

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Прямое лазерное охлаждение молекул

Т.А. Исаев

Методы лазерного охлаждения атомов уже в течение продолжительного времени применяются для получения холодных и ультрахолодных атомных газов, включая вырожденные состояния (в том числе атомный конденсат Бозе–Эйнштейна). Применение лазерных методов охлаждения к молекулам до последнего времени считалось практически нереализуемым вследствие сложной структуры молекулярных уровней и отсутствия в молекулах в общем случае замкнутых циклов охлаждения для переходов между электронными уровнями. В последнее время, однако, стало понятно, что для большого класса молекул лазерное охлаждение является возможным. В числе таких пригодных для лазерного охлаждения молекул находятся не только простейшие двухатомные, но также и многоатомные молекулы. Представлены общие принципы идентификации подходящих молекул, обсуждаются текущие исследования и дальнейшие изыскания с лазерно-охлаждаемыми молекулами.

Ключевые слова: холодные молекулы, спектроскопия, лазерное охлаждение, электронная структура

PACS numbers: 31.10. + z, 33.20. – t, 37.10.De

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.12.038509>

Содержание

1. Введение (313).
 2. Первые шаги по охлаждению вещества лазером: лазерное охлаждение атомов (314).
 3. Методы получения холодных молекул (315).
 - 3.1. Непрямые методы.
 - 3.2. Прямые методы.
 4. Методы лазерного охлаждения молекул (317).
 - 4.1. Первое предложение и первые эксперименты.
 - 4.2. Успешное развитие метода прямого лазерного охлаждения молекул и создание молекулярной магнитооптической ловушки.
 - 4.3. Лазерное охлаждение с точки зрения молекулярной электронной структуры.
 - 4.4. Лазерное охлаждение многоатомных молекул.
 5. Некоторые перспективные применения холодных молекул (326).
 6. Заключение (327).
- Список литературы (327).

1. Введение

Охлаждение атомов до температур значительно ниже 1 К является в настоящее время детально разработанной и широко применяемой в научных и даже в учебных лабораториях техникой. Существует значительное количество литературы (в том числе учебники и монографии),

посвящённой исследованиям с холодными атомами. Следует пояснить, что вообще означает определение "холодные" в отношении атомов/молекул. Сами по себе охлаждение и захват значительного количества атомов/молекул в ограниченную область пространства являются тривиальной задачей: достаточно просто поставить стакан с водой в морозильную камеру, чтобы через некоторое время получить образец с молекулами воды, "плёнными" в ограниченном объёме, с плотностью порядка 10^{23} см^{-3} . Однако степень контроля за молекулами в куске льда, разумеется, не является сколько-нибудь полной даже по отношению к их ядерным подсистемам: нерегулярные дефекты в кристаллической решётке, случайные скачки протонов между вакансиями и прочие хаотические изменения в кристаллической структуре не позволяют эффективно контролировать ядерную динамику и тем более эффективно управлять ею.

Если же ставить целью полный контроль над всеми степенями свободы индивидуального атома/молекулы, включая и внешние (так называемый *полный квантовый контроль*), то данная задача является далеко не тривиальной. Один из подходов к её решению в случае нейтральных атомов — использовать газ очень холодных атомов, взаимодействующих с внешними лабораторными электромагнитными полями. Температура атомного газа должна быть настолько низкой, чтобы атомы можно было удерживать в так называемых *атомных ловушках*, которые представляют собой комбинацию электрических и магнитных полей, включая поля лазерных лучей, способных удерживать атомы в небольшой (порядка нескольких кубических миллиметров) области пространства. Поскольку типичная глубина широко используемых *магнитооптических атомных ловушек* составляет доли кельвина, температура атомного газа должна быть заметно ниже одного кельвина.

Т.А. Исаев, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ КИ — ПИЯФ), Орлова роща 1, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Российская Федерация
E-mail: timur.isaev.cacn@gmail.com, isaev_ta@pnpi.nrcki.ru

Статья поступила 14 сентября 2018 г.,
после доработки 18 декабря 2018 г.

Таким образом, для достижения полного контроля над состоянием атомов требуется их значительное охлаждение, и в специальной литературе часто под *холодными* атомами подразумеваются именно *полностью контролируемые* атомы, с контролем в том числе и над поступательными степенями свободы. По аналогии с атомами естественно считать холодными такие молекулы, которые можно захватить в *молекулярные ловушки*, для чего их также требуется охладить до температуры заметно ниже 1 К. Как и в случае атомов, мы будем связывать охлаждение с внешними степенями свободы, т.е. с уменьшением кинетической энергии молекулы как целого¹. Кроме уже упомянутой магнитооптической ловушки, в качестве примера молекулярной ловушки можно привести *магнитную ловушку* [1], позволяющую захватывать молекулы с температурой ниже 0,4 К.

В рамках одного обзора невозможно дать сколько-нибудь полное описание уже существующих и предложенных методов получения холодных молекул даже для случая прямых методов — для некоторых техник (например, техники штарковского замедления) написан не один многостраничный обзор. Настоящий обзор посвящён методам прямого лазерного охлаждения молекул (МЛО), набирающим в последние годы всё большую популярность. Эти методы находятся на начальном этапе развития: первые успешные результаты для двухатомных молекул были получены в 2010 г. [2], а для очень интересного случая многоатомных молекул — в 2017 г. [3]. Данным обзором нам хотелось бы привлечь внимание молекулярных спектроскопистов к этой быстроразвивающейся и, по нашему мнению, очень перспективной области исследований. Особенность МЛО — его тесная связь с всесторонне разработанной и хорошо изученной техникой лазерного охлаждения атомов, при этом в случае молекул механизм охлаждения аналогичен атомному *при условии специального/правильного выбора молекулы*. Именно вопросу идентификации подходящих молекул посвящена значительная часть обзора.

Стоит подчеркнуть, что число предлагаемых для прямого лазерного охлаждения молекул стремительно растёт и в настоящее время насчитывает десятки перспективных кандидатов (не считая молекулярных катионов и изотопных гомологов), хотя экспериментально данная техника реализована пока что для нескольких двухатомных молекул (SrF, CaF, YbF и YO) и двух трёхатомных (SrOH и YbOH). Тесная связь МЛО с атомным случаем избавляет нас от необходимости обсуждать все особенности техники лазерного охлаждения, которой посвящено множество монографий, например, достаточно известная книга Х. Меткалфа и П. ван дер Штрата [4], русскоязычному читателю можно рекомендовать книгу В.Г. Миногина и В.С. Летохова [5], а также обзор [6]. Некоторые незначительные отличия в самом процессе лазерного охлаждения для молекул по сравнению с атомами освещаются далее по мере необходимости. Мы касаемся также других схем молекулярного охлаждения в той степени, которая необходима для представления о месте методов лазерного охлаждения в общей картине.

¹ Стоит, однако, иметь в виду, что для молекул энергия, связанная с поступательными степенями свободы, не обязательно зависит от/равна энергии, распределённой во внутренним (вращательным и колебательным) степеням свободы.

Холодные молекулы представляют собой, с одной стороны, интересный и перспективный объект, а с другой стороны, мощный инструмент исследований. Существует ряд обзоров (и даже книг), посвящённых получению и применению холодных молекул [7], в том числе в исследованиях по контролируемой химии [8], квантовым вычислениям [9, 10], поиску экзотических взаимодействий, включая поиск тёмной материи [11], и многие другие.

Нам хотелось бы отдельно подчеркнуть перспективы ультрапрецизионной спектроскопии с холодными молекулами, в частности, поиск эффектов "новой физики" — физических эффектов, не описываемых в рамках Стандартной модели элементарных частиц. Одним из самых чувствительных к "новой физике" физических параметров является постоянный электрический дипольный момент элементарных частиц (электрона, протона и нейтрона) — ЭДМ. Существование ЭДМ указывало бы на наличие фундаментальных взаимодействий, неинвариантных как к отражению пространственных осей координат (т.е. нарушающих *Р*-чётность), так и по отношению к изменению знака времени (нарушающих *Т*-инвариантность). Полярные молекулы с тяжёлым атомом являются в настоящее время самыми перспективными объектами для поисков ЭДМ благодаря существующему в таких молекулах значительному усилению эффектов, связанных с наличием ЭДМ, по сравнению с ЭДМ "голых" элементарных частиц. Например, в молекуле ThO, используемой в настоящее время для поиска ЭДМ электрона коллаборацией ACME (Advanced Cold Molecule Electron EDM, <http://www.electrondm.org/>), неспаренные электроны находятся под действием эффективного внутримолекулярного электрического поля порядка 7×10^{10} В см⁻¹. В лабораторных же условиях создать постоянное, хорошо контролируемое электрическое поле напряжённостью более 10^5 В см⁻¹ практически нереально. Ограничение на ЭДМ электрона на уровне $1,1 \times 10^{-29}$ е см (*е* — элементарный заряд) [12, 13], полученное коллаборацией ACME, позволило ограничить массу покоя некоторых суперсимметричных партнёров на уровне, большем 30 ТэВ, что превосходит рабочий диапазон энергий на Большом адронном коллайдере. В экспериментах с холодными трёхатомными молекулами планируется сдвинуть ограничение по массам суперсимметричных партнёров до области петаэлектронвольт. Далее мы более подробно остановимся на причинах такого стремительного увеличения чувствительности молекулярных экспериментов.

2. Первые шаги по охлаждению вещества лазером: лазерное охлаждение атомов

Стоит сказать несколько слов об истории появления методов охлаждения атомов при помощи лазеров. Сама по себе идея охлаждения атомов электромагнитным излучением является достаточно нетривиальной, первые обсуждения возможностей подобного рода появились в работах А. Кастлера [14] и Я.Б. Зельдовича [15]. В развитие этой идеи в 1975 г. Хэншем и Шавловым [16] и Вайнландом и Делметом [17] были предложены практические схемы лазерного охлаждения ионов в ловушках и свободных нейтральных атомов. В случае нейтральных атомов предложенные методы оказались наиболее эффективными для атомов из первой и второй групп Периодической таблицы Менделеева (а также некоторых ред-

козельных). Первый эксперимент по лазерному охлаждению атомов Na был проведён в Институте спектроскопии РАН (ИСАН) в 1981 г. в группе В.С. Летохова [18] (см. также обзор [19]). В данном эксперименте была достигнута компрессия по скорости только для небольшой доли атомов натрия из атомного пучка, однако методы значительного повышения доли замедляемых атомов также были разработаны группой из ИСАНА [20]. В дальнейшем ряду исследователей удалось достичь трёхмерного охлаждения и захвата атомов в атомных ловушки.

За весьма успешное применение методов охлаждения атомов лазерами в 1997 г. была присуждена Нобелевская премия по физике Стивену Чу, Клоду Козну-Тануджи и Уильяму Филиппу [21–23]. Общие принципы одного из подвидов лазерного охлаждения, а именно доплеровского охлаждения, даны в разделе 4, но стоит отметить, что далее на основе методов лазерного охлаждения атомов группам из JILA (Joint Institute for Laboratory Astrophysics, США) и MIT (Massachusetts Institute of Technology, США) удалось получить бозе-эйнштейновский конденсат атомов Rb (JILA) и Na (MIT), за что была вручена Нобелевская премия по физике 2001 г. (Эрику Корнеллу, Карлу Виману и Вольфгангу Кеттерле) [24, 25]. Один из соавторов предложения по лазерному охлаждению нейтральных атомов, Теодор Хэнш, был также вскоре (2005 г.) награждён Нобелевской премией за "вклад в развитие прецизионных методов лазерной спектроскопии, включая частотные комбы" [26]. Ещё один из авторов предложения по лазерному охлаждению ионов, Давид Вайнленд, удостоился Нобелевской премии в 2012 г. за "прорывные экспериментальные методы, позволившие проводить измерения и манипулировать индивидуальными квантовыми системами" [27]. Наконец, один из лауреатов Нобелевской премии по физике за 2018 г., Артур Эшкин, также приобрёл известность благодаря своим работам по захвату и манипулированию нейтральными атомами. В итоге его работы вылились в создание и разработку широко используемой техники "оптических пинцетов" (optical twisters), что и послужило основанием для вручения Нобелевской премии.

