

激光冷却 SH^- 阴离子的理论研究

万明杰 李松 金成国 罗华锋

Theoretical study of laser-cooled SH^- anion

Wan Ming-Jie Li Song Jin Cheng-Guo Luo Hua-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 063103 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182039

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182039>

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

激光冷却OH分子的理论研究

Laser cooling of OH molecules in theoretical approach

物理学报. 2017, 74(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.233101>

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, 75(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180926>

基于ab initio的 BD^+ 离子激光冷却理论研究

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

物理学报. 2017, 74(16): 163101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.163101>

自旋-轨道耦合作用下双组分子量子气体中的动力学结构因子与求和规则

Dynamic structure factors and sum rules in two-component quantum gases with spin-orbit coupling

物理学报. 2016, 73(13): 131101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.131101>

极性分子的激光冷却及囚禁技术

Laser cooling and trapping of polar molecules

物理学报. 2019, 68(4): 043701-1 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181655>

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

1) (宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644007)

2) (长江大学物理与光电工程学院, 荆州 434023)

3) (宜宾学院化学与工程学院, 宜宾 644007)

(2018年11月16日收到; 2019年1月2日收到修改稿)

本文采用多组态相互作用及 Davidson 修正方法和全电子基组计算了 SH⁻阴离子的 X¹Σ⁺, a³Π 和 A¹Π 态的势能曲线、电偶极矩和跃迁偶极矩. 计算的光谱常数与实验值及已有的理论值符合得很好. 在计算中考虑了自旋-轨道耦合效应. 计算得到 a³Π₁(ν' = 0) ↔ X¹Σ₀₊⁺(ν'' = 0) 和 A¹Π₁(ν' = 0) ↔ X¹Σ₀₊⁺(ν'' = 0) 跃迁具有高对角分布的弗兰克-康登因子, 分别为 0.9990 和 0.9999; 计算得到 a³Π₁ 和 A¹Π₁ 态的自发辐射寿命分别为 1.472 和 0.188 ms. A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ 跃迁存在中间态 a³Π₀₊ 和 a³Π₁, 但中间态对激光冷却 SH⁻阴离子的影响可以忽略. 分别利用 a³Π₁(ν' = 0) ↔ X¹Σ₀₊⁺(ν'' = 0) 和 A¹Π₁(ν' = 0) ↔ X¹Σ₀₊⁺(ν'' = 0) 跃迁构建了准闭合的能级系统, 冷却所需的激光波长分别为 492.27 和 478.57 nm. 最后预测了激光冷却 SH⁻阴离子能达到的多普勒温度和反冲温度. 这些结果为进一步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.68.20182039

1 引言

由于双原子分子结构的复杂性, 其激光冷却的研究具有很大的挑战性, 近年来一直是原子分子物理和光学等领域的研究热点. 实验上^[1-3]和理论上^[4-9]针对激光冷却分子或分子阳离子都有大量研究.

然而阴离子的激光冷却研究较少. 研究表明一些氢化物阴离子是激光冷却的候选离子. 杨传路课题组提出了激光冷却 NH⁻^[10] 和 BH⁻^[11] 阴离子的方案. 在设计激光冷却方案时, 两种阴离子都构建了 1²Σ⁺ ↔ 1²Π 准闭合能级系统. 计算得到了 NH⁻ 和 BH⁻ 阴离子的弗兰克-康登因子分别为 0.999 和 0.942, 以及 1²Σ⁺ 态的自发辐射寿命分别 50.4 和

91.8 ns. 最近本课题组^[12]在考虑自旋-轨道耦合(SOC)效应时对激光冷却 OH⁻阴离子的可能性进行了研究. 分别利用 a³Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ 和 A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ 跃迁构建了准闭合能级, 并给出了冷却 OH⁻阴离子的方案. SH⁻和 OH⁻具有类似的结构, 本文研究激光冷却 SH⁻阴离子的可能性.

实验上, Steiner^[13]于 1968 年首次报道了 SH⁻阴离子基态 X¹Σ⁺ 的光谱常数. 1981 年, Breyer 等^[14]观测到了一系列阴离子的高分辨率光电子能谱. 得到了 OH⁻, SH⁻ 和 SD⁻ 阴离子的光谱常数, 其中转动常数为 B₀(OH⁻) = (18.75 ± 0.15) cm⁻¹, B₀(SH⁻) = (9.39 ± 0.30) cm⁻¹, B₀(SD⁻) = (4.87 ± 0.20) cm⁻¹. 同年, Janousek 和 Brauman^[15]在 SH⁻阴离子的光致分离频谱中观测到了转动结构, 并得到了 SH⁻分子的亲合能为 (2.314 ± 0.003) eV. 理论上, 1967 年,

* 国家自然科学基金理论物理专项(批准号: 11647075, 11747071)和宜宾学院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: JSWL2014KF05)资助的课题.

