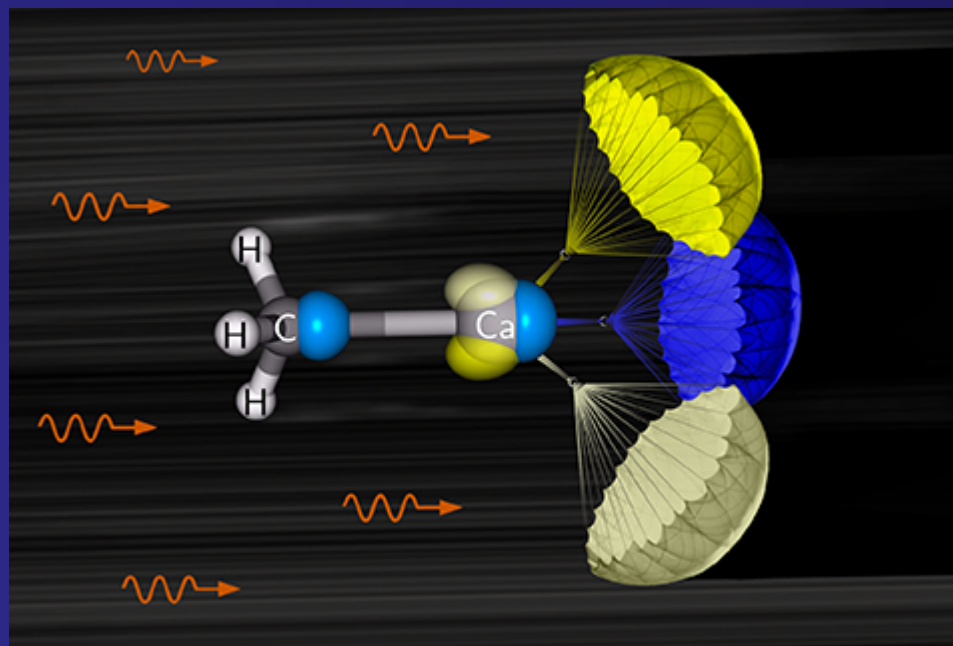


Прямое охлаждение молекул лазером: развитие и перспективы

Тимур Анриевич Исаев

(химический факультет МГУ, кафедра физической химии, лаборатория КФД)



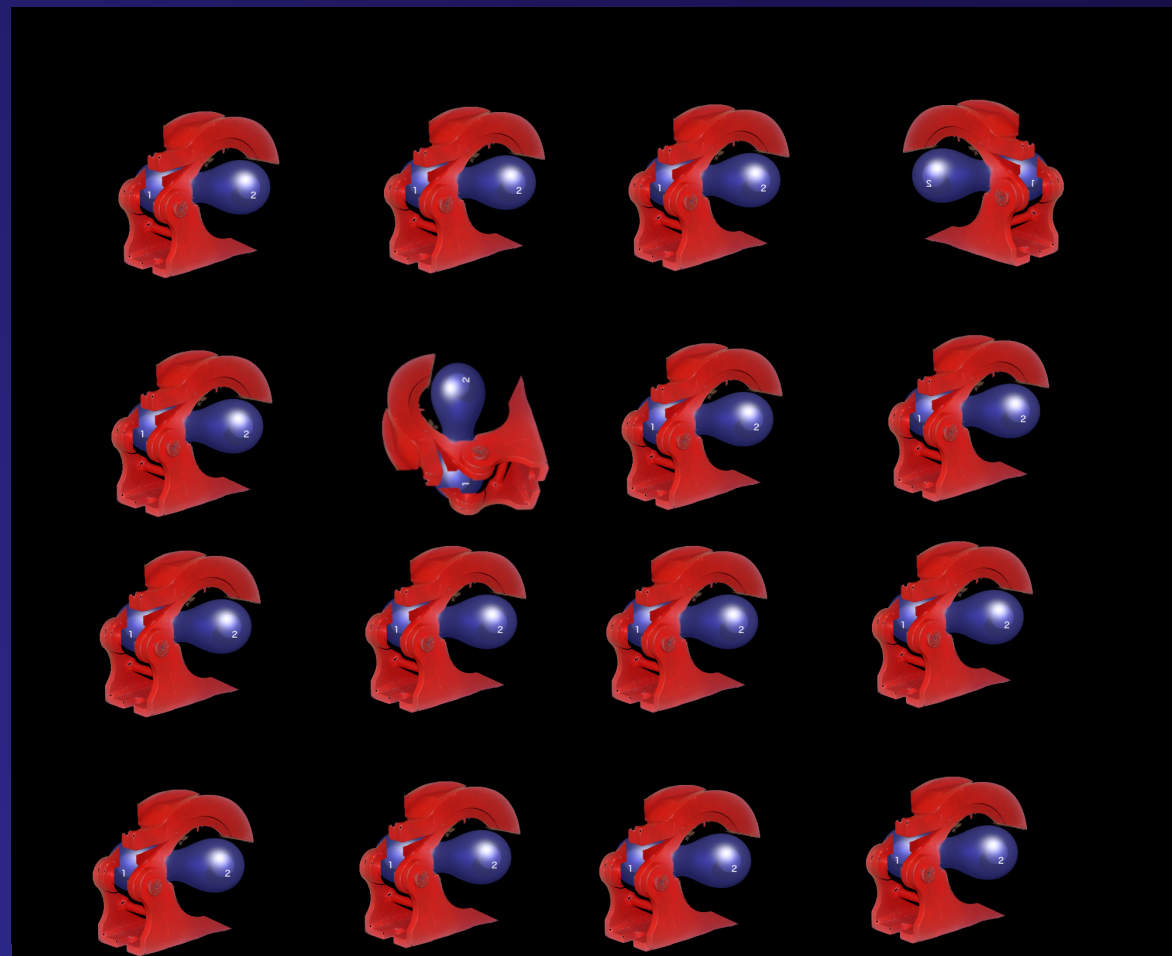
14 февраля 2023

Что значит «холодные молекулы/атомы»

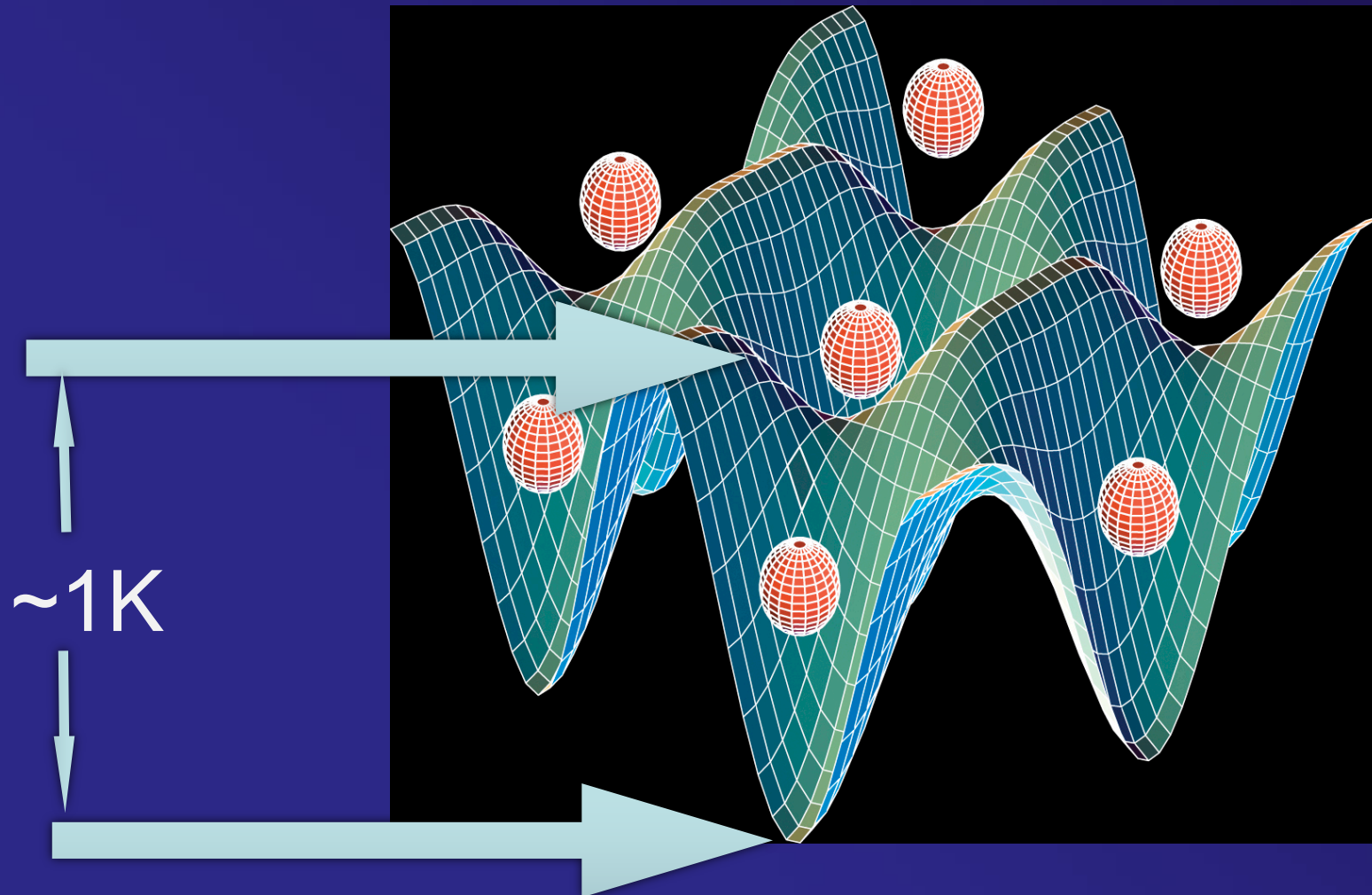


Что значит «ХОЛОДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ/АТОМЫ»

*Полный
квантовый
контроль*



Насколько «холодные»?



The Nobel Prize in Physics 1997



Steven Chu
Prize share: 1/3



Claude Cohen-
Tannoudji
Prize share: 1/3



William D. Phillips
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Physics 1997 was awarded jointly to Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji and William D. Phillips *"for development of methods to cool and trap atoms with laser light"*.

Холодные молекулы

Таблица из статьи M. Schnell and G. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6010 (2009)

Method	Molecules	T	N/cm ³
Photoassociation	Rb ₂ , Cs ₂ , He ₂ , H ₂ , Li ₂ , Na ₂ , K ₂ , Ca ₂ , KRb, RbCs, NaCs, LiCs, LiRb	30 μ K	10 ⁵
Feshbach/STIRAP	Li ₂ , Na ₂ , K ₂ , Rb ₂ , Cs ₂ , KRb	50 nK	>10 ⁵
Buffer-gas cooling	CaH, CaF, VO, PbO, NH, CrH, MnH	400 mK	>10 ⁸
Stark deceleration/Trapping	NH ₃ , CO, OH, NH, SO ₂ , YbF, H ₂ CO, C ₇ H ₅ N	5 mK	10 ⁶
Laser cooling	?	?	?

Лазерное охлаждение

Hänsch T. and Schawlow A. Opt. Commun., 13(1), 68, 1975;

Wineland D. and Dehmelt H. Bull. Am. Phys. Soc., 20, 1975

$$T_D = \frac{\hbar}{2k_B\tau},$$

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} = 10 - 100 \text{ ns},$$

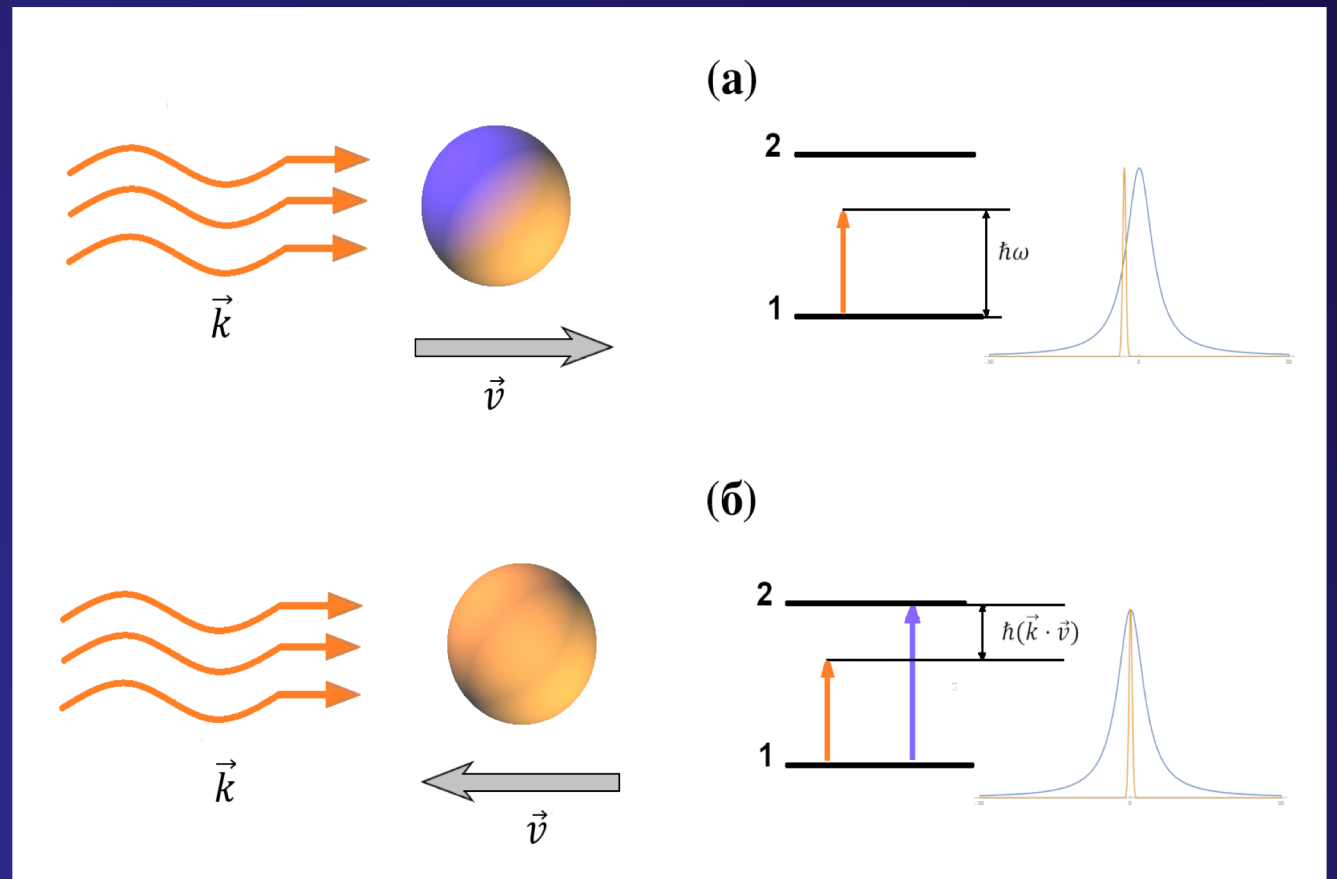
$$T_D \sim 100 \mu\text{K}$$

Letokhov, V. S.; Minogin, V. G.; Pavlik, B. D. (1977). "Cooling and capture of atoms and molecules by a resonant light field". Soviet Physics JETP. 45: 698 (1977).

$$F_{max} = \frac{\hbar k \Gamma}{2}, \quad k = 2\pi/\lambda$$

— **Закр́тый цикл охлаждения**

- > Малое число темных состояний
- > Эффективный перевод заселенностей из темных в светлые состояния