Полный контроль над всеми степенями свободы холодных атомов привёл к созданию ультрапрецизионных атомных часов [28, 29], позволил начать изучение экзотических фаз вещества [30], режимов переходов между бозе-эйнштейновским и фермиевским конденсатами в холодных газах [31–33], выполнять сверхточные измерения физических констант [34, 35] и многое другое. В перспективе можно ожидать быстрого прогресса в создании квантового компьютера на ультрахолодных ридберговских атомах [36] и прецизионных атомных часов на атомах переходных f-элементов [37, 38].

Казалось бы, применение лазерных методов к охлаждению молекул также сулит значительный прогресс во множестве фундаментальных и прикладных областей, однако применение таких методов к охлаждению молекул до последнего времени считалось невозможным, прежде всего из-за гораздо более сложной структуры молекулярных уровней по сравнению с атомными. Тем не менее в последнее время был достигнут серьёзный прогресс в применении лазерного охлаждения также и к молекулам, что связано как с усовершенствованием экспериментальной техники, так и с продвижением в понимании молекулярной электронной структуры.

3. Методы получения холодных молекул

Все методы получения холодных молекул можно разделить на два больших класса: прямые и непрямые методы. Как понятно из названия, в непрямых методах молекулы синтезируются из предварительно охлаждённых фрагментов, тогда как в прямых методах молекулы сначала получают химическим путём², а уже затем охлаждаются.

3.1. Непрямые методы

В области непрямых методов наибольший прогресс был достигнут в комбинированном методе стимулированного рамановского переноса заселённости (СтиРаП) из фешбаховского связанного состояния [39] (недавний прогресс в данном направлении описан в [40, 41]). Именно таким методом были получены рекордные плотности холодных молекул (порядка 10^8 см^{-3}) и самые низкие температуры (в десятки нанокельвин). Метод СтиРаП/Фешбах по сути является разновидностью традиционного метода фотоассоциации (который также используется для синтеза холодных молекул), с тем отличием, что на начальном этапе создаётся слабосвязанное состояние двух атомов. При этом используется пересечение в магнитном поле связанного молекулярного уровня с состояниями сплошного спектра — так называемый *резонанс Фешбаха*. Затем слабосвязанное состояние с высокой эффективностью можно перевести в основное ровибронное состояние основного электронного уровня ассоциируемой молекулы, используя процесс когерентного переноса заселённости.

Несмотря на значительные успехи данного метода, существует ряд принципиальных ограничений, присущих как данному методу, так и всем остальным непрямым методам. К таким ограничениям относится использование для сборки холодных молекул уже предварительно охлаждённых атомов (или других фрагментов), что значительно ограничивает химический состав таких молекул; в основном это достаточно экзотические соединения, составленные из атомов щелочных и щёлочноземельных металлов (типа KRb). Только недавно появились предложения по синтезу молекул из атомов f-элементов (Er_2 в [42]). Кроме того, достаточно трудно синтезировать молекулы, состоящие более чем из двух атомов, хотя теоретически это возможно. Часто ассоциированные молекулы являются химически нестабильными, т.е. при их контакте друг с другом происходит безбарьерная химическая реакция (например, для молекулы KRb реакция $\text{KRb} + \text{KRb} \rightarrow \text{K}_2 + \text{Rb}_2$ является безбарьерной).

К специфическим проблемам методов типа СтиРаП/Фешбах и в целом фотоассоциации также относится трудность нахождения совокупности подходящих состояний, используемых для конверсии несвязанных атомов в молекулярное связанное состояние. Здесь большую помощь могут оказать теоретические методы расчёта вероятностей соответствующих переходов в комбинации с экспериментальными данными (см. обзор [43]). Тем не менее, несмотря на уже довольно значительную историю, непрямые методы получения холодных молекул всё ещё применимы только к достаточно узкому классу молекул.

² Кроме традиционных химических реакций могут использоваться, например, лазерно-индуцированные реакции и тому подобные методы.

3.2. Прямые методы

Что касается прямых методов, то они также не лишены недостатков, ограничивающих область их применения.

3.2.1. Штарковские методы. Семейство штарковских методов замедления, как очевидно из названия, основано на молекулярном эффекте Штарка, при этом сила, действующая на молекулу, возникает при взаимодействии молекулярного дипольного момента с градиентом внешнего электрического поля. Типичная схема штарковского замедлителя приведена на рис. 1.

Молекулярный пучок, полученный, как правило, в результате расширения в вакуум смеси газа-носителя (He, Ar или Kr) с замедляемыми молекулами, попадает в область с переменным как в пространстве, так и во времени градиентом электрического поля. Для замедления могут использоваться молекулы как в так называемых "выталкиваемых" состояниях (low-field-seeking states), так и в "притягиваемых" состояниях (high-field-seeking states). В первом случае энергия молекул уменьшается с уменьшением напряжённости электрического поля, что позволяет использовать достаточно простую квадрупольную/гексапольную схему для замедляющего тракта [44]. Для притягиваемых состояний, в которых энергия молекулы уменьшается с ростом напряжённости электрического поля, используется метод переменного градиента, который по сути является методом "жёсткой фокусировки", широко используемым в ускорителях в применении к нейтральным частицам [44]. Замедление эффективно работает для достаточно узкого диапазона скоростей молекул, т.е. наряду с замедлением происходит фильтрация молекул по скорости. В результате в системе координат, связанной с центром масс замедляемых молекул, температура молекулярного газа может составлять порядка десятков милликельвин.

Однако в любом случае для эффективного применения штарковских методов требуется значительный молекулярный дипольный момент в сочетании с достаточно небольшой молекулярной массой. Как правило, отноше-

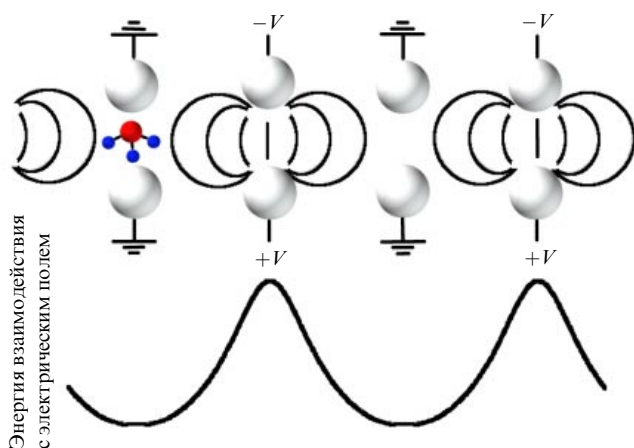


Рис. 1. Принципиальная схема штарковского замедлителя. Молекула в градиенте электрического поля теряет энергию, в момент прохождения точки максимума потенциальной энергии происходит переключение напряжения на следующую пару электродов и так далее. Эффективно создаётся постоянный градиент электрического поля, при взаимодействии с которым молекулу теоретически можно замедлить до критической скорости захвата в молекулярную ловушку.

ние дипольного момента к массе молекулы не должно превышать $0,04 \text{ Д а.е.м.}^{-1}$. В обзоре [45] приведён список молекул, эффективно замедленных штарковским методом к 2009 г.³: NH_3 , CO , OH , NH , SO_2 , $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$, H_2CO и YbF . Практически для всех молекул из данного списка, за исключением YbF , отношение дипольного момента к массе не превышает нескольких сотых Д а.е.м.^{-1} . В случае с YbF стоит отметить, что попытка замедлить эту молекулу была скорее неудачной: при длине рабочей части установки более 30 см темп замедления составил всего 7% [46], при этом заметное увеличение длины установки является проблематичным из-за возникающей расходимости молекулярного пучка.

Далее группа из Империял колледжа (Лондон, Великобритания), работающая с YbF , перешла к более совершенному методу замедления штарковского типа — так называемому методу "замедления бегущей волной" [47]. Данный метод может применяться с хорошей эффективностью также и к тяжёлым молекулам в притягиваемых состояниях, при этом молекулы замедляются, находясь внутри движущейся потенциальной ямы, образуемой специальной конфигурацией электрических полей. Такой подход решает проблему расходимости молекулярного пучка и позволяет создавать замедлители длиной до нескольких метров. Однако для замедления, например, молекулы SrF от скорости 290 м с^{-1} до 120 м с^{-1} длина установки составляет 4 м [48], что делает её реализацию весьма сложной и дорогостоящей.

3.2.2. Охлаждение буферным газом. Достаточно универсальным является метод охлаждения буферным газом, предложенный и развиваемый в основном в группе Д. Дойля в Гарвардском университете (США) [49, 50]. В данном методе молекулярный пучок вводится в ячейку, содержащую буферный газ (как правило, гелий) при низкой температуре, после чего происходит термализация молекул из пучка с буферным газом. Термализованные молекулы можно затем вывести из ячейки, используя промежуточный режим истечения газа. Успех метода зависит от соотношения вероятностей упругого и неупругого рассеяния атомов буферного газа на охлаждаемой молекуле. При значительной вероятности неупругого рассеяния на молекулах будет происходить налипание атомов буферного газа на молекулы с образованием кластеров. Тем не менее для широкого класса молекул вероятность упругого рассеяния достаточно велика, для того чтобы термализация успела произойти до вывода молекул из ячейки. Однако метод охлаждения буферным газом сопровождается трудностями при получении молекул с температурой заметно ниже 1 К и в основном используется для получения медленных молекулярных пучков, а также как метод "предохлаждения" перед последующими стадиями более глубокого охлаждения. Кроме того, лишь незначительная доля термализуемых молекул попадает непосредственно в выводимый молекулярный пучок, т.е. требуется значительный расход рабочего вещества. Тем не менее это один из немногих методов, позволяющих в принципе охлаждать многоатомные неполярные молекулы, что является большим его достоинством.

Имеется также ряд других прямых методов молекулярного охлаждения и замедления, но они либо требуют

³ Был замедлен также и ряд изотопных гомологов для данных молекул, типа DN и т.д., которые не включены в список.

для своей работы достаточно экзотических молекул (например, молекул в ридберговских состояниях [51]), либо достаточно сложны для реализации (как охлаждение молекул в оптической полости [52]). Таким образом, уже перечисленные методы молекулярного охлаждения не позволяют эффективно применить их к значительному количеству двухатомных молекул, а также практически ни к каким (за единичным исключением) многоатомным молекулам. Это обстоятельство стимулировало дальнейший поиск методов молекулярного охлаждения, с одной стороны, достаточно универсальных (применимых как к двух- так и к многоатомным молекулам), а, с другой стороны, достаточно эффективных, надёжных и не очень сложных для реализации. Одним из кандидатов на роль такого метода стало электрооптическое охлаждение, продемонстрированное М. Цеппенфельдом с соавторами [53, 54].

3.2.3. Электрооптический метод. Идея метода состоит в следующем: поступательная энергия многоатомной молекулы отбирается (в идеальном случае) в течение всего лишь одного цикла охлаждения, используя сизифов механизм [55]. Как видно из рис. 2, если штарковское взаимодействие молекулы в возбуждённом колебательном состоянии заметно больше такого взаимодействия в основном колебательном состоянии, то, подобрав правильным образом время взаимодействия молекулы с внешним полем, можно добиться практически полного перевода кинетической энергии молекулы в потенциальную, которая затем может быть полностью удалена из системы молекула – ловушка. Результатом, разумеется, станет охлаждение молекулы.

Используя такую схему, группе Цеппенфельда удалось охладить молекулы формальдегида до 400 мК, что является в настоящее время самой низкой температурой, полученной для газа многоатомных молекул. Тем не менее, несмотря на очевидные успехи данного метода и хорошие перспективы, следует отметить следующее: 1) рабочие молекулы перед охлаждением уже должны быть захвачены в ловушку, 2) экспериментальная реализация данного метода требует достаточно дорогого и нестандартного оборудования и, наконец, 3) наиболее эффективно этот метод работает, как и штарковские методы, для достаточно лёгких полярных молекул.

Другим кандидатом на роль "золотого стандарта" молекулярного охлаждения является в настоящее время семейство методов охлаждения молекул при помощи лазеров.

4. Методы лазерного охлаждения молекул

Довольно долгое время считалось, что методы лазерного охлаждения, аналогичные используемым в атомной спектроскопии, невозможно реализовать для молекул. Как уже было ранее упомянуто, причиной подобной убеждённости служила значительная сложность молекулярного спектра, переходы между уровнями в котором в общем случае не следуют никаким правилам отбора. На данном обстоятельстве стоит остановиться более подробно, продемонстрировав особенности техники прямого лазерного охлаждения на примере метода доплеровского охлаждения.

