

CaSH 分子高精度电子结构计算及用于激光制冷目标分子的理论分析*

冯卓¹⁾ 索兵兵^{1)†} 韩慧仙²⁾ 李安阳³⁾

1) (西北大学现代物理研究所, 陕西省理论物理前沿重点实验室, 西安 710127)

2) (西北大学物理学院, 西安 710127)

3) (西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127)

(2023 年 5 月 7 日收到; 2023 年 9 月 16 日收到修改稿)

作为非对称多原子分子制冷的一个重要目标分子, CaSH 的冷却有望打破双原子分子及线性三原子分子在激光冷却中的技术局限. 本文使用高精度的 EA-EOM-CCSD (electron attachment equation-of-motion coupled cluster singles and doubles) 方法, 通过 cc-pVXZ/cc-pCVXZ ($X = T, Q$) 系列基组外推至基组极限, 得到了 CaSH 基态和 3 个最低激发态精确的几何结构及基态到激发态的跃迁能. 其中, 基态 \tilde{X}^2A' 几何结构参数分别为 $R_{CaS} = 2.564 \text{ \AA}$; $R_{SH} = 1.357 \text{ \AA}$; $\angle CaSH = 91.0^\circ$; 从 \tilde{X}^2A' 到 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 的垂直激发能分别为 1.898, 1.945 和 1.966 eV, 与已有实验符合得很好. 进一步, 在 3ζ 级别基组上, 计算了该分子 4 个最低电子态的势能面, 并通过求解核运动方程给出 CaS 键伸缩、CaSH 弯曲两个振动模的频率. 最后, 理论计算给出的 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0)$ 态到激发态 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$, $\tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 和 $\tilde{C}^2A'(0, 0, 0)$ 跃迁的 Frank-Condon (FC) 因子分别为 0.9268, 0.9958 和 0.9248. 结合 Frank-Condon 因子和激发态寿命分析, 本文给出了可能用于 CaSH 冷却的光学循环, 为 CaSH 的激光冷却提供了理论参考.

关键词: 激光冷却, 激发态, Frank-Condon 因子, 光学循环

PACS: 33.20.-t, 37.10.Mn, 33.70.Ca

DOI: 10.7498/aps.73.20230742

1 引言

制备超冷物质, 对于量子系统的精密测量与调控研究至关重要. 将原子或分子冷却到低温 (mK 或 μK)^[1], 进而对其量子态进行精密测量与调控, 已衍生出了诸多新的物理领域. 例如, 控制量子态进行量子模拟, 实现在特定问题求解上超越经典计算机的量子计算机^[2]; 精密测量双原子分子光谱以寻找电子电偶极矩等^[3,4]. 随着近年来制冷技术的发展, 超冷物质的研究对象也已从早期的碱金属和碱土金属^[5-7], 扩展到了多原子分子^[8,9]. 相比

于原子, 分子尤其是三原子以上的多原子分子, 由于额外的内部相对运动自由度使其具有丰富的振-转光谱, 从而为物理学、化学等领域带来了更多的研究可能^[9-11].

由于可控性强, 激光已成为实现分子制冷并进行量子态调控的重要工具. 近十几年来, 利用激光冷却分子的实验研究进展迅速. 2010 年, Shuman 等^[12]首次使用三束激光冷却了双原子分子 SrF, 证实了激光冷却分子的可行性; 2013 年, Hummon 等^[13]实现了 YO 分子束的激光冷却; 同年, Zhelyazkova 等^[14]利用激光散射实现了 CaF 分子冷却; 2017 年, Kozyryev 等^[8]将 SrOH 冷却到 mK, 这一工作表明,

* 国家自然科学基金 (批准号: 21873077) 和陕西省自然科学基金 (批准号: 2021JM-311) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bsuo@nwu.edu.cn

