

激光冷却 KCl⁻阴离子的理论研究*万明杰^{1)†} 罗华锋²⁾ 袁娣¹⁾ 李松³⁾

1) (宜宾学院物理与电子工程学院, 宜宾 644007)

2) (宜宾学院化学与工程学院, 宜宾 644007)

3) (长江大学物理与光电工程学院, 荆州 434023)

(2019年6月4日收到; 2019年6月13日收到修改稿)

本文采用多组态相互作用方法计算了 KCl⁻阴离子前两个离解极限 $K(^2S_g) + Cl(^1S_g)$ 和 $K(^2P_u) + Cl(^1S_g)$ 所对应的 3 个电子态 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 的电子结构. 在计算中考虑了 Davidson 修正, 核-价电子关联效应及自旋轨道耦合效应. 预测了 KCl⁻阴离子的光谱常数和跃迁性质. 计算得到 $(2)1/2(v') \leftrightarrow (1)1/2(v'')$ 和 $(1)3/2(v') \leftrightarrow (1)1/2(v'')$ 跃迁具有高对角分布的弗兰克-康登因子, 分别为 0.8816 和 0.8808; 并且 $(2)1/2$ 和 $(1)3/2$ 激发态的自发辐射寿命分别为 45.7 和 45.5 ns. 分别利用 $(2)1/2(v') \leftrightarrow (1)1/2(v'')$ 和 $(1)3/2(v') \leftrightarrow (1)1/2(v'')$ 跃迁构建了准闭合的能级系统, 冷却 KCl⁻阴离子所需的主激光波长分别为 1065.77 和 1064.24 nm. 同时预测了激光冷却 KCl⁻阴离子能达到的多普勒温度和反冲温度. 计算结果为进一步激光冷却 KCl⁻阴离子的实验提供了理论参数.

关键词: 自旋-轨道耦合效应, 弗兰克-康登因子, 自发辐射寿命, 激光冷却

PACS: 31.15.vn, 37.10.Mn, 87.80.Cc

DOI: 10.7498/aps.68.20190869

1 引言

超冷分子离子接近静止的特性, 使得其可以用来精确地测量物理基本常数^[1], 进行量子计算^[2] 和研究冷化学^[3]. 近年来, 激光冷却双原子分子离子成为了原子分子物理和光学等领域的研究热点. 相对于原子和中性分子而言, 双原子分子阴离子能级结构比较复杂, 其激光冷却更难实现.

中性分子的激光冷却研究已经比较广泛. 耶鲁大学的 Shuman 等^[4] 于 2010 年首次从实验上成功实现了 SrF 分子的横向冷却; 随后 YO^[5] 和 CaF^[6] 等分子也在实验上被证实适合激光冷却. 理论上众多分子也被预测为适合激光冷却的潜在分子, 例如 MgH^[7], OH^[8] 和 CH^[9] 等自由基. Yzombard 等^[10]

对 C₂⁻ 阴离子进行了激光冷却研究, 证实了双原子分子阴离子也适合激光冷却. 在我们前期工作中计算了 OH⁻^[11] 和 SH⁻^[12] 阴离子基态和低激发态的光谱性质及跃迁性质, 并给出了激光冷却两种阴离子方案. 激光冷却 OH⁻ 和 SH⁻ 阴离子所需的激光波长分别在绿光和青光范围内. 鲁东大学的 Zhang 等计算得到了 NH⁻^[13] 和 BH⁻^[14] 阴离子都具有非常大的弗兰克-康登因子以及较短的自发辐射寿命, 并分别预测了其激光冷却路径.

氯化钾 (KCl) 可以制取钾盐, 也可以用于石油、橡胶和电镀工业, 还是人体需要的正常电解质. Huber 和 Herzberg^[15] 归纳了 KCl 分子基态的平衡核间距 (R_e)、谐振频率 (ω_e)、非谐振频率 ($\omega_e x_e$) 和离解能 (D_e) 的实验值, 其基态具有很大的势阱, 离解能达到了 4.34 eV; 1997 年, Ram 等^[16]

* 国家自然科学基金理论物理专项 (批准号: 11647075) 和计算物理四川省高等学校重点实验室开放课题基金 (批准号: JSWL2018KFZ03) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanmingjie1983@sina.com

从实验上得到了 NaCl 和 KCl 分子的分子常数. Seth 等^[17]用二次组态相互作用方法 (QCISD) 计算得到了 KCl 分子的势能曲线, 并拟合得到了基态的光谱常数, 其离解能为 4.028 eV, 与实验值^[15]的相对误差达到了 7.2%, 说明早期针对 KCl 体系的从头算所选取的计算方法和基组有待改进. 到目前为止, 实验上和理论上对 KCl 阴离子的光谱性质和跃迁性质没有报道. 氯化物中有很多自由基适合激光冷却, 如 BeCl^[18], MgCl^[19], CaCl^[20], AlCl^[21] 和 TiCl^[22]等. 本文计算 KCl 阴离子的势能曲线, 并讨论在自旋-轨道耦合效应 (SOC) 下激光冷却 KCl 阴离子的可能性.