В методе доплеровского охлаждения (как, впрочем, и в других видах прямого лазерного охлаждения) принци-

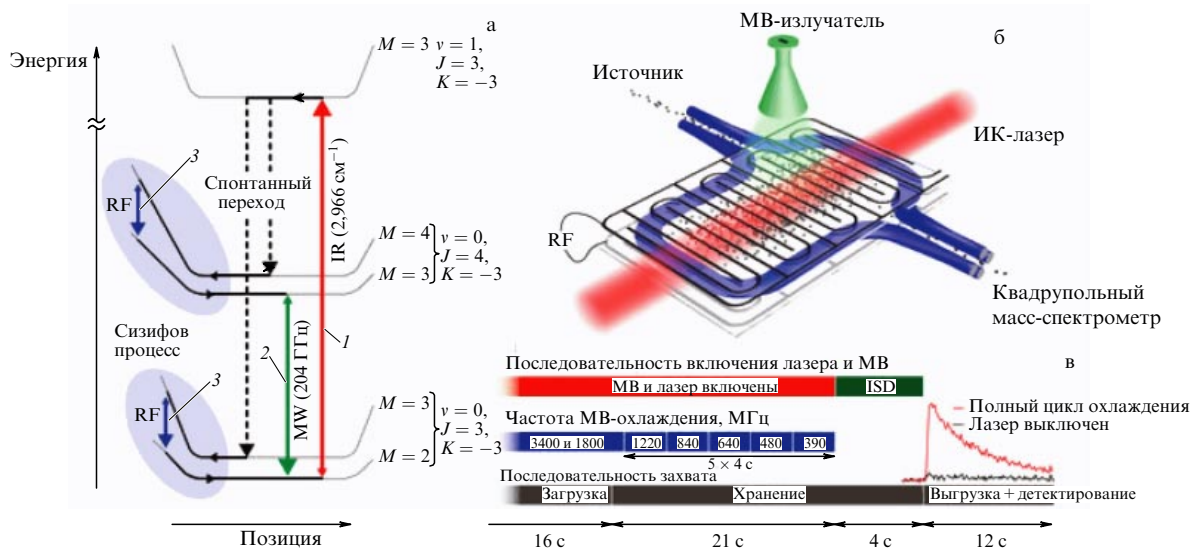


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Схема сизифова охлаждения молекулы фторметана (из статьи [53]). Заселение рабочих вращательных уровней с проекцией полного момента $M = 4$ и $M = 3$ ($J = 4$) и $M = 3$ и $M = 2$ ($J = 3$) происходит при накачке этих уровней при помощи инфракрасного (ИК) лазера на переходе между колебательными уровнями $v = 0 \rightarrow v = 1$ (красная стрелка 1). Зелёной стрелкой 2 показан микроволновый переход, "очищающий" заселённость возбуждённого вращательного уровня с $J = 4$. Охлаждение происходит при попадании молекулы фторметана в состояния $M = 4$ ($J = 4$) и $M = 3$ ($J = 3$), имеющих высокую поляризуемость, в область с высокой напряжённостью электрического поля. После достижения молекулой области с максимумом потенциальной энергии и, соответственно, минимумом кинетической молекула переводится в состояния с $M = 3$ ($J = 4$) и $M = 2$ ($J = 3$) со значительно меньшей поляризуемостью (синие стрелки 3), после чего выводится из области с высокой напряжённостью электрического поля. Здесь J , M и K — квантовые числа симметричного волчка, J — полный угловой момент молекулы (без учёта ядерного спина), M — проекция полного углового момента на направление внешнего поля, K — проекция полного углового момента на молекулярную ось симметрии третьего порядка, v нумерует колебательные состояния. МВ — микроволновый излучатель.

пиальной является возможность переизлучения значительного количества фотонов: от 10^3 (для простого манипулирования/отклонения пучков атомов/молекул) до 10^7 (для охлаждения тяжёлых атомов от комнатной температуры до субмилликельвиновых температур) в течение достаточно короткого времени (порядка 10 мс). Детальный разбор диссипативных сил, возникающих при доплеровском охлаждении, приведён, например, в книге [4], здесь мы остановимся только на принципиальных особенностях данной техники, необходимых для понимания проблемы.

Схема доплеровского охлаждения для простейшего модельного случая двухуровневого атома приведена на рис. 3. Вероятность поглощения фотона резко возрастает при движении атома навстречу источнику излучения за счёт эффекта Доплера и, соответственно, уменьшается (или остаётся неизменной) при движении атома в других направлениях. Если создать, например, конфигурацию из шести лазерных лучей, пересекающихся в одной точке, то атом, попавший в область пересечения лучей, будет испытывать встречное световое давление при движении в любом направлении. Сила, создающая давление, является диссипативной, поскольку явно зависит от скорости атома, и при отстройке частоты лазера "в красную сторону" атом будет терять энергию, т.е. охлаждаться. Охлаждение в принципе возможно вплоть до так называемого доплеровского предела [20], которому соответствует температура $\hbar\Gamma/2k_B$, где Γ — естественная ширина рабочего уровня, k_B — постоянная Больцмана. Типичная предельная температура при работе на разрешённом дипольном переходе составляет сотни микрокельвин (например, для атома Cs доплеровский предел

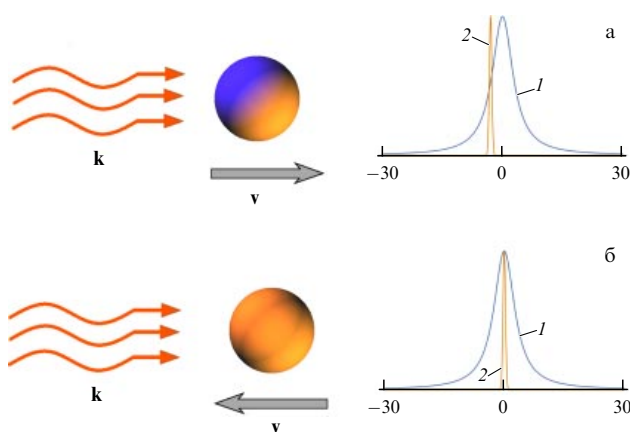


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Принцип доплеровского охлаждения для случая модельного двухуровневого атома с широкой линией атомного перехода (синий контур 1) и узкой линией лазерного излучения (оранжевый контур 2). В лабораторной системе отсчёта (рис. а) частота лазерного излучения отстроена от частоты атомного перехода в сторону меньшего значения (отстроена в "красную сторону"). При этом взаимодействие атома с излучением носит нерезонансный характер, что видно на схеме уровней. Однако если у атома есть составляющая скорости против направления излучения, то в системе отсчёта атома (рис. б) частота света за счёт эффекта Доплера сдвинется в направлении больших частот (в "синюю сторону"), т.е. эффективно атом "увидит" излучение с резонансной частотой, интенсивность поглощения которого, разумеется, многократно выше, чем в нерезонансном случае. При этом в каждом акте переизлучения атом будет в среднем терять энергию $\Delta\epsilon = \hbar(\mathbf{k}\mathbf{v}) = v/c(\hbar\omega)$ (предположена изотропность испускаемого излучения). Здесь $\mathbf{k}$ — волновой вектор, $\mathbf{v}$ — скорость атома.

составляет 120 мК). При этом заселённость основного и возбуждённого уровней периодически изменяется, но сумма заселённостей всегда остаётся прежней (не происходит "утечки заселённости"), что достаточно естественно для двухуровневой системы.

В общем случае при наличии нескольких каналов распада возбуждённого состояния, например, в промежуточное электронное состояние, атом может перейти в это состояние и выпасть из резонанса с излучением. Круговую последовательность актов поглощения и излучения фотонов, сопровождающихся изменением заселённостей электронных уровней и охлаждением атома/молекулы, естественно называть циклом охлаждения (или "петлёй охлаждения"), по аналогии с термодинамическими циклами. Организация эффективного цикла охлаждения даже для простейших атомов из первой и второй групп Периодической таблицы Менделеева (имеющих соответственно один и два валентных электрона поверх заполненных электронных оболочек) является нетривиальной. Например, взаимодействие фотонов с заданной поляризацией с атомными состояниями, имеющими определённую проекцию электронного углового момента/спина, подчиняется определённым правилам отбора (в том числе правилам векторного сложения моментов). При этом распад возбуждённого электронного атомного состояния может произойти в состоянии, не взаимодействующие с излучением, в силу каких-либо правил отбора, так называемые *тёмные* состояния (соответственно состояния, в которых атом взаимодействует с излучением, называют *светлыми* состояниями). В случае атомов методы борьбы с тёмными состояниями достаточно хорошо разработаны, например, путём перемешивания тёмных и светлых состояний в магнитном поле. Тем не менее общее число уровней, вовлечённых в цикл охлаждения, как правило, не превышает десяти и, самое главное, в большинстве случаев достаточно одного лазера, чтобы построить цикл охлаждения с достаточной эффективностью.

Рассмотрим структуру уровней произвольной двухатомной молекулы⁴ на рис. 4. Если выбрать в качестве рабочего перехода переход между нулевым колебательным уровнем основного электронного состояния и нулевым колебательным уровнем первого возбуждённого электронного состояния (обычно обозначаемый $0-0'$, где 0 — колебательное квантовое число v , а штрих обозначает принадлежность к возбуждённому состоянию), то распад с уровня $0'$ произойдёт также на уровнях с $v = 1, 2, 3, \dots$. Вероятность такого распада в первом приближении определяется квадратом интеграла перекрытия между волновыми колебательными функциями

⁴ Мы будем исходить из известного приближения Борна – Оппенгеймера, в котором разделяется электронная и ядерная динамика. Энергия молекулярного уровня в таком случае с хорошей точностью представима как сумма кинетической энергии электронов с потенциальной энергией взаимодействия электронов и ядер друг с другом, с одной стороны, и кинетической энергии ядер, с другой. В свою очередь, кинетическая энергия ядер разделяется на колебательную часть и энергию вращения молекулы, что приводит к описанию данного ровибронного уровня с помощью приближённых квантовых чисел (T, v, J) , где T — квантовые числа электронного термина, v — квантовое число колебательного уровня для данного электронного термина и J — совокупность квантовых чисел вращательного уровня некоторого колебательного уровня для заданного электронного термина.

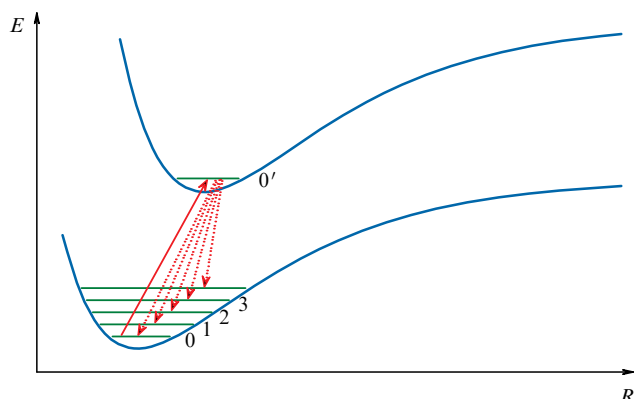


Рис. 4. Потенциальные кривые (термы) основного и первого возбуждённого электронных состояний произвольной двухатомной молекулы, горизонтальными линиями отмечены колебательные состояния. Сплошная стрелка соответствует частоте охлаждающего лазера. Прерывистыми стрелками обозначены спонтанные радиационные переходы с колебательного уровня $v = 0'$ на колебательные уровни $v = 0, 1, 2, 3$ и т.д.

ядер — фактором Франка–Кондона (ФК). Очевидно, что уже через несколько циклов переизлучения произойдёт заселение возбуждённых колебательных уровней (и, соответственно, депопуляция нулевого уровня), что приведёт к выпадению молекулы из цикла охлаждения. Идея использовать для каждого перехода $0' - v$, $v = 0, 1, \dots$ свой собственный лазер теоретически решает проблему, но практически использование более трёх лазеров является очень проблематичным. Также очень трудны в реализации различные методы *чирпирования* (подбора формы лазерного импульса), аналогичные использовавшимся в [56], позволяющие "подметать" заселённость с вышележащих колебательных уровней с последующей перекачкой на нулевой колебательный уровень.

