

## 激光与光电子学进展

## 激光冷却氯化锶分子的理论研究

韩玉龙<sup>1,2\*</sup>, 程冬<sup>2,3</sup>, 孙辉<sup>1</sup>, 孙金芳<sup>1</sup>, 周宝航<sup>1</sup>, 凤尔银<sup>2\*\*</sup><sup>1</sup>安徽信息工程学院通识教育与外国语学院, 安徽 芜湖 241000;<sup>2</sup>安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241000;<sup>3</sup>北京师范大学芜湖附属学校, 安徽 芜湖 241000

**摘要** 采用 Davidson 修正 (+Q) 的内收缩多参考组态相互作用方法, 计算了 SrCl 分子两个最低解离限 Sr(<sup>1</sup>S<sub>g</sub>) + Cl(<sup>2</sup>P<sub>u</sub>) 和 Sr(<sup>3</sup>P<sub>u</sub>) + Cl(<sup>2</sup>P<sub>u</sub>) 对应的 7 个  $\Lambda$ -S 态 (X<sup>2</sup> $\Sigma^+$ 、B<sup>2</sup> $\Sigma^+$ 、C<sup>2</sup> $\Delta$ 、F<sup>2</sup> $\Sigma^+$ 、A<sup>2</sup> $\Pi$ 、D<sup>2</sup> $\Pi$  和 E<sup>2</sup> $\Pi$ ) 的势能曲线。基于计算的势能曲线, 求解一维 Schrödinger 方程, 得到了基态和几个较低激发态的光谱常数, 这些结果与已报道的实验和理论结果符合得较好。基于振动波函数和 A<sup>2</sup> $\Pi$ -X<sup>2</sup> $\Sigma^+$  跃迁偶极矩, 理论得到了 SrCl 分子的 Franck-Condon 因子以及辐射寿命。结果表明, A<sup>2</sup> $\Pi$ -X<sup>2</sup> $\Sigma^+$  跃迁具有较高的对角化 Franck-Condon 因子 ( $f_{00}=0.96959$ ) 和较短的辐射寿命 ( $\tau=31.05$  ns), 符合激光冷却分子的基本条件。给出了利用 3 束激光冷却 SrCl 分子的光循环方案, 其中主泵浦光波长为 668.2 nm, 辅泵浦光波长为 682.0 nm 和 681.5 nm。

**关键词** 原子与分子物理学; 激光冷却; SrCl 分子; Franck-Condon 因子; 辐射寿命

中图分类号 O561.5

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0702001

## Theoretical Study on Laser Cooling of Strontium Chloride Molecules

Han Yulong<sup>1,2\*</sup>, Cheng Dong<sup>2,3</sup>, Sun Hui<sup>1</sup>, Sun Jinfang<sup>1</sup>, Zhou Baohang<sup>1</sup>, Feng Eryin<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>General Education & Foreign Language College, Anhui Institute of Information Technology, Wuhu, Anhui 241000, China;

<sup>2</sup>College of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China;

<sup>3</sup>Wuhu School Affiliated to Beijing Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China

**Abstract** The potential energy curves for seven  $\Lambda$ -S electronic states (X<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , B<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , C<sup>2</sup> $\Delta$ , F<sup>2</sup> $\Sigma^+$ , A<sup>2</sup> $\Pi$ , D<sup>2</sup> $\Pi$ , and E<sup>2</sup> $\Pi$ ) of strontium chloride (SrCl) molecule are investigated using the multireference configuration interaction method (MRCI). Davidson correction (+Q), core-valence correction, and spin-orbit coupling effect are considered in the calculation. Based on the obtained potential energy curves of  $\Lambda$ -S states, the vibration energy levels, wave functions, and spectroscopic parameters are determined by solving the Schrödinger equation using the discrete position presentation method. The calculated values agree substantially with experimental and theoretical values. Additionally, the transition dipole moments, Franck-Condon factors, and radiative lifetime of the SrCl molecule are explored. Due to the significant diagonal distribution of the Franck-Condon factors ( $f_{00}=0.96959$ ) and short radiative lifetimes ( $\tau=31.05$  ns) of the A<sup>2</sup> $\Pi$  ( $v'=0$ )  $\rightarrow$  X<sup>2</sup> $\Sigma^+$  ( $v''=0$ ) transition, the SrCl molecules are suitable for rapid laser cooling. Therefore, this study presents a three-laser scheme for laser cooling of SrCl molecules. The calculated pump and repump wavelengths of the laser-driven cycling are 668.2 nm ( $\lambda_{00}$ ), 682.0 nm ( $\lambda_{01}$ ), and 681.5 nm ( $\lambda_{12}$ ).

**Key words** atomic and molecular physics; laser cooling; SrCl molecule; Franck-Condon factor; radiative lifetime

收稿日期: 2021-03-05; 修回日期: 2021-06-05; 录用日期: 2021-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(11374014)、安徽高校自然科学基金项目(KJ2019A1298)