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

Cade^[16] 通过求解 Hartree-Fock-Roothaan 矩阵方程研究了 SH⁻ 阴离子的势能曲线. 1978 年, Rosmus 和 Meyer^[17] 采用赝势轨道组态相互作用和耦合电子对近似 (CEPA) 方法计算了第一行和第二行双原子氢化物阴离子基态的势能曲线, 并拟合得到了光谱常数. 1985 年, Senekowitsch 等^[18] 采用 CEPA 方法计算了 SH⁻ 阴离子的势能曲线和偶极矩函数, 在平衡核间距 R_e 处的偶极矩为 0.27 Debye (D). 2016 年, Vamhindi 和 Nsangou^[19] 采用包含 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (MRCI+ Q) 方法^[20-22] 计算了 SH⁻ 阴离子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的势能函数. 拟合得到了其光谱常数 $R_e(X^1\Sigma^+) = 1.344 \text{ \AA}$, $R_e(a^3\Pi) = 1.3746 \text{ \AA}$, $R_e(A^1\Pi) = 1.3432 \text{ \AA}$, $\omega_e(X^1\Sigma^+) = 2682.86 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e(a^3\Pi) = 1936.16 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e(A^1\Pi) = 2554.97 \text{ cm}^{-1}$. 但他们没有计算激发态到基态跃迁的弗兰克-康登因子和自发辐射速率以及激发态的自发辐射寿命.

本文在考虑 SOC 效应下分析 SH⁻ 阴离子的光谱常数和跃迁性质, 构建准闭合的能级系统进行激光冷却 SH⁻ 阴离子, 给出冷却途径.

2 计算方法

采用 MRCI+ Q 方法计算 SH⁻ 阴离子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的电子结构. 以完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[23,24] 所产生的波函数为基础构造了 CI 波函数, 进行 MRCI+ Q 的计算. 同时在计算中通过三阶 Douglas-Kroll 哈密顿量 (DKH3)^[25,26] 考虑了标量相对论修正, 通过 Breit-Pauli 算符^[27] 考虑了 SOC 效应. 所有计算都是由 MOLPRO 2010 程序^[28] 得到.

在 CASSCF 计算中, 选取 6 个分子轨道作为活性轨道, 包含 H 的 1s 和 S 的 3s3p4s 轨道, 8 个电子占据 (4, 1, 1, 0) 活性空间, 可以写为 CAS (8, 6), 而 S 的 1s2s2p 轨道为双占据的闭壳层轨道; 在 MRCI+ Q 计算中考虑了核-价电子 (CV) 关联效应, S 的 1s2s2p 轨道参与 CV 关联计算. 在 Λ -S 和 Ω 的计算中, 对 S 原子选取了 ACV5Z-DK 全电子基组^[29], 对 H 原子选取了 AV5Z-DK 全电子基组^[30].

本文采用 Murrell-Sorbie 解析势能函数^[31] 来拟合 SH⁻ 阴离子 Λ -S 和 Ω 态的光谱常数. 同时使用均方根值 (RMS) 来评估拟合效果. 弗兰克-康登因

子 ($f_{\nu'\nu''}$)、自发辐射速率 ($A_{\nu'\nu''}$) 和自发辐射寿命 (τ) 均采用 LEVEL8.0 程序^[32] 计算.

3 结果与讨论

3.1 势能曲线与光谱常数

本文在 MRCI+ Q 水平下计算了 SH⁻ 阴离子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$ 和 $2^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线, 结果如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 在计算的 5 个态中 $2^1\Sigma^+$ 态为最高态, 说明 $2^1\Sigma^+$ 态在激光冷却 SH⁻ 阴离子过程中不是中间态. $1^3\Sigma^+$ 态为排斥态. $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$ 和 $1^3\Sigma^+$ 态对应于最低离解通道 $S(^2P_u) + H(^2S_g)$, $2^1\Sigma^+$ 态则对应于第三离解通道 $S(^1D_g) + H(^1S_g)$. 计算的两通道之间的能量差为 19825.64 cm^{-1} . H 和 S 原子的亲和能的实验值分别为 6082.99 cm^{-1} ^[33] 和 16752.83 cm^{-1} ^[34], 而 S 原子基态 3P_g 与第一激发态 1D_g 的能量差为 9239.0 cm^{-1} ^[35], 可以计算出两通道之间的能量差的实验值为 19908.84 cm^{-1} . 本文的计算值与实验值符合得很好, 仅有 0.42% 的误差.

