

碱金属原子与碱金属极性双原子分子之间的范德瓦尔斯相互作用*

白旭辉 张焱培 靳传奇 杨越超 高维赫 王高仁[†] 韩永昌[†]

(物理学院, 大连理工大学, 大连 116024)

范德瓦尔斯相互作用对原子与分子超冷碰撞有重要影响。本文研究了碱金属原子与碱金属极性双原子分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 。考虑分子处于 $^1\Sigma^+$ 电子态, 基于微扰理论给出了转动基态分子与 s/p/d 态原子以及转动激发态分子与 s 态原子间的 C_6 表达式。以 K-NaK 体系为例, 分析了 C_6 随振动量子数和转动量子数变化的趋势。通过对比对角化偶极-偶极相互作用矩阵得到的势能曲线和微扰得到的范德瓦尔斯势能曲线, 确定了范德瓦尔斯势的适用范围。

关键词: 超冷原子, 超冷分子, 偶极-偶极相互作用, 范德瓦尔斯系数

PACS: 34.20.Cf, 34.50.-s, 34.50.Lf, 32.80.Pj

1 引言

随着冷却与囚禁中性原子及分子^[1-9]的实验技术不断取得突破, 超冷碰撞研究持续成为热点^[10-17]。碱金属原子与碱金属极性双原子分子组成的混合体系已成为研究原子-分子碰撞动力学的高度可控系统。实验上已经在超冷 $^{40}\text{K}-^{23}\text{Na}^{40}\text{K}$ ^[18-20]、 $^{23}\text{Na}-^6\text{Li}^{23}\text{Na}$ ^[21]、 $^{39}\text{K}-^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ ^[22]体系观测到 Feshbach 共振, 这是原子-原子超冷碰撞动力学的重要延伸。超冷原子-分子碰撞研究在反应动力学^[23-25]、制备超冷三原子分子^[26-28]、阻塞效应^[29]、量子信息^[30]等诸多领域具有重要应用。

超冷碰撞中, 碰撞能很小, 同时原子与分子平均距离较大。因此, 长程相互作用对原子与分子超冷碰撞有重要影响。原子-分子间的长程相互作用通常采用展开式 $\sum_n C_n/R^n$ 来描述^[31,32], 其中 C_n 为色散系

[†] 通信作者. E-mail: gaoren.wang@dlut.edu.cn

[†] 通信作者. E-mail: ychan@dlut.edu.cn

* 国家自然科学基金(批准号: 12241409, 12104082)、辽宁省自然科学基金(批准号: 2024-MSBA-18)、飞行器流体物理全国重点实验室项目 (No. 2025-APF-KFZD-11), 中央高校基本科研业务费 (No. 82231146) 资助的课题。

数, R 为原子与分子质心间距离。针对基态原子-基态碱金属极性双原子分子体系的长程相互作用, 前人开展了系统的理论研究。基于第一性原理计算了三原子势能面, 从中提取了长程相互作用系数 C_n [33]。基于静电相互作用的多极矩展开, 计算了原子-分子体系的长程 C_n 系数 [34-39]。

然而, 现有研究主要聚焦于基态原子与基态分子之间的相互作用 [40]。在冷原子分子实验中, 很多物理过程, 如光缔合 [28,41]、里德堡原子冷却极性分子 [42]等, 涉及到激发态原子与基态分子相互作用、或者基态原子与转动激发态分子 [43,44]间的相互作用。这类涉及激发态通道的长程色散系数, 目前尚缺乏研究。

本文将计算基态原子-激发态分子以及激发态原子-基态分子间的范德瓦尔斯系数 C_6 。第 2 节给出了基态原子与基态分子、基态原子与激发态分子、激发态原子与基态分子的 C_6 系数表达式。第 3 小节首先通过与文献中报道的基态原子与绝对基态分子间的 C_6 系数对比, 验证了本文计算 C_6 系数方法的合理性。进一步以 K-NaK 体系为例, 分析了 C_6 随分子振动量子数和转动量子数的变化趋势。同时, 通过对比对角化偶极-偶极相互作用矩阵得到的势能曲线和微扰得到的范德瓦尔斯势能曲线, 确定了范德瓦尔斯势的适用范围。在第 4 小节进行了总结。

2 原子-分子范德瓦尔斯相互作用

本文用 A 和 M 分别表示原子和双原子分子。将原子与分子质心连线设为 Z 轴。本文采用单电子近似描述碱金属原子, 原子态表示为 $|n, l, m_l\rangle$ 。其中, n 是原子中价电子的主量子数, l 是原子的电子轨道角动量量子数, m_l 是原子的电子轨道角动量在 Z 轴投影量子数。原子态对应的能量记为 $E_{n,l}$ 。 $l = 0, 1, 2$ 分别对应 s、p、d 态原子。分子态表示为 $|i, \Lambda, \nu, j, m_j\rangle$ 。 i 为按能量从低到高排序的相同 Λ 电子态的序数, Λ 为分子的电子轨道角动量在分子核间轴的投影量子数, ν 为振动量子数, j 为转动量子数, m_j 为分子转动角动量在 Z 轴投影量子数, ν 和 j 均为从 0 开始取值的整数, m_j 为 $-j$ 到 j 之间的整数。分子态对应的能量记为 $E_{i,\Lambda,\nu,j}$ 。 $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ 分别对应 Σ 、 Π 、 Δ 态。本文计算中未考虑自旋轨道耦合效应, 跃迁前后分子总电子自旋 S 保持不变, 本文仅考虑 $S = 0$ 的分子单重态。通常, 分子电子态可以表示为 $(i)^{2S+1}\Lambda$ 。本工作涉及的电子态有 $(1)^1\Sigma^+$ 、 $(2)^1\Sigma^+$ 、 $(3)^1\Sigma^+$ 、 $(1)^1\Pi$ 、 $(2)^1\Pi$ 、 $(3)^1\Pi$ 等。电子态右上标+号表示该电子态波函数在包含分子轴的镜面反射变换下是对称的。

本文不考虑外场, 所以原子态能量不依赖于 m_l , 分子态能量不依赖于 m_j 。本工作考虑分子处于 $^1\Sigma^+$ 电子态, 即 $\Lambda = 0$ 。原子与处于 $^1\Sigma^+$ 电子态转动基态 ($j = 0$) 分子之间的长程势能由范德瓦尔斯势主

导 [35,40]:

$$V(R) = -\frac{C_6}{R^6}, \quad (1)$$

其中, C_6 是范德瓦尔斯系数。本文推导得到了 $l = 0, 1, 2$ 时 C_6 的表达式。本文也会给出对应的 C_6 表达式。

利用二阶微扰理论, 可得到 C_6 系数的表达式如下 [35]:

$$C_6 = R^6 \sum_{\alpha' \neq \alpha} \frac{|\langle \alpha' | \hat{V}_{dd}(\hat{R}) | \alpha \rangle|^2}{E_{\alpha'} - E_{\alpha}}, \quad (2)$$