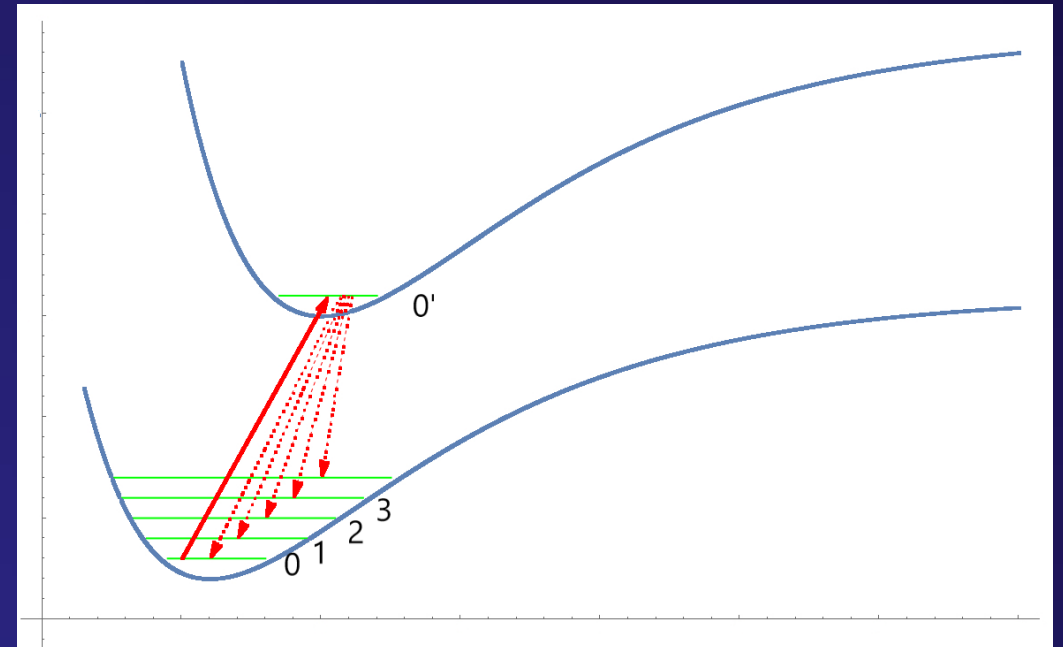
Лазерное охлаждение – молекулы (?)

$$\vec{\mu} = \langle Y_{J,M} | \cos(\theta) | Y_{J',M'} \rangle \times \quad (6a)$$

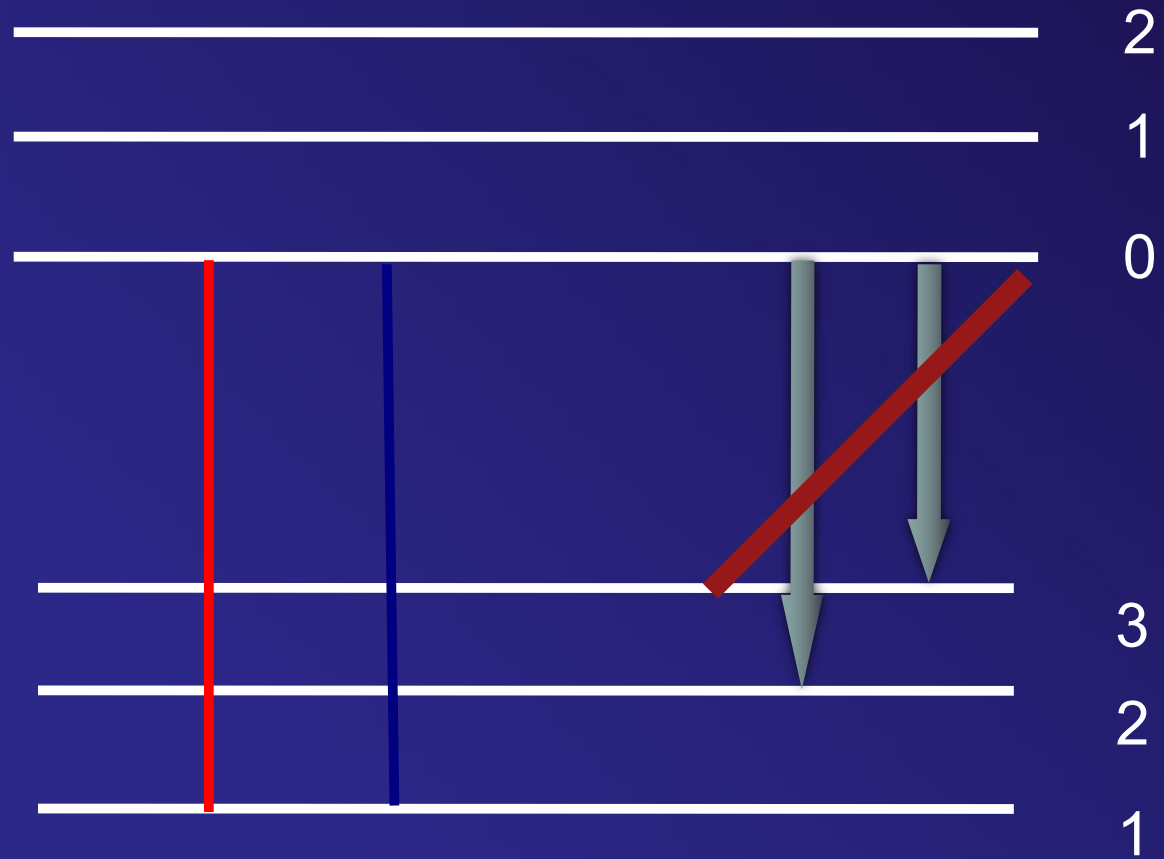
$$\left[\int_{R_N} \Psi_\nu^*(R_N) \Psi_{\nu'}(R_N) dR_N \right] \times \quad (6b)$$

$$\langle \Psi_e(r_e, R_N(0)) | \sum_i \vec{d}_i^e | \Psi_e'(r_e, R_N(0)) \rangle, \quad (6c)$$

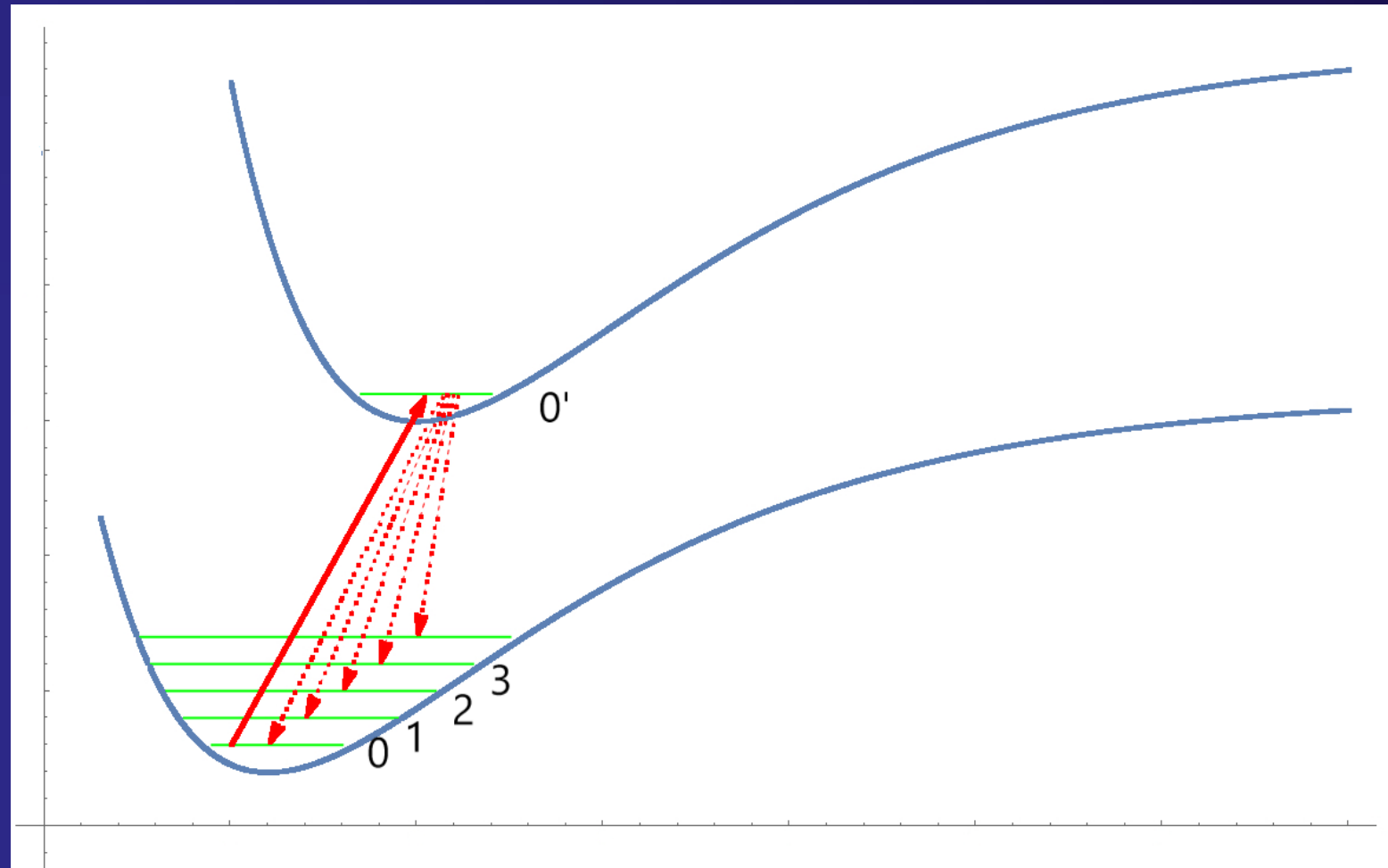
где $Y_{J,M}$ – вращательная волновая функция ядер, θ – угол между направлением поляризации электрического поля и межъядерной осью, $\Psi_\nu(R_N)$ – колебательная функция ядер с колебательным квантовым числом ν , $\Psi_e(r_e, R_N(0))$ – электронная волновая функция при равновесном положении ядер $R_N(0)$, \vec{d}_i^e – векторный оператор электронного дипольного момента для i -го электрона. В выражении (6) сдела-



Правила отбора для ровибронных переходов



Лазерное охлаждение – молекулы (?)



Лазерное охлаждение – молекулы (?)

REPORTS

Optical Pumping and Vibrational Cooling of Molecules

Matthieu Viteau,¹ Amodsen Chotia,¹ Maria Allegrini,^{1,2} Nadia Bouloufa,¹ Olivier Dulieu,¹ Daniel Comparat,¹ Pierre Pillet^{1*}

The methods producing cold molecules from cold atoms tend to leave molecular ensembles with substantial residual internal energy. For instance, cesium molecules initially formed via photoassociation of cold cesium atoms are in several vibrational levels v of the electronic ground state. We applied a broadband femtosecond laser that redistributes the vibrational population in the ground state via a few electronic excitation/spontaneous emission cycles. The laser pulses are shaped to remove the excitation frequency band of the $v = 0$ level, preventing re-excitation from that state. We observed a fast and efficient accumulation (~70% of the initially detected molecules) in the lowest vibrational level, $v = 0$, of the singlet electronic state. The validity of this incoherent depopulation pumping method is very general and opens exciting prospects for laser cooling and manipulation of molecules.

of a given high vibrational level into $v = 0$ (13). A few $v = 0$ cold ground-state potassium dimers have also been observed with the use of a two-photon process for photoassociation (14), but several other vibrational levels are populated as well. For further applications, what is needed is a molecular analog of optical pumping of atoms to realize vibrational laser cooling, which would transfer all the populations of the different vibrational levels into the lowest one.

Several theoretical approaches have been proposed to favor spontaneous emission toward the lowest $v=0$ vibrational level: for instance, the use of an external cavity (15) or controlled interplay of coherent laser fields and spontaneous emission through quantum interferences between different transitions (16–18). As in these latter coherent control propositions, our approach uses a shaped pulsed laser but is based on an incoherent process of depopulation pumping with a train of several

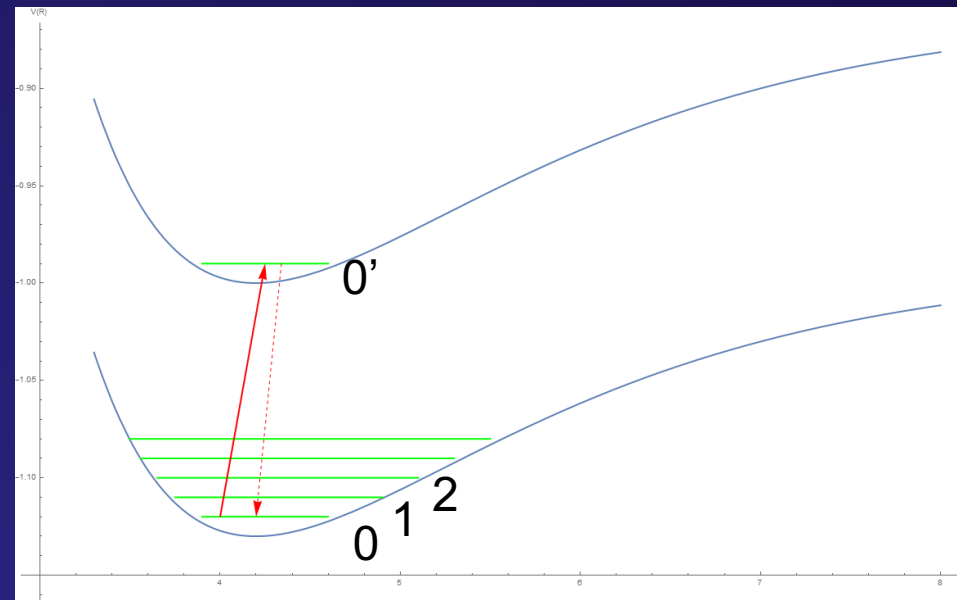
Квазидиагональная матрица Франка-Кондона

$$\vec{\mu} = \langle Y_{J,M} | \cos(\theta) | Y_{J'M'} \rangle \times \quad (6a)$$

$$\left[\int_{R_N} \Psi_\nu^*(R_N) \Psi_{\nu'}(R_N) dR_N \right] \times \quad (6b)$$

$$\langle \Psi_e(r_e, R_N(0)) | \sum_i \vec{d}_i^e | \Psi_e'(r_e, R_N(0)) \rangle, \quad (6c)$$

где $Y_{J,M}$ – вращательная волновая функция ядер, θ – угол между направлением поляризации электрического поля и межъядерной осью, $\Psi_\nu(R_N)$ – колебательная функция ядер с колебательным квантовым числом ν , $\Psi_e(r_e, R_N(0))$ – электронная волновая функция при равновесном положении ядер $R_N(0)$, \vec{d}_i^e – векторный оператор электронного дипольного момента для i -го электрона. В выражении (6) сдела-



$$f_{0'0} \approx 1$$

$$f_{0'0} \gg f_{0'1} \gg f_{0'2}$$

О степени квазидиагональности матрицы Франка-Кондона

Число фотонов ФК-фактор	1000	10000	100000	1000000
0.90000	0	0	0	0
0.99000	0.0000431	0	0	0
0.99900	0.367695	0.0000451	0	0
0.99990	0.904833	0.367861	0.0000453	0
0.99999	0.99005	0.904837	0.367878	0.0000453

Существуют ли такие молекулы в принципе?

Ответ: «Да» - M. D. DiRosa, Eur. Phys. J. D 31, 395 (2004)

Laser-cooling molecules

Concept, candidates, and supporting hyperfine-resolved measurements of rotational lines in the $A-X(0,0)$ band of CaH

M.D. Di Rosa^a

Los Alamos National Laboratory, Mail Stop J567, Los Alamos NM 87545, USA

Received 16 August 2004

Published online 23 November 2004 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2004

Abstract. Certain molecules, it seems, may be laser cooled by methods technically similar to those applied with abundant success in atomic physics. We discuss the spectroscopic criteria molecules should meet to make methods of Doppler cooling technically feasible and identify diatomic candidates. Some candidates, such as the alkaline-earth monohydrides (e.g. BeH and CaH), are paramagnetic and amenable to magneto-optical trapping. Our experimental study concentrates on CaH, and we present our recent high-resolution, molecular-beam-based measurements of low- J rotational lines within the $A-X(0,0)$ band of CaH. From these measurements we report hyperfine separations in the A -state, as important to laser-cooling spectroscopy, and centroidal transition frequencies for comparison with existing values. We conclude with an outline of a possible magneto-optical trap for CaH.

