

LiCl⁻ 阴离子的光谱性质和跃迁性质

郭芮 谭涵 袁沁玥 张庆 万明杰

Spectroscopic and transition properties of LiCl anion

Guo Rui Tan Han Yuan Qin-Yue Zhang Qing Wan Ming-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 043101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211688

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211688>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

考虑自旋-轨道耦合效应下SeH阴离子的光谱和跃迁性质

Spectroscopic and transition properties of SeH anion including spin-orbit coupling

物理学报. 2021, 70(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201413>

AlH⁺离子5个-S态和10个态的光谱性质以及激光冷却的理论研究

Theoretical study of spectroscopic properties of 5 -S and 10 states and laser cooling for AlH⁺ cation

物理学报. 2018, 67(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180926>

激光冷却KCl阴离子的理论研究

Theoretical study of laser cooling of potassium chloride anion

物理学报. 2019, 68(17): 173102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190869>

激光冷却SH阴离子的理论研究

Theoretical study of laser-cooled SH anion

物理学报. 2019, 68(6): 063103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182039>

SeH⁺离子低激发态的电子结构和跃迁性质的理论研究

Theoretical study on electronic structure and transition properties of excited states for SeH⁺ anion

物理学报. 2020, 69(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200278>

SiH⁺(X¹Σ⁺)的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on SiH⁺(X¹Σ⁺) ion

物理学报. 2021, 70(15): 153301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210450>

LiCl⁻阴离子的光谱性质和跃迁性质*

郭芮 谭涵 袁沁玥 张庆 万明杰†

(宜宾学院理学部, 宜宾 644007)

(2021年9月10日收到; 2021年10月9日收到修改稿)

采用多参考组态相互作用方法结合全电子基组计算了 LiCl⁻ 阴离子 5 个电子态 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$) 的电子结构. 为了得到精确的光谱常数, 计算中考虑了 Davidson 修正、芯-价电子关联效应和自旋-轨道耦合效应. 拟合得到各电子态的光谱常数、分子常数、自发辐射速率和自发辐射寿命. 基态的光谱常数与实验值和其他理论值符合较好, 同时报道了 LiCl⁻ 阴离子激发态的光谱常数以及其到基态的跃迁性质. 计算结果表明 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁具有高对角分布的弗兰克-康登因子 f_{00} , 第一激发态 $A^2\Pi$ 有较短的自发辐射寿命. 构造 $A^2\Pi(\nu') \leftrightarrow X^2\Sigma^+(\nu'')$ 准循环跃迁进行激光冷却 LiCl⁻ 阴离子需要一束主激光和两束抽运激光. 以上结果预测了激光冷却 LiCl⁻ 阴离子是可行的.

关键词: 自旋-轨道耦合效应, 光谱常数, 分子常数, 激光冷却

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj, 37.10.Mn, 87.80.Cc

DOI: 10.7498/aps.71.20211688

1 引言

超冷分子在量子计算^[1]、化学动力学^[2]和控制化学^[3]等领域有着广泛的应用. 由于分子内部能级结构复杂, 激光冷却分子存在巨大的挑战. Shuman 等^[4]于 2010 年首次在实验上实现了分子的激光冷却. 随后 Zhelyazkova 等^[5]于 2014 年实现了 YO 分子的激光冷却, 他们构造了一个闭合的三电子能级系统. 至今为止, 有很多关于激光冷却氯化物和锂化物的理论研究, 如 LiBe^[6], BeCl^[7], MgCl^[8,9], CaCl^[10], AlCl^[11] 和 TiCl^[12] 分子.

2015 年, Yzombard 等^[13]首次从理论上预测了 C₂⁻ 双原子分子阴离子是适合激光冷却的候选体系. 杨传路等^[14,15]也分别讨论了激光冷却 NH⁻ 和 BH⁻ 阴离子的可能性. 对两种阴离子而言, 他们分别构造了 $1^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ 和 $1^2\Sigma^+ \leftrightarrow 1^2\Pi$ 准闭合的能级系统. 近几年来, 我们讨论了激光冷却 OH⁻^[16], SH⁻^[17], KCl⁻^[18] 和 SeH⁻^[19] 阴离子的可能性. LiCl⁻

与 KCl⁻ 阴离子的结构相似. 以往的文献中很少有 LiCl⁻ 阴离子和 LiCl 分子关于势能性质方面的研究^[20-23]. 1976 年, 实验上第一次报道 LiCl⁻ 阴离子的光谱^[20], 并得到了其基态的平衡核间距. 1986 年, Miller 等^[21]报道了 LiCl 的光电子谱, 分辨率为 80 cm⁻¹ (0.01 eV). 实验得到了其基态的平衡核间距, 离解能等光谱常数, 同时得到了 LiCl 分子电子亲和能为 (0.593 ± 0.01) eV. 1976 年, Jordan 和 Luken^[22]采用 Hartree-Fock (HF) 方法计算得到了 LiCl 阴离子基态 $X^2\Sigma^+$ 的势能曲线, 他们得到基态的平衡核间距略大于 2.12 Å. 近年来, 李松等^[23]采用耦合簇方法计算了其基态的光谱常数和分子常数. 2004 年, Weck 等^[24]采用多参考单双激发组态相互作用 (MRSDCI) 方法计算得到了 LiCl 分子 $X^1\Sigma^+$ 和 $B^1\Sigma^+$ 的势能曲线. 两个电子态的势能曲线在 8 Å 左右发生避免交叉现象. 2012 年, Kurosaki 和 Yokoyama^[25]采用 MRSDCI 方法计算得到了 LiCl 分子 7 个 Λ -S 态和 13 个 Ω 态的势能曲线, 并拟合得到其基态的光谱常数.

