

专 论

冷分子的产生与应用

夏 勇 (华东师范大学物理与电子科学学院 上海 200241)

摘要 文章首先介绍冷分子的概念及冷分子研究的重要性,接着介绍冷分子的产生方法、实验原理及其研究进展,然后介绍冷分子在精密光谱学和量子信息科学领域的应用,最后对冷分子科学与技术进行了展望。

关键词 冷分子 激光冷却 磁光囚禁 精密测量 量子信息

文章编号 1002-0748(2024)9-0002

中图分类号 G633·7

文献标识码 A

1 冷分子的概念

在冷分子物理中,低温是指分子低的平均速度和窄的速度分布。一个分子体系的温度由分子在其内部不同能级上的布居数分布来确定,或者由它在速度空间的分布来确定。对于充分热平衡的分子体系来说,这两个温度是相等的。通常,人们将平动温度在 $1\text{ mK}\sim 1\text{ K}$ 范围内的分子称为冷分子,而在 1 mK 以下的分子称为超冷分子^[1]。

2 冷分子研究的科学意义

冷分子的实验制备与研究是近年来原子分子和光物理研究领域中的前沿热点之一,同时也是一个包含物理、化学、量子信息、凝聚态物理和天文物理的跨学科交叉研究领域。对于分子来说,由于其内部存在许多的自由度,包括振动、转动以及精细或超精细结构的能级,这严重地阻碍了实现分子冷却的条件。但在低温下,分子丰富的内部能级结构为测量基本物理常数和检验自然规律提供了独特的实验平台,如基本物理常数、对称性和奇偶以及标准模型的扩展。在低温下,分子多普勒效应非常小,可实现分子结构的高分辨率光谱研究。冷分子为研究多体量子体系提供了新的机遇。与冷原子体系相比,原子间的作用力是各向同性的短程作用势,而分子间的作用力是各向异性的长程作用势。分子量子气体为了解超低温能态下的化学反应提供了一个新平台,还可研究电场控制碰撞、共振介导反应以及化学中集体的多体效应等。现在人们已经可以在单个量子态水平上操控原子、分子以及它们之间的相互作用,为此展现了一个崭新而广阔科学前沿^[1-4]。

此外,由于分子是保持物质化学属性的基本单元及分子内部结构的复杂性,与冷原子相比,冷分子物理还具有一些独特的研究内容。首先,分子除了具有平动动能(速度)以外,还有振动与转动动能,因而分子气体除了具有平动温度以外,还有振动与转动温度,冷原子并没有这样的内态温度。其次,极性分子具有长程、各向异性的偶极-偶极相互作用。最后,由于分子内部能级的复杂性,使得超冷分子光谱远比超冷原子的光谱丰富得多,特别是超冷分子光谱具有无多普勒展宽的超高分辨率,其光谱信息十分丰富,具有广阔的应用前景。

此外,如果采用超冷原子代替光子进行精密测量,则在理论上其测量灵敏度为:

$$S(\frac{\text{原子}}{\text{光子}}) \propto \frac{M_c^2}{\hbar\omega} \approx 10^{11}$$

可提高 11 个数量级。但是考虑到一些实际限制,目前实验上已提高 2~3 个数量级。人们相信经过实验条件与环境的改善以及实验技术的改进后,将来可望提高到 5~6 个数量级。由于同种元素的冷分子质量比冷原子质量至少大 2 倍,有些大分子(如 C₆₀、C₇₀ 等)要比同元素的 C 原子重几十倍,故采用同元素的冷分子进行精密测量,则测量灵敏度又可提高 2~100 倍。因此,冷分子物理的研究有着更重要的科学意义和更广阔的应用前景^[1]。

3 冷分子的产生方法

分子相对于原子来说,除了电子能级之外,还有振动能级和转动能级。也即每个分子有很多个电子能级,每个电子能级中包括无数个振动能级(而且振动能级之间的光学跃迁没有选择定则),每个振动能