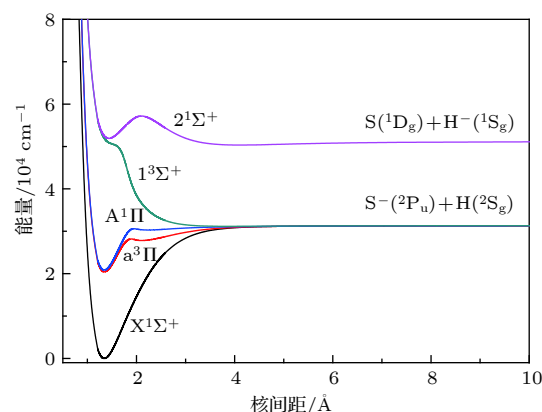


图 1 SH⁻ 阴离子的 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, and $2^1\Sigma^+$ states of SH⁻ anion.

计算所得 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的光谱常数如表 1 所列. SH⁻ 基态 $X^1\Sigma^+$ 的平衡核间距 R_e 为 1.3435 \AA , 与实验值^[13] 相差 0.0035 \AA , 误差仅为 0.26%; 谐振频率 ω_e 和转动常数 B_e 分别为 2622.04 和 9.5590 cm^{-1} , 与最新实验值^[14] 的误差分别为 0.98% 和 1.80%. 基态的非谐振频率 $\omega_e x_e$ 和势阱深度 D_e 的结果与 Rosmus 和 Meyer^[17] 报道的理论结果更接近. 可以看出基态的计算结果与实验值及其他理论值符合得很好. 和以往的研究结果不同,

表 1 SH 阴离子的 Λ -S 态的光谱常数
Table 1. Spectroscopic parameters for the Λ -S states of SH⁻ anion.

电子态		$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}	RMS/ cm^{-1}
$X^1\Sigma^+$	本文工作	1.3435	2622.04	46.66	9.5590	3.8793	0	4.4107
	实验值 ^[13]	1.34—0.02	2700—300		9.46—0.32			
	实验值 ^[14]		2648—110		9.39—0.3			
	理论值 ^[17]	1.348	2642	52	9.49	3.902	0	
	理论值 ^[18]	1.346	2637	52	9.52			
	理论值 ^[19]	1.3440	2682.86	39.2	9.551	4.19		
$a^3\Pi$	本文工作 第一势阱	1.3466	2583.61	73.22	9.5148	0.9598	20436.92	0.0604
	理论值 ^[19]	1.3746	1936.16	307.503	9.129	1.38	22082.7	
	本文工作 第二势阱	2.1021	778.72	133.34	3.9045	0.4356	27816.71	1.1556
$A^1\Pi$	本文工作 第一势阱	1.3441	2626.59	61.51	9.5511	1.1848	20852.70	0.0474
	理论值 ^[19]	1.3432	2554.97	44.186	9.561	1.33	22225.2	
	本文工作 第二势阱	2.2430	424.80	36.810	3.4296	0.1217	30299.28	0.3277

$a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态具有双势阱结构, 两个态分别在约 1.89 和 1.95 \AA 发生预解离. $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态第一势阱的平衡核间距 R_e 与 Vamhindi 和 Nsangou^[19] 报道的理论值符合很好, 误差分别为 2.04% 和 0.07%. 本文得到了 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的两个势阱的谐振频率 ω_e 、非谐振频率 $\omega_e\chi_e$ 和势阱深度 D_e , 结果列于表 1 中.

考虑 SOC 效应后, $a^3\Pi$ 态分裂成 4 个 Ω 态 ($a^3\Pi_2$, $a^3\Pi_1$, $a^3\Pi_{0-}$, $a^3\Pi_{0+}$), $S(^2P)$ 原子态分裂为 $S(^2P_{3/2})$ 和 $S(^2P_{1/2})$. 其 Ω 态的势能曲线如图 2 所示. $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_2$, $a^3\Pi_1$, $a^3\Pi_{0-}$ 和 $A^1\Pi_1$ 态具有相同的离解极限 $S(^2P_{3/2}) + H(^2S_{1/2})$; $a^3\Pi_{0+}$, $b^3\Sigma_0^+$ 和 $b^3\Sigma_1^+$ 态具有另一个离解极限 $S(^2P_{1/2}) + H(^2S_{1/2})$. 预测出 S 负离子 2P 原子态的分裂值为 505.79 cm^{-1} .