Итак, именно спонтанные переходы между колебательными уровнями являются основной причиной неприменимости в общем случае схемы прямого лазерного охлаждения к молекулам. В то же время переходы между вращательными уровнями не представляют особой проблемы именно в связи с наличием правил отбора для переходов между уровнями с определённым

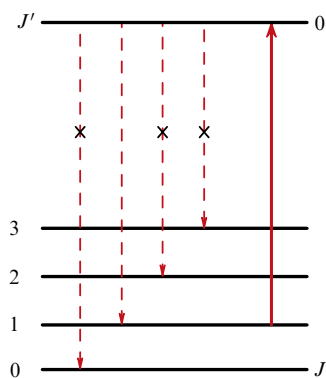


Рис. 5. Переходы между состояниями с определёнными угловыми моментами J и J' . Если выбрать в качестве рабочего переход $J = 1 \rightarrow J' = 0$, то электрический дипольный переход возможен только обратно на уровень $J = 1$. Переходы на уровни $J = 2, 3, \dots$ требуют изменения углового момента более чем на 1, тогда как переход $0 \rightarrow 0$ запрещён по закону сохранения углового момента и по чётности.

угловым моментом. Пример эффективной схемы петли охлаждения для уровней с определённым угловым моментом был в общем случае представлен J. Ye [58] (рис. 5). Как видно, при переходе с уровня с моментом $J = 1$ на уровень с $J' = 0$ возможен только обратный распад на уровень с $J = 1$, т.е. число каналов спонтанных переходов существенно ограничено просто за счёт специального выбора рабочих уровней.

Проблема неселективных спонтанных переходов на колебательные уровни не может быть, однако, решена в общем случае.

4.1. Первое предложение и первые эксперименты

В 2004 г. ДиРоза (M.D. DiRosa) [57] заметил, что существуют молекулы с так называемой квазидиагональной матрицей Франка–Кондона. В таких молекулах для интенсивности спонтанного излучения A в ветвях спектра, соответствующих колебательным переходам $0' - 0$ ($A_{0'0}$), $0' - 1$ ($A_{0'1}$), $0' - 2$ ($A_{0'2}$), ..., выполняется соотношение $A_{0'0} \gg A_{0'1} \gg A_{0'2} \gg \dots$. Как уже отмечалось, если пренебречь зависимостью матричного элемента электрического дипольного перехода между электронными молекулярными уровнями⁵ от междядерного расстояния, то интенсивности A определяются фактором ФК, поэтому часто говорят о соответствующих (ассоциированных) факторах ФК для колебательных переходов. В молекулах, предложенных ДиРозой, факторы ФК для переходов $0' - 0$, $0' - 1$ и $0' - 2$ относились примерно как 0,99:0,009:0,0009. Другими словами, вероятность заселения первых трёх колебательных уровней основного электронного состояния после спонтанного излучения с нулевого колебательного уровня возбуждённого электронного состояния составляла порядка 0,9999. ДиРоза предложил организовать цикл молекулярного охлаждения, добавив к основному охлаждающему лазеру на переходе $0 - 0'$ дополнительные лазеры на переходах $1 - 0'$ и $2 - 0'$ для "переброса" заселённости обратно в основной цикл на переходе $0 - 0'$. В чём смысл указания в вероятности перехода четырёх знаков после запятой, почему не сказать "примерно 0,9" или "почти единица"? Ответ очевиден, если рассмотреть вероятность молекулы остаться в первоначальном состоянии после N актов поглощения и излучения фотонов. Считая каждое поглощение и последующее спонтанное излучение фотона молекулой независимым событием, после которого с вероятностью P молекула возвращается в первоначальное состояние, после N актов поглощения и испускания фотонов мы имеем вероятность P^N для молекулы остаться в первоначальном состоянии.

В таблице 1 приведена такая вероятность при перерасеянии молекулой от 1000 до 1000000 фотонов. Например, перерасеяние как минимум 1000 фотонов является необходимым для оптического манипулирования (фотоотклонения) либо заметного охлаждения такой молекулы, как монофторид стронция (SrF), и, очевидно, в данном случае вероятности 0,99 и 0,999 относятся "к двум разным мирам": разница в количестве молекул, оставшихся в первоначальном состоянии после переизлучения 1000 фотонов, составляет четыре порядка. Отсюда ясно, что означают в применении к молекулярному охлаждению выражения "диагональность матрицы Фран-

⁵ Далее мы всегда будем подразумевать под радиационным переходом именно электрический дипольный переход.

Таблица 1. Вероятность для молекулы остаться в первоначальном состоянии после переизлучения N фотонов в зависимости от эффективного фактора Франка–Кондона P

$P \backslash N$	1000	10000	100000	1000000
0,90000	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
0,99000	0,0000431	0,0000000	0,0000000	0,0000000
0,99900	0,3676950	0,0000451	0,0000000	0,0000000
0,99990	0,9048330	0,3678610	0,0000453	0,0000000
0,99999	0,9900500	0,9048370	0,3678780	0,0000453

ка–Кондона" или "большой фактор Франка–Кондона" — речь идёт о (полной) вероятности спонтанного перехода для данного множества колебательных уровней, отличающегося от единицы максимум на 10^{-3} (а лучше 10^{-5}).

Само по себе наличие молекул с достаточно большими факторами ФК для перехода $0' \rightarrow 0$ было известно как минимум несколько десятилетий, но ДиРоза первым обратил внимание на то, что достаточно включить в цикл охлаждения всего ещё пару колебательных уровней основного электронного состояния, для того чтобы полная вероятность молекулы остаться внутри цикла охлаждения составила порядка 0,999. Например, в [58] ассоциированный фактор ФК для перехода $0' \rightarrow 0$ в молекуле TiO составляет (рис. 6) всего 0,875, что на первый взгляд исключает возможность лазерного охлаждения данной молекулы. Однако при включении в цикл охлаждения ещё двух колебательных уровней основного состояния полная вероятность сохранения молекулы внутри цикла охлаждения в случае с TiO составляет 0,9997, что достаточно для эффективного перерасеяния более чем 10000 фотонов.

Разумеется, существуют причины для наличия настолько закрытых циклов охлаждения в молекулах, и мы на них остановимся более подробно далее, пока же отметим, что, несмотря на прорывной характер работы ДиРозы, в ней были перечислены только 10 двухатомных молекул, для которых были измерены оптические спектры с достаточно высоким разрешением. Хотя ДиРоза и выразил уверенность в том, что должны существовать ещё двухатомные (и даже трёхатомные) молекулы, пригодные для МЛО, никаких указаний на то, каким образом можно идентифицировать данные молекулы, в статье [57] не содержалось.

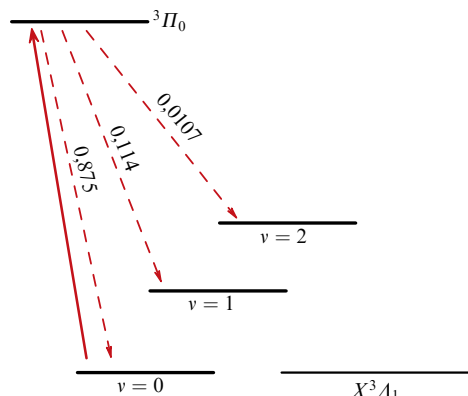


Рис. 6. Вероятности спонтанных переходов для молекулы TiO с нулевого колебательного уровня возбуждённого электронного состояния на первые три колебательных уровня основного электронного состояния (ФК-факторы взяты из статьи [58]).

4.2. Успешное развитие метода прямого лазерного охлаждения молекул и создание молекулярной магнитооптической ловушки

Первый успешный эксперимент по прямому лазерному охлаждению двухатомных молекул был проведён в Йельском университете (США) группой Д. ДеМиля (D. DeMille) [2, 59]. В этом эксперименте пучок молекул SrF был "сжат" в поперечном направлении от скоростей, соответствующих "поперечной" температуре 50 мК, до температур 4 мК (в доплеровском режиме охлаждения) или 300 мК (в сизифовом режиме). Схема эксперимента приведена на рис. 7, а схема рабочих уровней SrF — на рис. 8.

На первой стадии для получения достаточно медленного и холодного молекулярного пучка использовался метод охлаждения буферным газом, при этом достигалась значительная заселённость нижних ровибронных уровней основного электронного состояния в SrF. Далее в области охлаждения лазерный луч многократно отражался от зеркал, установленных вдоль оси установки, пересекая пучок молекул SrF 75 раз.

В данном эксперименте использовались три лазера: один на основном рабочем переходе $0 \rightarrow 0'$, один вспомогательный на переходе $1 \rightarrow 0'$ и ещё один, так называемый лазер очистки, на переходе $2 \rightarrow 1'$ (как и ранее, штрих обозначает принадлежность колебательного уровня к возбуждённому электронному состоянию). Лазер очистки использовался для оценки степени замкнутости цикла охлаждения, которая оказалась достаточно высока, чтобы перерассеять 10000 фотонов без существенной потери интенсивности молекулярного пучка. Убедившись в перспективности МЛО, ДеМиль с сотрудниками в течение следующих четырёх лет добились трёхмерного охлаждения молекул SrF и создали первую молекулярную магнитооптическую ловушку [60]. На последнем обстоятельстве стоит остановиться особо — магнитооптические ловушки являются своего рода "рабочими лошадками" для групп, работающих в области атомного охлаждения. Техника магнитооптического удержания атомов является хорошо изученной, стабильной и относительно дешёвой для реализации; например, как правило, с магни-

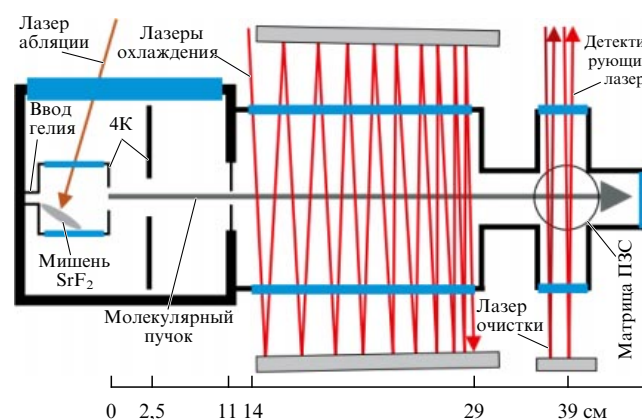


Рис. 7. Схема эксперимента по "поперечному" охлаждению молекулярного пучка SrF (из статьи [2]). Пучок молекул SrF получался в результате абляции твёрдой мишени прессованного SrF_2 в гелиевой ячейке, содержащей гелий при температуре 4 К. Пучок формировался двумя коллиматорными отверстиями и на входе в область охлаждения имел среднеквадратичный разброс по поперечной скорости $1,9 \text{ м с}^{-1}$.

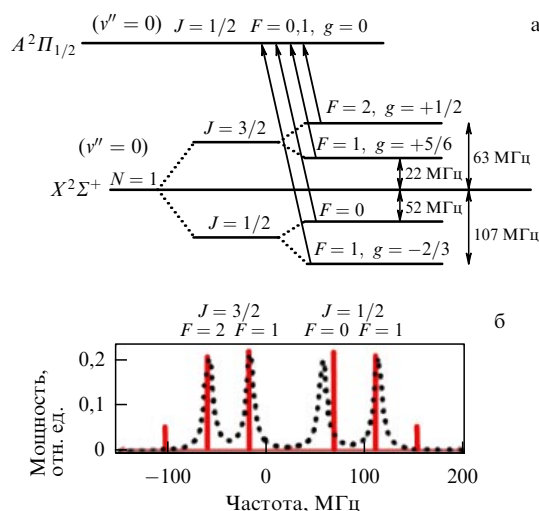


Рис. 8. (В цвете онлайн.) (а) Рабочие уровни молекулы SrF с учётом сверхтонкого расщепления за счёт ядерного магнитного момента ядра фтора для колебательного перехода $0'-0$ (частота перехода 663,3 нм). Здесь N — вращательный угловой момент, J — полный угловой момент без учёта ядерного спина, F — полный угловой момент, g — магнитные g -факторы соответствующих состояний. Сплошные стрелки соответствуют переходам, возбуждаемым в цикле охлаждения. (б) Пунктирными линиями изображены контуры молекулярных спин-вращательных уровней (с нормализованными интенсивностями линий для большей ясности), а сплошным красным линиям соответствуют частоты охлаждающего лазера. Фактически использовался единственный лазер с расщеплением по частотам при помощи электрооптического модулятора.

