行合理截断，从而在保证物理描述准确性的同时简化理论处理。基于此，我们应用了适用于 $^{23}Na^{40}K$ 分子基态的分子哈密顿量模型，重点关注对超精细结构的形以及对外场响应有着重要作用的相互作用项。超精细相互作用主要来源于核自旋与分子内部磁场之间的耦合，对其精确描述可以使我们对分子能级分裂、跃迁选择定则以及外场调控行为有深刻理解[59, 60]。

在外部磁场不为零时，双原子分子的超精细能级包含丰富的超精细结构，分子的总的哈密顿量可以表示为：

$$H_{\mathrm{T}} = H_{\mathrm{rot}} + H_{\mathrm{spin\text{-}rot}} + H_{\mathrm{spin\text{-}spin}} + H_{\mathrm{quad}} + H_{\mathrm{Zeeman}} \quad \text{.....（2.1）}$$

通过对上述五项相互作用进行系统分析，我们可以深入理解分子的超精细能级结构。

2.1.1 分子转动能项

对于处于电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的 $^{23}Na^{40}K$ 分子，其电子轨道角动量为零，分子的角动量主要来源于核间转动。因此哑铃状分子的转动能量构成了分子哈密顿量中的基础部分，其它超精细相互作用项均建立在转动能级结构之上，如图 2-1 所示。在忽略高阶修正并采用刚性转子近似的条件下，分子的转动哈密顿量可表示为:

$$H_{\mathrm{rot}} = B_{\mathrm{N}} \boldsymbol{N}^2 \quad \text{.....（2.2）}$$

其中 $\boldsymbol{N}$ 为分子转动角动量算符，B_{N} 表示分子在振动能级下的转动常数。对于本文所

研究的振动基态，转动常数取 $B_0 \approx 2.82\text{GHz}$，该参数由分子的有效转动惯量和核间距共同决定。

本文研究的体系仅涉及低转动态范围，离心畸变等高阶修正项对能级结构的影响可以忽略。对于转动基态，仅作为整个能级体系的能量参考基准；而在第一转动激发态中，转动角动量的三重简并为超精细相互作用提供了作用空间，使得后续各类角动量耦合项能够在该转动态内产生特殊的能级分裂结构。

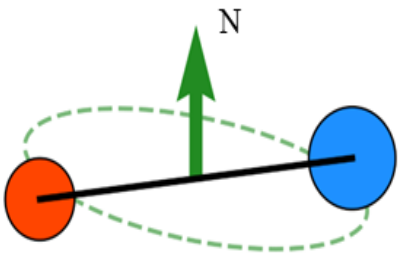


图 2-1 空间中分子转动示意图

Figure 2-1 Diagram of molecular rotation in space

2.1.2 核电四极矩相互作用项

对于 $^{23}Na^{40}K$ 分子，由于钠与钾原子核的核自旋均满足 $I \geq 1$，二者均具有非零的核电四极矩。核电四极矩与分子内部电子云在原子核位置处产生的电场梯度相互作用，从而引入核电四极超精细相互作用，如图 2-2 所示，其有效哈密顿量可表示为：

$$H_{\text{quad}} = e\boldsymbol{Q}_{\text{Na}} \cdot \boldsymbol{q}_{\text{Na}} + e\boldsymbol{Q}_{\text{K}} \cdot \boldsymbol{q}_{\text{K}} \quad \text{.....（2.3）}$$

其中，$\boldsymbol{q}_{\text{Na}}$ 与 $\boldsymbol{q}_{\text{K}}$ 分别表示钠核和钾核处的电场梯度算符，$e\boldsymbol{Q}_{\text{Na}}$ 与 $e\boldsymbol{Q}_{\text{K}}$ 为相应原子的核电四极矩算符。

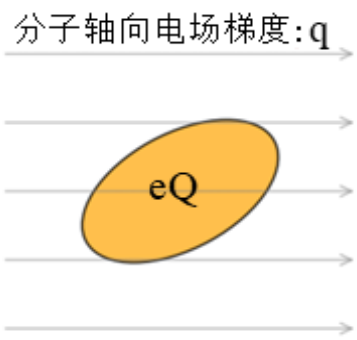


图 2-2 空间中核电四极矩相互作用示意图

Figure 2-2 Schematic diagram of nuclear quadrupole interaction in space

分子在转动基态时，在三维空间中的取向具有不确定性，分子的转动波函数在角向上分布呈现出各向同性，所以在分子位置处的电场梯度在角向平均后会相互抵消。相比之下，分子在第一转动激发态时，分子具有明确的空间取向，体系的转动波函数在角向上具有各向异性，使得分子位置处的电场梯度不再完全抵消。此时该相互作用在保持总磁量子数投影 M_{tot} 守恒的前提下，耦合不同的转动与核自旋投影，成为导致转动激发态超精细能级显著分裂的主导物理机制[61]。

2.1.3 弱超精细相互作用

除核电四极矩相互作用外，$^{23}Na^{40}K$ 分子中还存在能量尺度较小的超精细相互作用项，它们在整体能级结构中通常表现为次级修正，但在高精度谱学研究中仍不可忽略。本节将核自旋-转动相互作用与核自旋-自旋相互作用统称为弱超精细相互作用项，并在同一节中进行讨论。

2.1.3.1 核自旋-转动相互作用

核自旋-转动相互作用来源于分子整体转动过程中电子或电荷的运动在原子核处产生的磁场（$\boldsymbol{B}_{rot}$）与原子核自旋（$\boldsymbol{I}$）之间的耦合，如图 2-3 所示。其哈密顿量可写为：

$$H_{\text{spin-rot}} = c_1\, \boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}} + c_2\, \boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{I}_{\mathrm{K}} \quad \text{.....（2.4）}$$

$\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}, \boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}$ 分别为钠、钾原子的自旋角动量算符，C_{i} 为两种原子的核自旋-转动耦合常数。

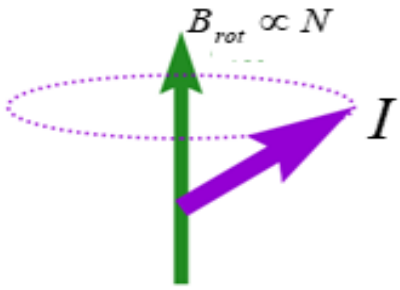


图 2-3 空间中核自旋-转动相互作用示意图

Figure 2-3 Schematic of nuclear spin-rotation interaction in space

该相互作用与分子的转动状态密切相关,在转动基态中，由于分子转动角动量为零，核自旋-转动相互作用不引起能级分裂；而在转动激发态中，核自旋-转动相互作用项可对超精细能级结构产生微小修正。尽管其对应的能量尺度通常显著小于核电四极相互作用，但在高精度分子谱学研究中为保证理论计算结果与实验测量之间一

致，仍需将其纳入有效分子哈密顿量中。

2.1.3.2 核自旋-自旋相互作用项

核自旋–自旋相互作用描述了钠核与钾核之间的自旋耦合，其哈密顿量可以写为：

$$H_{spin-spin} = c_4 \boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}} \cdot \boldsymbol{I}_{\mathrm{K}} - c_3 \sqrt{6}\, \boldsymbol{T}^2(C) \cdot \boldsymbol{T}^2(\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}, \boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}) \quad \text{.....（2.5）}$$

$\boldsymbol{T}^2(C)$ 和 $\boldsymbol{T}^2(\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}, \boldsymbol{I}_{\mathrm{K}})$ 分别表示描述分子空间角向分布以及核自旋乘积的二阶不可约张量算符。从物理机制来看，核自旋-自旋作用项可分为直接和间接两部分：直接相互作用来源于两原子核磁矩之间的偶极–偶极耦合，其强度取决于两核之间的相对距离和空间取向；而间接相互作用则是通过分子内部电子云介导形成的核磁矩耦合，与空间取向无关，属于张量耦合项，如图 2-4 所示。

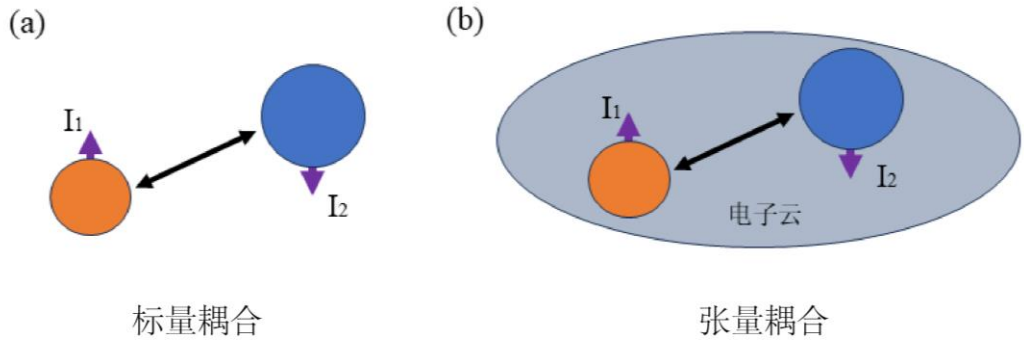


图 2-4 空间中核自旋—自旋相互作用示意图

Figure 2-4 Schematic diagram of nuclear spin–nuclear spin interaction in space

在转动基态中，由于核电四极相互作用不再起作用，核自旋–自旋相互作用中 $c_4 \boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}} \cdot \boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}$（标量项）成为决定分子超精细能级分裂的主要机制。该相互作用对应的能量尺度尽管非常小，但其对基态分子量子态的精细结构具有决定性影响，在分子量子态制备、量子信息处理以及精密测量等相关研究中具有重要意义。具体分裂情况在 2.6 节进行验证。

2.1.4 塞曼相互作用

在外部磁场不为零时，分子的角动量将与外部磁场间发生耦合，导致塞曼相互作用的引入。最重要的是这种分子角动量与磁场间的耦合是实验中能够实现能级调控与量子态选择的重要物理机制。对于处于电子基态 $X^1\Sigma^+$ 的 $^{23}Na^{40}K$，塞曼相互作用主要来源于分子转动角动量和两个原子核磁矩与外加磁场之间的耦合，所以塞曼相互作用的哈密顿量可写为：

$$H_{\text{Zeeman}} = -\mu_N g_{\text{rot}} \boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{B} - \mu_N g_{\text{Na}} \boldsymbol{I}_{\text{Na}}\cdot\boldsymbol{B} - \mu_N g_{\text{K}} \boldsymbol{I}_{\text{K}}\cdot\boldsymbol{B} \quad \text{.....（2.6）}$$

其中 g_{rot}、g_{Na} 和 g_{K} 分别表示分子转动以及钠、钾原子核的朗德因子，μ_N 为核磁子，$\boldsymbol{B}$ 为外加磁场。

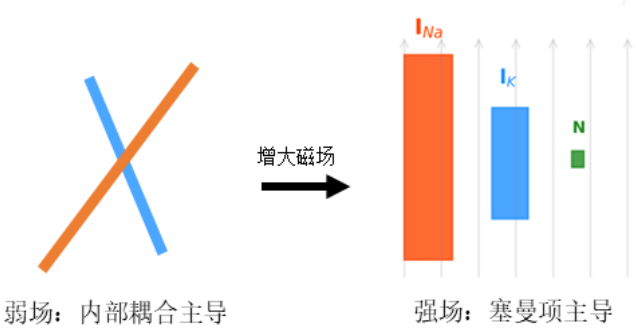


图 2-5 空间中塞曼相互作用示意图

Figure 2-5 Schematic diagram of Zeeman interaction in space

塞曼相互作用中，主要包含两大项，分别为分子转动塞曼相互作用以及两个核塞曼项相互作用。分子转动塞曼相互作用描述的是分子整体转动角动量与外磁场间的耦合，而核塞曼相互作用描述的是原子核磁矩与外磁场间的耦合关系。

表 2-1 计算分子哈密顿量中所用到的常数

Table 2-1 Constants Used in Calculating Molecular Hamiltonian

符号	物理含义	数值	单位	符号	物理含义	数值	单位
B_{rot}	转动常数	2.821735[63]	GHz	$(eQq)_{\text{K}}$	钾核电四极耦合常数	0.899[63]	MHz
C_1	钠原子核自旋—转动相互作用常数	117.4[64]	Hz	d_0	分子固有电偶极矩	2.72[65]	Debye
C_2	钾原子核自旋—转动相互作用常数	-97[64]	Hz	g_{rot}	分子转动朗德因子	0.0253[66]	
C_3	张量核自旋—自旋相互作用常数	-48.4[64]	Hz	g_{Na}	钠核朗德因子	1.477[67]	
C_4	标量核自旋—自旋相互作用常数	-409[63]	Hz	g_{K}	钾核朗德因子	0.324[67]	
$(eQq)_{Na}$	钠核电四极耦合常数	-0.187[63]	MHz				

在外磁场很弱时，对于分子超精细结构来说塞曼相可视为微扰相互作用，两个核

自旋交叉捆绑，形成复杂的耦合整体；若将外部磁场逐渐增大，塞曼相对于分子超精细结构的影响不断增强，并且逐渐与核电四极相互作用相互竞争，导致分子体系进入塞曼区[56, 62]，最终内部耦合逐渐被完全撕裂，此时核自旋与分子转动角动量各自独立地与外磁场耦合，如图 2-5 所示。

塞曼相互作用的理论为实验中实现对 $^{23}Na^{40}K$ 分子内部量子态的精确调控提供了重要基础，将理论模型与实验观测之间进行了连接。相关的塞曼分裂图及转动能级跃迁特性将在后续小节中进行详细展示。表 2-1 总结了上述提到的计算哈密顿量中所需要的常数。

2.2 分子哈密顿量求解

在上一节中，我们对 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的超精细能级结构对应的哈密顿量进行了详细的描述。我们通过在一个有限维度的希尔伯特空间中对哈密顿矩阵进行对角化来解决哈密顿量矩阵本征值问题。首先来定义一套完备的正交基组。

2.2.1 构建非耦合基组

考虑到基态 $^{23}Na^{40}K$ 分子处于 $X^1\Sigma^+$ 态，电子总自旋为零，其完整的分子内部状态原则上可由如下六个量子数描述：

$$|\varphi\rangle = |N, m_N\rangle \otimes |I_{Na}, m_{Na}\rangle \otimes |I_K, m_K\rangle = |N, m_N, I_{Na}, m_{Na}, I_K, m_K\rangle \quad \text{.....（2.7）}$$

其中 N 为分子转动量子数，（$I_{Na} = 3/2$）与（$I_K = 4$）分别为钠核与钾核的核自旋，核自旋大小由核种唯一确定，在随后的计算过程保持不变。所以在后续理论计算时仅标记四个动态量子数：

$$|N, m_N, m_{I_{Na}}, m_{I_K}\rangle \quad \text{.....（2.8）}$$

称该基组为实验室坐标系下的非耦合角动量基组。

在研究超冷分子超精细结构中，角动量基组的选取通常有两种常见方案，其一是将分子转动角动量与各核自旋逐级耦合，构建以总角动量 $\boldsymbol{F}$ 为标记的耦合基组，再进行计算[68]；另一种则为本文选取的非耦合基矢，主要基于以下几方面原因：

1. 外加磁场为分子体系提供了明确的量化轴，能使得各个角动量在磁场方向上的投影量子数有直接的物理意义。
2. 塞曼相互作用在非耦合基组下的矩阵通常是对角或近似对角的形式，而在耦合基矢组中，计算塞曼相互作用通常需要多步角动量耦合，从而使用大量

Clebsch-Gordan 系数来构建基态，增加计算复杂性。

3. 在零磁场下总角动量 $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{N}+\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}+\boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}$ 是一个好的量子数，但在体系中施加外磁场后，塞曼相互作用会与其他相互作用产生竞争，导致总角动量不再守恒。而非耦合基组能在磁场下直观地反映出各个角动量投影在磁场下的演化过程。

综上考量本文选取了非耦合基矢。

2.2.2 希尔伯特空间维度分析

m_{N} 代表分子转动角动量在 Z 轴方向上的投影，其取值范围为 $m_{\mathrm{N}}\in\{-N,-N+1...N-1,N\}$,所以 $N=1$时，$m_N=0,\pm1$；$m_{I_{\mathrm{Na}}}$、$m_{I_{\mathrm{K}}}$ 分别表示原子核自旋角动量在 Z 轴方向投影，其取值范围分别是：$m_{I_{\mathrm{Na}}}\in\{-3/2,-1/2,1/2,3/2\}$、$m_{I_{\mathrm{K}}}\in\{-4,-3,-2,-1,0,1,2,3,4\}$。

其总维度 $D(N)$ 是各个子空间维度的乘积：

$$D(N)=(2N+1)\times(2I_{\mathrm{Na}}+1)\times(2I_{\mathrm{K}}+1)\quad\text{.....(2.9)}$$

