

VU Research Portal

Molecular radicals in the search for drifting constants

de Nijs, A.J.

2014

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

de Nijs, A. J. (2014). *Molecular radicals in the search for drifting constants*.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Moleculaire radicalen in de zoektocht naar veranderende constanten

Het werk in dit proefschrift heeft één centraal thema: de zoektocht naar een mogelijke verandering van natuurconstanten. Dit is niet alleen taalkundig gezien tegenstrijdig, het is ook strijdig met de bekende natuurwetten. Toch zijn er experimentele aanwijzingen gevonden voor zo'n variatie. In deze samenvatting wordt uitgelegd waar precies naar gezocht wordt, hoe er gezocht wordt en wat de plaats van dit werk in deze zoektocht is.

Het universum wordt door natuurkundigen beschreven door middel van natuurwetten. Deze wetten vertellen welke verbanden er zijn tussen de verschillende grootheden. Een bekend voorbeeld hiervan is de wet van Newton. De zwaartekrachtswet van Newton beschrijft de kracht tussen twee massa's over een bepaalde afstand. Deze wet kan als volgt worden geschreven: $F_g = Gm_1m_2/r^2$. Hierin zijn m_1 en m_2 de twee massa's die elkaar aantrekken, over een afstand r . Het getal $G = 6,67 \times 10^{-11} N(m/kg)^2$, geeft aan hoe sterk twee massa's elkaar over een afstand aantrekken. Over dit soort constanten gaat het ook in dit proefschrift, om precies te zijn over de constanten α , die de sterkte van de elektromagnetische kracht beschrijft, en vooral over μ , de verhouding tussen de massa van een elektron en een proton.

Dit proefschrift gaat over de zoektocht naar een verandering in de waarde van μ in de loop der tijd. Eerder onderzoek heeft al laten zien dat, als er al zo'n verandering is, deze erg klein is. De huidige bovengrens voor deze verandering is $\dot{\mu}/\mu < 2 \times 10^{-13} \text{ yr}^{-1}$ [35]. Dat betekent dat van de waarde van μ hooguit het dertiende getal achter de komma elk jaar verandert. Toch zou zelfs zo'n kleine verandering van groot belang zijn voor de fundamentele wetenschap, omdat de huidige bekende natuurwetten hier geen ruimte voor laten en er dus nieuwe theorieën bedacht moeten worden.

B.1 Hoge gevoeligheid

Het werk in dit proefschrift gaat over het doen van spectroscopie om een eventuele variatie van een natuurconstante te vinden. Spectroscopie is het meten van de energie van een overgang in een atoom of molecuul, wat betekent dat het verschil in energie tussen twee energietoestanden gemeten wordt.

Niet alle overgangen veranderen even snel als een constante verandert. De mate waarin een overgang verandert noemen we de gevoeligheid van die overgang voor een verandering van de constante. De overgangen die gebruikt zijn voor het vinden van de eerste aanwijzingen van variatie zijn bijvoorbeeld duizenden keren minder gevoelig dan een overgang in koolmonoxide, waar een deel van dit proefschrift over gaat. Deze hoge gevoeligheden zijn het gevolg van toevallige bijna-ontaardingen. Dit zijn twee energietoestanden in een molecuul die toevallig heel dicht bij elkaar liggen. Om dit te begrijpen, kun de zoektocht naar een variatie van een constante vergeleken worden met het meten van de snelheid waarmee continenten uit elkaar drijven. Dit is een heel kleine verandering van een heel grote afstand. Als er een punt zou zijn waar deze twee continenten vlakbij elkaar komen, zou het daar veel makkelijker zijn om het uit elkaar drijven te meten. Zo is het ook met de variatie van constanten: als er twee energietoestanden vlakbij elkaar liggen is de verandering verhoudingsgewijs veel groter en dus makkelijker te meten.

B.2 Zoekmethodes

Er zijn in hoofdlijnen twee methodes om spectroscopie in te zetten om eventuele variaties te vinden. Eén van de methodes werkt op basis van metingen aan licht dat miljarden jaren geleden is uitgezonden. Als dit licht door ver weg gelegen stofwolken reist, absorberen de atomen en moleculen in die wolken licht van specifieke golflengtes. Deze golflengtes zijn verschillend per atoom of molecuul en ze worden bepaald door de natuurconstanten. Zo laat de wolk dus een soort vingerafdruk achter in het licht. Dit licht kan op aarde worden waargenomen en de vingerafdruk die miljarden jaren geleden is achtergelaten kan worden vergeleken met metingen hier op aarde aan diezelfde atomen en moleculen. Uit afwijkingen hiertussen kan nu bepaald worden of de waarde van de constante tijdens het absorberen van het licht, miljarden jaren geleden, hetzelfde is als nu op aarde. Uit dit soort metingen zijn de eerste aanwijzingen voor een mogelijke variatie van α gevonden [11, 12]. Door de lange periode tussen absorptie en meting kunnen heel kleine verschillen toch gevonden worden.

Het grote nadeel van deze metingen is dat niet goed bekend is onder welke omstandigheden het licht is geabsorbeerd. Deze omstandigheden kunnen slecht bestudeerd worden, wat de analyse van de metingen moeilijk maakt.