激光冷却三原子甚至原子数更多的分子是可能的。

相比于原子,分子的激光冷却难度更大,这是由于分子存在丰富的振-转能级结构,激发态分子衰减到其基态的不同振动分支会导致光学循环中断.要维持光学循环,通常需增加主跃迁之外的激光,将处于基态高振动能级的分子激发到合适的目标态,再通过自发辐射来散射光子.由于分子激光冷却难度大,先通过理论分析对目标分子进行筛选,找到可能用于冷却的光学循环,然后对筛选出的分子进行实验,可以加快实验进程,降低实验成本.总体来说,从理论上筛选目标冷却分子的原则有:1)分子冷却光学循环主跃迁有接近对角的FC因子,以降低激发态分子衰减到基态高振动能级的概率;2)分子激发态寿命短,有强的自发辐射,以保证冷却能快速进行;3)冷却光学循环跃迁上、下态之间最好没有其他中间态;4)分子激发态势能面无交叉或者交叉点足够高;最后两点是为了避免分子衰减到暗态或发生解离而打破光学循环.

先前对可冷却候选体系的理论研究主要集中在线性双原子分子,如碱土金属氢、卤化物 $\text{AlBr}^{[15]}$, $\text{BaF}^{[16]}$, AlH , $\text{AlF}^{[17]}$ 等,以及 IVA, VA 族氢化物等^[18,19].2019年,Ivanov等^[20]首先利用运动方程耦合簇(equation-of-motion coupled-cluster, EOM-CC)方法对由碱土金属原子与负电性配体组合的线性多原子衍生物(MR : $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $R = \text{H}^-$, F^- , CCH^- , OH^- 等)进行了系统研究,他们指出具有对角 Franck-Condon (FC) 因子的激光制冷目标分子通常也具有小的量子缺陷(quantum defect).2020年,Augenbraun等^[21]通过理论分析提出可以冷却非对称多原子分子,评估了7类非对称分子(MSH , MNH_2 , MSCH_3 , MNHCH_3 , $\text{MOCH}(\text{CH}_3)_2$, MOC_2H_5 , $\text{MC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$; $M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$)作为激光冷却目标分子的可能性.同年,Liu等^[22]从理论上给出了冷却非线性分子 SOH 和 SeOH 可能的光学循环方案.

本文将使用高精度电子结构计算评估激光冷却 CaSH 分子的可能性. CaSH 是非线性三原子分子,是已被激光冷却的线性三原子分子 CaOH 和 SrOH 的等价电子体系.目前已有不少 CaSH 光谱的实验研究相关工作.例如:Fernando等^[23]首先获得了 CaSH 低分辨的激光诱导荧光光谱.随后,Jarman和Bernath^[24]分析了 CaSH 的 \tilde{A}^2A' 态到 \tilde{X}^2A' 态跃迁的高分辨光谱,指出该分子具有非线

性的几何结构,与 Ortiz^[25] 理论计算给出的预测一致.1994年,Scurlock等^[26]记录了 CaSH 转动分辨光谱,从而确定了该分子基态与激发态的转动常数.1996年,Taleb等^[27]获得了 CaSH 分子的毫米波谱,给出了更精确的 CaSH 的基态结构.2006年,Sheridan等^[28]通过实验获得 CaSH 的高分辨的激光激发光谱,指出该分子激发态 \tilde{A}^2A' 的 CaS 键长相对于基态会明显缩短.相比于实验研究,该分子激发态的理论研究还相对不足.

本文通过 EA-EOM-CCSD 方法^[29],结合 cc-pVXZ/cc-pCVXZ ($X = \text{T}, \text{Q}$) 系列基组^[30-33]进行外推,先给出 CaSH 基态和3个最低激发态精确的几何结构、激发能等信息,并分析其电子结构.随后,利用 3ζ 级别基组,计算了该分子能量最低4个态的势能面,并通过求解核运动方程给出该分子 CaS 键伸缩及 CaSH 弯曲两个振动模的频率.最后,本文给出基态不同振动能级到激发态振动基频跃迁的 FC 因子,用于评估激光冷却 CaSH 分子的可能性并给出建议的光学循环.