其中, $|\alpha\rangle = |n, l, m_l, i, \Lambda, \nu, j, m_j\rangle$, $E_{\alpha} = E_{n,l} + E_{i,\Lambda,\nu,j}$ 为 R 趋于无穷大时处于 $|\alpha\rangle$ 态的原子-分子能量。 $\hat{V}_{dd}$ 表示偶极-偶极相互作用算符 [35]:

$$\hat{V}_{dd}(R) = -\frac{2}{R^3} \sum_{m=-1}^1 \frac{\hat{d}_{A1}^{-m}(\hat{r}_A) \hat{d}_{M1}^m(\hat{r}_M)}{(1+m)!(1-m)!}, \quad (3)$$

其中, $\hat{d}_{A1}^{-m} = (-1)^m \sqrt{4\pi/3} Y_{1-m} d_A$ 和 $\hat{d}_{M1}^m = \sum_{m'} d_{m'm}^1 d_M$ 。 Y_{1-m} 为球谐函数, $d_{m'm}^1$ 为维格纳旋转矩阵。 d_A 和 d_M 分别是原子和分子的跃迁偶极矩。本文在体固定坐标系下进行计算。总投影量子数 $M_t = m_l + m_j$ 守恒。 $M_t = 0, \pm 1, \pm 2$ 对应原子-分子系统的 Σ 、 Π 、 Δ 态, 分别记为 Σ_{AM} 、 Π_{AM} 、 Δ_{AM} 。利用公式(2)计算 C_6 , 原则上需要遍历所有原子和分子的能级。在实际计算中会根据精度要求做截断。

把公式(3)代入到公式(2), 并把 $\hat{V}_{dd}(R)$ 矩阵元的径向和角向部分分开, C_6 矩阵元可以写为:

$$C_6 = R^6 \sum_{n', l', i', \Lambda', \nu', j'} \frac{\langle n', l' | d_A | n, l \rangle^2 \langle i', \Lambda', \nu', j' | d_M | i, \Lambda, \nu, j \rangle^2}{(E_{n', l'} + E_{i', \Lambda', \nu', j'}) - (E_{n, l} + E_{i, \Lambda, \nu, j})} \times \left\{ \sum_{m'_l = -l'}^{l'} \sum_{m'_j = -j'}^{j'} \left| \sum_{m=-1}^1 \sum_{m'=-1}^1 \frac{\langle Y_{l'm'_l} | Y_{1-m} | Y_{lm_l} \rangle \langle d_{m'_j \Lambda'}^1 | d_{mm'}^1 | d_{m_j \Lambda}^1 \rangle}{(1+m)!(1-m)!} \right|^2 \right\}, \quad (4)$$

其中, 不带磁量子数的态 (例如 $|n', l'\rangle$) 表示对应带磁量子数态 (例如 $|n', l', m'_l\rangle$) 的径向部分。本文推导出角向部分矩阵元的解析表达式, 通过数值计算得到径向部分矩阵元 [45]。

2.1 s 态原子+转动基态分子

s 态原子处于 $|n, l=0, m_l=0\rangle$ 态, 能量记为 $E_{n,l=0}$ 。分子处在 $|i, \Lambda=0, \nu, j=0, m_j=0\rangle$ 态, 能量表示为 $E_{i,\Lambda=0,\nu,j=0}$ 。原子与分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 为:

$$C_6 = \frac{2}{3} S_1^0 + \frac{4}{3} S_2^0, \quad (5)$$

其中,

$$S_1^0 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (6)$$

$$S_2^0 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}. \quad (7)$$

$E_{n', l'=1}$ 为原子态 $|n', l' = 1\rangle$ 的能量, $E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=1}$ 和 $E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=1}$ 分别为分子态 $|i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 1\rangle$ 和 $|i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 1\rangle$ 的能量。需要指出的是, (5)式要求原子轨道角动量 $l = 0$, 分子处于 $^1\Sigma^+$ 电子态 (可以是 $(1)^1\Sigma^+$ 基电子态, 也可以是 $(2)^1\Sigma^+$ 、 $(3)^1\Sigma^+$ 等激发电子态), 分子转动角动量 $j = 0$, 而对原子主量子数 n , 分子振动量子数 ν 没有限制。

2.2 p 态原子+转动基态分子

转动基态分子表示为 $|i, \Lambda = 0, \nu, j = 0, m_j = 0\rangle$ 。对于 p 态原子, m_l 可以取 $0, \pm 1$ 。当 $m_l = 0$ 时, 原子态为 $|n, l = 1, m_l = 0\rangle$ 。此时, $M_t = 0$, 对应的原子-分子态为 Σ_{AM} 态, 原子与分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 为:

$$C_6 = \frac{4}{9}S_1^1 + \frac{8}{9}S_2^1 + \frac{22}{45}S_3^1 + \frac{44}{45}S_4^1, \quad (8)$$

其中,

$$S_1^1 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 0 | d_A | n, l = 1 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=0} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=1} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (9)$$

$$S_2^1 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 0 | d_A | n, l = 1 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=0} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=1} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (10)$$

$$S_3^1 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 2 | d_A | n, l = 1 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=2} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=1} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (11)$$

$$S_4^1 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 2 | d_A | n, l = 1 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=2} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=1} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}. \quad (12)$$

$E_{n', l'=0}$ 和 $E_{n', l'=2}$ 分别为原子态 $|n', l' = 0\rangle$ 和 $|n', l' = 2\rangle$ 的能量。

当 $m_l = \pm 1$ 时, 原子态为 $|n, l = 1, m_l = \pm 1\rangle$ 。此时, $M_t = \pm 1$, 对应的原子-分子态为 Π_{AM} 态, 原子与分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 为:

$$C_6 = \frac{1}{9}S_1^1 + \frac{2}{9}S_2^1 + \frac{19}{45}S_3^1 + \frac{38}{45}S_4^1. \quad (13)$$

2.3 d 态原子+转动基态分子

分子态为 $|i, \Lambda = 0, \nu, j = 0, m_j = 0\rangle$ 。对于 d 态原子， m_l 可以取 0、 ± 1 、 ± 2 。当 $m_l = 0$ 时，原子态为 $|n, l = 2, m_l = 0\rangle$ 。此时， $M_t = 0$ ，对应的原子-分子态为 Σ_{AM} 态，原子与分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 为：

$$C_6 = \frac{2}{5}S_1^2 + \frac{4}{5}S_2^2 + \frac{16}{35}S_3^2 + \frac{32}{35}S_4^2, \quad (14)$$