2 计算细节

采用 MOLPRO 2010 程序^[23]计算了 KCl 阴离子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Sigma$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态的电子结构. 在核间距 2.0—50.0 Å 上对 KCl 阴离子进行了单点能的计算. 首先在限制性 Hartree-Fock (HF) 方法基础上, 采用完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[24]产生多参考波函数, 以 CASSCF 波函数作为基础构造了组态相互作用 (CI) 波函数, 并考虑 Davidson 修正进行 MRCI + Q ^[25]的计算. 与 KBe 体系的电子结构计算一样^[26], 本文对 K 选取了 def2-AQZVPP-JKFI 全电子基组^[27], 对 Cl 选取了 AV5Z-DK 全电子基组^[28].

由于程序的限制, 在 KCl 阴离子电子结构的计算过程中采用 C_{2v} 群. C_{2v} 群有 4 个不可约表示 A_1 , B_1 , B_2 和 A_2 . 在 CASSCF 计算中, 选取 8 个分子轨道作为活性轨道, 包含 K (4s4p) 和 Cl (3s3p) 轨道, 9 个电子占据 (4, 2, 2, 0) 活性空间, 可以写为 CAS (9, 8), 而 K (3p) 轨道为双占据的闭壳层轨道, 剩余的 K (1s2s2p3s) 和 Cl (1s2s2p) 轨道为冻结轨道; 在 MRCI + Q 计算中考虑了核价电子 (CV) 关联效应, K(3p) 轨道参与 CV 关联计算. 也就是说有 15 个电子参与了电子关联计算. 最后在 MRCI + Q 水平下通过 Breit-Pauli 算符^[29]考虑了 SOC 效应, 得到 Ω 态的势能曲线.

通过 LEVEL 8.0 程序^[30]来拟合 Λ -S 态和 Ω 态的光谱常数, 并对 (2)1/2, (3)1/2 和 (1)3/2 电子态的弗兰克-康登因子 ($f_{v'v''}$), 自发辐射速率 ($A_{v'v''}$) 和自发辐射寿命 (τ) 进行了预测.

3 结果与讨论

3.1 离解极限

K 和 Cl 原子亲合能的实验值分别为 0.5015^[31]和 3.6127 eV^[32], 故 KCl 阴离子最低的两个离解极限分别为 $K(^2S_g) + Cl(^1S_g)$ 和 $K(^2P_u) + Cl(^1S_g)$, 来源于 K 原子 4s→4p 轨道的跃迁. 本文采用 MRCI + Q 方法计算了 KCl 阴离子最低两个离解极限对应的 3 个电子态的电子结构. $X^2\Sigma^+$ 态对应于最低离解通道 $K(^2S_g) + Cl(^1S_g)$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 对应于第二离解通道 $K(^2P_u) + Cl(^1S_g)$.

考虑 SOC 效应后, $A^2\Sigma$ 态分裂成 1/2 和 3/2 态, K(2P) 原子态分裂为 $K(^2P_{3/2})$ 和 $K(^2P_{1/2})$. KCl 阴离子 Ω 电子态的离解极限见表 1, 可以看出分裂的两条离解极限 $K(^2P_{1/2}) + Cl(^1S_0)$ 和 $K(^2P_{3/2}) + Cl(^1S_0)$ 与最低离解极限 $K(^2S_{1/2}) + Cl(^1S_0)$ 的能量差分别为 12997.94 和 13046.23 cm^{-1} , 与 K 原子的 $^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 的实验值的相对误差仅为 0.1% 和 0.03%, 本文计算结果与 Moore 的实验值^[33]符合很好.

表 1 KCl 阴离子 Ω 电子态的离解极限
Table 1. The dissociation relationship for the Ω states of KCl⁻ anion.

原子态	Ω 态	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	
		计算值	实验值 ^[33]
$K(^2S_{1/2}) + Cl(^1S_0)$	(1)1/2	0	0
$K(^2P_{1/2}) + Cl(^1S_0)$	(2)1/2	12997.94	12985.17
$K(^2P_{3/2}) + Cl(^1S_0)$	(3)1/2, (1)3/2	13046.23	13042.89

3.2 势能曲线和光谱常数

在 MRCI + Q 水平下计算了 KCl 阴离子最低的 3 个 Λ -S 态 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$) 的势能曲线, 考虑 SOC 效应后, 原先的 3 个 Λ -S 态分裂成 4 个 Ω 态, 包含了 3 个 $\Omega = 1/2$ 和 1 个 $\Omega = 3/2$. Λ -S 态和 Ω 态的势能曲线分别绘于图 1(a) 和图 1(b) 中. 可以看出 4 个 Ω 态都是束缚态, 而且 4 条曲线没有交叉现象.

