

第一讲 中性分子的缓冲气体冷却与速度滤波技术*

印建平[†] 夏勇 邓联忠 李兴佳

(华东师范大学 精密光谱科学与技术国家重点实验室 上海 200062)

2016-10-13收到

[†] email: jpyin@phy.ecnu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170605

Buffer gas cooling and velocity filtering of neutral molecules*

YIN Jian-Ping[†] XIA Yong DENG Lian-Zhong LI Xing-Jia

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

摘要 文章首先介绍缓冲气体冷却的基本原理、实验方案与结果及其最新研究进展。其次,详细介绍产生冷分子束的低通速度滤波器的基本原理、技术方案及其实验结果。主要包括基于静电弯曲导引技术的Stark速度滤波方案、基于静磁弯曲导引技术的Zeeman速度滤波方案和基于激光弯曲导引技术的交流Stark速度滤波方案。最后,简单介绍缓冲气体冷却和速度滤波技术的应用研究。

关键词 冷分子, 缓冲气体冷却, 速度滤波技术

Abstract In this paper we first introduce the basic principle, experimental schemes and results of buffer-gas cooling for molecules, and recent research progress. We then present the basic principle, technical schemes and experimental results of velocity filtering to generate cold molecular beams, including Stark velocity filtering, Zeeman velocity filtering and all optical velocity filtering schemes based on electrostatic, electromagnetic and optical bent guiding technologies. Some important applications of cold molecules at a temperature of about 1K produced by buffer-gas cooling and velocity filtering are briefly introduced in the final section.

Keywords cold molecules, buffer-gas cooling, velocity filtering technology

1 引言

由于冷分子或超冷分子可用于基本物理问题的实验研究、基本物理常数的精密测量、分子BEC与费米分子量子简并的实现、分子激光与分子芯片的研制、量子分子光学与非线性分子光学的研究、量子偶极气体与偶极-偶极相互作用、

量子计算与量子信息处理、凝聚态物理的量子模拟、分子波包动力学的相干操控、分子冷碰撞性质与冷化学的研究、无多普勒展宽(超高分辨率)分子光谱学、量子调控冷分子摆动光谱学、光梳精密光谱学、分子物质波干涉计量术、纳米分子束刻蚀术及其纳米新材料的制备等^[1]。因此,“冷分子的制备与操控”有着十分重要的科学研究意

* 国家自然科学基金(批准号: 91536218, 10904037, 10974055, 11034002, 11274114, 11347194, 11404151)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB921602)资助项目

义和广阔的应用背景。

冷分子的制备主要包括化学稳定冷分子的实验制备与激光冷却原子缔合超冷分子的实验制备这两种技术路线^[2]。前者主要包括中性分子的缓冲气体冷却、脉冲超声分子束的绝热膨胀冷却、超声分子束的机械转动减速、脉冲超声分子束的静电 Stark 减速或静磁 Zeeman 减速、脉冲超声分子束的光学 Stark 减速、连续分子束的低通速度滤波和特殊分子的激光冷却等技术方案。后者主要包括采用激光冷却原子的光子缔合法、Feshbach 共振缔合法和其他超冷分子制备等技术方案。本讲座将以5个专题就上述各种冷分子制备方法及其操控技术给予详细介绍,希望能起到抛砖引玉的作用,并吸引更多的年轻学子投身于冷分子物理及分子光学这一十分年轻的、与冷原子物理及原子光学相平行的前沿新兴学科研究领域中来。为了开展天体物理、冷碰撞物理、冷化学物理与精密测量物理的实验研究,通常人们主要采用缓冲气体冷却与速度滤波技术来获得1 K量级的冷分子束或冷分子样品。因此,第一讲将首先重点介绍中性分子缓冲气体冷却与速度滤波的基本原理、技术方案、实验结果与最新进展及其应用前景。

2 中性分子的缓冲气体冷却

2.1 基本原理

在低温环境下制备冷分子的第一种成功方法就是缓冲气体冷却^[3-5]。利用液氦(或液氖)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。缓冲气体冷却的基本原理可简述如下:当温度较高的气相原子或分子被注入低温池中,与冷的He原子不断地发生弹性碰撞,并不断地重新热平衡,最终样品分子的平动温度和转动温度都将被有效地冷却至低温氦气的温度。显然,这种缓冲气体冷却技术原理上适

用于任何原子或分子的冷却,被冷却分子的温度由缓冲气体(氦气)的平衡蒸气压决定。当氦气的平衡蒸气压为1个标准大气压时,其冷却极限即为低温氦气的温度。也就是当分别采用³He或⁴He作为缓冲气体时,样品分子的转动和平动温度将分别被冷却至240 mK或4.2 K。然而,利用³He缓冲气体冷却方法的不足之处是实验装置昂贵,实验技术较为复杂,但达到的冷却温度较低,约为300 mK。

由于在250 mK或4.5 K低温度下,只有³He或⁴He等具有足够大的蒸气压,能与输入的热样品分子进行有效的弹性碰撞。样品分子温度的降低可以轻易地用两个刚性球的弹性散射模型来解释。根据能量和动量守恒,对整个热速度分布进行统计平均,很容易就能得到每次与缓冲气体碰撞后样品分子的温度变化量^[6]:

$$\Delta T = \frac{-T_i - T}{\kappa}, \quad \kappa = \frac{(M_{\text{Mol}} + m_{\text{He}})^2}{2M_{\text{Mol}}m_{\text{He}}}, \quad (1)$$

其中 T_i 为分子的初始温度, T 为缓冲气体的初始温度, M_{Mol} 和 m_{He} 分别为样品分子和He原子的质量。把分子的温度对碰撞次数进行积分,就可以得到

$$\frac{T_n}{T} = \left(\frac{T_i}{T} - 1 \right) e^{-\frac{n}{\kappa}} + 1, \quad (2)$$

这里 T_n 是经过 n 次碰撞后分子的温度。由于缓冲气体密度强烈依赖于温度,所以这一有效的碰撞次数给出了最低可达到的温度。如果假定分子在1000 K(对于激光消融来说,这是一个很平常的温度)时通入腔体,并且分子的质量 $M_{\text{Mol}}=50m_{\text{He}}$,要使分子最终的温度达到缓冲气体的温度附近,按照上述(2)式可知必须经历约300次碰撞。假定它们之间的碰撞是刚性球的弹性碰撞,那么可以估计截面约为 10^{-14} cm^2 ,要使分子充分冷却,缓冲气体的密度需要达到 $3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 。

