

基于 *ab initio* 的 BD^+ 离子激光冷却理论研究

李亚超 孟腾飞 李传亮 邱选兵 和小虎 杨雯 郭苗军 赖云忠 魏计林 赵延霆

Theoretical investigation of laser cooling for BD^+ cation by *ab initio* calculation

Li Ya-Chao Meng Teng-Fei Li Chuan-Liang Qiu Xuan-Bing He Xiao-Hu Yang Wen Guo Miao-Jun
Lai Yun-Zhong Wei Ji-Lin Zhao Yan-Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 163101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.163101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.163101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硼原(离)子内壳激发高自旋态能级和辐射跃迁

Energy levels and radiative transitions of the core-excited high-spin states in boron atom (ion)

物理学报.2017, 66(12): 123101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.123101>

O_2 分子 $\text{B}^3\Sigma_u^-$ 态势能曲线的从头计算

Ab initio calculation of the potential curve of $\text{B}^3\Sigma_u^-$ state of O_2

物理学报.2017, 66(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.103101>

基于 *ab initio* 计算的 CF^- 离子低激发态光谱性质研究

Spectroscopic properties of low-lying excited electronic states for CF^- anion based on *ab initio* calculation

物理学报.2017, 66(2): 023101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023101>

SO 分子最低两个电子态振-转谱的显关联多参考组态相互作用计算

Calculations on rovibrational spectra of two lowest electronic states in sulfur monoxide molecule by explicitly correlated approach

物理学报.2016, 65(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.163101>

β 石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究

Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives

物理学报.2016, 65(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101>

基于 *ab initio* 的 BD^+ 离子激光冷却理论研究*

李亚超¹⁾ 孟腾飞²⁾ 李传亮^{1)†} 邱选兵¹⁾ 和小虎¹⁾ 杨雯¹⁾
郭苗军^{1)‡} 赖云忠¹⁾ 魏计林¹⁾ 赵延霆²⁾

1) (太原科技大学应用科学学院, 太原 030024)

2) (山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 太原 030006)

(2017年4月18日收到; 2017年6月13日收到修改稿)

基于相关一致基组 aug-cc-pV5Z, 采用内收缩多参考组态相互作用方法计算了 BD^+ 离子两个最低解离极限 $\text{B}^+(\text{}^1\text{S}_g)+\text{D}(\text{}^2\text{S}_g)$ 和 $\text{B}^+(\text{}^3\text{P}_u)+\text{D}(\text{}^2\text{S}_g)$ 对应的 5 个 $\Lambda-S$ 态 ($\text{X}^2\Sigma^+$, $\text{A}^2\Pi$, $\text{B}^2\Sigma^+$, $\text{a}^4\Pi$ 和 $\text{b}^4\Sigma^+$) 的势能曲线和跃迁偶极矩. 根据计算结果, 求解核运动的径向薛定谔方程得到相应电子态的振-转光谱常数、Franck-Condon (F-C) 因子和振动能级辐射寿命. 其中 $\text{A}^2\Pi-\text{X}^2\Sigma^+$ 的 F-C 因子 ($f_{00} = 0.923$)、辐射寿命 ($\tau = 235$ ns) 满足激光直接冷却的条件. 因此, 我们基于分子转动跃迁提出了一个可实现 Doppler 激光冷却的光循环方案: $\text{A}^2\Pi_{1/2}(v' = 0)-\text{X}^2\Sigma^+(v'' = 0, 1)$, 其中 $v' = 0$ 中包含 2 个转动能级, $v'' = 0$ 和 $v'' = 1$ 中分别包含 6 个和 4 个转动能级. 根据方案, 模拟了激光冷却过程中的分子布居数动力学变化过程, 并计算了初速度为 100 m/s 的 BD^+ , 历经 5.4 ms 散射 1150 个光子可减速到 4.6 m/s、温度为 13 mK.

关键词: BD^+ 离子, 组态相互作用方法, 光谱常数, Doppler 激光冷却

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj, 37.10.Mn

DOI: 10.7498/aps.66.163101

1 引言

过去 30 年中, 激光冷却技术在原子领域中得到了飞速发展^[1-3], 由于分子复杂的内部能级结构使得这项技术在分子中一直未能得到发展. 然而, 分子具有更高的运动自由度和内部相互作用, 异核分子还具有永久电偶极矩, 所以激光冷却在分子领域中有着更广泛的应用, 尤其是在量子计算^[4]、超精细测量^[5]、量子模拟^[6]和化学反应动力学^[7]等方面. 2009 年, 美国耶鲁大学的 DeMille 等^[8,9]利用激光冷却技术首次实现 SrF 分子冷却后, 此技术已成为国内外原子分子物理学界的研究热点之一.