对于实验中涉及到分子的两个重要能级 $(N=0,1)$，维度计算如下：

当 $N=0$时，分子体系处于绝对基态，此时体系维度 $2N+1=1$，空间投影只有一种情况 $m_{\mathrm{N}}=0$，此时：

$$D(0)=1\times4\times9=36$$

代表绝对基态是由 36 个超精细子能态构成，在零场情况且忽略极其微弱的核自旋-自旋相互作用下，这些能态几乎完全简并。

当 $N=1$时，意味着分子被激发到第一转动激发态，此时磁量子数 $m_N=0,\pm1$，

$$D(1)=3\times4\times9=108$$

与转动基态的 36 维空间相比明显扩大，不仅反映了分子转动空间多样性，同时体现出不同超精细态间耦合有着丰富的通道。因此在仅考虑 $N=0,1$ 的情况下，体系的总希尔伯特空间维数为：

$$D_{total}=D(0)+D(1)=144$$

后续所有数值计算均在该有限维空间（144×144）中进行。

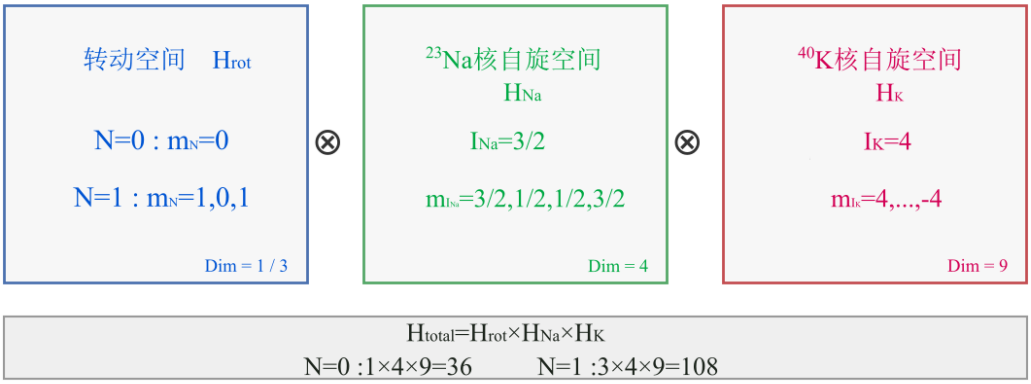


图 2-6 $^{23}Na^{40}K$ 分子内部能级空间张量积的构成

Figure 2-6 Composition of the internal energy level space tensor product of $^{23}Na^{40}K$ molecules

图 2-6 展示了分子总希尔伯特空间由转动自由度与两个核自旋自由度的构成，不同转动态下超精细能级的个数直接由各子空间的维数决定。分子的哈密顿量在我们选择的非耦合角动量基组中表示为矩阵形式，从而求解哈密顿量转化为求解有限厄米矩阵的本征值问题。

2.2.3 总磁量子数 M_{tot} 的守恒性

在分析分子超精细能级结构时，该体系在在沿着外场旋转对称起着及其重要的作用。总磁量子数 $M_{\mathrm{tot}} = m_{\mathrm{N}} + m_{I_{\mathrm{Na}}} + m_{I_{\mathrm{K}}}$ 在外场的侵扰下是一个守恒量[61, 69]。从计算来看，由于 M_{tot} 为守恒量，哈密顿矩阵可以按照不同 M_{tot} 子空间进行分块处理，不同子空间之间不存在耦合，这使得数值求解过程更加顺利。当引入微波场驱动分子的转动跃迁时，总磁量子数 M_{tot} 的变化会受到限制。微波的偏振态决定了允许发生的跃迁类型：π 偏振对应 $M_{\mathrm{tot}} = 0$，而 σ^{+} 偏振对应 $M_{\mathrm{tot}} = +1$，σ^{-} 偏振对应 $M_{\mathrm{tot}} = -1$。通过改变微波场的偏振方向，便可以有选择地耦合特定的能级通道，我们通过这一点在实验中用来控制或识别不同的谱线[38, 63]，具体在 2.4.1 小节进行详细介绍。

另外我们在计算不同转动态之间的能级跃迁偶极矩时，只有满足相应角动量选择定则的波函数分量才会产生不为零的贡献，其余分量会自动消失。因此不同跃迁通道之间是否可以进行跃迁同样来源于这些选择规则。具体在 2.4.2 小节进行详细介绍。

2.2.4 各个相互作用项的矩阵元

分子转动能项是哈密顿量中最基本组成部分，其矩阵元可以写为：

$$\left\langle \varphi' \left| H_{\mathrm{rot}} \right| \varphi \right\rangle = B_0 N(N+1)\delta_{\varphi'\varphi} \quad \text{.....（2.10）}$$

$\delta_{\varphi'\varphi}$ 表示只有当体系的量子数在初末态保持一致，该相互作用才不为零。由上述结果可以看出，转动能项在非耦合角动量表象中对所有量子数均为对角形式，不会引起不同转动态或不同核自旋态之间的耦合。该项仅为不同转动量子数 N 的能级提供整体能量平移，并构成后续超精细相互作用的能级参考结构。分子超精细能级的复杂结构完全来源于转动能项之上的附加相互作用，而非转动本身的非对角耦合效应，这一性质也使得转动能项在数值实现中可以直接写入哈密顿矩阵的对角元素，从而显著简化矩阵构造过程。

核自旋-转动相互作用，该项描述的是分子转动角动量 N 和两个原子核自旋 I_1、I_2 之间的耦合，在非耦合角动量基组中，利用升降阶算符可将点积写为：$N\cdot I=N_{\mathrm{Z}}I_{\mathrm{Z}}+\frac{1}{2}\left(N_{+}I_{-}+N_{-}I_{+}\right)$，因此：

$$H_{\text{spin-rot}}=c_1\left[m_{\mathrm{N}}m_{I_{\mathrm{Na}}}+\frac{1}{2}\left(N_{+}I_{\mathrm{Na}-}+N_{-}I_{\mathrm{Na}+}\right)\right]+c_2\left[m_{\mathrm{N}}m_{I_{\mathrm{K}}}+\frac{1}{2}\left(N_{+}I_{\mathrm{K}-}+N_{-}I_{\mathrm{K}+}\right)\right]\ldots\text{（2.11）}$$

其矩阵元拆解为以钠钾两部分之和，下面为 ^{23}Na 核的贡献项：

$$\begin{aligned}&\left\langle\varphi'\left|c_4\,\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}\cdot\boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}\right|\varphi\right\rangle=\delta_{\mathrm{N,N'}}\delta_{m_{\mathrm{N}},m_{\mathrm{N}}'}c_4\Bigg[m_{I_{\mathrm{Na}}}m_{I_{\mathrm{K}}}\delta_{m_{I_{\mathrm{Na}}},m_{I_{\mathrm{Na}}'}}\delta_{m_{I_{\mathrm{K}}},m_{I_{\mathrm{K}}'}}\\&+\frac{1}{2}\sqrt{N\left(N+1\right)-m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{N}}+1\right)}\sqrt{I_{\mathrm{Na}}\left(I_{\mathrm{Na}}+1\right)-m_{I_{\mathrm{Na}}}\left(m_{I_{\mathrm{Na}}}-1\right)}\delta_{m_{\mathrm{N}}',m_{\mathrm{N}}+1}\delta_{m_{I_{\mathrm{Na}}'},m_{I_{\mathrm{Na}}}-1}\\&+\frac{1}{2}\sqrt{N\left(N+1\right)-m_{\mathrm{N}}\left(m_{\mathrm{N}}+1\right)}\sqrt{I_{\mathrm{Na}}\left(I_{\mathrm{Na}}+1\right)-m_{I_{\mathrm{Na}}}\left(m_{I_{\mathrm{Na}}}-1\right)}\delta_{m_{\mathrm{N}}',m_{\mathrm{N}}-1}\delta_{m_{I_{\mathrm{Na}}'},m_{I_{\mathrm{Na}}}+1}\Bigg]\text{.....（2.12）}\end{aligned}$$

钾核的贡献项与钠核形式上完全相同。

核自旋-自旋相互作用项包含标量和张量两部分：

$$H_{\text{spin-spin}}=H_{\text{sc}}+H_{\text{ten}}\text{.....（2.13）}$$

标量部分描述两核间的间接耦合：$H_{\text{sc}}=c_4\,\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}\cdot\boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}$。其矩阵元为：

$$\begin{aligned}&\left\langle N',m_{\mathrm{N}}',m_{I_{\mathrm{Na}}}',m_{I_{\mathrm{k}}}'\left|C_4\,\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}}\cdot\boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}\right|N,m_{\mathrm{N}},m_{I_{\mathrm{Na}}},m_{I_{\mathrm{k}}}\right\rangle=\delta_{\mathrm{N,N'}}\delta_{m_{\mathrm{N}},m_{\mathrm{N}}'}c_4\Bigg[m_{I_{\mathrm{Na}}}m_{I_{\mathrm{K}}}\delta_{m_{I_{\mathrm{Na}}},m_{I_{\mathrm{Na}}'}}\delta_{m_{I_{\mathrm{K}}},m_{I_{\mathrm{K}}'}}\\&+\frac{1}{2}\sqrt{I_{\mathrm{Na}}\left(I_{\mathrm{Na}}+1\right)-m_{I_{\mathrm{Na}}}\left(m_{I_{\mathrm{Na}}}+1\right)}\sqrt{I_{\mathrm{K}}\left(I_{\mathrm{K}}+1\right)-m_{I_{\mathrm{K}}}\left(m_{I_{\mathrm{K}}}-1\right)}\delta_{m_{I_{\mathrm{Na}}}',m_{I_{\mathrm{Na}}}+1}\delta_{m_{I_{\mathrm{K}}}',m_{I_K}-1}\\&+\frac{1}{2}\sqrt{I_{\mathrm{Na}}\left(I_{\mathrm{Na}}+1\right)-m_{I_{\mathrm{Na}}}\left(m_{I_{\mathrm{Na}}}+1\right)}\sqrt{I_{\mathrm{K}}\left(I_{\mathrm{K}}+1\right)-m_{I_{\mathrm{K}}}\left(m_{I_{\mathrm{K}}}-1\right)}\delta_{m_{I_{\mathrm{Na}}}',m_{I_{\mathrm{Na}}}-1}\delta_{m_{I_{\mathrm{K}}}',m_{I_{\mathrm{K}}}+1}\Bigg]\text{.（2.14）}\end{aligned}$$

张量部分描述的是核自旋-自旋相互作用：

$$H_{\text{ten}}=-c_3\sqrt{6}\,\boldsymbol{T}^2\left(C\right)\cdot\boldsymbol{T}^2\left(\boldsymbol{I}_{\mathrm{Na}},\boldsymbol{I}_{\mathrm{K}}\right)\text{.....（2.15）}$$

非耦合基矢矩阵元为：

$$\left\langle \varphi' \left| H_{\text{ten}} \right| \varphi \right\rangle = -c_3\sqrt{6}\sum_{\text{i=Na,K}} \left\langle N', m'_{\text{N}} \left| \boldsymbol{T}^2(C) \right| N, m_{\text{N}} \right\rangle$$
$$\times \left\langle I_{\text{i}}, m'_{I_{\text{i}}} \left| \boldsymbol{T}^2(\boldsymbol{I}_{\text{Na}}, \boldsymbol{I}_{\text{K}}) \right| I_{\text{i}}, m_{I_{\text{i}}} \right\rangle \delta_{\varphi'\varphi} \quad \text{.....（2.16）}$$

根据 Wigner–Eckart 定理，转动部分和核自旋部分可以进一步化简为：

$$\left\langle N', m'_N \left| \boldsymbol{T}_q^2(C) \right| N, m_N \right\rangle = (-1)^{N'-\text{m}'_N} \begin{pmatrix} N' & 2 & N \\ -\text{m}'_N & \text{q} & m_N \end{pmatrix} \left\langle N' \left\| T_q^2 \right\| N \right\rangle \text{....} \quad (2.17)$$

$$\left\langle I_i, m'_{I_i} \left| \boldsymbol{T}_{-q}^2(\boldsymbol{I}_{\text{Na}}, \boldsymbol{I}_K) \right| I_i, m_{I_i} \right\rangle = (-1)^{I-\text{m}'_I} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -\text{m}'_I & \text{-q} & m_I \end{pmatrix} \left\langle I \left\| T_{-q}^2 \right\| I \right\rangle \text{ ...} \quad (2.18)$$

带入（2.16）式可得出最终矩阵元。其强度取决于两个核自旋的相对取向，空间部分 $T_{\text{q}}^2(C) = C_{\text{q}}^2(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{\text{q}}^2(\theta,\phi)$。当分子处于基态时:

$$\left\langle 0,0 \left| C_{\text{q}}^2 \right| 0,0 \right\rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int Y_0^0(\theta,\phi) Y_{\text{q}}^2(\theta,\phi) Y_0^0(\theta,\phi) \text{d}\Omega = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{1}{4\pi} \int Y_{\text{q}}^2(\theta,\phi) \text{d}\Omega = 0 \text{ .....（2.19）}$$

表明分子处在基态时，分子轴在所有方向上均匀分布，分子轴的指向在所有方向的概率相等，相互作用只剩标量项的贡献。当分子处于第一转动态时:

$$\left\langle 1, m_{\text{N}} \left| C_{\text{q}}^2 \right| 1, m_{\text{N}} \right\rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int Y_{m_{\text{N}}}^1(\theta,\phi) Y_{\text{q}}^2(\theta,\phi) Y_{m_{\text{N}}}^1(\theta,\phi) \text{d}\Omega \neq 0 \text{ .....（2.20）}$$

表明分子轴空间分布的各向异性，核自旋-自旋相互作用包含了标量项和张量项的贡献。

核电四极矩相互作用具有明显的各向异性，在超精细结构起着关键作用，采用球张量表示为：

$$H_{\text{quad}} = -\text{e}\sum_{\text{i=Na,K}} \boldsymbol{T}^2(\text{Q}_{\text{i}}) \cdot \boldsymbol{T}^2(\nabla \text{E}_i) \text{ .....（2.21）}$$

相互作用强度由耦合常数 $(eQq)_i$ 决定。$\boldsymbol{T}^2(Q_{\text{i}})$ 和 $\boldsymbol{T}^2(\nabla E_{\text{i}})$ 分别代表原子核固有核电四极矩张量以及在核位置处电场梯度张量。核电四极矩相互作用的矩阵元可写为：

$$\left\langle \varphi' \left| H_{\text{quad}} \right| \varphi \right\rangle = -e\sum_{i=Na,K} \left\langle N', m'_{\text{N}} \left| \boldsymbol{T}^2(\nabla E_{\text{i}}) \right| N, m_{\text{N}} \right\rangle$$
$$\times \left\langle I_{\text{i}}, m'_{I_{\text{i}}} \left| \boldsymbol{T}^2(Q_{\text{i}}) \right| I_{\text{i}}, m_{I_{\text{i}}} \right\rangle \delta_{\varphi'\varphi} \quad \text{.....（2.22）}$$

与前面分析类似，分子处于基态时，空间波函数各向同性，核电四极矩相互作用的一阶贡献为零。分子处于第一转动激发态时，空间波函数的各向异性导致张量项的贡献不为零。

塞曼相互作用是对分子内部量子态的精确调控的重要手段，是文中唯一考虑的外场影响的相互作用。塞曼相互作用可写作为：

$$H_{\text{Zeeman}} = -g_{\text{r}}\mu_{\text{N}}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{N} - \sum_{\text{i=Na,K}} g_{\text{i}}\mu_{\text{N}}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{I}_{\text{i}} \quad \text{.....（2.23）}$$

实验中磁场为 Z 轴方向，所以其矩阵元可以写为：

$$\left\langle \varphi' \left| \left(-g_{\text{r}}\mu_{\text{N}}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{N}\right) \right| \varphi \right\rangle = -g_{\text{r}}\mu_{\text{N}}B_{\text{Z}}m_{\text{N}}\delta_{\varphi'\varphi} \quad \text{.....（2.24）}$$

类似地，核自旋塞曼项仅作用于对应原子核的自旋自由度，以钠核为例的矩阵元可写为：

$$\left\langle \varphi' \left| \left(-g_{\text{Na}}\mu_{\text{N}}\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{I}_{\text{Na}}\right) \right| \varphi \right\rangle = -g_{\text{Na}}\mu_{\text{N}}B_{\text{Z}}m_{I_{\text{Na}}}\delta_{\varphi'\varphi} \quad \text{.....（2.25）}$$

钾原子核自旋项的矩阵元形式与钠核完全相同。塞曼相互作用只会使得体系的超精细能级结构随磁场强度发生线性移动，这是因为塞曼相互作用在所有量子数上均为对角形式，不会直接引起不同基态之间的耦合。

2.3 能级连续性处理与量子态标记

在构造出哈密顿量算符各个相互作用矩阵后，求解分子超精细结构意味着需要在希尔伯特空间中将各个相互作用矩阵进行对角化求解。对于给定的磁场 B 下，各个哈密顿量矩阵的本征值及其对应的本征态就可以唯一地确定体系定态性质。但是值得我们注意的是，连续改变外部磁场强度时，分子能级谱线会随着磁场变化出现能级交叉回避现象。由于存在超精细相互作用，本征态是由多个非耦合基矢混合而成。此时若仅仅按照本征值大小进行能级排序，会出现对能级追踪丢失的情况，也不利于对能级进行量子数标记。为此我们在本节介绍到能级连续性判定和识别本征态量子数的方法。

2.3.1 能级交叉回避与绝热排序

在外磁场变化的情况下，分子超精细能级会随着磁场强度变化而发生相应的变化。当不同量子态在能量上接近时，若它们之间存在非零的超精细耦合矩阵元，就会发生能级交叉回避现象[70]，此时与能量对应的本征态在该区域内就会发生混合，是分子超精细结构中基本特征。在回避交叉区域，本征态的物理成分发生了变化，开始在能量低处的本征态排到了上面。如果在数值计算中只是一味地按照能量大小对物理态进行排序，则在交叉回避区域附近会出现能级编号错误，从而导致同一物理态在

磁场扫描过程中被错误地标记为不同本征值分支，使得能级随磁场呈现出锯齿结构。这说明了仅依赖能量排序无法准确地追踪单一物理态的连续演化，如图 2-7 所示。

为解决上述问题，计算过程采用基于本征态重叠积分的绝热排序算法[57, 71]。其基本思想是利用本征态波函数本身所包含的信息，在相邻磁场 B 与 $B+\Delta B$ 处比较不同本征态之间的相似程度，从而识别同一物理态在参数空间中的延续。定义相邻磁场点处本征态之间的重叠积分为：

$$O_{ij}=\left\langle \varphi_i(B)\,|\,\varphi_j(B+\Delta B)\right\rangle \quad \text{.....（2.26）}$$

其中 $\varphi_i(B)$ 表示磁场强度为 B 时哈密顿量的第 i 个本征态。对于给定的态 $\varphi_i(B)$，在 $B+\Delta B$ 处遍历所有本征态 $\varphi_j(B+\Delta B)$，选取与其重叠幅度 O_{ij} 最大的本征态，并将二者视为在相邻磁场步长下同一个物理能级对应的状态。