级间包含着无数个转动能级。它们之间的关系如图 1 所示^[2]。

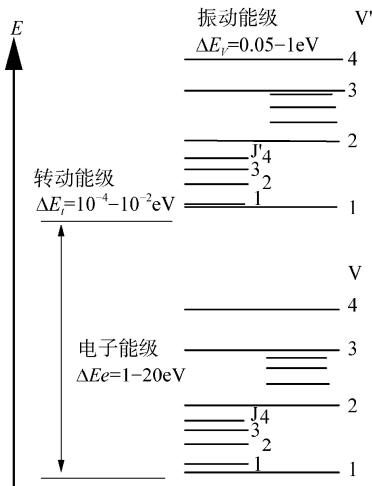


图 1 分子的电子能级、振动能级和转动能级

到目前为止,在实验上制取冷分子的途径主要有两种:第一种方法是超冷分子的冷原子缔合方法。通过光(或磁场)缔合的方法将两种碱金属冷原子结合成一种冷分子。例如,2008 年美国科罗拉多大学 JILA 联合实验室叶军研究组实现了从冷原子钾(K)和铷(Rb)结合成超冷的铷化钾(KRb)分子^[5]。一束激光驱动两种处于非束缚态原子的自由态到另一种处于电子激发态的分子态的光学跃迁,一般情况下光子通过自发辐射衰减到分子的多个振转能级态上,回到分子基态上的效率非常低,典型的分子相空间密度为 10^{-12} ;采用另一束激光将处于电子激发态的分子受激辐射转移到弱束缚分子的单一基态上,通过这样一个相干绝热转移过程可以大大提高处于基态上的分子数目。KRb 冷分子样品的最低温度可以达到 250 nK,空间密度为 $10^{12}/\text{cm}^3$,对应的相空间密度为 0.1。在 3D 光学晶格中这种处于绝对基态的 KRb 费米子寿命可达 25 秒。处于电子基态和振转基态的分子,例如,钾化钠(NaK)^[6]、铯化铷(RbCs)^[7]、铷化钠(NaRb)^[8]和锂化钠(NaLi)^[9]也在实验室实现了,最近弱束缚态的三原子分子 NaK₂也产生了^[10]。国内开展这个领域研究的有中国科学技术大学潘建伟、赵博课题组,山西大学张靖课题组和贾锁堂课题组,香港中文大学王大军课题组等。