目前为止, 实验上实现直接激光冷却的分子有 YO^[10,11], KRB^[12]和 CaF^[13]; 实现光缔合冷却的

分子有 RbCs 等碱金属分子^[14]; 另外, 许多小组理论上研究了 RaF, AlH, AlF, BeF, MgF, BBr, BCl, LiBe, LiRb^[15-21]和氢化物等分子^[22]的激光冷却. 在分子离子激光冷却方面, 2011 年 Nguyen 等^[23]利用 MRCISD 和 FCI(3e⁻)方法计算 BH⁺和 AlH⁺的势能曲面, 提出了激光冷却方案并研究了粒子在冷却中的动力学过程. 但 Nguyen 的方案中没有考虑自旋轨道耦合常数和 $\text{X}^2\Sigma^+$ 态中振动能级 $v'' = 1-v'' = 0$ 之间的跃迁. BD^+ 作为 BH⁺ 的同位素分子离子, 目前还没有理论计算和实验方面的相关报告. 而在激光冷却中 $^{15}\text{BD}^+$ 和 $^{15}\text{BH}^+$ 分别属于费米和玻色体系, 此外冷却后的 BD^+ 同位素分子可实现超精细分裂的测量, 为研究原子核的电荷分布和低能情景下研究原子核的磁矩分布提供了合适的对象^[24-26].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11504256, U1610117, 61675120)、中国科学院时间频率基准重点实验室开放基金、精密光谱科学与技术国家重点实验室开放课题、山西省高等学校科技创新项目 (批准号: 2015166)、晋城市科技攻关项目 (批准号: 1201501004-22)、山西省高等学校创新人才支持计划和山西省回国留学人员科研资助项目 (批准号: 2016-096) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: clli@tyust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: guomiaojun85@sina.com

在本文中, 我们利用高精度的内收缩多参考组态相互作用方法(icMRCI)计算了BD⁺离子X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, a⁴Π和b⁴Σ⁺的5个A—S态的势能曲线, 获得了对应电子态的振动和转动常数. 此外, 我们计算了A²Π—X²Σ⁺的跃迁偶极矩(TDMs), Franck-Condon (F-C)因子、自发辐射寿命τ和A²Π态的自旋轨道耦合, 并根据A²Π和X²Σ⁺态之间的跃迁特性, 制定了详细的光学冷却方案: 设计了激光冷却所需要的循环能级系统A²Π_{1/2}(v' = 0)—X²Σ⁺(v'' = 0, 1), 模拟了冷却过程中粒子数的变化和光子的散射情况.

2 计算细节

2.1 *Ab initio*计算

本文利用Molpro2012量化计算软件包^[27]在C_{2v}点群下0.6—8.0 Å的核间距范围内研究了X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, a⁴Π和b⁴Σ⁺这5个A—S态的光谱性质. 计算过程中, 我们首先采用Hartree-Fock方法计算了BD⁺离子基态X²Σ⁺的波函数作为初始波函数, 然后利用完全活性空间自洽场方法(CASSCF)对价电子波函数做态平均来进行优化. 随后的MRCI计算中, 我们将6个分子轨道放入活性空间, 包括4个a1, 1个b1, 1个b2. 为了提高势能函数的计算精度, 我们考虑了核-价相关修正和Douglas-Kroll哈密顿近似的相对论修正, 最终选用了aug-cc-pV5Z-dk相关一致化基组. 此外, 我们计算了A²Π—X²Σ⁺的TDMs, 基于势能函数的计算, 我们用最小二乘法拟合得到了R_e, ω_e, ω_eχ_e, B_e, α_e等光谱常数; 通过LEVEL8.0^[28]程序求解核运动的径向薛定谔方程得到了5个态的振-转能级、A²Π—X²Σ⁺跃迁的F-C因子和A²Π态低振动能级的辐射寿命τ.

2.2 速率方程模型

爱因斯坦系数A_{v'v''}一般用来表征辐射跃迁概率, 当Franck-Condon近似有效且不考虑空间简并时, 它可以由下面的公式给出^[29]:

$$A_{v'v''} = \frac{|\overline{M}_{v'v''}|^2 \sum_{v''} q_{v'v''} (\Delta E_{v'v''})^3}{4.936 \times 10^5}, \quad (1)$$

其中, v'和v''分别代表上态和下态的振动能级; ΔE_{v'v''}是指上下态振动能级的能量差, 单位是

cm⁻¹; M_{v'v''}是原子单位下的跃迁偶极矩; q_{v'v''}是指F-C因子. 此外, 系数B是由系数A计算得出:

$$B_{v'v''} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega_{v'v''}^3} A_{v'v''}, \quad (2)$$