2.2 实验方案与冷却过程

装载分子到缓冲气体池有几种办法。第一种比较常用的方法是向缓冲气体(He原子气体)池直

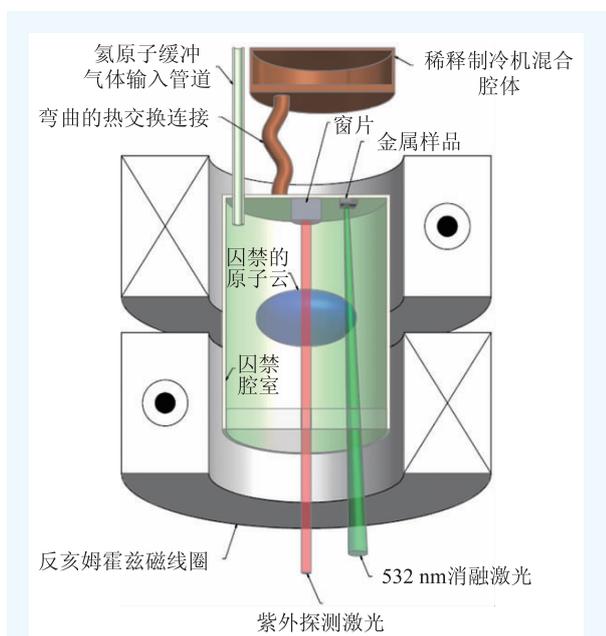


图1 第一个缓冲气体冷却分子与磁阱装载的实验装置

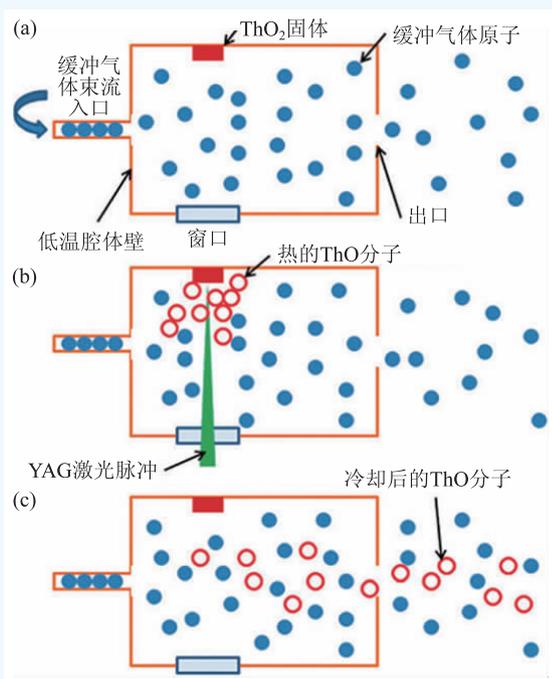


图2 典型的缓冲气体冷却方案与过程

接注入气相分子束^[5, 7]或通过热的毛细管向池子通入样品分子气体^[8-10]。另一种是激光消融固体样品产生分子气体的方法。例如，以CaH为例，可以采用激光消融粘在池子内壁的CaH₂固体靶子来获得CaH气相分子，实验装置如图1所示。

在实验中，两个NbTi超导线圈浸没在温度为

4 K的³He中，并排列成反亥姆霍兹(anti-Helmholtz)线圈结构，形成了阱深高达3 T的四极磁阱。将这对线圈固定在一个由钛制作的筒形容器中，以抵消它们之间 10^5 N(相当于11吨的重量)的排斥力。池子的顶部与稀释制冷机的混合腔室相连，但与4 K的腔壁保持热绝缘。通过电阻加热器，池子的温度可以在100 mK和800 mK之间调节。探测分子的激光束从池子底部进入，然后被其顶部的镜子反射出来。通常，在镜子附近就是被囚禁分子的母体。迄今为止，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100 mK，这个温度下³He凝结在池子的四壁。然后，通过电阻加热器提高池子的温度(通常250 mK)以得到合适的He粒子数密度，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。与此同时，降低池子的温度，抽走³He原子，以减小它对分子囚禁寿命的影响。

由于该方案需要用到低温超导和昂贵的³He原子，其实验装置成本太高、技术难度较高，目前已被采用较为便宜的⁴He原子和温度为4.2 K的脉管制冷机所构成的系统所取代，典型的实验方案与冷却过程如图2所示^[11]。

以制备ThO冷分子为例，首先缓冲气体池与脉管制冷机的二级冷头相连，以获得温度约为4.2 K的低温池；接着(如图2(a)所示)通入缓冲气体⁴He原子，让其充满低温池，并保持一段足够长的时间，以便让⁴He原子与低温池发生充分的弹性碰撞，使得⁴He原子气体的温度达到4.2 K左右，并从低温池输出孔喷出产生一束低温⁴He原子束；然后，如图2(b)所示，打开消融激光束，使得固体ThO₂分子解离并汽化，产生热的ThO分子气体；最后，如图2(c)所示，热的ThO样品分子与4.2 K的低温⁴He原子气体发生充分的弹性碰

撞, 并实现 ThO 热分子与 ^4He 冷原子的有效协同冷却; 当 ^4He 原子密度足够高、协同冷却时间足够长时, ThO 分子的平动与转动温度将被冷却至 ^4He 原子的温度(4.2 K 左右), 并在 ^4He 冷原子气流的带动下从低温池的输出孔喷出而形成一束 ThO 冷分子束, 其平动和转动温度约为 4.2 K 左右。虽然早期这种技术仅用于冷却原子样品, 但自 2000 年以来已被应用到许多分子样品, 如 CaH, NH, PbO, YbF, ThO, CaF, SrO 和 SrF 等^[12]。