第二种方法是直接减速或冷却化学性质稳定的分子,不是通过冷原子结合的分子。一般来说主要的实验方法有以下三种。

(1) 缓冲气体冷却法。原理是分子在缓冲气体冷却腔内和预冷载气(氦气原子等)的碰撞产生热化,

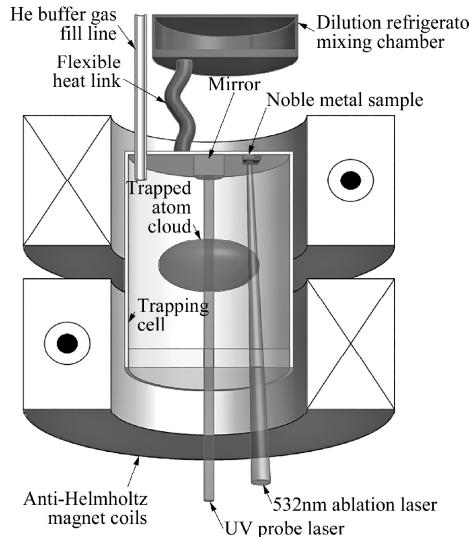


图 2 缓冲气体冷却通用实验装置

分子的内态温度和平动温度都会降低。利用液氦制冷的低温技术,可获得温度低于 5 K(⁴He, 4.2 K)或低于 300 mK(³He, 240 mK)的冷分子。由于在几 K 和几百 mK 的低温环境下,氦气还有较高的蒸气压,可用来作为缓冲气体。这种方法最初由哈佛大学 J. Doyle 研究组发明。如图 2 所示,大多数被囚禁的分子样品是利用激光消融固态母体分子引入到缓冲气体的环境中的。为了将分子装载到磁阱中,池子中充满了足够多的³He(在 300 mK 时密度一般在 10^{17} cm^{-3} 量级)以利于协同冷却过程,并且将池子的温度降到 250 mK,这时打开消融激光脉冲,向池子引入目标分子样品。分子与缓冲气体碰撞,达到热平衡,处于弱场搜寻态的分子被磁场囚禁,而处于强场搜寻态的分子被推到池子的壁上,被吸附在池子表面^[11]。

(2) 空间非均匀、同步开关的电场、磁场和激光场对分子的减速,分子的温度在 mK 量级,处于半经典区间^[3]。德国马普柏林研究所 Meijer 小组是国际上首个实现中性分子静电 Stark 减速的科研小组。自 1999 年报道了亚稳态一氧化碳(CO)分子的成功减速实验后,该小组先后实现了 ND₃、OH、NH 等分子的静电 Stark 减速和囚禁,随后美国叶军小组、英国 Hinds 小组等相继实现了 OH、YbF、SO₂ 等分子的 Stark 减速。我们华东师范大学冷分子小组也于 2010 年成功实现了超声 ND₃ 分子束的有效 Stark 减速。分子束减速的基本原理:如果静电场的梯度与分子的运动方向平行,分子的纵向速度则会发生改变。如图 3(a)所示,当弱场搜寻态分子由弱场飞到强场区域时,分子的 Stark 势能增加,作为补偿(根据机械能守恒定律),其动能减少,也就是纵向速度降低。如果这时突

然关闭电场,由于惯性,分子将以减速后的速度继续飞行,这样便实现了对分子的减速。但是通常上述减速过程需要重复很多次,分子的纵向速度才会被显著降低。图 3(b)是减速器的原理图。该减速器是由一系列周期性排列、相互垂直放置的电极组成。工作中 Stark 减速器奇数级与偶数级电极交替接高压或接地,这样在沿减速器轴线方向形成周期性分布的非均匀电场。当分子沿轴向进入 Stark 减速器时开始爬坡,从而获得 Stark 势能,同时分子的动能减小,运动速度降低;在分子达到最大场强之前快速切换电场,使分子重新处于爬坡状态。经过多次重复,原理上可以将分子减到任意速度。1999 年,Meijer 小组在国际上首次成功实现了 CO 分子的纵向减速,将该分子从 225 m/s 减速到 98 m/s。分子的静磁减速以及光学 Stark 减速与静电 Stark 减速的基本原理一样,不同的是将外场换成了磁场及激光场。