式中ħ是普朗克常数, c是光速, ω_{v'v''}是跃迁频率, 其中受激吸收系数B_{v''v'}与受激辐射系数B_{v'v''}相等. 通过爱因斯坦系数和跃迁频率得出的速率方程中粒子数的变化可以很好地描述BD⁺粒子布居数^[30]. 关于所选态i的粒子数P_i由下列公式给出:

$$\begin{aligned} \frac{dP_i}{dt} = & - \sum_{j=1}^{j=i-1} A_{ij} P_i - \sum_{j=1}^{j=i-1} B_{ij} \rho(\omega_{ij}) P_i \\ & - \sum_{j=i+1}^{j=N} B_{ij} \rho(\omega_{ij}) P_i + \sum_{j=i+1}^{j=N} A_{ji} P_j \\ & + \sum_{j=1}^{j=i-1} B_{ji} \rho(\omega_{ji}) P_j \\ & + \sum_{j=N}^{j=i+1} B_{ji} \rho(\omega_{ji}) P_j, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, P代表在此模型中由N × N个振-转能级组成的粒子数矩阵向量; A_{ij}, B_{ij}和B_{ji}分别对应爱因斯坦系数中的自发辐射、受激辐射和受激吸收过程; ρ(ω_{ij})是频率为ω_{ij}的饱和光强谱能量密度.

3 结果与讨论

3.1 A—S态的势能曲线和光谱常数

BD⁺离子的第一解离极限B⁺(¹S_g)+D(²S_g)包含1个二重态X²Σ⁺; 第二解离极限B⁺(³P_u)+D(²S_g)包含2个二重态A²Π, B²Σ⁺和2个四重态a⁴Π, b⁴Σ⁺. 势能曲线的计算结果如图1所示. 图1中可以看到基态X²Σ⁺的平衡核间距R_e在1.2 Å附近, 其主要的电子组态是(1σ)²(2σ)²(3σ)¹, 所占比重为93.41%. A²Π态在R_e处的主要组分是(1σ)²(2σ)²(1π)¹, 所占比重为92.93%, 它是由一个3σ轨道电子激发到1π轨道产生.

对于光谱常数, 目前还没有BD⁺离子相关的理论计算和实验信息, 但由于BD⁺和BH⁺是同位素分子离子, 具有相同的核外电子排布, 所以它们的势能函数相同. 我们将基于图1拟合出的BH⁺的光谱常数在表1中列出, 并给出Ramsay和Sarre^[31]在1982年报道的BH⁺的实验数据、Nguyen^[23]和Klein等^[32]的计算数据与

我们的结果做比较. 本文获得 $X^2\Sigma^+$ 态的 R_e 为 1.202798 \AA ; B_e 为 12.6296 cm^{-1} ; D_e 为 1240 cm^{-1} ; D_0 为 1.94 eV , 这与实验结果 $R_e = 1.20292 \text{ \AA}$; $B_e = 12.6177 \text{ cm}^{-1}$; $D_e = 1225 \text{ cm}^{-1}$; $D_0 = 1.95 \pm 0.09 \text{ eV}$ 非常符合. 对于 $A^2\Pi$ 态, R_e 为 1.24761 \AA ; B_e 为 11.73865 cm^{-1} ; α_e 为 0.46 cm^{-1} 与实验的 $R_e = 1.24397 \text{ \AA}$; $B_e = 11.7987 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha_e = 0.4543 \text{ cm}^{-1}$ 较为接近, $\omega_e = 2247.3 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 3.36 \text{ eV}$ 也与 Nguyen 等计算获得 $\omega_e = 2245 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 3.35 \text{ eV}$ 比较接近, 这也证明了我们计算数据的可靠性. 表 2 中我们首次给出了 BD^+ 4 个 $A-S$ 态的光谱常数, 由于 $b^4\Sigma^+$ 态没有势阱, 不存在束缚振动能级, 所以它的光谱常数没有给出. 此外, 我们还计算了 $A^2\Pi$ 态的 $S-O$ 常数 $\Omega = 12.99 \text{ cm}^{-1}$, 与

文献中给出的实验值比较符合 [33].

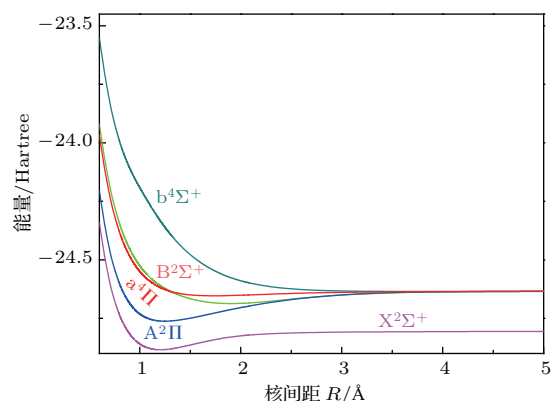


图 1 (网刊彩色) BD^+ 离子的 5 个 $A-S$ 态的势能曲线
Fig. 1. (color online) Potential energy curves of five $A-S$ electronic states of BD^+ .

表 1 BH^+ 离子 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态的光谱常数
Table 1. Spectroscopic parameters of $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ states of BH^+ .