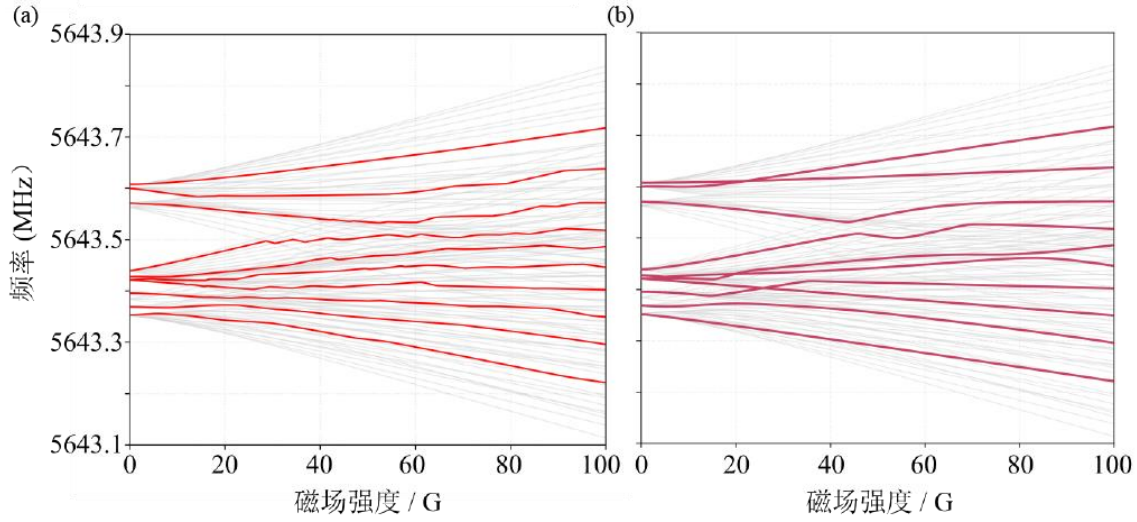


图 2-7 不同排序法的 $^{23}Na^{40}K$ 分子能级随磁场演化的对比图。（a）能量排序，（b）绝热排序

Figure 2-7 Comparison of $^{23}Na^{40}K$ molecular energy levels under different sorting methods as they evolve with the magnetic field. （a） Energy sorting, （b） Adiabatic sorting

随着磁场变化而引起的能级锯齿结构，并不是代表量子态本身的不连续性，而只是能级错误排序导致的结果。绝热排序的关键在于在磁场变化过程中，要保持对同一量子态身份的持续追踪。在整个磁场扫描区间内不断重复这一过程，尤其在能级交叉回避区域，我们能够稳定地追踪到各个量子态并对其进行编号，确保能级标号始终一致。与单纯基于能量排序的方法相比，绝热排序法地应用能够有效避免由于态混合而导致的错误跳变，为后续的量子数识别、态成分分析等物理解释提供了依据。

2.3.2 量子态标记

在外磁场作用下，由于各个超精细相互作用间相互耦合，不同能级之间发生混合，导致每个量子态其实是多个基矢叠加而成，难以用单一的好量子数进行描述。为了解决这个问题，在大量能级中实现稳定的物理标记，计算过程使用了基于态主导成份的量子数判定法[64]。

任一本征态在所定义的基组$\left|\phi_{\mathrm{r}}\right\rangle=\left|N,m_{\mathrm{N}},m_{I_{\mathrm{Na}}},m_{I_{\mathrm{K}}}\right\rangle$下可展开为：

$$\left|\varphi_{\mathrm{i}}\right\rangle=\sum_{\mathrm{r}}C_{\mathrm{i,r}}\left|\phi_{\mathrm{r}}\right\rangle \quad \text{.....（2.27）}$$

其中$\left|C_{\mathrm{i},r}\right|^2$表示本征态在第 r 个基组上的概率权重。基于主导成分分析，可以更进一步定义态的成份纯度：

$$P=\left|C_{\mathrm{i,r}}\right|^2=\left|\left\langle\phi_{\mathrm{r}}\middle|\varphi_{\mathrm{i}}\right\rangle\right|^2 \quad \text{.....（2.28）}$$

当 P 接近于为 1 时，那么本征态可以近似看作为单一的非耦合态；而当 P 逐渐降低时表示超精细相互作用导致态之间逐渐混合。态纯度指数为分析跃迁强度、选择定则以及实验谱线提供了依据。

2.4 微波驱动的分子转动跃迁理论描述

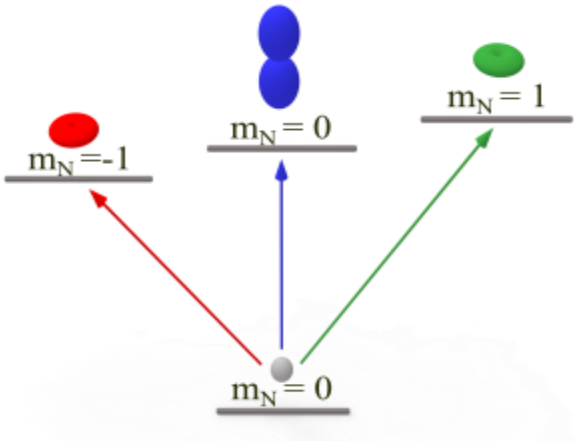
本节我们介绍了微波偏振的选择定则，明确了微波场与转动量子数之间的关系以及微波偏振诱导的转动跃迁的物理机制。计算出基态和第一转动激发态能级间的跃迁偶极矩。描述了两态间构成的相干态，计算出该叠加态下的感生偶极矩的期望值。为我们后续对分子复杂超精细谱线的研究提供了依据。

2.4.1 微波偏振的选择定则

微波电偶极跃迁通过分子的电偶极矩起作用，其相互作用算符只会耦合分子的转动自由度，而不直接作用于核自旋自由度。所以在跃迁过程中跃迁选择定则只是由转动角动量磁量子数 m_N 决定，不同的磁量子数代表不同的偏振方向。

正是由于这种偏振依赖性，通过精确控制微波场的偏振方向，可以在实验中选择性地耦合初末态中具有特定转动投影量子数的分量，从而实现对转动激发态的精细态选择制备。对于处于电子基态的 $^{23}Na^{40}K$ 分子，微波场通过电偶极相互作用耦合不同转动态，微波诱导的转动跃迁满足:$\Delta M_{\mathrm{N}}=0,\pm1$，其具体取值由微波电场的偏振方向决定：沿磁场方向的π偏振微波对应 $\Delta M_{\mathrm{N}}=0$，而圆偏振的σ^+和σ^-微波分别对应 $\Delta M_{\mathrm{N}}=\pm1$。这一偏振依赖的选择定则为实验中实现基态到转动激发态的态选择制备

提供了直接依据。



2-8 微波场偏振诱导的转动跃迁示意图

2-8 Schematic diagram of rotational transitions induced by microwave field polarization

2.4.2 跃迁偶极矩计算

我们在本节中探讨的是不同超精细态之间的跃迁强度问题。以转动基态$(N=0)$中能量最低的两个超精细能级$|G_1\rangle$、$|G_2\rangle$作为计算初态，分别考虑它们向第一转动激发态$(N=1)$子空间内的各个超精细能级跃迁。但是角动量选择定则会严格限制微波偶极跃迁，所以实际允许的跃迁通道数量会明显少于该子空间的总能级数。

为了分析不同跃迁通道的强度，我们还计算了初始转动基态与第一转动激发态可跃迁的超精细态之间的跃迁偶极矩（Transition Dipole Moment, TDM）。跃迁偶极矩大小可以代表转动能级间的耦合强度，可能会直接影响到后期对实验数据的观测。我们通过比较不同跃迁通道对应的跃迁偶极矩大小，为复杂超精细谱线的分析提供支撑。

分子在微波场中跃迁时，仅与分子转动自由度发生耦合，因此在跃迁过程中只是转动磁量子数m_N会发生改变，而核自旋磁量子数$m_{I_{Na}}$，m_{I_K}保持守恒。因此在计算跃迁偶极矩时先在纯转动近似下进行分析，在此基础上进一步考虑超精细相互作用导致的态混合效应。

在仅考虑分子转动自由度的理想情况下，分子的电偶极算符可写为一阶球张量形式：

$$\boldsymbol{d}_q = d_0 \boldsymbol{T}_q^1(\mathrm{C}) \quad \text{.....（2.29）}$$

其中d_0表示为分子在分子固定坐标系中的永久电偶极矩大小，$\boldsymbol{T}_q^1$（N）为描述分子空

间取向特性的一阶球谐张量算符。利用 Wigner–Eckart 定理，转动电偶极矩在空间固定坐标系中的矩阵元可表示为：

$$\left\langle N^{'},m_{\mathrm{N}}^{'}\left|\boldsymbol{d}_{\mathrm{q}}\right|N,m_{\mathrm{N}}\right\rangle$$

$$=(-1)^{\mathrm{m_N^{'}}}d_0\sqrt{2N^{'}+1\ \ 2N+1}\times\begin{pmatrix}N^{'}&1&N\\-m_{\mathrm{N}}^{'}&q&m_{\mathrm{N}}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}N^{'}&1&N\\0&0&0\end{pmatrix}\text{.....（2.30）}$$

$\begin{pmatrix}N^{'}&1&N\\-m_{\mathrm{N}}^{'}&q&m_{\mathrm{N}}\end{pmatrix}$决定了磁子能级间的选择定则，只有当$-m_{\mathrm{N}}^{'}+q+m_{\mathrm{N}}=0$时该项才不为 0，推出 $\Delta M_{\mathrm{N}}=q$，$q=0,\pm1$ 对应微波场 $\pi,\sigma^{\pm}$ 三种偏振方向。$\begin{pmatrix}N^{'}&1&N\\0&0&0\end{pmatrix}$可以反映出空间旋转对称性对转动跃迁的限制，允许的转动态跃迁为：$\Delta N=\pm1$。

从基态跃迁到第一转动激发态的偶极矩大小为：

$$\left|d_{\mathrm{rot}}\right|=\left|\left\langle 1,M_{\mathrm{N}}^{'}\left|\boldsymbol{d}_{\mathrm{q}}\right|0,0\right\rangle\right|=\frac{d_0}{\sqrt{3}}\text{.....（2.31）}$$

当外部磁场不为零时，超精细相互作用与塞曼相互作用共同决定了核自旋-转动耦合体系的能级结构，此时分子的量子态$\left|\varphi\right\rangle$表示为非耦合基矢的线性叠加：

$$\left|\varphi\right\rangle=\sum_{l}\mathrm{C}_l\left|l\right\rangle\text{.....（2.32）}$$

其中$\left|l\right\rangle=\left|N,m_{\mathrm{N}},I_{\mathrm{Na}},m_{\mathrm{I_{Na}}},I_{\mathrm{K}},m_{\mathrm{I_K}}\right\rangle$，$C_l$ 为其对应的展开系数。基态$\left|\varphi_{\mathrm{e}}\right\rangle$到激发态$\left|\varphi_{\mathrm{g}}\right\rangle$跃迁的偶极矩为：

$$TDM=\left\langle\varphi_{\mathrm{e}}\left|\boldsymbol{d}_{\mathrm{q}}\right|\varphi_{\mathrm{g}}\right\rangle=\sum C_{\mathrm{k}}^{*}C_{\mathrm{l}}\left\langle k\left|\boldsymbol{d}_{\mathrm{q}}\right|l\right\rangle\text{.....（2.33）}$$

由于电偶极矩算符$\boldsymbol{d}_{\mathrm{q}}$仅作用于空间转动部分，所以从基态$\left|0,0\right\rangle$到第一转动激发态$\left|1,M_{\mathrm{N}}\right\rangle$跃迁的偶极矩为：

$$TDM=\sum C_{\mathrm{k}}^{*}C_{\mathrm{l}}\left\langle 1,\mathrm{m_N^{'}}\left|\boldsymbol{d}_{\mathrm{q}}\right|0,0\right\rangle\delta_{m_{\mathrm{I_{Na}}}^{'},m_{I_{\mathrm{Na}}}}\delta_{m_{\mathrm{I_K}}^{'},m_{\mathrm{I_K}}}$$

$$=\frac{d_0}{\sqrt{3}}\sum C_{\mathrm{k}}^{*}C_{\mathrm{l}}\text{.....（2.34）}$$

结果表明，实际的跃迁的偶极矩是以$\frac{d_0}{\sqrt{3}}$为尺度的加权叠加。

为了直观展示上述理论在实际体系中应用，本文选取了一组基态$\left|G_{\mathrm{l}}\right\rangle$与激发态$\left|E_{\mathrm{l}}\right\rangle$的本征态进行分析。$\left|G_{\mathrm{l}}\right\rangle$的量子态波函数在非耦合基组下其展开式为：

$$|G_1\rangle = -0.9999|0,0,3/2,-4\rangle - 0.0106|0,0,1/2,-3\rangle \quad \text{.....（2.35）}$$

可以看出，该基态可近似看作为完全是由基矢$|0,0,3/2,-4\rangle$构成的纯态，与之形成鲜明对比的是第一转动激发态，$|G_1\rangle$态 1 号跃迁峰所指代的激发态（记为$|E_1\rangle$）受超精细耦合呈现出显著的态混合特征，对其波函数展开可写为：

$$\begin{aligned}|E_1\rangle = &-0.8365|1,1,3/2,-4\rangle + 0.5318|1,0,3/2,-3\rangle - 0.1104|1,1,1/2,-3\rangle \\ &-0.0590|1,-1,3/2,-2\rangle - 0.0324|1,-1,1/2,-1\rangle + 0.0263|1,0,1/2,-2\rangle \\ &+0.0070|1,1,-1/2,-2\rangle + 0.0028|1,1,-3/2,-1\rangle + 0.0018|1,-1,-1/2,0\rangle \end{aligned} \quad \text{..（2.36）}$$

由上述可知，从$|G_1\rangle$跃迁至$|E_1\rangle$满足选择定则的有效项有两组，分别是：

$|G_1\rangle$的第一项与$|E_1\rangle$的第一项，其权重贡献为：$-0.9999\times\ -0.8365\ \approx 0.8364$；

$|G_1\rangle$的第二项与$|E_1\rangle$的第三项，其权重贡献为：$-0.0106\times\ -0.1104\ \approx 0.0012$。

带入数据可得：

$$TDM_{\_G_1,E_1} = \ 0.8364 + 0.0012\ \times \frac{d_0}{\sqrt{3}} \approx 0.4836 d_0 \quad \text{.....（2.37）}$$

类似上述计算过程，对于$|G_2\rangle$的量子态波函数在非耦合基组下其展开式为：

$$|G_2\rangle = 0.9999|0,0,1/2,-4\rangle + 0.0122|0,0,-1/2,-3\rangle \quad \text{.....（2.38）}$$

$|G_2\rangle$态向不同的第一转动激发态跃迁，同样显示出明显的成分依赖性。在$|G_2\rangle$态 2 号跃迁峰所指代的激发态（记为$|E_2\rangle$）和$|G_2\rangle$态 3 号跃迁峰所指代的激发态（记为$|E_3\rangle$）中满足跃迁选择定则的有效项分别为：

$$|E_2\rangle = -0.8111|1,1,1/2,-4\rangle + 0.1139|1,1,-1/2,-3\rangle + \ldots \quad \text{.....（2.39）}$$

$$|E_3\rangle = 0.9759|1,-1,1/2,-4\rangle - 0.0126|1,-1,-1/2,-3\rangle + \ldots \quad \text{.....（2.40）}$$

带入数据计算可得：

$$TDM_{\_G_2,E_2} = \left|0.9999\times\ -0.8111\ + 0.0122\times 0.1139\right| \times \frac{d_0}{\sqrt{3}} \approx 0.4674 d_0 \text{.（2.41）}$$

$$TDM_{\_G_2,E_3} = \left|0.9999\times 0.9759 + \ -0.0126\ \times 0.0122\right| \times \frac{d_0}{\sqrt{3}} \approx 0.5633 d_0 \text{.（2.42）}$$

跃迁偶极矩不仅决定了能级间跃迁的相对强度，同时也与微波驱动下的相干动力学行为相关。在相同驱动条件下，不同跃迁的偶极矩相对大小与其对应的拉比振荡频率具有近似比例关系，该关系为后续拉比振荡实验中跃迁通道的识别提供了辅助

理解，详细讨论在 3.5.1 节。

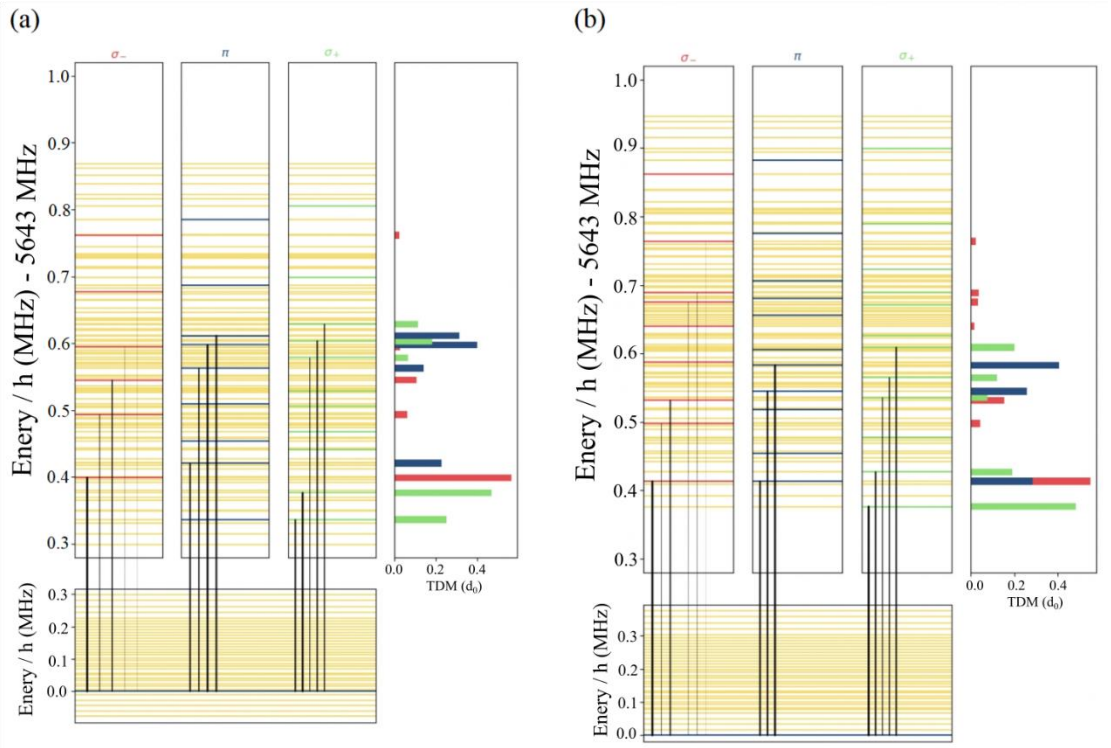


图 2-9 （a），（b）分别展示了从基态 G_2、G_1 跃迁至第一转动激发态的能级结构和对应的跃迁偶极矩的大小，左侧标示了所有能级的频率分布，右侧柱状图展示了每个跃迁对应的 TDM 强度，可以定量地观察到不同极化和能级跃迁之间的强度差异

Figures 2-9 (a) and (b) respectively show the energy level structures and the corresponding transition dipole moments for transitions from the ground states G_2 and G_1 to the first rotationally excited states. The left side indicates the frequency distribution of all energy levels， while the right side bar chart displays the TDM strength for each transition， allowing the quantitative observation of intensity differences between different polarizations and energy level transitions.