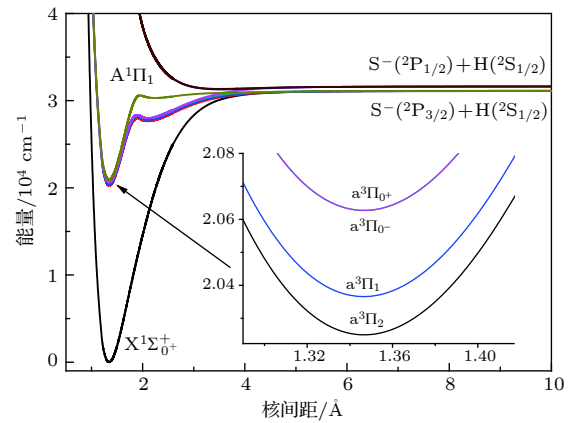


图 2 SH 阴离子的 Ω 态的势能曲线

Fig. 2. Potential energy curves for the Ω states of SH⁻ anion.

本文首次报道了 SH 阴离子 Ω 态的光谱常数, 如表 2 所列. 可以看出 SOC 效应对不分裂的 $X^1\Sigma^+$

表 2 SH 阴离子的 Ω 态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic parameters for the Ω states of SH⁻ anion.

Ω state		$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}	RMS/ cm^{-1}
$X^1\Sigma_0^+$		1.3435	2618.53	44.58	9.5589	3.8575	0	4.0232
$a^3\Pi_2$	第一势阱	1.3466	2584.13	72.08	9.5151	0.9607	20247.58	0.0257
	第二势阱	2.1011	779.62	136.27	3.9082	0.4429	27639.82	1.1521
$a^3\Pi_1$	第一势阱	1.3463	2588.54	69.87	9.5196	0.9665	20363.64	0.0537
	第二势阱	2.1005	773.93	135.45	3.9105	0.4173	27802.87	1.0389
$a^3\Pi_{0-}$	第一势阱	1.3466	2583.83	70.94	9.5149	0.9589	20624.88	0.0203
	第二势阱	2.1036	776.84	132.77	3.8990	0.398	27989.31	1.1617
$a^3\Pi_{0+}$	第一势阱	1.3466	2583.89	70.92	9.5149	0.9594	20625.01	0.0195
	第二势阱	2.1012	780.04	136.69	3.9079	0.4536	27999.08	1.3153
$A^1\Pi_1$	第一势阱	1.3444	2621.70	61.52	9.5464	1.2006	20924.71	0.0392
	第二势阱	2.2449	422.69	37.82	3.4237	0.1026	30306.30	0.2834

和 $A^1\Pi$ 态的光谱常数影响很小. 此结果和 OH 阴离子 [12] 类似. 也得到了 $a^3\Pi$ 态的分裂常数 A^{SO} : $A^{SO}(a^3\Pi_1 - a^3\Pi_2) = 116.06 \text{ cm}^{-1}$, $A^{SO}(a^3\Pi_{0-} - a^3\Pi_1) = 261.24 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $A^{SO}(a^3\Pi_{0+} - a^3\Pi_{0-}) = 0.13 \text{ cm}^{-1}$. 而 OH 阴离子 [12]: $A^{SO}(a^3\Pi_1 - a^3\Pi_2) = 58.41 \text{ cm}^{-1}$ 和 $A^{SO}(a^3\Pi_0 - a^3\Pi_1) = 78.21 \text{ cm}^{-1}$. 对比两个离子 $a^3\Pi$ 态的分裂值可以看出, SOC 效应对 SH 阴离子的影响要更大.

为了评估 Λ -S 和 Ω 态的势能曲线的拟合质量, 本文给出 RMS 值, 列在表 1 和表 2 中. 最大 RMS 值仅为 4.4107 cm^{-1} . 可以看出本文的计算结果是可靠的.

3.2 跃迁偶极矩

当考虑 SOC 效应后, 根据跃迁选择定则可知, $a^3\Pi_2 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $a^3\Pi_{0-} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁不被允许. 本文计算了 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 跃迁的跃迁偶极矩, 结果如图 3 所示.