通信作者: \*abchyl@aht.edu.cn; \*\*fengbf@mail.ahnu.edu.cn

## 1 引言

冷分子和超冷分子的实验制备和理论研究是当前原子、分子和光物理等领域的研究热点之一,在精密光谱学、精确物理常数测量、量子信息处理、超冷碰撞和冷化学等<sup>[1-7]</sup>领域有广泛的应用。过去几十年中,激光冷却原子获得了极大的成功<sup>[8-10]</sup>,但由于分子内部存在振动和转动自由度,分子能级结构比原子能级结构更加丰富、更为复杂,实验上实现激光冷却分子的难度要远大于冷却原子。2010年,耶鲁大学的 DeMille 团队首次在实验上实现激光多普勒冷却双原子分子,证实了激光冷却分子的可行性<sup>[11]</sup>。他们在实验中选择 SrF 分子的  $A^2\Pi(\nu')-X^2\Sigma^+(\nu'')$  构成近闭合循环系统,采用多普勒系统可将分子冷却至 5 mK, Sisyphus 技术则进一步冷却分子到 300  $\mu$ K。2013年, Hummon 等<sup>[12]</sup>选择 YO 分子在实验上实现了分子束一维、二维的横向激光冷却以及 MOT 囚禁。2014年, Blackett 实验室的 Zhelyazkova 等<sup>[13]</sup>在实验上利用反向传播的激光共振实现了 CaF 分子的纵向减速和冷却。实验上的成功,促进了相关理论研究的开展。哪些是合适的激光冷却候选分子,这是研究者感兴趣的问题。候选激光冷却双原子分子的主要特征之一就是具有高度对角化的 Franck-Condon 因子,使电子的基态和激发态的振转能级间形成一个近闭合的循环系统。此外,较短的能级寿命可获得较强的自发辐射力与较高的冷却和囚禁效率。基于这些特征,相关的理论计算和实验工作表明,碱土金属一氟化物,例如 MgF<sup>[14]</sup>、CaF<sup>[13]</sup>和 SrF<sup>[11]</sup>等均具有较高对角化的 Franck-Condon 因子,同时还具有较简单的超精细能级结构,可利用分子电子态  $|A^2\Pi_{1/2}, \nu'=0, J'=1/2\rangle$  和  $|X^2\Sigma^+_{1/2}, \nu''=0, N=1\rangle$  之间的跃迁构建一个准闭合循环系统,其中  $\nu$  和  $N$  分别为振动和转动量子数。

碱土金属一卤化物在天体物理学、催化和高温化学等方面一直备受关注,其特殊的电子组态和光谱性质引起许多实验和理论学家的注意。SrF<sup>[15]</sup>、SrCl<sup>[16]</sup>、SrBr<sup>[17]</sup>、SrI<sup>[18]</sup> 等的  $B^2\Pi-X^2\Sigma^+$  跃迁的高分辨实验光谱已有报道。1988年, Schröder 等<sup>[19]</sup>在实验上通过多普勒自由极化光谱技术分析了  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  跃迁的转动结构和微扰,获得了  $A^2\Pi$  和  $X^2\Sigma^+$  电子态的光谱常数。本文从理论计算的角度,探讨激光冷却氯化锶(SrCl)分子的可行性,计算了 SrCl 分子几

个低电子态的相互作用势和相应的光谱常数,以及  $A^2\Pi$  和  $X^2\Sigma^+$  电子态之间的辐射跃迁特性,提出一种在 SrCl 分子电子基态和第一激发态之间构建准闭合循环,实现激光冷却 SrCl 分子的实验方案。

## 2 基本原理

### 2.1 *ab initio* 计算

利用 MOLPRO 2012.1 量化计算软件包<sup>[20]</sup>中的高精度 MRCI<sup>[21]</sup>方法,对于 Cl 原子选择非收缩高斯型全电子加弥散相关一致  $4\zeta$  [aug-cc-pCVQZ] 基组<sup>[22]</sup>, Sr 原子选择相对论性有效核芯势 ECP28 MDF 基组<sup>[23]</sup>, 计算 SrCl 分子的基电子态和几个低激发态的势能曲线。在计算过程中,首先利用单组态 Hartree-Fock 方法计算 SrCl 分子的基态波函数,并将其作为初始波函数;然后,利用完全活性空间自洽场(CASSCF)方法对轨道进行优化,得到态平均多组态波函数;最后,以优化的波函数作为参考,利用多参考组态相互作用(MRCI)方法进行计算,同时采用 Davidson 方法<sup>[24-25]</sup>修正由大小不一致产生的误差。由于 MOLPRO 程序的自身限制,实际计算中用  $C_{2v}$  群的对称性替代 SrCl 分子的  $C_{\infty v}$  群,  $C_{2v}$  群的 4 个不可约表示分别为  $A_1$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  和  $A_2$ ,  $C_{\infty v}$  群的不可约表示与  $C_{2v}$  群的对应关系为  $\Sigma^+ = A_1$ 、 $\Pi = B_1 + B_2$ 、 $\Delta = A_1 + A_2$ 、 $\Sigma^- = A_2$ 。采用 ECP28MDF 基组, Sr 原子可视为 10 个电子的系统,电子组态为  $4s^2 4p^6 5s^2$ , Sr( $4s^2 4p^6$ ) 和 Cl( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ) 共有 20 个电子被选择进入闭轨道,而 Cl( $1s^2 2s^2 2p^6$ ) 电子则被放入冻结核轨道,因此在 CASSCF 和 MRCI+Q 计算中, SrCl 分子的 7 个活性电子占据 13 个活性轨道空间,包括 6 个  $a_1$  轨道、3 个  $b_1$  轨道、3 个  $b_2$  轨道和 1 个  $a_2$  轨道。

为获得电子态的势能曲线,计算的分子核间距离范围为 1.6~10.6  $\text{\AA}$  (1  $\text{\AA}$  = 0.1 nm), 长程区域计算间隔为 0.5  $\text{\AA}$ , 在平衡核间距附近对步长进行加密处理,同时考虑自旋-轨道耦合效应对基态和激发态的影响。基于插值修正后的势能曲线,利用分立位置表象方法<sup>[26]</sup>数值求解 Schrödinger 方程,可以获得电子态的振动能级和转动常数,通过数值拟合可得到相应电子态的光谱常数。根据 MRCI 计算得到的跃迁电偶极矩,可进一步计算 SrCl 分子  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  跃迁的 Franck-Condon 因子、辐射寿命( $\tau$ )以及驱动能级跃迁所需的激光波长。