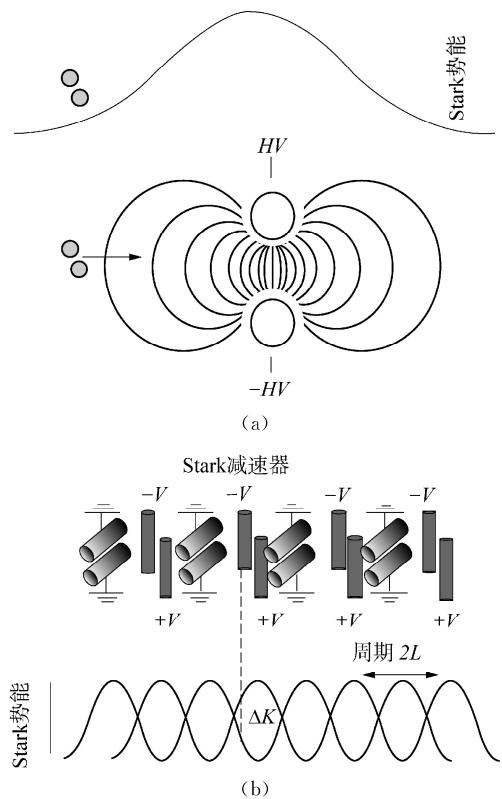


图 3 (a) 极性分子飞越非均匀电场时会感受到电场力的作用
(b) Stark 减速器以及极性分子在轴向上的 Stark 势能

(3) 分子的激光冷却与磁光囚禁。由于分子内部缺乏封闭的跃迁循环,故传统的基于自发辐射力的激光冷却技术无法直接应用于中性分子,但可选择特殊的分子、特殊的能级结构,构建准封闭的跃迁循环。近年来分子直接激光冷却实验取得了重要进

展,这是由于在一些特殊的自由基分子的电子-振转基态和电子激发态振转基态能级之间存在一个接近闭合的能级系统,与冷原子的闭合能级结构类似,利用这一特殊的能级结构即可实现分子的激光冷却。2009 年美国耶鲁大学 DeMille 小组首先在实验上验证了氟化锶(SrF)分子具有准闭合的能级系统,可用于直接的分子激光冷却实验^[12]。到目前人们发现有 12 种双原子分子和 5 种多原子分子适合开展直接激光冷却的实验研究,其中 SrF、CaF、YO 和 CaOH 已经实现了分子磁光阱^[13-17]。国内除了华东师范大学开展 MgF 分子激光冷却外,还有浙江大学颜波小组也在开展 BaF 分子激光冷却。SrF 分子的能级结构如图 4 所示,其中图 4(a)是 SrF 的电子基态和第一激发态及其相应的振动态能级;实线为能级间的激光泵浦,虚线为自发辐射通道;图 4(b)是电子基态, $v = 0$, $N = 1$ 的转动态的超精细分裂能级图及其光抽运到电子第一激发态 $v' = 0$, $N' = 0$ 的四条跃迁线。对于 SrF 分子,由于跃迁激光的频率有 3 个,每个有 4 个边带,共计 12 个。对应的分子跃迁能级有 44 个,包括 3 个基态能级,每个能级具有 12 个磁子能级,2 个激发态具有 4 个磁子能级。由此可见与激光相互作用的分子的能级非常多。

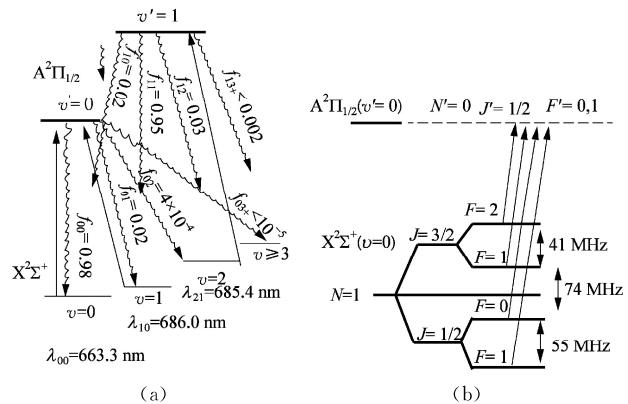


图 4 SrF 分子的能级结构

2012 年 DeMille 小组利用 SrF 分子的准闭合能级系统和具有多边带光谱结构的激光实现了 SrF 分子的纵向辐射压力减速,能够将具有初始速度 175 m/s 的分子减速至 50 m/s 以下,减速效率约为 6%^[18]。2014 年他们成功实现了 SrF 分子的三维磁光囚禁,实验装置如图 5 所示^[13]。除了一束主要的冷却光以外,还有三束再泵浦光,由于基态具有四个超精细能级,所以每束激光都被 EOM 调制成为四个不同频率的边带,每个边带频率对应不同的圆偏振光,每个 F 态的磁 g 因子不同,所对应的圆偏振光也不