Bij de tweede methode wordt gebruik gemaakt van heel precieze metingen in het laboratorium op aarde. Doordat deze experimenten hooguit een aantal jaar kunnen duren moeten de metingen veel preciezer zijn dan de astrofysische metingen. Een deel van dit verschil wordt goedgemaakt doordat metingen in het laboratorium veel beter onder controle zijn. Alle omstandigheden zijn bekend en de invloed van de verschillende factoren kan één voor één onderzocht worden. Een ander voordeel is dat in het laboratorium zelf gekozen kan worden aan welke atomen of moleculen gemeten wordt. In miljarden jaren oude wolken is maar een heel klein aantal soorten atomen en moleculen aanwezig, maar op

aarde kan aan elk systeem, hoe ingewikkeld ook, gemeten worden. Hierdoor kunnen overgangen met een hoge gevoeligheid gezocht en gemeten worden. Deze strategie wordt gevolgd in het werk in dit proefschrift.

B.3 Moleculaire radicalen in de zoektocht naar veranderende constanten

In dit proefschrift wordt gesproken over moleculaire radicalen. Dit zijn moleculen met een ongepaard elektron. Dit betekent dat ze erg reactief zijn. Dit proefschrift richt zich op een andere eigenschap van moleculaire radicalen, namelijk dat ze een toestand waarin er een hogere kans is op een toevallige bijna-ontaarding. In hoofdstuk 6 wordt uitgelegd waarom dit kan leiden tot overgangen met een hoge gevoeligheid. Hier worden de moleculen CH en OH doorgerekend en wordt gevonden dat CH een goede kandidaat kan zijn voor het doen van astrofysische metingen om een variatie van natuurconstanten te vinden. De rest van het proefschrift richt zich op het doen van metingen aan metastabiel CO. Bethlem en Ubachs [9] toonden in de eerste aangeslagen toestand van CO een twee-foton-microgolfovergang met een hoge gevoeligheid voor een verandering van μ aan. Dit proefschrift richt zich op het zo precies mogelijk meten van deze overgang. In het geplande experiment wordt een bundel van metastabiel CO geprepareerd in een enkele kwantumtoestand door CO in vacuüm te expanderen en de moleculen aan te slaan met een smalbandige UV-laser. Na het passeren van twee resonante microgolftrillholtes, met een onderlinge afstand van 50 cm, worden de moleculen toestandselectief afgebogen en 1 meter verder gedetecteerd op een positiegevoelige detector.

In hoofdstuk 2 wordt aangetoond dat er goede controle is over het aanslaan van deze toestand door hoge precisie UV-spectroscopie te doen aan de $a^3\Pi$ toestand van CO. We hebben de frequentie van de twee-foton-microgolfovergang bepaald met een precisie van 0.5 MHz, een verkleining van de onzekerheid van meer dan een orde grootte. Ook worden massaschalingsformules toegepast om gevoeligheidscoëfficiënten te berekenen van overgangen in andere isotopologen van CO. In hoofdstuk 2 wordt cavity-ring-down-spectroscopie toegepast op de $a^3\Pi$ toestand van twee isotopologen van CO en wordt er gevonden dat de massaschalingsformules gebruikt kunnen worden om de overgangsfrequenties te voorspellen van $v = 0, J < 8$ in $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ naar $v = 1, J < 30$ rovibrationale niveaus in $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ en $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ tot binnen de experimentele nauwkeurigheid van 0.2 cm^{-1} . In hoofdstuk 4 wordt het ontwerp van het elektrostatische afbuigveld dat gebruikt wordt om toestandselectief moleculen af te buigen in de microgolfmetingen besproken. Het theoretische model dat gebruikt werd voor het ontwerp is ook toegepast op het bestuderen van twee types opslagringen voor moleculen in hoogveldzoekende toestanden. In hoofdstuk 5 laten we zien dat het mogelijk is om hoge precisie microgolfspectroscopie te doen in de geplande opstellingen. We hebben de $\Omega = 1, J = 1$ lambda-doublet opsplitsing rond

394 Mhz gemeten met een nauwkeurigheid van 10 Hz en bespreken systematische effecten die het resultaat beïnvloeden.

In hoofdstuk 7 wordt een vooruitblik gegeven naar het meten van de zeer gevoelige twee-foton-microgolfovergang. Het hiervoor voorgestelde experiment is erg vergelijkbaar met het één-foton-experiment dat in hoofdstuk 5 beschreven is, de verschillen worden hier besproken. Omdat de zeer gevoelige overgang een twee foton overgang is, heeft deze een hogere microgolffintensiteit nodig. De overgangssterkte is berekend, een resonante microgolfftrilholte is ontworpen en getest. Daarnaast moet een hoger rotationeel niveau aangeslagen worden door de UV-laser, waardoor er meer m_J^B subniveaus een rol spelen, de afbuiging kleiner is en de bezetting van de toestand lager is. De gevolgen van deze factoren worden ook besproken.