		$R_e/\text{\AA}$	B_e	D_e	α_e	ω_e	$\omega_e X_e$	D_0/eV
$X^2\Sigma^+$	This work	1.202798	12.6296	1240	0.5967	2519.2	66.5	1.94
	Exp. [31]	1.20292	12.6177	1225	0.4928	2526.8	61.98	1.95 ± 0.09
	Cal. [23]	1.20498	12.574	1250	0.47	2518.4	64.7	1.99
	Cal. [32]	1.21	12.48		0.475	2492	64	1.78
$A^2\Pi$	This work	1.24761	11.73865	1073	0.46	2247.3	53.5	3.36
	Exp. [31]	1.24397	11.7987		0.4543			
	Cal. [23]	1.2477	11.728	1280	0.46	2245	53.4	3.35
	Cal. [32]	1.253	11.62		0.467	2212	52	3.2

表 2 BD^+ 离子 4 个 $A-S$ 态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic parameters of four $A-S$ electronic states of BD^+ .

State	$R_e/\text{\AA}$	B_e	D_e	α_e	ω_e	$\omega_e X_e$	D_0/eV	Ω
$X^2\Sigma^+$	1.2107	6.77	1240	0.15	1855.6	36.3	1.94	
$A^2\Pi$	1.254	6.31	1073	0.15	1683.7	34.5	3.36	12.99
$B^2\Sigma^+$	1.9171	2.7	637	0.02	959.2	24.5	1.31	
$a^4\Pi$	1.73	3.3		0.156	667.6	25		

3.2 跃迁特性

基于 aug-cc-pV5Z-dk 基组, 我们采用 MRCI 方法计算了 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 跃迁的 TDMs, 其随核间距变化的曲线在图 2 中给出. 图 2 呈现了经绝对值处理后 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 态的 TDMs 曲线, 很明显, 在解离极限之前一直存在跃迁, 在 3 \AA 处 TDM 逐渐趋向于 0, 说明之后无跃迁发生. 对应到势能曲线上, 3 \AA 为 $A^2\Pi$ 和 $X^2\Sigma^+$ 态的势阱的边缘位置.

$A^2\Pi(v')-X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁的 F-C 因子在表 3

中列出, 为了简化, v' 和 v'' 只取到 5. 通常, 我们更关心其对角线的值, F-C 因子越大 (接近于 1), 对应的两个态振动能级间的跃迁概率越高. 为了更形象地表现 F-C 因子的对角化分布, 在图 3 中绘制出立体直方图. $A^2\Pi(v' = 0)-X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 跃迁的 F-C 因子 (f_{00}) 等于 0.923, 这是建立冷却方案的先决条件. $A^2\Pi(v')-X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁的自发辐射寿命在图 4 中展出, 其中 $A^2\Pi(v' = 0)-X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 的 τ 为 235 ns, 根据分子满足激光冷却的标准 [34].

表3 $A^2\Pi(v')-X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁的F-C因子
Table 3. F-C factors of $A^2\Pi(v')-X^2\Sigma^+(v'')$.

	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	$v' = 3$	$v' = 4$	$v' = 5$
$v'' = 0$	9.23×10^{-1}	7.18×10^{-2}	5.00×10^{-3}	3.16×10^{-4}	1.89×10^{-5}	1.06×10^{-6}
$v'' = 1$	7.57×10^{-2}	7.80×10^{-1}	1.28×10^{-1}	1.46×10^{-2}	1.34×10^{-3}	1.11×10^{-4}
$v'' = 2$	1.44×10^{-3}	1.44×10^{-1}	6.58×10^{-1}	1.65×10^{-1}	2.71×10^{-2}	3.35×10^{-3}
$v'' = 3$	1.86×10^{-7}	3.58×10^{-3}	2.03×10^{-1}	5.64×10^{-1}	1.82×10^{-1}	4.04×10^{-2}
$v'' = 4$	6.17×10^{-7}	1.32×10^{-5}	5.25×10^{-3}	2.51×10^{-1}	5.01×10^{-1}	1.79×10^{-1}
$v'' = 5$	1.99×10^{-9}	3.48×10^{-6}	1.20×10^{-4}	5.13×10^{-3}	2.85×10^{-1}	4.74×10^{-1}

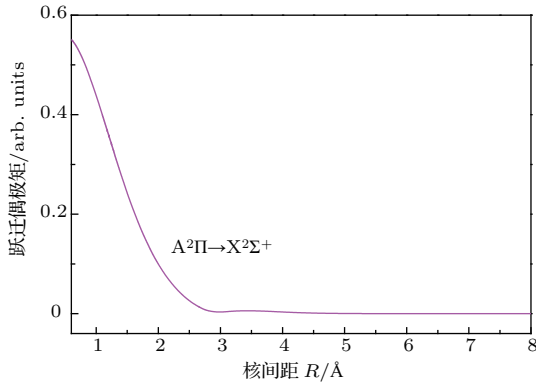


图2 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 跃迁的跃迁偶极矩曲线
Fig. 2. Transition dipole moments (TDMs) of $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ system.