* 宜宾学院国家级大学生创新创业训练计划项目 (批准号: 202110641022), 宜宾学院预研项目 (批准号: 2019YY06) 和宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放基金 (YBXYJSWL-ZD-2020-001) 资助的课题.

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

从以往的研究中可以发现, 只有极少数文献研究了 LiCl 阴离子基态的光谱性质. 本文将采用高精度的从头算方法计算 LiCl 阴离子 5 个较低的 Λ -S 态和 7 个 Ω 态的电子结构, 得到每个束缚态的光谱常数和分子常数. 同时预测 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子, 爱因斯坦系数和自发辐射寿命. 最后讨论通过构造 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 准循环跃迁能级进行激光冷却 LiCl 阴离子的可能性.

2 计算细节

基于 MOLPRO 2010 程序包 [26] 计算了 LiCl 阴离子最低的 3 个离解通道所对应的 5 个电子态 ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$) 的势能曲线. 首先采用限制性的 Hartree-Fock (HF) 方法得到 LiCl 阴离子的初始能量; 然后通过完全活动空间自洽场方法 (CASSCF) [27,28] 产生多参考波函数; 最后采用多参考组态相互作用方法 (MRCI) [29,30] 得到所计算 Λ -S 态的能量, 考虑 Davidson 修正 (+Q) 减小计算误差. 在 MRCI+Q 水平下通过 Breit-Pauli 哈密顿量 [31] 来考虑自旋-轨道耦合效应 (SOC).

由于程序的限制, 必须把 $C_{\infty V}$ 点群约化为 C_{2V} 子群来计算 LiCl 阴离子的电子结构. C_{2V} 群有 4 个不可约表示 (a_1, b_1, b_2, a_2). 在 CASSCF 计算中, 选择了 8 个分子轨道 (4, 2, 2, 0) 作为活动空间, 包含了 Li 2s2p 和 Cl 的 3s3p 壳层, 可以写为 CAS(9, 8). Li 1s 和 Cl 2s2p 选作闭壳层, 保持双占据. 其他的电子被冻结, 不参与能量的计算. 在 MRCI+Q 计算中, Li 1s 和 Cl 2s2p 用于考虑芯-价电子 (CV) 关联效应, 有 17 个电子参与了相关能的计算. 和 K 原子一样 [32], Li 原子采用了 def2-AQZVPP-JKFI 全电子基组 [33], Cl 原子采用了 AWCVQZ-DK 全电子基组 [34].

采用 LEVVEL8.0 程序 [35] 求解径向薛定谔方程得到每个束缚态的平衡核间距 (R_e), 离解能 (D_e), 谐振频率 (ω_e), 非谐振频率 ($\omega_e x_e$), 转动常数 (B_e) 和垂直跃迁能 (T_e). 同时计算出弗兰克-康登因子, 爱因斯坦系数 $A_{\nu'\nu''}$ (s^{-1}) 和自发辐射寿命. 爱因斯坦系数可以表示为

$$A_{\nu'\nu''} = 7.2356 \times 10^{-6} \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'\Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \times \Delta E_{\nu'\nu''}^3 |\langle \Psi_{\nu'} | D(r) | \Psi_{\nu''} \rangle|^2. \quad (1)$$

Λ' 和 Λ'' 分别表示高态和低态的电子角动量投影

量子数, $(2 - \delta_{0,\Lambda'\Lambda''}) / (2 - \delta_{0,\Lambda'})$ 表示简并因子, $\Delta E_{\nu'\nu''}$ 表示振动能级之间的能量差, $D(r)$ 表示跃迁偶极矩, $\psi_{\nu'}$ 和 $\psi_{\nu''}$ 分别表示高态和低态的振动波函数.

3 结果与讨论

3.1 Λ -S 态的势能曲线和光谱常数

在 MRCI+Q 水平下计算得到了 LiCl 阴离子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 态的势能曲线. 图 1 描绘了 5 个电子态的势能曲线. 可以看到 5 个电子态都是束缚态. Li 和 Cl 原子的电子亲和能的实验值分别 4984.86 cm^{-1} [36] 和 29138.35 cm^{-1} [37]. 可以得到基态 $X^2\Sigma^+$ 对应最低的离解极限 $\text{Li}(^2S_g) + \text{Cl}(^1S_g)$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 电子态对应第二离解极限 $\text{Li}(^2P_u) + \text{Cl}(^1S_g)$, 而 $3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 电子态对应第三离解极限 $\text{Li}(^1S_g) + \text{Cl}(^2P_u)$. Λ -S 态之间的离解关系以及离解极限之间的能量差列于表 1 中. 从表 1 可以看出, 本文的计算的结果和已有实验值符合较好. 同时本文计算了 LiCl 分子的电子亲和能为 0.4392 eV , 比 Miller 等 [21] 的实验值小 0.153 eV .

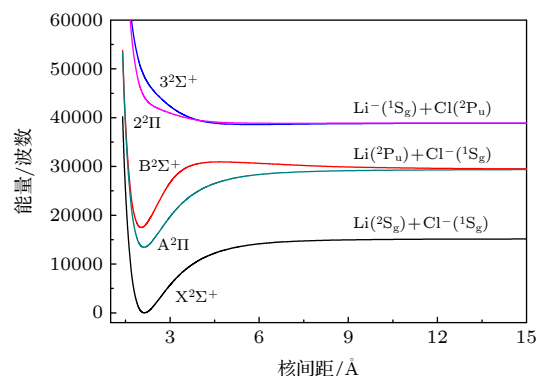


图 1 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 电子态的势能曲线
Fig. 1. Potential energy curves of the $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ and $2^2\Pi$ states.