计算的 5 种跃迁中 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的强度最大, 在平衡核间距处的跃迁偶极矩为 -1.3636 D . 值得注意的是 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁在平衡核间距处的跃迁偶极矩为 0.5269 D , 比之前得到的 OH 阴离子的值 [12] 更大. 另一方面 SH 阴离子 $a^3\Pi_1$ 的垂直跃迁能为 20363.64 cm^{-1} , 比 OH 阴离子 $a^3\Pi_1$ 的垂直跃迁能 18664.98 cm^{-1} [12] 大. 由此说明 SH 阴离子 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的爱因斯坦辐射速率比 OH 阴离子大. 在构建激光冷却 SH 阴离子的方案时必须考虑 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁. 值得注意的是 $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 跃迁的跃迁偶极矩在平衡核间距处接近零, 说明这 3 种跃迁的强度很低.

3.3 SH 阴离子的激光冷却

分子离子的辐射速率 ($A_{\nu'\nu''}$)、弗兰克-康登因子 ($f_{\nu'\nu''}$) 和辐射寿命 (τ) 决定了此体系是否适合激光冷却. 根据跃迁规则可知, 考虑 SOC 效应后只有 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁被允许. 本文采用 LEVEL8.0 程序计算 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的 $A_{\nu'\nu''}$ 和 $f_{\nu'\nu''}$, 并得到了 $a^3\Pi_1$, $A^1\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$ 态的辐射寿命, 所有数据如表 3 所列.

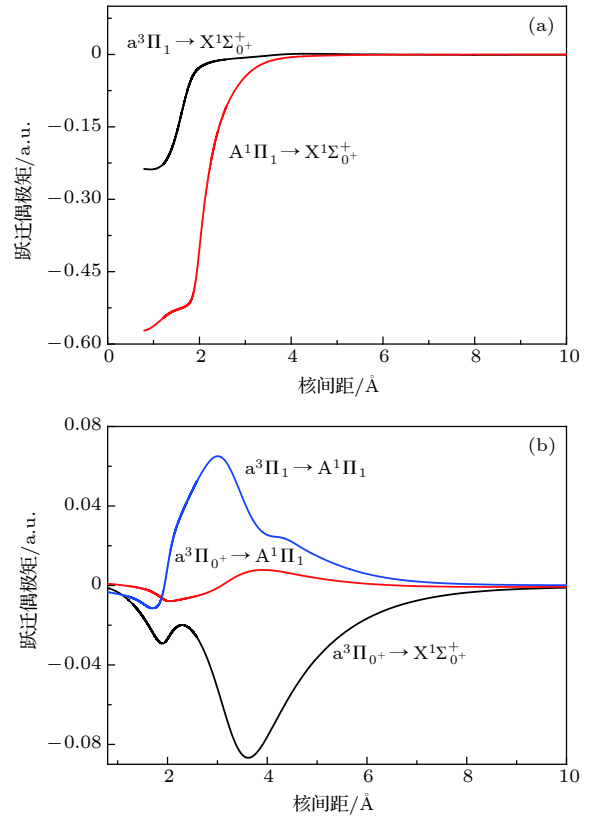


图 3 SH 阴离子的跃迁偶极矩 (a) $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁; (b) $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 跃迁

Fig. 3. Transition dipole moments of SH⁻ anion: (a) The $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ and $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transitions; (b) the $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ and $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ transitions.

3.3.1 自旋阻禁跃迁的激光冷却

首先讨论构建 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 准闭合能级进行激光冷却 SH 阴离子的可能性. 从表 3 可以看出, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁具有高对角分布的 $f_{\nu'\nu''}$, 即 $f_{00} = 0.9990$. 且 f_{00}, f_{01}, f_{02} 之和基本等于 1, 可以保证此循环的准闭合. 除了具有高对角分布的 $f_{\nu'\nu''}$, 激光冷却离子还需要具备很强的循环速率 ($10^5 - 10^8 \text{ s}^{-1}$) 和短的自发辐射寿命, 从表 3 可以看到 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的总自发辐射速率 $A_0 = 6.79 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, 即自发辐射寿命为 $1.472 \mu\text{s}$. 此结果约为 OH 阴离子 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的总自发辐射速率的 7 倍 [12]. 相比于 OH 阴离子, 激光冷却 SH 阴离子所需的时间更短. 和 GaF 分子类似 [8], 由于其 f_{00} 足够大, 只需要一束主激光来驱动 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁, 所需的激光波长 $\lambda_{00} = 492.27 \text{ nm}$. 由此构建了 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 自旋阻禁跃迁对 SH 阴离子进行激光冷却, 冷却方案如图 4 所示.