其中，

$$S_1^2 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 2 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=2} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (15)$$

$$S_2^2 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 2 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=2} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (16)$$

$$S_3^2 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 3 | d_A | n, l = 2 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=3} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=2} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (17)$$

$$S_4^2 = \sum_{n', i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 3 | d_A | n, l = 2 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=3} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=1}) - (E_{n, l=2} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}. \quad (18)$$

$E_{n', l'=1}$ 和 $E_{n', l'=3}$ 分别为原子态 $|n', l' = 1\rangle$ 和 $|n', l' = 3\rangle$ 的能量。

当 $m_l = \pm 1$ 时，原子态为 $|n, l = 2, m_l = \pm 1\rangle$ 。此时， $M_t = \pm 1$ ，对应的原子-分子态为 Π_{AM} 态，原子与分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 为：

$$C_6 = \frac{1}{3}S_1^2 + \frac{2}{3}S_2^2 + \frac{3}{7}S_3^2 + \frac{6}{7}S_4^2. \quad (19)$$

当 $m_l = \pm 2$ 时，原子态为 $|n, l = 2, m_l = \pm 2\rangle$ 。此时， $M_t = \pm 2$ ，对应的原子-分子态为 Δ_{AM} 态，原子与分子之间的范德瓦尔斯系数 C_6 为：

$$C_6 = \frac{2}{15}S_1^2 + \frac{4}{15}S_2^2 + \frac{12}{35}S_3^2 + \frac{24}{35}S_4^2. \quad (20)$$

2.4 s 态原子+转动激发态分子

原子处于 s 态， $m_l = 0$ ，原子态表示为 $|n, l = 0, m_l = 0\rangle$ 。分子处于转动激发态 $j \geq 1$ ， m_j 的取值范围为 $-j, -j+1, \dots, j$ 。这里本文考虑 m_j 取 0 和 ± 1 的情况。当 $m_j = 0$ 时，分子态为 $|i, \Lambda = 0, \nu, j,$

$m_j=0\rangle$ ，能量记为 $E_{i,\Lambda=0,\nu,j}$ 。此时， $M_t = 0$ ，对应原子-分子态为 Σ_{AM} 态，原子与分子间的范德瓦尔斯系数 C_6 为：

$$C_6 = \frac{5j^2 - j}{3(4j^2 - 1)} S_1^3 + \frac{5j^2 + 11j + 6}{3(2j + 1)(2j + 3)} S_2^3 + \frac{(j - 1)(5j^2 - j)}{3j(4j^2 - 1)} S_3^3 + \frac{1}{3} S_4^3 + \frac{(j + 2)(5j + 6)}{3(2j + 3)(2j + 1)} S_5^3, \quad (21)$$

其中，

$$S_1^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j - 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j-1}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j})}, \quad (22)$$

$$S_2^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j + 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j+1}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j})}, \quad (23)$$

$$S_3^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j - 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j-1}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j})}, \quad (24)$$

$$S_4^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j})}, \quad (25)$$

$$S_5^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j + 1 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j+1}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j})}. \quad (26)$$

$E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=j-1}$ 和 $E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=j+1}$ 分别是分子态 $|i', \Lambda' = 0, \nu', j' = j - 1\rangle$ 和 $|i', \Lambda' = 0, \nu', j' = j + 1\rangle$ 的能量。 $E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=j-1}$ 、 $E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=j}$ 和 $E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=j+1}$ 分别是分子态 $|i', \Lambda' = 1, \nu', j' = j - 1\rangle$ 、 $|i', \Lambda' = 1, \nu', j' = j\rangle$ 和 $|i', \Lambda' = 1, \nu', j' = j + 1\rangle$ 的能量。

当 $m_j = \pm 1$ 时，分子态为 $|i, \Lambda = 0, \nu, j, m_j = \pm 1\rangle$ 。此时， $M_t = \pm 1$ ，对应原子-分子态为 Π_{AM} 态，原子与分子的范德瓦尔斯系数 C_6 可以表示为：

$$C_6 = \frac{5j^2 - j - 3}{3(2j + 1)(2j - 1)} S_1^3 + \frac{5j^2 + 11j + 3}{3(2j + 1)(2j + 3)} S_2^3 + \frac{(j - 1)(5j^2 - j - 3)}{3j(2j + 1)(2j - 1)} S_3^3 + \frac{j^2 + j + 3}{3j(j + 1)} S_4^3 + \frac{(j + 2)(5j^2 + 11j + 3)}{3(j + 1)(2j + 1)(2j + 3)} S_5^3. \quad (27)$$

3 K-NaK的范德瓦尔斯势

如表1所示，本文利用(5)式计算了部分基态碱金属原子与基电子态基振转态碱金属分子的 C_6 。原子的能级和波函数是使用经验势^[46]计算得到的。分子的能级和波函数是使用文献^[47]中汇总的势能曲线，基于映射傅里叶网格哈密顿方法^[48]计算得到的。本文计算的 C_6 与采用虚频极化率方法得到的数值^[40]基本

表 1 基态碱金属原子与基电子态基振转态碱金属分子间的范德瓦尔斯系数 C_6 (原子单位)

Table 1. The isotropic van der Waals coefficient C_6 (in atomic units) for the alkali-metal atom-molecule systems with the atom in its ground state and the molecule in its absolute ground state.

原子	NaK		NaRb		NaCs	
	(5)式	文献 ^[40]	(5)式	文献 ^[40]	(5)式	文献 ^[40]
Li	3153		3378		3841	
Na	3402	3405	3637	3673	4111	4092
K	5294	5364	5788		6610	
Rb	6149		6606	6357	7569	
Cs	7509		8083		9310	8555

一致，从而验证了所使用的原子参数^[46]、分子参数^[47]以及计算公式的准确性。对于 Cs-NaCs 体系，本文计算的 C_6 与文献^[40]中的值差别相对较大，这是由于本文未考虑 Cs 原子核的极化效应。从表中可以看出，随着原子序数的增加， C_6 增大，原子与分子之间的范德瓦尔斯相互作用逐渐增强。

表1中计算的是原子-分子之间范德瓦尔斯相互作用的色散部分和诱导部分之和^[40]。色散部分物理上源于电子运动所导致的瞬时偶极矩之间的相互作用。诱导部分来自于分子永久偶极矩在原子上诱导产生的偶极矩与分子永久偶极矩之间的相互作用。对于原子-分子体系，诱导部分通常远小于色散部分。碱金属原子-分子体系的诱导部分可表示为^[40]：

$$C_6^{\text{ind}} = \alpha_A d_p^2, \quad (28)$$

其中， α_A 为原子的静态极化率， d_p 为分子的永久偶极矩。基态 Li、Na、K、Rb、Cs 原子的静态极化率分别为164 a.u.、159 a.u.、292 a.u.、319 a.u.、402 a.u.^[46]。本文使用文献^[47]中的偶极矩函数和势能曲线计算了基振转态 NaK、NaRb、NaCs 分子的永久偶极矩矩阵元为1.09 a.u.、1.30 a.u.、1.84 a.u.。由此分别得到 Na-NaK、K-NaK、Na-NaRb、Rb-NaRb、Na-NaCs、Cs-NaCs 的 C_6^{ind} 分别为 188.9 a.u.、346 a.u.、268 a.u.、539 a.u.、538 a.u.、1361 a.u.，也与文献^[40]结果基本一致。