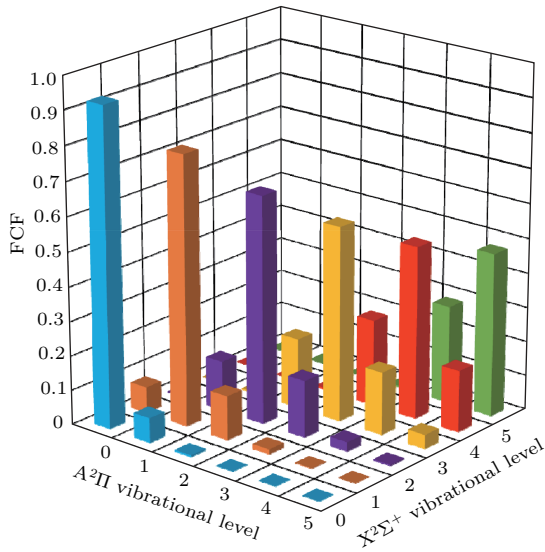


图3 (网刊彩色) $A^2\Pi(v')-X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁的F-C因子
Fig. 3. (color online) F-C factors of $A^2\Pi(v')-X^2\Sigma^+(v'')$.

3.3 冷却方案

对分子实现激光冷却, 必须根据各能级之间的跃迁特性, 构成闭合的循环跃迁结构.

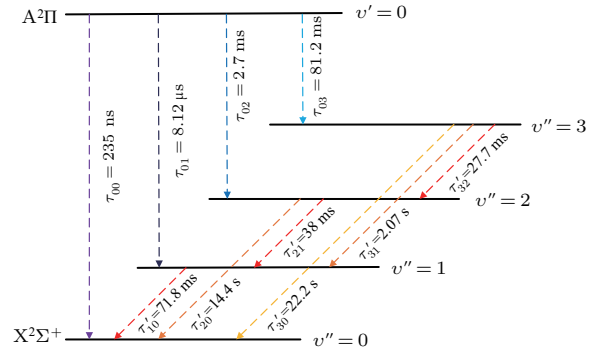


图4 (网刊彩色) $A^2\Pi$ 和 $X^2\Sigma^+$ 态振动能级的辐射寿命
Fig. 4. (color online) Radiative lifetimes of vibrational levels for $A^2\Pi$ and $X^2\Sigma^+$ states.

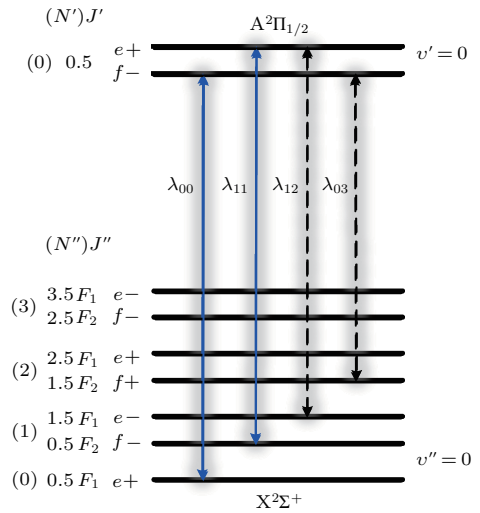


图5 (网刊彩色) $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)-X^2\Sigma^+(v'' = 0)$ 的能级跃迁示意图

Fig. 5. (color online) Energy level schematic diagram showing transitions of $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)-X^2\Sigma^+(v'' = 0)$.

图5为我们设计的 $A^2\Pi$ 态在S—O耦合效应下 $A^2\Pi_{1/2}(v')-X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁的光学冷却方案, 所涉及的能级主要是 $A^2\Pi_{1/2}$ 态的 $v' = 0$ 和 $X^2\Sigma^+$ 态的 $v'' = 0$ 的振动能级, 其中每个振动能级中包含

有转动能级. 图中黑色的横线代表各转动能级, 根据转动跃迁的选择定则: $\Delta J = 0, \pm 1$, 其中 0 代表 Q 支, 1 代表 R 支, -1 代表 P 支, 而图中蓝色实线箭头代表 Q 支的跃迁, 黑色虚线箭头代表 P 支的跃迁. 双向箭头 (阴影区域) 是指激光激发受激跃迁能级 ($v' = 0 - v'' = 0$), 这过程中的粒子变化包括自发辐射, 受激辐射和受激吸收. 其中 4 个过程中激光器的参数分别为 $\lambda_{00} = 375.8 \text{ nm}$, $\lambda_{11} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{12} = 376 \text{ nm}$, $\lambda_{03} = 376.4 \text{ nm}$, 入射光强为饱和和光强时四束激光的谱能量密度 ρ 为 $4 \times 10^{-19} \text{ J/m}^2$.