тооптического захвата начинается цикл более глубокого, субдоплеровского, атомного охлаждения, которое в конечном итоге приводит в образованию бозе–эйнштейновского конденсата. Именно поэтому создание молекулярной магнитооптической ловушки вызвало большой интерес, и через некоторое время группе из Империял колледжа (Великобритания) удалось продемонстрировать захват и последующее охлаждение молекулы CaF ниже доплеровского предела [61].

Кроме групп из Йеля и Империял колледжа, группе под руководством Jun Ye из JILA (США) также удалось добиться трёхмерного охлаждения и магнитооптического удержания молекулы YO [62]. Особенностью данной молекулы является то, что это первая молекула-оксид, для которой достигнуто охлаждение до единиц милликельвин (более точно до $4,1 \pm 0,5$ мК). Группа из Центра холодных атомов при Гарвардском университете (США) продемонстрировала замедление молекулы CaF так называемым "белым лазером", который позволяет замедлять (а значит, и захватывать затем в ловушки) гораздо большее количество молекул ($\sim 10^4$), чем было возможно с более простыми схемами [63]. В дальнейшем этой группе удалось охладить 1300 молекул CaF до температуры 20 мК и плотности почти 10^8 см $^{-3}$, используя продвинутой техники так называемых "серых" оптических решёток [64].

Одна из основных проблем, с которыми столкнулись группы, работающие с молекулярными магнитооптическими ловушками, — это заметное снижение частоты рассеяния фотонов в случае работы по так называемой схеме ловушек второго типа, или ловушек по схеме $F \rightarrow F-1$, т.е. при работе с системами, у которых пол-

ный угловой момент основного состояния F выше, чем полный угловой момент возбуждённого состояния. Для молекул частота рассеяния фотонов снижается из-за наличия множества вращательных и сверхтонких уровней в основном электронном состоянии. Как оказалось, техника работы с ловушками второго типа была разработана в гораздо меньшей степени, чем с ловушками первого типа ($F \rightarrow F+1$), обычно используемыми для атомов. В ряде работ сотрудники Центра холодной материи в Империял колледже проанализировали оптические силы в ловушках второго типа [65, 66] и показали, что эффективность захвата в ловушки второго типа может быть также поднята до уровня ловушек первого типа.

4.3. Лазерное охлаждение с точки зрения молекулярной электронной структуры

4.3.1. Общие принципы и случай двухатомных молекул. Рассмотрим требование квазидиагональности матрицы Франка – Кондона для простейшего случая двухатомной молекулы с двумя электронными состояниями (рис. 9).

Понятно, что если форма и положение потенциальной кривой возбуждённого электронного состояния *точно* повторяют форму и положение потенциальной кривой основного электронного состояния, то колебательные функции ядер в таких потенциалах могут отличаться только фазовым множителем, и в этом случае матрица ФК *строго* диагональна. Данное рассуждение можно

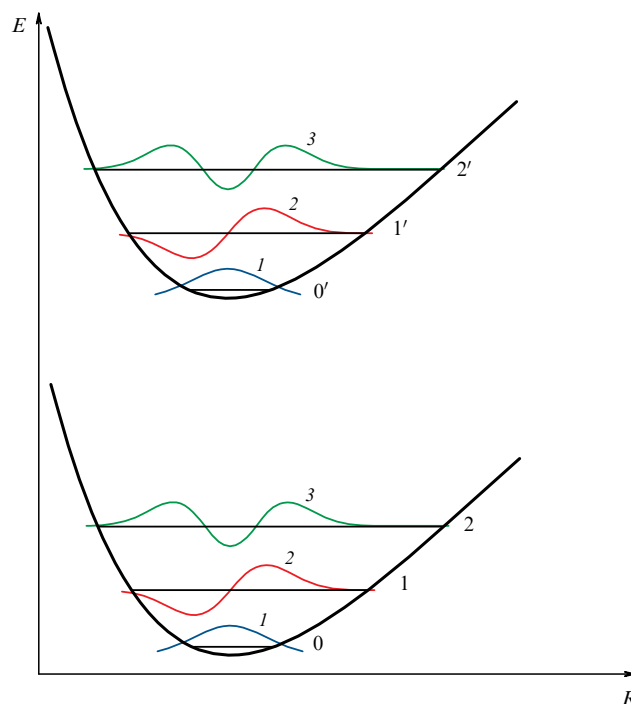


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Ядерные колебательные функции в гармоническом потенциале для произвольной двухатомной молекулы для основного и первого возбуждённого электронных термов. Синим цветом (1) изображена основная колебательная функция ($v=0$), красным (2) — первая колебательная функция ($v=1$), зелёным (3) — вторая колебательная функция ($v=2$). Для одинаковых по форме межъядерных потенциалов можно без ограничения общности считать, что функции отличаются только фазой, что не влияет на их свойства ортогональности. При незначительных отличиях в потенциалах матрица Франка – Кондона $Q_{vv'} = |\langle v|v'\rangle|^2$ будет квазидиагональной, с наибольшими элементами на диагонали и убывающими недиагональными элементами.

обобщить на случай многомерной потенциальной поверхности: если потенциальные поверхности "параллельны" в указанном смысле, то многомерная матрица ФК диагональна. Однако такая ситуация выглядит довольно странно с физической точки зрения — например, в простейшем случае одноэлектронного возбуждения, которое приближённо можно описать как переход валентного электрона между одноэлектронными орбиталями. В общем случае в основном (ground) электронном состоянии состояние такого электрона можно с хорошей точностью описать как суперпозицию атомных орбиталей, локализованных на атомных ядрах (для простоты рассмотрения мы не учитываем спиновую часть):

$$\phi_g = c_{1,g}\chi_1 + c_{2,g}\chi_2, \quad (1)$$

где χ_1 и χ_2 — атомные орбитали, локализованные на ядрах 1 и 2, $c_{1,g}$ и $c_{2,g}$ — некоторые коэффициенты, как правило, выбираемые из условия минимума полной энергии молекулы, а ϕ_g — молекулярная орбиталь, описывающая состояние валентного электрона в молекуле. Например, в случае простейшей молекулы H_2^+ χ_1 и χ_2 представляют собой 1s-орбитали соответственно 1-го и 2-го атома водорода, а $c_{1,g} = c_{2,g} = 1/\sqrt{2(1+S)}$, $S = \langle 1s_1 | 1s_2 \rangle$. Аналогично записывается орбиталь валентного электрона для возбуждённого электронного состояния:

$$\phi_e = c_{1,e}\chi_1 + c_{2,e}\chi_2, \quad (2)$$

где индекс e относится к возбуждённому (excited) электронному состоянию, в случае H_2^+ χ_1 и χ_2 снова являются 1s-орбиталями атомов водорода, а $c_{1,e} = -c_{2,e} = 1/\sqrt{2(1-S)}$.

Важно, что при переходе к возбуждённому состоянию характер химической связи в молекуле H_2^+ кардинально меняется: если в основном состоянии электронная плотность имеет максимум между положением протонов и потенциальная кривая имеет выраженный минимум в точке равновесного расстояния, то в возбуждённом состоянии потенциальная кривая вообще не имеет минимума, т.е. молекула диссоциирует при электронном возбуждении. Если представить себе ситуацию, при которой потенциальные кривые основного и возбуждённого электронных состояний "параллельны", то это означает, что межъядерный потенциал остаётся неизменным при электронном возбуждении. Каким же образом потенциал межъядерного взаимодействия может остаться неизменным (или измениться незначительно) при передаче в молекулу энергии порядка нескольких электронвольт?

Такая ситуация встречается в молекулярной спектроскопии, она возникает при возбуждении так называемых *несвязывающих* (non-bonding) электронов, т.е. валентных электронов, не участвующих в образовании химической связи. Из этого определения, однако, не следует, что изменение состояния таких электронов не будет приводить к существенному изменению молекулярной геометрии. Подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки обзора, однако отметим, что мы под несвязывающими электронами понимаем именно электро-

подробнее на механизме возникновения несвязывающих орбиталей для наиболее простого случая молекул-радикалов с одним валентным электроном поверх заполненных электронных оболочек:

По симметрии. Рассмотрим для примера валентную электронную структуру в молекулярном катионе HI^+ . Основным электронным состоянием (термом) HI^+ является $^2\Pi_{3/2}$, где Π означает состояние с проекцией пространственного орбитального электронного углового момента на ось молекулы ± 1 , 2 — спиновую мультиплетность, а 3/2 — проекцию полного (суммарно орбитального и спинового) момента электрона на ось молекулы, которую мы для определённости возьмём с положительным знаком. Для простоты предположим, что единственный валентный электрон на наивысшей занятой орбитали создаёт весь электронный угловой момент основного электронного состояния, а остальные электроны заполняют нижележащие молекулярные орбитали и вклада в электронный угловой момент не дают⁷. Разумеется, реальная ситуация более сложная, но сделанное упрощение качественно не повлияет на дальнейшее рассмотрение. Орбиталь валентного электрона можно представить в том же виде, что и электронную орбиталь в H_2^+ : $\phi_g = c_{1,g}\chi_1 + c_{H,g}\chi_H$. Состояние с проекцией полного углового момента 3/2 можно естественно получить, взяв в качестве χ_1 валентную атомную орбиталь йода $5p_{3/2}$.

Что касается χ_H , то, казалось бы, следует брать в качестве χ_H наиболее низколежащую атомную орбиталь 1s, однако единственная возможная проекция электронного углового момента у орбитали 1s — это 1/2. Разумеется, молекулярную орбиталь с определённой проекцией углового момента нельзя составить из атомных орбиталей с разной проекцией угловых моментов, поэтому в качестве χ_H следует взять наинизшую по энергии атомную орбиталь, имеющую проекцию углового момента 3/2, а именно $2p_{3/2}$. Однако атомная орбиталь 2p в водороде лежит почти на 10 эВ выше 1s! Поскольку коэффициенты c_1 и c_2 определяются из условия минимума полной энергии молекулы (которая в первом приближении представляет собой сумму энергий молекулярных орбиталей), то трудно представить ситуацию, при которой было бы энергетически выгодно примешивание к молекулярной орбитали атомной орбитали с энергией, превышающей энергию диссоциации HI^+ .

Непосредственный молекулярный расчёт полностью подтверждает такое качественное рассмотрение (рис. 10). Как видно, высшая однократно занятая орбиталь в HI^+ представляет собой практически атомную p-орбиталь, центрированную на атоме йода. Можно сказать, что валентный электрон "не знает", что находится в молекуле, его обобществление (т.е. участие в химической связи) запрещено благодаря наличию определённой симметрии электронной волновой функции.

Деструктивная интерференция. Существует другой тип образования несвязывающей электронной орбитали: в этом случае валентный электрон, наоборот, очень хоро-

⁶ Отметим, что определение самого понятия несвязывающих электронов отличается в зависимости от области химии или физики, в рамках которой рассматривается данное явление. В теоретической химии под несвязывающими электронами, как правило, понимают необобществлённые электроны, которые не участвуют в образовании химической связи. Из этого определения, однако, не следует, что изменение состояния таких электронов не будет приводить к существенному изменению молекулярной геометрии. Подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки обзора, однако отметим, что мы под несвязывающими электронами понимаем именно электро-

ны, изменение состояния которых практически не изменяет химическую связь, что является дополнительным ограничением к теоретико-химическому определению.

⁷ Такое приближение используется, например, при решении многоэлектронной задачи в так называемом ограниченном методе Хартри–Фока.

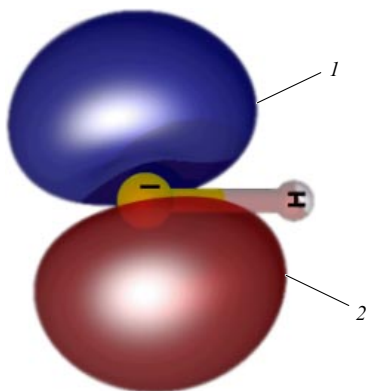


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Исоповерхность для действительной части наивысшей занятой π -орбитали катиона HI^+ (мнимая часть орбитали имеет ту же форму, но повернута относительно действительной части на 90° вокруг межъядерной оси) в основном электронном состоянии. Синему цвету (1) соответствуют отрицательные значения одноэлектронной волновой функции, красному (2) — положительные.