同。实验得到的冷分子温度约为 2.5 mK, 密度大概 600 个/cm³, 冷分子数目只有 300 个, 相应的寿命为 56 ms。目前为止, 磁光囚禁的 CaF 分子最低温度 5.0 μK, 分子数目 2.0×10^4 个。

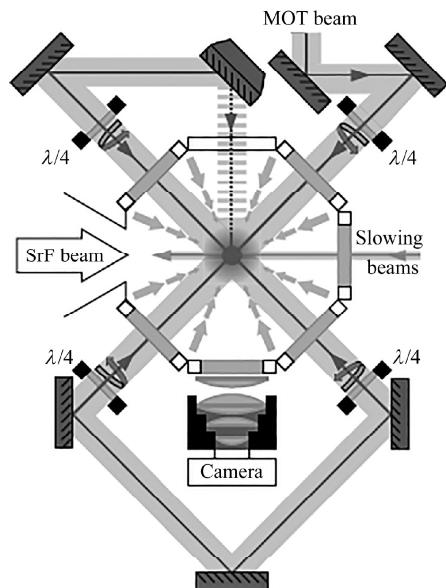


图 5 DeMille 小组实现 SrF 分子磁光阱的实验装置

我们开展了 MgF 分子的激光冷却实验研究。设计与研制了缓冲气体冷却制备 MgF 冷分子的实验系统, 产生了一束稳定的高通量 MgF 冷分子束, 通量密度为 2.1×10^{11} 个/立体角/量子态/脉冲。实现了分子束横向激光偏转与采用 EOM 边带啁啾扫频的分子束纵向减速。正在进行 MgF 分子的磁光囚禁实验^[19]。

目前直接激光冷却分子遇到的瓶颈是: 磁光阱中超冷分子数少, 原因是复杂的能级结构和暗态导致了减速过程中分子数目损失比较大。所以要发展新的方法和实验技术手段, 获得高密度冷分子样品, 为进一步实现分子量子简并气体的实现奠定基础。

4 冷分子的应用

冷分子有着许多重要的应用前景, 例如, 冷分子精密光谱学、量子信息科学、超冷化学、冷分子物质波的干涉仪等。现简单介绍如下两个应用。

(1) 冷分子精密光谱学

光谱实验的分辨率极限最终取决于粒子与光场的相互作用时间。比如室温下空气分子的速度为 500 m/s, 25 mK 的重氨分子速度为 5 m/s。对于相互作用区域长度为 1 m 的实验设备, 500 m/s 的气体分子的观察时间为几个毫秒量级, 对应的观察谱线宽度约为几千赫兹, 而对于毫开量级的气体分子, 谱线分

辨率可以提高几个量级。2004 年, J. van Veldhoven 等人利用 Stark 减速器将 ND₃ 分子减速到 52 m/s 时, 第一次观察到了该分子态的反演分裂跃迁, 跃迁频率在 1.43 GHz 附近, 可分辨的单个超精细跃迁的谱线宽度为 1 kHz, 谱线分辨率提高了一个量级, 如图 6 所示^[20]。从图 6 中看出, 随着 ND₃ 冷分子束的速度从 280 m/s 减速至 0 时, ND₃ 分子越来越冷, 因而其振动-转动基态布居数大幅增加, 导致微波光谱结构大为简化。同时由于多普勒展宽、碰撞展宽大幅度减小, 并且由冷碰撞引起的频移大幅度减小, 导致光谱分辨率和光谱精度大大提高, 同时信噪比和灵敏度大幅提高。因此, 冷分子光谱具有更高的分辨率、更高的灵敏度和更高的光谱测量精度^[1]。