2 理论及计算方法

EA-EOM-CCSD 方法从闭壳层体系出发,其单双激发耦合簇(coupled cluster singles and doubles, CCSD)波函数为

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{T_1+T_2}|\Phi_{\text{HF}}\rangle, \quad (1)$$

其中 $|\Phi_{\text{HF}}\rangle$ 是闭壳层的 Hartree-Fock 态, T_1 和 T_2 是二次量子化的单、双激发算符:

$$T_1 = \sum_i \sum_a t_a^i \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad (2)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} t_{ab}^{ij} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i, \quad (3)$$

式中, i, j 为占据轨道指标, a, b 为非占据轨道指标, \hat{a}_a^\dagger 和 \hat{a}_i 分别为轨道 a 和轨道 i 上粒子的产生和湮灭算符. t 是激发振幅,通过求解以下投影方程得出:

$$\langle \Phi_\lambda | e^{-(T_1+T_2)} \hat{H} e^{T_1+T_2} | \Phi_{\text{HF}} \rangle = 0, \quad (4)$$

其中 $\{|\Phi_\lambda\rangle\} = \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i | \Phi_{\text{HF}}\rangle, \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i | \Phi_{\text{HF}}\rangle, \dots\}$ 是激发行列式.

EA-EOM-CCSD 方法中,开壳层体系的第 k 个目标态通过将线性算符 $\hat{\Omega}_\lambda$ 作用在闭壳层体系基态 CCSD 波函数得到:

$$|\Psi_k\rangle = \hat{\Omega}(k)|\Psi_{CC}\rangle, \quad (5)$$

$$\hat{\Omega}(k) = \sum_a c_a^{(k)} \hat{a}_a^\dagger + \sum_{i,ab} c_{i,ab}^{(k)} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger. \quad (6)$$

待定系数 $\{c_a^{(k)}, c_{i,ab}^{(k)}, \dots\}$ 通过求解投影方程计算:

$$\langle \Phi_{\lambda'} | e^{-(T_1+T_2)} \hat{H} e^{-(T_1+T_2)} \hat{\Omega}(K) | t \Phi_{HF} \rangle = 0, \quad (7)$$

$\{\Phi_{\lambda'}\} = \{\hat{a}_a^\dagger | \Phi_{HF}\rangle, \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger | \Phi_{HF}\rangle, \dots\}$ 是 1p, 1h2p 激发行列式^[29].

本文关注 CaSH 分子基态和 3 个最低的二重激发态. 由于这些电子态是开壳层的二重态, 先利用 CCSD 方法计算闭壳层的 CaSH⁺阳离子, 然后通过 EA-EOM-CCSD 方法在 CaSH⁺离子的前线轨道添加一个电子获得 CaSH 分子的基态和 3 个激发态.

为考虑基组误差对 CaSH 分子电子结构的影响, 本文对 Ca 原子采用 cc-pVXZ, 对 S 和 H 原子使用 cc-pCVXZ 系列基组^[28-31], 其中 $X = T$ 和 Q , 分别标记 3 ζ 和 4 ζ 级别基组, 通过

$$E_\infty = \frac{E_T \times 3^3 - E_Q \times 4^3}{3^3 - 4^3}, \quad (8)$$

将电子态总能量外推到基组极限^[34]. (8) 式中的 E_T 和 E_Q 分别是用 3 ζ 和 4 ζ 基组得到的总能量, E_∞ 是基组极限下的总能量. 然后, 基于谐频近似, 分别基于 3 ζ 和 4 ζ 级别基组计算了 CaSH 的振动基频. 由于两种不同基组给出的振动频率在 3 cm^{-1} 之内, 采用 4 ζ 基组的 EA-EOM-CCSD 比 3 ζ 昂贵许多. 因而, 我们使用 3 ζ 基组, 选择内坐标 (R_{CaS} , R_{SH} , $\angle \text{CaSH}$) 下截断的均匀直积格点, 构建了基态 \tilde{X}^2A' 及 3 个激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 的势能面. 其中, Ca-S 径向坐标从 1.864 Å 到 5.264 Å 的范围内选择 35 个格点, S-H 径向用 18 个格点覆盖 0.857—2.557 Å 区域, 角坐标方向在 46°—161° 范围内选择了 24 个点, 共产生 15120 个对称独立的空间结构. 基于这些数据点, 用三维三次样条插值方法得到体系的势能面. 振动能级通过 Lanczos 三项递推方法^[35] 求解分子振动哈密顿量^[36] 的本征值得到. 计算中将体系的哈密顿矩阵在直积的离散变量表象 (DVR) 中展开^[37], 两个径向坐标方向分别选取了 60 和 50 个势能优化的 DVR (PODVR) 格点, 而对于角度变量, 在 46°—161° 范围内选用 60 个 Gauss-Legendre 格点表示^[38], 大约 1200 步 Lanczos 迭代得到收敛的振动能级. 采用量子数 (n_1, n_2, n_3) 来标记振动能级的模式, 它们分别代表

S-H 伸缩, Ca-S 伸缩和 CaSH 弯曲 3 个振动模式.