4 个 Ω 态的光谱常数列在表 2 中. (1)1/2 对应 $X^2\Sigma^+$ 态, 为 KCl 阴离子的基态. (2)1/2 和 (1)3/2 对应 $A^2\Sigma$ 态, (3)1/2 对应 $B^2\Sigma^+$ 态. 本文计算得到 (1)1/2, (2)1/2, (1)3/2 和 (3)1/2 态的平衡

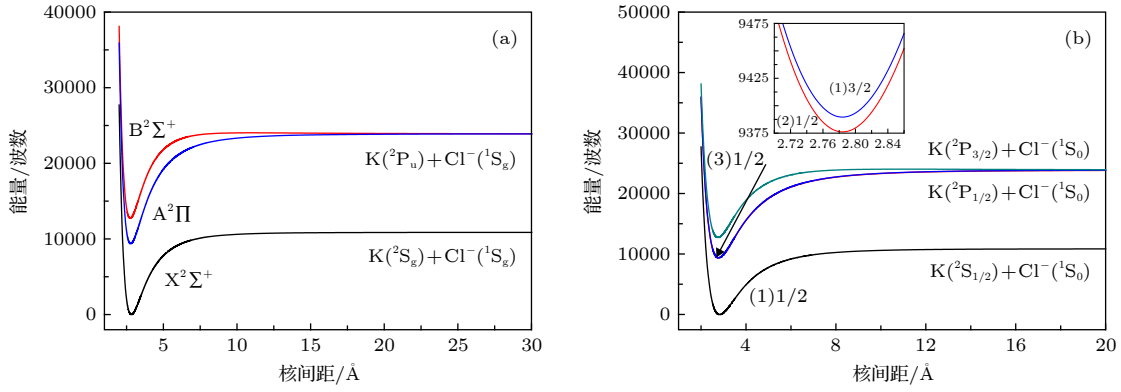


图 1 KCl 阴离子的势能曲线 (a) Λ -S 态; (b) Ω 态

Fig. 1. Potential energy curves of KCl⁻ anion: (a) Λ -S states; (b) Ω states.

表 2 KCl 阴离子的 Ω 态的光谱常数

Table 2. Spectroscopic parameters for the Ω states of KCl⁻ anion.

Ω 态	对应的 Λ -S 态	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}
(1)1/2	$X^2\Sigma^+$	2.8290	212.34	0.1143	1.3483	0
(2)1/2	$A^2\Pi$	2.7839	229.64	0.1180	1.7976	9375.30
(1)3/2	$A^2\Pi$	2.7836	229.65	0.1180	1.8018	9388.68
(3)1/2	$B^2\Sigma^+$	2.7550	235.48	0.1205	1.3865	12746.21

核间距 R_e 分别为 2.8290, 2.7839, 2.7836 和 2.7550 \AA . 可以看出激发态和基态的核间距相差不大; 且两个分裂态 (2)1/2 和 (1)3/2 的光谱常数基本相同: $\Delta R_e = 0.0003 \text{ \AA}$, $\Delta\omega_e = 0.01 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta B_e = 0 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $\Delta D_e = 0.0042 \text{ eV}$. 同时预测了 $A^2\Sigma$ 态的分裂常数 $A^{S^0} = 13.38 \text{ cm}^{-1}$, 计算结果表明 SOC 效应对 KCl 阴离子的光谱常数影响不大. 由于本文中离解极限能量差的计算值与实验值符合很好, 我们也相信 KCl 阴离子光谱常数的结果也是可靠的.

3.3 偶极矩和跃迁偶极矩

偶极矩是离子的固有性质, 反映了离子的成键性质; 同时它在激光与分子离子的相互作用中起着很重要的作用, 较大的偶极矩便于激光冷却实验中外场的操作. 图 2 描绘了 KCl 阴离子的 4 个 Ω 态的偶极矩. 从图 2 中可以看出, 当核间距较大时, 4 个 Ω 态的偶极矩都随着核间距的增加呈线性增加, 当核间距 R 增加至 10 \AA 时, 4 个 Ω 态的偶极矩都超过了 20 deb. 这是由于 KCl 为阴离子体系, 4 个电子态的离解极限都为离子对 $K + Cl^-$. 基态 (1)1/2 在平衡位置 R_e 处的偶极矩为 3.079 deb, 表明该态具有离子键特点. KCl 阴离子基态的偶极矩比 SrF 分子基态的偶极矩略小 (SrF: $\mu = 3.5 \text{ deb}$ ^[4]);

其基态偶极矩要略大于 OH 阴离子基态偶极矩 (OH: $\mu = 2.859 \text{ deb}$ ^[11]). 可以看出激光冷却 KCl 阴离子具有足够大的偶极矩.