接下来，本文将以 K-NaK 体系为例进行数值计算，重点讨论基态 K 原子和基电子态不同振转态 NaK 分子之间的范德瓦尔斯相互作用。基态 K 原子是 s 态原子，表示为 $|n = 4, l = 0\rangle$ 。s 态原子可以通过偶极跃迁到达 p 态。基于微扰理论计算基态 K 原子与分子之间的 C_6 系数，原则上需要考虑所有的 $|n' \geq 4, l' = 1\rangle$ 态的影响。

表 2 不同电子态及其振动能级对基态 K 原子-基振转态 NaK 分子 C_6 的贡献

Table 2. Contributions of different electronic states and vibrational energy levels to C_6 for ground state K atom and absolute ground state NaK molecule.

电子态影响				振动能级影响					
电子态	C_6 [a.u.]	电子态	C_6 [a.u.]	ν'	C_6 [a.u.]	ν'	C_6 [a.u.]	ν'	C_6 [a.u.]
(1) $^1\Sigma^+$	342	(1) $^1\Pi$	2198	0	347	7	339	14	81
(2) $^1\Sigma^+$	2131	(2) $^1\Pi$	350	1	23	8	351	15	691
(3) $^1\Sigma^+$	113	(3) $^1\Pi$	82	2	59	9	439	16	76
(4) $^1\Sigma^+$	4.5	(4) $^1\Pi$	25	3	113	10	347	17	154
(5) $^1\Sigma^+$	0.2	(5) $^1\Pi$	5.6	4	175	11	241	18	41
(6) $^1\Sigma^+$	20	(6) $^1\Pi$	7.7	5	237	12	835	19	145
(7) $^1\Sigma^+$	0.1	(7) $^1\Pi$	11	6	294	13	104	20	20

NaK分子的基电子态为 $(1)^1\Sigma^+$ 态。根据偶极跃迁选择定则， $^1\Sigma^+$ 态分子可以跃迁到 $^1\Sigma^+$ 态和 $^1\Pi$ 态。初始处于 $j = 0$ 转动基态分子可以跃迁到 $j' = 1$ 转动激发态。振动跃迁没有选择定则。为保证计算收敛，考虑了最低的七个 $^1\Sigma^+$ 和七个 $^1\Pi$ 态对 C_6 的贡献。在这些计算里，每个电子态选取 $\nu' \leq 250$ 的态（包括束缚振动能级和离散的箱归一化散射态^[48]）。如表2前四列所示，对 C_6 的贡献主要来自前三个 $^1\Sigma^+$ 电子态和前三个 $^1\Pi$ 电子态。其中， $(2)^1\Sigma^+$ 和 $(1)^1\Pi$ 态占据主导地位。

接下来考虑分子振动能级对 C_6 的贡献。考虑了上述 14 个电子态以及每个电子态 $\nu' \leq 250$ 的振动态，所得 C_6 如表1所示为 5294 a.u.。如表2后六列所示，通过对 14 个电子态的 ν' 振动能级对 C_6 的贡献求和，得到不同振动能级对 C_6 的贡献。计算结果表明，在较宽的振动能级范围内，各振动能级均对 C_6 存在贡献。

按照上述分析，本文采用不同基组计算 C_6 。为保证计算收敛，选取包含主量子数 $n' = 4 - 10$ 的 7 个 p 原子态、能量最低的 7 个 $^1\Sigma^+$ 和 7 个 $^1\Pi$ 态、每个电子态能量最低的 250 个振动态的基组，记为基组 I。将仅包含 1 个原子态 $|n' = 4, l' = 1\rangle$ 、能量最低的 3 个 $^1\Sigma^+$ 分子电子态和 3 个 $^1\Pi$ 分子电子态以及每个分子电子态能量最低的 80 个振动态的基组记为基组 II。进一步将基组 II 中的振动能级数目减少至 50，记为基组 III。

使用上述三种基组计算基态 K 原子与转动基态不同振动态 NaK 分子间的 C_6 系数，计算结果列于表3中。表中同时列出了基组 II 和基组 III 计算结果与基组I计算结果的相对误差。随着振动量子数的增

表 3 使用不同基组计算得到的基态 K 原子与转动基态不同振动态 NaK 分子间的 C_6 系数。

Table 3. The van der Waals coefficients C_6 for a ground-state K atom and a ground rotational state NaK molecule in different vibrational states, calculated using different basis sets.

ν	基组I	基组II		基组III	
	C_6 [a.u.]	C_6 [a.u.]	相对误差	C_6 [a.u.]	相对误差
0	5294	5190	1.96%	5172	2.3%
1	5321	5186	2.5%	5113	3.9%
2	5348	5137	3.9%	5113	8.6%
3	5376	4941	8.1%	4501	16.3%
4	5403	4615	14.6%	4375	19.0%
5	5431	4472	17.6%	4382	19.3%
6	5458	4506	17.5%	4257	22%
7	5486	4418	19.4%	4261	22.3%
8	5514	4387	20.4%	4164	24.5%
9	5542	4391	20.7%	4088	26.2%

大, C_6 逐渐增大, 表明原子-分子间的范德瓦尔斯相互作用逐渐增强。这一趋势可从两方面理解: 一方面, 对于振动量子数较小的束缚态, 振动量子数增大使分子内两个原子相互远离, 从而导致分子偶极矩增大; 另一方面, 根据微扰理论, 振动量子数增大使分子能级升高, 与激发态能级之间的能量间隔减小, 从而增强激发态对基态通道的影响。对于振动能级 $\nu < 3$, 基组 II 计算得到的 C_6 相对误差较小。随着振动量子数的增大, 基组 II 与基组 I 计算结果的相对误差变大。其原因在于, 高振动能级对应的分子核波函数径向分布更宽, 与其具有较大重叠的激发态振动能级范围也随之扩大。