本文的电子结构计算都使用 BDF(Beijing density functional package, BDF) 软件包^[39,40], 采用了由 Yang 等^[41-44] 开发的 EA-EOM-CCSD 模块. 目前 BDF 软件中的 EA-EOM-CCSD 模块不支持跃迁偶极矩的计算, 为计算 CaSH 分子基态到 3 个激发态电偶极跃迁振子强度, 基于 3 ζ 级别基组, 我们使用了态平均的完全活性空间自洽场方法 (state-averaged complete active space self consistent field, SA-CASSCF), 活性空间选为 CAS (9, 9), 即 9 个电子按照所有允许的自旋和空间对称性分布在由 Ca 的 4s4p, S 的 3s3p 和 H 的 1s 组成的分子轨道上.

3 结果与讨论

CaSH 光谱常数的实验研究较为丰富^[23,24,26-28], 理论研究相对较少^[25,45]. 早在 1990 年, Oritiz^[25] 首先通过理论计算预言 CaSH 基态具有弯曲的结构, 而非 CaOH 那样的线性结构. 他的计算也给出了基态到 3 个最低激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 的垂直激发能分别为 1.836, 1.926 和 2.112 eV. Jarman 和 Bernath^[24]、Taleb 等^[27] 和 Sheridan 等^[28] 的工作都证实了 CaSH 具有弯曲的结构. 表 1 给出了本文所得 CaSH 分子基态与三个激发态的结构, 并给出前人的数据作为对照.

从表 1 可以看出, 本文得到的基态结构 CaS 键长为 2.557 Å, 与 Sheridan 等^[28] 通过分析高精度转动谱给出的键长 2.564 Å 最接近, 相差仅 0.007 Å. 先前的李永红等^[43] 基于 CCSD(T) 计算给出的基态键长 2.647 Å 与实验相比偏长了大约 0.09 Å. 计算发现从 3 ζ 增大到 4 ζ 基组, 会系统地减小 CaS 键长. 李永红等^[45] 的 CCSD(T) 计算对 S, H 原子使用了 3 ζ 级别的全电子基组, 对 Ca 采用了有效核势及 3 ζ 级别基组, 他们的计算高估了基态 CaS 键长. 本文使用全电子基组, 且外推到了基组极限, 因而给出的 CaS 键长与实验值更接近. 进一步, 理论计算给出 \tilde{X}^2A' 态的 SH 键长为 1.338 Å, 比 Sheridan 等^[28] 基于实验光谱估计的键长 1.357 Å 大约短 0.020 Å. 外推到基组极限, SH 键长相对于 3 ζ 基组缩短 0.003 Å. 这一结果说明, 与 CaS 键相比, SH 键长对基组效应不敏感. 最后, 本文给出的 CaSH 键角为 91.0°, 与 Jaram 等^[24] 和 Sheridan 等^[28] 实验给出的结果一致.

表 1 CaSH 分子基态和 3 个低能级激发态的平衡结构

Table 1. Equilibrium structures of the ground state and three low-lying excited states of the CaSH molecule.