这里有必要简单介绍低温缓冲气体池几何尺寸的合理选择和缓冲气体密度的控制范围。通常, 用于缓冲气体冷却的低温腔体的尺寸一般为几厘米。在其他条件不变的情况下, 腔体的长度越长, 样品分子的冷却越充分, 然而样品分子的抽运效率也会随之降低, 所以选择合适的低温腔体对得到理想的冷分子束十分重要。腔体样品分子束的输出孔尺寸一般为 1—10 mm, 在通入缓冲气体流量恒定的情况下, 输出孔口径越大, 腔体内缓冲气体的密度越低。在缓冲气体冷却的实验中, 低温腔体内缓冲气体的密度一般控制在 10^{14} — $10^{17}/\text{cm}^3$ 。

2.3 实验结果及其最新进展

自从 1998 年以来, 哈佛大学的 Doyle 小组采用图 1 所示的实验装置制备并磁囚禁了温度约为 400 mK、数目约为 10^8 个的 CaH 冷分子, 利用缓冲气体冷却实现了 CaH 冷分子的磁囚禁, 并开展了冷碰撞和弛豫过程的实验研究^[13—17]。为了节省实验成本, 2005 年 Doyle 小组首次利用 ^4He 缓冲气体冷却技术, 产生了一束温度接近低温池温度(4 K)的高通量脉冲冷 PbO 分子束^[18], 并开展了相应的实验研究。实验结果表明, 当缓冲气体池前端装有脉冲阀时, 即可通过缓冲气体冷却技术产生一束横向温度为 $T_t \approx 10$ K、纵向温度为 $T_z \approx 5$ K 和转动温度为 $T_{\text{Rotation}} \approx 5$ K 的脉冲 PbO 冷分子束, 而且冷分子束的横向温度与转动温度几乎与缓冲气体密度无关, 而纵向温度将随着缓冲气体密度的增加而升高; 此外, 输出冷分子

束的前向速度 v_t 和输出通量 F 也将随着缓冲气体密度的增加而增大, 通常可达 $v_t \approx 100$ m/s 和 $F \approx 10^{10}$ 个/脉冲。

此外, 利用缓冲气体冷却技术与磁导引^[8]或静电导引^[9, 10]技术(也即速度滤波技术, 见下节介绍)相结合, 将分子传送到超高真空腔体中进行其他实验, 它的优点是输出冷分子束的平动温度更低。出射分子的温度取决于冷却池子的温度和池中 He 的密度, 以达到更低的温度。例如, 哈佛大学的 Doyle 小组与德国马普研究所的 G. Rempe 小组分别开展了缓冲气体冷却的冷分子束静磁和静电弯曲导引的实验研究^[8—10, 19, 20], 取得了很好的实验结果。

特别地, 通过对低温腔体进行适当改进, 可以得到平动速度更低的低温分子束。例如, 2011 年哈佛大学的 Doyle 小组采用两级腔体(除了冷却腔之外还有一个减速腔)技术, 并在减速腔出口和狭缝上覆盖有一定透过率的栅网(降低缓冲气体束流的平动速度), 得到了实验室坐标系下中心速度约为 40 m/s、束流密度为 5×10^8 /脉冲 CaH 低温分子束^[21]。最近, 我们小组也利用缓冲气体冷却技术获得了纵向平动温度约为 5.48 K, 转动温度约为 0.6 K 的 CH_3F 冷分子束, 研究了 CH_3F 分子在 4 K 低温池中的转动弛豫, 并测量了 CH_3F 分子的平动碰撞截面与转动碰撞截面之比, 约为 $\gamma = \sigma_t/\sigma_r = 36.5 \pm 6.2$ ^[22]。

由于采用缓冲气体冷却技术产生的冷分子束不仅降低了分子束的平动温度, 而且也极大地减少分子在高转动态上不必要的布居, 从而降低了研究其他物理和化学问题时的复杂性。例如在冷碰撞中, 一方面减小了碰撞的能量, 另一方面可以实现态选择的碰撞, 为研究量子隧穿和分子间的偶极—偶极相互作用提供了极大的便利。

3 冷分子束产生的速度滤波技术

3.1 弯曲导引技术与速度滤波原理

通常, 采用静电或静磁甚至光学弯曲导引技

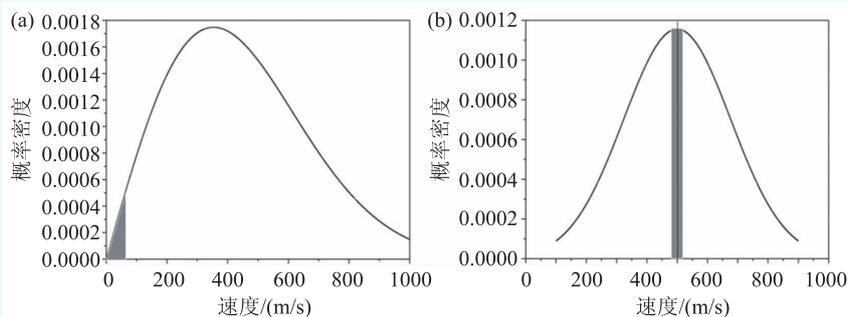


图3 室温下(300 K)射流束的纵向(a)和横向(b)速度分布。其中阴影部分为低通滤波器筛选所取的低速区域,其余绝大部分高速分子被过滤掉

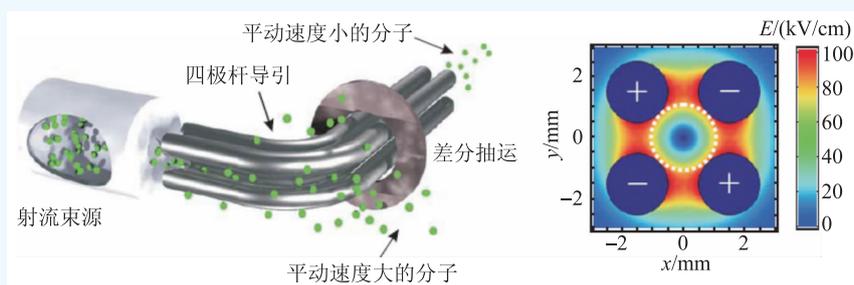


图4 静电弯曲导引产生连续冷分子束的原理性实验装置

术即可实现导引分子束的速度滤波,从而产生温度更低的慢速冷分子束。这里将以冷分子的静电四极弯曲导引为例,简单描述采用速度滤波技术产生冷分子束的基本原理。众所周知,室温下(300 K)从气压不太高的腔中喷出的射流分子束的纵向速度满足 Maxwell—Boltzman 分布,如图 3(a)所示;而横向速度分布满足高斯分布,如图 3(b)所示。德国马普物理实验室的 Rempe 小组首次提出采用四极静电弯曲导引技术(这里的四极静电弯曲导引管相当于一个低通速度滤波器)将图 3 中阴影部分速度小的慢分子筛选(或过滤)出来,就可以得到低速度的连续或脉冲冷分子束。