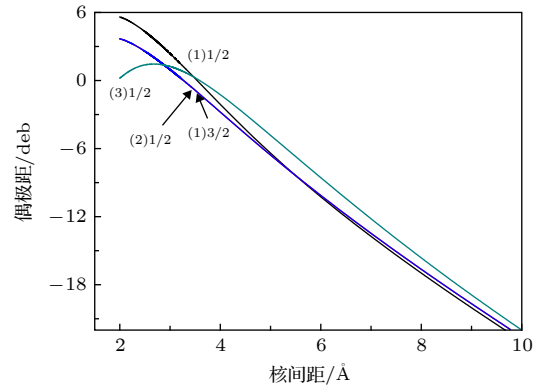


图 2 KCl 阴离子的偶极矩

Fig. 2. Dipole moments (DMs) of KCl⁻ anion.

为了预测 KCl 阴离子的弗兰克-康登因子 (FCFs) 和自发辐射速率 ($A_{\nu'\nu''}$), 本文还计算了 (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2, (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2, (3)1/2 \leftrightarrow (1)1/2, (3)1/2 \leftrightarrow (2)1/2 和 (3)1/2 \leftrightarrow (1)3/2 跃迁的跃迁偶极矩, 如图 3 所示. 由于 (3)1/2 和 (1)3/2 态来源于同一离解极限, 在核间距趋于无穷远时不存在原子态之间的跃迁; 而 (2)1/2 和 (3)1/2 态来源于 $K(^2P_{1/2}) + Cl^-(^1S_0)$ 和 $K(^2P_{3/2}) + Cl^-(^1S_0)$,

(3)1/2 \leftrightarrow (2)1/2 在无穷远处的跃迁源自 K 原子 2P 两个分裂态的跃迁 ($^2P_{1/2}$) \leftrightarrow ($^2P_{3/2}$), K 为轻原子, 2P 两个分裂态的跃迁可以忽略. 故在图 3 中可以看出, 在核间距约为 10 Å 以后, (3)1/2 \leftrightarrow (1)3/2 和 (3)1/2 \leftrightarrow (2)1/2 跃迁的跃迁偶极矩趋近于零. 另一方面, 当核间距 $R = 50$ Å 时, (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2, (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2, (3)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 跃迁的跃迁偶极矩都趋于 7.85 D, 源自于 K 原子 $^2S_{1/2}$ \leftrightarrow $^2P_{1/2, 3/2}$ 跃迁.

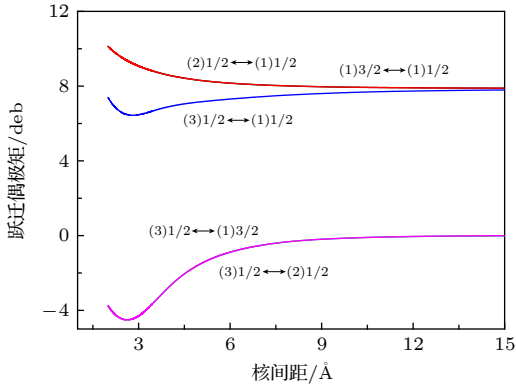


图 3 KCl⁻ 阴离子的跃迁偶极矩

Fig. 3. Transition dipole moments (TDMs) of KCl⁻ anion.

3.4 激光冷却方案

在实施激光冷却 KCl⁻ 阴离子的过程中, 可以考虑选择 (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 和 (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2 直接跃迁以及 (3)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 三电子能级跃迁两种方案来构造能级系统. 候选分子离子是否适合激光冷却主要取决于 FCFs 是否具有高对角化分布. 本文计算得到了 (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2, (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2, (3)1/2 \leftrightarrow (1)1/2, (3)1/2 \leftrightarrow (2)1/2 和 (3)1/2 \leftrightarrow (1)3/2 跃迁的跃迁性质, 表 3 和表 4 中列出了以上 5 种跃迁的 FCFs ($f_{\nu'\nu''}$), 自发辐射速率 $A_{\nu'\nu''}$ 和自发辐射寿命 τ .