2.4.3 微波诱导相干态描述

为了对分子间相互作用进行相干控制，利用微波场将分子驱动至基态转动能级 $|0,0\rangle$ 与激发态转动能级 $|1,m_N\rangle$ 构成的相干叠加态：

$$|\eta\rangle = a|0,0\rangle + b|1,m_N\rangle \quad \text{.....（2.43）}$$

该相干性通过偶极矩算符的非对角矩阵元体现为非零的偶极矩期望值，从而在分子中诱导出一个随微波场频率振荡的感生偶极矩，在叠加态下感生偶极矩期望值：

$$\langle d\rangle = \langle\eta|\boldsymbol{d}|\eta\rangle = \left(a^*\langle 0,0| + b^*\langle 1,m_N|\right)\boldsymbol{d}\left(a|0,0\rangle + b|1,m_N\rangle\right) \quad \text{.....（2.44）}$$

由于同一能级间无法跃迁，上式只保留交叉项：

$$\langle d\rangle = a^* b\langle 0,0|\boldsymbol{d}|1,m_N\rangle + ab^*\langle 1,m_N|\boldsymbol{d}|0,0\rangle \quad \text{.....（2.45）}$$

在微波场使得能级间共振且足够强时，系数满足 $|a|=|b|=\frac{1}{\sqrt{2}}$，所以在叠加态下感生偶极矩期望值：

$$\langle d\rangle = \frac{1}{2}\left(|\langle 0,0|\boldsymbol{d}|1,m_N\rangle| + |\langle 1,m_N|\boldsymbol{d}|0,0\rangle|\right) \quad \text{.....（2.46）}$$

代入式（2.31）可得 $\langle d\rangle = \frac{d_0}{\sqrt{3}}$。

为了描述微波场诱导出的偶极-偶极相互作用，对快速振荡进行时间平均后，引入了等效偶极矩 $\langle d_e\rangle$。当用 π 偏振微波作用于分子时，分子仅在单一维度上进行简谐振荡，分子间表现为强烈的各向异性偶极-偶极相互作用，其等效偶极矩为：

$$\langle d_e\rangle_\pi = \frac{1}{\sqrt{2}}\times\langle d\rangle = \frac{d_0}{\sqrt{6}} \quad \text{.....（2.47）}$$

当实验上采用圆偏振（$\sigma^\pm$）微波场时，系统中分子的有效电偶极矩在垂直于传播方向的二维平面内进行旋转，这就导致了旋转场将电场分量平摊到了两个空间维度，使得分子在特定相互作用轴上的有效分量仅仅为微波场为线偏振情况下的 $\frac{1}{\sqrt{2}}$，所以圆偏振时的等效偶极矩为：$\langle d_e\rangle_{\sigma^\pm} = \frac{id_0}{2\sqrt{3}}$，此处引入的虚数 i 代表了等效偶极矩相对于驱动电场存在 90°的相位滞后。相位差是调控分子间相互作用的关键，它能够干涉原本的各向异性排斥力，诱导产生分子之间的长程势垒，这正是分子间实现微波屏蔽的关键[72]。

2.5 外磁场作用下的塞曼能级谱线演化

在零磁场下，分子超精细能级由转动与核自旋之间的内禀耦合关系所决定，其能级结构反映了体系本征的角动量耦合特征。随着外磁场的引入，体系对称性被进一步降低，各角动量自由度开始通过塞曼相互作用对磁场产生响应，原有的零场简并与能级分组逐步被打破，能级随磁场发生连续演化。

为了清晰地描绘这一过程，我们在这一节展示了 0-100G 磁场范围内的塞曼能级谱线。该磁场区间能够完整展示能级的分裂、移动以及交叉回避。我们通过连续扫描磁场并追踪各本征态随磁场参数的演化，并为后续能级跃迁与相关动力学分析提供依据。

2.5.1 塞曼能级分裂结构

这一小节展示了 $^{23}Na^{40}K$ 分子在转动基态和第一转动激发态在外磁场为 0−100G 下的塞曼演化。

对于基态，分子的能级分裂完全由核自旋−自旋相互作用中的标量项和塞曼效应决定。外磁场为零时，能级分裂仅由核自旋−自旋相互作用中的标量项支配：

$$H_{\text{spin-spin}} = c_4 \boldsymbol{I}_{\text{Na}} \cdot \boldsymbol{I}_{\text{K}} \quad \text{.....（2.48）}$$

引入总核自旋 $\boldsymbol{I} = \boldsymbol{I}_{\text{Na}} + \boldsymbol{I}_{\text{K}}$，利用算符恒等式：$\boldsymbol{I}_{\text{Na}} \cdot \boldsymbol{I}_{\text{K}} = 1/2\left(\boldsymbol{I}^2 - \boldsymbol{I}_{\text{Na}}{}^2 - \boldsymbol{I}_{\text{K}}{}^2\right)$，其对应能量本征值为：

$$E = 1/2\, c_4 \left[I\left(I+1\right) - I_{\text{Na}}\left(I_{\text{Na}}+1\right) - I_{\text{K}}\left(I_{\text{K}}+1\right) \right] \quad \text{.....（2.49）}$$

能级按照总核自旋量子数 $I \in \left(11/2, 9/2, 7/2, 5/2\right)$ 分成四组[56]，对应四个能级簇；这四个能级簇在 $B = 0$ 时能量值分别为-2454 kHz，-204.5 kHz，1636 kHz，3064.5 kHz，如图 2−10（b）所示。随着磁场增加，核塞曼项逐渐占据主导地位，由于钠核的磁矩远远大于钾核，能级演化斜率主要由钠核决定，每个簇内由钾核贡献了九重细微分裂。

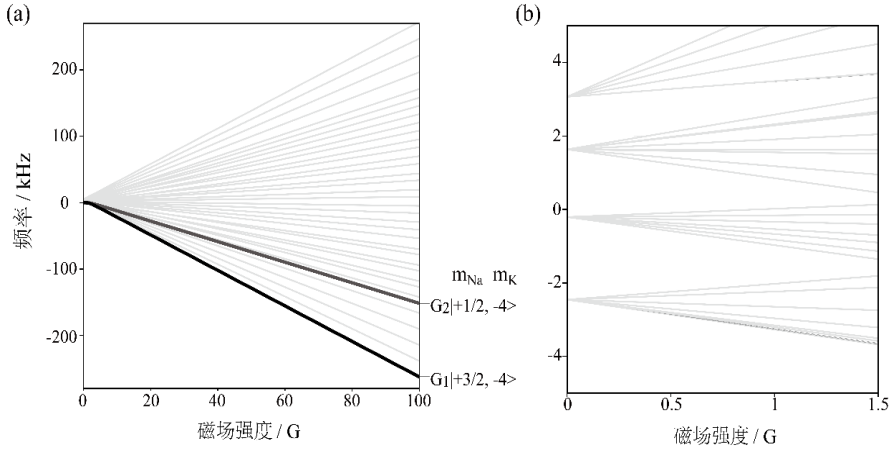


图 2-10 基态（N=0）时 $^{23}Na^{40}K$ 分子塞曼随磁场演化。（a） 0-100G 磁场内能级结构分裂并标出本文所用的两个基态能级，（b） 表示了低磁场区域的放大视角

Figure 2-10 Zeeman evolution of $^{23}Na^{40}K$ molecules in the ground state (N=0) with magnetic field. (a) Energy level splitting within 0-100G magnetic field with the two ground state levels used in this paper marked, (b) shows an enlarged view of the low magnetic field region

对于第一转动激发态，核电四极矩相互作用在零场下打破了转动投影的简并将能级分裂为三个分支，分别对应三个在量子化轴的转动投影 $m_N = 0, \pm 1$。随着外磁场增加，能级演化逐渐由核塞曼项主导。由于 $N = 1$ 打破空间各向同性，所有的超精细

相互作用全部参与能级解耦过程。核自旋-转动耦合（C_1、C_2）与核自旋-自旋（C_3）相互作用的参与，使得能级在相互接近时产生强烈的态混合，结合核自旋-自旋标量项（C_4）和核电四极矩的预分裂，共同构成了 $N=1$时复杂的塞曼能级分布。图 2-11 表示出 $N=1$时分子的塞曼能级分裂。

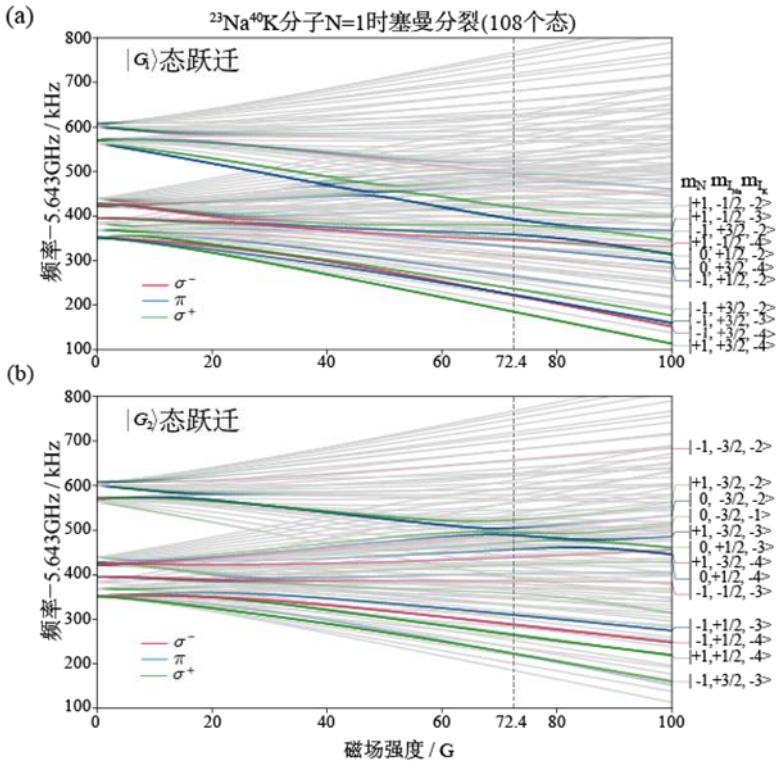


图 2-11 第一转动激发态的塞曼能级，（a），（b）表示以基态 G_1，G_2 为初态的跃迁分布

Figure 2-11 shows the Zeeman levels of the excited state, (a) and (b) corresponding to the transition distributions from the G_1, G_2

注：彩色实线标注了符合跃迁选择定则的激发态能级，绿色、红色、蓝色分别代表的微波偏振方向为 σ+、σ-、π，灰色背景线表示其余超精细能级；后面标注了该能级中占主导的非耦合基矢；虚线标示了实验中所用磁场 72.4G。

为了区分核电四极相互作用在能级结构中的主导作用，我们进一步考虑将核电四极矩常数人为设为零，如图 2-12 所示。在该条件下，核电四极矩相互作用项完全消失，转动角动量投影量子数 m_N 的零场简并不再被打破，因此第一转动态仅保留与核自旋相关相互作用（核塞曼项、核自旋–转动耦合以及核自旋–自旋相互作用）导致的超精细分裂。与包含核电四极矩相互作用项的情形相比，此时能级结构明显简化，磁场开始处的三大簇全部聚合为一簇，表明零场下不再出现由空间各向异性张量作用引起的三重转动投影分裂。由图 2-12 清晰可得：核电四极相互作用是零磁场附近

能级预分裂的主要来源。

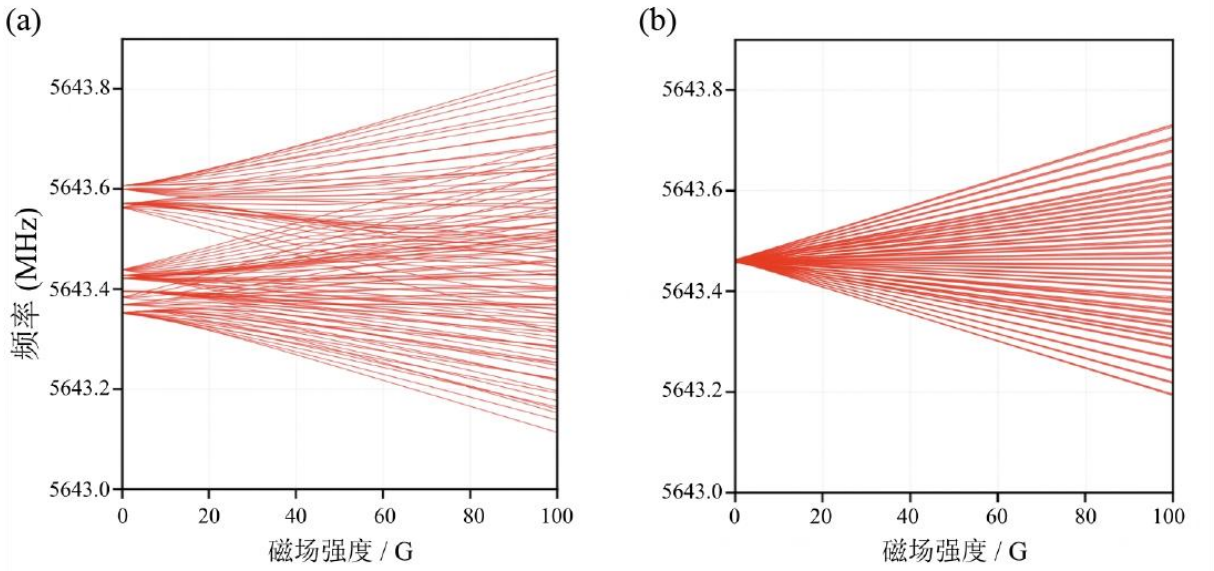


图 2-12 核电四极矩对分子第一转动能级塞曼分裂影响对比。（a）实际情况分裂图，（b）将核电四极矩常数设为 0 的分裂图

Figure 2-12 Comparison of the effect of the nuclear electric quadrupole moment on the Zeeman splitting of molecular rotational (N=1) energy levels. (a) Actual splitting diagram, (b) Splitting diagram with the nuclear electric quadrupole constant set to 0

2.5.2 塞曼能级跃迁结构

在上一节中，展示了分子在外加磁场下基态和激发态的分裂，它们分裂的物理原理不完全相同。本节中我们展示基态到激发态的能级跃迁图，与能级分裂图不同的是，在给定外部磁场下，对于满足选择定则的基态和激发态跃迁，其微波跃迁频率由对应的本征能量差决定，并随磁场发生变化。从而能够准确地知道在特定磁场下所需要的微波频率来实现有效的跃迁。

图 2−13 中展示了在 0–100G 外加磁场范围内，从两个能量最低超精细基态$|G_1\rangle$和$|G_2\rangle$到第一转动激发态各超精细能级的跃迁频率随磁场的演化行为。其中，（a）对应从基态$|G_1\rangle$出发的跃迁，（b）对应从基态$|G_2\rangle$出发的跃迁。图中灰色线表示禁止跃迁，而亮色曲线显示了具有非零跃迁偶极矩、且在实验中可被有效驱动的跃迁通道。图中的三种颜色分别对应着三种不同的微波偏振方向：红色表示 σ^-极化，蓝色表示 π 极化，绿色表示 σ^+极，直观地表现出选择定则在外加磁场下对跃迁类型的限制。图中竖直虚线标记了实验中采用的磁场强度 B=72.4 G。在该磁场下，不同偏振对应的跃迁通道可以分的很清楚，这个优点为实验中选择性驱动特定地超精细跃迁提供了

有利的条件。（a），（b）两幅图中的实点表示出可能在实验上测到的损耗峰，该跃迁图以基态与激发态在同一磁场下的能量差为纵轴，直接反映了实验可观测的微波共振频率，与前一节中展示的塞曼能级分裂图形成互补。