原理性实验方案如图 4 所示^[23]。当电偶极矩的方向和非均匀电场的方向相反时,处于弱场搜寻态的极性分子受到电场的偶极梯度力指向电场最小处,因此分子将被排斥到电场最弱处(即四极静电导引管的中心)。这样的四极静电场可采用四根相同的电极棒构成,其相邻电极棒上加上大小相等、极性相反的电压,电极棒上表面电荷的分布使得四根电极棒中心产生了最小电场为零的四

极静电场。这个四极静电场相当于一个空心的静电导管,可用来导引弱场搜寻态的极性分子。能被导引出来的极性冷分子的横向温度取决于四极电场的横向最大势阱深度,而纵向温度取决于四根电极棒在弯曲处的曲率半径和横向最大的势阱深度,对于纵向速度比较大的快速分子,在电极棒的弯曲处由于电场偶极力不足以提供向心力,从而冲出静电导管,而速度小的慢分子则留在静电导管中被继续导引输出,这样就可以将温度低的冷分子筛选出来。因此,这样的弯曲导引管道相当于一个低通速度滤波器。事实上,

当室温分子从喷嘴出射而进入四极静电管道时,由于其横向 Stark 囚禁势不足以囚禁横向速度(或横向温度)较高的热分子,故在四极静电导引管的入口处首先进行横向速度滤波(图 3(a));接着,在四极静电导引管的弯曲处进行纵向速度滤波(图 3(b)),从而获得横向与纵向温度较低的慢速冷分子束。

通常,从室温射流分子束出发,采用速度滤波技术可产生平动温度约为 1 K 的冷分子束,但是其振动和转动温度仍然约为 300 K(室温)。近年来,为了获得内外态温度更低的冷分子束,人们首先采用上述缓冲气体冷却技术获得转动与平动温度约为几 K 的冷分子束,然后再采用速度滤波技术产生了转动温度仍为几 K、平动温度低于 500 mK 的冷分子束。显然,上述基于静电弯曲导引方案的速度滤波技术仅适用于极性冷分子束的产生,而对于仅具有磁偶极矩的顺磁分子,则需要采用基于静磁弯曲导引方案的速度滤波技术才能产生顺磁冷分子束。特别地,对于那些既没有电偶极矩、又没有磁偶极矩的分子,如 C_4H_4 和 I_2

分子等，根据交流 Stark 效应，只能采用基于光学弯曲导引方案的全光型速度滤波技术方可产生相应的冷分子束。

3.2 极性冷分子束产生的低通 Stark 速度滤波技术

2003 至 2004 年，Rempe 小组利用两段弯曲半径分别为 12.5 mm 和 25 mm 的四极静电弯曲导引管(图 5)，获得了低速的 H_2CO 和 ND_3 冷分子束^[23-25]。当电极电压为 ± 5.0 kV 时，得到的 ND_3 分子束流最可几密度的位置对应的速度为 40 m/s，相当于一维的平动温度为 4 K，相应的束流为 $2.0 \times 10^{10}/\text{s}$ 。2006 年，他们又从室温条件下产生了平动温度为 1 K 以下的 D_2O 冷分子束^[26]。

基于静电弯曲导引的低通速度滤波技术越来越受到了人们的关注与采纳。例如，2007 年，日本东京技术学院的 Kanamori 小组采用弯曲成 180° 的 U 型四极杆导引(图 6(a))速度滤波技术获得了 4 K 温度的脉冲 ND_3 冷分子束^[27]。后来，加拿大哥伦比亚大学 Momose 小组和日本东京大学 Kuma 采用六极杆静电弯曲导引技术获得了温度约为 300 mK 的氰苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$)冷分子束^[28]。由于氰苯的电偶极矩高达 4.14 Dybe，故可利用电场相对较弱的六极杆来实现静电弯曲导引，相应的电极电压为 ± 5 kV，导引区域最大电场强度为 38 kV/cm。

2009 年，Rempe 小组采用缓冲气体冷却与基于 S 型静电弯曲导引

的速度滤波技术(图 6(b))产生了平动温度低于 1 K 和转动温度约为 5 K 的高通量 ND_3 和 H_2CO 冷分子束^[10]。

2010 年，我们小组也采用 L 型四极杆静电弯曲导引技术在室温下获得了温度约为 500 mK 的乙腈(CH_3CN)冷分子束。由于乙腈的电偶极矩是 3.91 Dybe，故所用的电场也不需要太高^[29]。实验装置如图 7 所示。

在我们的实验中，束源系统的温度为室温(300 K)，压强保持在 1 Pa 至 100 Pa 的低真空气池，池内的气体通过一个长为 4 mm、小孔直径为 0.1—0.3 mm 的喷嘴喷出，由于此时喷嘴的直径远小于分子的平均自由程，因而分子能以射流束方式喷出，然后直接引入导引区域，并进入探测区。我们测量了不同导引电压下输出 CH_3CN 冷分子束的纵向与横向速度分布，并研究了输出冷分子束的纵向、横向温度以及导引效率与导引电压