3.4.1 直接跃迁

从表 3 中得到, (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 和 (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2 跃迁都具有高对角分布的 f_{00} , 分别为 0.8816 和 0.8808, 比 NH⁺ 离子 $1^2\Pi\leftrightarrow 1^2\Sigma^+$ 跃迁的 FCF 值要大 ($f_{00} = 0.821$)^[13], 且对于两种跃迁 f_{00} , f_{01} 和 f_{02} 之和基本等于 1, 保证了两种跃迁的准闭合循环, 满足了激光冷却的第一个条件; 此外 (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 和 (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2 跃迁的总辐射速率分别为 2.1880×10^7 和 2.1974×10^7 s⁻¹,

表 3 (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 和 (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2 跃迁的 FCFs, $A_{\nu'\nu''}$ 和 τ

Table 3. FCFs, spontaneous emission rates $A_{\nu'\nu''}$ and spontaneous radiative lifetime τ for the (2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2 and (1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2 transitions.

跃迁	ν''	0	1	2	3
(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2	$\nu' = 0$				
	$A_{\nu'\nu''}/s^{-1}$	1.9384(7) ^a	2.3044(6)	1.7867(5)	1.1906(4)
	$f_{\nu'\nu''}$	0.8816	0.1090	0.0088	0.0006
	τ/ns		45.7		
	$\nu' = 1$				
	$A_{\nu'\nu''}/s^{-1}$	2.5793(6)	1.4757(7)	4.0633(6)	5.0295(5)
	$f_{\nu'\nu''}$	0.1128	0.6687	0.1914	0.0246
	τ/ns		45.5		
	$\nu' = 2$				
$A_{\nu'\nu''}/s^{-1}$	1.3368(5)	4.7122(6)	1.0816(7)	5.3057(6)	
$f_{\nu'\nu''}$	0.0056	0.2052	0.4883	0.2490	
τ/ns		45.4			
(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2	$\nu' = 0$				
	$A_{\nu'\nu''}/s^{-1}$	1.9451(7)	2.3276(6)	1.8184(5)	1.2242(4)
	$f_{\nu'\nu''}$	0.8808	0.1096	0.0089	0.0006
	τ/ns		45.5		
	$\nu' = 1$				
	$A_{\nu'\nu''}/s^{-1}$	2.6063(6)	1.4777(7)	5.1089(5)	4.7631(4)
	$f_{\nu'\nu''}$	0.1134	0.6668	0.1924	0.0249
	τ/ns		45.4		
	$\nu' = 2$				
$A_{\nu'\nu''}/s^{-1}$	1.3578(5)	4.7578(6)	1.0803(7)	5.3483(6)	
$f_{\nu'\nu''}$	0.0057	0.2063	0.4857	0.2499	
τ/ns		45.2			

注: ^a1.9384(7)表示 1.9384×10^7 .

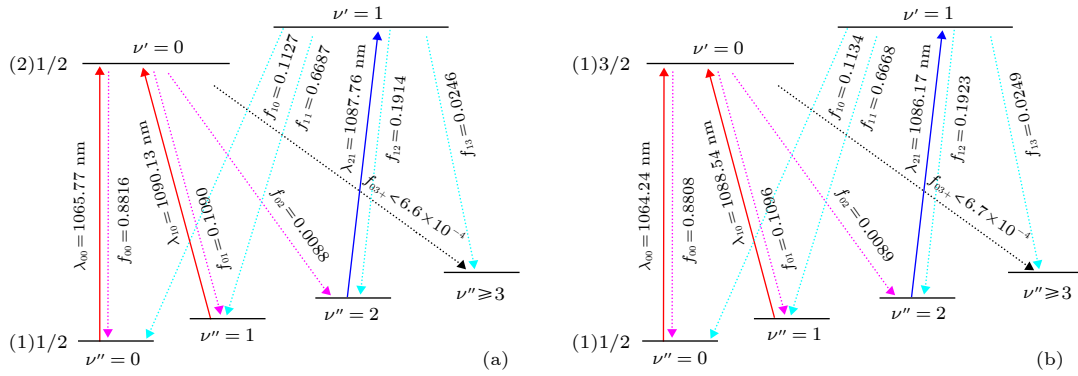


图 4 激光冷却 KCl⁻ 阴离子的方案 (a) (2)1/2 ↔ (1)1/2 准闭合循环跃迁系统; (b) (1)3/2 ↔ (1)1/2 准闭合循环跃迁系统
Fig. 4. Proposed laser cooling scheme of KCl⁻ anion: (a) Using (2)1/2 ↔ (1)1/2 transition; (b) using (1)3/2 ↔ (1)1/2 transition.

即 (2)1/2 和 (1)3/2 激发态的自发辐射寿命为 45.7 和 45.5 ns, 可以保证循环跃迁的快速进行.