State	r_0 (Ca-S)/Å	r_0 (S-H)/Å	θ (Ca-S-H)/(°)	Method	Ref.
\tilde{X}^2A'	2.557	1.338	91.0	EA-EOM-CCSD	This work
	2.614	1.346	100.0	MP2	Calc.[23]
	2.607	1.339	97.1		Calc.[25]
	2.647	1.347	93.1	CCSD(T)	Calc.[24]
	2.560	1.346	96.6		Expt.[22]
	2.564	1.357	91.0		Expt.[26]
\tilde{A}^2A'	2.528	1.343	86.0	EA-EOM-CCSD	This work
	2.513	1.346	94.6		Expt.[22]
	2.517	1.357	89.1		Expt.[26]
\tilde{B}^2A''	2.554	1.338	91.0	EA-EOM-CCSD	This work
	2.550	1.357	89.1		Expt.[26]
\tilde{C}^2A'	2.525	1.345	86.0	EA-EOM-CCSD	This work
	2.562	1.357	91.0		Expt.[26]

表 2 CaSH 基态到 3 个低能级激发态激发能的对比

Table 2. Comparison of excitation energies from the ground state to three low-lying excited states of the CaSH.

		$\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{A}^2A'$	$\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{B}^2A''$	$\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{C}^2A'$	
EA-EOM-CCSD	VEE ^{a)}	1.945	2.000	2.093	3 ζ
		1.915	1.966	2.016	4 ζ
		1.898	1.945	1.966	Basis set limit
	AEE ^{b)}	1.894	1.944	1.961	Basis set limit
SA-CASSCF	VEE	1.884	1.937	2.216	3 ζ
	f ^{c)}	0.2628	0.2589	0.1621	
Expt.		1.907	1.966	1.993	Ref. [26]
		1.905	1.960	1.987	Ref. [21]
Calc.		1.860	1.930	2.110	Ref. [23]
	VEE ^{a)}	2.000	2.060	2.330	Ref. [43]

注: ^{a)} 垂直激发能; ^{b)} 绝热激发能; ^{c)} 偶极跃迁振子强度.

与基态相比, 精确的激发态结构数据更难获得. Sheridan 等^[28]通过分析转动分辨光谱, 计算非线性三原子分子转动惯量方程得到了 CaSH 激发态结构^[28]. 首先, Sheridan 等给出 \tilde{A}^2A' 态的 CaS 键长为 2.517 Å, 比基态键长收缩了 0.047 Å. 我们计算给出的 \tilde{A}^2A' 态 CaS 键长为 2.528 Å, 相对于基态 CaS 键长有明显缩短, 支持实验结论. 其次, Sheridan 等^[28]实验结果表明 \tilde{B}^2A'' 相对基态 CaS 键长缩短 0.007 Å, 理论计算显示 \tilde{B}^2A'' 的 CaS 键长比基态相应键长缩短了 0.003 Å, 两个结论定性符合. 再次, 本文给出的 \tilde{C}^2A' 的 CaS 键长相对于基态出现了明显的收缩, 这与 Sheridan 等^[28]的实验结论不一致. 观察表 1 中 CaSH 激发态键角, 理论给出的 \tilde{A}^2A' 与 \tilde{C}^2A' 态的键角为 86.0°, 比基态

键角 91.0°小 5°, 说明分子激发到这两个态出现了较大的形变. Sheridan 等^[28]在分析 \tilde{C}^2A' 态结构时固定了 CaSH 键角为 91.0°, 所以对 \tilde{C}^2A' 中 CaS 键长的估计可能不准确. 最后, 理论计算给出 3 个激发态的 SH 键长与基态的差别均小于 0.01 Å, 说明实验固定 SH 键长来估计 CaSH 激发态结构参数的有一定合理性. 综合理论与实验所得的 CaSH 分子基态和激发态的结构参数, \tilde{B}^2A'' 与基态 \tilde{X}^2A' 几何结构最接近.

表 2 给出了理论垂直与绝热激发能, 以及与实验给出的跃迁能的对比. 可以从表 2 看出, CaSH 分子从基态到 3 个低激发态的垂直激发能 (vertical excitation energy, VEE) 和绝热激发能 (adiabatic excitation energy, AEE) 相差不到 0.005 eV. 其中