对于基态 K 原子与基电子态基振转态 NaK 分子之间的 C_6 系数, 表3中基组 II 与基组 I 计算结果相对误差仅为1.96%。这是由于 $4s$ 态 K 原子到 $4p$ 态的跃迁偶极矩为 $\langle n' = 4, l' = 1 | d_A | n = 4, l = 0 \rangle = 5.099$ a.u., $4s$ 态 K 原子到 $5p$ 态的跃迁偶极矩为 $\langle n' = 5, l' = 1 | d_A | n = 4, l = 0 \rangle = 0.372$ a.u.。从(6)式和(7)式可以看出, 各能级对 C_6 的贡献与跃迁偶极矩的平方成正比。同时, $4p$ 态比 $5p$ 态在能量上更靠近 $4s$ 态。因此, K 原子的 $4p$ 态对 C_6 的贡献远大于 $5p$ 态, 更远远大于能量更高的p态能级的贡献。

采用基组 I, 本文计算了基态 K 原子与转动激发态 NaK 分子间的 C_6 系数, Σ_{AM} 和 Π_{AM} 态对应的 C_6 列于表4。随着转动量子数 j 的增大, C_6 系数逐渐减小。同时, Σ_{AM} 和 Π_{AM} 态的 C_6 系数的差变小。

表 4 基态 K 原子与转动激发态 NaK 分子间的 C_6 系数（原子单位）。

Table 4. The coefficients C_6 (in atomic units) for a ground-state K atom and a rotationally excited NaK molecule.

振动能级 ν	$j=1$		$j=2$		$j=3$		$j=4$	
	Σ_{AM}	Π_{AM}	Σ_{AM}	Π_{AM}	Σ_{AM}	Π_{AM}	Σ_{AM}	Π_{AM}
0	5807	5036	5660	5477	5636	5550	5627	5577
1	5840	5061	5692	5506	5667	5580	5658	5607
2	5873	5086	5723	5535	5698	5611	5689	5638
3	5906	5110	5755	5565	5730	5641	5721	5668
4	5939	5135	5786	5594	5761	5671	5752	5699
5	5972	5160	5818	5624	5792	5701	5783	5730
6	6005	5185	5849	5654	5823	5732	5814	5760
7	6038	5210	5881	5683	5854	5762	5845	5791
8	6071	5235	5912	5713	5885	5792	5876	5821
9	6104	5260	5943	5742	5916	5823	5907	5852

对于 ν 较小的振动能级，分子径向波函数几乎不随分子转动量子数 j 变化。同时，分子转动能级间隔远小于原子态之间的能量间隔。将 $|i', \Lambda', \nu', j'\rangle$ 态近似为 $|i', \Lambda', \nu', j' = 0\rangle$ 态，将 $E_{i', \Lambda', \nu', j'}$ 近似为 $E_{i', \Lambda', \nu', j'=0}$ 。(22)和(23)式定义的 S_1^3 和 S_2^3 相等，(24)、(25)和(26)式定义的 S_3^3 、 S_4^3 和 S_5^3 相等。(21)式可以近似为：

$$C_6 = \frac{2(10j^3 + 15j^2 - j - 3)}{3(2j - 1)(2j + 1)(2j + 3)} S_a^3 + \frac{2(14j^3 + 21j^2 - 5j - 6)}{3(2j - 1)(2j + 1)(2j + 3)} S_b^3, \quad (29)$$

其中

$$S_a^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 0, \nu', j' = 0 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=0, \nu', j'=0}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}, \quad (30)$$

$$S_b^3 = \sum_{n'_A, i', \nu'} \frac{\langle n', l' = 1 | d_A | n, l = 0 \rangle^2 \langle i', \Lambda' = 1, \nu', j' = 0 | d_M | i, \Lambda = 0, \nu, j = 0 \rangle^2}{(E_{n', l'=1} + E_{i', \Lambda'=1, \nu', j'=0}) - (E_{n, l=0} + E_{i, \Lambda=0, \nu, j=0})}. \quad (31)$$

如表5所示，基于这些近似计算得到的 C_6 与基组 I 计算得到的值相对误差在万分之一以内。表5中列的相对误差随 j 增大逐渐增加。这是因为随着 j 增大，近似的转动能和核波函数的误差开始变大。

表 5 根据(29)式计算得到的基态 K 原子与基振动态 $m_j = 0$ 态 NaK 分子间的 C_6 系数（第二列）。表中同时给出了基于(21)式计算得到 C_6 系数（第三列），以及二者的相对误差（第四列）。

Table 5. The van der Waals coefficients C_6 (second column) for a ground-state K atom and a ground-vibrational-state $m_j = 0$ NaK molecule, calculated according to Eq. (29). The table also gives the C_6 (third column) calculated from Eq. (21), as well as the relative error between the two (fourth column).

转动能级 j	C_6 [a.u.] ((29)式)	C_6 [a.u.] ((21)式)	相对误差
0	5293.72086	5293.68319	-0.00071%
1	5807.26821	5807.2632	-0.000086%
2	5660.54039	5660.59003	0.00088%
3	5636.08576	5636.21914	0.0024%
4	5627.19316	5627.43843	0.0044%

图1展示了 K-NaK 体系势能曲线 $V(R)$ 。图中红色点线为基于本文计算的 C_6 得到的范德瓦尔斯势能曲线。黑色实线为对角化基组 III 中的 $\hat{V}_{dd}$ 矩阵得到的势能曲线。图 (a) 和 (b) 展示的是基态 K 原子与基振动态 NaK 分子间的长程势能曲线。其中，图 (a) 对应 Σ_{AM} 态($M_t = 0$)，图 (b) 对应 Π_{AM} 态($M_t = \pm 1$)。图 (a) 和 (b) 中的势能零点为基态 K 原子与基振动态 NaK 分子相距无穷远时的能量。从图中可以看出，在 $R > 35 a_0$ 时，长程相互作用势可以由范德瓦尔斯势描述。图 (c) 和 (d) 展示的是 $|n = 4, l = 1\rangle$ 激发态 K 原子与基振动态 NaK 分子间的长程势能曲线。其中，图 (c) 对应 Σ_{AM} 态($M_t = 0$)，图 (d) 对应 Π_{AM} 态($M_t = \pm 1$)。图 (c) 和 (d) 中的势能零点为激发态 K 原子与基振动态 NaK 分子相距无穷远时的能量。本文使用基组 I 计算了处于 $|n = 4, l = 1\rangle$ 态的 K 原子与不同振动能级转动基态 NaK 分子间的 C_6 ，结果如表6所示。使用表6中 $\nu = 0$ 振动能级对应的 C_6 得到的范德瓦尔斯势能如图 (c) 和 (d) 中红色点线所示。对比可见，范德瓦尔斯势在 $R > 80 a_0$ 区域适用。图1中所示范德瓦尔斯势适用范围的差异，源于不同原子态下主要耦合通道的能量间隔不同。具体而言，对于基态 K 原子+基态 NaK 分子组成的原子-分子态 $|n = 4, l = 0, m_l = 0, i = 1, \Lambda = 0, \nu = 0, j = 0, m_j = 0\rangle$ ，与其发生耦合且能量最相近的原子-分子态为 $|n = 4, l = 1, m_l = 1, \Lambda = 0, \nu = 0, j = 1, m_j\rangle$ ，这两个态之间的能量差约为 13000 cm^{-1} ，较大的能量间隔使得微扰得到的范德瓦尔斯势在较小的核间距 ($R > 35 a_0$) 仍适用。而对于激发态 K 原子+基态 NaK 分子组成的原子分子态 $|n = 4, l = 1, m_l, i = 1, \Lambda = 0, \nu = 0, j = 0, m_j = 0\rangle$ ，