шо "чувствует" присутствие химической связи, но не принимает в ней участия в силу деструктивной гибридизации. Подобная ситуация возникает, например, в соединениях атомов второй группы Периодической таблицы Менделеева с галогенами (молекулы MgF , CaF , SrF , BaF и RaF). Если выполнить расчёт молекулярной электронной структуры, то видно, что электронная плотность для валентного электрона находится в основном вне области, где происходит молекулярная связь (рис. 11). В этом случае возбуждение валентного электрона не влияет на межъядерный потенциал, если и в возбуждённом электронном состоянии электрон по-прежнему находится на несвязывающей орбитали (только не sp -, а pd -гибридизованной). Такое качественное рассмотрение подтверждается спектроскопическими экспериментальными данными, например, для молекулы CaF (приведены в табл. 2).

Также можно отметить, что чем более валентный электрон удалён от области образования валентной связи, тем меньше у него шансов возбудить молекулярные колебания при переходе в/из возбуждённого состояния. Такого рода диффузные состояния валентного электрона

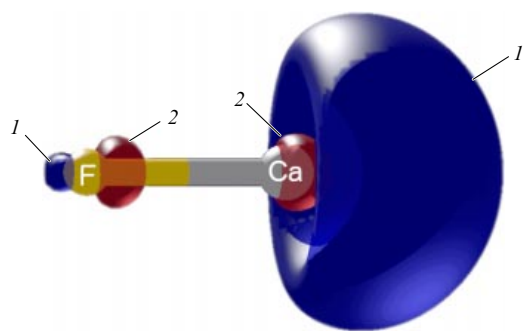


Рис. 11. (В цвете онлайн.) Исоповерхность наивысшей занятой sp -гибридизованной σ -орбитали молекулы CaF в основном электронном состоянии. Синему цвету (1) соответствуют отрицательные значения одноэлектронной волновой функции, красному (2) — положительные.

Таблица 2. Экспериментальные спектроскопические параметры молекулы CaF для основного $^2\Sigma_{1/2}$ и первого возбуждённого $^2\Pi_{1/2}$ электронных состояний. Видно, что равновесные расстояния и колебательные константы для рассматриваемых состояний очень близки (в пределах 1 %), что подтверждает несвязывающий характер состояний валентного электрона. Здесь R_e — равновесное расстояние, ω — колебательная постоянная, T_e — энергия перехода между равновесными конфигурациями

Состояние	R_e , Å	ω , см^{-1}	T_e , см^{-1}
$^2\Sigma_{1/2}$	1,967	581,1	—
$^2\Pi_{1/2}$	1,952	586,8	16489,8

возникают, например, в соединениях тяжёлых элементов. Один из примеров — молекула YbF , где для описания валентного электрона с приемлемой точностью в молекулярном расчёте требуются гауссовские базисные функции, локализованные на большем расстоянии от Yb , чем ядро F.

Соединения атомов переходных элементов. В соединениях d - и f -элементов деление на валентные и остовные электроны достаточно условно даже в случае упрощённой картины независимых электронов и сильно зависит от критерия отнесения электронных орбиталей к тому или другому классу. Как правило, химическую активность проявляют наименее связанные по энергии электроны, пространственно находящиеся в области образования химической связи. В то же время оптически активными могут быть электроны, находящиеся на внутренних атомных орбиталях атома переходного элемента. Например, в молекуле YbF внутренние f -электроны атома Yb практически не участвуют в химической связи, однако имеют энергию, близкую к энергии валентных s -электронов. Это приводит к наличию ряда низколежащих электронных состояний, связанных с возбуждением f -электронов на σ -орбитали [67]. Для таких состояний также можно ожидать равновесных параметров, близких к параметрам основного состояния. Тем не менее электронная структура соединений переходных элементов, как правило, настолько сложна, что из простых качественных соображений не удаётся даже приблизительно угадать возможных кандидатов для МЛО.

4.3.2. Предсказание перспективного кандидата для лазерного охлаждения и поиска P - и T -нечётных эффектов на основе молекулярного расчёта. Рассмотрим для примера молекулу RaF , предложенную в [68] в качестве перспективного кандидата для экспериментов по поиску ранее упоминавшихся эффектов нарушения пространственной чётности (так называемые P -нечётные эффекты) и временной инвариантности (T -нечётные эффекты) на лазерно-охлаждаемых молекулах. Молекула RaF имеет все признаки перспективного кандидата для МЛО: несвязывающий валентный электрон находится на диффузной sp -гибридизованной (pd -гибридизованной в возбуждённом состоянии) орбитали со стороны тяжёлого ядра Ra . С другой стороны, благодаря тому же тяжёлому ядру в данной молекуле можно ожидать значительного усиления P - и T -нечётных эффектов [69]. В таблице 3 приведены результаты расчёта молекулярных параметров для основного и ряда возбуждённых электронных состояний молекулы RaF (для подробного описания техники расчётов см. [69]). В таблице 4 даётся сравнение чувствительности эксперимента по поиску ЭДМ электрона на используемой коллаборацией АСМЕ молекуле ThO , на

Таблица 3. Молекулярные спектроскопические параметры для основного электронного состояния $^2\Sigma_{1/2}$ и возбуждённых состояний из расчёта методом связанных кластеров в пространстве Фока с одно- и двухчастичными амплитудами для молекулы ^{226}RaF . Равновесное расстояние R_e дано в атомных единицах, колебательная константа $\tilde{\omega}_e$, энергия перехода $\tilde{T}_e$ и энергия диссоциации $\tilde{D}_e$ — в обратных сантиметрах. В корреляционном расчёте участвуют 17 валентных электронов. Результаты приведены для расчётов с базисным набором RCC-ANO (Рус с соавторами [89]) на атоме Ra. Факторы Франка–Кондона приведены для электронного перехода $^2\Pi_{1/2} \rightarrow ^2\Sigma_{1/2}$

	R_e, a_0	$\tilde{\omega}_e, \text{cm}^{-1}$	$\tilde{T}_e, 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$\tilde{D}_e, 10^4 \text{ cm}^{-1}$
RaF				
$^2\Sigma_{1/2}$	4,29	431		4,26*
$^2\Pi_{1/2}$	4,29	428	1,33	
$^2\Pi_{3/2} + ^2\Delta_{3/2}$	4,31	415	1,50	
$^2\Delta_{3/2} + ^2\Pi_{3/2}$	4,28	431	1,54	
$^2\Delta_{5/2}$	4,30	423	1,58	
$^2\Sigma_{1/2}$	4,32	419	1,67	
ФК-фактор для $0' \rightarrow 0$ перехода $> 0,999$ Экспериментальные данные из [71]				
$^2\Sigma_{1/2}$	—	441,8(1)		
$^2\Pi_{1/2}$	—	435,5(1)	1,32878(1)	
$^2\Pi_{3/2} + ^2\Delta_{3/2}$	—	419,1(2)	1,53554(3)	
$^2\Delta_{3/2} + ^2\Pi_{3/2}$	—	431,9(2)	1,51477(2)	
$^2\Delta_{5/2}$	—	—	—	
$^2\Sigma_{1/2}$	—	430,9(2)	1,61806(1)	

* Ссылка [86].

молекуле RaF и на гипотетической молекуле SnH (моногидрид коперниция, изоэлектронный аналог молекулы HgH).

Прежде всего стоит пояснить, каким целям служит молекулярный расчёт. Расчёт, позволяющий надёжно предсказать пригодность молекулы для лазерного охлаждения, как ясно из данных табл. 1, должен достоверно воспроизводить вероятности радиационных переходов в молекулах с точностью до третьего знака и лучше. Такого рода расчёты в принципе возможны, но являются чрезвычайно трудоёмкими. На практике цель расчёта скорее состоит в том, чтобы достаточно сузить круг возможных кандидатов, из которых экспериментаторы могут затем выбрать подходящие молекулы. Точность расчёта спектроскопических параметров зависит от конкретной молекулы и рассчитываемых свойств, но, например, для двухатомных молекул с тяжёлыми атомами точность расчёта суммы трёх наибольших факторов Франка–Кондона для переходов между электронными уровнями (именно эта сумма используется для оценки замкнутости петли охлаждения) на уровне 5–10 % достигается с использованием достаточно разумных вычислительных мощностей с доступными программными пакетами для квантово-химических расчётов (например, популярного свободно распространяемого пакета для полнорелятивистских расчётов электронной структуры DIRAC (Direct Iterative Relativistic All-electron Calculations) [70]).

Из таблицы 3 хорошо видно, что потенциальные кривые для состояний $^2\Sigma_{1/2}$ и $^2\Pi_{1/2}$ имеют практически идентичные равновесные межъядерные расстояния R_e и колебательные константы $\tilde{\omega}_e$. Кроме того, все молекулярные термы, порождаемые электронной конфигурацией $7s^1 6d^1$ возбуждённого электронного состояния атома Ra, имеют достаточно близкие значения R_e и $\tilde{\omega}_e$. Это является однозначным указанием на несвязывающий ха-

Таблица 4. Оценка статистической неопределённости δd_e для измерения ЭДМ электрона с различными молекулами. Во всех случаях время накопления статистики τ принято равным одному дню. Данные о потоке молекул F взяты из соответствующих статей (см. примечания) для молекул ThO и RaF, тогда как для SnH предполагается детектирование всего одной молекулы в течение всего эксперимента. Время когерентного взаимодействия T для ThO принято равным времени пролёта молекулой рабочей области установки АСМЕ, тогда как для RaF и SnH сделаны достаточно разумные предположения

Молекула	ThO	RaF	SnH
$F, \text{mol s}^{-1}$	$8,2 \times 10^3$ *	1**	$1/\tau$
$T, \text{с}$	$1,5 \times 10^{-3}$	1	1
$\delta d_e, \text{e cm}$	$3,6 \times 10^{-29}$	$2,5 \times 10^{-29}$	$10,7 \times 10^{-29}$

* Число детектируемых молекул в одном цикле. Частота абляционных импульсов составляет 10 Гц с рабочим циклом 50 %. Данные для ThO взяты из [87].

** Оценка основана на данных из [88], где поток ионов RaF^+ был оценён как 10^7 mol s^{-1} . Эффективность ионно-нейтрализационной схемы принята равной 10 %, также по аналогии с детектированием молекул ThO в [87] предполагается потеря шести порядков в числе детектируемых молекул.

рактер состояний валентного электрона, что также подтверждается расчётом фактора ФК для перехода $0 \rightarrow 0'$ ($^2\Sigma_{1/2} \rightarrow ^2\Pi_{1/2}$)⁸. Причём даже при заметном изменении базисного набора и активного пространства в корреляционном расчёте (см. детали в [69]) фактор ФК остаётся близким к единице, порядок расположения возбуждённых электронных уровней также остаётся неизменным, несмотря на их достаточную близость по энергии.

Для проверки точности расчёта RaF был также выполнен расчёт с базисом ANO-RCC для молекулы BaF, который правильно воспроизвёл известный из эксперимента порядок электронных уровней и с хорошей точностью дал другие спектроскопические параметры, такие как энергии переходов, равновесные расстояния и колебательные константы. Расчёты обеих молекул ясно демонстрируют необходимость достаточно точного квантово-химического расчёта электронной структуры: из качественных соображений невозможно определить порядок электронных термов и их спектроскопические параметры с приемлемой точностью. В случае с BaF между уровнями $^2\Sigma$ и $^2\Pi$ располагается уровень $^2\Delta$; проблема заключается в том, что переход $\Sigma \rightarrow \Delta$ сильно подавлен, что практически исключает организацию цикла охлаждения на этих уровнях, а при работе на переходе $\Sigma \rightarrow \Pi$ будет происходить накачка Δ -уровня за счёт разрешённого перехода $\Pi \rightarrow \Delta$. Для RaF подобной проблемы не существует, что облегчает задачу организации цикла охлаждения. Кроме того, из табл. 4 следует, что статистическая чувствительность эксперимента по поиску ЭДМ на RaF даже превосходит таковую на ThO. В конце 2018 г. коллаборацией CRIS (Collinear Resonance Ionisation Spectroscopy) в ЦЕРНе был поставлен эксперимент по измерению спектроскопических параметров основного и пяти первых возбуждённых электронных состояний молекулы RaF с целью проверки теоретических предсказаний о возможности лазерного охлаждения данной молекулы. Статья с экспериментальными данными (для низкого разрешения) вышла в arXiv в ноябре 2019 г.

⁸ Указание фактора ФК до третьего знака после запятой относится к численной точности расчёта, точность расчёта в сравнении с экспериментом для данного ФК-фактора оценивается в 10 %.