### 2.2 辐射寿命

激发电子态振动能级  $\nu'$  的辐射寿命  $\tau_{\nu'}$  计算公

式<sup>[27]</sup>可表示为

$$\tau_{v'v''} = \left( \sum_{v''} A_{v'v''} \right)^{-1}, \quad (1)$$

式中:  $A_{v'v''}$  为爱因斯坦系数。在 Franck-Condon 因子近似有效且不考虑空间简并的情况,  $A_{v'v''}$  可表示为

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4}{3h} \nu_{v'v''}^3 \cdot (\overline{M}_{v'v''})^2 \cdot \sum_{v''} q_{v'v''}, \quad (2)$$

式中:  $v'$  和  $v''$  分别为振动能级的上态和下态;  $\nu_{v'v''}$ 、 $\overline{M}_{v'v''}$  和  $q_{v'v''}$  依次表示跃迁频率、原子单位下的跃迁偶极矩和 Franck-Condon 因子。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 $\Lambda$ -S 态的势能曲线和光谱数据

利用 MRCI+Q 方法计算了 SrCl 分子低激发电子态的两个解离限, 分别是  $\text{Sr}(5s^2, ^1S_g) + \text{Cl}(3p^5, ^2P_u)$  和  $\text{Sr}(5s^1 5p^1, ^3P_u) + \text{Cl}(3p^5, ^2P_u)$ , 这两个解离极限的能量差是基态  $\text{Sr}(^1S_g)$  和激发态  $\text{Sr}(^3P_u)$  之间的能量差, 计算结果为  $13593 \text{ cm}^{-1}$ , 略小于  $14573 \text{ cm}^{-1}$  的实验值<sup>[28]</sup>。根据分子电子态构造的分离原子模型, 第一个解离限与  $C_{\infty v}$  群的  $\Sigma^+$  和  $\Pi$  电子态有关, 对应于  $C_{2v}$  群下的 ( $A_1, B_1, B_2$ ) 元素; 第二个解离限与  $C_{\infty v}$  群相关的电子态分别是  $\Sigma^+(2), \Sigma^-(2), \Pi(2)$  和  $\Delta(1)$ , 对应于  $C_{2v}$  群下的 ( $3A_1, 2B_1, 2B_2, 2A_2$ ) 元素, 因此在进行 CASSCF 计算时选择 12 个电子态 ( $4A_1, 3B_1, 3B_2, 2A_2$ ) 作平均, 在  $C_{2v}$  点群下研究了  $X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+, C^2\Delta, F^2\Sigma^+, A^2\Pi, D^2\Pi$  和  $E^2\Pi$  这 7 个  $\Lambda$ -S 态的光谱性质, 图 1 给出对应的势能曲线。可以看到, 具有相同对称性的电子态  $X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+, C^2\Delta, F^2\Sigma^+$  与  $A^2\Pi, D^2\Pi, E^2\Pi$  没有相交, 称之为避免交叉, 而具有不同对称的电子态  $F^2\Sigma^+$  和  $E^2\Pi$  可以相交, 这与双原子分子势能曲线的相交规则一致。

从图 1 可以看到, 在  $4.3 \text{ \AA}$  附近存在不同电子

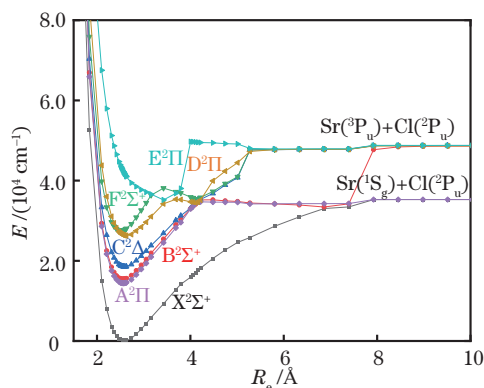


图 1 SrCl 分子  $\Lambda$ -S 态的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curves of SrCl in  $\Lambda$ -S states