表 6 处于 $|n = 4, l = 1\rangle$ 态 K 原子与处于不同振动能级转动基态 NaK 分子间的 C_6 (原子单位)。其中, 第二列和第五列为根据(8)式计算得到的 Σ_{AM} 态结果, 第三列和第六列为根据(13)式计算得到的 Π_{AM} 态结果。

Table 6. The C_6 coefficients (in atomic units) between a K atom in the $|n = 4, l = 1\rangle$ state and a rotationally ground-state NaK molecule in different vibrational levels ν . Columns 1 and 4 give the vibrational quantum number ν , Columns 2 and 5 present the results for the Σ_{AM} state calculated using Eq. (8), Columns 3 and 6 present the results for the Π_{AM} state calculated using Eq. (13).

ν	Σ_{AM}	Π_{AM}	ν	Σ_{AM}	Π_{AM}
0	-187762.734	-41640.93211	5	21689.68424	10868.05387
1	57814.15143	19782.35821	6	23008.01377	11226.89991
2	-24060.68439	-657.21939	7	-777.46973	5309.77566
3	-511022.9626	-122368.6015	8	-150460.6566	-32081.77178
4	56358.78474	19506.0737	9	47169.43435	17354.95781

与其发生耦合且能量最相近的态为 $|n = 4, l = 0, m_l = 0, i = 2, \Lambda = 0, \nu = 12, j = 1, m_j\rangle$, 两者能量差仅为 -14.3548 cm^{-1} , 较小的能量间隔导致微扰得到的范德瓦尔斯势在较大的核间距($R > 80 a_0$)才适用。

4 结论

本文研究了基态原子与转动激发态分子、激发态原子与转动基态分子间的范德瓦尔斯相互作用。考虑碱金属原子和处于 $^1\Sigma^+$ 电子态碱金属极性双原子分子, 基于微扰理论推导得到了转动基态分子与 s/p/d 态原子以及转动激发态分子与 s 态原子间的 C_6 表达式。通过与文献报道的基态原子与转动基态分子间的 C_6 系数做对比, 验证了本文推导公式的正确性。在此基础上, 计算了基态 K 原子与处于振转激发态 NaK 之间的 C_6 。发现 K-NaK 体系 C_6 系数随分子振动量子数增加而增大。当分子转动量子数 $j > 1$ 时, C_6 随转动量子数增大而减小。本工作中计算得到的 C_6 系数可用于分析超冷原子-分子碰撞。

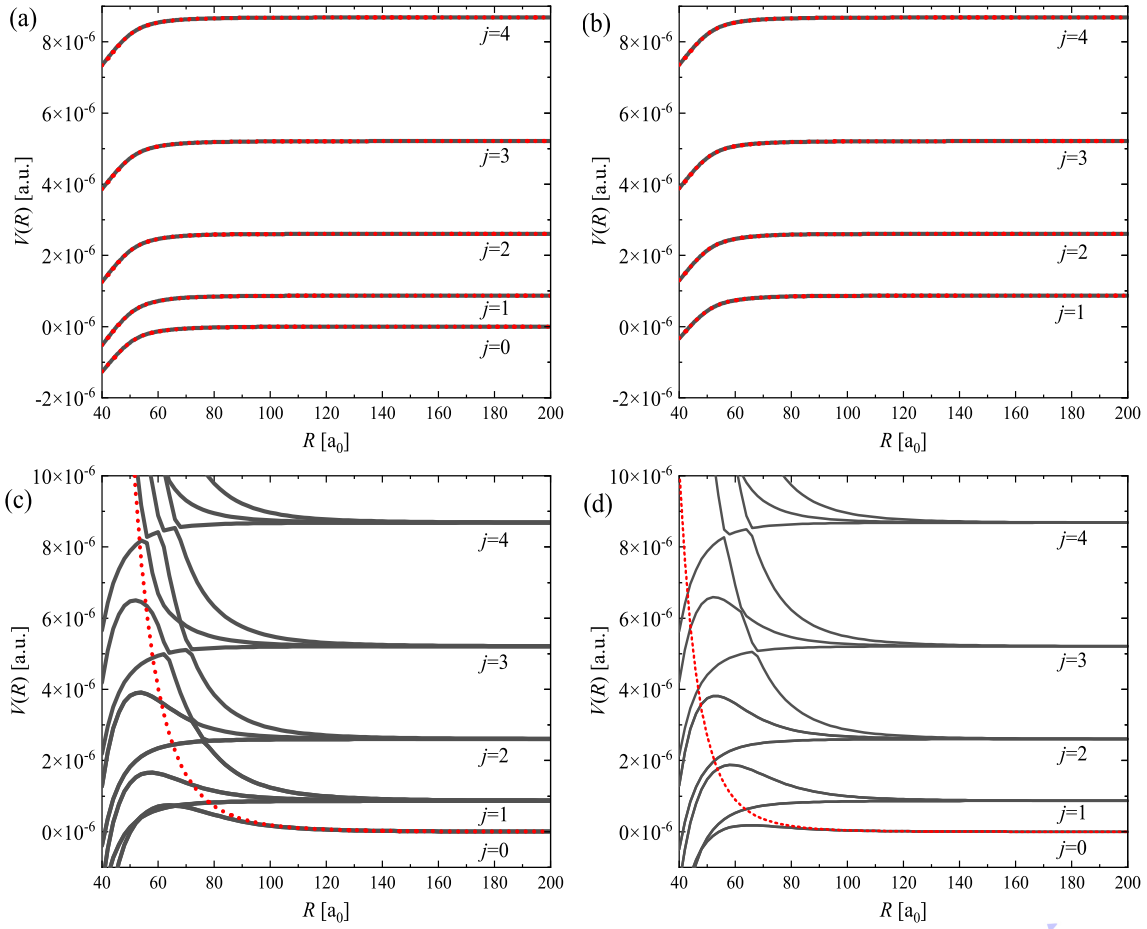


图 1 K-NaK 体系的势能 V 随 R 变化关系。图 (a)、(b) 为基态 K 原子与基振动态不同转动态 NaK 分子间的相互作用。图 (c)、(d) 为 $|n=4, l=1\rangle$ 态原子与基振动态不同转动态分子间的相互作用。图 (a)、(c) 为 Σ_{AM} 态 ($M_t = 0$)，图 (b)、(d) 为 Π_{AM} 态 ($M_t = 1$)。图中标出了渐近处各个通道对应的转动量子数。其中，黑色实线为数值对角化得到的势能曲线，红色点线为基于解析 C_6 公式计算得到的范德瓦尔斯势能曲线。