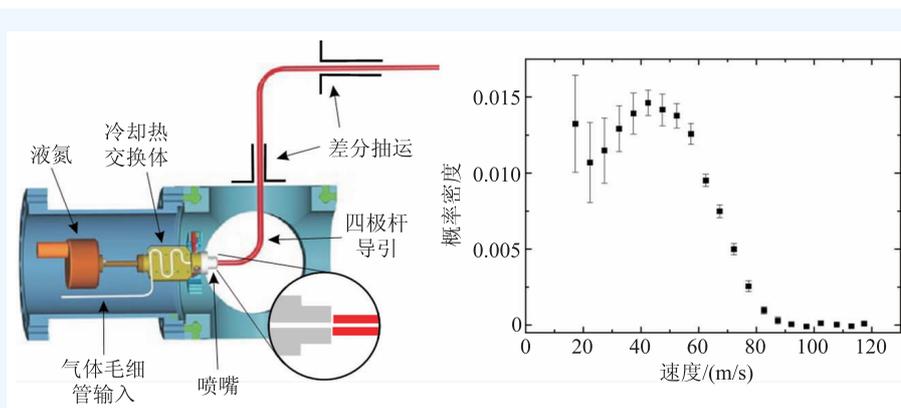


图 5 四极静电场导引冷分子的实验装置与结果

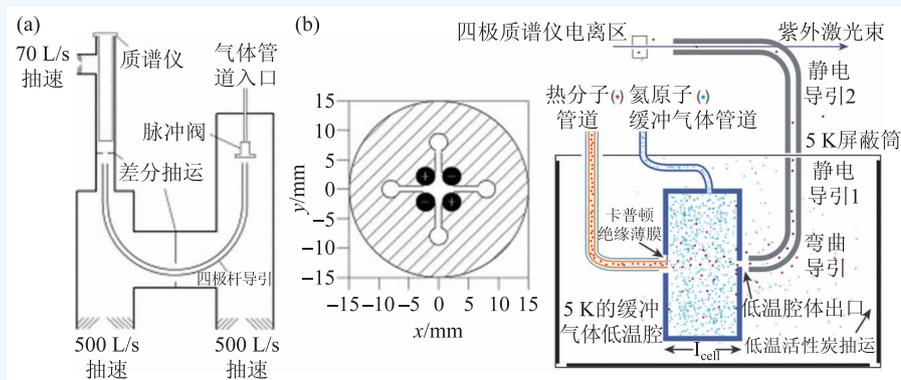


图 6 (a)基于 U 型弯曲导引的速度滤波方案；(b)基于缓冲气体冷却的速度滤波方案

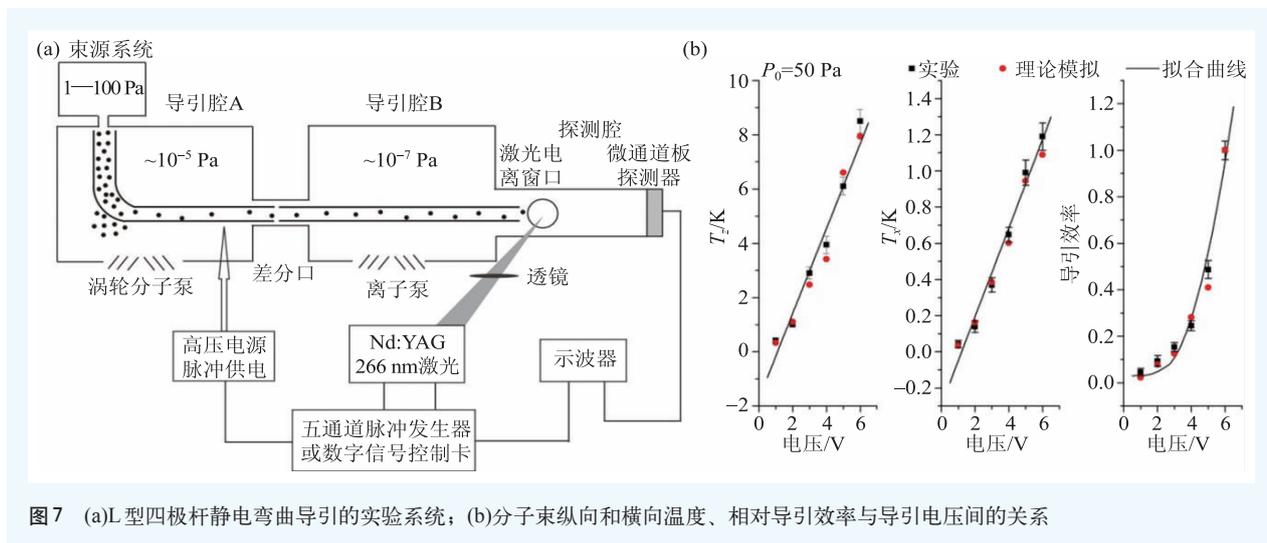


图7 (a)L型四极杆静电弯曲导引的实验系统；(b)分子束纵向和横向温度、相对导引效率与导引电压间的关系

的依赖关系，结果如图7(b)所示。研究发现了一个新的标度定律：随着导引电压的增加，冷分子束的纵向和横向温度将线性增加 ($T_{x,y}, T_z \propto V_{\text{guid}}$)，而导引效率按二次函数关系增大 ($\eta \propto V_{\text{guid}}^2$)；且当 $V_{\text{guid}} = 1 \text{ kV}$ 时，输出 CH_3CN 冷分子束的纵向和横向温度分别约为 500 mK 和 40 mK。

2010年，Rempe小组利用高压开关精确控制加在速度滤波器上的导引电压，产生了速度可调的速度分布宽度窄的 ND_3 脉冲分子束^[30]，调节范围 20—100 m/s，脉冲分子束的半高宽展宽占比为 $(16 \pm 2)\%$ ，纵向中心速度为 60 m/s 的分子束通量为 10^6 /脉冲。2011年，该小组成功囚禁了 10^8 的速度滤波后的 CH_3F 分子^[31]，囚禁时间高达 60 s，通过缓慢地降低静电阱电压，将 CH_3F 分子的绝热冷却到 120 mK。2014年，Rempe小组首次在实验上通过旋转四极静电弯曲导引杆中的两根电极杆^[32]产生的离心力分力，实现了极性分子的连续 Stark 减速。对于初始平动速度为 200 m/s 以上的 CH_3F 、 CF_3H 和 CF_3CCH 分子，减速后的平动速度都在 15 m/s 以下。2015年，该小组利用同样的实验装置通过微波场和红外激光操控 CH_3F 分子转动态之间的跃迁，实现了静电阱中 CH_3F 分子的转动态冷却^[33]和转动态的测量^[34]。