Bibliography

- [1] P. A. M. Dirac, *The cosmological constants*, Nature **139**, 323 (1937).
- [2] E. Teller, *On the change of physical constants*, Phys. Rev. **73**, 801 (1948).
- [3] J. P. Uzan, *The fundamental constants and their variation: observational and theoretical status*, Rev. Mod. Phys. **75**, 403 (2003).
- [4] A. Shlyakhter, *Direct test of the constancy of fundamental nuclear constants*, Nature **264**, 340 (1976).
- [5] C. R. Gould, E. I. Shapapov, and S. K. Lamoreaux, *Time variability of alpha from realistic models of Oklo reactors*, Phys. Rev. C **74**, 024607 (2006).
- [6] K. A. Olive, G. Steigman, and T. P. Walker, *Primordial nucleosynthesis: theory and observations*, Phys. Rep. **333-334**, 389 (2000).
- [7] M. C. Ferreira, M. D. Julião, C. J. A. P. Martins, and A. M. R. V. L. Monteiro, *Probing unification scenarios with atomic clocks*, Phys. Rev. D **86**, 125025 (2012).
- [8] P. Jansen, L. H. Xu, I. Kleiner, W. Ubachs, and H. L. Bethlem, *Methanol as a sensitive probe for spatial and temporal variations of the proton-to-electron mass ratio*, Phys. Rev. Lett. **106**, 100801 (2011).
- [9] H. L. Bethlem and W. Ubachs, *Testing the time-invariance of fundamental constants using microwave spectroscopy on cold diatomic radicals*, Faraday Discuss. **142**, 25 (2009).
- [10] A. J. de Nijs, E. J. Salumbides, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, and H. L. Bethlem, *UV-frequency metrology on CO $a^3\Pi$: Isotope effects and sensitivity to a variation of the proton-to-electron mass ratio*, Phys. Rev. A **84**, 052509 (2011).
- [11] J. K. Webb et al., *Further evidence for cosmological evolution of the fine structure constant*, Phys. Rev. Lett. **87**, 091301 (2001).
- [12] J. K. Webb, J. A. King, M. T. Murphy, V. Flambaum, R. F. Carswell, and M. B. Bainbridge, *Indications of a spatial variation of the fine structure constant*, Phys. Rev. Lett. **107**, 191101 (2011).
- [13] W. Ubachs, R. Buning, K. S. E. Eikema, and E. Reinhold, *On a possible variation of the proton-to-electron mass ratio: H_2 spectra in the line of sight of high-redshift quasars and in the laboratory*, J. Mol. Spectrosc. **241**, 155 (2007).

- [14] F. van Weerdenburg, M. T. Murphy, A. L. Malec, L. Kaper, and W. Ubachs, *First constraint on cosmological variation of the proton-to-electron mass ratio from two independent telescopes.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 180802 (2011).
- [15] A. L. Malec et al., *Keck telescope constraint on cosmological variation of the proton-to-electron mass ratio*, Mon. Not. R. Astron. Soc. **403**, 1541 (2010).
- [16] J. van Veldhoven, J. Küpper, H. L. Bethlem, B. Sartakov, A. J. A. van Rooij, and G. Meijer, *Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy*, Eur. Phys. J. D **31**, 337 (2004).
- [17] V. V. Flambaum and M. G. Kozlov, *Limit on the cosmological variation of m_p/m_e from the inversion spectrum of ammonia*, Phys. Rev. Lett. **98**, 240801 (2007).
- [18] M. T. Murphy, V. V. Flambaum, S. Muller, and C. Henkel, *Strong limit on a variable proton-to-electron mass ratio from molecules in the distant universe*, Science **320**, 1611 (2008).
- [19] J. Bagdonaite, P. Jansen, C. Henkel, H. L. Bethlem, K. M. Menten, and W. Ubachs, *A stringent limit on a drifting proton-to-electron mass ratio from alcohol in the early universe*, Science **339**, 46 (2013).
- [20] J. Bagdonaite et al., *Robust constraint on a drifting proton-to-electron mass ratio at $z=0.89$ from methanol observation at three radio telescopes*, Phys. Rev. Lett. **111**, 231101 (2013).
- [21] S. Muller et al., *Molecules at $z=0.89$ A 4-mm-rest-frame absorption-line survey toward PKS 1830-211*, Astron. Astrophys. **535**, A103 (2011).
- [22] S. Truppe, R. J. Hendricks, E. A. Hinds, and M. R. Tarbutt, *Measurement of the lowest millimeter-wave transition frequency of the CH radical*, ApJ **780**, 71 (2014).
- [23] S. Muller et al., *An ALMA Early Science survey of molecular absorption lines toward PKS 1830-211*, Astron. Astrophys. **566**, A112 (2014).
- [24] J. C. Berengut and V. V. Flambaum, *Manifestations of a spatial variation of fundamental constants in atomic and nuclear clocks, Oklo, meteorites, and cosmological phenomena*, Eur. Phys. Lett. **97**, 20006 (2012).
- [25] T. Rosenband et al., *Frequency ratio of Al^+ and Hg^+ single-ion optical clocks; metrology at the 17th decimal place*, Science **319**, 1808 (2008).
- [26] N. Leefer, C. T. M. Weber, A. Cingöz, J. R. Torgerson, and D. Budker, *New limits on variation of the fine-structure constant using atomic dysprosium*, Phys. Rev. Lett. **111**, 060801 (2013).