在此基础上构建了 (2)1/2 ↔ (1)1/2 和 (1)3/2 ↔ (1)1/2 准闭合循环跃迁系统来对 KCl⁻ 阴离子进行激光冷却. 冷却方案见图 4(a) 和图 4(b), 图中的实线表示驱动激光, 虚线表示自发辐射. 驱动 (2)1/2 ↔ (1)1/2 准闭合循环跃迁需要选用主激光波长 $\lambda_{00} = 1065.77$ nm, 增加两束抽运激光来增强激光冷却的效果, 波长分别为 $\lambda_{10} = 1090.13$ nm 和 $\lambda_{21} = 1087.76$ nm; 同样驱动 (1)3/2 ↔ (1)1/2 准闭合循环跃迁需要选用一束主激光和两束抽运激光, 波长分别为 $\lambda_{00} = 1064.24$ nm, $\lambda_{10} = 1088.54$ nm 和 $\lambda_{21} = 1086.17$ nm. 驱动 KCl⁻ 阴离子的两种跃迁所需的激光波长都在深红外区域. 同时预测了激光驱动 (2)1/2 ↔ (1)1/2 和 (1)3/2 ↔ (1)1/2 能级跃迁的散射光子数目, 当加入了两束激光 λ_{00} 和 λ_{10} 时, 理论上能散射光子数目为 $N_{\text{scat}} = 1/f_{03+} \approx 1500$, 再加上 λ_{21} 可以散射更多数目的光子.

3.4.2 三电子能级跃迁

从表 4 中可以看到, (3)1/2 ↔ (1)1/2 跃迁也具有较大的 FCF ($f_{00} = 0.7122$) 和很小的自发辐射寿命 ($\tau = 0.377 \mu\text{s}$), 但在循环跃迁中存在中间态 (2)1/2 和 (1)3/2, 能否适合激光冷却就需要考虑中间态的存在是否影响循环跃迁的闭合性. 本文通过振动分支损失比来分析跃迁的闭合性. 振动分支损失比可以表示为 $\eta_1 = \gamma_1/\gamma_\Sigma$ 或 $\eta_2 = \gamma_2/\gamma_\Sigma$, 在本文中 γ_1, γ_2 和 γ_Σ 分别表示 (3)1/2 ↔ (2)1/2, (3)1/2 ↔ (1)3/2 和 (3)1/2 ↔ (1)1/2 跃迁的总自发辐射速率, 通过表 4 可以得到 $\eta_1 = 8.94 \times 10^{-3}$ 和 $\eta_2 = 8.83 \times 10^{-3}$. 实验上实现了 YO 分子

的激光冷却^[5], YO 分子中间态的分支损失比小于 4×10^{-4} , 本文计算得到的分支损失比约为 YO 分子的 20 倍. 由于激光驱动 (3)1/2 ↔ (1)1/2 能级跃迁的散射光子数目只有约 150 个, 而中间态的存在还会损失部分散射光子. 所以我们认为不需要考虑构建三电子能级跃迁来激光冷却 KCl⁻ 阴离子.

表 4 (3)1/2 ↔ (1)1/2, (3)1/2 ↔ (2)1/2 和 (3)1/2 ↔ (1)3/2 跃迁的 FCF, 总辐射速率 A_0 和辐射寿命

Table 4. FCFs, total emission rates A_0 and τ for the (3)1/2 ↔ (1)1/2, (3)1/2 ↔ (2)1/2 and (3)1/2 ↔ (1)3/2 transitions.

跃迁	f_{00}	A_0/s^{-1}	τ_0/s
(3)1/2 ↔ (1)1/2	0.7122	2.6535(7)	3.77(-8)
(3)1/2 ↔ (2)1/2	0.9484	2.3716(5)	4.22(-6)
(3)1/2 ↔ (1)3/2	0.9490	2.3435(5)	4.27(-6)

注: *1.9384(7)表示 1.9384×10^7 .

3.4.3 最大加速度, 最小减速距离, 多普勒温度和反冲温度

(2)1/2 ↔ (1)1/2 和 (1)3/2 ↔ (1)1/2 跃迁产生的最大加速度可以由 $a = \hbar k_B \Gamma / (4\lambda m)$ 计算得到^[34], 其中 \hbar 表示约化普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, λ 为激光驱动跃迁的主激光波长, $\Gamma = 1/(2\pi\tau)$, 表示线宽, τ 为激发态的自发辐射寿命. 计算得到两种跃迁冷却 KCl⁻ 阴离子的最大加速度分别为 4379.3 和 4404.9 m/s². 由于 KCl⁻ 阴离子比 OH 自由基的 FCFs 略小^[8], KCl⁻ 阴离子激发态的自发辐射寿命也比 OH 自由基的要更短^[8], 其操作可以和 OH 自由基类似. 首先采用缓冲气体冷却技术得到较低温度的离子束源. 分子离子温度达到 1 K 时可直接激光冷却分子^[4]. 本文预测了采用两种跃迁

冷却 KCl 阴离子至 1 K 所需的最小减速距离分别为 0.0368 和 0.0365 m, 可以看出具有很小的减速距离, 便于实验的操作; 当 KCl 阴离子冷却至 1 K 后, 利用 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 和 $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 准闭合循环跃迁产生的自发辐射力对离子束减速.