态的强耦合, 难以用一个解析函数形式表达全程势能曲线。为此, 对 *ab initio* 势能值作三次样条内插, 给出其他点上的势能值。经检验, 这一方法在势阱附近的误差约为  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ 。根据势能曲线, 由分立位置表象方法数值求解可获得各电子态的振动能级, 通过拟合得到 5 个束缚态的光谱参数, 如表 1 所示, 并给出实验结果和相关的理论结果以便于比较。基态  $X^2\Sigma^+$  在平衡位置的主要电子态为  $7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^1$ , 由电子从  $\text{Sr}(5s)$  轨道跃迁到  $\text{Cl}(3p_z)$  轨道形成, 相应的权重为 94%, 具有离子键特性。理论计算得到的平衡核间距  $R_e = 2.5816 \text{ \AA}$ , 与实验结果  $2.57 \text{ \AA}$  基本一致<sup>[16]</sup>, 光谱常数  $\omega_e$  和  $\omega_e \chi_e$  的结果分别是  $300.6 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验结果的相对偏差分别为 0.6% 和 3.1%。第一激发态  $A^2\Pi$  和基态  $X^2\Sigma^+$  同属于解离限  $\text{Sr}(^1S_g) + \text{Cl}(^2P_u)$ , 计算得到  $A^2\Pi$  态的平衡核间距  $R_e = 2.5589 \text{ \AA}$ , 主要电子态为  $7\sigma^2 3\pi^4 4\pi^1$  (87%), 表明一个电子从  $X^2\Sigma^+$  激发跃迁到  $A^2\Pi$ , 即  $8\sigma \rightarrow 4\pi$ 。计算得到  $A^2\Pi$  态光谱常数分别为  $\omega_e = 308.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $\omega_e \chi_e = 0.9 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[19]</sup> 十分相近。 $A^2\Pi$  态的绝热激发能  $T_e = 14410.4 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值相差  $556.3 \text{ cm}^{-1}$ , 这可能是由 *ab initio* 方法对激发电子态能量计算的局限性所导致的。第二激发态  $B^2\Sigma^+$  在平衡位置附近的主要电子态为  $7\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1$  (权重为 91%), 由电子从  $\text{Sr}$  原子  $5s$  轨道跃迁到  $5p_z$  轨道形成, 计算得到的光谱常数也与实验结果接近<sup>[16]</sup>。计算得到  $C^2\Delta$  态在平衡位置附近的主要电子组态为  $7\sigma^2 3\pi^4 10\sigma^1$  (98%), 相应的光谱常数分别是  $T_e = 18532.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $R_e = 2.5916 \text{ \AA}$ 、 $\omega_e = 287.4 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_e \chi_e = 0.9 \text{ cm}^{-1}$ 。根据文献调研, 目前实验上还未有  $C^2\Delta$  态的光谱数据报道, 但本文的计算结果与 Adem 等<sup>[29]</sup> 的理论结果符合得较好。5 个束缚态中, 能量最高的是  $D^2\Pi$ , 由  $8\sigma \rightarrow 5\pi$  电子跃迁形成, 平衡位置附近的主要电子组态为  $7\sigma^2 3\pi^4 5\pi^1$  (86%), 从图 1 可以看出其势阱相对较浅, 计算得到的光谱常数分别是  $\omega_e = 278.8 \text{ cm}^{-1}$  和  $\omega_e \chi_e = 0.9 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值<sup>[30]</sup> 十分接近, 差值分别是  $4.6 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ 。综合上述分析, 本文给出的 SrCl 分子 5 个束缚态光谱常数与实验值和已有的理论值均符合得较好。

#### 3.2 跃迁特性

利用高精度 MRCI 方法计算了  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 、 $D^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 、 $A^2\Pi-B^2\Sigma^+$  和  $D^2\Pi-B^2\Sigma^+$  的跃迁偶极矩 (TDM), 其随核间距  $R_e$  的变化曲线如图 2 所示, 其中  $1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 。在平衡位置附近,  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$

表 1 SrCl 分子的 5 个束缚态光谱常数

Table 1 Spectroscopic parameters of five bound states of SrCl

$\Lambda$ -S state	Data type	$T_e / \text{cm}^{-1}$	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$	Main electron configuration near equilibrium position (Weight / %)
$X^2\Sigma^+$	Proposed	0.0	2.5816 <sup>a</sup>	300.6 <sup>a</sup>	0.9 <sup>a</sup>	$7\sigma^2 3\pi^4 8\sigma^1 (94\%)$
	Exp.	0.0	2.57 <sup>b</sup>	302.448 <sup>b</sup>	0.950 <sup>b</sup>	—
	Cal.	0.0	2.55 <sup>f</sup>	313 <sup>f</sup>	0.93 <sup>f</sup>	—
$A^2\Pi$	Proposed	14410.4 <sup>a</sup>	2.5589 <sup>a</sup>	308.9 <sup>a</sup>	0.9 <sup>a</sup>	$7\sigma^2 3\pi^4 4\pi^1 (87\%)$
	Exp.	14966.727 <sup>c</sup>	2.55 <sup>d</sup>	309.625 <sup>c</sup>	0.996 <sup>c</sup>	—
	Cal.	14730 <sup>f</sup>	2.52 <sup>f</sup>	323 <sup>f</sup>	0.95 <sup>f</sup>	—
$B^2\Sigma^+$	Proposed	15424.1 <sup>a</sup>	2.5630 <sup>a</sup>	303.7 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>	$7\sigma^2 3\pi^4 9\sigma^1 (91\%)$
	Exp.	15722.827 <sup>b</sup>	2.55 <sup>d</sup>	307.056 <sup>b</sup>	1.0156 <sup>b</sup>	—
	Cal.	15714 <sup>f</sup>	2.53 <sup>f</sup>	319 <sup>f</sup>	0.99 <sup>f</sup>	—
$C^2\Delta$	Proposed	18532.1 <sup>a</sup>	2.5916 <sup>a</sup>	287.4 <sup>a</sup>	0.9 <sup>a</sup>	$7\sigma^2 3\pi^4 10\sigma^1 (98\%)$
	Exp.	—	—	—	—	—
	Cal.	18197 <sup>f</sup>	2.56 <sup>f</sup>	314 <sup>f</sup>	0.92 <sup>f</sup>	—
$D^2\Pi$	Proposed	26255.7 <sup>a</sup>	2.6185 <sup>a</sup>	278.8 <sup>a</sup>	0.9 <sup>a</sup>	$7\sigma^2 3\pi^4 5\pi^1 (86\%)$
	Exp.	25399.8 <sup>e</sup>	—	283.4 <sup>e</sup>	0.92 <sup>e</sup>	—
	Cal.	26688 <sup>f</sup>	2.59 <sup>f</sup>	278 <sup>f</sup>	0.83 <sup>f</sup>	—

Notes: <sup>a</sup> stands for theoretical values using proposed method (MRCI+Q); <sup>b</sup> stands for results from Ref. [16]; <sup>c</sup> stands for results from Ref. [19]; <sup>d</sup> stands for deduced values from Refs. [19] and [16]; <sup>e</sup> stands for results from Ref. [30]; <sup>f</sup> stands for results from Ref. [29].