- [27] E. Peik and C. Tamm, *Nuclear laser spectroscopy of the 3.5 eV transition in Th-229*, Europhys. Lett. **61**, 181 (2003).
- [28] B. R. Beck et al., *Energy Splitting of the Ground-State Doublet in the Nucleus ^{229}Th* , Phys. Rev. Lett. **98**, 142501 (2007).
- [29] B. R. Beck et al., *Improved Value for the Energy Splitting of the Ground-State Doublet in the Nucleus ^{229}Th* , Proc. of the 12th Int. Conf. on Nuc. Reac. Mech. **LLNL-PROC-415170**, 255 (2009).
- [30] V. Flambaum, *Enhanced effect of temporal variation of the fine structure constant and the strong interaction in Th-229*, Phys. Rev. Lett. **97**, 092502 (2006).
- [31] J. C. Berengut, V. A. Dzuba, V. Flambaum, and S. G. Porsev, *Proposed experimental method to determine α sensitivity of splitting between ground and 7.6 eV isomeric states in ^{229}Th* , Phys. Rev. Lett. **102**, 210801 (2009).
- [32] M. P. Hehlen, R. R. Greco, W. G. Rellergert, S. T. Sullivan, D. D. R. A. Jackson, E. R. Hudson, and J. R. Torgerson, *Optical spectroscopy of an atomic nucleus: Progress toward direct observation of the ^{229}Th isomer transition*, J. Lumin. **133**, 91 (2013).
- [33] C. J. Campbell, A. G. Radnaev, and A. Kuzmich, *Wigner Crystals of ^{229}Th for Optical Excitation of the Nuclear Isomer*, Phys. Rev. Lett. **106**, 223001 (2011).
- [34] T. M. Fortier et al., *Precision atomic spectroscopy for improved limits on variation of the fine structure constant and local position invariance*, Phys. Rev. Lett. **98**, 070801 (2007).
- [35] A. Shelkvnikov, R. J. Butcher, C. Chardonnet, and A. Amy-Klein, *Stability of the proton-to-electron mass ratio*, Phys. Rev. Lett. **100**, 150801 (2008).
- [36] D. DeMille, S. Sainis, J. Sage, T. Bergeman, S. Kotochigova, and E. Tiesinga, *Enhanced sensitivity to variation of m_e/m_p in molecular spectra*, Phys. Rev. Lett. **100**, 043202 (2008).
- [37] V. V. Flambaum, *Enhanced effect of temporal variation of the fine-structure constant in diatomic molecules*, Phys. Rev. A **73**, 034101 (2006).
- [38] M. Drabbels, S. Stolte, and G. Meijer, *Production of an intense pulsed beam of oriented metastable CO $a^3\Pi$* , Chem. Phys. Lett. **200**, 108 (1992).
- [39] J. J. Gilijamse, S. Hoekstra, S. A. Meek, M. Metsälä, S. Y. T. van de Meeakker, G. Meijer, and G. C. Groenenboom, *The radiative lifetime of metastable CO ($a^3\Pi$, $v=0$)*, J. Chem. Phys. **127**, 221102 (2007).

- [40] R. T. Jongma, G. von Helden, G. Berden, and G. Meijer, *Confining CO molecules in stable orbits*, Chem. Phys. Lett. **270**, 304 (1997).
- [41] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer, *Decelerating neutral dipolar molecules*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1558 (1999).
- [42] W. H. B. Cameron, *The production of some spectra of carbon, oxygen, and nitrogen in the presence of neon*, Philos. Mag. **1**, 405 (1926).
- [43] R. S. Freund and W. Klemperer, *Radio-Frequency Spectrum of the $a^3\Pi$ State of Carbon Monoxide*, J. Chem. Phys. **43**, 2422 (1965).
- [44] B. G. Wicke, R. W. Field, and W. Klemperer, *Fine-structure, dipole-moment, and perturbation analysis of $a^3\Pi$ CO*, J. Chem. Phys. **56**, 5758 (1972).
- [45] R. J. Saykally, T. A. Dixon, T. G. Anderson, P. G. Szanto, and R. C. Woods, *The microwave-spectrum of CO in the $a^3\Pi$ state. 1. The $J=0-1$ transitions in CO, ^{13}CO and C^{18}O* , J. Chem. Phys. **87**, 6423 (1987).
- [46] N. Carballo, H. E. Warner, C. S. Gudeman, and R. C. Woods, *The microwave-spectrum of CO in the $a^3\Pi$ state. 2. The submillimeter wave transitions in the normal isotope*, J. Chem. Phys. **88**, 7273 (1988).
- [47] A. Wada and H. Kanamori, *Submillimeter-wave spectroscopy of CO in the $a^3\Pi$ state*, J. Mol. Spectrosc. **200**, 196 (2000).
- [48] M. Havenith, W. Bohle, J. Werner, and W. Urban, *Vibration-rotation spectroscopy of excited electronic states faraday-LMR spectroscopy of CO $a^3\Pi$* , Molec. Phys. **64**, 1073 (1988).
- [49] P. B. Davies and P. A. Martin, *Infrared-laser spectroscopy of the fundamental band of $a^3\Pi$ CO*, Chem. Phys. Lett. **136**, 527 (1987).
- [50] C. Effantin, F. Michaud, F. Roux, J. d'Incan, and J. Verges, *High-resolution fourier spectrometry of the CO infrared-emission spectrum - perturbation analysis of the $a^3\Sigma$ - $a^3\Pi$ system*, J. Mol. Spectrosc. **92**, 349 (1982).
- [51] R. W. Field, S. G. Tilford, R. A. Howard, and J. D. Simmons, *Fine-structure and perturbation analysis of the $a^3\Pi$ state of CO*, J. Mol. Spectrosc. **44**, 347 (1972).
- [52] R. H. Gammon, R. C. Stern, M. E. Lesk, B. G. Wicke, and W. Klemperer, *Metastable $a^3\Pi$ ^{13}CO - Molecular-beam electric-resonance measurements of fine structure, hyperfine structure, and dipole moment*, J. Chem. Phys. **54**, 2136 (1971).
- [53] G. Klapper, F. Lewen, R. Gendriesch, S. P. Belov, and G. Winnewisser, *Sub-Doppler measurements of the rotational spectrum of ^{13}CO* , J. Mol. Spectrosc. **201**, 124 (2000).