为了评估冷却效果, 本文预测了激光冷却 KCl 阴离子的多普勒温度以及反冲温度. 多普勒温度可以由下面公式计算: $T_{\text{Doppler}} = h/(4k_B\pi\tau)^{[35]}$, 其中 h 为普朗克常数. $(2)1/2$ 和 $(1)3/2$ 激发态的自发辐射寿命分别为 45.7 和 45.5 ns, 可以计算出采用 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 和 $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 循环跃迁进行激光冷却 KCl 阴离子的多普勒温度分别为 83.57 和 83.93 μK . 而反冲温度可以由下面的公式计算: $T_{\text{recoil}} = h^2/(mk_B\lambda^2)^{[35]}$. 计算得到采用 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 和 $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 跃迁进行激光冷却 KCl 阴离子的反冲温度分别可达 226 和 227 nK. 理论预测反冲温度约为多普勒温度的 2.7×10^{-3} 倍.

4 结 论

采用 MRCI + Q 方法计算了 KCl 阴离子前两个离解极限的 3 个 Λ -S 态的电子结构, 在计算过程中考虑了核-价电子关联效应. 在 MRCI + Q 水平下考虑了 SOC 效应, 计算了 Ω 态的势能曲线和跃迁偶极矩. 本文报道了 KCl 阴离子 Ω 态的光谱常数和跃迁性质.

计算得到 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 和 $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 跃迁为直接跃迁, 具有高对角分布的 FCF, 分别为 0.8816 和 0.8808; 同时 $(2)1/2$ 和 $(1)3/2$ 激发态有很短的自发辐射寿命, 分别为 45.7 和 45.5 ns. 本文给出了 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 和 $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 准闭合能级循环跃迁进行激光冷却 KCl 阴离子的方案. 分别选取 3 束激光驱动 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 和 $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ 跃迁, 主激光波长分别为 1065.77 和 1064.24 nm. 最后预测了两种方案进行激光冷却 KCl 阴离子的多普勒温度和反冲温度. 反冲温度约为多普勒温度的 2.7×10^{-3} 倍.

参 考 文 献

- [1] van Veldhoven J, Kütter J, Bethlem H L, Sartakov B, van Roij A J A, Meijer G 2004 *Eur. Phys. J. D* **31** 337
- [2] Micheli A, Brennen G K, Zoller P 2006 *Nat. Phys.* **2** 341
- [3] Willitsch S, Bell M T, Gingell A D, Procter S R, Softley T P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 043203
- [4] Shuman E S, Barry J F, de Mille D 2010 *Nature* **467** 820
- [5] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
- [6] Zhelyazkova V, Cournol A, Wall T E, Matsushima A, Hudson J J, Hinds E A, Tarbutt M R, Sauer B E 2014 *Phys. Rev. A* **89** 053416
- [7] Gao Y, Gao T 2014 *Phys. Rev. A* **90** 052506
- [8] Zhang Y G, Zhang H, Dou G, Xu J G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 233101 (in Chinese) [张云光, 张华, 窦戈, 徐建刚 2017 物理学报 **66** 233101]
- [9] Cui J, Xu J G, Qi J X, Dou G, Zhang Y G 2018 *Chin. Phys. B* **27** 103101
- [10] Yzombard P, Hamamda M, Gerber S, Doser M, Comparat D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 213001
- [11] Wan M, Huang D, Yu Y, Zhang Y 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 27360
- [12] Wan M J, Li S, Jin C G, Luo H F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 063103 (in Chinese) [万明杰, 李松, 金成国, 罗华锋 2019 物理学报 **68** 063103]
- [13] Zhang Q, Yang C, Wang M, Ma X, Liu W 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **182** 130
- [14] Zhang Q, Yang C, Wang M, Ma X, Liu W 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **185** 365
- [15] Huber K P, Herzberg G 1979 *Constants of Diatomic Molecules (Vol. IV): Molecular Spectra and Molecular Structure* (New York: Van Nostrand Reinhold) p358
- [16] Ram R S, Dulick M, Guo B, Zhang K Q, Bernath P F 1997 *J. Mol. Spectrosc.* **183** 360
- [17] Seth M, Pernpointner M, Bowmaker G A, Schwerdtfeger P 1999 *Mol. Phys.* **96** 1767
- [18] Wan M J, Shao J X, Huang D H, Jin C G, Yu Y, Wang F H 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 26731
- [19] Wan M J, Shao J X, Gao Y F, Huang D H, Yang J S, Cao Q L, Jin C G, Wang F H 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 024302
- [20] Fu M K, Ma H T, Cao J W, Bian W S 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 184302
- [21] Wan M J, Yuan D, Jin C G, Wang F H, Yang Y J, Yu Y, Shao J X 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 024309
- [22] Yuan X, Yin S, Shen Y, Liu Y, Lian Y, Xu H F, Yan B 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 094306
- [23] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, et al. 2010 MOLPRO, version 2010.1, A Package of *ab initio* Programs, <http://www.molpro.net>
- [24] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [25] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [26] Xiao K L, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 074305
- [27] Weigend F 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 167
- [28] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1358
- [29] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [30] Le Roy R J Level 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels, University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663. <http://leroy.uwaterloo.ca/programs>