最近，我们提出了一种采用表面静电弯曲导引与聚束技术(表面速度滤波技术)在分子芯片表

面产生连续冷分子束的新方案，开展了相应的理论与 Monte—Carlo 模拟。研究发现，采用我们的速度滤波与聚束方案可在芯片表面产生温度约为 3 mK 的连续冷 ND_3 分子束^[35]，目前正在开展相应的实验研究。

此外，对于没有电偶极矩的顺磁分子，根据 Zeeman 效应，2007年 Doyle 小组提出并实验研究了采用空心六极磁管实现缓冲气体冷却的顺磁冷分子的静磁弯曲导引新方案，并产生了一束连续的 O_2 冷分子束^[8]。而对于既没有电偶极矩又没有磁偶极矩的分子(如 C_4H_4 、 I_2 等)，根据交流 Stark 效应，我们小组提出了 3 种光学弯曲导引技术的全光型速度滤波新方案^[36—38]，并开展了理论与模拟研究。结果表明，这些方案可以有效地导引纵向温度为 500 mK—10 mK 的冷分子束。另外，温度约为 1 K 的冷分子制备方法除了上述缓冲气体冷却与速度滤波技术外，还有超声分子束技术等。

4 1 K 量级冷分子的应用

众所周知，具有温度约为 1 K 的冷分子束不仅可用作激光减速与冷却、分子光学实验等的束源外，而且还可应用于冷碰撞物理、冷化学物理和精密测量物理等领域。由于篇幅有限，这里仅

简单介绍如下3个方面的应用研究。

4.1 冷碰撞物理的实验研究

众所周知,将分子冷却下来后就可以研究分子的冷碰撞性质,从而了解分子间势能曲线的短程结构,而对分子间势能曲线更深入的了解将有助于更充分地认识化学反应动力学,为在量子水平控制化学反应迈出坚实的一步。冷分子碰撞物理不需要将分子冷却到 μK 就能从中受益。许多有趣的现象在几K时就已经开始出现。例如冷分子展现出的奇异共振,这种共振受到量子隧穿效应的影响^[39-41]。此时,分子的德布罗意波长开始变得比分子本身或与其碰撞的物体尺寸还大。例如在5 K时,氨分子的平均德布罗意波长为5 Å,而其N—H键长为1 Å。因此,在这个温度下的冷碰撞必须用量子力学来处理,而不能用牛顿时力学来考虑分子在势能面上的运动。共振和隧穿成为这一温度下重要的物理现象。当分子的动能很小时,就会“感受”到势能面的细微影响。由于势能面的各向异性,当动能取某些值时,将被转移到碰撞系统的转动能量上,这时碰撞截面就会出现共振。Ronningen等人在低于7 K的温度下研究了He和HCN之间的碰撞^[42],发现当温度低于4 K时,实验结果与基于三个势能面进行的散射计算结果明显不符。基于分子(原子)束碰撞的实验将会揭露更多细节,包括共振的位置和共振峰的高度,帮助理论学家建立更准确的势能面和更好的碰撞理论。实验研究发现极性冷分子间碰撞的特点是:外部电场只要发生很小的变化,碰撞速率就会上升约三个数量级,然后经历几次大幅度的调节。由于偶极—偶极相互作用是各向异性的,在一次碰撞中,分子要么相互排斥要么相互吸引,这取决于偶极矩与偶极矩的相对排列,而且其作用强度与碰撞分子的偶极矩成正比,并且由于偶极矩是电场的函数,相互作用力又依赖于电场。因此,实验中观测到的峰形结构可以理解为:当作用强度随着电场的增大而增强时,分子间势能曲线的吸引部分在阈值处形成束缚态,即

发生散射共振。

4.2 冷化学物理的实验研究

分子反应动力学通常由反应系统的势垒决定。为了克服反应势垒促使反应发生,必须给反应物提供能量。对于冷分子而言,分子间碰撞能量转化所对应的温度在1 K量级,不足以克服反应势垒。尽管如此,科学家从理论上推测,由于量子力学隧穿效应,放热的化学反应仍然有可能发生,例如 $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{FH} + \text{H}$ ^[39]。Meijer小组的J. J. Gilijamse等人测量了冷OH自由基分子和Xe原子之间的碰撞界面^[42],研究了转动激发对化学反应动力学的影响。在实验中,利用Stark减速技术制备了冷的OH分子之后,使之与Xe的超声原子束碰撞。在33 m/s到700 m/s之间精确调节OH分子的速度,可以控制碰撞能量。当碰撞能量超过OH分子最低转动激发的能量时,在非弹性碰撞中就会出现新的反应通道,正如观察到的OH分子在转动激发态上出现的布居一样。叶军小组的B. C. Sawyer等人也报道了类似的冷分子和超声原子束(或分子束)之间的碰撞研究^[43]。在此实验中,氦气的超声原子束或D₂的超声分子束与磁囚禁的OH分子进行碰撞。OH分子在阱中的密度为 10^6 cm^{-3} ,温度为70 mK,囚禁时间为430 ms。碰撞能量可以通过加热He或者D₂的工作阀,从而调节超声束的速度来进行控制。这样He—OH(D₂—OH)碰撞可以获得60—230(145—210)个波数的质心能量。当碰撞能量减小到低于OH转动激发所需的阈值能量时,发现阱中分子的损失速率突然下降,这表明当不存在非弹性碰撞通道时,碰撞截面变小。

如果观察包含离子的化学反应,可以发现更多的冷化学例子。2008年,英国牛津大学的Softley小组采用低通速度滤波器产生的冷分子束开展了冷化学的实验研究^[44],如图8所示。在实验中,该小组首先利用一个四极杆静电弯曲导引得到低温CH₃F分子束,然后将其和激光冷却的Ca⁺在离子阱中进行碰撞,研究相应的冷碰撞与冷化学