- [54] R. T. Jongma, T. Rasing, and G. Meijer, *2-Dimensional imaging of metastable CO molecules*, J. Chem. Phys. **102**, 1925 (1995).
- [55] S. Hannemann, E. J. Salumbides, S. Witte, R. T. Zinkstok, E. J. van Duijn, K. S. E. Eikema, and W. Ubachs, *Frequency metrology on the $EF^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ (0,0) transition in H_2 , HD, and D_2* , Phys. Rev. A **74**, 062514 (2006).
- [56] S. Hannemann, E. J. Salumbides, S. Witte, R. T. Zinkstok, E. J. van Duijn, K. S. E. Eikema, and W. Ubachs, *Frequency metrology on the $Mg\ 3s^2\ ^1S \rightarrow 3s4p\ ^1P$ line for comparison with quasar data*, Phys. Rev. A **74**, 012505 (2006).
- [57] S. Hannemann, E. J. Salumbides, and W. Ubachs, *Reducing the first-order Doppler shift in a Sagnac interferometer*, Opt. Lett. **32**, 1381 (2007).
- [58] G. C. Groenenboom, private communication.
- [59] B. Minaev, O. Plachkevych, and H. Ågren, *Multiconfiguration response calculations on the cameron bands of the CO molecule*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**, 1729 (1995).
- [60] S. Witte, R. T. Zinkstok, W. Ubachs, W. Hogervorst, and K. S. E. Eikema, *Deep-ultraviolet quantum interference metrology with ultrashort laser pulses*, Science **307**, 400 (2005).
- [61] E. J. Salumbides, D. Bailly, A. Khramov, A. L. Wolf, K. S. E. Eikema, M. Vervloet, and W. Ubachs, *Improved laboratory values of the H_2 Lyman and Werner lines for constraining time variation of the proton-to-electron mass ratio*, Phys. Rev. Lett. **101**, 223001 (2008).
- [62] J. M. Brown and A. J. Merer, *Lambda-type doubling parameters for molecules in Π -electronic states of triplet and higher multiplicity*, J. Mol. Spectrosc. **74**, 488 (1979).
- [63] C. M. Western, *PGOPHER, a program for simulating rotational structure, Version 6.0.111*, University of Bristol (2009), <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [64] G. Winnewisser, S. P. Belov, T. Klaus, and R. Schieder, *Sub-Doppler measurements on the rotational transitions of carbon monoxide*, J. Mol. Spectrosc. **184**, 468 (1997).
- [65] J. M. Brown, I. Kopp, C. Malmberg, and B. Rydh, *Analysis of hyperfine interactions in electronic-spectrum of AlF*, Phys. Scripta **17**, 55 (1977).
- [66] C. Puzzarini, L. Dore, and G. Cazzoli, *Rotational spectrum of $^{13}C^{17}O$ and $^{13}C^{18}O$: completely resolved nuclear hyperfine structures due to ^{13}C and ^{17}O* , J. Mol. Spectrosc. **217**, 19 (2003).