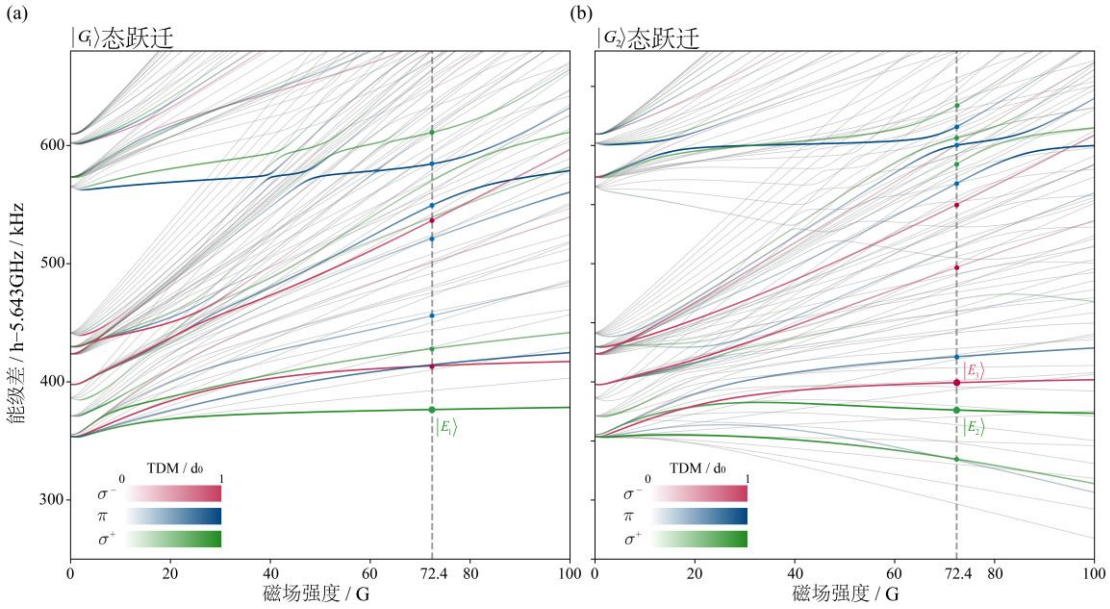


图 2-13 $^{23}Na^{40}K$ 塞曼能级跃迁频谱。从基态 G_1（a）和 G_2（b）到第一转动激发态的跃迁频率随外部磁场的变化。红色、蓝色和绿色曲线对应 σ^-、π 和 σ^+ 微波驱动的跃迁。颜色深浅对应跃迁偶极矩强度。实点标记了实验中 72.4 G 磁场下的共振跃迁频率

Figure 2-13 Microwave transition spectra between Zeeman sublevels of $^{23}Na^{40}K$. Transition frequencies from ground states G_1 (a) and G_2 (b) to the first rotationally excited state vary with the external magnetic field. Red, blue, and green curves correspond to transitions driven by σ^-, π and σ^+ microwave radiation, respectively, with color intensity reflecting the strength of the transition dipole moment. Solid dots mark the resonant transition frequencies measured experimentally at a magnetic field of 72.4 G

2.6 本章小结

本章系统的描述了超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的哈密顿量，对哈密顿量中五项相互作用进行了逐一解释，明确了各相互作用在不同转动态与不同磁场强度下的主导地位及物理意义；然后选取非耦合角动量基组构建完整的希尔伯特空间，并且给出矩阵元计算方法；随着磁场增大，会出现能级交叉现象，引入基于本征态重叠的绝热排序法可以实现能级的准确标记和连续追踪；还计算出基态与第一转动激发态间跃迁偶极矩，分析了态的混合对跃迁强度的影响以及不同微波偏振下的选择定则；描述了微波场诱

导出的相干叠加态模型、感生偶极矩和时间平均等效偶极矩，更好地理解分子间的偶极相互作用；通过对 0−100 G 磁场范围内的塞曼能级以及跃迁频谱演化的描绘，系统地揭示了在外磁场下分子内部角动量耦合以及核电四极矩等这些影响分子分裂因素的关键作用。

3 超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的制备及其转动激发谱测量

本章介绍超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的制备方法及其转动激发谱的实验测量。实验上，首先在交叉光学偶极阱中制备钠钾双组份量子简并混合气体，并通过跨越 Feshbach 共振的绝热磁场扫描实现弱束缚分子的形成；紧接着利用受激拉曼绝热通道技术（Stimulated Raman Adiabatic Passage, STIRAP），将分子转移至其绝对基态。随后利用微波场驱动 $^{23}Na^{40}K$ 分子从转动基态至第一转动激发态进行跃迁，此时磁场要保持稳定，通过测量基态分子数目的变化获取了微波激发谱。另外我们通过对一些跃迁路径的拉比振荡进行测量，验证振荡频率与跃迁偶极矩之间的理论关系，最终得出了实验数据的准确性。本章的实验成果揭示了超冷 $^{23}Na^{40}K$ 分子的基态和第一转动激发态转动能级结构，为后续利用微波屏蔽技术调控分子碰撞损耗、延长量子气体寿命奠定了物理基础。

3.1 简介实验装置

3.1.1 磁场及其控温模块

在冷原子实验中，磁场控制着原子-原子间相互作用的强弱。我们在制备 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子实验系统中使用到了赫姆霍兹线圈和反赫姆霍兹线圈。图 3.2 中棕色部分为方铜线圈，相比用漆包线绕制的磁场线圈，该线圈使用铜管绕制而成，匝数少，电感小。设计该线圈的主要目的是实现以下两个功能：

1. 利用磁缔合方式实现 Feshbach 分子时，需要一个快速的扫描磁场，用来快速穿过 Feshbach 共振点；
2. 需要搭配一个梯度场，通过利用分子和原子之间的磁矩不同，清理掉没有合成分子的多余原子，以防止增加没必要的分子损耗。

实验时为了提供这两个磁场，具体控制思路如下：在制备 Feshbach 分子时提供所需磁场，通过闭合开关 M1 同时断开开关 M2 保证左侧回路畅通，T1、T2 为两个晶体管（MJL21194）组成了双级电流放大电路控制，直流电源（Dela-Elektronika，SM 70-45D）P1 为恒流模式（CC），这样就可以保证在电流最大时磁场稳定。利用原子和分子的磁矩不同清除多余原子时，打开开关 M2 同时控制 T1、T2 组成的双级电流放大电路开始降低电流，T3、T4 连接至回路中开始加载电流，可以保证产生中心

磁场大小不变的等效梯度场[73]。

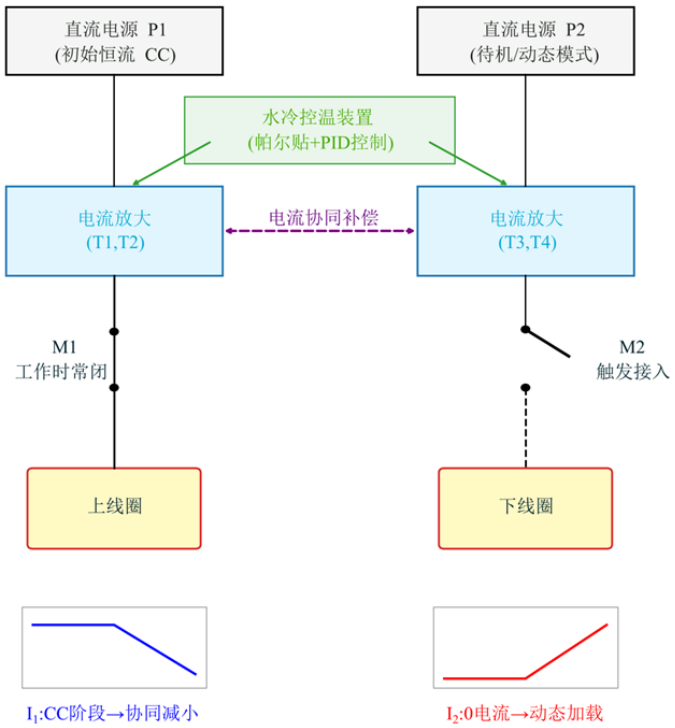


图 3-1 协同控制磁场变化原理图

Figure 3-1 Principle diagram of cooperative control of magnetic field variation

晶体管在放大区工作时，E（发射极）、C（集电极）两端同时还会承载多余电压，相当于一个“动态电阻”，这意味着会产生大量的热量，所以为了延长晶体管寿命，设计了一套基于帕尔贴效应的水冷控温装置。我们采用了复合结构：顶层为紫铜散热板，具有高导热率，通过将其面板打孔与晶体管进行螺丝固定，确保与晶体管紧密贴合，确保高效的热交换；中间层为帕尔贴制冷片；底层则连接通水的铜块，目的是通过循环水来带走帕尔贴制冷片发热面的热量。在控制逻辑上，控温模块引入了 PID 电路，通过对三个参数优化，实现了温度的稳定控制。

3.1.2 高功率交叉偶极阱

实验中所使用的光学偶极阱由一台波长为 1064 nm 的全固态激光器（宇光，DPSSFG-VIIIb-30W）产生。激光在 X−Y 平面被分为三束，在装载阶段，光束 1 和光束 2 以 5 度的小角度交叉，束腰分别为 100 μm 和 90 μm，最大输出功率为 11 W 和 9 W；在光阱蒸发阶段光束 2 和光束 3 两束光在空间中以 65°的夹角相交，如图 3-2 所示，利用此时光学偶极阱蒸发结束得到了量子简并的 ^{23}Na 和 ^{40}K 的玻色费米混合

气体。

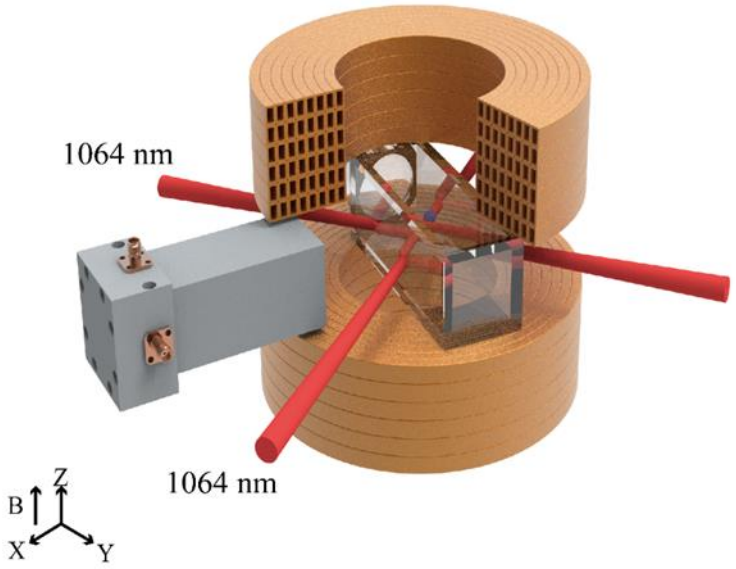


图 3-2 实验装置示意图。图中展示了实验核心区域玻璃 Cell；棕色部分为上下两个磁场线圈；交叉的 1064 nm 激光构成光学偶极阱，用于蒸发冷却；侧方灰色组件为微波天线

Figure 3-2 Schematic diagram of the experimental setup. The figure shows the glass cell in the core experimental area; the brown parts are the upper and lower magnetic coils; the intersecting 1064 nm lasers form an optical dipole trap for evaporative cooling; the grey components on the sides are microwave antennas

3.2 基态分子制备流程

在远失谐交叉光学偶极阱中，制备了温度约为 300 nK 的 ^{23}Na 和 ^{40}K 的量子简并混合气体，两种原子数目分别为 2×10^5 和 4×10^5 左右[68, 74, 75]。然而由于简并的原子间有着强烈的三体损耗，难以直接制备基态分子。为此实验上得到简并混合气体后，引入了 Feshbach 共振技术，为原子对向弱束缚分子的转移提供了物理路径。基于弱束缚的 Feshbach 分子，利用实验上继续利用 STIRAP 技术，将 Feshbach 分子绝热地转移至分子绝对基态[23]。

3.2.1 Feshbach 分子的合成

扫描外磁场穿越 Feshbach 共振点合成 Feshbach 分子是最常用的技术手段，该技术早在 1999 年被 Timmermans 等人提出[76]，到现在为止，已有多种分子通过这种技术合成，异核分子有：$^{40}K^{87}Rb$[21]、$^{23}Na^{87}Rb$[58]、$^{6}Li^{40}K$[77]、$^{85}Rb^{87}Rb$[78]，同核分子如：

$^{23}Na_2$[79]、$^{133}Cs_2$[80, 81]、$^{40}K_2$[82]、$^{6}Li_2$[83, 84]、$^{87}Rb_2$[85]。

Feshbach 共振的本质就是两个态之间的共振耦合，其一为开通道对应的散射态，另一个对应闭通道的束缚态，当两者之间的能量接近时，通道耦合增强。我们可以通过调节外部磁场大小直接作用到两个通道的磁矩上，来调节两个态之间的能量使它们接近进行耦合。在共振附近，散射长度对磁场表现出强烈依赖性，呈现出典型的发散行为，其变化关系可由如下公式给出：

$$a(B)=a_{bg}\left(1-\frac{\Delta B}{B-B_0}\right) \quad \text{.....（3.1）}$$

其中 a_{bg} 为远离共振区的背景散射长度，B_0 为共振中心位置，ΔB 则表征了共振的磁场宽度。通过精密扫掠磁场跨越这一共振区，实验上能够实现从自由原子向弱束缚分子的转化[15]。

在超冷分子领域，为了合成基态分子，我们首先利用该技术实现 Feshbach 分子的制备，当开通道中散射能量和闭通道中的分子束缚态和接近的时候，通道间发生混合发生共振；利用磁矩不同，通过改变外磁场来控制散射长度，进而合成弱束缚 Feshbach 分子。实验上我们在合成 Feshbach 分子的 Feshbach 共振点的磁场为 78.3 G，宽为 1.1 G；选取此处共振点的主要原因是，磁场点较窄，所以可在较小的磁场范围内将原子态转变为分子态，从而减小不必要的原子损失。实验上具体流程为：首先将磁场从 80.3 G 绝热扫描至 77.5 G，穿越 78.3 G 处的 Feshbach 共振点以实现分子缔合；所谓绝热扫描的核心在于磁场扫描速率必须远远小于系统内部特征演化的频率；这段时间耗时 2.5 ms。根据 Landau-Zener 模型，原子状态的转换效率取决于能级间隙的大小和磁场的扫描速率，如果扫描过快，原子会跳过束缚态依旧保持散射态分布，但是磁场扫描过慢，系统很容易受到三体损耗的影响，所以在实验上为了尽快远离共振区，磁场在随后的 0.1 ms 内快速降低至 72.6 G。在此后过程中我们还施加了持续时间为 25 ms 的梯度磁场，强度为 35 G/cm，目标是利用原子和分子之间的磁矩不同来抑制原子–分子间的非弹性碰撞损耗，以有效清除残余原子，为接下来的 STIRAP 转移提供了纯净的环境[23]。

3.2.2 基态分子的合成

弱束缚的 Feshbach 分子合成后，由于其处于振动激发态，对于非弹性碰撞及其敏感，所以有必要将其进一步转移至寿命更长、内部能级结构更为稳定的绝对基态。

这一过程，实验中用到 STIRAP 技术实现了将 Feshbach 分子转移至绝对基态。在此过程中，分子系统可以近似为三能级系统，该系统中包括初态（Feshbach 分子态）、中间激发态（$B^1\Pi\left|\upsilon=4\right\rangle \sim C^3\Sigma^+\left|\upsilon=25\right\rangle$）和目标基态。在该三能级系统中，两束相干激光分别用于耦合绝对基态和中间激发态以及初态和中间激发态，在能级空间中构建了演化通道，从而使得初态绝热转移至绝对基态。

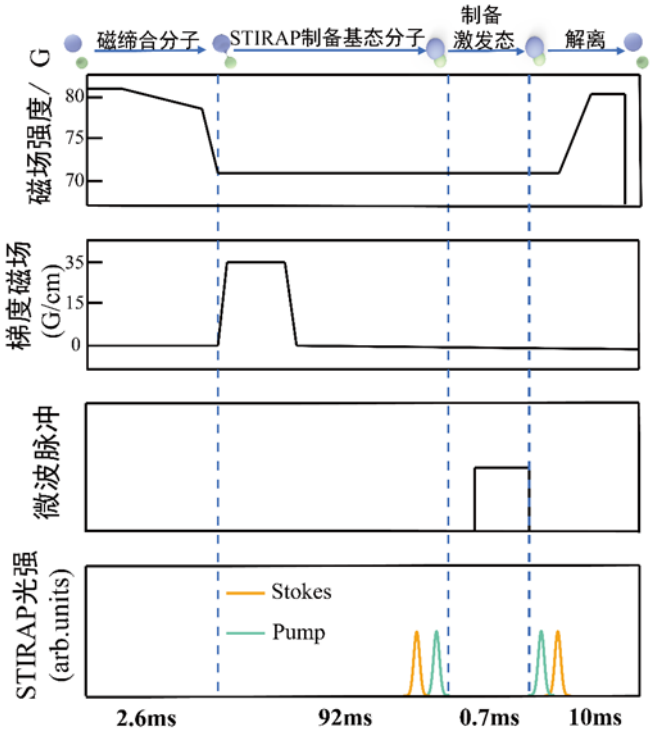


图 3-3 实验时序图

Figure 3-3 Experimental Timing Diagram

实验时使用的两束相干光分别为 Pump 光和 Stokes 光。Pump 光用于耦合分子初态和中间激发态，而 Stokes 光用于耦合基态和中间态。实验时序上我们先开启 Stokes 光，使基态与激发态之间建立耦合，随后再逐渐引入 Pump 光，将弱束缚的 Feshbach 分子态和激发态之间建立通道。通过控制两束激光的开启顺序及强度，体系可以在绝热条件下进行演化，从而实现分子态转移。该时序方案的一个优点是，在分子的绝热转移过程中，中间激发态的实际占据数量总是保持在较低水平，有效抑制了分子损耗，这样时序上的安排对于提高整体转移效率和保持分子样品的数量有着重要的意义[86, 87]，对于$\left|G_1\right\rangle$和$\left|G_2\right\rangle$态的制备，我们只需要改变 Stocks 的频率即可制备不同的目标基态。

实验上我们实现了在初始制备约 3×10^4 个 Feshbach 分子的条件下，最终在光学偶极阱中获得约 2.25×10^4 个处于绝对基态的 $^{23}Na^{40}K$ 分子，单次 STIRAP 技术的转移