Fig. 1. The potential energy V of the K–NaK system as a function of R . Panels (a) and (b) show the interaction between a ground-state K atom and a ground-vibrational-state NaK molecule in different rotational states. Panels (c) and (d) show the interaction between an atom in the $|n=4, l=1\rangle$ state and a ground-vibrational-state NaK molecule in different rotational states. Panels (a) and (c) correspond to the Σ_{AM} state ($M_t = 0$), and panels (b) and (d) correspond to the Π_{AM} state ($M_t = 1$). The rotational quantum numbers corresponding to each asymptotic channel are indicated in the figure. The solid black lines represent the potential energy curves obtained from numerical diagonalization, while the red dotted lines represent the van der Waals potential energy curves calculated using the analytical C_6 formula.

附录A

本文使用了文献^[46]中给出的单电子模型势来描述碱金属原子价电子的运动：

$$V_l(r) = -\frac{1 + (z-1)e^{-a_1 r} - r(a_3 + a_4 r)e^{-a_2 r}}{r} - \frac{\alpha_c}{2r^4} \left[1 - e^{-\left(\frac{r}{r_c}\right)^6} \right], \quad (\text{A1})$$

其中 r 为碱金属价电子相对于原子核的距离， z 为中性原子的核电荷数，不同轨道量子数 l 所对应的参数 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 r_c 、 α_c 均取自文献^[46]。原子的能级和偶极矩可以通过单电子模型势(A1)计算得到。实验确定的 K 原子 $4p_{1/2}$ 与 $4s_{1/2}$ 能量差为 $12985.185724 \text{ cm}^{-1}$ ， $4p_{3/2}$ 与 $4s_{1/2}$ 能量差为 $13042.896027 \text{ cm}^{-1}$ ^[49]。本文使用的单电子模型势没有考虑原子的自旋-轨道耦合，计算得到的 $4s$ 到 $4p$ 能量差为 13022.94 cm^{-1} 。

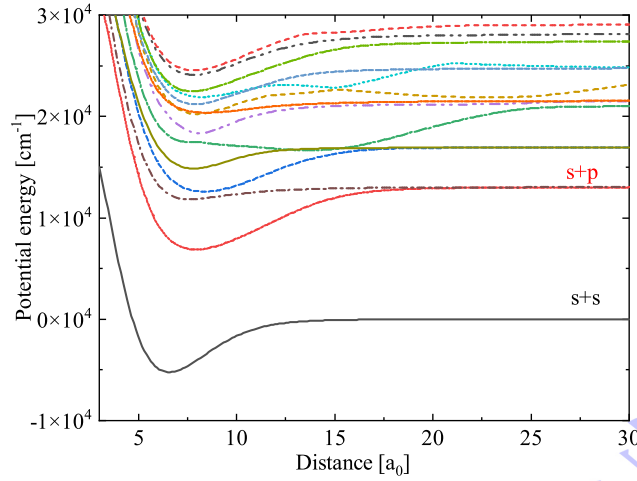


图 2 NaK 分子的势能随原子间距离的变化关系。(1) $^1\Sigma^+$ 分子态的解离阈值被设置为能量零点，势能曲线数据取自文献^[47]。

Fig. 2. The potential energy of the NaK molecule as a function of the internuclear distance. The dissociation threshold of the state (1) $^1\Sigma^+$ is set as the zero of energy and the data are taken from

Ref. [47].

在图2中给出了 NaK 分子势能曲线随分子核间距的变化情况。正文中表2的数据说明为了获得精确的 C_6 ，在计算求和时至少需要考虑分子的(2) $^1\Sigma^+$ 和(1) $^1\Pi$ 态。文献^[47]中给出的势能对应的最大核间距为 $31.8 a_0$ 。在此核间距时，(2) $^1\Sigma^+$ 与(1) $^1\Sigma^+$ 的能量差为 $13017.40983 \text{ cm}^{-1}$ ，(1) $^1\Pi$ 与(1) $^1\Sigma^+$ 的能量差为 $13021.3713 \text{ cm}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Zhao X D, Zhang Y Y, Liu W M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 043703 (in Chinese) [赵兴东, 张莹莹, 刘伍明 2019 物理学报 **68** 043703]
- [2] Wang W, Zhu H, Wang L, Bai W K, Chen X Z, Liu W M 2021 *Sci. Sin.-Phys. Mech. Astron.* **51** 074207 (in Chinese) [王伟, 朱浩, 王力, 柏文凯, 陈徐宗, 刘伍明 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 074207]
- [3] Valtolina G, Matsuda K, Tobias W G, Li J R, De Marco L, Ye J 2020 *Nature* **588** 239
- [4] Son H, Park J J, Ketterle W, Jamison A O 2020 *Nature* **580** 197
- [5] Vilas N B, Hallas C, Anderegg L, Robichaud P, Winnicki A, Mitra D, Doyle J M 2022 *Nature* **606** 70
- [6] Schindewolf A, Bause R, Chen X Y, Duda M, Karman T, Bloch I, Luo X Y 2022 *Nature* **607** 677
- [7] Cao J, Yang H, Su Z, Wang X Y, Rui J, Zhao B, Pan J W 2023 *Phys. Rev. A* **107** 013307
- [8] Bigagli N, Yuan W J, Zhang S W, Bulatovic B, Karman T, Stevenson I, Will S 2024 *Nature* **631** 289
- [9] Shi Z P, Huang Z R, Deng F L, Jin W J, Yi S, Shi T, Wang D J 2025 *arXiv:2508.20518*
- [10] Langen T, Valtolina G, Wang D J, Ye J 2024 *Nat. Phys.* **20** 702
- [11] Softley T P 2023 *Proc. R. Soc. A* **479** 2274
- [12] Bird R C, Tarbutt M R, Hutson J M 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 023184
- [13] Koller M, Jung F, Phrompao J, Zeppenfeld M, Rabey I M, Rempe G 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 203401
- [14] Prins N S, Tscherbil T V 2026 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **28** 5194
- [15] Bai S Y, Bai J X, Han X X, Jiao Y C, Zhao J M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 123201 (in Chinses) [白素英, 白景旭, 韩小萱, 焦月春, 赵建明 2021 物理学报 **70** 123201]
- [16] Liang Z X, Zhang Z D, Liu W M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 050402