- [67] J. A. Coxon and P. G. Hajigeorgiou, *Direct potential fit analysis of the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO*, J. Chem. Phys. **121**, 2992 (2004).
- [68] W. Ubachs, I. Velchev, and P. Cacciani, *Predissociation in the $E^1\Pi$, $v=1$ state of the six natural isotopomers of CO*, J. Chem. Phys. **113**, 547 (2000).
- [69] P. Cacciani, F. Brandi, I. Velchev, C. Lyngå, C. G. Wahlström, and W. Ubachs, *Isotope dependent predissociation in the $C^1\Sigma^+$, $v=0$ and $v=1$ states of CO*, Eur. Phys. J.D. **15**, 47 (2001).
- [70] R. J. Le Roy, *LEVEL 8.0: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels*, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663 (2007), see <http://leroy.uwaterloo.ca/programs/>.
- [71] R. J. Le Roy, private communication.
- [72] I. Angeli, *Recommended values of rms charge radii*, Acta Phys. Hung. New Ser.-Heavy Ion Phys. **8**, 23 (1998).
- [73] V. V. Flambaum, D. B. Leinweber, A. W. Thomas, and R. D. Young, *Limits on variations of the quark masses, QCD scale, and fine structure constant*, Phys. Rev. D **69**, 115006 (2004).
- [74] T. Dent, *Composition-dependent long range forces from varying m_p/m_e* , J. Cosmol. Astropart. Phys. **1**, 13 (2007).
- [75] M. Snee, S. Hannemann, E. J. van Duijn, and W. Ubachs, *Deep-UV cavity ring-down spectroscopy*, Opt. Lett. **29**, 1378 (2004).
- [76] D. Ityaksov, H. Linnartz, and W. Ubachs, *Deep-UV absorption and Rayleigh scattering of carbon dioxide*, Chem. Phys. Lett. **462**, 31 (2008).
- [77] R. T. Jongma, M. G. H. Boogaarts, I. Holleman, and G. Meijer, *Trace gas-detection with cavity ring down spectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2821 (1995).
- [78] G. Cazzoli, C. Puzzarini, and A. V. Lapinov, *Precise laboratory frequencies for the $J = 1-0$ and $J = 2-1$ rotational transitions of $C^{18}O$* , Astrophys. J. **592**, L95 (2003).
- [79] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, and G. Meijer, *Taming molecular beams*, Nature Phys. **4**, 595 (2008).
- [80] D. Auerbach, E. E. A. Bromberg, and L. Wharton, *Alternate-gradient focusing of molecular beams*, J. Chem. Phys. **45**, 2160 (1966).
- [81] G. Lambertson, *Beam dynamics in a storage ring for neutral (polar) molecules*, Proc. 2003 Part. Acc. Conf. **1-5**, 410 (2003).

- [82] W. Gerlach and O. Stern, *The experimental evidence of direction quantisation in the magnetic field*, Zeitschrift für Physik **9**, 349 (1922).
- [83] B. Friedrich and D. Herschbach, *Stern and Gerlach: How a bad cigar helped reorient atomic physics*, Phys. Today **56**, 53 (2003).
- [84] H. Kallmann and F. Reiche, *Über den Durchgang bewegter Moleküle durch inhomogene Kraftfelder*, Zeitschrift für Physik **6**, 352 (1921).
- [85] E. Wrede, *Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld*, Zeitschrift für Physik **44**, 261 (1927).
- [86] G. E. Chamberlain and J. C. Zorn, *Alkali polarizabilities by the atomic beam electrostatic deflection method*, Phys. Rev. **129**, 677 (1963).
- [87] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chan-dezon, and C. Guet, *Direct measurement of the electric polarizability of isolated C₆₀ molecules*, J. Chem. Phys. **110**, 9771 (1999).
- [88] M. Berninger, A. Stefanov, S. Deachapunya, and M. Arndt, *Polarizability measurements of a molecule via a near-field matter-wave interferometer*, Phys. Rev. A **76**, 013607 (2007).
- [89] R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, and V. V. Kresin, *Electric dipole moments of water clusters from a beam deflection measurement*, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).
- [90] R. Moro, X. Xu, S. Yin, and W. A. de Heer, *Ferroelectricity in free niobium clusters*, Science **300**, 1265 (2003).
- [91] N. F. Ramsey, *Molecular beams* (Oxford University Press, 1956).
- [92] L. Holmegaard, J. H. Nielsen, I. Nevo, H. Stapelfeldt, F. Filsinger, J. Küpper, and G. Meijer, *Laser-induced alignment and orientation of quantum-state-selected large molecules*, Phys. Rev. Lett. **102**, 023001 (2009).
- [93] F. Filsinger et al., *Pure samples of individual conformers: The separation of stereoisomers of complex molecules using electric fields*, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 6900 (2009).
- [94] A. Stefanov, M. Berninger, and M. Arndt, *A novel design for electric field deflectometry on extended molecular beams*, Meas. Sci. Technol. **19**, 055801 (2008).
- [95] J. Kalnins, G. Lambertson, and H. Gould, *Improved alternating gradient transport and focusing of neutral molecules*, Rev. Sci. Instrum. **73**, 2557 (2002).
- [96] H. L. Bethlem, M. R. Tarbutt, J. Küpper, D. C. Carty, K. Wohlfart, E. A.