- [31] Hotop H, Lineberger 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 731
 [32] Berzinsh U, Gustafsson M, Hanstorp D, Klinkmueller A E, Ljungblad U, Maartensson-Pendrill A M 1995 *Phys. Rev. A* **51** 231
 [33] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) Natl. Stand Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. No. 35 (Washington, DC: U.S. GPO) p228
 [34] Kobayashi J, Aikawa K, Oasa K, Inouye S 2014 *Phys. Rev. A* **89** 021401
 [35] Cohen-Tannoudji C N 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 707

Theoretical study of laser cooling of potassium chloride anion*

Wan Ming-Jie^{1)†} Luo Hua-Feng²⁾ Yuan Di¹⁾ Li Song³⁾

1) (*School of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China*)

2) (*College of Chemistry & Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China*)

3) (*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China*)

(Received 4 June 2019; revised manuscript received 13 June 2019)

Abstract

The potential energy curves and transition dipole moments (TDMs) for three Λ -S states ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, and $B^2\Sigma^+$) of potassium chloride anion (KCl^-) are investigated by using multi-reference configuration interaction (MRCI) method. The def2-AQZVPP-JKFI of K atom and AV5Z-DK all-electron basis set of Cl atom are used in all calculations. The Davidson correction, core-valence (CV) correction, and spin-orbit coupling effect (SOC) are also considered. In the complete active self-consistent field (CASSCF) calculations, eight molecular orbitals are selected as active orbitals, which include K 4s4p and Cl 3s3p shells; K 3p shell is closed orbital, and the remaining shells (K 1s2s3s and Cl 1s2s2p) are frozen orbitals. In the MRCI+ Q calculations, K 3p shell is used for the CV correction. There are 15 electrons in the correlation energy calculations. Then, their spectroscopic parameters, Einstein coefficients, Franck-Condon factors, and radiative lifetimes are obtained by solving the radial Schrödinger equation. The spectroscopic properties and transition properties for the Ω states are predicted. Highly diagonally distributed Franck-Condon factor f_{00} values for the $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ and $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ transition are 0.8816 and 0.8808, respectively. And the short radiative lifetimes for the $(2)1/2$ and $(1)3/2$ excited states are also obtained, i.e. $\tau[(2)1/2] = 45.7$ ns and $\tau[(1)3/2] = 45.5$ ns, which can ensure laser cooling of KCl^- anion rapidly. The results indicate that the $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ and $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ quasicycling transitions are suitable to the building of laser cooling projects. For driving the $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ transition, a main pump laser (λ_{00}) and two repumping lasers (λ_{10} and λ_{21}) are required. Their wavelengths are $\lambda_{00} = 1065.77$ nm, $\lambda_{10} = 1090.13$ nm and $\lambda_{21} = 1087.76$ nm. For driving the $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ transition, the wavelengths are $\lambda_{00} = 1064.24$ nm, $\lambda_{10} = 1088.54$ nm, and $\lambda_{21} = 1086.17$ nm. The cooling wavelengths of KCl^- anion for two transitions are both deep in the infrared range. Finally, the Doppler temperature and recoil temperature for two transitions are also calculated, respectively. The Doppler temperatures for $(2)1/2 \leftrightarrow (1)1/2$ and $(1)3/2 \leftrightarrow (1)1/2$ transitions are 83.57 μK and 83.93 μK , and the recoil temperatures for two transitions are 226 nK and 227 nK, respectively. for two transitions are 226 nK and 227 nK, respectively.

Keywords: spin-orbit coupling, Franck-Condon factors, spontaneous radiative lifetimes, laser cooling

PACS: 31.15.vn, 37.10.Mn, 87.80.Cc

DOI: 10.7498/aps.68.20190869

* Project supported by the Special Foundation for Theoretical Physics Research Program of China (Grant No. 11647075) and the Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, China (Grant No. JSWL2018KFZ03).

† Corresponding author. E-mail: wanmingjie1983@sina.com