PACS. 33.80.Ps Optical cooling of molecules; trapping – 33.70.Fd Absolute and relative line and band intensities – 33.15.Pw Fine and hyperfine structure

Существуют ли такие молекулы в принципе?

Ответ: «Да» - M. D. DiRosa, Eur. Phys. J. D 31, 395 (2004)

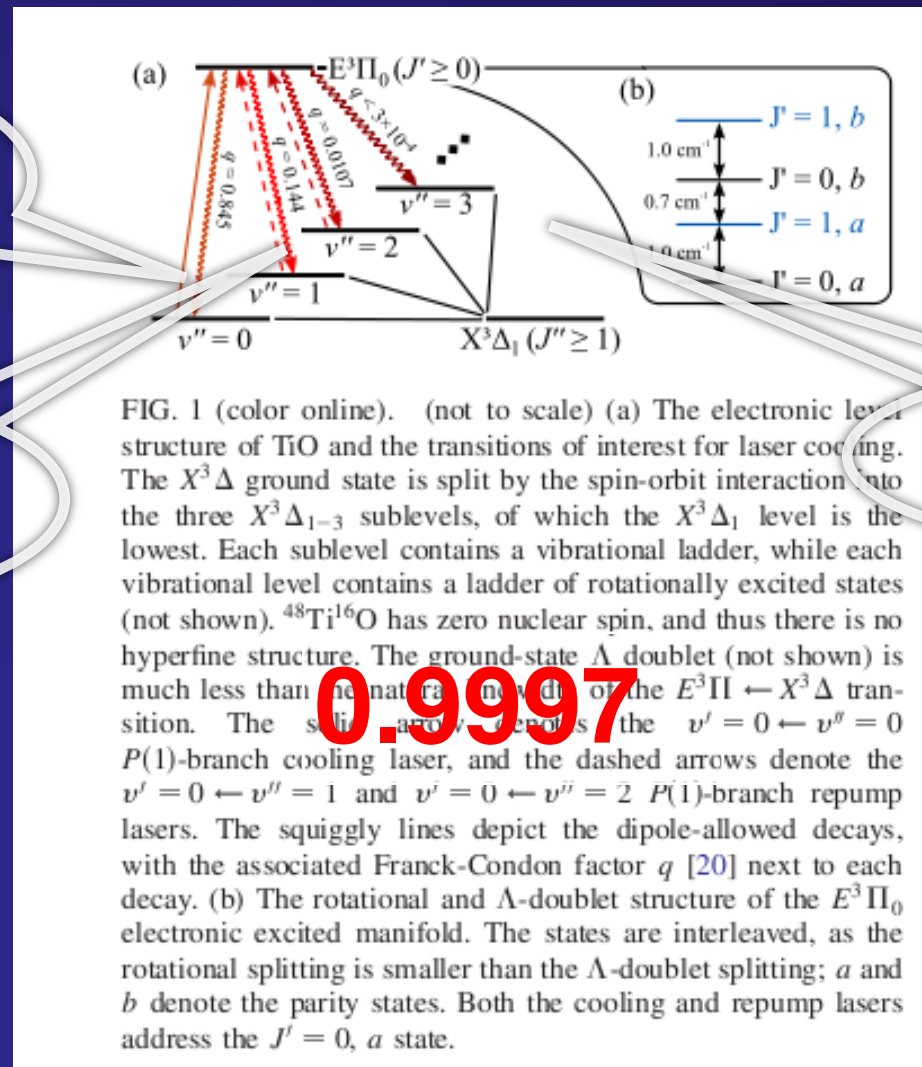
Table 1. Diagonal molecular band systems as candidates for laser cooling.

Molecule	Band	λ_{00} [nm]	λ_{01} [nm]	$A_{00} \times 10^{-6}$ [s ⁻¹]	$(A_{01}/A_{00}) \times 10^3$	$(A_{02}/A_{00}) \times 10^4$
BeH	$A^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$	499.2 [9]	554.2 [9]	12.3–15.3 [10, 11]	5.4–6.0 [10, 11]	0.75–5.8 [10, 11]
MgH	$A^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$	518.7 [12]	562.3 [12]	23.3–40.0 [10, 13]	46–55 [10, 13]	24–35 [10, 13]
CaH	$A^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$	693.0 [14]	759.3 [14]	14.3 [15, 16]	12–17 [15–18]	0.7–3 [15–18]
SrH	$A^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$	739.4 [19]	815.0 [19]	29.6 [20]	15 [20]	—
BaH	$A^2\Pi_r - X^2\Sigma^+$	1034 [12]	1176 [12]	—	3.9 [18]	0.5 [18]
NH	$A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$	335.8 [12]	377.4 [12]	2.26 [21]	6–7 [22, 23]	1.8 [24]
BH	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	433.2 [25]	482.6 [25]	7.8 [26]	5 [26]	—
AlH	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	424.1 [27]	457.6 [27]	15 [28]	1.8 [27]	—
AlF	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	227.5 [12]	231.8 [12]	529.3 [29]	<0.1 [29]	<0.1 [29]
AlCl	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	261.5 [12]	264.9 [12]	160–190 [29, 30]	<0.1 [29]	<0.1 [29]

Существуют ли такие молекулы в принципе?

$0'-0$ 0.845

$0'-1$ 0.144



0.9997

$0'-2$ 0.0107

Начало: эксперимент по лазерному охлаждению SrF

Shuman E. S., Barry J. F. and DeMille D., Nature, 467 (2010)

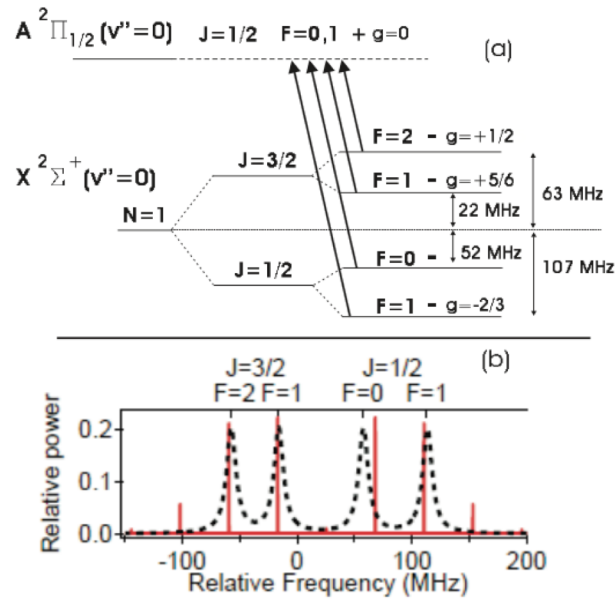
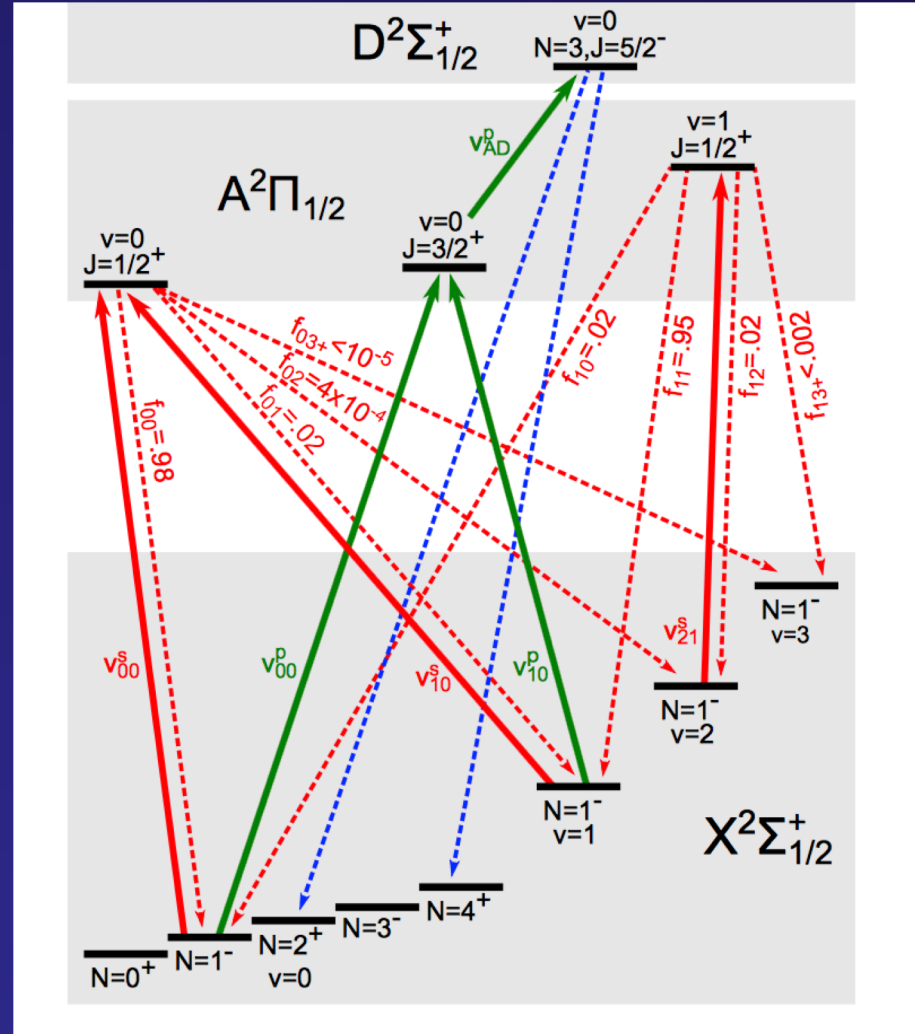
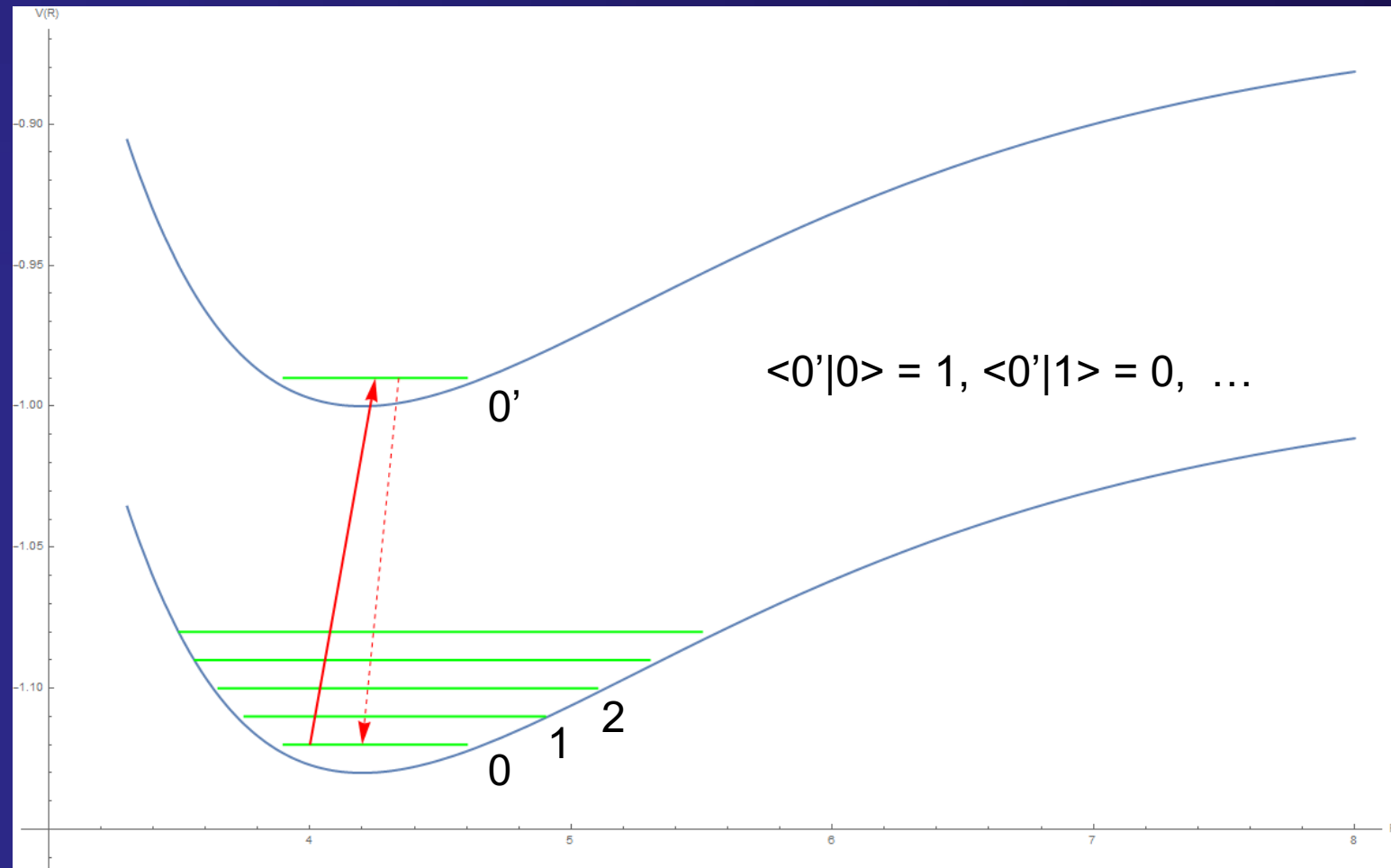


FIG. 2: (a) Relevant rotational energy levels, splittings, parity, and magnetic g -factors in the SrF cycling scheme. The relevant cycling transitions are shown as vertical arrows. (b) Laser (vertical lines) and molecular (dashed curve) spectra for addressing all HFS sublevels. Molecular lines are shown with a power broadened linewidth of 10 MHz and are equally weighted for clarity. For an EOM modulation index of $m = 2.6$ and frequency of 42.5 MHz, there is a laser sideband < 10 MHz detuned from each molecular line.