表 1 LiCl 阴离子 Λ -S 态的离解关系

Table 1. Calculated dissociation relationships of the Λ -S states of LiCl⁻ anion.

原子态	分子态	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	
		本文工作	实验值 [36-38]
$\text{Li}(^2S_g) + \text{Cl}(^1S_g)$	$X^2\Sigma^+$	0	0
$\text{Li}(^2P_u) + \text{Cl}(^1S_g)$	$A^2\Pi, B^2\Sigma^+$	14903.79	14253.13
$\text{Li}(^1S_g) + \text{Cl}(^2P_u)$	$3^2\Sigma^+, 2^2\Pi$	23703.61	24594.67

LiCl 阴离子 5 个束缚态的光谱常数列在表 2 中. 基态 $X^2\Sigma^+$ 的平衡核间距为 2.1352 \AA , 比最新

实验值^[21]大 0.0112 Å, 误差仅为 0.5%, 与最新理论值^[23]相差仅 0.0002 Å. 相比与同主簇的 KCl 阴离子, 其基态的平衡核间距比 KCl 阴离子约小 25%^[18]. 本文计算的谐振频率也仅比最新理论值小 2.37 cm⁻¹. 基态在平衡核间距处的主要电子组态为 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²2π⁴7σ¹8σ⁰3π⁰, 权重为 74.9%, 其另外一个重要电子组态为 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²2π⁴7σ⁰8σ¹3π⁰, 权重为 17.2%. 基态有一个很深的势阱, 其势阱深度达到了 1.8556 eV. 从表 1 可以看出, 本文计算的基态的光谱常数与已有实验值和理论值符合很好. 第一激发态 A²Π 到基态的垂直跃迁能为 13431.93 cm⁻¹. 其平衡核间距为 2.1198 Å, 比基态的平衡核间距小 0.0154 Å. 其在平衡核间距处的主要电子组态为 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²2π⁴7σ⁰8σ⁰3π¹, 权重为 92.03%, A²Π ↔ X²Σ⁺ 跃迁源自 7σ ↔ 3π 跃迁. B²Σ⁺, 3²Σ⁺和 2²Π 态在平衡核间

距处的主要电子组态分别为 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²2π⁴7σ⁰8σ¹3π⁰, 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²12π⁴7σ²8σ⁰3π⁰和 1σ²2σ²3σ²4σ²1π⁴5σ²6σ²2π³7σ²8σ⁰3π⁰, 权重分别为 74.5%, 80.16% 和 80.16%, 可以看出 B²Σ⁺ → X²Σ⁺, 3²Σ⁺ → X²Σ⁺和 2²Π → X²Σ⁺ 跃迁分别来源于 7σ → 8σ, 6σ → 7σ 和 3π → 7σ 跃迁. 3²Σ⁺和 2²Π 态为弱束缚态, 其谐振频率分别为 30.19 cm⁻¹ 和 39.08 cm⁻¹. 其离解能仅为 0.00353 eV 和 0.0112 eV. 从图 1 中可以, 看出两个态的势能曲线在约 3.94 Å 出现交叉.

3.2 振动能级和分子常数

基于精确的势能曲线, 得到了 $J = 0$ 时 5 个 Λ-S 态 (X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, 3²Σ⁺和 2²Π) 的振动态, 5 个态分别有 65, 90, 31, 30 和 31 个振动态, 限于篇幅, 表 3 中分别只列出了每个态前 10 个振动态

表 2 LiCl 阴离子 Λ-S 态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic parameters of the Λ-S states of LiCl⁻ anion.

电子态	$R_e/\text{Å}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	D_0/eV	T_e/cm^{-1}
X ² Σ ⁺	2.1352	535.33	5.8173	0.7205	1.8886	1.856	0
实验值 ^[20]	2.18(4)						0
实验值 ^[21]	2.123(15)					1.75(2)	0
理论值 ^[22]	2.12 ^a						0
理论值 ^[23]	2.1354	537.7 ^b	6.34 ^b	0.7203 ^b		1.81	0
A ² Π	2.1198	554.65	5.7157	0.7310	1.9902	1.9559	13431.93
B ² Σ ⁺	2.0282	652.79	6.1252	0.7985	1.6653	1.6250	17491.75
3 ² Σ ⁺	5.8594	30.19	0.8483	0.0963	0.0362	0.0353	38607.64
2 ² Π	7.1411	39.08	0.5616	0.0638	0.0136	0.0112	38855.32

^a采用HF方法计算得到基态的核间距.

表 3 X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, 3²Σ⁺和 2²Π 态的振动能级和转动常数
Table 3. Vibrational energy levels, rotational constants of the X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, 3²Σ⁺ and 2²Π states.