\tilde{B}^2A'' 态的垂直与绝热激发能仅相差 0.001 eV, 这是由于 \tilde{B}^2A'' 相对于基态的结构变化最小. 此外, 与实验的跃迁能相比, 本文计算所得 CaSH 的垂直激发能的误差在 0.03 eV 之内. 具体地, 理论垂直激发能相比于 Sheridan 等^[28] 给出的实验跃迁能对于 \tilde{A}^2A' 态低估了 0.009 eV, 对于其他两个态分别低估了 0.021 eV 和 0.027 eV, 但与李永红等^[45] 的计算相比精度更高. 从表 2 还可以看出, 3 ζ 和 4 ζ 级别的基组都不足以给出高精度的激发能, 说明即使对于 CaSH 这样电子结构不算复杂的分子, 外推到基组极限对高精度激发能计算也非常重要. 此外, 从激发能来看, CaSH 分子基态与 3 个最低激发态有较大的能级间隔. 分析 CaSH 的势能面, 基态与 3 个激发态的势能面没有相交, 3 个激发态能级虽然接近, 但其势能面在非解离区域没有交点, 满足目标冷却分子应无势能面交叉或交叉点足够高的要求.

CaSH 分子基态 \tilde{X}^2A' 的电子组态为 $(1-14)a'$ $(1-4)a''15a'$, 3 个激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 分别通过基态 $15a'$ 轨道上的电子激发到 $16a'$, $5a''$ 和 $17a'$ 得到. 图 1 给出了 CaSH 基态和 3 个低激发态相关的前线分子轨道. $15a'$ 轨道主要贡献自 Ca 原子的 4s 轨道, 混合了少许 CaS 键轴方向的 Ca 4p 与 S 3s 组成的反键轨道成分, 导致 $15a'$ 轨道偏向 Ca 原子与 CaS 键相对的一边. $16a'$ 是位于 CaSH 分子面的 Ca 4p 及 3d 的组成杂化轨道, $5a''$ 是垂直于分子面的 Ca 4p+3d 杂化轨道, $17a'$ 由 CaS 键轴方向的 Ca 4p+3d 杂化轨道组成. 从 $16a'$ 和 $17a'$ 轨道图可以看出, 相比于 $15a'$ 轨道电子在 Ca 与 S 原子的键轴上分布较大, 导致激发态 \tilde{A}^2A' 和

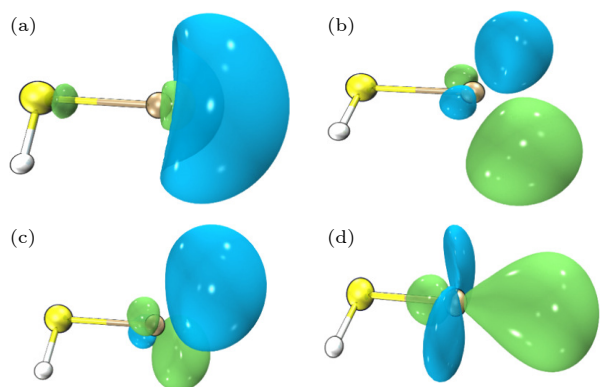


图 1 CaSH 分子前线轨道图 (a) $15a'$; (b) $16a'$; (c) $5a''$; (d) $17a'$

Fig. 1. Frontier orbital diagram of the CaSH molecule: (a) $15a'$; (b) $16a'$; (c) $5a''$; (d) $17a'$.

\tilde{C}^2A' 的 CaS 键长相比于基态缩短.

与原子的激光冷却不同, 分子电子态跃迁到不同振动分支, 是阻碍光学循环、降低制冷效率的关键因素. CaSH 分子有 3 个振动模式, 即 CaS 键伸缩, CaSH 弯曲和 SH 键伸缩. 为评估不同振动分支对 CaSH 制冷效率的影响, 计算了 CaS 键伸缩和 CaSH 弯曲振动频率并列于表 3 中. 由于 SH 键远离电子激发中心, 且 SH 键伸缩频率在 2600 cm^{-1} 以上, 对光学循环影响不大, 所以没有列出.

表 3 CaSH 分子 Ca—S 键伸缩和 CaSH 弯曲振动模式的频率 (cm^{-1})^{a)}

Table 3. Frequencies of the Ca—S stretching and CaSH bending vibrational modes of the CaSH molecule (cm^{-1})^{a)}.