由于振动态之间跃迁没有严格的选择定则, 对于粒子从能级 $v'' = 0$ 吸收光子跃迁到 $v' = 0$ 后, 它除了可以跃迁到 $v'' = 0$ 能级, 还要考虑能量更高

的 $v'' = 1$ 能级, 但根据前面的计算可知从 $v' = 0$ 到 $v'' \geq 2$ 的能级的跃迁概率极小 (比 $v' = 0 - v'' = 0$ 小约 4 个量级), 因此计算过程中不做考虑. 此外, $v'' = 1$ 上的粒子也会自发辐射到 $v'' = 0$ 能级, 这样就构成了光学的循环跃迁, 为了提高冷却效率, 我们在 $v' = 0 - v'' = 1$ 上增加 4 束再抽运激光: $\lambda'_{00} = 402.8 \text{ nm}$, $\lambda'_{11} = 403 \text{ nm}$, $\lambda'_{12} = 403 \text{ nm}$, $\lambda'_{03} = 403.4 \text{ nm}$, 如图 6. 其中 $v'' = 1$ 中主要用到 $J'' = 0, 1, 2, 3$ 这四个转动能级, $v'' = 1 - v'' = 0$ 的过程只包含自发辐射. 如上述表示相同, 图 6 中黑色的横线代表各转动能级, 蓝色实线箭头代表 Q 支的跃迁, 黑色虚线箭头代表 P 支的跃迁, 红色波浪线箭头代表 R 支的跃迁.

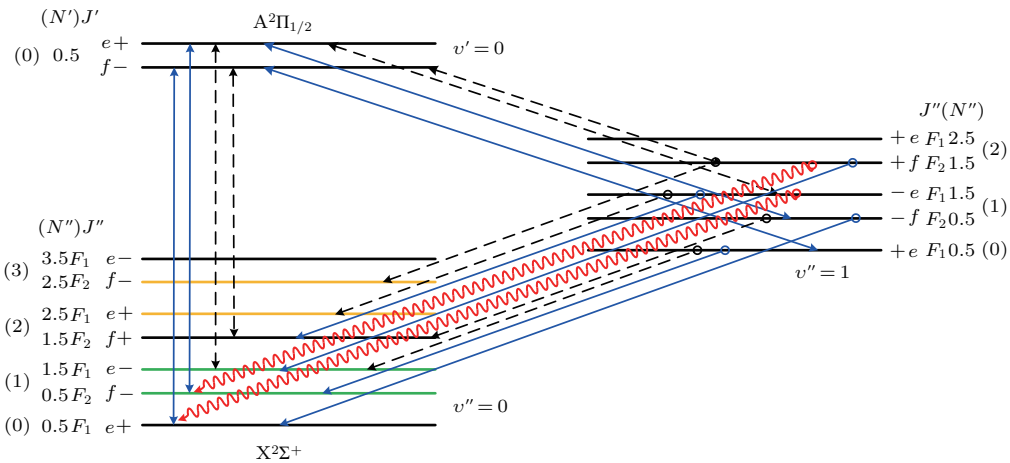


图 6 (网刊彩色) $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) - X^2\Sigma^+(v'' = 0, 1)$ 的能级跃迁示意图

Fig. 6. (color online) Energy level schematic diagram showing transitions of $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0) - X^2\Sigma^+(v'' = 0, 1)$.

根据给出的冷却方案, λ_{00} 和 λ_{03} 作为主激光, λ_{11} 和 λ_{12} 是辅助激光, $\lambda'_{00}, \lambda'_{11}, \lambda'_{12}$ 和 λ'_{03} 为再抽运激光, 假设只考虑 λ_{00} 和 λ_{03} , $v'' = 0$ 中的 $J'' = 1, 2, 4, 5$ 都将成为暗态, 图 6 中用绿色和橙色的横线表示; 在考虑了 λ_{11} 和 λ_{12} 后, $J'' = 1, 2$ (绿色) 能够参与跃迁, 所以 $v' = 0 - v'' = 0$ 的 4 束激光是构成循环跃迁的必要条件. 表 4 给出了计算中用到的爱因斯坦系数, 为了方便识别, 以 $v'' = 0, J'' = 0, 1, 2, 3, 4, 5; v' = 0, J' = 0, 1; v'' = 1, J'' = 0, 1, 2, 3$ 为序标识 1—12. 通过解 2.2 节中的方程 (3) 求得各能级的粒子布居数, 激发态粒子布居数求积分后乘以对应自发辐射系数 (见表 4) 可得到冷却过程中的光子散射数. 通常用于冷却的超声分子束的转动温度在 10 K 左右, 开始冷却时 $v'' = 0$ 振动能级上

的四个转动能级从低到高的粒子数布局比例分别为: 0.7, 0.15, 0.15 和 0. 具体的模拟结果在图 7 中给出. Doppler 冷却中, 对于分子量大于 20 的分子, 如果从室温环境冷却到约 mK 量级的超冷温度需要散射超过 10^4 个光子. 而对于 BD^+ 分子, 相对分子质量为 12.825, 不足 20, BD^+ 从 300 K 冷却到约 mK 量级温度需要散射 8450 个光子. 对于我们的模拟结果, 如图 7 所示, 光子散射数随时间的增加呈指数增大, 当 BD^+ 散射 8450 个光子时所需的时间为 41 ms.