效率约为 75%[23]。

在超精细态 $G_1|0,0,3/2,3/2,4,-4\rangle$ 和 $G_2|0,0,3/2,1/2,4,-4\rangle$ 态的制备上，通过调节 Stokes 光的偏振来实现。其中 STIRAP 激光的相位噪声基底是影响 STIRAP 效率的主要因素。最近人们通过采用外加滤波腔[88]、延长半导体激光器腔长[89]、前置反馈技术[90]将单次 STIRAP 效率提高到 95%。

3.3 微波激发谱扫描实验

在 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子完成制备后，紧接着我们对其内部能级结构进行探测。本节将首先介绍微波激发实验所采用的装置构型，随后说明微波谱扫描的具体实验流程与参数选择。

3.3.1 简述实验装置构型

如图 3-2 所示，实验中采用交叉光学偶极阱与外加磁场相结合的方式制备并囚禁基态分子。为驱动分子的微波转动跃迁，在保持原有光学与磁场构型不变的条件下，于玻璃腔一侧引入波导天线，用于向分子样品辐射微波场。波导天线沿水平方向放置，其辐射方向与光学偶极阱平面基本平行，外加的偏置磁场方向定义为竖直的 Z 轴。该几何构型使微波电场在分子样品区域内同时包含平行与垂直于磁场方向的分量，从而能够有效耦合不同选择定则下的转动跃迁。

3.3.2 分子基态跃迁过程

在完成基态分子制备之后，实验采用微波谱学手段来探测分子从转动基态到第一转动激发态的跃迁。在具体实验过程中，完成基态分子制备并关闭 STIRAP 激光后，关闭 1064 nm 光学偶极阱，并等待约 0.2 ms，使光场完全消失并保证体系在稳定的磁场环境中演化。随后通过波导天线向分子样品施加微波脉冲。在微波功率设置为 −25 dBm、作用时间为 0.5 ms 的条件下，对微波频率在目标跃迁附近进行扫描。微波场与分子转动自由度耦合，当信号源频率与 $N=0$ 至 $N=1$ 转动跃迁频率满足共振条件时，部分基态分子被激发至转动激发态，从而导致可用于后续探测的基态分子数发生变化。微波作用结束后，实验通过 STIRAP 的逆过程将剩余的基态分子解离为原子，并采用吸收成像方法对 ^{40}K 原子数进行测量。由于转动激发态分子无法参与逆 STIRAP 过程，微波共振条件下基态分子数的减少可直接反映为探测到的原子数下降。通过记录不同微波频率下剩余基态分子数随频率变化的关系，成功获取了分子从基

态跃迁至第一转动激发态的微波激发谱。

3.4 第一转动激发态的全谱表征

制备完成基态分子后，基于稳定的微波激发探测流程，通过扫描微波频率获得了分子从基态跃迁至第一转动激发态的微波激发谱。分子全谱展示了基态分子在稳定的外磁场环境下的能级结构，验证了第二章表述的分子能级的超精细结构，并且为后续的实验需要提供了重要的基础。本节重点对实验上获得的完整微波激发谱进行了系统的表征，描述了谱线分布以及不同起始态下的结构差异。

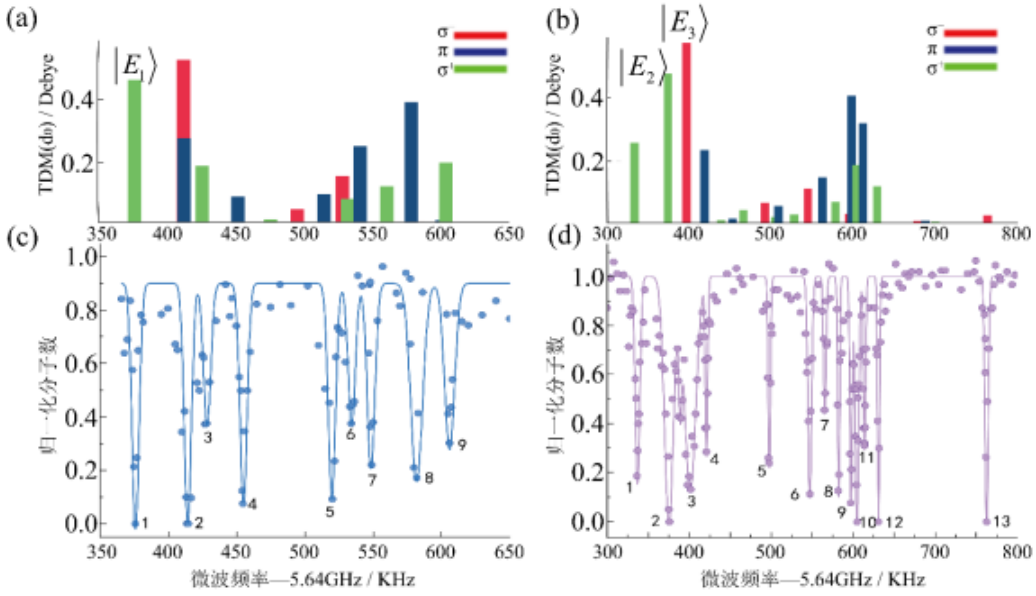


图 3-4 展示（a)、(b）基态 G_1 和 G_2 跃迁至第一转动激发态的跃迁偶极矩理论计算，(c)、(d）对应 G_1 和 G_2 态的第一转动激发谱实验数据，横轴表示相对于中心频率 5.643 GHz 的频率失谐

Figure 3-4 Rotational transitions of $^{23}Na^{40}K$ from N=0 to N=1. (a)、(b) Theoretically calculated transition dipole moments for transitions from ground states G_1 and G_2 to the first rotational excited state. (c)、(d) Experimental data of the first rotational excitation spectra for states G_1 and G_2; the horizontal axis represents the frequency detuning relative to the center frequency of 5.643 GHz

如图 3-4 （a)、(b）所示，柱状图的高低代表了绝对基态跃迁至对应第一转动激发态跃迁偶极矩的大小，三种颜色代表着三个不同的微波偏振方向；(c)、(d）展示出实验测到的微波激发谱，横轴为微波频率相对于中心频率（5.643 GHz）的失谐，纵轴为经过 STIRAP 逆过程解离后剩余钾的原子数。谱线中损耗峰底对应着分子由

绝对基态跃迁至转动激发态的共振跃迁，实验谱中可分辨出多条离散的共振结构，并对主要共振峰进行了编号标记。在以$|G_1\rangle$为起始态下，激发谱中能够观测到的共振峰数量为 9 个，谱线具有较高的信号对比度，各个跃迁峰位置明确，很容易区分出来；以$|G_2\rangle$为起始态进行激发态跃迁时，能够观测到的共振峰数量为 13 个，在$|G_1\rangle$条件下可见的部分共振峰明显减弱甚至消失，但是也出现了可分辨的新的共振峰。值得注意的是，由于分子的基态与不同激发态超精细能级的耦合强度存在显著差异，实验测量得到的损耗谱强度呈现出明显变化，当耦合强度较弱时，我们在实验上首先想到的是加大信号源输出功率，增强驱动场来促使基态和激发态间进行分子布居数转移。然而驱动场的增强一定程度上会使得能级加宽，导致有些相邻距离较近的能级会出现“掺叠”现象，所以实验上还需在不同位置时针对不同情况来选择合适的功率扫信号源频率。但是我们也注意到，有些谱线在实验与理论之间存在频率轻微偏移和谱线深度差异，这与实际磁场方向与理想 Z 轴之间存在微小夹角等实验因素有关，具体在 3.6.1 节进行分析。

在激发谱中，挑选了谱线分离程度高以及理论计算得到的跃迁偶极矩大的损耗峰进行拉比振荡测量，本文选取了$|G_1\rangle$起始态下的 1 号共振峰（记为$|E_1\rangle$）和$|G_2\rangle$起始态下的 2、3 号共振峰（记为$|E_2\rangle$和$|E_3\rangle$）作为典型跃迁进行重点分析。对于以$|G_1\rangle$为起始态的微波激发谱，$|E_1\rangle$位于 5.643376 GHz 的频率处。理论表明，该跃迁主要对应于从基态$|0,0,3/2,-4\rangle$到特定$|1,1,3/2,-4\rangle$第一转动激发态的跃迁通道，观察这个通道的跃迁偶极矩发现较大，那么意味着该跃迁在实验所采用的微波极化条件下具有较大的有效耦合强度，观察实验所得的损耗峰深度确实如此。类似地在$|G_2\rangle$为起始态的微波激发谱中，$|E_2\rangle$和$|E_3\rangle$的共振峰位于 5.643376 GHz 和 5.643399 GHz 的频率处。理论计算显示，这两个共振峰主要对应于从基态$|0,0,1/2,-4\rangle$到特定$|1,1,1/2,-4\rangle$和$|1,-1,1/2,-4\rangle$转动激发态的允许跃迁通道。其理论计算的跃迁偶极矩大小与实验观察到的损耗峰深度均能匹配。这三条跃迁通道耦合强度都比较大，并且和周围损耗峰的分离度都比较高，这些特性也为后续在该跃迁上开展拉比振荡测量提供了有利条件。

表 3-1 不同偏振下 G_1 态跃迁频率的实验与理论数据对照

Table 3-1 Comparison of Experimental and Theoretical Data of G_1 State Transition Frequencies under Different Polarizations

偏振方向	峰号	实验拟合数据 *f*/ GHz	理论计算数据 *f*/ GHz	*Δ* / Hz
σ^+	1	5.643376	5.643376	0
	3	5.643427	5.643427	0
	9	5.643607	5.643608	1
σ^-	2	5.643415	5.643413	-2
	6	5.643534	5.643535	1
π	4	5.643455	5.643453	-2
	5	5.643520	5.643518	-2
	7	5.643549	5.643544	-5
	8	5.643582	5.643582	0

表 3-2 不同偏振下 G_2 态跃迁频率的实验与理论数据对照

Table 3-2 Comparison of Experimental and Theoretical Data of G_2 State Transition Frequencies under Different Polarizations

偏振方向	峰号	实验拟合数据 *f*/ GHz	理论计算数据 *f*/ GHz	*Δ* / Hz
σ^+	1	5.643336	5.643336	0
	2	5.643376	5.643376	0
	8	5.643582	5.643578	-4
	10	5.643605	5.643603	-2
	12	5.643631	5.643628	-3
σ^-	3	5.643402	5.643399	-3
	5	5.643498	5.643493	-5
	6	5.643547	5.643545	-2
	13	5.643763	5.643761	-2
π	4	5.643420	5.643420	0
	7	5.643565	5.643562	-3
	9	5.643597	5.643597	0
	11	5.643641	5.643611	-3

3.5 相干动力学验证

在研究量子态的相干操控中，拉比振荡表征量子态在外部驱动场作用下发生周期性可逆演化的动力学过程。通过观测基态与激发态布居数的周期性往返，可以验证量子体系的相干性，甚至能够用来精确标定外部驱动场对量子态间的耦合强度以及体系在特定时间尺度内对相位信息的保持能力[91]。因此拉比振荡常被作为检验相干操控可行性和体系相干特性的核心实验手段。

在电偶极矩近似下，量子系统和微波场之间的相互作用为：

$$H_{\mathrm{int}} = \boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{E}(t) \quad \text{.....（3.2）}$$

其中 $\boldsymbol{d}$ 为前文中所提到的电偶极矩算符，$\boldsymbol{E}(t)\approx\boldsymbol{E}_0\cos(\omega t)$ 为随时间振荡的电场矢量。体系化简为二能级结构的条件是 $\omega\approx\omega_{eg}$，在 t 时刻从基态跃迁至激发态的概率为：

$$P_{\mathrm{e}}(t) = \frac{\Omega^2}{\Omega_{\mathrm{eff}}{}^2}\sin^2\left(\frac{\Omega_{\mathrm{eff}}t}{2}\right) \quad \text{.....（3.3）}$$

其中 $\Omega = \left|\langle e|d\cdot E|g\rangle\right|/h$ 代表拉比频率，反映出分子跃迁偶极矩和微波场间的耦合强度，$\Omega_{\mathrm{eff}} = \sqrt{\Omega^2+\Delta^2}$ 表示有效拉比频率，Δ 为微波场和跃迁频率的失谐。前文中我们已经对微波激发谱进行了理论分析与精确测量，并且选取了三个分离良好、信号对比度较高且跃迁偶极矩较大的共振峰作为研究对象。实验上我们将微波频率精确锁定到这三个共振条件上，然后控制微波脉冲作用时间，且同样利用 STIRAP 逆过程结合原子数探测手段，对分子数的随时间演化轨迹进行实时监控。后面小节将详细对提到的三个损耗峰处的拉比振荡以及其能反映出来的相干动力学进行分析。

3.5.1 相干演化测量

本节重点展示外磁场在 70 G，信号源频率设定为各个共振峰对应的共振频率处，微波设定幅度为-5 dBm 的实验参数下，通过逐渐增加信号源脉冲时间，针对选定的超精细共振峰（G_{1,E_1}、G_{2,E_2} 与 G_{2,E_3}）进行相干驱动，观测分子数随时间变化，并以此表征体系在微波驱动下的相干演化特性及操控水平。

如图 3-5 中所示，在信号源频率选定为共振频率时，分子数随着微波脉冲作用时间表现出了明显的周期性振荡，表明了量子态在微波场下发生了拉比振荡。横轴表示微波脉冲作用的时间长度，纵轴表示出归一化后的分子数量。拉比振荡来源于基态和激发态之间的相干耦合，振荡频率可以反映出微波场与分子态之间的耦合强度，振

荡频率越大，耦合强度越大，反之亦然。

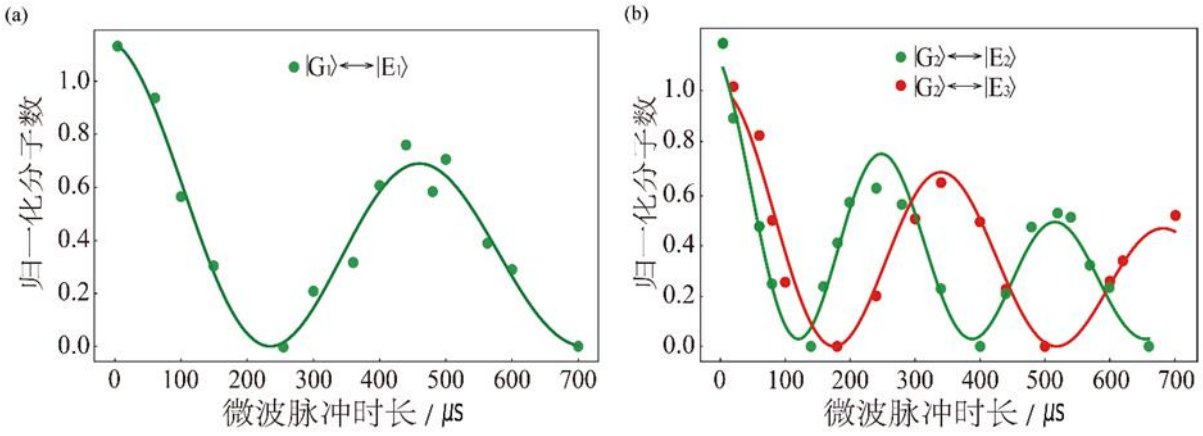


图 3-5 不同超精细态下的拉比振荡，（a）在 G_1 态和 E_1 态的共振频率处测得的分子数的拉比振荡曲线；（b）在 G_2 态的共振跃迁频率处测得的拉比振荡曲线，其中绿色和红色曲线分别对应到 E_2 和 E_3 跃迁

Figure 3-5 Rabi oscillations under different hyperfine states, (a) Rabi oscillation curves of the number of molecules measured at the resonant frequency between the G_1 state and the E_1 state; (b) Rabi oscillation curves measured at the resonant transition frequency of the G_2 state, where the green and red curves correspond to the transitions to E_2 and E_3, respectively

对于左图中表示的超精细跃迁$|E_1\rangle$，分子数随微波脉冲作用时间呈现出了规则的振荡特征，说明在当前磁场和微波参数条件下，该跃迁可被稳定地驱动。右图中的两个超精细跃迁$|E_2\rangle$与$|E_3\rangle$同样表现出规则的振荡特性，但是不同频率位置处对应的振荡周期和相位存在明显差异。通过对分子数随微波脉冲作用时间进行正弦函数的拟合，得到其拉比频率。由拟合结果可见，三个超精细跃迁的拉比频率在同一个数量级，但是其具体数值存在着差异。这表示出微波场和不同的超精细态之间的耦合强度并不相同。不同的原因主要由于超精细态的混合，使得不同跃迁在微波极化方向上的跃迁矩阵元大小存在差异，导致拉比振荡频率的变化。

从振荡周期来看，微波场和分子态之间的有效耦合强度与拉比振荡周期密切相关。拉比频率越高对应的振荡周期越短，表明了此处的能级跃迁在该微波场条件下有着很强的耦合能力，所以通过比较不同处超精细跃迁的拉比频率可以作为定量评估超精细能级跃迁对微波驱动的响应程度。

随着微波脉冲对分子作用时间的变化，三条振荡曲线的趋势均表现出随时间逐渐衰减，反映出量子体系中有着不可避免的退相干效应。量子体系中存在着不可避免的退相干机制，但是在该实验中仍然能够清晰分辨出多个振荡周期，表明了在当前的