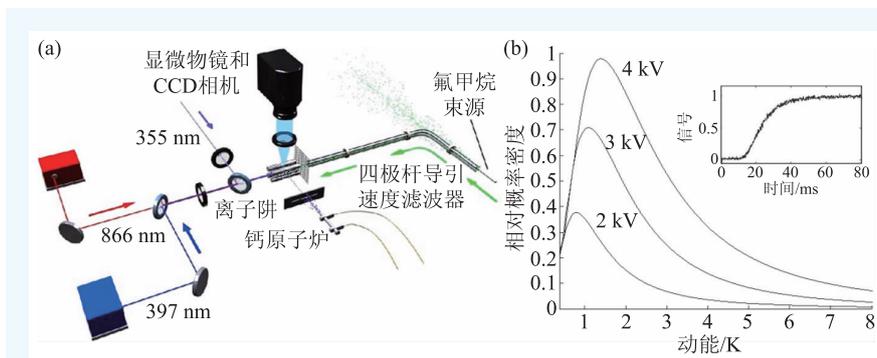


图8 (a)冷化学反应的实验装置；(b)速度滤波的实验结果

反应过程。

2012年，内华达大学的J. D. Weinstein小组研究了1 K低温下的化学反应： $\text{Li} + \text{CaH} \rightarrow \text{LiH} + \text{Ca}^{[45]}$ 。实验发现，CaH分子随着Li原子密度的增加和LiH分子的出现而加速减少。2013年里德堡大学的Gerrit C. Groenenboom小组研究了磁囚禁的NH($X^3\Sigma^-$)之间的化学反应^[46]。他们发现NH+NH反应截面由短程碰撞机制决定，并且仅取决于磁场强度。此外，还发现NH+NH化学反应会比NH+NH自旋非弹性碰撞造成更大的囚禁损耗，这也使得蒸发冷却变得比预想的更加困难。

4.3 在精密测量物理中的应用研究

粒子物理学界普遍认为电偶极矩(EDM)测量是寻找标准模型以外新物理或新模型的一个重要突破口，因而倍受理论与实验物理学界的关注。虽然电子EDM的精密测量始于重原子EDM的测量，如 ^{87}Rb ， ^{129}Xe ， ^{133}Cs ， ^{199}Hg ， ^{205}Tl 和 ^{225}Ra 等重原子，但是由于重原子极性分子内部的电场高达 $10^{10} - 10^{11} \text{ V/cm}$ ，采用重原子极性冷分子(如PbO，ThO，RaO，HfO等氧化物系列和YbF，TlF，BaF，RaF，ThF，HfF⁺等氟化物系列)测量EDM的灵敏度可能比冷原子实验高3—4个量级。因此，采用冷分子(特别是激光冷却的超冷分子)测量分子、电子、中子或质子的EDM已引起物理学界的广泛兴趣与极大关注，也必将成为EDM精密测量的发展趋势。例如，1989年D. K. Cho等人采用TlF热分子测量电子EDM的值为

$d_e = (-1.4 \pm 2.4) \times 10^{-25} e \cdot \text{cm}^{[47]}$ ，2011年英国E. A. Hinds小组采用绝热膨胀冷却的超声YbF分子束测量了电子的EDM，获得的测量上限为 $|d_e| < 1.05 \times 10^{-27} e \cdot \text{cm}^{[48]}$ ，2013年美国耶鲁大学D. DeMille小组采用热PbO分子的 Ω 双分裂能级测量了电子的EDM，获得的测量上限为

$|d_e| < 1.7 \times 10^{-26} e \cdot \text{cm}^{[49]}$ 。最近，哈佛—耶鲁大学合作组采用缓冲气体冷却的ThO冷分子束实现了电子EDM的精密测量，获得的测量上限为 $|d_e| < 8.7 \times 10^{-29} e \cdot \text{cm}^{[50]}$ 。我们小组也正在采用缓冲气体冷却的PbF冷分子束实现电子EDM的精密测量，理论与实验研究都在进行中。另一方面，冷分子还可用于基本物理常数及其随时间变化的精密测量^[51, 52]，例如精细结构常数 $\alpha = e^2/\hbar c$ ^[53]的变化和质子与电子的质量比 $\mu \equiv m_p/m_e$ ^[54-58]的精密测量等，甚至用于模拟天体物理现象等。

此外，近年来缓冲气体冷却技术已被成功应用于化学稳定分子(SrF^[59-62]，YO^[63]和CaF^[64]等)的激光减速与冷却，这将在第三讲中详细介绍。

5 结束语

综上所述，缓冲气体冷却技术具有以下优点：(1)通过缓冲气体冷却产生的低温分子束具有较低的平均速度。通常，在实验室坐标系下，中心速度一般在50—200 m/s内，这远低于超声分子束的300—1000 m/s的速度；(2)通过缓冲气体冷却产生的低温分子束具有较低的内态温度(即较低的振动和转动温度)，因而具有很高的内态纯度，也即经过充分碰撞和能量交换后，样品分子的转动态、振动态大部分布居在基态和第一激发态；(3)缓冲气体冷却可以用于产生几乎所有的化学性质稳定的低温分子束，具有普适性；但是缓冲气体冷却产生的冷分子束的平均温度仅为4 K左右。而速度滤波技术虽可产生平均温度约为

1—0.5 K的冷分子束，但是其内态温度通常较高，约为300 K(室温)。然而，如果把缓冲气体冷却与速度滤波技术结合起来，即将缓冲气体冷却产生的冷分子束作为速度滤波器的束源，即可产生内态温度较低、平动温度更低的冷分子束。显