态 TDM 曲线明显高于其他 3 条 TDM 曲线,说明在解离之前跃迁一直存在,随着核间距增加,TDM 曲线呈逐渐降低趋势。

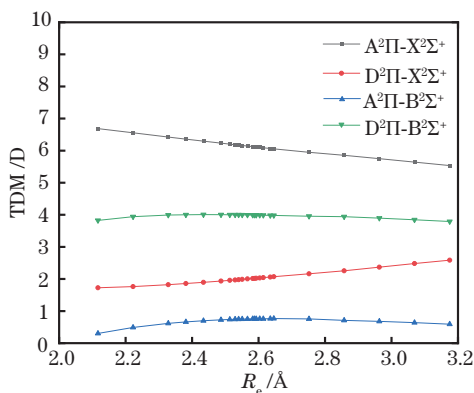


图 2  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 、 $D^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 、 $A^2\Pi-B^2\Sigma^+$ 和  $D^2\Pi-B^2\Sigma^+$  跃迁的跃迁偶极矩曲线

Fig. 2 Transition dipole moment curves of  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ ,  $D^2\Pi-X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi-B^2\Sigma^+$ , and  $D^2\Pi-B^2\Sigma^+$

由 TDM 和势能曲线可得到  $A^2\Pi(\nu')-X^2\Sigma^+(\nu'')$  束缚态跃迁的 Franck-Condon 因子,如表 2 所示,为了简化, $\nu'$ 和  $\nu''$ 仅取到 4。一般情况下,人们更为关注对角线上的因子,Franck-Condon 因子越大(接近 1),表明两个态振动能级之间的跃迁概率越高。为了更加直观地呈现出 Franck-Condon 因子的对角化

表 2 SrCl 分子  $A^2\Pi(\nu')-X^2\Sigma^+(\nu'')$  跃迁的 Franck-Condon 因子计算值

Table 2 Calculated Franck-Condon factors for  $A^2\Pi(\nu')-X^2\Sigma^+(\nu'')$  transition of SrCl molecules

State	$X^2\Sigma^+(\nu''=0)$	$X^2\Sigma^+(\nu''=1)$	$X^2\Sigma^+(\nu''=2)$	$X^2\Sigma^+(\nu''=3)$	$X^2\Sigma^+(\nu''=4)$
$A^2\Pi(\nu'=0)$	0.96959	0.02946	0.00090	0.00005	0.00000
$A^2\Pi(\nu'=1)$	0.03020	0.90611	0.06184	0.00176	0.00009
$A^2\Pi(\nu'=2)$	0.00019	0.06295	0.83887	0.09396	0.00387
$A^2\Pi(\nu'=3)$	0.00001	0.00143	0.09544	0.77435	0.12244
$A^2\Pi(\nu'=4)$	0.00001	0.00005	0.00285	0.12446	0.71330

程度,图 3 给出了三维立体直方图。明显看到,垂直跃迁上的因子较大, $A^2\Pi(\nu'=0)-X^2\Sigma^+(\nu''=0)$ 跃迁的 Franck-Condon 因子  $f_{00}=0.96959$ ,随着两个不同电子态的振动量子数差值增大,跃迁因子急剧变小,说明跃迁过程主要产生在垂直跃迁上,因子的对角化程度非常明显,这也是构建冷却方案的先决条件。

另外,基于 SrCl 分子  $A^2\Pi$ 和  $X^2\Sigma^+$ 态的实验光谱数据<sup>[19]</sup>,利用 RKR 反演法<sup>[31-33]</sup>也可以得到两个电子态的势能曲线,并进一步计算 Franck-Condon 因子。图 4 所示为利用 RKR 反演方法得到的 Franck-Condon 因子和前述 *ab initio* 计算结果的比较。为了简明对比,图 4 只列出对角因子的值。在低振动态下,两种计算方法的 Franck-Condon 因子结果符合得

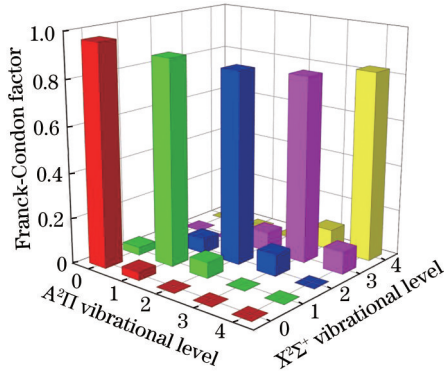


图 3 A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ )跃迁的 Franck-Condon 因子  
Fig. 3 Franck-Condon factors of A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ )

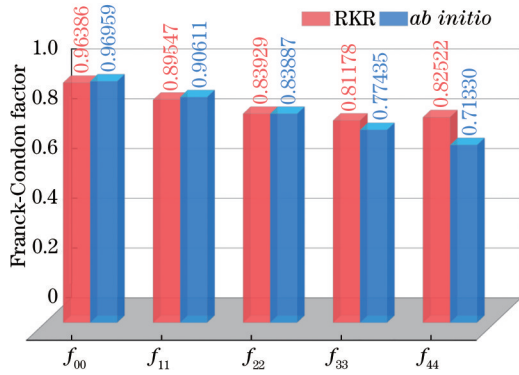


图 4 利用 RKR 和 *ab initio* 两种方法得到的 Franck-Condon 因子对比  
Fig. 4 Comparison of Franck-Condon factors calculated by two methods of RKR and *ab initio*