实验条件下，体系的相干演化时间足以支持对超精细态的有效操控。所以通过合理选择磁场强度、微波频率及脉冲持续时间等参数，可以在该体系中实现对分子态的稳定相干驱动。

3.5.2 耦合强度的定量验证

前文已经给出了拉比频率的测量方法以及对某些典型超精细跃迁的测量结果。基于上述实验结果，本节将通过对拉比频率的定量分析，进一步与理论计算得到的跃迁偶极矩进行对照讨论[92]。理论上，拉比频率 Ω 与跃迁偶极矩 TDM 满足关系为：

$$\hbar\Omega = TDM \times |E| \quad \text{.....（3.4）}$$

其中 $|E|$ 为微波作用在分子处的电场强度。分子的跃迁偶极矩代表了其超精细跃迁与微波场发生耦合的能力，跃迁偶极矩大小直接决定了量子体系在微波场强下的最大相干驱动率。例如 $|G_2\rangle$ 跃迁到 $|E_3\rangle$ 的偶极矩大小为 0.56 d_0，明显高于 $|G_1\rangle$ 跃迁到 $|E_1\rangle$ 的 0.47 d_0 以及 $|G_2\rangle$ 跃迁到 $|E_2\rangle$ 的 0.48 d_0。应当表示出在相同条件的微波场下有着更快地拉比振荡频率。当然实验中观测到的情况与上述物理预期是一致的，说明跃迁偶极矩不仅在理论计算中具有明确意义。

为了进一步验证跃迁偶极矩与微波耦合强度之间的关系，我们对上述所选的典型超精细能级跃迁之间的理论计算得到的跃迁偶极矩比值与拉比频率比值进行了比较。对于 $|G_2\rangle$ 态与 $|E_3\rangle$ 和 $|E_2\rangle$ 之间的跃迁，其拉比频率 Ω_{G_2,E_3} 与 Ω_{G_2,E_2} 的实验比值为 23.486/18.366=1.28，这与二者理论计算的跃迁偶极矩比值 0.56/0.47=1.19 基本符合；同样，对于 $|G_1\rangle$ 与 $|E_1\rangle$ 以及 $|G_2\rangle$ 与 $|E_2\rangle$ 之间的跃迁，其实验测得的拉比频率 Ω_{G_1,E_1} 与 Ω_{G_2,E_2} 的比值为 13.218/18.366=0.72，对应的理论跃迁偶极矩比值为 0.48/0.47=1.02。

我们将实验测量得到的数据与理论计算数据进行综合对比，发现二者之间在数值上存在着一定程度上的偏差，但是仍然能在数量级以及跃迁偶极矩变化的整体趋势上保持一致性。表明实验结果验证了跃迁偶极矩与微波耦合强度之间存在明确的正相关性的物理规律，同时证明了实验数据的合理性。

3.6 实验偏差分析

在上述实验过程中，测到的原子损耗谱与理论计算得出的频率位置基本对应，但是在部分谱线上任然存在一定的偏移，并且某些跃迁能级的分子损耗谱线深度与理论计算的跃迁偶极矩值并非成正相关性。此外在验证典型超精细能级的拉比频率和

跃迁偶极矩之间关系进行理论验证时，同样存在着一定的偏差。本节基于上述提到的实验现象，将会对于以上偏差进行详细分析。

3.6.1 谱线频率偏差分析

实验中采用的量子化轴由方铜线圈提供的磁场来定义。在理想情况下，总角动量投影量子数严格守恒。然而在线圈实际绕制或校准过程中，磁场的中心轴线与平台间难免存在着微小的夹角（θ），此时磁场为：$\vec{B}=B\left(\cos\theta\vec{z}+\sin\theta\vec{x}\right)$，哈密顿量中多出了微扰项，这会使哈密顿量中的塞曼项不再呈现对角化，从而导致分子系统中诱导出新的杂化。这种由微扰项耦合导致了相邻子能级的共振频率发生相互排斥或吸引，从而导致了实验测量的能级位置与理论计算的偏差。其次在理论计算时，假设的外场是理想的单极化成份，比如纯的 π 偏振。但是在实际物理实验上，微波场在自由空间中辐射，可能会遭到某些金属物体的反射或其他原因，导致了微波到达分子区域时包含了少量的杂散极化分量，如图 3-6（a）所示。其次微波极化不纯会导致原本处于遵守选择定则“禁戒”的跃迁同样获得了一定的跃迁偶极矩，导致了在谱线中可能会使的某些共振峰发生非线性的缩放，甚至在某些情况下会多出一些额外的微弱的共振峰。如图 3-6（b）所示。

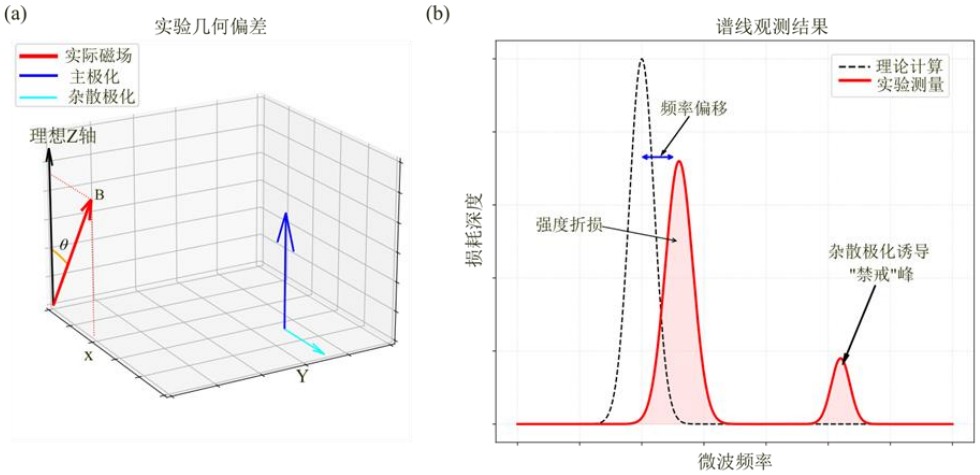


图 3-6 （a）图表示了实际的磁场和理想 Z 轴存在微小夹角和实际微波极化不纯；（b）图表示出损耗峰位置偏移，强度缩放以及产生“禁戒”峰

Figure 3-6 (a) shows a slight angle between the magnetic field and the ideal Z-axis as well as actual microwave polarization impurity. (b) shows the shift in the position of the loss peak, intensity scaling, and the generation of prohibited peaks

3.6.2 拉比频率偏差分析

我们对拉比振荡频率和跃迁偶极矩之间的理论关系进行验证时，实验测量值与理论计算在具体数值上存在着一些差异，分析这可能与有效的跃迁偶极矩在空间中的取向有关。

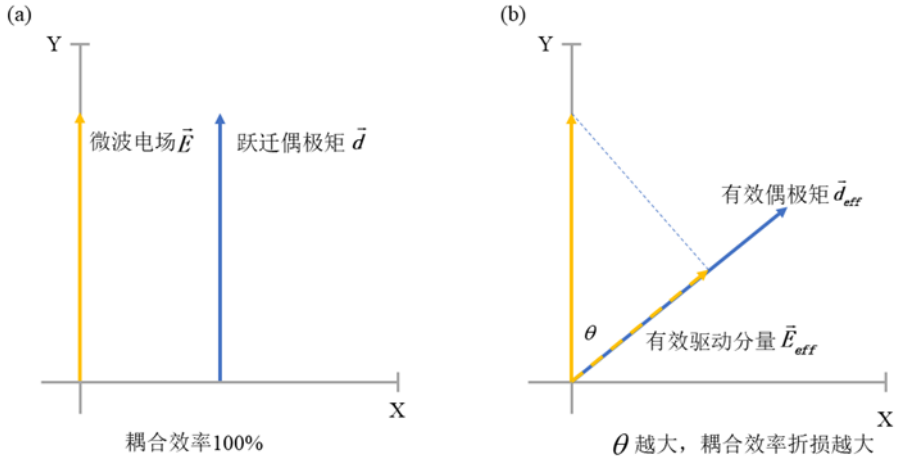


图 3-7 有效跃迁偶极矩方向偏差对耦合效率影响的示意图，（a）表示理想情况下，跃迁偶极矩与微波电场严格平行，拉比频率无折损；（b）有效偶极矩与微波方向产生夹角，夹角越大，折损越明显

Figure 3-7 Schematic diagram of the effect of deviation in the direction of the effective transition dipole moment on coupling efficiency, (a) represents the ideal case where the transition dipole moment is strictly parallel to the microwave field, with no reduction in Rabi frequency; (b) the effective dipole moment forms an angle with the microwave direction, and the larger the angle, the more obvious the reduction

这个理论和实验的偏差，可以归因于实验中微波场偏振与理想化偏振的不一致。实验上在微波驱动下，基态和第一转动激发态进行量子相干布居数转移时，微波驱动导致的分子电偶极取向并非严格的平行或垂直于量子化轴，而是表现出不同程度的空间倾斜，进而影响拉比频率。这种微观效应，使得不同通道对微波极化方向的敏感度产生差异。根据（3.4）式我们可以得出：对于$|G_2\rangle$态与$|E_2\rangle$态以及$|G_2\rangle$态与$|E_3\rangle$态之间的跃迁，其杂化后的取向恰好与局部微波电场的方向实现良好重合，表现出较小的几何偏差；而$|G_1\rangle$态与$|E_1\rangle$态之间的跃迁则可能因杂化导致的取向偏离较大，使得微波电场在有效电偶极矩方向上的投影减小，产生了很大的强度折损。

3.7 本章小结

本章介绍了超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的制备和实验测量了第一转动激发谱线。对重要装置、磁控系统和交叉光学偶极阱进行简要介绍；制备基态分子时，首先在交叉的光学偶极阱中制备了钠钾混合气体，通过扫描磁场跨越 Feshbach 共振点形成弱束缚 Feshbach 分子，随后利用 STIRAP 技术将 Feshbach 分子态转移至绝对基态。通过微波场驱动，将基态分子转移至第一转动激发态，统计剩余分子数获取激发谱；随后利用微波场展开拉比振荡测量，得到了不同跃迁通道对应的拉比频率，并与跃迁偶极矩值进行比较，验证得出拉比频率和跃迁偶极矩间一致的变化趋势；对实验测量值和理论计算值的差异进行了分析，分析出偏差主要来自于磁场方向和理想量子化轴间的微小夹角、微波场纯度不够等原因。

4 总结与展望

超冷极性分子具有丰富的内部自由度以及长程各向异性的偶极相互作用，在量子模拟、量子计算以及量子精密测量等领域表现出巨大的价值。近些年来，随着冷原子平台实验技术的不断完善，通过对原子磁缔合和相干光学转移来制备双原子极性分子已经成为超冷分子研究最重要的技术路线。其中 $^{23}Na^{40}K$ 分子因其具有较强的化学稳定性以及较大的永久电偶极矩，所以在构建长寿命偶极量子气体方面具有独特优势。因此研究 $^{23}Na^{40}K$ 体系内部能级结构及其相干操控特性，对于超冷分子领域的发展具有比较重要意义。

本文首先围绕 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子超精细态的哈密顿量及其第一转动激发谱展开研究，理论中重点保留了对能级结构起主要作用的五项相互作用项，包括分子转动能项、核电四极相互作用项、核自旋-转动耦合项、核自旋-自旋相互作用项以及塞曼相互作用项。外磁场不为零时，这五项相互作用项共同决定了分子的超精细能级结构分裂。文中使用了非耦合基对 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的哈密顿量在有限维（144×144）希尔伯特空间为中进行对角化计算。清楚了各个相互作用在能级分裂时的主导地位。通过理论计算获得了能级分裂的结果，为之后分析损耗谱提供了重要依据。

在实验部分，文中首先介绍了如何制备出超冷 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子。实验中我们小组利用磁场扫描跨越 Feshbach 共振点的方法，将交叉光学偶极阱中制备出的钠钾双组份量子简并混合气体合成弱束缚的 Feshbach 分子，随后将 Feshbach 分子通过 STIRAP 技术绝热地转移至振转基态，这个过程中对应的 STIRAP 单次转移效率约为 75%。基态分子制备完成后，紧接着我们对分子转动跃迁进行探究。在稳定磁场（72.4 G）下施加微波场从而驱动分子从基态跃迁至第一转动激发态。实验结果显示，在频率为 5.643 GHz 附近观察到了多条清晰的跃迁谱线，理论上这些谱线对应于基态和第一转动激发态间的跃迁通道。

最终我们通过将实验和理论进行对比，精确标出了跃迁峰所在位置，并且对实验和理论上的误差值进行了分析，计算出各个超精细结构的基矢构成，完成了对第一转动激发态超精细能级结构的系统测量。文中我们还选取了典型的跃迁通道进行了拉比振荡的测量。得出的实验结果为：在共振条件下基态和第一转动激发态之间能够实现稳定的相干振荡，振荡频率与微波场的强度之间没有呈现出完美的线性关系，对这个误差进行了详细的解释。

综上本文中通过了理论与实验相结合的手段，对 $^{23}Na^{40}K$ 基态分子的转动能级结构，以及其相干动力学进行了研究。成功获得了第一转动激发谱，并且测量了一些拉比振荡，通过振荡频率和跃迁偶极矩之间的关系验证了实验测量数据的合理性。为利用微波场实现分子间偶极-偶极相互作用的调控奠定了重要依据。

未来的研究工作可能从以下方向继续深入开展：

1. 提高基态分子的制备效率和样品数量。目前实验中获得的基态分子数仍然有限，这在一定程度上限制了后续多体物理研究的开展。例如，提高 STIRAP 效率。
2. 进一步优化微波系统，实现分子间更长的相干时间。
3. 极性分子有着极其丰富的内部自由度，接下来我们可以进一步地来拓展分子体系在量子模拟和精密测量中的应用。例如，将极性分子加载到光晶格中，并结合微波场来调控分子的偶极–偶极相互作用，可以用来研究多体效应等。

参考文献

[1] QUéMéNER G, JULIENNE P S. Ultracold molecules under control![J]. Chemical Reviews, 2012, 112(9): 4949-5011.

[2] COLLABORATION A, BARON J, CAMPBELL W C, et al. Order of magnitude smaller limit on the electric dipole moment of the electron[J]. Science, 2014, 343(6168): 269-272.

[3] YE J, ZOLLER P. Essay: Quantum sensing with atomic, molecular, and optical platforms for fundamental physics [J]. Physical Review Letters, 2024, 132(19): 190001.

[4] ZELEVINSKY T, KOTOCHIGOVA S, YE J. Precision test of mass-ratio variations with lattice-confined ultracold molecules[J]. Physical review letters, 2008, 100(4): 043201.

[5] DEMILLE D, HUTZLER N R, REY A M, et al. Quantum sensing and metrology for fundamental physics with molecules[J]. Nature Physics, 2024, 20(5): 741-749.

[6] CARR L D, DEMILLE D, KREMS R V, et al. Cold and ultracold molecules: science, technology and applications[J]. New Journal of Physics, 2009, 11(5): 055049.

[7] BARANOV M A, DALMONTE M, PUPILLO G, et al. Condensed matter theory of dipolar quantum gases[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(9): 5012-5061.

[8] HOLLAND C M, LU Y, CHEUK L W J S. On-demand entanglement of molecules in a reconfigurable optical tweezer array[J]. Science, 2023, 382(6675): 1143-1147.

[9] LIU Y, NI K-K. Bimolecular chemistry in the ultracold regime[J]. Annual review of physical chemistry, 2022, 73: 73-96.

[10] KARMAN T, TOMZA M, PéREZ-RíOS J J N P. Ultracold chemistry as a testbed for few-body physics[J]. Nature Physics, 2024, 20(5): 722-729.

[11] KRUCKENHAUSER A, SIEBERER L M, DE MARCO L, et al. Quantum many-body physics with ultracold polar molecules: Nanostructured potential barriers and interactions[J]. Physical Review A, 2020, 102(2): 023320.

[12] MOSES S A, COVEY J P, MIECNIKOWSKI M T, et al. New frontiers for quantum gases of polar molecules[J]. Nature Physics, 2017, 13(1): 13-20.

[13] 鹿博, 王大军. 超冷极性分子[J]. 物理学报, 2019, 68(4): 98-113.

[14] BETHLEM H L. Production and application of translationally cold molecules[J],

International reviews in physical chemistry, 2003, 22(1): 73-128.

[15] HUTSON J M. Molecule formation in ultracold atomic gases[J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2006, 25(4): 497-526.

[16] ANDEREGG L, AUGENBRAUN B L, BAO Y, et al. Laser cooling of optically trapped molecules[J]. Nature Physics, 2018, 14(9): 890-893.

[17] KOZYRYEV I, BAUM L, MATSUDA K, et al. Sisyphus laser cooling of a polyatomic molecule[J]. Physical review letters, 2017, 118(17): 173201.

[18] IWATA G Z, MCNALLY R L, ZELEVINSKY T. High-resolution optical spectroscopy with a buffer-gas-cooled beam of BaH molecules[J]. Physical Review A, 2017, 96(2): 022509.

[19] TRUPPE S, MARX S, KRAY S, et al. Spectroscopic characterization of aluminum monofluoride with relevance to laser cooling and trapping[J]. Physical Review A, 2019, 100(5): 052513.

[20] WU Y, BURAU J J, MEHLING K, et al. High Phase-Space Density of Laser-Cooled Molecules in an Optical Lattice[J]. Physical Review Letters, 2021, 127(26): 263201.

[21] NI K-K, OSPELKAUS S, DE MIRANDA M, et al. A high phase-space-density gas of polar molecules[J]. science, 2008, 322(5899): 231-235.

[22] PARK J W, WILL S A, ZWIERLEIN M W. Ultracold dipolar gas of fermionic $^{23}Na^{40}K$ molecules in their absolute ground state[J]. Physical Review Letters, 2015, 114(20): 205302.

[23] LI Z-L, GU Z-Y, WANG P-J, et al. Efficient production of ultracold polar molecules $^{23}Na^{40}K$ in their absolute ground state via intermediate state of the coupled complex $B^1\Pi|\ v=4\rangle\sim c^3\Sigma+|\ v=25\rangle$[J]. Science China Physics, 2023, 66(9): 293011.

[24] RVACHOV T M, SON H, SOMMER A T, et al. Long-lived ultracold molecules with electric and magnetic dipole moments[J]. Physical review letters, 2017, 119(14): 143001.

[25] FINELLI S, CIAMEI A, RESTIVO B, et al. Ultracold LiCr: A New Pathway to Quantum Gases of Paramagnetic Polar Molecules[J]. PRX Quantum, 2024, 5(2): 020358.