ν	X ² Σ ⁺		A ² Π		B ² Σ ⁺		3 ² Σ ⁺		2 ² Π			
	G_ν	B_ν	G_ν	B_ν	G_ν	B_ν	G_ν	B_ν	G_ν	B_ν		
	本文工作	文献 ^[23]	本文工作	文献 ^[23]	本文工作	文献 ^[23]	本文工作	文献 ^[23]	本文工作	文献 ^[23]		
0	266.72	264.07	0.7146	0.7143	276.48	0.7252	325.33	0.7927	14.96	0.0940	6.12	0.0631
1	790.93	791.77	0.7029	0.7023	820.21	0.7136	966.07	0.7811	43.02	0.0893	18.15	0.0618
2	1303.27	1307.01	0.6911	0.6903	1352.13	0.7021	1594.23	0.7697	68.84	0.0857	28.92	0.0572
3	1803.71	1809.92	0.6794	0.6784	1872.34	0.6907	2210.02	0.7584	93.22	0.0826	29.30	0.0095
4	2292.31	2300.65	0.6677	0.6666	2380.97	0.6793	2813.56	0.7471	116.24	0.0796	31.32	0.0112
5	2769.15	2779.34	0.6560	0.6548	2878.13	0.6680	3404.89	0.7359	138.17	0.0765	33.19	0.0125
6	3234.29	3246.11	0.6444	0.6430	3363.87	0.6567	3984.09	0.7247	158.98	0.0725	35.07	0.0140
7	3687.83	3701.10	0.6328	0.6313	3838.29	0.6455	4551.20	0.7135	178.26	0.0678	36.53	0.0310
8	4129.88	4144.45	0.6212	0.6197	4301.42	0.6343	5106.17	0.7023	195.60	0.0626	37.33	0.0257
9	4560.61	4576.29	0.6097	0.6081	4753.37	0.6231	5648.95	0.6911	210.77	0.0571	39.11	0.0188

的振动能级 G_v 和转动常数 B_v . 2015 年, 李松等^[23] 计算得到了 ${}^6\text{Li}^{35}\text{Cl}$ 阴离子基态的分子常数^[23]. 本文中 $G_0(X^2\Sigma^+)$ 的计算结果和已有理论值的误差为 1%, 基态的其他结果与理论值^[23] 的误差均小于 0.4%. 可见本文的计算结果是可靠的.

3.3 Ω 态的势能曲线和光谱常数

考虑 SOC 效应后, Li 和 Cl 原子的 2P 原子态分裂为 ${}^2P_{1/2}$ 和 ${}^2P_{3/2}$. 5 个 Λ -S 态分裂为 7 个 Ω 态, 包含了 5 个 1/2 和 2 和 3/2 态, 分别对应 5 个最低的电离极限, Ω 态之间的电离关系以及电离极限之间的能量差列于表 4 中. $\text{Li}({}^2P_{1/2}) + \text{Cl}({}^1S_0)$, $\text{Li}({}^2P_{3/2}) + \text{Cl}({}^1S_0)$, $\text{Li}({}^1S_0) + \text{Cl}({}^2P_{3/2})$ 和 $\text{Li}({}^1S_0) + \text{Cl}({}^2P_{1/2})$ 与最低电离极限 $\text{Li}({}^1S_0) + \text{Cl}({}^2P_{1/2})$ 之间的能量差分别为 14252.77 cm^{-1} , 14253.50 cm^{-1} , 23415.41 cm^{-1} 和 24288.48 cm^{-1} , 与实验值符合^[36–38] 的误差分别为 4.37%, 4.36%, 3.06% 和 2.99%. 计算得到 $\text{Li}({}^2P)$ 和 $\text{Cl}({}^2P)$ 的分裂值分别为 0.26 cm^{-1} 和 873.07 cm^{-1} , 仅比实验值^[38] 小 0.075 cm^{-1} 和 9.28 cm^{-1} . 从表 4 可以看出本文的计算结果与实验值符合较好.

表 4 LiCl 阴离子 Ω 态的电离关系

Table 4. Calculated dissociation relationships of the Ω states of LiCl^- anion.

原子态	分子态 Ω	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	
		本文工作	实验值 ^[36–38]
$\text{Li}({}^2S_{1/2}) + \text{Cl}({}^1S_0)$	1/2	0	0
$\text{Li}({}^2P_{1/2}) + \text{Cl}({}^1S_0)$	1/2	14252.77	14903.62
$\text{Li}({}^2P_{3/2}) + \text{Cl}({}^1S_0)$	1/2, 3/2	14253.50	14903.96
$\text{Li}({}^1S_0) + \text{Cl}({}^2P_{3/2})$	1/2, 3/2	23415.41	24153.49
$\text{Li}({}^1S_0) + \text{Cl}({}^2P_{1/2})$	1/2	24288.48	25035.84

$X^2\Sigma_{1/2}^+$, $A^2\Pi_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$, $B^2\Sigma_{1/2}^+$, $3^2\Sigma_{1/2}^+$, $2^2\Pi_{3/2}$ 和 $2^2\Pi_{1/2}$ 态的势能曲线绘制在图 2 中, 可以看出 $A^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Pi_{3/2}$ 态的曲线基本重合. Ω 态的光谱

常数也列于表 5 中. 对比表 2 中没有考虑 SOC 的 Λ -S 态的光谱常数可以看出, SOC 效应对 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态的光谱常数几乎没有影响, Ω 态和 Λ -S 态的光谱常数最大误差不超过 1%. $A^2\Pi$ 态的分裂不明显, 计算得到其分裂常数仅为 24.3 cm^{-1} , 而 $2^2\Pi$ 态的分裂非常明显, 其分裂常数达到了 804 cm^{-1} .