[71], результаты эксперимента приведены также в табл. 3. Как можно видеть, ошибка воспроизведения в расчёте энергии переходов для всех возбуждённых состояний, кроме $^2\Sigma_{1/2}$, составила менее 400 см^{-1} . Такое достаточно точное теоретическое указание на положение молекулярных уровней позволило экспериментаторам за приемлемое время измерить параметры молекулярных состояний с необходимой точностью. Кроме того, спектроскопические данные в [71] подтвердили сделанное в [68] предположение о возможности создания в молекуле RaF эффективного цикла лазерного охлаждения.

4.4. Лазерное охлаждение многоатомных молекул

Просто из вида несвязывающей орбитали на рис. 11 становится понятно, что на месте атома галогена в подобных соединениях может, в принципе, находиться любая группа атомов, совокупные химические свойства которых, в частности сродство к электрону, напоминают свойства галогенов (рис. 12). Такого рода группы известны в химии как *функциональные группы*, к которым также относятся *псевдогалогены*. В качестве примера можно привести функциональные группы OH, CN, CH₃ и многие другие. Разумеется, поскольку валентный электрон локализован со стороны атома металла, то можно ожидать также квазидиагональности матрицы ФК и в соединениях типа CaOH, CaCN, CaCH₃ и многих других. Подобные соединения были предложены нами в качестве кандидатов для лазерного охлаждения на конференции "Cold and Controlled Molecules and Ions" в Monte Verità в 2014 г., соответствующая статья с теоретическим обоснованием вышла в 2016 г. в *Phys. Rev. Lett.* [72]. В этих расчётах сумма ФК-факторов для трёх электронно-колебательных переходов с наибольшими значениями индивидуальных ФК-факторов для молекул CaCN и CaOH оказалась выше 0,9, для нелинейных молекул типа CaCH₃ — выше 0,8. Таким образом, шансы найти достаточно замкнутую петлю охлаждения в спек-

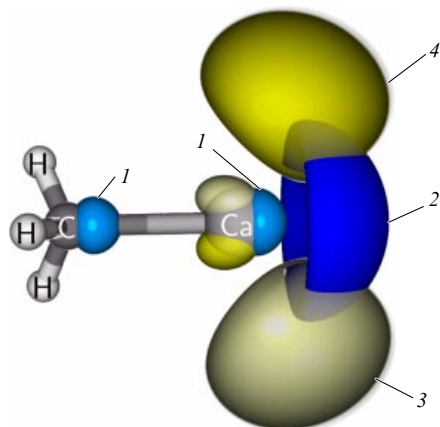


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Изоповерхности волновых функций валентного электрона в молекуле CaCH₃. Сплошным цветом показана однократно занятая валентная орбиталь для ведущей электронной конфигурации основного электронного состояния (светло-синий (1) для положительных значений и темно-синий (2) для отрицательных значений волновой функции), тогда как однократно занятая валентная орбиталь для ведущей электронной конфигурации первого возбуждённого состояния показана полупрозрачным жёлтым цветом (светло-жёлтый (3) для положительных значений и более тёмный оттенок (4) для отрицательных значений волновой функции).

рах предложенных молекул были достаточно высоки. И действительно, всего через год после теоретического предложения группой Д. Дойля в Гарварде была впервые успешно охлаждена до температуры 750 мК трёхатомная молекула SrOH (Sr принадлежит к той же группе Периодической таблицы Менделеева, что и Ca) [3]. В эксперименте группы Дойля использовался один из подвигов техники лазерного охлаждения — так называемое сизифово охлаждение (упомянутое выше), которое также требует наличия квазизамкнутого цикла, но позволяет обойтись меньшим числом перерассеянных фотонов.

Практически сразу за успехом группы Дойля были опубликованы предложения, касающиеся использования лазерно-охлаждаемых трёхатомных молекул в экспериментах по поиску *P*- и *T*-нечётных эффектов; к числу таких эффектов относится уже упомянутый ЭДМ электрона. Мы не будем останавливаться здесь на особенностях возникновения различных механизмов усиления *P*, *T*-нечётных эффектов в молекулах в целом и самой возможности измерения чрезвычайно малых сдвигов по энергии в молекулярных спектрах (по данным тематических обзоров, см. [73, 74] и ссылки там), однако отметим следующее: 1) статистическая неопределённость молекулярного эксперимента по поиску ЭДМ (электрона, протона или нейтрона) δd обратно пропорциональна времени τ когерентного (непрерывного) взаимодействия молекулы с внешними полями и лишь *квадратному корню* из полного числа (потока) рабочих молекул N , $\delta d \sim 1/(\tau\sqrt{N})$. Естественно, что значительные усилия в эксперименте прилагаются именно для увеличения τ ; 2) наиболее существенными факторами, ограничивающими точность ультрапрецизионных измерений, являются различного рода систематические ошибки. Возможность борьбы с такими ошибками определяется степенью контроля как за внешними полями, так и за внутренними и внешними степенями свободы рабочей молекулы. Использование холодных молекул в ловушках позволяет достичь как длительного (около 1 с) времени взаимодействия молекул с внешними полями, так и самой высокой степени контроля за молекулярными степенями свободы.

Возвращаясь к трёхатомным лазерно-охлаждаемым молекулам, в качестве кандидатов для проведения соответствующих экспериментов можно рассмотреть молекулы RaOH [75] и YbOH [76]. Как выяснилось, существует ряд значительных преимуществ использования линейных (в более общем случае — с симметрией симметричного волчка) трёхатомных молекул по сравнению с двухатомными молекулами в экспериментах по ультрапрецизионной молекулярной спектроскопии. К их числу относится, например, как правило, более низкая частота радиационного перехода между рабочими состояниями по сравнению с двухатомными аналогами. Например, в случае молекулы RaF частота перехода $^2\Sigma_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ составляет немногим более 13000 см^{-1} (видимый красный свет), тогда как для его трёхатомного аналога RaOH частота аналогичного перехода составляет 12600 см^{-1} (ближний инфракрасный диапазон). В данном случае разница в частотах не особенно значительна, но она могла бы иметь решающее значение, если бы переход располагался, например, в области ультрафиолета, где всё ещё трудно подобрать лазеры с достаточно узкой и стабильной линией. При этом коэффициенты усиления *P*- и *T*-нечётных эффектов в RaOH незначительно

отличаются от аналогичных коэффициентов в RaF в силу уже упоминавшихся свойств электронной валентной орбитали.

Важной особенностью линейных трёхатомных молекул является наличие так называемого L -удвоения в возбуждённых колебательных состояниях деформационной (изгибной) моды [77]. Такое удвоение аналогично известному Ω -удвоению в состояниях с $\Omega \geq 1/2$ для двухатомных молекул, в которых, как известно, вырождение состояний с отличающейся знаком проекцией Ω электронного углового орбитального момента на ось молекулы снимается при учёте вращения. При этом в случае Π -состояния (например, в молекуле PbF основным состоянием является $^2\Pi_{1/2}$) образуются два уровня с противоположной чётностью, с типичной разницей в энергии порядка $2B$, где B — вращательная константа. Для молекулы PbF величина Ω -удвоения для низколежащих спин-вращательных уровней без учёта сверхтонкого взаимодействия составляет порядка 4 ГГц. В случае L -удвоения для трёхатомной линейной молекулы интервал между уровнями противоположной чётности составит по порядку величины B^2/ω , где ω — колебательный квант деформационной моды. Например, для молекулы YbOH в основном состоянии $^2\Sigma_{1/2}$ величина L -удвоения будет порядка 10 МГц, что даёт расстояние между уровнями противоположной чётности почти в 400 раз меньше, чем в PbF.

Данное обстоятельство может иметь драматические последствия при постановке эксперимента, требующего создать поляризацию/выстроенность молекул: если электрическое поле, требуемое для полной поляризации PbF, составляет несколько кВ см⁻¹, то для YbOH требуется поле порядка нескольких десятков В см⁻¹. Пропорционально приложенному полю уменьшаются токи утечки, небольшие электрические поля можно достаточно быстро переключать относительно направления магнитного поля и т.д., т.е. возможность борьбы с ложными эффектами при проведении прецизионного эксперимента кардинально возрастает. Также принципиально важно наличие в таких молекулах так называемых *внутренних комагнитометров* — набора спин-вращательных состояний, в которых сигнал от ЭДМ электрона имеет противоположный знак при неизменных лабораторных полях. Внутренние комагнитометры также позволяют кардинально снизить влияние внешних паразитных полей на точность эксперимента (см., например, технический отчёт коллаборации АСМЕ [78] как пример эффективного использования данной техники).

5. Некоторые перспективные применения холодных молекул

Разумеется, множество лазерно-охлаждаемых молекул не ограничивается молекулами из максимум пяти атомов [72]. Руководствуясь теми же общими принципами, можно предложить в качестве кандидатов для лазерного охлаждения молекулы с промежуточным атомом кислорода между металлом и псевдогалогеном (молекулы типа SrOCH₃ и т.д.), молекулы с расширенной псевдогалогенной группой (SrOCH₂CH₃) и так далее [79]. Такие соединения могут иметь преимущества перед простыми соединениями типа SrCH₃ благодаря большей удалённости атома металла от псевдогалогенной группы и, как следствие, большей закрытости петли охлаждения. Также значительный интерес представляют металлоор-

ганические соединения "полусэндвичевого" типа, такие как металл–пентадиен (например, CaC₅H₅ [80, 81]), предложенные группой из Гарварда для охлаждения при помощи лазеров.

Все приведённые примеры относятся к молекулам-радикалам с одним электроном поверх заполненных оболочек. В то же время существуют двухатомные молекулы с закрытыми оболочками (в основном электронном состоянии), наиболее известный пример — молекула TlF, для которой в электронном переходе $X(^1\Sigma_0) \rightarrow B(^3\Pi_1)$ фактор ФК для колебательного перехода $0'-0$ составляет около 0,989 [82]. Преимущества работы с молекулами с закрытыми оболочками достаточно очевидны — это химически стабильные соединения, которые часто проще получить в газовой фазе, чем молекулы-радикалы. Кроме того, такие молекулы характеризуются более простым спин-вращательным спектром в основном электронном состоянии, что делает анализ спектроскопических данных более надёжным. Разумеется, было бы интересно проанализировать электронную структуру многоатомных молекул с закрытыми электронными оболочками с точки зрения существования замкнутых петель охлаждения. Такие работы также ведутся, и, хотя они и находятся на самой ранней стадии, есть основания полагать, что существуют очень большие (с количеством атомов более 10) многоатомные молекулы данного класса, подходящие для прямого лазерного охлаждения.

В последнее время на основе общих принципов, сформулированных в [72], разными группами предлагается всё большее количество возможных кандидатов для МЛО. В ряде предложений охлаждение молекул является лишь промежуточным этапом для дальнейшего получения холодных атомов путём диссоциации молекул [83]. Таким способом можно эффективно получать ряд ультрахолодных лёгких атомов, включая водород. Особенная эффективность методов диссоциации холодных молекул для получения лёгких ультрахолодных атомов связана со следующим: если проводить диссоциацию таким образом, чтобы нагрев продуктов диссоциации был пренебрежимо малым, то распределение по скоростям конечных продуктов будет совпадать с распределением по скоростям начальных молекул. Однако кинетическая энергия, а значит и температура, пропорциональны также *массе* получившихся после диссоциации атомов. Понятно, что при диссоциации, например, молекулы BaH на Ba и H при одинаковых распределениях по скоростям атомы водорода будут иметь температуру, в $m_H/m_{Ba} \approx 100$ раз меньшую, чем температура BaH [84]. Поскольку вполне реально охладить BaH до температур, порядка сотен микрокельвин, при фотодиссоциации атомы водорода будут иметь температуру уже в единицы микрокельвин. Дальнейшее охлаждение водорода возможно с применением нелазерных методов охлаждения, например, методом испарения [85].

Наконец, в последнее время достигнуты значительные успехи в построении квантовых симуляторов на холодных атомах [36]. Данные симуляторы построены на ридберговских атомах — атомах с внешним электроном, находящимся в состоянии с главным квантовым числом порядка 100 и более. Такие атомы обладают очень большой поляризуемостью и, соответственно, могут взаимодействовать друг с другом на значительных по атомным меркам расстояниях, порядка 1 мкм. Полярные молекулы обладают собственным дипольным моментом, что

позволяет создать ансамбль холодных взаимодействующих молекул при вполне достижимых плотностях. В качестве кубитов могут, например, использоваться состояния молекул с различной ориентацией по направлению внешнего электрического поля [9].