	\tilde{X}^2A'	\tilde{A}^2A'	\tilde{B}^2A''	\tilde{C}^2A'
(0, 1, 0)	316 (326) ^{b)}	315 (318) ^{b)}	331 (320) ^{b)}	326 (312) ^{b)}
(0, 0, 1)	357	396	384	411
(0, 2, 0)	634	632	661	653
(0, 1, 1)	681	724	722	742
(0, 0, 2)	704	785	760	808
(0, 3, 0)	953	949	990	981
(0, 2, 1)	1007	1051	1058	1074
(0, 1, 2)	1034	1122	1102	1145
(0, 0, 3)	1039	1167	1130	1188
(0, 4, 0)	1271	1266	1318	1308

注: ^{a)}(0, 1, 0)CaS 伸缩振动模式, (0, 0, 1)CaSH 键角弯曲振动模式; ^{b)} 括号内值为实验值^[23].

从表 3 可以看出, 理论计算给出的基态 \tilde{X}^2A' 的 CaS 键伸缩振动基频为 316 cm^{-1} , 比实验值小 10 cm^{-1} . 其余 3 个态, \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 的 CaS 键伸缩振动基频分别为 315, 331 和 326 cm^{-1} , 与实验给出的值误差在 15 cm^{-1} 之内. 考虑到 Ca 和 S 原子都很重, 理论计算给出的结果是合理的. 此外, 从前文分子结构可以看出, CaSH 的激发态 \tilde{A}^2A' 和 \tilde{C}^2A' 的平衡结构相对于基态都出现了明显的 CaSH 键角弯曲, 退激发回到该分子弯曲振动激发态的概率较大, 可能对该分子的光循环产生影响. 对这个振动模式还没有相关的实验报道数据, 本文给出了 CaSH 弯曲的振动频率. 理论计算结果显示, \tilde{X}^2A' 态 CaSH 弯曲振动基频为 357 cm^{-1} , 比 CaS 键伸缩振动高约 40 cm^{-1} , 3 个激发态 CaSH 弯曲振动的基频也高于相应的 CaS 键伸缩振动频率.

CaSH 的等价电子分子 CaOH^[46], SrOH^[47] 都已经成功地被激光冷却, 这两个分子是线性分子, 其激发态 $\tilde{A}^2\Pi_{1/2}$ 和 $\tilde{B}^2\Sigma^+$ 参与了光学循环. CaSH 是非线性分子, Ca 分子 3s 到 3p+4d 杂化轨道的激发产生 3 个非简并的激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' . 从对称选择定则看, 基态到 3 个激发态的跃迁都是偶极允许的. 从表 2 可知, CaSH 分子基态到 3 个激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 的偶极跃迁振子强度分别为 0.2628, 0.2589 及 0.1621, 对应的激发态寿命分别为 24, 23 和 29 ns, 说明 3 个激发态都能发生强自发辐射, 可以快速衰减到基态, 有利于激光冷却. 此外, 为评估 CaSH 在不同振动态跃迁的分支比, 利用 ezFCF 程序^[48] 计算了基态到激发态跃迁的 FC 因子, 结果由表 4 给出.

表 4 CaSH 分子激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 到基态 \tilde{X}^2A' 的跃迁 FC 因子

Table 4. The Frank-Condon factor of the excited states \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' and \tilde{C}^2A' transition to ground state \tilde{X}^2A' of the CaSH molecule.

	$\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{A}^2A'$	$\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{B}^2A''$	$\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{C}^2A'$
$(0, 0, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$	0.9268	0.9958	0.9248
$(0, 1, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$	0.0627	0.0011	0.0626
$(0, 0, 1) \rightarrow (0, 0, 0)$	0.0094	0.0002	0.0114
$(0, 1, 1) \rightarrow (0, 0, 0)$	0.0006	2.4×10^{-7}	0.0008
$(0, 2, 0) \rightarrow (0, 0, 0)$	0.0001	0.0006	2.2×10^{-5}
$(0, 0, 2) \rightarrow (0, 0, 0)$	6.0×10^{-5}	0.0003	5×10^{-6}