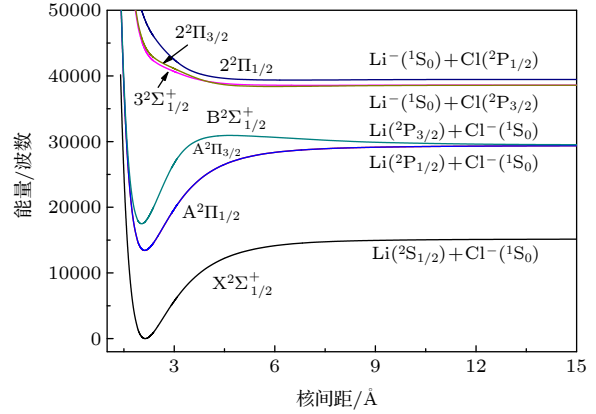


图 2 Ω 态的势能曲线

Fig. 2. Potential energy curves of the Ω states.

表 5 LiCl 阴离子 Ω 态的光谱常数

Table 5. Spectroscopic parameters of the Ω states of LiCl^- anion at icMRCI+Q level.

Ω 态	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}
$X^2\Sigma_{1/2}^+$	2.1352	535.32	5.8172	0.7205	1.8886	0
$A^2\Pi_{1/2}$	2.1196	554.87	5.7153	0.7311	2.0094	13419.77
$A^2\Pi_{3/2}$	2.1200	554.41	5.7160	0.7308	2.0059	13444.07
$B^2\Sigma_{1/2}^+$	2.0282	652.79	6.1253	0.7985	1.6679	17491.75

本文计算了电子态之间的 SO 矩阵元, 通过其大小来判断 SOC 相互作用的强弱, 表 6 中列出了所计算电子态之间可能的 16 个 SO 矩阵元, 其中 $\langle A | \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} | B \rangle$ 表示 A 和 B 态之间的 SO 矩阵元. SO 矩阵元随核间距变化的曲线绘制在图 3 中. SO_1 和 SO_2 表示 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 的两个分量之间的 SO 矩阵元, 故两者大小相等, 同样 $\text{SO}_3 = \text{SO}_4$, $\text{SO}_5 =$

表 6 LiCl 阴离子的自旋-轨道矩阵元

Table 6. Notation of spin-orbit matrix element.

SO 矩阵元			
$\text{SO}_1 = -i \langle X^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_2 = \langle X^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_x \rangle$	$\text{SO}_3 = -i \langle B^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_4 = \langle B^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_x \rangle$
$\text{SO}_5 = -i \langle 3^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_6 = \langle 3^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_x \rangle$	$\text{SO}_7 = -i \langle X^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_8 = \langle X^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_x \rangle$
$\text{SO}_9 = -i \langle B^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_{10} = \langle B^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_x \rangle$	$\text{SO}_{11} = -i \langle 3^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_{12} = \langle 3^2\Sigma^+ \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_x \rangle$
$\text{SO}_{13} = i \langle A^2\Pi_x \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_{14} = i \langle 2^2\Pi_x \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_y \rangle$	$\text{SO}_{15} = i \langle 2^2\Pi_y \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} A^2\Pi_x \rangle$	$\text{SO}_{16} = i \langle 2^2\Pi_x \hat{H}_{\text{SO}}^{\text{BP}} 2^2\Pi_y \rangle$

$SO_6, SO_7 = SO_8, SO_9 = SO_{10}, SO_{11} = SO_{12}, SO_{14} = SO_{15}$. 图 3 中可以看到, $2^2\Pi$ 的两个分量之间以及 $2^2\Pi$ 与 $3^2\Sigma^+$ 之间的矩阵元达到了近 300 cm^{-1} , SOC 效应对 $2^2\Pi$ 态的影响较大, 而其他的 SO 矩阵元非常小, 说明 SOC 效应对 $X^2\Sigma^+, A^2\Pi, B^2\Sigma^+$ 电子态的影响很小, 基本可以忽略. 因此本文在自旋无关水平下研究了 LiCl 阴离子的跃迁性质及激光冷却的可能性.

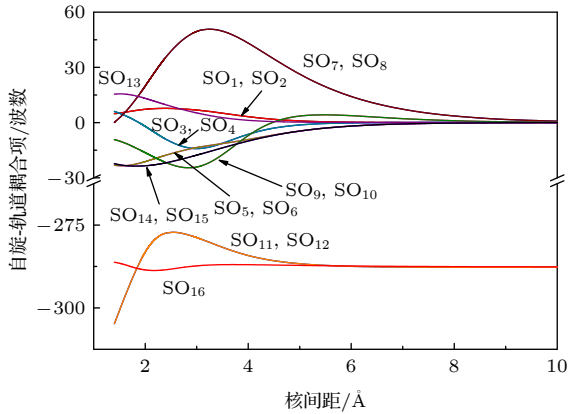


图 3 LiCl 阴离子的自旋-轨道矩阵元. SO_i 的表示见表 5
 Fig. 3. Spin-orbit matrix elements of the of the LiCl⁻ anion. The explanations of the SO_i symbols are presented in Table 6.

3.4 偶极矩, 跃迁偶极矩, 弗朗克-康登因子, 爱因斯坦系数

$X^2\Sigma^+, A^2\Pi, B^2\Sigma^+, 3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 态的电偶极矩以及激发态到基态跃迁的跃迁偶极矩随核间距变化的曲线分别描绘于图 4(a) 和图 4(b) 中. 基态 $X^2\Sigma^+$ 平衡核间距处的电偶极矩达到了 2.268 a.u. , 比 SrF 分子 (1.378 a.u.) 和 KCl 阴离子 (1.212 a.u.) 要大很多, 所以其极性很强. 也说明激光冷却 LiCl 阴离子能满足电偶极矩较大的条件. 由于其是一个强极性的分子离子, 故其电子态的电偶极矩在无穷远处不为零, 从图 4(a) 中可以看出, 当核间距大于 4 \AA 时, 电偶极矩随核间距的增加基本成线性增大的关系. 由于 $X^2\Sigma^+, A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态来源于 $\text{Li} + \text{Cl}$, 故三个态的电偶极矩有同样的变化趋势, $3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 态来源于 $\text{Li}^- + \text{Cl}$, 故这两个态的电偶极矩趋近于另一极限.