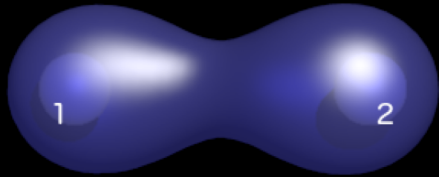


Строгодиагональная матрица Франка-Кондона

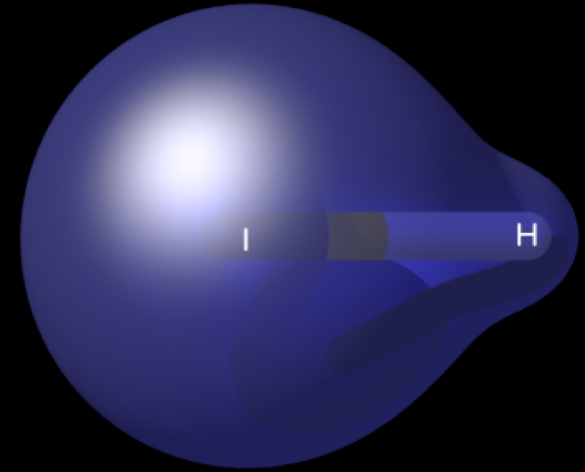


Химическая связь

H_2^+



Hl^+



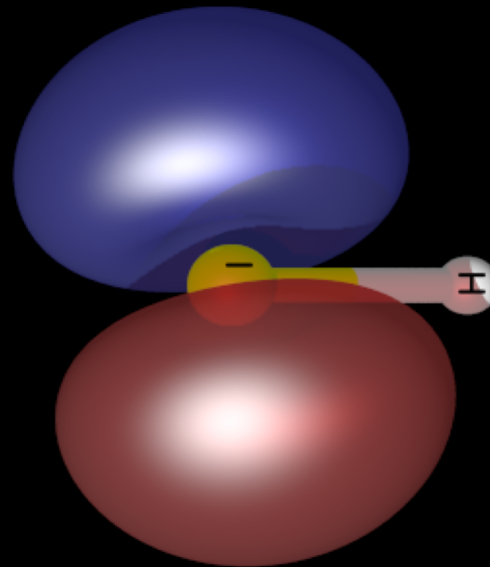
(МО-ЛКАО) Молекулярная орбиталь как линейная комбинация атомных орбиталей

$$\psi \approx C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle$$

Химическая «несвязь»: один электрон поверх заполненных оболочек

HI⁺

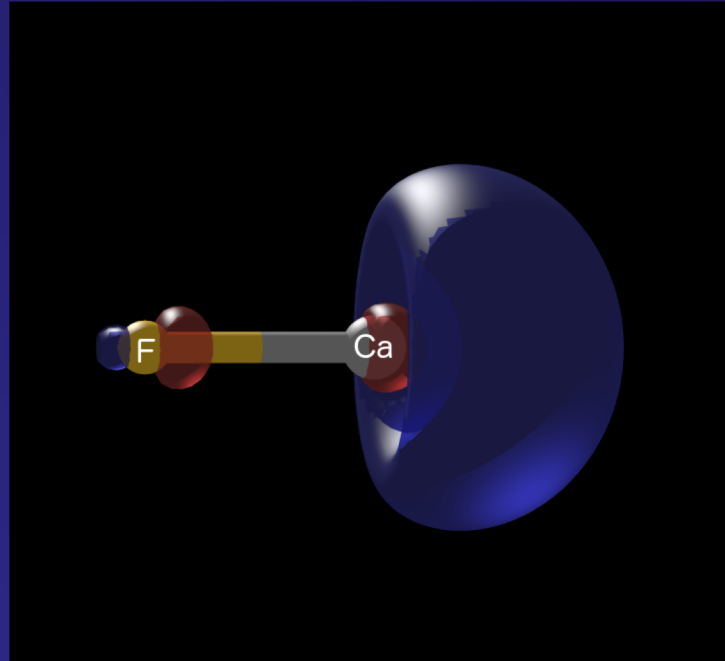
${}^2\Pi_{3/2}$



$|\varphi_1\rangle \approx |p_{3/2}\rangle$ on I $|\varphi_2\rangle \approx |p_{3/2}\rangle$ on H
 $\psi \approx C_1|\varphi_1\rangle + C_2|\varphi_2\rangle$, однако C_2 должно быть 0

Configuration	Term	J	Level (cm ⁻¹)
1s	2S	$1/2$	0.000000000
2p	${}^2P^\circ$	$1/2$	82 258.9191133
		$3/2$	82 259.2850014

Химическая «несвязь»



State	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	γ_e	D_e	β_e	r_e	Trans.	ν_{00}
$B^2\Sigma^+$	18844.5	566.1 1	2.80		[(0.336 ₁)] 2						B \leftrightarrow X 3 4 R	18834.2 (Z)
[↳] Johnson, 1929; missing citation												
$A^2\Pi_r$	16562.3 5	593.4 H ⁰	3.113	0.0051	0.343 ₆ 6 7	0.0028		(0.00000046)		1.952	A \leftrightarrow X 8 V _R	16565.6 Z
	[↳] Johnson, 1929; missing citation; Subbaram and Rao, 1969; Field, Harris, et al., 1975											
	16489.8	[586.8] Z	3.427 H ⁰	0.0619	0.343 ₆ 6 7	0.0028		(0.00000046)		1.952	A \leftrightarrow X 8 V _R	16493.1 Z
[↳] Johnson, 1929; missing citation; Subbaram and Rao, 1969; Field, Harris, et al., 1975												
$X^2\Sigma^+$	0	[581.1] Z	2.74 H		0.338 ₅	0.0026		0.00000045		1.967 9		

Идентификация *двухатомных* лазерно-охлаждаемых молекул

1. Проверка наличия низколежащих несвязывающих валентных орбиталей либо первого типа (например, фториды щелочноземельных элементов), либо второго типа (молекулы с состояниями Γ , Δ и т.д.)
2. Желательно брать в качестве центра оптической циркуляции тяжелый атом, благодаря большей диффузности состояния валентного электрона
3. Оценка степени квазидиагональности ФК-матрицы (также желательно иметь оценку дипольного момента перехода, времени жизни) в квантовохимическом расчете.

Монофторид радия

1 H Hydrogen 1.008 1s 13.5984	2 He Helium 4.0026 1s ² 23.5224
3 Li Lithium 6.94 1s ² 2s 5.3917	4 Be Beryllium 9.0122 1s ² 2s ² 9.3227
11 Na Sodium 22.990 [Ne]3s 5.1391	12 Mg Magnesium 24.305 [Ne]3s ² 7.6462
19 K Potassium 39.098 [Ar]4s 4.3407	20 Ca Calcium 40.078 [Ar]4s ² 6.1132
37 Rb Rubidium 85.468 [Kr]5s 4.1771	38 Sr Strontium 87.62 [Kr]5s ² 5.6949
55 Cs Cesium 132.91 [Xe]6s 3.8939	56 Ba Barium 137.33 [Xe]6s ² 5.2117
87 Fr Francium (223) [Rn]7s 4.0727	88 Ra Radium (226) [Rn]7s ² 5.2784

PHYSICAL REVIEW A **82**, 052521 (2010)

Laser-cooled RaF as a promising candidate to measure molecular parity violation

T. A. Isaev,¹ S. Hoekstra,² and R. Berger¹

¹*Clemens-Schöpfung Institute, TU Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-64287 Darmstadt, Germany*

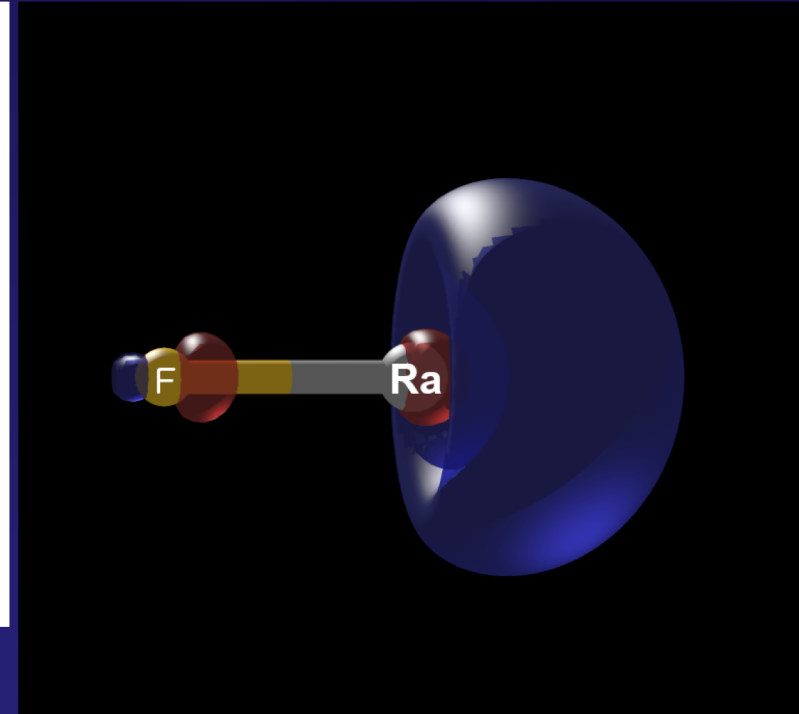
²*KVI, University of Groningen, Zernikelaan 25, NL-9747 AA Groningen, The Netherlands*

(Received 23 July 2010; published 24 November 2010)

The parameter W_a , which characterizes nuclear-spin-dependent parity violation (PV) in the molecular spin-rotational Hamiltonian, was computed with a quasirelativistic Hartree-Fock approach for radium fluoride (RaF) and found to be one of the largest absolute values predicted so far. The peculiar electronic structure of RaF leads to highly diagonal Franck-Condon matrices between the energetically lowest two electronic states, which qualifies RaF for direct laser cooling. A subset of diatomic molecules with a wide range of internal structures suitable for this cooling technique is also indicated. As trapped cold molecules offer superior coherence times, RaF can be considered promising for high-precision experiments aimed at molecular PV.

DOI: [10.1103/PhysRevA.82.052521](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.052521)

PACS number(s): 31.30.-i, 12.15.Mm, 21.10.Ky, 37.10.Mn



$$\begin{aligned}
 f_{0'0} &= (0.99\dots)^2 \\
 f_{0'1} &= (0.00\dots)^2 \\
 f_{0'2} &= (0.00\dots)^2 \\
 \Sigma &= 0.999\dots
 \end{aligned}$$

Монофторид радия

Теория: TI, S. Hoekstra and R. Berger, *Phys. Rev. A*, 82, 052521 (2010) TI and R. Berger, arXiv:1302.5682 (2013).

Эксперимент: R.F. Garcia Ruiz, R. Berger, . . . TI, . . . and X.F. Yang, *Spectroscopy of short-lived radioactive molecules*. *Nature*, 581, 396, (2020).

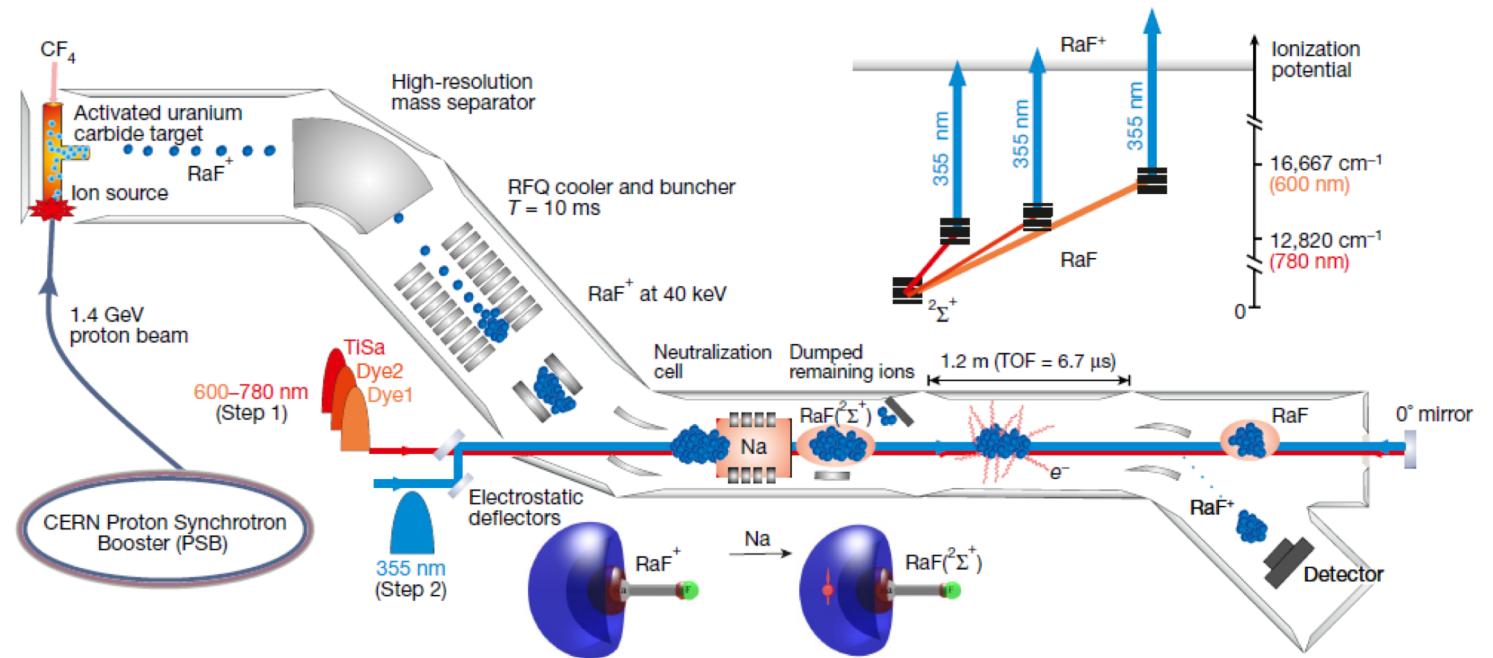
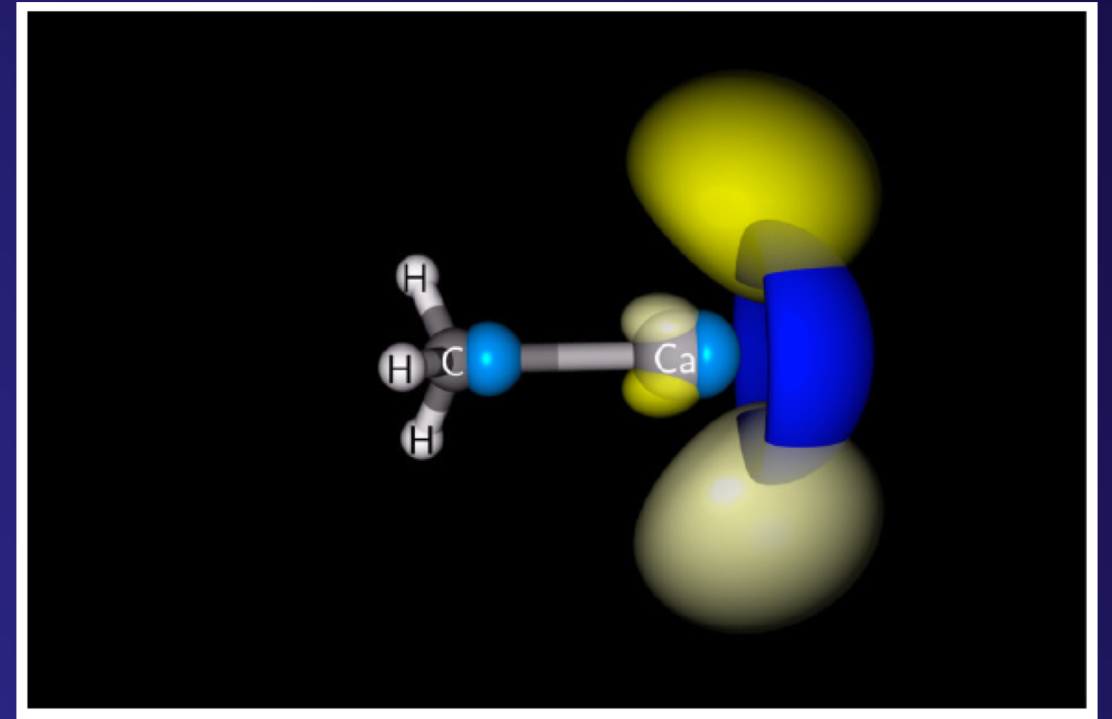
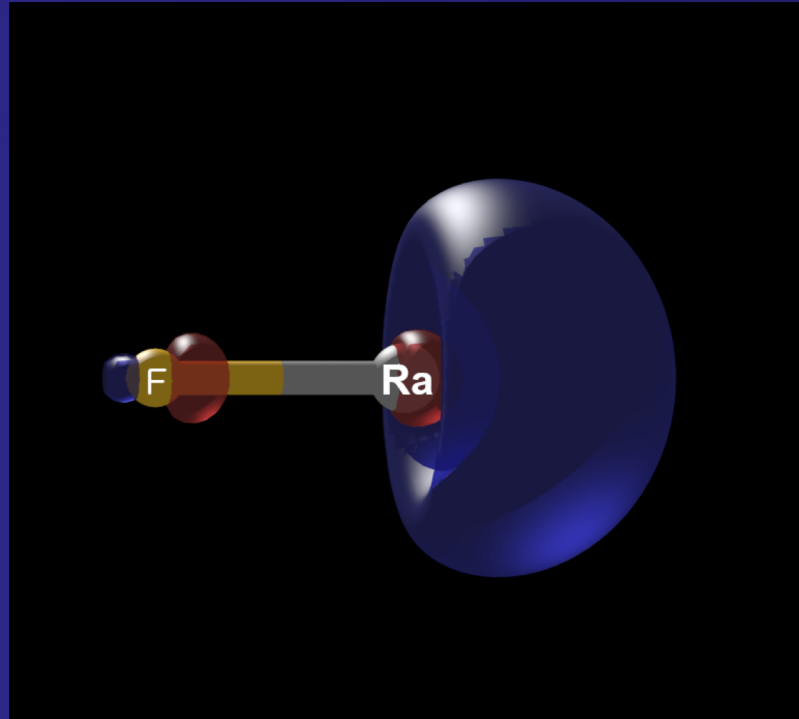


Fig. 1 | Experimental scheme for the production and study of short-lived radioactive molecules. Radioactive radium isotopes were created by impinging 1.4-GeV protons from the CERN Proton Synchrotron Booster (PSB) on a uranium carbide (UC_x) target. Radium monofluoride cations (RaF^+) were produced by passing tetrafluoromethane (CF_4) gas through the activated UC_x target at 1,300 °C. Molecular ions were extracted from the source, mass-selected and injected into a helium-filled RFQ trap, where they were accumulated for 10 ms. Bunches of molecular ions were extracted and neutralized in flight by charge exchange with neutral sodium atoms. Neutral

RaF molecules were overlapped with different laser beams (step 1, TiSa, Dye1 and Dye2, and step 2, a 355-nm laser; see Methods section 'Laser setup') in a collinear geometry. Resonantly reionized molecules were deflected onto a particle detector. The resonance ionization scheme is shown at top right. At bottom, molecular orbitals are shown schematically. Nuclear positions within the molecules are coarsely indicated by a grey sphere (Ra) and green sphere (F), and the sigma bond between the atoms is indicated by the grey cylinders. Further details are provided in 'Experimental scheme'.