- Hinds, and G. Meijer, *Alternating gradient focusing and deceleration of polar molecules*, J. Phys. B **39**, R263 (2006).
- [97] J. Reuss, *State selection by nonoptical methods*, in G. Scoles (Ed.), *Atomic and molecular beam methods, Vol I*, p. 276 (Oxford University Press, New York, 1988).
- [98] E. O. Lawrence and M. S. Livingston, *The production of high speed protons without the use of high voltages*, Phys. Rev. **38**, 834 (1931).
- [99] H. A. Bethe and M. E. Rose, *The maximum energy obtainable from the cyclotron*, Phys. Rev. **52**, 1254 (1937).
- [100] D. W. Kerst and R. Serber, *Electronic orbits in the induction accelerator*, Phys. Rev. **60**, 53 (1941).
- [101] W. Ketterle and D. E. Pritchard, *Trapping and focusing ground-state atoms with static fields*, Appl.Phys.B **54**, 403 (1992).
- [102] H. Nishimura, G. Lambertson, J. G. Kalnins, and H. Gould, *Feasibility of a storage ring for polar molecules in strong-field-seeking states*, Eur. Phys. J. D **31**, 359 (2004).
- [103] F. M. H. Crompvoets, H. L. Bethlem, R. T. Jongma, and G. Meijer, *A prototype storage ring for neutral molecules*, Nature (London) **411**, 174 (2001).
- [104] S. K. Sekatskii, *Electrostatic traps for polar molecules*, JETP Lett. **62**, 916 (1995).
- [105] S. K. Sekatskii and J. Schmiedmayer, *Trapping polar molecules with a charged wire*, Eur. Phys. Lett. **36**, 407 (1996).
- [106] H.-J. Loesch and B. Scheel, *Molecules on Kepler orbits: An experimental study*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2709 (2000).
- [107] E. D. Courant and H. S. Snyder, *Theory of the alternating-gradient synchrotron*, Annals of Physics **3**, 1 (1958).
- [108] D. Kakati and D. C. Lainé, *Alternate-gradient focusing of a molecular beam of ammonia*, Phys. Lett. **24A**, 676 (1967).
- [109] D. Thompson, R. V. E. Lovelace, and D. M. Lee, *Storage-rings for spin-polarized hydrogen*, J.Opt.Soc.Am.B **6**, 2227 (1989).
- [110] M. R. Tarbutt et al., *Slowing heavy, ground-state molecules using an alternating gradient decelerator*, Phys. Rev. Lett. **92**, 173002 (2004).
- [111] F. Filsinger, U. Erlekam, G. von Helden, J. Küpper, and G. Meijer, *Selector for structural isomers of neutral molecules*, Phys. Rev. Lett. **100**, 133003 (2008).
- [112] T. E. Wall, S. Armitage, J. J. Hudson, B. E. Sauer, J. M. Dyne, E. A.

- Hinds, and M. R. Tarbutt, *Transport of polar molecules by an alternating-gradient guide*, Phys. Rev. A **80**, 043407 (2009).
- [113] P. C. Zieger, S. Y. T. van de Meerakker, C. E. Heiner, H. L. Bethlem, A. J. A. van Roij, and G. Meijer, *Multiple packets of neutral molecules revolving for over a mile*, Phys. Rev. Lett. **105**, 173001 (2010).
- [114] C. E. Heiner, *A molecular synchrotron*, Ph.D. thesis, Radboud University Nijmegen (2009).
- [115] M. R. Tarbutt, J. J. Hudson, B. E. Sauer, and E. A. Hinds, *Prospects for measuring the electric dipole moment of the electron using electrically trapped polar molecules*, Faraday Discuss. **142**, 37 (2009).
- [116] S. E. Maxwell et al., *High-flux beam source for cold, slow atoms or molecules*, Phys. Rev. Lett. **95**, 173201 (2005).
- [117] D. Patterson and J. M. Doyle, *Bright, guided molecular beam with hydrodynamic enhancement*, J. Chem. Phys. **126**, 154307 (2007).
- [118] N. Huntemann, M. Okhapkin, B. Lipphardt, S. Weyers, C. Tamm, and E. Peik, *High-accuracy optical clock based on the octupole transition in $^{171}\text{Yb}^+$* , Phys. Rev. Lett. **108**, 090801 (2012).
- [119] T. L. Nicholson et al., *Comparison of two independent Sr optical clocks with 1×10^{-17} stability at 10^3 s*, Phys. Rev. Lett. **109**, 230801 (2012).
- [120] J. J. Hudson, D. M. Kara, I. J. Smallman, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, and E. A. Hinds, *Improved measurement of the shape of the electron*, Nature **473**, 493 (2011).
- [121] The ACME Collaboration, *Order of Magnitude Smaller Limit on the Electric Dipole Moment of the Electron*, Science **343**, 269 (2014).
- [122] C. Daussy, T. Marrel, A. Amy-Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé, and C. Chardonnet, *Limit on the parity nonconserving energy difference between the enantiomers of a chiral molecule by laser spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1554 (1999).
- [123] M. Quack, *Frontiers in spectroscopy*, Faraday Discuss. **150**, 533 (2011).
- [124] G. D. Dickenson, M. L. Niu, E. J. Salumbides, J. Komasa, K. S. E. Eikema, K. Pachucki, and W. Ubachs, *Fundamental vibration of molecular hydrogen*, Phys. Rev. Lett. **110**, 193601 (2013).
- [125] E. J. Salumbides, J. C. J. Koelemeij, J. Komasa, K. Pachucki, K. S. E. Eikema, and W. Ubachs, *Bounds on fifth forces from precision measurements on molecules*, Phys. Rev. D **87**, 112008 (2013).
- [126] P. Jansen, H. L. Bethlem, and W. Ubachs, *Tipping the scales: Search for drifting constants from molecular spectra*, J. Chem. Phys. **140**, 010901 (2014).