6. Заключение

Холодные молекулы предоставляют уникальные возможности для высокоточной спектроскопии, поиска эффектов новой физики, квантовых вычислений и многих других областей. Недавно множество методов охлаждения и захвата молекул пополнилось надёжными, стабильными и относительно недорогими методами прямого лазерного охлаждения. Методы лазерного охлаждения применимы к большому числу молекул, включая многоатомные молекулы с открытыми и закрытыми электронными оболочками. Число предложенных многоатомных молекул очень велико, что позволяет в перспективе получать и проводить исследования множества ультрахолодных образцов с различными химическими и физическими свойствами. Первичный выбор подходящих кандидатов для лазерного охлаждения может быть сделан на основе достаточно простых и интуитивно понятных физических принципов. Дальнейший квантово-химический расчёт позволяет уточнить список молекул-кандидатов с высокой степенью надёжности. В настоящее время методы молекулярного лазерного охлаждения находятся на начальной стадии развития, но, несомненно, будут быстро развиваться в ближайшем будущем.

Благодарности. Идея исследования электронной структуры лазерно-охлаждаемых молекул выросла из дискуссий с моим другом и коллегой Робертом Бергером⁹, которому я очень благодарен за длительное плодотворное сотрудничество. Роберт не только высказал ряд идей в области лазерного охлаждения молекул, таких как применение лазерного охлаждения к хиральным молекулам, но и приложил большие усилия для инициирования эксперимента по спектроскопии RaF в ЦЕРНе. Я также благодарен Давиду ДеМиллю за плодотворные обсуждения, Джону Дойлу и постдоку из его группы в Гарварде Ивану Козыреву за интерес к работе. Качество обзора, несомненно, улучшилось благодаря критическим замечаниям моих коллег по лаборатории квантовой химии отделения перспективных разработок ПИЯФ НИЦ КИ, в особенности А.Н. Петрова и А.В. Зайцевского. Я признателен Институту теоретической атомной и молекулярной физики (Institute for Theoretical Atomic, Molecular and Optical Physics, ITAMP) за гостеприимство в течение моего визита в мае 2018 г.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект 18-12-00227).

Список литературы

- Weinstein J D et al. *Nature* **395** 148 (1998)
- Shuman E S, Barry J F, DeMille D *Nature* **467** 820 (2010)
- Kozyryev I et al. *Phys. Rev. Lett.* **118** 173201 (2017)
- Metcalfe H J, van der Straten P *Laser Cooling and Trapping* (New York: Springer, 1999)
- Миногин В Г, Летохов В С *Давление лазерного излучения на атомы* (М.: Наука, 1986); Пер. на англ. яз.: Minogin V G, Letokhov V S *Laser Light Pressure on Atoms* (New York: Gordon and Breach Sci. Publ., 1987)
- Летохов В С *УФН* **153** 311 (1987); Letokhov V S *Sov. Phys. Usp.* **30** 897 (1987)
- Krems R V, Stwalley W C, Friedrich B (Eds) *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2009)
- Carr L D et al. *New J. Phys.* **11** 055049 (2009)
- DeMille D *Phys. Rev. Lett.* **88** 067901 (2002)
- Wei Q et al. *ChemPhysChem* **17** 3714 (2016)
- Safronova M S et al. *Rev. Mod. Phys.* **90** 025008 (2018)
- Andreev V et al. (ACME Collab.) *Nature* **562** 355 (2018)
- Skripnikov L V, Petrov A N, Titov A V *J. Chem. Phys.* **139** 221103 (2013)
- Kastler A J. *Phys. Radium* **11** 255 (1950)
- Зельдович Я Б *Письма в ЖЭТФ* **19** 120 (1974); Zel'dovich Ya B *JETP Lett.* **19** 74 (1974)
- Hänsch T W, Schawlow A L *Opt. Commun.* **13** 68 (1975)
- Wineland D, Dehmelt H *Bull. Am. Phys. Soc.* **20** 637 (1975)
- Андреев С В и др. *Письма в ЖЭТФ* **34** 463 (1981); Andreev S V et al. *JETP Lett.* **34** 442 (1981)
- Балькин В И, Летохов В С, Миногин В Г *УФН* **147** 117 (1985); Balykin V I, Letokhov V S, Minogin V G *Sov. Phys. Usp.* **28** 803 (1985)
- Letokhov V S, Minogin V G, Pavlik B D *Opt. Commun.* **19** 72 (1976)
- Chu C *Rev. Mod. Phys.* **70** 685 (1998); Чу С *УФН* **169** 274 (1999)
- Cohen-Tannoudji C N *Rev. Mod. Phys.* **70** 707 (1998); Коэн-Тануджи К Н *УФН* **169** 292 (1999)
- Phillips W D *Rev. Mod. Phys.* **70** 721 (1998); Филиппс У Д *УФН* **169** 305 (1999)
- Cornell E A, Wieman C E *Rev. Mod. Phys.* **74** 875 (2002); Корнелл Э А, Виман К Э *УФН* **173** 1320 (2003)
- Ketterle W *Rev. Mod. Phys.* **74** 1131 (2002); Кеттерле В *УФН* **173** 1339 (2003)
- Hänsch T W *Rev. Mod. Phys.* **78** 1297 (2006); Хэнш Т В *УФН* **176** 1368 (2006)
- Wineland D J *Rev. Mod. Phys.* **85** 1103 (2013); Вайнленд Д Дж *УФН* **184** 1089 (2014)
- Jefferts S R et al. *Acta Phys. Polon. A* **112** 759 (2007)
- Bloom B J et al. *Nature* **506** 71 (2014)
- Frisch A et al. *Nature* **507** 475 (2014)
- Martinyanov K, Makhalov V, Turlapov A *Phys. Rev. Lett.* **105** 030404 (2010)
- Бармашова Т В и др. *УФН* **186** 183 (2016); Barmashova T V et al. *Phys. Usp.* **59** 174 (2016)
- Караган М Ю, Турлапов А В *УФН* **189** 225 (2019); Kagan M Yu, Turlapov A V *Phys. Usp.* **62** 215 (2019)
- Колачевский Н Н *УФН* **181** 896 (2011); Kolachevsky N N *Phys. Usp.* **54** 863 (2011)
- Колачевский Н Н, Хабарова К Ю *УФН* **184** 1354 (2014); Kolachevsky N N, Khabarova K Yu *Phys. Usp.* **57** 1230 (2014)
- Bernien H et al. *Nature* **551** 579 (2017)
- Vishnyakova G A et al. *Laser Phys.* **24** 074018 (2014)
- Вишнякова Г А и др. *УФН* **186** 176 (2016); Vishnyakova G A et al. *Phys. Usp.* **59** 168 (2016)
- Ni K-K et al. *Science* **322** 231 (2008)
- Wu C-H et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 085301 (2012)
- Park J W, Will S A, Zwierlein M W *Phys. Rev. Lett.* **114** 205302 (2015)
- Frisch A et al. *Phys. Rev. Lett.* **115** 203201 (2015)
- Пазюк Е А и др. *Успехи химии* **84** 1001 (2015); Pazyuk E A et al. *Russ. Chem. Rev.* **84** 1001 (2015)
- van de Meerakker S Y T et al. *Chem. Rev.* **112** 4828 (2012)
- Snell M, Meijer G *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 6010 (2009)
- Tarbutt M R et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 173002 (2004)
- Osterwalder A et al. *Phys. Rev. A* **81** 051401(R) (2010)
- Mathavan S C et al. *ChemPhysChem* **17** 3709 (2016)
- Doyle J M et al. *Phys. Rev. A* **52** R2515 (1995)
- Maxwell S E et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 173201 (2005)
- Hogan S D, Merkt F *Phys. Rev. Lett.* **100** 043001 (2008)
- Lev B L et al. *Phys. Rev. A* **77** 023402 (2008)

⁹ В настоящее время профессор теоретической химии в Марбургском университете, Германия.

53. Zeppenfeld M et al. *Nature* **491** 570 (2012)
54. Prehn A et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 063005 (2016)
55. Dalibard J, Cohen-Tannoudji C *J. Opt. Soc. Am. B* **6** 2023 (1989)
56. Viteau M et al. *Science* **321** 232 (2008)
57. Di Rosa M D *Eur. Phys. J. D* **31** 395 (2004)
58. Stuhl B K et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 243002 (2008)
59. Shuman E S et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 223001 (2009)
60. Barry J F et al. *Nature* **512** 286 (2014)
61. Truppe S et al. *Nature Phys.* **13** 1173 (2017)
62. Collopy A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **121** 213201 (2018)
63. Hemmerling B et al. *J. Phys. B* **49** 174001 (2016)
64. Cheuk L W et al. *Phys. Rev. Lett.* **121** 083201 (2018)
65. Tarbutt M R *New J. Phys.* **17** 015007 (2015)
66. Devlin J A, Tarbutt M R *New J. Phys.* **18** 123017 (2016)
67. Skripnikov L V "On the electronic structure of the YbF molecule" (2018) Private communication
68. Isaev T A, Hoekstra S, Berger R *Phys. Rev. A* **82** 052521 (2010)
69. Isaev T A, Berger R, arXiv:1302.5682
70. Bast R et al. "DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC15 (2015)", <http://www.diracprogram.org>
71. Garcia Ruiz R F et al., arXiv:1910.13416
72. Isaev T A, Berger R *Phys. Rev. Lett.* **116** 063006 (2016)
73. Kozlov M G, Labzowsky L N *J. Phys. B* **28** 1933 (1995)
74. Titov A V et al., in *Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems* (Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Vol. 15, Eds J P Julien et al.) (Dordrecht: Springer, 2006) p. 253
75. Isaev T A, Zaitsevskii A V, Eliav E J. *Phys. B* **50** 225101 (2017)
76. Kozyryev I, Hutzler N R *Phys. Rev. Lett.* **119** 133002 (2017)
77. Herzberg G *Rev. Mod. Phys.* **14** 219 (1942)
78. Baron J et al. *New J. Phys.* **19** 073029 (2017)
79. Kozyryev I et al. *ChemPhysChem* **17** 3641 (2016)
80. Ellis A M *Int. Rev. Phys. Chem.* **20** 551 (2001)
81. Robles E S, Ellis A M, Miller T A *J. Am. Chem. Soc.* **114** 7171 (1992)
82. Norrgard E B et al. *Phys. Rev. A* **95** 062506 (2017)
83. Lane I C *Phys. Rev. A* **92** 022511 (2015)
84. Tarallo M G, Iwata G Z, Zelevinsky T *Phys. Rev. A* **93** 032509 (2016)
85. Stuhl B K et al. *Nature* **492** 396 (2012)
86. Isaev T A, Berger R *Phys. Rev. A* **86** 062515 (2012)
87. Vutha A C et al. *Phys. Rev. A* **84** 034502 (2011)
88. Isaev T A et al., arXiv:1310.1511
89. Roos B O, Varyazov V, Widmark P-O *Theor. Chem. Acc.* **111** 345 (2004)

Direct laser cooling of molecules

T.A. Isaev

Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute of National Research Center "Kurchatov Institute",

Orlova roshcha 1, 188300 Gatchina, Leningrad region, Russian Federation

E-mail: timur.isaev.cacn@gmail.com, isaev_ta@pnpi.nrcki.ru

The methods of laser cooling of atoms have already long been applied to obtain cold and ultracold atomic gases, including degenerate states, in particular, an atomic Bose–Einstein condensate. The application of laser cooling methods to molecules was assumed until recently to be impossible because of the complex structure of molecular levels and the absence of closed cooling cycles for transitions between electronic levels of molecules in the general case. However, it has recently become clear that laser cooling can be performed for a large class of molecules, including not only the simplest diatomic molecules but also polyatomic molecules. The review presents the general principles for identifying suitable molecules and discusses current studies on and further developments in the laser cooling of molecules.

Keywords: cold molecules, spectroscopy, laser cooling, electronic structure

PACS numbers: **31.10.+z**, **33.20.–t**, **37.10.De**

Bibliography — 89 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (3) 313–328 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.12.038509>

Received 14 September 2018, revised 18 December 2018

Physics – Uspekhi **63** (3) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.12.038509>