由于 $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态具有同样的离解极限, $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁在核间距无穷远处源自于 Li 原子 $2S_g$ 到 $2P_u$ 的跃迁. 它们的跃

迁偶极矩随着核间距的增大趋于同一值 2.561 a.u. . 在平衡核间距处, $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁有很大的跃迁偶极矩, 分别达到了 2.393 a.u. 和 1.712 a.u. , $2^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $3^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁比 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的跃迁强度弱很多.

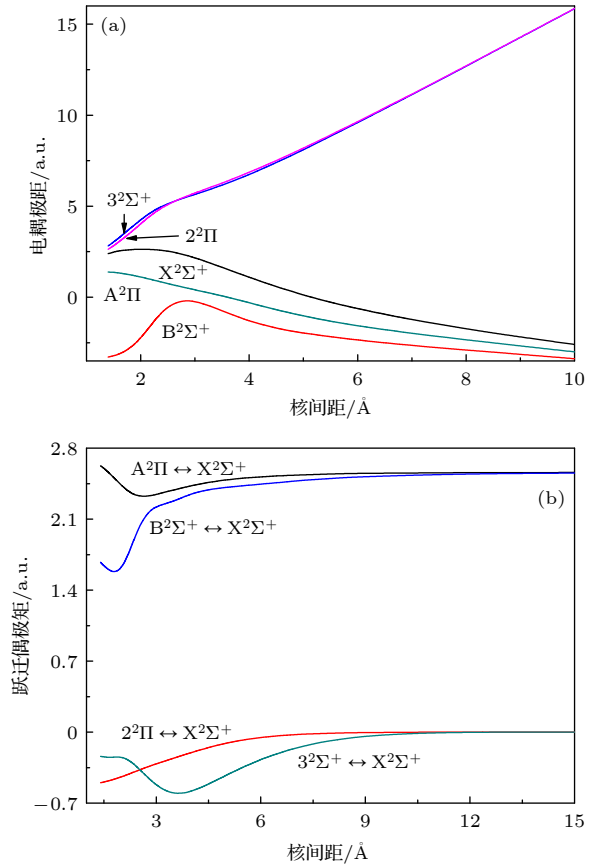


图 4 (a) Λ -S 态的电偶极矩; (b) Λ -S 态的跃迁偶极矩
 Fig. 4. (a) The permanent dipole moments of the Λ -states; (b) the transition dipole moments of the Λ -states.

本文计算了 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子 $f_{\nu'\nu''}$, 爱因斯坦系数和自发辐射寿命, 计算结果见表 7. $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁具有高对角分布的弗兰克-康登因子, 而 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁对角分布的弗兰克-康登因子比较小. 两种跃迁都有较大的爱因斯坦系数, 当 $\nu' = 0$ 时, 两种跃迁总的爱因斯坦系数分别为 $2.821 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $2.858 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 态的自发辐射寿命分别为 35.45 ns 和 34.99 ns . 当 $\nu' = 1$ 时, 两种跃迁总的爱因斯坦系数分别为 $2.823 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 和 $3.03 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, 自发辐射寿命分别为 35.43 ns 和 33.0 ns .

表 7 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子 $f_{\nu'\nu''}$, 爱因斯坦系数 $A_{\nu'\nu''}$ 和自发辐射寿命 (单位: ns)

Table 7. Franck-Condon Factors $f_{\nu'\nu''}$, Einstein coefficients $A_{\nu'\nu''}$, and radiative lifetimes τ of the $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ and $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ transitions of LiCl⁻ anion(in ns).

	f_{00}	f_{01}	f_{02}	f_{03}	$\tau = 1/\Sigma A$
跃迁	A_{00}	A_{01}	A_{02}	A_{03}	
	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{13}	
	A_{10}	A_{11}	A_{12}	A_{13}	
$A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$	0.9898	0.0101	0.0001	8.70(-7)	
	27904200	298313	3848.85	44.60	35.45
	0.0102	0.9686	0.0209	0.0004	
	269660	27336600	607335	12332	35.43
$B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$	0.5908	0.2909	0.0894	0.0225	
	18316800	7658290	2038730	452210	34.99
	0.3266	0.1286	0.2888	0.1671	
	12279600	4261780	7988480	3979390	33.00

3.5 激光冷却 LiCl⁻阴离子的可行性

$X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 和 $B^2\Sigma^+$ 的势能曲线没有交叉和避免交叉, SOC效应对着 3 个态的势能曲线和跃迁性质的影响也不明显, 本文将在自旋无关水平下讨论激光冷却 LiCl⁻阴离子的可能性.

$A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子 $f_{00} = 0.9898$, 比 SrF 分子和 CaH 分子的 f_{00} 略大 [$f_{00}(\text{SrF}) = 0.98$ ^[4], $f_{00}(\text{CaH}) = 0.985$ ^[39]], 也比同主簇 KCl 阴离子的 f_{00} 大很多 ($f_{00} = 0.8816$)^[18], 说明激光冷

却 LiCl⁻阴离子具有足够大的 f_{00} . 另一方面, $A^2\Pi$ 态的自发辐射寿命只有 35.45 ns, 足以快速的激光冷却 LiCl⁻阴离子.