- [127] S. Truppe et al., *A search for varying fundamental constants using hertz-level frequency measurements of cold CH molecules*, Nat. Comm. **4**, 2600 (2013).
- [128] S. A. Meek, G. Santambrogio, B. G. Sartakov, H. Conrad, and G. Meijer, *Suppression of nonadiabatic losses of molecules from chip-based microtraps*, Phys. Rev. A **83**, 033413 (2011).
- [129] S. Hannemann, E. J. van Duijn, and W. Ubachs, *A narrow-band injection-seeded pulsed titanium:sapphire oscillator-amplifier system with on-line chirp analysis for high-resolution spectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 103102 (2007).
- [130] A. J. de Nijs and H. L. Bethlem, *On deflection fields, weak-focusing and strong-focusing storage rings for polar molecules*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 19052 (2011).
- [131] N. F. Ramsey, *Experiments with separated oscillatory fields and hydrogen masers*, Rev. Mod. Phys. **62**, 541 (1990).
- [132] S. P. Ellingsen, M. A. Voronkov, S. L. Breen, and J. E. J. Lovell, *First cosmological constraints on the proton-to-electron mass ratio from observations of rotational transitions of methanol*, Astrophys. J. Lett. **747**, L7 (2012).
- [133] Y. Sheffer, M. Rogers, S. R. Federman, N. P. Abel, R. Gredel, D. L. Lambert, and G. Shaw, *Ultraviolet survey of CO and H₂ in diffuse molecular clouds: the reflection of two photochemistry regimes in abundance relationships*, Astrophys. J. **687**, 1075 (2008).
- [134] M. G. Kozlov, *Lambda-doublet spectra of diatomic radicals and their dependence on fundamental constants*, Phys. Rev. A **80**, 022118 (2009).
- [135] C. Amiot, J. P. Maillard, and J. Chauville, *Fourier spectroscopy of the OD infrared-spectrum - merge of electronic, vibration-rotation, and microwave spectroscopic data*, J. Mol. Spectrosc. **87**, 196 (1981).
- [136] J. M. Brown and K. M. Evenson, *The far-infrared laser magnetic-resonance spectrum of the CD radical and determination of ground-state parameters*, J. Mol. Spectrosc. **136**, 68 (1989).
- [137] M. C. McCarthy, S. Mohamed, J. M. Brown, and P. Thaddeus, *Detection of low-frequency Lambda-doublet transitions of the free ¹²CH and ¹³CH radicals*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **103**, 12263 (2006).
- [138] K. Beloy, M. G. Kozlov, A. Borschevsky, A. W. Hauser, V. V. Flambaum, and P. Schwerdtfeger, *Rotational spectrum of the molecular ion NH⁺ as a probe for α and m_e/m_p variation*, Phys. Rev. A **83**, 062514 (2011).
- [139] D. T. Halfen, L. M. Ziurys, J. C. Pearson, and B. J. Drouin, *Direct*

- measurements of the fundamental rotational transitions of CD and ^{13}CH ($X^2\Pi_r$),* *Astrophys. J.* **687**, 731 (2008).
- [140] P. Jansen, I. Kleiner, L. H. Xu, W. Ubachs, and H. L. Bethlem, *Sensitivity of transitions in internal rotor molecules to a possible variation of the proton-to-electron mass ratio*, *Phys. Rev. A* **84**, 062505 (2011).
- [141] J. M. Brown, C. M. L. Kerr, F. D. Wayne, K. M. Evenson, and H. E. Radford, *The far-infrared laser magnetic-resonance spectrum of the OH radical*, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 544 (1981).
- [142] J. M. Brown and J. E. Schubert, *The EPR spectrum of the OD radical - a determination of molecular-parameters for the ground-state*, *J. Mol. Spectrosc.* **95**, 194 (1982).
- [143] J. M. Brown and A. Carrington, *Rotational spectroscopy of diatomic molecules* (Cambridge University Press, 2003).
- [144] C. R. Brazier and J. M. Brown, *The microwave-spectrum of the CH free-radical*, *J. Chem. Phys.* **78**, 1608 (1983).
- [145] L. M. Ziurys and B. E. Turner, *Detection of interstellar rotationally excited CH*, *Astrophys. J.* **292**, L25 (1985).
- [146] T. Amano, *The lowest submillimeter-wave transitions of CH: The laboratory measurement of the rest frequencies*, *Astrophys. J.* **531**, L161 (2000).
- [147] S. A. Davidson, K. M. Evenson, and J. M. Brown, *A measurement of the rotational spectrum of the CH radical in the far-infrared*, *Astrophys. J.* **546**, 330 (2001).
- [148] M. R. Tarbutt, private communication.
- [149] T. van Oudheusden, *Electron source for sub-relativistic single-shot femtosecond diffraction*, Ph.D. thesis, Technische Universiteit Eindhoven (2010).
- [150] J. Vanier and C. Audoin, *The Quantum Physics of Atomic Frequency Standard* (IOP Publishing, 1989).
- [151] T. W. Hänsch and B. Couillaud, *Laser frequency stabilization by polarization spectroscopy of a reflecting reference cavity.*, *Opt. Commun.* **35**, 441 (1980).