较好,说明 *ab initio* 计算结果和实验结果吻合;在较高振动态下,利用 RKR 反演法获得的 Franck-Condon 因子出现了  $f_{44}$  略大于  $f_{33}$  的情况,这是因为 RKR 反演法的计算精度更依赖于实验提供的光谱常数,而实验中通常难以准确测定较高振动态的光谱常数。

此外,候选的激光冷却分子,除了需要具有较高的 Franck-Condon 因子之外,还需要较高的自发辐射

射力求获得较快的激光冷却循环速率( $10^5 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ ),因此,较短的辐射寿命  $\tau$  至关重要。利用计算的电子态之间的 TDM 和 Franck-Condon 因子,得到 A<sup>2</sup>Π( $\nu'=0$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''=0$ ) 跃迁的爱因斯坦系数  $A_{\nu'\nu''} = 3.14 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,即 A<sup>2</sup>Π( $\nu'=0$ ) 态的辐射寿命  $\tau = 31.85 \text{ ns}$ ,这与 Dagdigian 等<sup>[27]</sup>的实验结果 31.3 ns 十分接近,表明有望产生足够大的自发辐射力来实现分子的快速激光冷却。

### 3.3 SrCl 分子激光冷却方案

上述的计算结果表明, SrCl 分子 A<sup>2</sup>Π( $\nu'=0$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''=0$ ) 跃迁具有高度对角化的 Franck-Condon 因子以及较短的辐射寿命,符合激光冷却分子的基本准则。由于偶极跃迁没有受到振动量子数选择定则的限制,电子可能会从 A<sup>2</sup>Π( $\nu'=0$ ) 跃迁到 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ ) 的其他振动能级上,从而降低分子的冷却效率。可以用振动分支比<sup>[34]</sup>  $R_{\nu'\nu''}$  讨论冷却循环中光子亏损的相对比例:

$$R_{\nu'\nu''} = A_{\nu'\nu''} / \sum_{\nu''} A_{\nu'\nu''} \quad (3)$$

表 3 列出了 A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ ) 跃迁的爱因斯坦系数  $A_{\nu'\nu''}$ 、辐射寿命  $\tau_{\nu'\nu''}$  和振动分支比  $R_{\nu'\nu''}$  的计算结果。对比表 2 和表 3 的结果,发现对角项的振动分支比  $R_{00}$  (0.974) 稍大于 Franck-Condon 因子  $f_{00}$  (0.970),表明综合 TDM 和能级的变化, A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ ) 的跃迁概率是降低的。针对非对角项,振动分支比  $R_{01}$  ( $2.61 \times 10^{-2}$ ) 和  $R_{10}$  ( $3.43 \times 10^{-2}$ ) 分别与 Franck-Condon 因子  $f_{01}$  ( $2.95 \times 10^{-2}$ ) 和  $f_{10}$  ( $3.02 \times 10^{-2}$ ) 略有差别。尽管如此, A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ ) 跃迁振动分支比和 Franck-Condon 因子均呈现出明显的对角化分布。从表 3 还发现,振动分支比  $R_{00} + R_{01} \approx 1$ ,当 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态的振动量子数  $\nu'' \geq 2$  时,振动分支比小于  $1.27 \times 10^{-4}$ ,表明电子从 A<sup>2</sup>Π 态到 X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> 态的跃迁,除了 A<sup>2</sup>Π( $\nu'=0$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''=0$ ) 主循环之外,其余部分主要是 A<sup>2</sup>Π

表 3 A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ ) 跃迁的爱因斯坦系数、辐射寿命和振动分支比

Table 3 Einstein coefficients, spontaneous radiative lifetimes, and vibrational branching ratios of A<sup>2</sup>Π( $\nu'$ )-X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $\nu''$ )

State	Parameter	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ( $\nu''=0$ )	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ( $\nu''=1$ )	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ( $\nu''=2$ )	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> ( $\nu''=3$ )
A <sup>2</sup> Π( $\nu'=0$ )	$A_{\nu'\nu''} / \text{s}^{-1}$	$3.14 \times 10^7$	$8.42 \times 10^5$	$4.07 \times 10^3$	$1.72 \times 10^2$
	$\tau_{\nu'\nu''} / \text{ns}$	$3.18 \times 10$	$1.19 \times 10^3$	$2.46 \times 10^5$	$5.81 \times 10^6$
	$R_{\nu'\nu''}$	$9.74 \times 10^{-1}$	$2.61 \times 10^{-2}$	$1.27 \times 10^{-4}$	$5.35 \times 10^{-6}$
A <sup>2</sup> Π( $\nu'=1$ )	$A_{\nu'\nu''} / \text{s}^{-1}$	$1.10 \times 10^6$	$2.92 \times 10^7$	$1.75 \times 10^6$	$3.39 \times 10^4$
	$\tau_{\nu'\nu''} / \text{ns}$	$9.09 \times 10^2$	$3.42 \times 10$	$5.71 \times 10^2$	$2.95 \times 10^4$
	$R_{\nu'\nu''}$	$3.43 \times 10^{-2}$	$9.10 \times 10^{-1}$	$5.46 \times 10^{-2}$	$1.06 \times 10^{-3}$
A <sup>2</sup> Π( $\nu'=2$ )	$A_{\nu'\nu''} / \text{s}^{-1}$	$3.71 \times 10^4$	$2.30 \times 10^6$	$2.71 \times 10^7$	$2.66 \times 10^6$
	$\tau_{\nu'\nu''} / \text{ns}$	$2.70 \times 10^4$	$4.35 \times 10^2$	$3.69 \times 10$	$3.76 \times 10^2$
	$R_{\nu'\nu''}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$7.17 \times 10^{-2}$	$8.42 \times 10^{-1}$	$8.27 \times 10^{-2}$