与 YO 分子相比, 低温缓冲池中发射出的粒子初速度为 70 m/s, 温度为缓冲气体氦的温度 3.5 K, 从 YO 分子发射, 减速到 10 m/s, 最终囚禁在磁光阱, 需要经过 89 cm 的冷却路径. 若 BD^+ 初速度也

为 70 m/s, 那么它减速到 10 m/s 时俘获所经过的路程只有 13.6 cm. 对比 SrF 分子, 从常温状态冷却到 5 mK 需要散射 40000 个光子, SrF 的分子量为 106.618, 大于 20. 所以我们设计的系统优势在于 BD⁺ 离子属于分子量较小的粒子, 冷却过程中不需要散射过多的光子, 这就导致冷却时间会缩短, 冷却装置的尺寸也会减小. 此外, 图 6 给出的方案中, 粒子在各能级跃迁时会在 $v'' = 0$ 中有 $J'' = 4, 5$ 的暗态能级, 此暗态会影响最终的冷却效率. 但通过计算得出 BD⁺ 散射 8450 个光子时的冷却效率为 92%, 因此, 在实现激光冷却到约 mK 量级冷却的过程中暗态的影响不是很大.

表 4 模拟计算中所用的爱因斯坦系数

Table 4. The Einstein coefficients used in the simulation calculation

A_{7-1}	2767417	A_{8-11}	39079.94	A_{11-1}	4.852998
A_{8-2}	2763224	A_{7-12}	38956.7	A_{11-4}	0.906622
A_{8-3}	1381612	A_{9-2}	4.641204	A_{11-5}	8.1596
A_{7-4}	1377425	A_{9-3}	9.066222	A_{12-2}	4.956443
A_{7-9}	78283.31	A_{10-1}	4.852998	A_{12-3}	0.991289
A_{8-10}	78159.88	A_{10-4}	6.069705	A_{12-6}	7.96271

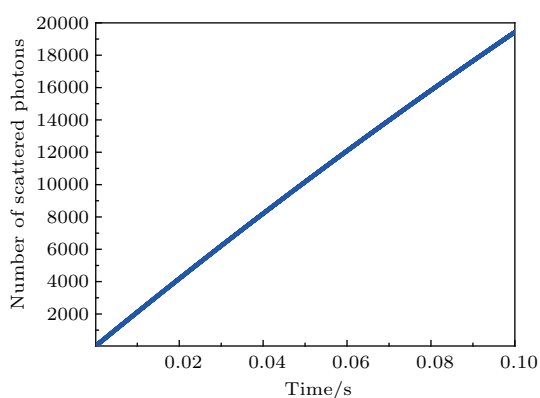


图 7 BD⁺ 光子散射数随时间变化的模拟结果

Fig. 7. Plot of the cycling-transition photon count for the BD⁺ simulation results.

4 结 论

本文利用 MRCI/aug-cc-pV5Z-dk 研究了 BD⁺ 离子的 X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, a⁴Π 和 b⁴Σ⁺ 电子态. 给出了 BD⁺ 的 X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺ 和 a⁴Π 态的光谱常数. 此外, 计算了 A²Π—X²Σ⁺ 的跃迁偶极矩 TDMs, 并根据其结果给出了 F-C 因子、低振动能级的辐射寿命 τ 和 X²Σ⁺ 态内部能级寿命 τ' . 最后,

依据 A²Π—X²Σ⁺ 的跃迁特性, 提出了一个 BD⁺ 离子的 Doppler 激光冷却方案, 并根据粒子在循环跃迁中的动力学过程, 计算了粒子布居数, 给出了冷却过程中光子散射随时间变化的模拟结果: 从 300 K 冷却到 ~mK 温度需要散射 8450 个光子, 历时 41 ms, 冷却效率 92%, 这对实验上实现 BD⁺ 的激光冷却提供了有价值的参考.