[26] TAKEKOSHI T, REICHSöLLNER L, SCHINDEWOLF A, et al. Ultracold dense samples of dipolar RbCs molecules in the rovibrational and hyperfine ground state[J].

Physical review letters , 2014, 113(20): 205301.

[27] MOLONY P K, GREGORY P D, JI Z, et al. Creation of ultracold $^{87}Rb^{133}Cs$ molecules in the rovibrational ground state[J]. Physical review letters, 2014, 113(25): 255301.

[28] GUO M, ZHU B, LU B, et al. Creation of an ultracold gas of ground-state dipolar $^{23}Na^{87}Rb$ molecules[J]. Physical review letters, 2016, 116(20): 205303.

[29] STEVENSON I, LAM A Z, BIGAGLI N, et al. Ultracold gas of dipolar NaCs ground state molecules[J]. Physical Review Letters, 2023, 130(11): 113002.

[30] VOGES K K, GERSEMA P, MEYER ZUM ALTEN BORGLOH M, et al. Ultracold gas of bosonic $^{23}Na^{39}K$ ground-state molecules[J]. Physical Review Letters, 2020, 125(8): 083401.

[31] DANZL J G, MARK M J, HALLER E, et al. An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice[J]. Nature Physics, 2010, 6(4): 265-270.

[32] DANZL J G, HALLER E, GUSTAVSSON M, et al. Quantum gas of deeply bound ground state molecules[J]. Science, 2008, 321(5892): 1062-1066.

[33] STELLMER S, PASQUIOU B, GRIMM R, et al. Creation of ultracold Sr_2 molecules in the electronic ground state[J]. Physical review letters, 2012, 109(11): 115302.

[34] REINAUDI G, OSBORN C, MCDONALD M, et al. Optical production of stable ultracold $^{88}sr_2$ molecules[J]. Physical review letters, 2012, 109(11): 115303.

[35] OSPELKAUS S, NI K-K, WANG D, et al. Quantum-state controlled chemical reactions of ultracold potassium-rubidium molecules[J]. Science, 2010, 327(5967): 853-857.

[36] JULIENNE P S, HANNA T M, IDZIASZEK Z. Universal ultracold collision rates for polar molecules of two alkali-metal atoms[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(42): 19114-19124.

[37] BAUSE R, CHRISTIANEN A, SCHINDEWOLF A, et al. Ultracold sticky collisions: Theoretical and experimental status[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2023, 127(3): 729-741.

[38] KARMAN T, HUTSON J M. Microwave Shielding of Ultracold Polar Molecules[J]. Physical Review Letters, 2018, 121(16): 163401.

[39] LASSABLIèRE L, QUéMéNER G J. Controlling the scattering length of ultracold dipolar molecules[J]. Physical Review Letters, 2018, 121(16): 163402.

[40] DENG F, CHEN X-Y, LUO X-Y, et al. Effective potential and superfluidity of microwave-shielded polar molecules[J]. Physical Review Letters 2023,130(18):183001.

[41] ANDEREGG L, BURCHESKY S, BAO Y, et al. Observation of microwave shielding of ultracold molecules[J]. Science, 2021, 373(6556): 779-782.

[42] SCHINDEWOLF A, BAUSE R, CHEN X-Y, et al. Evaporation of microwave-shielded polar molecules to quantum degeneracy[J]. Nature, 2022, 607(7920): 677-681.

[43] JULIENNE P S, HANNA T M, IDZIASZEK Z Universal ultracold collision rates for polar molecules of two alkali-metal atoms[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(42): 19114-19124.

[44] WARNER C, LAM A Z, BIGAGLI N, et al. Overlapping Bose-Einstein condensates of $^{23}Na^{133}Cs$[J]. Physical Review A, 2021, 104(3): 033302.

[45] BIGAGLI N, WARNER C, YUAN W, et al. Collisionally stable gas of bosonic dipolar ground-state molecules[J]. Nature Physics, 2023, 19(11): 1579-1584.

[46] LIN J, CHEN G, JIN M, et al. Microwave Shielding of Bosonic NaRb Molecules[J]. Physical Review X, 2023, 13(3): 031032.

[47] BIGAGLI N, YUAN W, ZHANG S, et al. Observation of Bose–Einstein condensation of dipolar molecules[J]. 2024, 631(8020): 289-293.

[48] PARK J W, YAN Z Z, LOH H, et al. Second-scale nuclear spin coherence time of ultracold $^{23}Na^{40}K$ molecules[J]. 2017, 357(6349): 372-375.

[49] GREGORY P D, FERNLEY L M, TAO A L, et al. Second-scale rotational coherence and dipolar interactions in a gas of ultracold polar molecules[J]. Nature Physics, 2024, 20(3): 415-421.

[50] RUTTLEY D K, HEPWORTH T R, GUTTRIDGE A, et al. Long-lived entanglement of molecules in magic-wavelength optical tweezers[J]. Nature, 2025, 637(8047): 827-832.

[51] HEPWORTH T R, RUTTLEY D K, VON GIERKE F, et al. Long-lived multilevel coherences and spin-1 dynamics encoded in the rotational states of ultracold molecules[J]. Nature Communications, 2025, 16(1): 7131.

[52] YANG H, WANG X-Y, SU Z, et al. Evidence for the association of triatomic molecules in ultracold $^{23}Na^{40}K + ^{40}K$ mixtures[J]. Nature, 2022, 602(7896): 229-233.

[53] YANG H, CAO J, SU Z, et al. Creation of an ultracold gas of triatomic molecules from

an atom–diatomic molecule mixture[J]. Science, 2022, 378(6623): 1009-1013.

[54] CHEN X-Y, BISWAS S, EPPELT S, et al. Ultracold field-linked tetratomic molecules[J]. Nature, 2024, 626(7998): 283-287.

[55] GU Z Y, ZHOU X S, CHEN W, et al. Tetratomic states of microwave dressed and associated ultracold $^{23}Na^{40}K$ molecules [J/OL] (2025-09-01) [2026-03-29]. https://arxiv.org/abs/2509.23634

[56] ALDEGUNDE J, RIVINGTON B A, ŻUCHOWSKI P S, et al. Hyperfine energy levels of alkali-metal dimers: Ground-state polar molecules in electric and magnetic fields[J]. Physical Review A, 2008, 78(3): 033434.

[57] BLACKMORE J A, GREGORY P D, HUTSON J M, et al. Diatomic-py: A Python module for calculating the rotational and hyperfine structure of $^{1}\Sigma$ molecules[J]. Computer Physics Communications, 2023, 282: 108512.

[58] LIU L, ZHANG D-C, YANG H, et al. Observation of Interference between Resonant and Detuned stirap in the Adiabatic Creation of $^{23}Na^{40}K$ Molecules[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(25): 253201.

[59] PARK J W, WILL S A, ZWIERLEIN M W. Ultracold Dipolar Gas of Fermionic $^{23}Na^{40}K$ Molecules in Their Absolute Ground State[J]. Physical Review Letters, 2015, 114(20): 205302.

[60] YA-XIONG, LIU B Z. Theoretical analysis of the coupling between Feshbach states and hyperfine excited states in the creation of $^{23}Na^{40}K$ molecule[J]. Chinese Physics B, 2020, 29(2): 23103-023103.

[61] BROWN J M, CARRINGTON A. Rotational spectroscopy of diatomic molecules[M]. Cambridge university press, 2003.

[62] OSPELKAUS S, NI K-K, QUéMéNER G, et al. Controlling the Hyperfine State of Rovibronic Ground-State Polar Molecules[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(3): 030402.

[63] WILL S A, PARK J W, YAN Z Z, et al. Coherent Microwave Control of Ultracold $^{23}Na^{40}K$ Molecules[J]. Physical Review Letters, 2016, 116(22): 225306.

[64] ALDEGUNDE J, HUTSON J M. Hyperfine structure of alkali-metal diatomic molecules[J]. Physical Review A, 2017, 96(4): 042506.

[65] GERDES A, DULIEU O, KNöCKEL H, et al. Stark effect measurements on the NaK

molecule[J]. The European Physical Journal D, 2011, 65(1): 105-111.

[66] BROOKS R A, ANDERSON C H, RAMSEY N F. Molecular Beam Experiments on KNa and LiNa[J]. The Journal of Chemical Physics, 1972, 56(10): 5193-5194.

[67] ARIMONDO E, INGUSCIO M, VIOLINO P. Experimental determinations of the hyperfine structure in the alkali atoms[J]. Reviews of Modern Physics, 1977, 49(1): 31-75.

[68] 贾甜, 顾正宇, 王鹏军. 超冷 NaK 分子超精细能级激发谱的测量[J]. 量子光学学报, 2025, (2): 95-105.

[69] OSPELKAUS S, NI K-K, QUéMéNER G, et al. Controlling the hyperfine state of rovibronic ground-state polar molecules[J]. Physical review letters, 2010, 104(3): 030402.

[70] CAWLEY N, HOWARD Z, KLEINERT M, et al. Analytical study of level crossings in the Stark-Zeeman spectrum of ground state OH[J]. The European Physical Journal D, 2013, 67(11): 233.

[71] CHILD M S. Molecular collision theory[M]. Courier Corporation, 1996.

[72] KARMAN T J T J O P C A. Resonances in non-universal dipolar collisions[J]. 2023, 127(9): 2194-2211.

[73] 李子亮. 超冷基态分子 $^{23}Na^{40}K$ 的制备 [D]; 山西大学, 2023.

[74] 李子亮, 师振莲, 王鹏军. 采用永磁铁的钠原子二维磁光阱的设计和研究[J]. 物理学报, 2020, 69(12): 126701-1-8.

[75] LI Z L, GU Z Y, SHI Z L, et al. Quantum degenerate Bose-Fermi atomic gas mixture of ^{23}Na and ^{40}K[J]. Chinese Physics B, 2023, 32(2): 023701.

[76] TIMMERMANS E, TOMMASINI P, HUSSEIN M, et al. Feshbach resonances in atomic Bose–Einstein condensates[J]. 1999, 315(1-3): 199-230.

[77] VOIGT A-C, TAGLIEBER M, COSTA L, et al. Ultracold heteronuclear fermi-fermi molecules[J]. 2009, 102(2): 020405.

[78] PAPP S, WIEMAN C. Observation of heteronuclear Feshbach molecules from a ^{85}Rb–^{87}Rb gas[J]. Physical Review Letters, 2006, 97(18): 180404.

[79] XU K, MUKAIYAMA T, ABO-SHAEER J, et al. Formation of quantum-degenerate sodium molecules[J]. Physical review letters, 2003, 91(21): 210402.

[80] HERBIG J, KRAEMER T, MARK M, et al. Preparation of a pure molecular quantum

gas[J]. Science, 2003, 301(5639): 1510-1513.

[81] CHIN C, KRAEMER T, MARK M, et al. Observation of Feshbach-like resonances in collisions between ultracold molecules[J]. Physical Review Letters, 2005, 94(12): 123201.

[82] REGAL C A, TICKNOR C, BOHN J L, et al. Creation of ultracold molecules from a Fermi gas of atoms[J]. Nature, 2003, 424(6944): 47-50.

[83] STRECKER K E, PARTRIDGE G B, HULET R G. Conversion of an atomic Fermi gas to a long-lived molecular Bose gas[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(8): 080406.

[84] CUBIZOLLES J, BOURDEL T, KOKKELMANS S, et al. Production of Long-Lived Ultracold Li_2Molecules from a Fermi Gas[J]. Physical review letters, 2003, 91(24): 240401.

[85] DüRR S, VOLZ T, MARTE A, et al. Observation of molecules produced from a Bose-Einstein condensate[J]. Physical review letters, 2004, 92(2): 020406.

[86] BERGMANN K, THEUER H, SHORE B. Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules[J]. Reviews of Modern Physics, 1998, 70(3): 1003.

[87] VITANOV N V, RANGELOV A A, SHORE B W, et al. Stimulated Raman adiabatic passage in physics, chemistry, and beyond[J]. Reviews of modern physics, 2017, 89(1): 015006.

[88] BAUSE R, KAMIJO A, CHEN X-Y, et al. Efficient conversion of closed-channel-dominated Feshbach molecules of $^{23}Na^{40}K$ to their absolute ground state[J]. Physical Review A, 2021, 104(4): 043321.

[89] YANG A, HE C, NIE X, et al. Improving the stimulated Raman adiabatic passage efficiency for ultracold $^{6}Li^{40}K$ ground state molecules[J]. Communications Physics, 2025, 8(1): 399.

[90] MADDOX B P, MORTLOCK J M, HEPWORTH T R, et al. Enhanced Quantum State Transfer via Feedforward Cancellation of Optical Phase Noise[J]. Physical Review Letters, 2024, 133(25):253202.

[91] MARTINIS J M, NAM S, AUMENTADO J, et al. Rabi oscillations in a large Josephson-junction qubit[J]. 2002, 89(11): 117901.

[92] CAI W, GOUGH T, GU X, et al. Transition dipole moment measurements for the ν_2

band of $^{15}NH_3$ with molecular beam laser Stark spectroscopy[J]. 1986, 120(2): 374-380.

攻读学位期间取得的研究成果

发表论文：

1. **陈卫**, 顾正宇, 周暄胜, 王鹏军，超冷极性 $^{23}Na^{40}K$ 分子第一转动态的研究. 物理学报. DOI: 10.7498/aps.75.20260232

正在投稿：

1. Zhengyu Gu, Xuansheng Zhou, **Wei Chen**, Wei Han, Fulin Deng, Tao Shi, Pengjun Wang, Jing Zhang. Tetratomic states of microwave dressed and associated ultracold $^{23}Na^{40}K$ molecules. arXiv:2509.23634 [cond-mat.quant-gas]

致 谢

春去秋来，寒暑更迭，在这段充满转折与磨砺的求学时光即将画上句号之际，伫立于毕业论文完稿的终点，内心百感交集。回首往事，我的求学之路并非坦途：从本科毕业步入社会工作，再到毅然决定重返校园，其中的抉择与坚守，皆化作了科研道路上的基石。尤为难忘的是那年特殊的寒冬，在考研人数创下历史新高的压力下，我经历着疫情带给的高烧与寒颤毅然踏入考场。至今仍清晰记得，当时笔袋里除了一纸准考证，还塞着备用的退烧药，在“阴阳”考场全力以赴，终从激烈的竞争中脱颖而出。这段逆流而上的经历，不仅是我重返校园的入场券，更磨炼了我日后在实验室面对困难时的心性。在这条从社会回归校园、从现实困顿走向学术理想的路途中，每一步的跨越都离不开导师的指引与家人的守候。值此论文结稿之时，谨向所有曾给予我力量的人致以最诚挚的谢意。

感谢我的导师王鹏军教授。王老师不仅是我科研道路上的领路人，更是我为人处世的楷模。从论文选题，再到初稿完成后字斟句酌的批改，每一步都凝结着导师的心血。其严谨求实的治学态度、敏锐的学术洞察力以及谦逊温和的长者风范，使我获益终身。在此向导师表达我最衷心的感谢。

感谢张靖院士。虽然与老师直接交流的机会有限，但老师对学术的赤诚与勤勉始终是我辈学习的榜样。常能看到老师办公室内深夜依旧亮起的灯火，这种十年如一日、躬耕不辍的科研精神，本身就是一种无声而有力的教诲，潜移默化地塑造着实验室严谨、进取的学术风气。能在老师领衔的实验室度过研究生生涯，我深感荣幸，老师的榜样力量也将激励我在未来的职业生涯中持之以恒、不懈奋斗。

感谢彭堃墀院士、谢常德教授为我们创造的科研环境。饮水思源，正是得益于两位前辈当年披荆斩棘、并肩开创实验室之先河，才为我辈搭建起今日这一方底蕴深厚的学术沃土。感谢于旭东老师、黄良辉老师、孟增明老师、陈良超老师、韩伟老师、叶祝雄老师、靳元彬老师和闫江伟老师在实验室的指导。

感谢师兄顾正宇在实验上给予了我极大的技术支持与耐心指导，感谢周暄胜和房书州在实验室上给与我莫大的帮助。感谢刘方德，张越、李云达、单标、高晨力、王泽奎、赵宇航、龚琳善、隋文杰、王亚洲、杨雅婧、刘澍、冯嘉煜、张纯瑶、梁新浩、韩明康、冯佳、申嘉辉、袁铭清、姚新江、张紫瑞、Mustafa Shah、赵永泽、郝宇轩、王佳豪、郑烨在实验室的陪伴，祝愿他们在未来的学术道路上守得云开见月明。

最后，我要将内心最深处的感激留给我的家人。在我决定辞去工作、重返校园的

每一个彷徨时刻，是他们给予了我最坚定的理解与支持，让我能够卸下生活的重担，全心奔赴学术的理想。这份不计回报的爱与信任，是我在科研道路上能走下去的底气所在。感谢女友李如玉，在这段漫长且并不轻松的求学岁月中，是她包容了我因科研压力而产生的焦虑与疏忽。愿继续携手前行，去见证更多美好。

个人简况及联系方式

姓名：陈卫

性别：男

籍贯：山西省晋中市平遥县襄垣乡襄垣村

个人简历：

2017 年 9 月-2021 年 6 月 运城学院 物理学 本科

2023 年 9 月-2026 年 6 月 山西大学物理电子工程学院 光学 硕士

电子信箱：m091617835758604@163.com

承诺书

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是在导师指导下独立完成的，学位论文的知识产权属于山西大学。如果今后以其他单位名义发表与在读期间学位论文相关的内容，将承担法律责任。除文中已经注明引用的文献资料外，本学位论文不包括任何其他个人或集体已经发表或撰写过的成果。

作者签名：

年　月　日

学位论文使用授权声明

本人完全了解山西大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关机关或机构送交论文的复印件和电子文档，允许论文被查阅和借阅，可以采用影印、缩印或扫描等手段保存、汇编学位论文。同意山西大学可以用不同方式在不同媒体上发表、传播论文的全部或部分内容。

保密的学位论文在解密后遵守此协议。

作者签名：

导师签名：

20　年　月　日