Переход к *многоатомным* молекулам



TI and R. Berger, *Phys. Rev. Lett.* 116, 063006 (2016)

Переход к *многоатомным* молекулам (не так просто)

- 1) «Растворение в континууме»: число степеней свободы (колебательных мод) возрастает как $3N-6$.
- 2) Неполный учет электронно-колебательных эффектов (Яна-Теллера, Герцберга-Теллера)
- 3) «Что такое несвязывающая МО в случае многоатомных молекул»

Переход к *многоатомным* молекулам (но есть и решения)

- 1) В *многоатомных* молекулах есть *нестрогие* правила отбора
- 2) Электронно-колебательные эффекты не обязательно велики
- 3) Действительно, в *многоатомных* молекулах существуют несвязывающие МО, которых нет в двухатомном случае. И это хорошо!

Переход к *многоатомным* молекулам

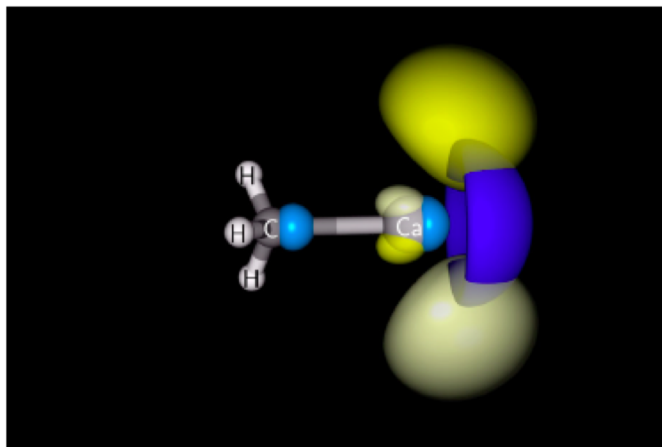


FIG. 1. Surfaces of constant value (isosurfaces) of the non-bonding one-electron wave functions (orbitals) of the valence electron for CaCH_3 . The singly occupied molecular orbital (SOMO) for the ground electronic configuration is in solid color (light-blue for positive and dark-blue for negative signs of the orbital; the iso value is $0.055 a_0^{-3/2}$), whereas the SOMO for the excited state configuration is in transparent yellow color (light-yellow for positive and dark-yellow for negative signs of the orbital; the iso value is $0.040 a_0^{-3/2}$). It is seen that the electronic center of charges are shifted outside of the bonding region and that the ground-state SOMO is mainly a mixture of s and p wave functions centered on a Ca nucleus (s - p -hybridized orbital), whereas the excited state SOMO is rather p - d hybridized.

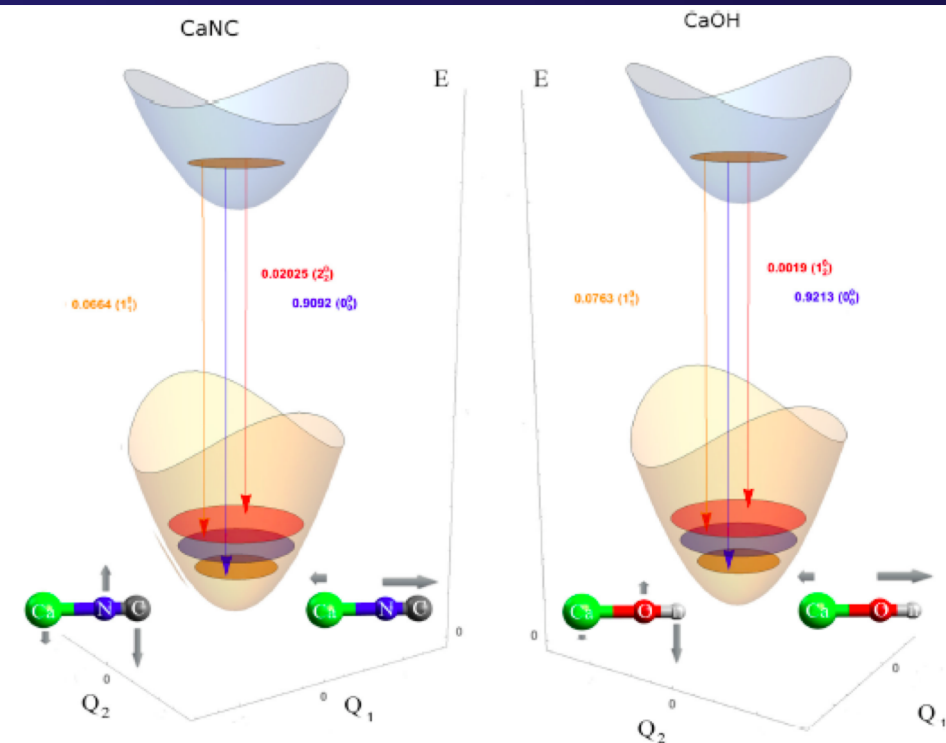


FIG. 2. Schematic graphical representation of the vibronic transitions with largest FC factors for CaNC and CaOH molecules. On coordinate axes the normal coordinates Q_1 and Q_2 are shown for both the ground and excited electronic states. Q_1 corresponds mainly to Ca-X stretching $\Delta R = R - R_e$, where $X = \text{OH, NC}$, R_e is the equilibrium distance Ca-X from Table I in Ref. [21]. Coordinate Q_2 is approximately equal to $\theta - \theta_e$, where θ is the bending angle and θ_e is its equilibrium value according to Table I in Ref. [21]. The approximate displacement vectors for Ca and the CN and OH groups are shown next to the corresponding coordinate axes. All parameters, including the energy E , are in arbitrary units (for the sake of clearer representation). On both plots the vibrational quantum numbers and overtones are shown next to the corresponding arrows, e.g., 1_1^1 denotes the vibronic transition between the ground (0) vibrational state of the excited electronic state and the vibrational state with the first mode (1) (Ca-X stretching mode) being doubly excited (2) in the ground electronic state.

Экспериментальное подтверждение

PRL 118, 173201 (2017)

Selected for a **Viewpoint** in *Physics*
PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
28 APRIL 2017



Sisyphus Laser Cooling of a Polyatomic Molecule

Ivan Kozyryev,^{*} Louis Baum, Kyle Matsuda,[†] Benjamin L. Augenbraun, Loic Anderegg,
Alexander P. Sedlack, and John M. Doyle

¹Harvard-MIT Center for Ultracold Atoms, Cambridge, Massachusetts 02138, USA

²Department of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA

(Received 20 September 2016; published 24 April 2017)

We perform magnetically assisted Sisyphus laser cooling of the triatomic free radical strontium monohydroxide (SrOH). This is achieved with principal optical cycling in the rotationally closed $P(N'' = 1)$ branch of either the $\tilde{X}^2\Sigma^+(000) \leftrightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(000)$ or the $\tilde{X}^2\Sigma^+(000) \leftrightarrow \tilde{B}^2\Sigma^+(000)$ vibronic transitions. Molecules lost into the excited vibrational states during the cooling process are repumped back through the $\tilde{B}(000)$ state for both the (100) level of the Sr-O stretching mode and the (02⁰0) level of the bending mode. The transverse temperature of a SrOH molecular beam is reduced in one dimension by 2 orders of magnitude to $\sim 750 \mu\text{K}$. This approach opens a path towards creating a variety of ultracold polyatomic molecules by means of direct laser cooling.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.118.173201

Compared to atoms, the additional rotational and vibrational degrees of freedom in molecules give rise to a wide

progress on diatomic molecules, and building upon previous theoretical work [45], we recently demonstrated photon

157901 (2002).

[18] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, and J. Ye, *New J. Phys.* **11**, 055049 (2009).

[19] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. De Miranda, A. Pe'er, B. Neyenhuis, J. Zirbel, S. Kotochigova, P. Julienne, D. Jin,

[44] E. B. Norrgaard, D. J. McCarron, M. H. Stenkecker, M. R. Tarbutt, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 063004 (2016).

[45] T. A. Isaev and R. Berger, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 063006 (2016).

[46] I. Kozyryev, L. Baum, K. Matsuda, B. Hemmerling, and J. M. Doyle, *J. Phys. B* **49**, 134002 (2016).

Viewpoint: A Diatomic Molecule is One Atom too Few

Paul Hamilton, Department of Physics and Astronomy, University of California, Los Angeles, CA 90095, USA

Eric R. Hudson, Department of Physics and Astronomy, University of California, Los Angeles, CA 90095, USA

April 24, 2017 • *Physics* 10, 43

The successful laser cooling of a triatomic molecule paves the way towards the study of ultracold polyatomic molecules.



Figure 1: Doyle and colleagues [2] have cooled SrOH molecules using Sisyphus cooling. In this type of cooling, the SrOH molecules are made to climb a potential energy hill, only to be transported back to the bottom, much like their Greek eponym who was doomed ... [Show more](#)

I. Kozyryev, L. Baum, K. Matsuda, B. L. Augenbraun, L. Anderegg, A. Sedlack, and J. M. Doyle. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 173201 (2017)

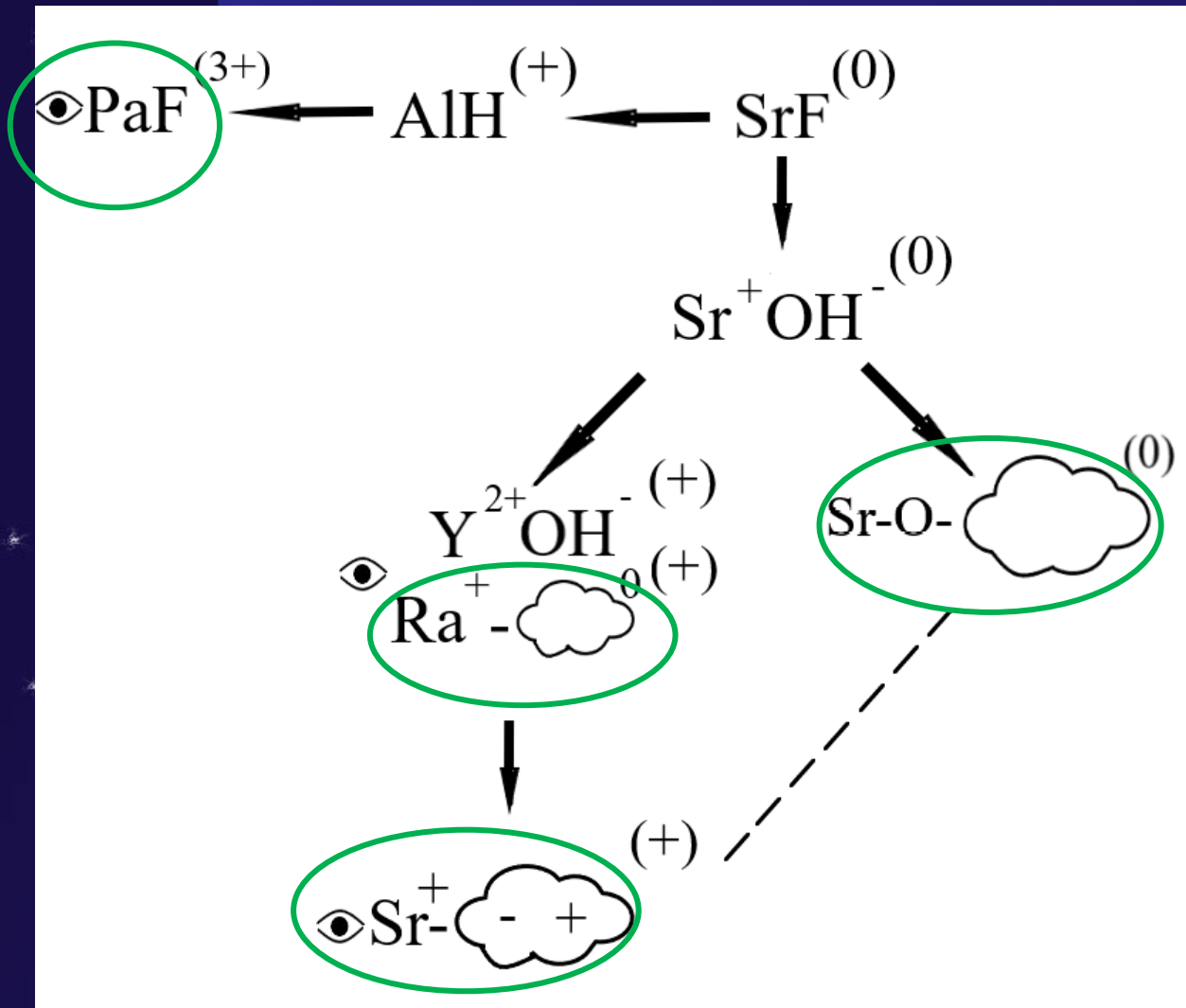
Теоретические работы других групп

- I. Kozyryev, L. Baum, K. Matsuda, J.M. Doyle, ChemPhysChem, 3641-3648, 2016
CaOCH3 и др.
- M.V. Ivanov, F.H. Bangerter, A.I. Krylov – PhysChemChemPhys, 19447-19457, 2019
relation between quantum defect and electronic structure
- M. Li, J. Kłos, A. Petrov, S. Kotochigova - Communications Physics, 2019
concept of “optical cycling centers” (OCC)
- M.V. Ivanov, F.H. Bangerter, P. Wójcik... - J. Phys. Chem. Lett., 6670–6676, 2020
CaC5H5 и др.
- J. Kłos, S. Kotochigova, Physical Review Research, 013384, 2020 two and more
OCC and increasing complexity of compounds
- M. V. Ivanov, T-C. Jagau, Guo-Zhu Zhu, E. R. Hudson and A.I. Krylov, PCCP, 22, 2020
“In search of molecular ions for optical cycling: a difficult road”
- G.-Z. Zhu, D. Mitra, B. L. Augenbraun, ... J. M. Doyle, E. R. Hudson, Nature
Chemistry, 14, 995, 2022
“Functionalizing aromatic compounds with optical cycling centers”

Экспериментальные исследования с лазерно-охлаждаемыми молекулами (2019)

- › Двухатомные молекулы
 - SrF (Yale, USA)
 - › 3D MOT
 - YO (JILA, USA)
 - › 2D MOT
 - CaF (Imperial&CUA, GB,USA)
 - › White laser slowing
 - › 3D MOT
 - BaH (Columbia, USA)
 - › Laser cooling + coherent dissociation
 - TIF (Yale, USA)
 - › Molecular beam cooling
- RaF (CERN, Switzerland)**
 - **ISOL spectroscopy; proof-of-principle**
- Многоатомные молекулы
 - SrOH (Harvard, USA)
 - 2D cooling; bichromatic optical force slowing
 - CaOH (Harvard, USA)
 - CaOCH₃
 - Proof-of-principle
 - YbOH (Caltex, USA)
 - 1D laser cooling; towards eEDM measurement
 - YbOCH₃(Caltex&Harvard, USA)

Экспериментальные исследования с лазерно-охлаждаемыми молекулами (2022)



Physics World reveals its top 10 Breakthroughs of the Year for 2022

07 Dec 2022 Hamish Johnston



Physics World is delighted to announce its top 10 Breakthroughs of the Year for 2022, which span everything from quantum and medical physics to astronomy and condensed matter. The overall *Physics World* Breakthrough of the Year will be revealed on Wednesday 14 December.