振动分支比 $R_{\nu'\nu''}$ 比 $f_{\nu'\nu''}$ 能更加准确的描述循环过程中的光子损失. 振动分支比 $R_{\nu'\nu''}$ 可以表示为

$$R_{\nu'v''} = \frac{A_{\nu'v''}}{\sum_{v''} A_{\nu'v''}}. \quad (2)$$

$A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的对角项分支比 R_{00} 和 R_{11} 分别为 0.9893 和 0.9685, 非对角项分支比分别为: $R_{01} = 0.0106$, $R_{02} = 1.36 \times 10^{-4}$, $R_{03} = 1.58 \times 10^{-6}$, $R_{10} = 0.0096$, $R_{12} = 0.0215$, $R_{13} = 4.37 \times 10^{-4}$, 可以得到 R_{00} , R_{01} 和 R_{02} 的和非常接近 1, 说明 $A^2\Pi(\nu') \leftrightarrow X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁是一个准循环跃迁能级系统. 其冷却途径见图 5. 红线表示泵浦激光其中主激光波长 λ_{00} 为 744.10 nm, 为了提高冷却效率, 增加了两束抽运激光, 其波长分别为 $\lambda_{10} = 774.30$ nm 和 $\lambda_{21} = 772.42$ nm. 激光冷却 LiCl⁻阴离子所需激光波长要小于冷却 KCl⁻阴离子所需波长^[18]. 蓝线表示从 $A^2\Pi$ 自发辐射到基态的振动分支比. R_{03+} 的表示 $\nu'' \geq 3$ 的所有分支比之和, 计算得到 $R_{03+} < 1.60 \times 10^{-6}$, 则理论上至少能散射 6×10^5 个光子. 故可以构造 $A^2\Pi(\nu') \leftrightarrow X^2\Sigma^+(v'')$ 准闭合能级系统进行激光冷却 LiCl⁻阴离子.

虽然 $B^2\Sigma^+$ 态的自发辐射寿命足够小, 但由于 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子太小, $f_{00} = 0.5908$, 故没有考虑构建 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁进行激光冷却 LiCl⁻阴离子.

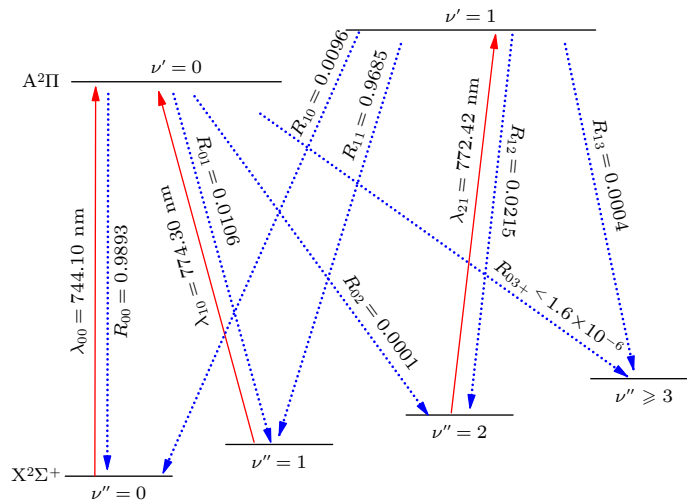


图 5 驱动 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁进行激光冷却的途径

Fig. 5. Proposed laser cooling scheme via $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ transition.

4 结 论

本文采用 MRCI+Q 方法计算了 LiCl 阴离子 $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Pi$ 电子态的势能曲线, 电偶极矩和跃迁偶极矩. 计算过程中考虑了 CV 关联和 SOC 效应. 计算结果表明 5 个 Λ -S 态和 7 个 Ω 态都是束缚态. 通过求解径向薛定谔方程得到束缚态的光谱常数和分子常数. 基态的光谱常数与分子常数与已有实验值和理论值符合较好. 得到了 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子, 爱因斯坦系数和自发辐射寿命. 本文报道了 LiCl 阴离子激发态的光谱常数, 分子常数和跃迁性质. 通过分析 SO 矩阵可以得到 SOC 效应对 $X^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ 的光谱常数和 $A^2\Pi \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$ 跃迁的跃迁性质影响很小, 可以忽略. $A^2\Pi(v') \leftrightarrow X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁具有高对角分布的弗兰克-康登因子以及较小的自发辐射寿命, 同时得到了激光冷却所 LiCl 阴离子需的激光波长. 在自旋无关水平下预测 LiCl 阴离子是适合激光冷却的候选离子.