表 3 SH 阴离子的辐射速率 (单位为 s^{-1})、弗兰克-康登因子和自发辐射寿命 (单位为 s)

Table 3. Emission rates $A_{\nu'\nu''}$ (unit of s^{-1}), Franck-Condon factors $f_{\nu'\nu''}$ and spontaneous radiative lifetimes τ (unit of s) of SH⁻ anion.

Transition	A_{00}	A_{01}	A_{02}	A_{03}	A_0
	f_{00}	f_{01}	f_{02}	f_{03}	$\tau = 1/A_0$
	A_{10}	A_{11}	A_{12}	A_{13}	
	f_{10}	f_{11}	f_{12}	f_{13}	
$a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$	677122	2184.69	25.3676	2.8984	679335
	0.9990	0.0009	3.38×10^{-5}	3.46×10^{-6}	1.472×10^{-6}
	15577.8	561038	4025.17	35.1337	
	0.0010	0.9931	0.0054	0.0004	
$A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$	5310820	33.9404	30.5746	0.1736	5310885
	0.9999	0.0001	2.18×10^{-6}	1.07×10^{-8}	1.883×10^{-7}
	2970.05	5262790	1089.41	217.62	
	0.0006	0.9992	0.0002	4.13×10^{-5}	
$a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$	2229.24	98.3384	0.2456	0.0126	2327.84
	0.9989	0.0011	3.82×10^{-5}	3.53×10^{-6}	4.295×10^{-4}
	102.87	2852.21	284.48	3.3484	
	0.0317	0.8795	0.0877	0.0010	

对于 $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁, 虽然具有非常高的对角分布弗兰克-康登因子 ($f_{00} = 0.9989$), 能满足跃迁循环的准闭合, 但总自发辐射速率 A_0 太小, 只有 $2229.24 s^{-1}$, 不满足激光冷却分子离子对循环速率的要求.

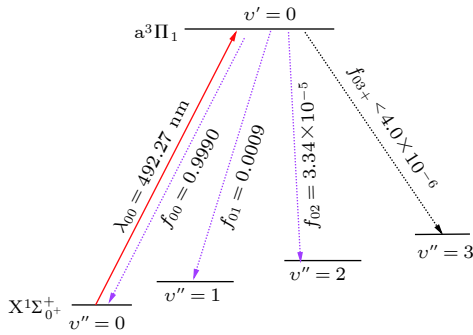


图 4 采用 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁进行激光冷却 SH 阴离子的方案, 实线为所需激光, 虚线为自发辐射的弗兰克-康登因子

Fig. 4. Proposed laser cooling scheme for the $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transition (solid line) and spontaneous decay.

3.3.2 三电子能级的激光冷却

从表 3 中可以看出, 相比于 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁具有更高对角分布的弗兰克-康登因子 ($f_{00} = 0.9999$) 和更大的自发辐射速率 ($A_0 = 5.31 \times 10^6 s^{-1}$), $A^1\Pi_1$ 态的自发辐射寿命 $\tau(\nu' = 0) = 0.188 \mu s$.

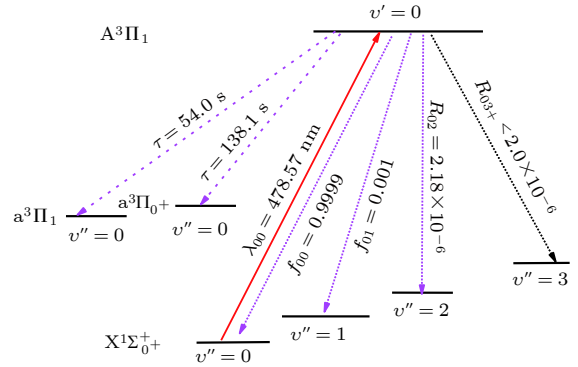


图 5 采用 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁进行激光冷却 SH 阴离子的方案, 其中实线为所需激光, 虚线为自发辐射的弗兰克-康登因子

Fig. 5. Proposed laser cooling scheme for the $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transition (solid line) and spontaneous decay.