Ushering in a new era for ultracold chemistry



Cooling light: the experimental set-up used by John Doyle and colleagues. (Courtesy: John Doyle)

Прецизионные измерения матрицы Франка-Кондона

Число фотонов ФК-фактор	1000	10000	100000	1000000
0.90000	0	0	0	0
0.99000	0.0000431	0	0	0
0.99900	0.367695	0.0000451	0	0
0.99990	0.904833	0.367861	0.0000453	0
0.99999	0.99005	0.904837	0.367878	0.0000453

Прецизионные измерения факторов Франка-Кондона

Table 4. Franck-Condon factors and branching ratios

Band	$T_{v',v''}$	Calc. FCFs		Branching Ratios	
		Stretch ^a	Bend ^b	Calc. ^c	Obs.
$0_0^0 \bar{A}^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14546	0.9556	0.9995	0.9552	0.957±0.003
$3_1^0 \bar{A}^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14024	0.0425	0.9995	0.0425	0.043±0.002
$3_2^0 \bar{A}^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14182	0.0017	0.9995	0.0017	< 0.005
$1_1^0 \bar{A}^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	(10768) ^d	1.7×10^{-6}	0.9995	1.7×10^{-6}	-
$2_2^0 \bar{A}^2\Pi_{1/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	13818	0.9556	0.0005	0.0004	< 0.005
$0_0^0 \bar{A}^2\Pi_{3/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14805	0.9556	0.9995	0.9552	0.959±0.003
$3_1^0 \bar{A}^2\Pi_{3/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14287	0.0425	0.9995	0.0425	0.041±0.004
$3_2^0 \bar{A}^2\Pi_{3/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14411	0.0017	0.9995	0.0017	< 0.007
$1_1^0 \bar{A}^2\Pi_{3/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	(11027) ^d	1.7×10^{-6}	0.9995	1.7×10^{-6}	-
$2_2^0 \bar{A}^2\Pi_{3/2} - \tilde{X}^2\Sigma^+$	14017	0.9556	0.0004	0.0004	< 0.007
$0_0^0 \bar{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	16380	0.9782	0.9973	0.9756	0.977±0.002
$3_1^0 \bar{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	15853	0.0212	0.9973	0.0211	0.023±0.003
$3_2^0 \bar{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	16016	0.0005	0.9973	0.0005	< 0.005
$1_1^0 \bar{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	(12602) ^d	6.7×10^{-5}	0.9973	6.7×10^{-5}	-
$2_2^0 \bar{B}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Sigma^+$	15653	0.9782	0.0027	0.0026	< 0.005

From: *Fluorescence branching ratios and magnetic tuning of the visible spectrum of SrOH*, D-T. Nguen, T. Steimle, A. Kozyryev *et al*, J. Molec. Spectroscopy, **347**, 2018

Прецизионные измерения факторов Франка-Кондона – путь к стандарту интенсивности?

52nd Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics

Monday–Friday, May 31–June 4 2021; Virtual; Time Zone: Central Daylight Time, USA

Session F01: Poster Session I 4pm-6pm CDT

4:00 PM, Tuesday, June 1, 2021

Abstract: F01.00119 : High-Sensitivity Measurements of Franck-Condon Factors Enabled by Optical Cycling

[← Abstract →](#)

Presenter:

Benjamin Augenbraun
(Harvard University)

Authors:

Benjamin Augenbraun
(Harvard University)

Zack Lasner
(Harvard University)

Nathaniel Vilas
(Harvard University)

Timothy Steimle
(Arizona State University)

John M Doyle
(Harvard University)

Recent experiments have successfully laser cooled a variety of molecules, including diatomic, linear triatomic, and symmetric top species. Laser cooling and trapping can require repeatedly scattering more than 10,000 photons per molecule, so all potential losses above the level of 1 part in 10^5 must be identified and repumped to mitigate losses. Here, we use optical cycling to measure vibrational branching ratios of polyatomic molecules, achieving relative intensity sensitivities at the 10^{-5} level. The apparatus described can be adapted to probe any laser coolable molecule simply by tuning two laser wavelengths. Using CaOH, YbOH, and CaOCH₃ as examples, we discuss how these high-precision branching ratio measurements allow us to infer values for Renner-Teller and (pseudo)-Jahn-Teller parameters in polyatomic molecules.

Прецизионные измерения факторов Франка-Кондона – путь к стандарту интенсивности?

ISSN 0021-3640, JETP Letters, 2021, Vol. 114, No. 7, pp. 429–432. © Pleiades Publishing, Inc., 2021.

ISSN 0021-3640, JETP Letters, 2021. © Pleiades Publishing, Inc., 2021.

Russian Text © The Author(s), 2021, published in *Pis'ma v Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 2021, Vol. 114, No. 7, pp. 493–497.

CONDENSED
MATTER

On the High Sensitivity of the Population of Vibrational Levels in Laser-Coolable Molecules to the Photon Flux

T. A. Isaev*

Petersburg Nuclear Physics Institute, National Research Center Kurchatov Institute, Gatchina, 188300 Russia

*e-mail: isaev_ta@pnpi.nrcki.ru

Received August 22, 2021; revised September 6, 2021; accepted September 9, 2021

ON THE HIGH SENSITIVITY OF THE POPULATION OF VIBRATIONAL LEVELS

431

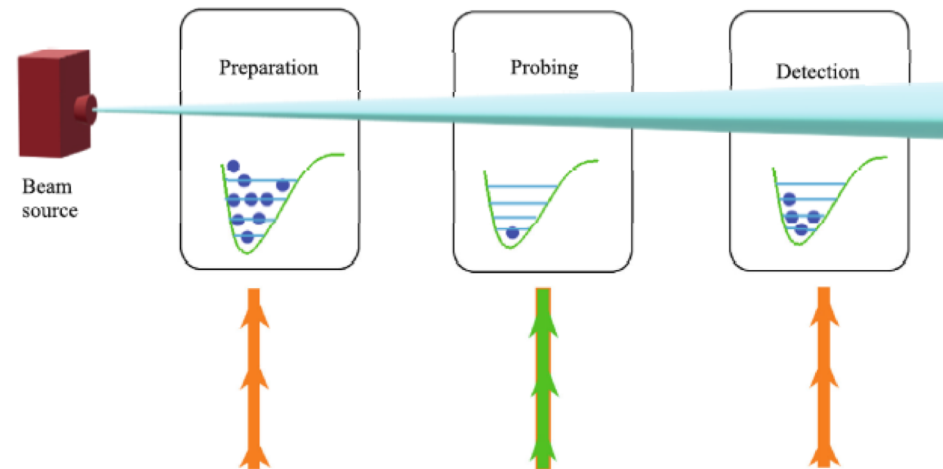


Fig. 2. (Color online) Principal experimental scheme for measuring of variation of photon flux with laser-coolable molecules/molecular ions.

Прецизионные измерения факторов Франка-Кондона – путь к стандарту интенсивности?

Связь вариации заселенности $A(N)$ с вариацией потока фотонов N

$$\frac{\delta A(N)}{A(N)} = N \ln(FC_{0,0}) \frac{\delta N}{N} = \kappa \frac{\delta N}{N},$$

and thus, even if $\frac{A(N)}{A_i} \sim 10^{-5}$ suggested we obtain

$\ln(FC_{0,0}) \sim -0.01$ so $FC_{0,0}$ shall be ~ 0.989 (with $\kappa = -11.5$). As mentioned above, such closure of optical cycling loop can be reached only in laser-coolable molecules.

Now we can estimate accuracy of photon flux measurements with the scheme proposed above. In the proposed scheme, the accuracy of the photon flux measurement is directly connected with the accuracy of population distribution determination on vibrational levels, which, as we suggest, has to be close to accuracy of determination of associated FC-factors. Typical uncertainty in FC-factor measurement in laser-coolable molecules is about 1% (see, e.g., [13] for corresponding measurements on radium monofluoride molecule), and taking uncertainty in $\delta A(N)/A(N)$ measurements $\sim 1\%$ and $\kappa \sim 10$ (see estimates above) from Eq. (4) we obtain sensitivity to photon flux variation $\delta N/N \sim 0.1\%$. For state-of-the-art



Проф. Роберт Бергер
(Химфак Университет Марбурга)



**Боченкова
Анастасия
Владимировна**
Зав. лаб., доцент



**Щербинин
Андрей
Владимирович**
Ст. науч. сотр.



**Безруков
Дмитрий
Сергеевич**
Зам. зав. кафедрой,
доцент



**Петров
Сергей
Владимирович**
Ст. науч. сотр.



**Клещина
Надежда Николаевна**
Науч. сотр.



**Хрустов
Владимир Фёдорович**
Ст. науч. сотр.



**Сызганцева
Ольга Алексеевна**
Ст. науч. сотр.



**Исаев
Тимур Анриевич**
Вед. науч. сотр.

Лаборатория КФД (Химфак МГУ)

Спасибо за внимание!

Молекулярные свойства второго порядка по вектор-потенциалу

$$\sum_{n-} \frac{\langle \Psi_0 | (c\vec{\alpha}, k\vec{A}) | \Psi_{n-} \rangle \langle \Psi_{n-} | (c\vec{\alpha}, k\vec{A}) | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_{n-}} \quad (14)$$

$$\approx \sum_{n-} \frac{c^2 k^2 |\langle \Psi_0 | (\vec{\alpha}, \vec{A}) | \Psi_{n-} \rangle|^2}{2c^2 - O(c^{-2})}, \quad (15)$$

где разница между решениями с положительной и отрицательной энергией $E_0 - E_{n-}$ заменена примерной оценкой $\sim 2c^2$. Далее можно заметить, что матричные элементы от $\vec{\alpha}$ смешивают малые и большие компоненты биспиноров бра и кет, а значит при смешивании отрицательных и положительных решений есть компонента матричного элемента не подавленная по порядку $O(c^{-1})$, тогда как для смешивания положительных решений все матричные элементы имеют порядок малости $O(c^{-1})$. Поэтому переходя в к суммированию по полному спектру в (14) имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{n-,n+} \frac{\langle \Psi_0 | (c\vec{\alpha}, k\vec{A}) | \Psi_{n-,n+} \rangle \langle \Psi_{n-,n+} | (c\vec{\alpha}, k\vec{A}) | \Psi_0 \rangle}{2c^2 - O(c^{-2})} \\ = \frac{c^2 k^2 |\langle \Psi_0 | (\vec{\alpha}, \vec{A}) (\vec{\alpha}, \vec{A}) | \Psi_0 \rangle|}{2c^2 - O(c^{-2})} \\ = \frac{c^2 k^2 |\langle \Psi_0 | A^2 | \Psi_0 \rangle|}{2c^2 - O(c^{-2})} \end{aligned} \quad (16)$$

Квазирелятивистские гамильтонианы

1) Брейта-Паули

$$\hat{h}_{\text{BP}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} + V - \frac{1}{c^2} \frac{\mathbf{p}^4}{8} + \frac{1}{c^2} \frac{\Delta V}{8} + \frac{1}{4c^2} \vec{\sigma} \cdot [\vec{\nabla} V \times \vec{p}] \quad (22)$$

2) Регулярное приближение нулевого порядка

$$\hat{z} = (c\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \frac{1}{2c^2 - V} (c\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + V = (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \omega (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + V, \quad (24)$$

где в выражении (24) введен так называемый РПП-фактор $\omega = 1/(2 - V/c^2)$.

P- и P, T- нечетные операторы в РПНП

Таблица 6: \mathcal{P} -четные РПНП-операторы.

Оператор	Наименование	Выражение
$z_a^{0,0}$	Кинетическая энергия	$\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \omega \vec{\sigma} \cdot \vec{p}$
$z_a^{1,0}$	Сверточное взаимодействие	$\{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \frac{\omega}{c} \vec{\sigma} \cdot \vec{A}_\mu(\vec{r})\}$
$z_{sd}^{h,f,0}$	Спин-спиновое ядерное взаимодействие	$\{\vec{\sigma} \cdot \vec{A}_\mu(\vec{r}), \frac{\omega}{c} \vec{\sigma} \cdot \vec{A}_\mu(\vec{r})\}$

Таблица 7: \mathcal{P} - и \mathcal{P}, \mathcal{T} -нечетные РПНП-операторы.

Оператор	Наименование	Выражение
$z_a^{0,1}$	Скалярное \mathcal{P} -нечетное взаимодействие	$\frac{G_F}{2\sqrt{2}} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \frac{\omega}{c} Q_{AP}(\vec{r}))$
$z_{hf}^{1,1}$	Скалярное \mathcal{P} -нечетное/сверточное \mathcal{P} -четное взаимодействие	$\frac{G_F}{2\sqrt{2}} (\vec{\sigma} \cdot \vec{A}_\mu(\vec{r}), \frac{\omega}{c} Q_{AP}(\vec{r}))$
$z_{sd}^{1,1}$	Ядерно-спин-зависщее \mathcal{P} -нечетное взаимодействие	$\frac{G_F}{\sqrt{2}} k_{A,A} (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \frac{\omega}{c} \vec{\sigma} \cdot \vec{I}_{AP}(\vec{r}))$
$z_{sdT}^{2,1}$	Ядерно-спин-зависщее \mathcal{P} /сверточное \mathcal{P} -четное взаимодействие	$\frac{G_F}{\sqrt{2}} k_{A,A} (\vec{\sigma} \cdot \vec{A}_\mu(\vec{r}), \frac{\omega}{c} \vec{\sigma} \cdot \vec{I}_{AP}(\vec{r}))$
$z_{s,p}^{(0,1)}$	Скалярное электрон-нуклонное \mathcal{P}, \mathcal{T} -нечетное взаимодействие	$i \frac{G_F}{\sqrt{2}} k_{s,p,A} Z_A (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}, \frac{\omega}{c} P_A(\vec{r}))$

Основные результаты работы

1. Впервые предложены подходы для идентификации двух- и многоатомных молекул перспективных для лазерного охлаждения. Предложена классификация несвязывающих молекулярных орбиталей/спиноров для таких молекул.
2. Предсказано и впоследствии экспериментально подтверждено существование квазизамкнутых циклов поглощения/излучения в молекуле монофторида радия (RaF), что указывает на возможность ее лазерного охлаждения. Рассчитаны энергии возбуждения, постоянные сверхтонкой структуры, P-нечетный параметр молекулярной сверхтонкой структуры W_a , P, T- нечетный параметр W_s скалярного электрон-ядерного взаимодействия для низколежащих электронных состояний молекулы RaF. Теоретические значения энергий возбуждения находятся в отличном согласии с полученными позже экспериментальными данными.
3. Предсказана возможность прямого лазерного охлаждения для определенных классов многоатомных молекул. Для оценки перспективности охлаждения при помощи лазеров выполнены расчеты электронной структуры для молекул CaOH, CaNC, CaCH₃, MgCH₃ и хиральной молекулы MgCHDT. Предложена трехатомная лазерно-охлаждаемая молекула моногидроксида радия (RaOH) для экспериментов по поиску P- и T- нечетных эффектов. Выполнены расчеты молекулярных P- и T- нечетных свойств для данной молекулы.
4. Выполнен расчет P- нечетных параметров молекулярной сверхтонкой структуры W_a , P, T- нечетных параметров W_s скалярного электрон-ядерного взаимодействия в рамках квазирелятивистского регулярного приближения нулевого порядка в полярных двухатомных молекулах с основным $\Sigma_{1/2}$ состоянием. Показано, что существует качественное и хорошее количественное согласие результатов расчетов для данного квазирелятивистского приближения с полнорелятивистским четырехкомпонентным расчетом с гамильтонианом Дирака-Кулона. Продемонстрирована степенная зависимость P- и T- нечетных свойств от заряда тяжелого ядра в полярных двухатомных молекулах с основным $\Sigma_{1/2}$ состоянием в расчетах в рамках квазирелятивистского регулярного приближения нулевого порядка.
5. Выполнены расчеты взаимодействия аксионоподобной легкой темной материи с хиральными молекулами. Показана перспективность хиральных молекул с тяжелыми атомами для поиска данного вида темной материи.