然，这样的1 K量级的冷分子在冷碰撞^[39-41]与冷化学^[42-46]、精密测量科学^[47-58]、分子激光减速与冷却^[59-66]、冷分子光谱^[67, 68]、甚至天文物理等领域中有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 高克林 等编. 精密激光光谱研究进展. 上海: 上海交通大学出版社, 2014
- [2] 王育竹 主编. 冷原子物理. 杭州: 浙江大学出版社(待出版), 2017
- [3] Weinstein J D, deCarvalho R *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1998, 109: 2656
- [4] Weinstein J D, deCarvalho R, Guillet T *et al.* *Nature*, 1998, 395: 148
- [5] Egorov D, Lahaye T, Schöllkopf W *et al.* *Phys. Rev. A*, 2002, 66: 043401
- [6] deCarvalho R, Doyle J M, Friedrich B. *Eur. Phys. J. D*, 1999, 7: 289
- [7] Egorov D, Campbell W C, Friedrich B *et al.* *Eur. Phys. J. D*, 2004, 31: 307
- [8] Patterson D, Doyle J M. *J. Chem. Phys.*, 2007, 126: 154307
- [9] Sommer C, van Buuren L D *et al.* *Faraday Discuss.*, 2009, 142: 203
- [10] van Buuren L D, Sommer C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 033001
- [11] Hutzler N R *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 18976
- [12] Hutzler N R, Lu H I, Doyle J M. *Chem. Rev.*, 2012, 112: 4803
- [13] Campbell W C, Tschersbul T V *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 013003
- [14] Campbell W C, Tsikata E, Lu H I *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 213001
- [15] Campbell W C, Groenenboom G C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 083003
- [16] Campbell W C. PHD thesis. Harvard University, 2008
- [17] Hummon M T, Campbell W C *et al.* *Phys. Rev. A*, 2008, 78: 050702
- [18] Maxwell S E, Brahm N *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 173201
- [19] Patterson D, Rasmussen J *et al.* *New J. Phys.*, 2009, 11: 055018
- [20] Sawyer B C *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 19059
- [21] Lu H I *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13: 18986
- [22] Li X, Xu L, Yin Y *et al.* *Phys. Rev. A*, 2016, 93: 063407
- [23] Rangwala S A, Junglen T, Rieger T *et al.* *Phys. Rev. A*, 2003, 67: 043406
- [24] Junglen T, Rieger T *et al.* *Eur. Phys. J. D*, 2004, 31: 365
- [25] Junglen T, Rieger T, Rangwala S A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 223001
- [26] Rieger T, Junglen T, Rangwala S A *et al.* *Phys. Rev. A*, 2006, 73: 061402(R)
- [27] Tsuji H, Okuda Y, Sekiguchi T *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 436: 331
- [28] Tsuji H, Sekiguchi T *et al.* *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2010, 43: 095202
- [29] Liu Y, Yun M, Xia Y *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12: 745
- [30] Sommer C, Motsch M, Chervenkov S *et al.* *Phys. Rev. A*, 2010, 82: 013410
- [31] Englert B G U, Mielenz M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 263003
- [32] Chervenkov S, Wu X, Bayerl J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 013001
- [33] Glöckner R, Prehn A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115: 233001
- [34] Glöckner R, Prehn A, Rempe G *et al.* *New J. Phys.*, 2015, 17: 055022
- [35] Hou S, Wang Q, Deng L *et al.* *J. Phys. B*, 2013, 46: 145303
- [36] Liu R, Zhou Q, Yin Y *et al.* *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009, 26 (5): 1076
- [37] Liu R, Yin J. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2011, 28 (5): 1252
- [38] Li X, Liu R, Yin J. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2015, 48: 245305
- [39] Balakrishnan N, Dalgarno A. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 341: 652
- [40] Balakrishnan N, Dalgarno A *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 621
- [41] Ronningen T J. PHD thesis. The Ohio State University, 2005
- [42] Gilijamse J J, Hoekstra S *et al.* *Science*, 2006, 313: 1617
- [43] Sawyer B C, Stuhl B K, Wang D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 203203
- [44] Willitsch S, Bell M T, Gingell A D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 043203
- [45] Singh V, Hardman K S, Tariq N *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 203201
- [46] Janssen L M C, van der Avoird Ad *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013,

110:063201

- [47] Cho D, Sangster K, Hinds E A. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63:2559
[48] Hudson J J, Kara D M, Smallman I J *et al.* *Nature*, 2011, 473: 493
[49] Eckel S, Hamilton P, Kirilov E *et al.* *Phys. Rev.*, A, 2013, 87: 052130
[50] Baron J, Campbell W C, DeMille D *et al.* *Science*, 2014, 343: 269
[51] Flambaum V V, Kozlov M G. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99:150801
[52] Chin C, Flambaum V V, Kozlov M G. *New J. Phys.*, 2009, 11: 055048
[53] Hudson E R, Lewandowski H J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 143004
[54] DeMille D, Cahn S B, Murphree D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100:023003
[55] Schiller S. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98:180801
[56] Zelevinsky T, Kotochigova S, Ye J. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 043201
[57] DeMille D, Sainis S, Sage J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100:

043202

- [58] Shelkovich A, Butcher R J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 150801
[59] Shuman E S, Barry J F, Glenn D R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103:223001
[60] Shuman E S, Barry J F, DeMille D. *Nature*, 2010, 467: 820
[61] Barry J F, Shuman E S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108:103002
[62] Barry J F, McCarron D J, Norrgard E B *et al.* *Nature*, 2016, 512: 286
[63] Stuhl B K, Sawyer B C, Wang D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101:243002
[64] Zhelyazkova V, Cournol A, Wall T E *et al.* *Phys. Rev. A*, 2014, 89:053416
[65] Dai D P, Xia Y, Yin Y N *et al.* *Opt. Express*, 2014, 22:28614
[66] Xu L, Yin Y N, Wei B *et al.* *Phys. Rev. A*, 2016, 93:013408
[67] van Veldhovven J, Kupper J, Bethlem H L *et al.* *Eur. Phys. J. D*, 2004, 31:337
[68] Deng M, Wang H L, Wang Q *et al.* *Scientific Reports*, 2016, 6: 26776

读者和编者

订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕》
——<物理>四十年集萃

为答谢广大读者长期以来的关爱和支持，《物理》编辑

部特推出优惠订阅活动：向编辑部连续订阅2年《物理》杂志，将获赠《岁月留痕——<物理>四十年集萃》一本(该书收录了从1972年到2012年在《物理》发表的40篇文章，476页精美印刷，定价68元，值得收藏)。

希望读者们爱上《物理》!

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

(1) 邮局汇款

收款人地址：北京603信箱，100190

收款人姓名：《物理》编辑部

(2) 银行汇款

开户行：农行北京科院南路支行

户名：中国科学院物理研究所

帐号：112 501 010 400 056 99

(请注明《物理》编辑部)

咨询电话：010-82649266；82649277

Email: physics@iphy.ac.cn