在满足前两个条件的同时必须要考虑中间态 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$ 的存在对 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 能级准闭合性的影响, 可以通过振动分支损失比来分析其影响. 振动分支损失比可以表示为: $\eta_1 = \gamma_1/\gamma_\Sigma$ 或 $\eta_2 = \gamma_2/\gamma_\Sigma$, 其中 γ_1 , γ_2 和 γ_Σ 分别表示 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的总自发辐射速率. $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ 在弗兰克-康登区域的跃迁偶极矩接近零. 计算得到这两种跃迁的总自发辐射速率分别只有 1.85×10^{-2} 和 $7.24 \times 10^{-3} s^{-1}$. 而 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的总自发辐射速率为 $5.31 \times 10^6 s^{-1}$. 得到 $\eta_1 < 5 \times 10^{-9}$ 和 $\eta_2 < 2 \times$

10^{-9} . η 值远小于 YO 分子的实验值 (4.0×10^{-3})^[3], 说明中间态 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$ 的存在对激光冷却的影响可以忽略不计.

由于 f_{00} 足够大, 只需要一束主激光来驱动 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁, 其波长 $\lambda_{00} = 478.57$ nm. 由此构建了三电子能级跃迁对 SH⁻阴离子进行激光冷却, 冷却方案如图 5 所示.

3.3.3 多普勒温度和反冲温度

多普勒温度的计算公式为 $T_{\text{Doppler}} = h/4k_B\pi\tau$ ^[36], 其中 h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, τ 为激发态的自发辐射寿命. 经计算, 采用 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁进行激光冷却 SH⁻阴离子的多普勒温度分别为 2.6 和 20.28 μK .

而反冲温度计算公式为 $T_{\text{recoil}} = h^2/mk_B\lambda^2$ ^[37], 其中 λ 为激光冷却离子的主激光波长. 采用 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁进行激光冷却 SH⁻阴离子的反冲温度分别为 2.43 和 2.56 μK .

由于考虑了单光子反冲, 可以看出理论上通过两种方案激光冷却 SH⁻阴离子所能达到的反冲温度都低于多普勒温度.

4 结 论

采用 MRCI+ Q 计算了 SH⁻阴离子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$ 态的电子结构, 在计算过程中考虑了 DKH3 标量相对论修正和 CV 关联效应. 在 MRCI+ Q 水平下考虑 SOC 效应计算了 Ω 态的势能曲线和跃迁偶极矩. 得到的光谱常数与已有实验值和理论值符合得很好. 本文第一次报道了 Ω 态的光谱常数和跃迁性质. 计算发现 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的跃迁偶极矩很大, 在平衡核间距处为 0.5269 D.

使用 LEVELS.0 程序计算了 SH⁻阴离子 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子、辐射速率和辐射寿命. 计算结果表明, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁都具有非常高的对角分布弗兰克-康登因子, 分别为 0.9990 和 0.9999, 同时具有大的自发辐射速率, 分别为 6.79×10^5 和 5.31×10^6 s^{-1} . 对于 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁存在中间态 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$, 但其振动分支损失比非常小, 可以忽略中间态的存在对循环跃迁的影响, 说明可以通过两种跃迁方式来对 SH⁻阴离子进行激光冷却. 本文分别制定了自旋阻禁跃迁和三电子能

级跃迁进行激光冷却 SH⁻阴离子的方案, 最后预测了两种方案进行激光冷却 SH⁻阴离子的多普勒温度和反冲温度.

参考文献

- [1] Shuman E S, Barry J F, DeMille D 2010 *Nature* **467** 820
- [2] 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
- [3] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110**
- [4] 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]
- [5] Gao Y, Gao T 2014 *Phys. Rev. A* **90** 052506
- [6] Wan M, Shao J, Huang D, Jin C, Yu Y, Wang F 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 26731
- [7] Wan M, Shao J, Gao Y, Huang D, Yang J, Cao Q, Jin C, Wang F 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 024302
- [8] Gao Y, Gao T 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 10830
- [9] Li Y C, Meng T F, Li C L, et al. 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 163101 (in Chinese) [李亚超, 孟腾飞, 李传亮等 2017 物理学报 **66** 163101]
- [10] Zhang Q, Yang C, Wang M, Ma X, Liu W 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **182** 130
- [11] Zhang Q, Yang C, Wang M, Ma X, Liu W 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **185** 365
- [12] Wan M, Huang D, Yu Y, Zhang Y 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 27360
- [13] Steiner B 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 5097
- [14] Breyer F, Frey P, Hotop H 1981 *Z. Phys.* **300** 7
- [15] Janousek B K, Brauman J I 1981 *Phys. Rev. A* **23** 1673
- [16] Cade P 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 2390
- [17] Rosmus P, Meyer W 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 2745
- [18] Senekowitsch J, Werner H J, Rosmus P, Reinsch E A, Oneil S V 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4661
- [19] Vamhindi B S D R, Nsangou M 2016 *Mol. Phys.* **114** 2204
- [20] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [21] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [22] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [23] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [24] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [25] Douglas M, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89
- [26] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3742
- [27] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [28] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, et al. MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs, 2010, see <http://www.molpro.net> [2018-11-15]
- [29] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [30] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [31] Murrell J N, Sorbie K S. 1974 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **70** 1552
- [32] Le Roy R J *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
- [33] Lykke K R, Murray K K, Lineberger W C 1991 *Rhys. Rev. A*