Результаты представлены в работах

В рецензируемых изданиях

1. T. A. Isaev, S. Hoekstra and R. Berger. "Laser-cooled RaF as a promising candidate to measure molecular parity violation", Phys. Rev. A, 82(5), 052521 (2010).
2. T. Isaev and R. Berger. "Electron correlation and nuclear charge dependence of parity-violating properties in open-shell diatomic molecules", Phys. Rev. A, 86, 062515 (2012).
3. T.A. Isaev, S. Nahrwold, Y. Xiao, R. Berger. "Parity violating effects in diatomic molecules and some group-theoretical considerations on chirality in polyatomic molecules", AIP Conference Proceedings, 1504 (1), 461-464 (2012).
4. T. Isaev and R. Berger. "Periodic trends in parity-violating hyperfine coupling constants of open-shell diatomic molecules", J. Mol. Spectrosc., 300, 26 (2014)
5. A. D. Kudashov, A. N. Petrov, L. V. Skripnikov, N. S. Mosyagin, T. A. Isaev, R. Berger and A. V. Titov. "Ab initio study of radium monofluoride (RaF) as a candidate to search for parity- and time-and-parity-violation effects", Phys. Rev. A, 90, 052513 (2014).
6. T. A. Isaev and R. Berger. "Polyatomic Candidates for Cooling of Molecules with Lasers from Simple Theoretical Concepts", Phys. Rev. Lett, 116, 063006 (2016).
7. T.A. Isaev, A.V. Zaitsevskii and E. Eliav. "Laser-coolable polyatomic molecules with heavy nuclei", J. Phys. B, 50, 225101 (2017)
8. R.E. Goetz, T.A. Isaev, B. Nikoobakht, R. Berger, C.P. Koch. "Theoretical description of circular dichroism in photoelectron angular distributions of randomly oriented chiral molecules after multi-photon photoionization", J. Chem. Phys. , 146, 024306, (2017).
9. T.A. Isaev and R. Berger. "Towards Ultracold Chiral Molecules", Chimia Int. J. Chem.,72, 375 (2018).
10. Garcia Ruiz, R. F., Berger, R., Billowes, J., Binnersley, C. L., Bissell, M. L., Breier, A. A., Brinson, A. J., Chrysalidis, K., Cocolios, T. E., Cooper, B. S., Flanagan, K. T., Giesen, T. F., de Groote, R. P., Franchoo, S., Gustafsson, F. P., Isaev, T. A., Koszorús, Á., Neyens, G., Perrett, H. A., Ricketts, C. M., Rothe, S., Schweikhard, L., Vernon, A. R., Wendt, K. D. A., Wienholtz, F., Wilkins, S. G. and Yang, X. F. "Spectroscopy of short-lived radioactive molecules", Nature, 581, 3396-400 (2020)
11. T.A. Исаев. "Прямое лазерное охлаждение молекул", УФН, 190, 313–328 (2020)
12. A.V. Kudrin, A. Zaitsevskii, T.A. Isaev, D.E. Maison, L.V. Skripnikov. "Towards the Search for Thallium Nuclear Schiff Moment in Polyatomic Molecules: Molecular Properties of Thallium Monocyanide (TICN)", Atoms, 62, 7, (2019).
13. K. Gaul, S. Marquardt, T. Isaev, R. Berger. "Systematic study of relativistic and chemical enhancements of P-odd effects in polar diatomic radicals", Phys. Rev. A 99 (3), 032509 (2019)
14. K. Gaul, M. G. Kozlov, T. A. Isaev and R. Berger "Chiral molecules as sensitive probes for direct detection of P-odd cosmic fields", Phys. Rev. Lett., 102, 032816 (2020)
15. K. Gaul, M. G. Kozlov, T. A. Isaev and R. Berger "Parity-nonconserving interactions of electrons in chiral molecules with cosmic fields", Phys. Rev. A, 125, 123004 (2020)

Препринты и доклады на конференциях

1. T. A. Isaev and R. Berger, Lasercooled radium monofluoride: A molecular all-in-one probe for new physics, arXiv:1302.5682 [physics.chem-ph], 22 Feb 2013.
2. T. A. Isaev, S. Hoekstra, L. Willmann and R. Berger, Ion neutralisation mass-spectrometry route to radium monofluoride (RaF), arXiv:1310.1511 [physics.chem-ph], 5 Oct 2013.
3. T. A. Isaev and R. Berger. "Polyatomic candidates for cooling of molecules with lasers", book of abstracts of Conference on Cold and Controlled Molecules and Ions (Monte Verita, Switzerland) (2014)

Спектроскопия соединений радиоактивных элементов

nature

Explore our content ▾ Journal information ▾

nature > articles > article

Article | [Open Access](#) | Published: 27 May 2020

Spectroscopy of short-lived radioactive molecules

R. F. Garcia Ruiz [✉](#), R. Berger [✉](#), [...] X. F. Yang

Nature **581**, 396–400(2020) | [Cite this article](#)

Author contributions. R.F.G.R. led the experimental part and R.B. led the theoretical support. R.F.G.R., R.B., C.L.B., M.L.B., K.C., B.S.C., K.T.F., R.P.G, S.F., F.P.G., A.K., H.A.P., C.M.R., S.R., A.R.V., F.W. and S.G.W. performed the experiment. R.F.G.R., R.B., A.A.B., A.J.B. and T.F.G. performed the data analysis. R.F.G.R. prepared the figures. R.B. and T.A.I performed theoretical calculations that motivated the experimental proposal and analysis of the results. R.F.G.R., R.B. prepared the initial draft of the manuscript with input from A.A.B., A.J.B., K.T.F., T.F.G., T.A.I., G.N. and S.G.W. All authors discussed the results and contributed to the manuscript at different stages.

Corresponding author. Correspondence to rgarcia@mit.edu

Competing interest. The author declare no competing interest.

Data availability. All the relevant data supporting

До 2019 года регулярные измерения молекулярных оптических спектров соединений радиоактивных элементов не проводились в связи с **отсутствием эффективной спектроскопической техники.**

В 2019 году коллаборация CRIS/ISOLDE впервые получила молекулярные спектры молекулы RaF. Это было **первое лазерно-оптическое измерение спектра радиоактивной молекулы.**

В основе эксперимента находится исследование теоретиков из НИЦ КИ – «ПИЯФ» (**снс ЛКХ ОПР Исаев Т.А.**) и Марбургского Университета (проф. Бергер Р.).

Схема эксперимента

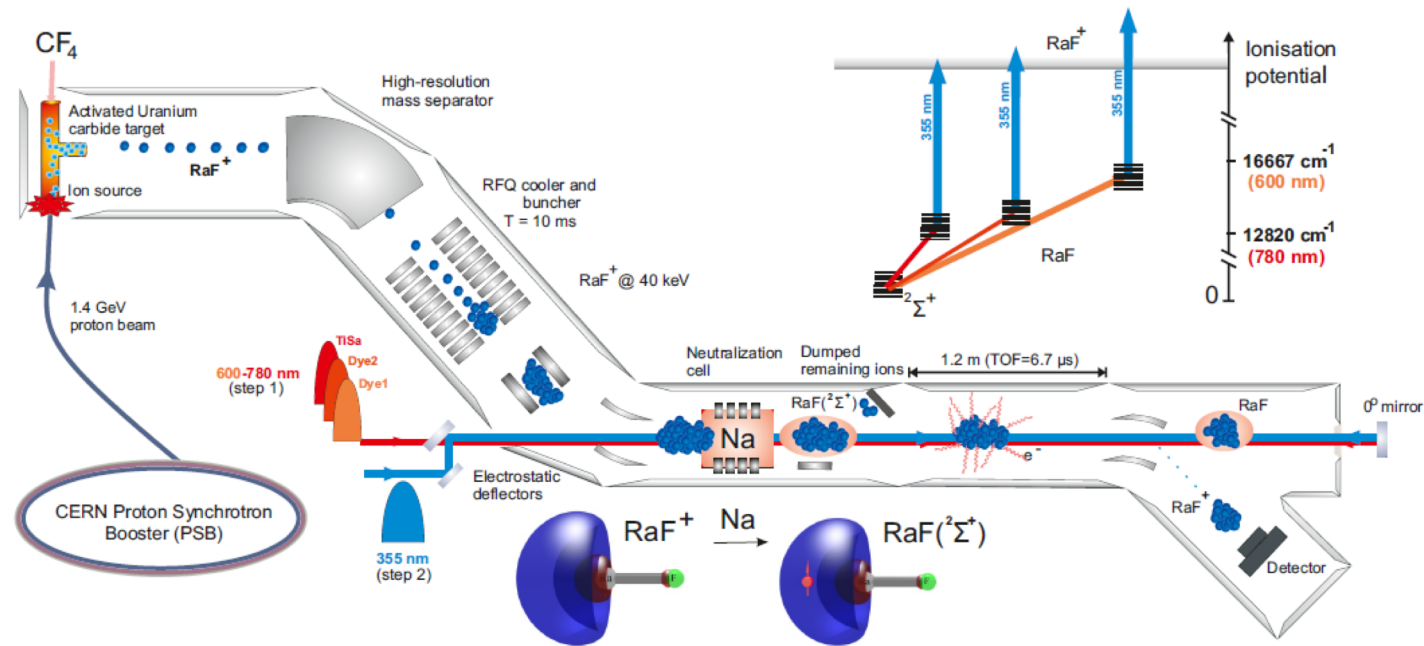
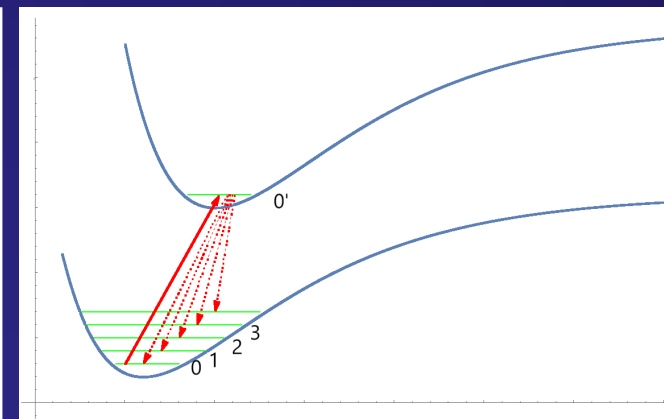
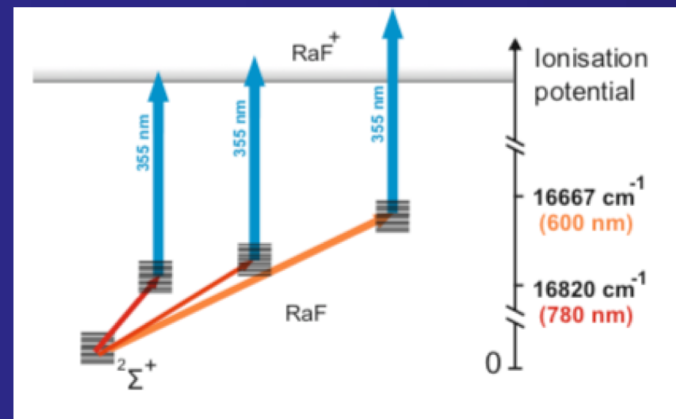


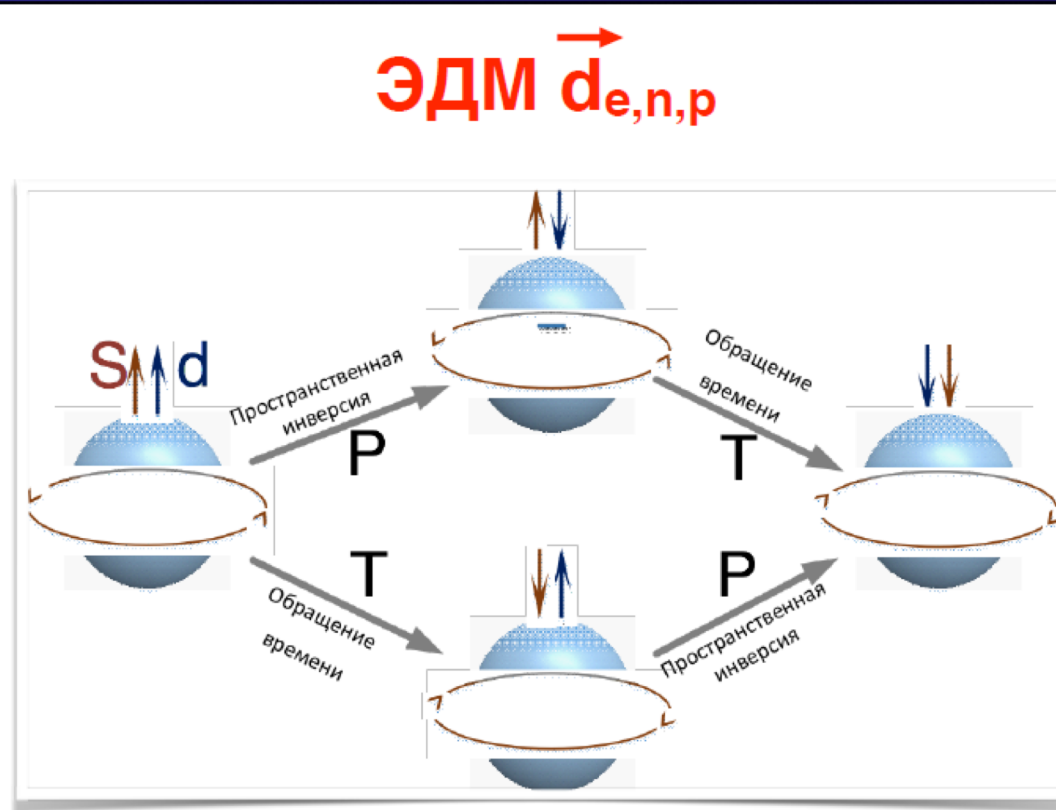
FIG. 1. Experimental scheme for the production and study of radioactive molecules. Radioactive radium isotopes were created by impinging 1.4-GeV protons from the CERN Proton Synchrotron Booster (PSB) on a uranium carbide (UC_x) target. Radium monofluoride cations (RaF^+) were produced by passing tetrafluoromethane (CF_4) gas through the activated UC_x target at 1300 °C. Molecular ions were extracted from the source, mass-selected, and injected into a helium-filled radio-frequency trap, where they were accumulated for 10 ms. Bunches of molecular ions were extracted and neutralised in-flight by charge exchange with neutral Na atoms. Neutral RaF molecules were overlapped with different laser beams in a collinear geometry. Resonantly reionised molecules were deflected onto a particle detector. The resonance ionisation scheme is shown on the top right. Molecular orbitals are shown schematically. Nuclear positions within the molecules are indicated by a gray sphere (Ra) and green sphere (F), whereas the sigma bond between the atoms is indicated by a gray cylinder (see text for more details).

CRIS/ISOL спектроскопия

	Атомы	Молекулы
Получение		
Спектр		
Потенциал ионизации		
Количество уровней	<100	>1000



Электрический дипольный момент (ЭДМ) нарушает пространственную и временную четность



Скейлинг Р- и Р, Т- нечетных свойств в РПНП

Таблица 11: Результаты расчетов параметра $|W_a|$ (in Hz) для ряда двухатомных молекул в зависимости от заряда Z тяжелого ядра. В статьях [51, 90] результаты расчетов были представлены в слегка другом формате $XX.XX \times 10^n$, чтобы явно указать на численную неопределенность в расчетах. Также приведено межъядерное расстояние R_e (в атомных единицах) использованное в ОХФ-расчетах.