( $v'=0$ )- $X^2\Sigma^+(v''=1)$ 过程。

根据以上讨论,图 5 给出了三束激光冷却 SrCl 分子的实验方案。准闭合循环为  $A^2\Pi(v'=0)$ - $X^2\Sigma^+(v''=0)$ , 实线箭头表示驱动激光, 虚线箭头表示自发辐射。针对主循环, 使用波长  $\lambda_{00}=668.2$  nm 的激光驱动跃迁振动态  $A^2\Pi(v'=0)$ - $X^2\Sigma^+(v''=0)$ 。为了

增强冷却效果, 另增加两束重抽运激光, 针对振动态  $A^2\Pi(v'=0)$ - $X^2\Sigma^+(v''=1)$  使用波长  $\lambda_{01}=682.0$  nm 的激光, 而对振动态  $A^2\Pi(v'=1)$ - $X^2\Sigma^+(v''=2)$  使用波长  $\lambda_{12}=681.5$  nm 的激光。利用光子跃迁准闭合过程中产生的自发辐射力对平动、振动和转动温度较低的分子束源实现运动减速。

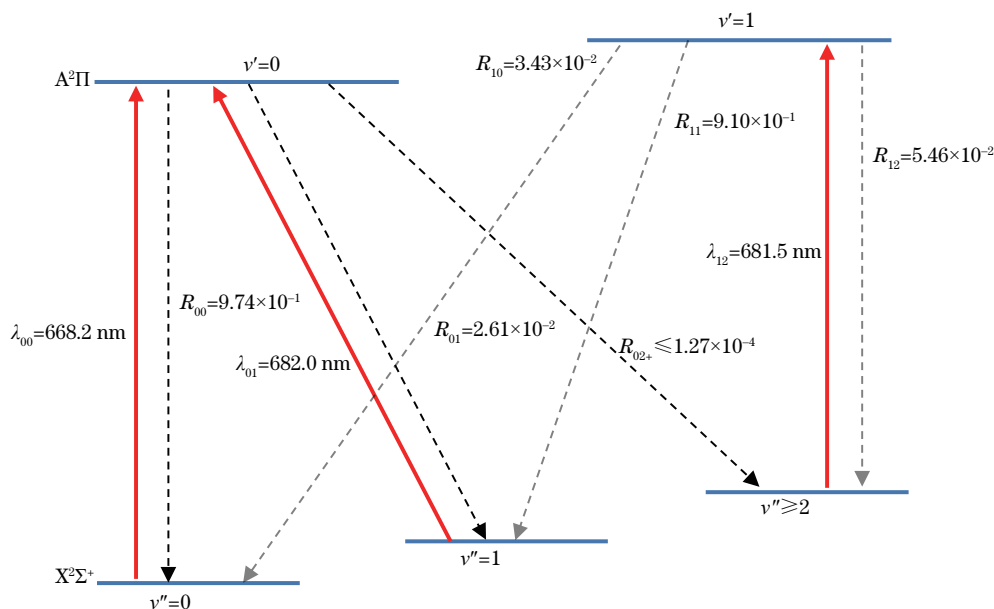


图 5 激光冷却 SrCl 分子用于驱动  $A^2\Pi(v')$ - $X^2\Sigma(v'')$  跃迁所需的激光(实线箭头)和自发辐射(虚线箭头)的振动分支比  $R_{v,v'}$ 。  
Fig. 5 Proposed laser cooling scheme for SrCl using  $A^2\Pi(v')$ - $X^2\Sigma(v'')$  transitions (solid arrows) and spontaneous decays (dashed arrows) with vibrational branching ratios  $R_{v,v'}$ .

## 4 结 论

采用 MRCI+Q 方法计算了 SrCl 分子几个低  $\Lambda$ -S 电子态势能曲线, 得到了  $X^2\Sigma^+$ 、 $A^2\Pi$ 、 $B^2\Sigma^+$ 、 $C^2\Delta$ 、 $D^2\Pi$  这 5 个电子态的光谱常数  $T_e$ 、 $R_e$ 、 $\omega_e$  和  $\omega_e x_e$ , 这些结果与已有的实验值和理论值均符合得较好。对于  $A^2\Pi(v')$ - $X^2\Sigma^+(v'')$  跃迁, 比较了 RKR 反演方法和所提方法的 Franck-Condon 因子。此外, 计算了  $A^2\Pi(v')$ - $X^2\Sigma^+(v'')$  的跃迁偶极矩, 理论预测  $A^2\Pi(v'=0)$  态的辐射寿命为 31.05 ns, 振动分支比为 0.974。Franck-Condon 因子和振动分支比都呈现明显的对角化分布。根据  $A^2\Pi(v')$ - $X^2\Sigma^+(v'')$  的辐射跃迁特性, 提出了利用 3 束激光冷却 SrCl 分子的方案, 激光波长分别为 668.2 nm、682.0 nm 和 681.5 nm, 均在可见光范围内。本文的理论研究结果可为激光冷却 SrCl 分子实验提供重要参考。

## 参 考 文 献

[1] Hudson J J, Kara D M, Smallman I J, et al.

Improved measurement of the shape of the electron [J]. Nature, 2011, 473(7348): 493-496.

[2] Micheli A, Brennen G K, Zoller P. A toolbox for lattice-spin models with polar molecules[J]. Nature Physics, 2006, 2(5): 341-347.

[3] Deiglmayr J, Repp M, Wester R, et al. Inelastic collisions of ultracold polar LiCs molecules with caesium atoms in an optical dipole trap[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(42): 19101-19105.