43 6104

- [34] Hotop H, Lineberger W C 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 731
 [35] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) (Washington,

DC: National Bureau of Standards Publications) p181

- [36] Cohen-Tannoudji C N 1998 *Rev. Phys. Mod.* **70** 707
 [37] Kobayashi J, Aikawa K, Oasa K, Inouye S 2014 *Phys. Rev. A* **89** 021401

Theoretical study of laser-cooled SH⁻ anion^{*}

Wan Ming-Jie^{1)†} Li Song²⁾ Jin Cheng-Guo¹⁾ Luo Hua-Feng³⁾

1) (*Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644007, China*)

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

3) (*College of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China*)

(Received 16 November 2018; revised manuscript received 2 January 2019)

Abstract

The potential energy curves, dipole moments, and transition dipole moments for the X¹Σ⁺, a³Π, and A¹Π electronic state of sulfur hydride anion (SH⁻) are calculated by using the multi-reference configuration interaction method plus Davidson corrections (MRCI+*Q*) with all-electron basis set. The scalar relativistic corrections and core-valence correlations are also considered. In the CASSCF calculations, H(1s) and S(3s3p4s) shells are chosen as active space, and the rest orbitals S(1s2s2p) as closed-shell. In the MRCI+*Q* calculations, the S(1s2s2p) shells are used for the core-valence correlation. Spectroscopic parameters, Einstein spontaneous emission coefficient, Franck-Condon factors, and spontaneous radiative lifetimes are obtained by using Le Roy's LEVELS.0 program. The calculated spectroscopic parameters are in good agreement with available experimental data and theoretical values. Spin-orbit coupling (SOC) effects are evaluated with Breit-Pauli operators at the MRCI+*Q* level. Transition dipole moments (TDMs) for the A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺, a³Π₀₊ ↔ X¹Σ₀₊⁺, a³Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺, A¹Π₁ ↔ a³Π₀₊ and A¹Π₁ ↔ a³Π₁ transitions are also calculated. The strength for the A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ is the strongest in these five transitions, the value of TDM at *R*_e is -1.3636 D. We find that the value of TDM for the a³Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ transition at *R*_e is 0.5269 D. Therefore, this transition must be taken into account to build the scheme of laser-cooled SH⁻ anion. Highly diagonally distributed Franck-Condon factor *f*₀₀ for the a³Π₁(*ν*' = 0) ↔ X¹Σ₀₊⁺(*ν*'' = 0) transition is 0.9990 and the value for the A¹Π₁(*ν*' = 0) ↔ X¹Σ₀₊⁺(*ν*'' = 0) transition is 0.9999. Spontaneous radiative lifetimes of τ(a³Π₁) = 1.472 μs and τ(A¹Π₁) = 0.188 μs are obtained, which can ensure that laser cools SH⁻ anion rapidly. To drive the a³Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ and A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ transitions, just one laser wavelength is required. The wavelengths are 492.27 nm and 478.57 nm for two transitions, respectively. Notably, the influences of the intervening states a³Π₁ and a³Π₀₊ on the A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ transition are small enough to implement a laser cooling project. A spin-forbidden transition and a three-electronic-level transition optical scheme of laser-cooled SH⁻ anion are constructed, respectively. In addition, the Doppler temperatures and recoil temperatures for the a³Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ and A¹Π₁ ↔ X¹Σ₀₊⁺ transitions of laser-cooled SH⁻ anion are also obtained, 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.68.20182039

* Project supported by the Special Foundation for Theoretical Physics Research Program of China (Grant Nos. 11647075, 11747071) and the Open Research Fund of Computational physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, China (Grant No. JSWL2014KF05).

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