参考文献

- [1] Chu S 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 685
- [2] Cohen-Tannoudji C N 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 707
- [3] Phillips W D 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 721
- [4] DeMille D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 067901
- [5] Flambaum V V, Kozlov M G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 150801
- [6] Pupillo G, Micheli A, Büchler H P, Zoller P 2009 *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications* (Boca Raton: CRC Press)
- [7] Krems R V 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4079
- [8] Shuman E S, Barry J F, Glenn D R, DeMille D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 223001
- [9] Shuman E S, Barry J F, DeMille D 2010 *Nature* **467** 820
- [10] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
- [11] Yeo M, Hummon M T, Collopy A L, Yan B, Hemmerling B, Chae E, Doyle J M, Ye J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 223003
- [12] Kobayashi J, Aikawa K, Oasa K, Inouye S 2014 *Phys. Rev. A* **89** 021401
- [13] 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
- [14] Ji Z H, Zhang H S, Wu J Z, Yuan J P, Yang Y G, Zhao Y T, Ma J, Wang L R, Xiao L T, Jia S T 2012 *Phys. Rev. A* **85** 013401
- [15] Isaev T A, Hoekstra S, Berger R 2010 *Phys. Rev. A* **82** 052521
- [16] Wells N, Lane I C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19018
- [17] Lane I C 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 15078
- [18] Kang S Y, Gao Y F, Kuang F G, Gao T, Du J G, Jiang G 2015 *Phys. Rev. A* **91** 042511
- [19] Yang R, Gao Y F, Tang B, Gao T 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 1900
- [20] You Y, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2015 *Phys. Rev. A* **92** 032502
- [21] You Y, Yang C L, Zhang Q Q, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19838
- [22] Gao Y F, Gao T 2014 *Phys. Rev. A* **90** 052506
- [23] Nguyen J H V, Viteri C R, Hohenstein E G, Sherrill C D, Brown K R, Odom B 2011 *New J. Phys.* **13** 063023
- [24] Chin C, Jochim S, Bartenstein M, Altmeyer A, Hendl G, Riedl S, Denschlag J H, Grimm R 2004 *International Quantum Electronics Conference. Optical Society of America: IMI3*

- [25] Galván A P, Zhao Y, Orozco L A, Gómez E, Lange A D, Baumer F, Sprouse G D 2007 *Phys. Lett. B* **655** 114
- [26] López-Urrutia J R C, Beiersdorfer P, Savin D W, Widmann K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 826
- [27] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al.* 2012 *Computat. Molec. Sci.* **2** 242
- [28] Le Roy R J 2007 *LEVEL 80: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (University of Waterloo Chemical Physics Research Report CP-663)
- [29] Zou W L, Liu W J 2005 *J. Comput. Chem.* **26** 106
- [30] Vogelius I S, Madsen L B, Drewsen M 2004 *Phys. Rev. A* **70** 053412
- [31] Ramsay D A, Sarre P J 1982 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **2** 78 1331
- [32] Klein R, Rosmus P, Werner H J 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 3559
- [33] Huber K P, Herzberg G 2013 *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV Constants of Diatomic Molecules* (Springer Science & Business Media) pp90–91
- [34] Di Rosa M D 2004 *Eur. Phys. J. D* **31** 395

Theoretical investigation of laser cooling for BD^+ cation by *ab initio* calculation*

Li Ya-Chao¹⁾ Meng Teng-Fei²⁾ Li Chuan-Liang^{1)†} Qiu Xuan-Bing¹⁾ He Xiao-Hu¹⁾
 Yang Wen¹⁾ Guo Miao-Jun^{1)‡} Lai Yun-Zhong¹⁾ Wei Ji-Lin¹⁾ Zhao Yan-Ting²⁾

1) (School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 18 April 2017; revised manuscript received 13 June 2017)

Abstract

Based on consistent basis set aug-cc-pV5Z, five low-lying potential energy curves and transition dipole moments $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $a^4\Pi$ and $b^4\Sigma^+$ of BD^+ are calculated by using internally contracted multi-reference configuration interaction approach. According to the calculation results, ro-vibrational levels of these electronic states are derived through solving the radial Schrödinger equation ro-vibrational equation, and then the molecular parameters, Franck-Condon factors (FCFs) and radiation life are obtained by fitting and calculations. The FCFs ($f_{00} = 0.923$) and radiation life for $v'' = 0$ ($\tau = 235$ ns) of $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ are suitable for achieving rapid laser cooling. Therefore, an optical-cycle for Doppler laser cooling scheme is proposed: the system includes the $A^2\Pi_{1/2}(v' = 0)-X^2\Sigma^+(v'' = 0, 1)$, where the case of $v' = 0$ contains 2 rotational levels, the cases of $v'' = 0$ and $v'' = 1$ contain 6 and 4 rotational levels, respectively. According to the proposal, we simulate the dynamic process of the molecular population in laser cooling. The BD^+ can be decelerated from initial velocity of 100 m/s to 4.6 m/s (13 mK) after scattering 1150 photons during 5.4 ms.

Keywords: BD^+ cation, MRCI, spectroscopic parameters, Doppler laser cooling

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj, 37.10.Mn

DOI: 10.7498/aps.66.163101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11504256, U1610117, 61675120), the Open Fund of Key Laboratory of Time and Frequency Primary Standards and the Scientific, China, the State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, China, Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi, China (Grant No. 2015166), Jincheng's Programs for Science and Technology (Grant No. 1201501004-22), the OIT Program of Shanxi Province, China and the Project of Shanxi Scholarship Council of China (Grant No. 2016-096).

† Corresponding author. E-mail: clli@tyust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: guomiaojun85@sina.com