[4] Willitsch S, Bell M T, Gingell A D, et al. Cold reactive collisions between laser-cooled ions and velocity-selected neutral molecules[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(4): 043203.

[5] Wu S Q, Li T C. Technical development of absolute gravimeter: laser interferometry and atom interferometry [J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0102002.

吴书清, 李天初. 绝对重力仪的技术发展: 光学干涉和原子干涉[J]. 光学学报, 2021, 41(1): 0102002.

[6] Ji J W, Cheng H N, Zhang Z, et al. Automatic laser frequency stabilization system for transportable  $^{87}\text{Rb}$

- fountain clock[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(22): 2214002.
- 吉经纬, 程鹤楠, 张镇, 等. 可搬运铷喷泉原子钟全自动激光稳频系统[J]. *光学学报*, 2020, 40(22): 2214002.
- [7] Ma Y X, Li R Y, Yuan J Y, et al. Target characterization and photoionization study in cold atom imaging spectrometer[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(6): 0601011.
- 马祎璇, 李任远, 袁俊阳, 等. 冷原子成像谱仪中靶表征及光电离研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(6): 0601011.
- [8] Chu S. Nobel lecture: the manipulation of neutral particles[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(3): 685-706.
- [9] Cohen-Tannoudji C N. Nobel lecture: manipulating atoms with photons[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(3): 707-719.
- [10] Phillips W D. Nobel lecture: laser cooling and trapping of neutral atoms[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(3): 721-741.
- [11] Shuman E S, Barry J F, DeMille D. Laser cooling of a diatomic molecule[J]. *Nature*, 2010, 467(7317): 820-823.
- [12] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, et al. 2D magneto-optical trapping of diatomic molecules[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(14): 143001.
- [13] Zhelyazkova V, Cournol A, Wall T E, et al. Laser cooling and slowing of CaF molecules[J]. *Physical Review A*, 2014, 89(5): 053416.
- [14] Gao Y F. Electronic and hyperfine structures of  $^{24}\text{MgH}$  with relevance to laser cooling[J]. *Physical Review A*, 2020, 102(4): 042821.
- [15] Ernst W E, Schröder J O. The  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system of SrF: precise spectroscopic constants from a combined fit of microwave and sub-Doppler optical spectra[J]. *Chemical Physics*, 1983, 78(3): 363-368.
- [16] Ernst W E, Schröder J O. Doppler free polarization spectroscopy of SrCl: the  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(1): 136-142.
- [17] Schröder J O, Ernst W E. The  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$  system of  $\text{Sr}^{79}\text{Br}$  and  $\text{Sr}^{81}\text{Br}$ : rotational and vibrational analyses [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1985, 112(2): 413-429.
- [18] Schröder J O, Nitsch C, Ernst W E. Polarization spectroscopy of SrI in a heat pipe: the  $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+(0, 0)$  system[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1988, 132(1): 166-177.
- [19] Schröder J O, Zeller B, Ernst W E. The  $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$  transition of SrCl: rotational analysis and deperturbation [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1988, 127(1): 255-271.
- [20] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2012 MOLPRO, Version 2012.1, a package of *ab initio* programs[EB/OL]. [2021-01-05]. <https://www.molpro.net>.
- [21] Song Z Y, Shi D H, Sun J F, et al. Accurate MRCI calculations of the low-lying electronic states of the NCl molecule[J]. *The European Physical Journal D*, 2017, 71(3): 55.
- [22] Peterson K A, Dunning T H, Jr. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: the second row atoms Al-Ar, and the first row atoms B-Ne revisited[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(23): 10548-10560.
- [23] Hill J G, Peterson K A. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. XI. Pseudopotential-based and all-electron relativistic basis sets for alkali metal (K-Fr) and alkaline earth (Ca-Ra) elements[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(24): 244106.
- [24] Knowles P J, Werner H J. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 145(6): 514-522.
- [25] Werner H J, Knowles P J. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(9): 5803-5814.
- [26] Feng E Y, Zheng X F, Ji X H, et al. Calculation of the vibrational energy-level for the diatomic molecules in the discrete position presentation[J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2002, 19(3): 341-346.
- 凤尔银, 郑贤锋, 季学韩, 等. 分立位置表象中双原子分子振动能级的计算[J]. *原子与分子物理学报*, 2002, 19(3): 341-346.
- [27] Dagdigan P J, Cruse H W, Zare R N. Radiative lifetimes of the alkaline earth monohalides[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1974, 60(6): 2330-2339.
- [28] Parker A E. Band systems of MgCl, CaCl and SrCl [J]. *Physical Review*, 1935, 47(5): 349-358.
- [29] Adem Z, Makhlof S, Taher F. Theoretical investigation of the doublet electronic states of  $\text{Sr}^{35}\text{Cl}$  and  $\text{Sr}^{79}\text{Br}$  molecules[J]. *Computational and*

- Theoretical Chemistry, 2016, 1093: 48-54.
- [30] Huber K P, Herzberg G. Constants of diatomic molecules[M]//Molecular spectra and molecular structure. Boston: Springer, 1979: 8-689.
- [31] Klein O. Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen [J]. Zeitschrift Für Physik, 1932, 76(3/4): 226-235.
- [32] Rydberg R. Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse[J]. Zeitschrift Für Physik, 1932, 73(5/6): 376-385.
- [33] Rees A L G. The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data[J]. Proceedings of the Physical Society, 1947, 59(6): 998-1008.
- [34] Fu M K, Ma H T, Cao J W, et al. Extensive theoretical study on electronically excited states of calcium monochloride: molecular laser cooling and production of ultracold chlorine atoms[J]. The Journal of Chemical Physics, 2016, 144(18): 184302.