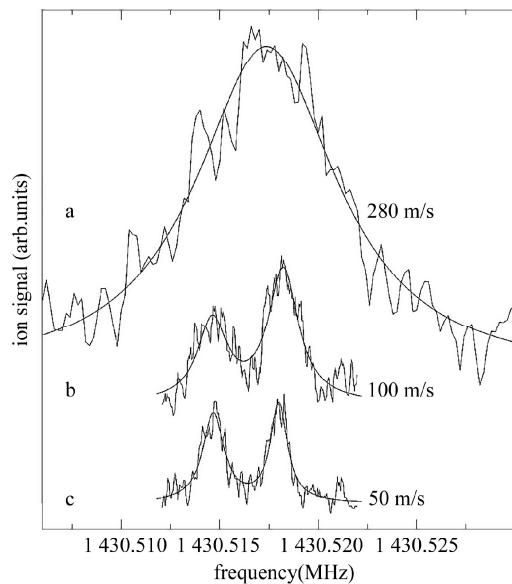


图 6 不同速度下 ND₃ 分子 $|J, K\rangle = |1, 1\rangle$ 转动态下的两个超精细跃迁谱线(分子束速度为 280 m/s 和 50 m/s 的谱线宽度分别为 10 kHz 和 1 kHz)

(2) 量子信息科学

由于极性分子之间存在较强的偶极与偶极相互作用, 这使得它可以作为良好的量子比特载体, 并且强的比特相互作用有利于提高量子计算的速度。由此可见, 极性冷分子作为一种新的量子系统, 它综合了原子比特和离子比特的优点。中性分子既具有中性原子一样长的相干时间, 又具有囚禁离子一样强的相互作用。然而, 与离子不同的是, 分子的相互作用是可操控的, 这个特征有利于实现量子相位门和减小消相干效应。因此, 采用极性冷分子的量子计算与量子信息处理已成为量子信息科学领域中的前沿研究热点之一。量子设备超越经典设备的能力被称为“量子优势”, 而量子优势的核心是叠加和纠缠的

原理。分子丰富的自由度可以为量子模拟提供更多功能，并提供处理高维量子态的可能性。2023年，哈佛大学J. Doyle小组和普林斯顿大学L. Cheuk小组分别利用了囚禁在光镊阵列中的单个CaF分子对之间的远程电偶极相互作用，并且都成功地演示了一种重要的纠缠量子态的产生——所谓的“贝尔态”^[21, 22]。实验上首先采用激光冷却将CaF分子冷却到几十微开尔文的温度，然后将这些超冷CaF分子囚禁在一个大约由20个成对的光学镊子组成的一维阵列中。每对光学镊子内的CaF分子通过长程电偶极力相互作用，导致CaF的转动能态的偶极发生自旋交换，从而使两个分子进入量子纠缠态，实验原理的示意图如图7所示。该研究提供了控制单个分子的量子态以实现量子纠缠的方法，为将分子系统（除了离子、光子和超导）作为新的量子技术平台铺平道路。

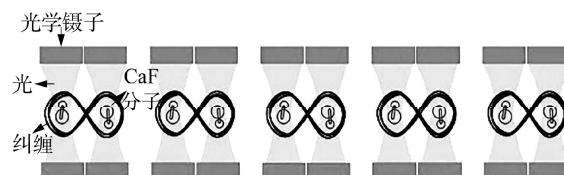


图7 超冷的氟化钙分子纠缠的示意图

5 展望

化学稳定分子的激光冷却与磁光囚禁实验在国际上起步不久，虽然成功实现了SrF、CaF、YO和CaOH分子的MOT，但是还有许多重要科学与关键技术问题尚未真正解决，存在着许多机会与挑战。分子束的纵向快速高效减速以达到电、磁势阱装载的速度范围，磁光囚禁的冷分子数目及其坐标空间或相空间密度的提高和进一步蒸发冷却，实现化学稳定的超冷极性分子的玻色-爱因斯坦凝聚等。制备量子简并的双原子分子气体，对分子内外自由度的完全操控需要克服分子从束缚能到量子简并的10个数量级的温度差异；相空间密度，也是变化10个数量级，因此高密度超冷分子实验制备的研究具有很大的挑战性。