参考文献

- [1] Micheli A, Brennen G, Zoller P 2006 *Nat. Phys.* **2** 341
- [2] Baron J et al., (The ACME Collaboration). 2014 *Science* **343** 269
- [3] Krems R V 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4079
- [4] Shuman E S, Barry J F, DeMille 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] You Y, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2015 *Phys. Rev. A* **92** 032502
- [7] Wan M J, Shao J X, Huang D H, Jin C G, Yu Y, Wang F H 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 26731
- [8] 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
- [9] Yang Q S, Li S C, Yu Y, Gao T 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 3021
- [10] Fu M K, Ma H T, Cao J W, Bian W S 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 184302
- [11] 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
- [12] Yuan X, Yin S, Shen Y, Liu Y, Lian Y, Xu H F, Yan B 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 094306
- [13] Yzombard P, Hamamda M, Gerber S, Doser M, Comparat D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 213001
- [14] Zhang Q Q, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **182** 130
- [15] Zhang Q Q, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **185** 365
- [16] Wan M J, Huang D H, Yu Y, Zhang Y G 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 27360
- [17] 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]
- [18] Wan M J, Luo H F, Yuan D, Li S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 173102 (in Chinese) [万明杰, 罗华锋, 袁迪, 李松 2019 物理学报 **68** 173102]
- [19] Wan M J, Liu F T, Huang D H, 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 033101 (in Chinese) [万明杰, 柳福提, 黄多辉 2021 物理学报 **70** 033101]
- [20] Carlsten J L, Peterson J R, Lineberger W C 1976 *Chem. Phys. Lett.* **37** 5
- [21] Miller T M, Leopold D G, Murray K K, Lineberger W C 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 2368
- [22] Jordan K D, Luken W 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 2760
- [23] Li S, Zheng R, Chen S J, Fan Q C 2015 *Mol. Phys.* **113** 1433
- [24] Weck P F, Kirby K, Stancil P C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4216
- [25] Kurosaki Y, Yokoyama K 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 064305
- [26] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2010 *MOLPRO*, a Package of *ab initio* Programs (Version 2010.1)
- [27] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [28] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [29] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [30] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [31] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1283
- [32] Xiao K L, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 074305
- [33] Weigend F 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 167
- [34] Peterson K A, Dunning T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [35] Le Roy R J 2007 *LEVEL 8.0: a Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo) Chemical Physics Research Report CP-663)
- [36] Haeffler G, Hanstrorp D, Kiyani I, Klinkmueller A E, Ljungblad U, Pegg D 1996 *Phys. Rev. A* **53** 4127
- [37] Berzins U, Gustafsson M, Hanstrorp D, Klinkmueller A E, Ljungblad U, Maartensson-Pendrill A M 1995 *Phys. Rev. A* **51** 231
- [38] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) (Washington, DC: US Govt Printing Office) pp9, 195
- [39] Yin J H, Yang T, Yin J P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 163302 (in Chinese) [尹俊豪, 杨涛, 印建平 2021 物理学报 **70** 163302]

Spectroscopic and transition properties of LiCl⁻ anion*

Guo Rui Tan Han Yuan Qin-Yue Zhang Qing Wan Ming-Jie†

(Faculty of Science, Yibin University, Yibin 644007, China)

(Received 10 September 2021; revised manuscript received 9 October 2021)

Abstract

The electronic structure of the X²Σ⁺, A²Π, B²Σ⁺, 3²Σ⁺, and 2²Π state of LiCl⁻ anion are performed at an MRCI+Q level. Davison correction, core-valence correction and spin-orbit coupling effect are also considered. The ground state X²Σ⁺ of LiCl⁻ anion correlates with the lowest dissociation channel Li(²S_g) + Cl(¹S_g); the A²Π state and B²Σ⁺ state correlate with the second dissociation channel Li(²P_u) + Cl(¹S_g); the 3²Σ⁺ state and 2²Π state correlate with the third dissociation channel Li(¹S_g) + Cl(²P_u).

Spectroscopic parameters are calculated by solving the radial Schrödinger equation. The equilibrium internuclear distance R_e of the ground state X²Σ⁺ is 2.1352 Å, which is a little bigger than the experimental datum, with an error being 0.5%. It is a deep potential well, and the dissociation energy D_e is 1.886 eV. These values are in good agreement with experimental data. The A²Π state is at 13431.93 cm⁻¹ above the X²Σ⁺ state. The R_e is 2.1198 Å, which is only 0.0154 Å smaller than that of the X²Σ⁺ state. The values of energy level G_v and rotational constant B_v of five Λ-S states are also calculated. The values are in good agreement with available theoretical ones. The electronic structures of the excited states are also reported. The SOC effect weakly influences the spectroscopic parameters for the X²Σ_{1/2}⁺, A²Π_{1/2}, A²Π_{3/2}, and B²Σ_{1/2}⁺ state. From the analysis of the SO matrix, it can be seen that the SOC effect plays a little role in realizing the A²Π ↔ X²Σ⁺ transition, so, it can be ignored.

The scheme of laser cooling of LiCl⁻ anion has constructed at a spin – free level. The A²Π(ν') ↔ X²Σ⁺(ν'') transition has a highly diagonally distributed Franck-Condon factor $f_{00} = 0.9898$, the calculated branching ratio of the diagonal term R_{00} is 0.9893, and spontaneous radiative lifetime of A²Π is 35.45 ns. A main pump laser and two repumping lasers for driving the A²Π(ν') ↔ X²Σ⁺(ν'') transitions are required. The laser wavelengths are 744.10, 774.30 and 772.42 nm, respectively. Owing to the summation of R_{00} , R_{01} , and R_{02} being closer to 1, the A²Π(ν') ↔ X²Σ⁺(ν'') transition is a quasicycling transition. These results imply that the LiCl⁻ anion is a candidate for laser cooling.

Keywords: spin-orbit coupling effects, spectroscopic parameters, molecular parameters, laser cooling

PACS: 31.15.A-, 31.15.aj, 37.10.Mn, 87.80.Cc

DOI: 10.7498/aps.71.20211688

* Project supported by the National Undergraduate Training Program for Innovation, Entrepreneurship of Yibin University (Grant No. 202110641022) and the Pre-Research Project of Yibin University, China (Grant No. 2019YY06) and the Open Research Fund of Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University (Grant No. YBXYJSWL-ZD-2020-001).

† Corresponding author. E-mail: wanningjie1983@sina.com