- [17] Gu Z Y, Zhou X S, Chen W, Han W, Deng F L, Shi T, Wang P J, Zhang J 2025 *arXiv:2509.23634*
- [18] Yang H, Zhang D C, Liu L, Liu Y X, Nan J, Zhao B, Pan J W 2019 *Science* **363** 261
- [19] Su Z, Yang H, Cao J, Wang X Y, Rui J, Zhao B, Pan J W 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 033401
- [20] Su Z, Shou T H, Yang H, Cao J, Wang B Y, Xie T, Rui J, Zhao B, Pan J W 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 213401
- [21] Son H, Park J J, Lu Y K, Jamison A O, Karman T, Ketterle W 2022 *Science* **375** 1006
- [22] Borgloh M M z A, Heier J, von Gierke F, Shammout B, Tiemann E, Karpa L, Ospelkaus S 2026 *arXiv:2602.23929*
- [23] Karman T, Tomza M, Pérez-Ríos J 2024 *Nat. Phys.* **20** 722
- [24] Soley M B, Heller E J 2025 *Chem. Rev.* **125** 6609
- [25] Wild R, Nötzold M, Simpson M, Tran T D, Wester R 2023 *Nature* **615** 425
- [26] Yang H, Cao J, Su Z, Rui J, Zhao B, Pan J W 2022 *Science* **378** 1009
- [27] Yang H, Wang X Y, Su Z, Cao J, Zhang D C, Rui J, Zhao B, Bai C L, Pan J W 2022 *Nature* **602** 229
- [28] Cao J, Wang B Y, Yang H, Fan Z J, Su Z, Rui J, Zhao B, Pan J W 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 093403
- [29] Guttridge A, Ruttley D K, Baldock A C, González-Férez R, Sadeghpour H R, Adams C S, Cornish S L 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 013401
- [30] Kaufman A M, Ni K K 2021 *Nat. Phys.* **17** 1324
- [31] Fontana P R 1961 *Phys. Rev.* **123** 1865
- [32] Fontana P R 1962 *Phys. Rev.* **125** 1597
- [33] Shammout B, Karpa L, Ospelkaus S, Tiemann E, Dulieu O 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 7872
- [34] Lepers M, Dulieu O, Kokoouline V 2010 *Phys. Rev. A* **82** 042711
- [35] Lepers M, Vexiau R, Bouloufa N, Dulieu O, Kokoouline V 2011 *Phys. Rev. A* **83** 042707

- [36] Lepers M, Dulieu O 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19106
- [37] Pérez-Ríos J, Lepers M, Dulieu O 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 073201
- [38] Olaya V, Pérez-Ríos J, Herrera F 2020 *Phys. Rev. A* **101** 032705
- [39] Elkamshishy A A, Greene C H 2022 *J. Phys. Chem. A* **127** 18
- [40] Żuchowski P S, Kosicki M, Kodrycka M, Soldán P 2013 *Phys. Rev. A* **87** 022706
- [41] Dulieu O, Perez-Rios J, Lepers M 2013 *Bull. Am. Phys. Soc.* **58** C6.002
- [42] Zhang C, Rittenhouse S T, Tscherbul T V, Sadeghpour H, Hutzler N R 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 033001
- [43] Yu Z Y, Hong Q Q, Yi Y G, Shu C C 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 183102 (in Chinses) [于镇洋, 洪倩倩, 易有根, 束传存 2025 物理学报 **74** 183102]
- [44] Chen W, Gu Z Y, Zhou X S, Wang P J 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 110304 (in Chinses) [陈卫, 顾正宇, 周暄胜, 王鹏军 2026 物理学报 **75** 110304]
- [45] Marinescu M, Sadeghpour H R 1999 *Phys. Rev. A* **59** 390
- [46] Marinescu M, Sadeghpour H R, Dalgarno A 1994 *Phys. Rev. A* **49** 982
- [47] Vexiau R, Borsalino D, Lepers M, Orbán A, Aymar M, Dulieu O, Bouloufa-Maafa N 2017 *Int. Rev. Phys. Chem.* **36** 709
- [48] Willner K, Dulieu O, Masnou-Seeuws F 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 548
- [49] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team 2024. <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

Van der Waals interaction between alkali metal atoms and alkali metal polar diatomic molecules*

BAI Xuhui ZHANG Yanpei JIN Chuanqi YANG Yuechao GAO
Weihe WANG Gaoren[†] HAN Yongchang[†]

(School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract

van der Waals (vdW) interactions play a crucial role in ultracold atom-molecule collisions, as they dominate the long-range part of the interparticle potential and govern essential scattering properties at millikelvin and submillikelvin. In this work, we systematically investigate the vdW coefficient C_6 between alkali-metal atoms and alkali-metal polar diatomic molecules in the $^1\Sigma^+$ electronic state. Based on second-order perturbation theory, we derive analytical expressions for the C_6 coefficient for the following cases: an atom in the s , p or d state interacting with a molecule in the rotational ground state ($j = 0$), and an atom in the s state interacting with a molecule in a rotationally excited state ($j > 0$). The formulas explicitly include the dependence on the vibrational quantum number ν and rotational quantum number j , enabling a quantitative description of the internal-state dependence of the long-range interaction. Taking the K-NaK system as an example, we calculate the C_6 coefficients using the derived formulas and analyze their variation with vibrational and rotational quantum numbers. Our results reveal that the vibrational excitation significantly enhances the C_6 coefficient, while the rotational excitation shows a relatively weaker but non-negligible effect. Furthermore, to determine the applicable range of the vdW

* This work has been supported by National Natural Science Foundation of China (Grants No. 12241409 and No.12104082), Liaoning Provincial Natural Science Foundation (Grant No. 2024-MSBA-18), National Key Laboratory of Aircraft Fluid Physics Project (No. 2025-APF-KFZD-11), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 82231146).

[†] Corresponding author. E-mail: gaoren.wang@dlut.edu.cn, ychan@dlut.edu.cn

potential, we compare the potential energy curves obtained from perturbation theory with those from a full diagonalization of the dipole-dipole interaction matrix. This comparison allows us to establish the minimum internuclear separation above which the second-order perturbative treatment remains accurate. Our comparison reveals that the vdW potential provides a quantitative description of the long-range interaction for $R > 35 a_0$ in the $\text{K}(4s)\text{--NaK}(X^1\Sigma^+, \nu = 0)$ case. However, for the $\text{K}(4p)\text{--NaK}(X^1\Sigma^+, \nu = 0)$ system, the perturbative treatment requires a larger separation ($R > 80 a_0$) to achieve the same level of accuracy, indicating a significantly extended range of the non-perturbative dipole–dipole coupling. Our findings provide systematic theoretical tools for modeling long-range interactions in alkali atom-molecule systems and provide quantitative reference data for future experiments on ultracold atom-molecule mixtures and quantum gas experiments.

Keywords: ultracold atom, ultracold molecule, dipole-dipole interaction, van der Waals coefficients

录用稿件，非最终出版稿