综上所述，虽然目前国际上有关冷分子的实验制备与操控取得了重要的实验进展，但是有关“冷分子科学与技术”的理论与实验研究刚刚起步，存在着许多机会与挑战；国内有关这个方面的研究也刚刚开始，相应的基础与应用研究还存在着许多空白。坚持该方向的研究与积累不仅可推动冷分子物理、量子光学、精密测量科学、量子信息科学、超冷化学、冷分子精密光谱学等学科的发展，而且可发展出许多高新技术，推动人类社会和国民经济的快速发展^[1]。

参考文献

- [1] 印建平. 冷分子物理[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2014.
- [2] 夏勇, 汪海玲, 许亮, 印建平. 化学稳定分子的激光减速、冷却及其MOT技术[J]. 物理, 2018(1): 29—37.
- [3] 侯顺永, 尹亚玲, 印建平. 分子束的静电 Stark 减速、静磁 Zeeman 减速和光学 Stark 减速技术[J]. 物理, 2017(7): 42—52.
- [4] 印建平, 夏勇, 邓联忠, 李兴佳. 中性分子的缓冲气体冷却与速度滤波技术[J]. 物理, 2017(6): 40—50.
- [5] K. K. Ni, et al. A high phase-space-density gas of polar molecules [J]. Science, 2008, 322: 231—235.
- [6] J. W. Park, et al. Ultracold dipolar gas of fermionic NaK molecules in their absolute ground state [J]. Phys. Rev. Lett., 2015, 114: 205302.
- [7] T. Takekoshi, et al. Ultracold dense samples of dipolar RbCs molecules in the rovibrational and hyperfine ground state [J]. Phys. Rev. Lett., 2014, 113: 205301.
- [8] M. Y. Guo, et al. Creation of an ultracold gas of ground-state dipolar NaRb molecules [J]. Phys. Rev. Lett., 2016, 116: 205303.
- [9] T. M. Rvachov, et al. Long-lived ultracold molecules with electric and magnetic dipole moments [J]. Phys. Rev. Lett., 2017, 119: 143001.
- [10] H. Yang, et al. Creation of an ultracold gas of triatomic molecules from an atom-diatomic molecule mixture [J]. Science, 2022, 378: 1009.
- [11] J. D. Weinstein, et al. Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures [J]. Nature, 1998, 395: 148—150.
- [12] E. S. Shuman, et al. Radiative force from optical cycling on a diatomic molecule [J]. Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 223001.
- [13] J. F. Barry, et al. Magneto-optical trapping of a diatomic molecule [J]. Nature, 2014, 512: 286—289.
- [14] S. Truppe, et al. Molecules cooled below the Doppler limit [J]. Nat. Phys., 2017, 13: 1173—1176.
- [15] L. Anderegg, et al. Radio frequency magneto-optical trapping of CaF with high density [J]. Phys. Rev. Lett., 2017, 119: 103201.
- [16] A. Collopy, et al. 3D magneto-optical trap of yttrium monoxide [J]. Phys. Rev. Lett., 2018, 121: 213201.
- [17] N. B. Vilas, et al. Magneto-optical trapping and sub-doppler cooling of a polyatomic molecule [J]. Nature, 2022, 606: 70—74.
- [18] J. F. Barry, et al. Laser radiation pressure slowing of a molecular beam [J]. Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 103002.
- [19] R. X. Gu, et al. Radiative force from optical cycling on magnesium monofluoride [J]. Phys. Rev. A, 2022, 105: 042806.
- [20] J. van Veldhoven, et al. Decelerated molecular beams for high-resolution spectroscopy [J]. Eur. Phys. J., 2004, D 31: 337—349.
- [21] Y. C. Bao, et al. Dipolar spin-exchange and entanglement between molecules in an optical tweezer array [J]. Science, 2023, 382: 1138—1143.
- [22] C. M. Holland, et al. On-demand entanglement of molecules in a reconfigurable optical tweezer array [J]. Science, 2023, 382: 1143—1147.