	Z	R_e/a_0	$ W_a /\text{Hz}$			ФП/B3LYP	ФП/LDA
			ОХФ	крДХФ ^а	крДХФ ^б		
MgF	12	3.30	3.9		3.84	4.9	5.2
CaF	20	3.71	8.0		8.03	9.2	9.5
SrF	38	3.92	39	40.5	40.7	46	48
BaF	56	4.07	111	122.7	111.6	119	125
RaF	88	4.24	1300	1465.4	1371.4	1420	1470
LaO	57	3.46	151	164.3	149.4	157	
ZnH	30	3.01	47				
CdH	48	3.36	223				
HgH	80	3.33	3300				
CnH	112	3.10	48800				

а) данные из [100] (2012 год)

б) данные из [101] (2013 год)

Скейлинг Р- и Р, Т- нечетных свойств в РПНП

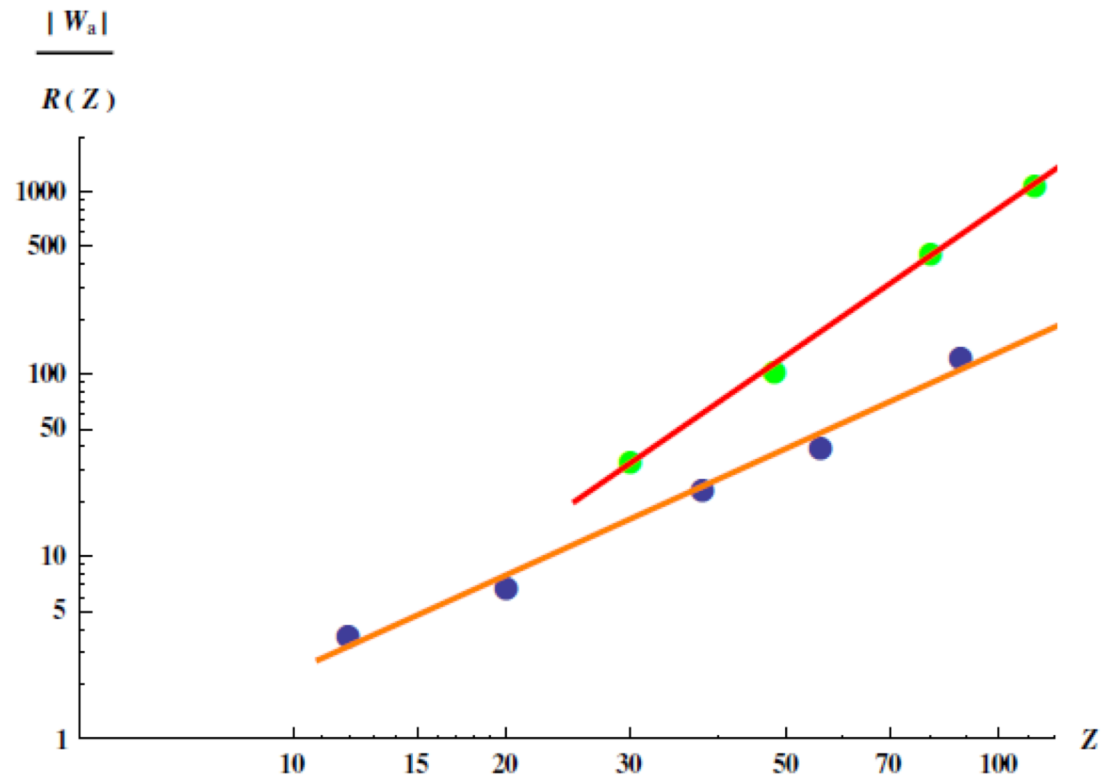


Рис. 11: Скейлинг параметра $|W_a|/R(Z)$ от Z для РПНП/ОХФ расчетов (Mg-Ra)F и (Zn-Cn)H (оранжевая (нижняя) линия, синие точки и красная (верхняя) линия, зеленые точки, соответственно) на двойной логарифмической шкале. Наклон линий соответственно 1.75 для серии (Mg-Ra)F и 2.68 для серии (Zn-Cn)H (т.е. скейлингу $R(Z)Z^k$ для W_a соответствуют $k = 1.75$ and $k = 2.68$).

Скейлинг R- и R, T- нечетных свойств в РПНП

Таблица 13: Молекулярные константы и параметр W_s для серий двухатомных молекул имеющих основное $^2\Sigma_{1/2}$ электронное состояние в рамках подхода РПНП на уровне ОХФ и ОФП/ВЗЛур. Приведены также разница Δ между расчетами ОХФ и ОФП и результаты расчетов W_s группы М. Абе.

Мол.	Z	r_e/a_0		$\Omega^b)$		$W_s(\Gamma_n)$			$\Delta(\%)$	$\sigma_{\text{ДХФ/РСК}}(\text{адГн})^c)$
		ОХФ	ОФП	ОХФ	ОФП	ОХФ	ОФП			
фториды 2 группы										
MgF	12	3.28	3.33	0.5000	0.5000	-5.9262e+01	-6.4806e+01	9.35		
CaF	20	3.74	3.68	0.5000	0.5000	-2.1858e+02	-2.0864e+02	4.55		
SrF	38	3.98	3.94	-0.5000	0.5000	-2.0096e+03	-1.9383e+03	3.55		1.4/1.9
BaF	56	4.16	4.11	0.4999	0.4999	-8.6713e+03	-7.5857e+03	12.52		6.2/8.4
RaF	88	4.30	4.26	-0.4996	-0.4995	-1.5218e+05	-1.3634e+05	10.41		114/146
E120F	120	4.37	4.35	0.5000	0.4988	-3.98133e+06	-3.446984e+06	13.42		
оксиды 3 группы										
ScO	21	3.15	3.14	0.5001	0.5000	-3.6488e+02	-2.8309e+02	22.42		
YO	39	3.37	3.39	0.5002	0.5001	-3.0419e+03	-2.5352e+03	16.66		
LaO	57	3.60	3.46	0.4998	0.4999	-1.2957e+04	-1.0112e+04	21.96		
AcO	89	3.64	3.67	0.4981	-0.4989	-2.4276e+05	-1.9443e+05	19.91		
E121O	121	3.82	3.87	0.5000	-0.5000	-7.407544e+06	-4.938680e+06	33.33		
нитриды 4 группы										
TiN	22	2.94	2.94	0.3579	0.3579	-6.8055e+02	-3.1813e+02	53.25		
ZrN	40	3.11	3.19	0.4923	0.4920	-3.9512e+03	-2.6751e+03	32.30		
HfN	72	3.30	3.26	0.5008	0.4988	-1.0917e+05	-5.8062e+04	46.82		
RfN ^{a)}	104	(3.55)	(3.48)	(-0.4106)	(-0.4764)	(2.4847e+06)	(1.6844e+05)	93.22		
нитриды f-блок										
CeN	58	3.29	3.26	0.4992	0.4980	-1.6482e+04	-1.1846e+04	28.13		
ThN	90	3.41	3.44	0.4948	0.4968	-3.5402e+05	-2.6602e+05	24.86		
фториды f-блок										
YbF	70	3.90	3.76	0.4997	0.4734	-4.1259e+04	-3.5770e+04	13.30		31.7/39.0
NoF	102	3.96	3.92	0.4981	-0.4937	-7.3985e+05	-7.4672e+05	0.93		
оксиды f-блок										
LuO	71	3.41	3.39	0.4997	0.4996	-6.5692e+04	-5.5908e+04	14.89		
LrO	103	3.51	3.53	-0.4949	-0.4893	-1.2287e+06	-9.5842e+05	22.00		
гидриды 12 группы										
ZnH	30	3.05	3.04	-0.4999	-0.4999	-2.0282e+03	-1.9429e+03	4.21		
CdH	48	3.36	3.38	0.4994	0.4995	-1.5098e+04	-1.3219e+04	12.45		
HgH	80	3.30	3.33	0.4907	0.4924	-3.8455e+05	-2.6720e+05	30.52		
CnH	112	3.04	3.13	0.3498	-0.3879	-1.2169e+07	-6.7749e+06	44.33		
оксиды 13 группы										
VO	5	2.23	2.27	-0.5000	-0.5000	8.885122391	9.3123e+00	4.81		
AlO	13	3.17	3.07	0.4997	0.5000	-5.5985e+01	-1.1679e+02	108.61		
GaO	31	3.37	3.24	0.4999	0.4999	-1.4555e+03	-2.1463e+03	47.46		
InO	49	3.79	3.67	-0.4988	-0.4990	-9.2773e+03	-1.0902e+04	17.51		
TlO	81	4.09	3.86	0.4828	0.4859	-2.5439e+05	-1.6821e+05	33.88		

^{a)} Процедура самосогласования не сошлась для RfN.

^{b)} Абсолютный знак Ω в расчетах не фиксируется.

^{c)} Данные из статьи [116], расчет методами квантово-химического ДХФ (оДХФ) и релятивистскими связанными кластерами с одно- и двух-кратными кластерными амплитудами (РСК).

Скейлинг R- и P, T- нечетных свойств в РПНП

Таблица 14: Молекулярные константы и параметр W_d для серий двух-атомных молекул имеющих основное $^2\Sigma_{1/2}$ электронное состояние в рамках подхода РПНП на уровне ОХФ и ОФП/ВЗЛУР. Приведены также разница Δ между расчетами методами ОХФ и ОФП и результаты расчетов W_d другими группами.

Мол.	Z	r_e/a_0		$\Omega^b)$		$W_d(\frac{\text{e.cm}}{\text{гц.ат.}})$				
		ОХФ	ОФП	ОХФ	ОФП	ОХФ	ОФП	$\Delta(\%)$	$\sigma_{\text{ОХФ/РСК}}(\text{кГц}^2)$	
фториды 2 группы										
MgF	12	3.28	3.33	0.5000	0.5000	-4.66e-02	-5.226e-02	12		
CaF	20	3.74	3.68	0.5000	0.5000	-1.47e-01	-1.40e-01	4		
SrF	38	3.98	3.94	-0.5000	0.5000	-1.05 e+00	-1.01e+00	3		
BaF	56	4.16	4.11	0.4999	0.4999	-3.32e+00	-2.91e+00	13		-2.30 ^{d)} /-2.93 ^{d)}
RaF	88	4.30	4.26	-0.4996	-0.4995	-2.81e+01	-2.51e+01	10		-22.5 ^{e)}
El20F	120	4.37	4.35	0.5000	0.4988	-3.49e+02	-3.02e+02	14		
оксиды 3 группы										
SeO	21	3.15	3.14	0.5001	0.5000	-2.42e-01	-1.87e-01	23		
YO	39	3.37	3.39	0.5002	0.5001	-1.58e+00	-1.32e+00	17		
LaO	57	3.60	3.46	0.4998	0.4999	-4.82e+00	-3.76e+00	22		
AcO	89	3.64	3.67	0.4981	-0.4989	-4.36e+01	-3.49e+01	20		
El21O	121	3.82	3.87	0.5000	-0.5000	-6.36e+02	-4.24e+02	33		
нитриды 4 группы										
TiN	22	2.94	2.94	0.3579	0.3579	-4.37e-01	-2.06e-01	53		
ZrN	40	3.11	3.19	0.4923	0.4920	-2.00e+00	-1.36e+00	32		
HfN	72	3.30	3.26	0.5008	0.4988	-2.93e+01	-1.59e+01	46		
RfN ^{a)}	104	(3.55)	(3.48)	(-0.4106)	(-0.4764)	(3.06e+02)	(1.79e+01)	94		
нитриды f-блок										
CeN	58	3.29	3.26	0.4992	0.4980	-5.95e+00	-4.34e+00	27		
ThN	90	3.41	3.44	0.4948	0.4968	-6.16e+01	-4.65e+01	25		
фториды f-блок										
YbF	70	3.90	3.76	0.4997	0.4734	-1.16e+01	-1.00e+01	13		-12.03 ^{f)}
NoF	102	3.96	3.92	0.4981	-0.4937	-9.69e+01	-9.77e+01	1		
оксиды f-блок										
LuO	71	3.41	3.39	0.4997	0.4996	-1.82e+01	-1.55e+01	15		
LrO	103	3.51	3.53	-0.4949	-0.4893	-1.58e+02	-1.23e+02	22		
гидриды 12 группы										
ZnH	30	3.05	3.04	-0.4999	-0.4999	-1.14e+00	-1.1e+00	4		
CdH	48	3.36	3.38	0.4994	0.4995	-6.36e+00	-5.60e+01	12		
HgH	80	3.30	3.33	0.4907	0.4924	-8.13e+01	-5.69e+01	30		
CnH	112	3.04	3.13	0.3498	-0.3879	-1.24e+03	-6.94e+02	44		
оксиды 13 группы										
VO	5	2.23	2.27	-0.5000	-0.5000	9.42e-03	1.05e-03	12		
AlO	13	3.17	3.07	0.4997	0.5000	-2.13e-02	-7.91e-02	272		
GaO	31	3.37	3.24	0.4999	0.4999	-7.73e-01	-1.17e+00	40		
InO	49	3.79	3.67	-0.4988	-0.4990	-3.76e+00	-4.46e+00	19		
TlO	81	4.09	3.86	0.4828	0.4859	-5.34e+01	-3.52e+01	34		

^{a)} Процедура самосогласования не сошлась для RfN.

^{b)} Абсолютный знак Ω в расчетах не фиксируется.

^{c)} Работа [120] - ограниченный ХФ

^{d)} Работа [121] - крамеровско-ограниченный ХФ

^{e)} Работа [50] - РСК-О

^{f)} Работа [44] - неограниченный ХФ, наиболее близкая к ОХФ техника

"Statement on T. Isaev's contribution to our joint works" from Prof. R. Berger

☆ Robert Berger

Inbox - Google Yesterday at 13:58

Statement on T. Isaev's contribution to our joint works

To: Timur Isaev,

Reply-To: Robert Berger

To whom it may concern,

The statement below prepared by Dr. Timur Isaev describes very well our collaborative work and the original contributions to it by Dr. Isaev. I should stress, moreover, that the importance of his contribution to the whole field of laser cooling of polyatomic molecules and the enormous dynamics it could develop in the very recent past can hardly be overestimated.

Yours sincerely,

Robert Berger

1) Contribution to theory of electronic structure of laser-coolable di- and polyatomic molecules

Dr. Timur Isaev initiated the research activity on laser-coolability of di- and, especially, polyatomic molecules studied in collaboration with Prof. R. Berger. R. Berger suggested to compute electronic structure enhancement factors (W_a) of nuclear spin-dependent parity violation in radium monofluoride (RaF), upon which T. Isaev formulated the idea, that transitions between non-bonding molecular orbitals shall lead to "parallel" potential energy curves (and thus to quasi-diagonal Franck-Condon matrix), which is an essential prerequisite for creation of quasi-closed optical cooling loops in molecules. Then T. Isaev pointed on the particular case of non-bonding molecular orbitals -

"Statement on T. Isaev's contribution to our joint works" from Prof. R. Berger

subsequently denoted as Class II orbitals (or molecular orbitals non-bonding due to symmetry). Later in discussions with R. Berger another class of non-bonding orbitals - dubbed Class I orbitals (or molecular orbitals non-bonding due to destructive interference) was proposed. T. Isaev performed subsequently detailed study of the electronic structure for RaF (including calculations of parity-violating properties in RaF within a quasi-relativistic framework), which confirmed this molecule as a promising candidate for laser cooling. These findings were then reported in [T. A. Isaev, S. Hoekstra and R. Berger, "Laser-cooled RaF as a promising candidate to measure molecular parity violation", *Phys. Rev. A*, 82(5), 052521 (2010), T. A. Isaev and R. Berger, "Lasercooled radium monofluoride: a molecular all-in-one probe for new physics", preprint at <http://arxiv.org/abs/1302.5682> (2013), T. A. Isaev et al. "Ion neutralisation mass-spectrometry route to radium monofluoride", preprint at <http://arxiv.org/abs/1310.1511> (2013)].

Later T. Isaev initiated the research work on a search of laser-coolable polyatomic molecules. He expressed the basic idea of chemical substitution as a way for obtaining laser-coolable polyatomic molecules. Initially he considered substitution of halogens in laser-coolable diatomic by the functional group OH (and similar). Then R. Berger proposed pseudohalogens as other suitable replacements. In this connection T. Isaev performed a detailed literature search on

Электрический дипольный момент (ЭДМ) нарушает пространственную и временную четность