从表 4 可看出, 从 \tilde{X}^2A' 振动基态到 3 个激发态振动基频 $(0, 0, 0)$ 的跃迁都有接近对角的 FC 因子, 其中 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 的 FC 因子值为 0.9268. 值得注意的是, \tilde{X}^2A' 的两个振动态 $(0, 1, 0)$ 和 $(0, 0, 1)$ 到 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 的跃迁具有较大的 FC 因子, 分别为 0.0627 和 0.0094, 对应的振动跃迁分支比为 0.0045 和 0.0001. 如果选取 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 为光学循环主跃迁, 分子回到基态两个最低振动态能级的概率较大. 进一步, 由于第二激发态 \tilde{B}^2A'' 具有与基态最接近的平衡几何结构, $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 跃迁的 FC 因子最大, 值为 0.9958, 振动分支比超过 0.9998, 而其他基态振动激发能级到 $\tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 跃迁的 FC 因子都很小. 因此, 建议选用 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0) \rightarrow$

$\tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 为 CaSH 激光冷却主跃迁, 对应的泵浦激光波长为 678 nm. Baum 等^[46] 先前对 CaOH 的激光冷却主跃迁为 $\tilde{X}^2\Sigma^+(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{A}^2\Pi_{1/2}(0, 0, 0)$, FC 因子为 0.9539. 与之相比, 本文建议的 CaSH 的主跃迁有更高的振动分支比. 由于 $\tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 由小的概率 ($< 1 \times 10^{-4}$) 退激发到 \tilde{X}^2A' 的振动态 $(0, 1, 0)$ 和 $(0, 0, 1)$. 考虑到 \tilde{X}^2A' 振动激发态 $(0, 1, 0)$ 和 $(0, 0, 1)$ 到 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 跃迁有较大的 FC 因子, 因而可引入波长为 666 nm 和 668 nm 的两束反抽运激光, 将处于 \tilde{X}^2A' 振动激发态的分子泵浦到 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$. 虽然激发态 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 在主跃迁的上、下态之间, 但它是亮态, 寿命仅为 24 ns, 可发生自发辐射快速回基态.

综上所述, CaSH 制冷可能的光学循环如图 2 所示. 利用 678 nm 激光作为主跃迁激发光, 将处于基态的分子泵浦至第二激发态 $\tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$, $\tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 经自发辐射主要回到基态 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0)$; 对少量衰减到 \tilde{X}^2A' 振动激发态 $(0, 1, 0)$ 和 $(0, 0, 1)$ 的分子, 可通过 666 nm 和 668 nm 反抽运光将其泵浦至第一激发态 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$, 再发生自发辐射回基态, 从而和主跃迁一起构成准封闭的光学循环. 由于我们建议的光学循环所用的三束激光波长都在 670 nm 附近, 能被常用的红光激光器波长范围所覆盖, 值得实验上的进一步探索.

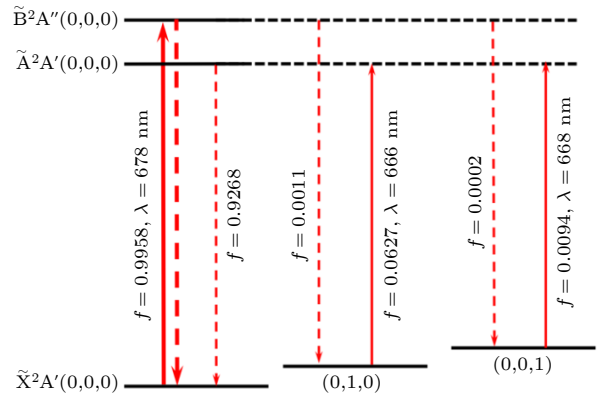


图 2 CaSH 激光冷却光学循环示意图, 实线代表激发光, 虚线为自发辐射通道

Fig. 2. Schematic diagram of optical cycle of laser cooling of CaSH, solid lines represent the excitation light, dash lines are spontaneous emission channels.

4 结 论

基于高精度的 EA-EOM-CCSD 方法, 结合 cc-pVXZ/cc-pCVXZ ($X=T, Q$) 系列基组外推, 计

算了 CaSH 分子的基态 \tilde{X}^2A' 与 3 个低激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 并给出其平衡结构, 以及从基态到激发态的垂直与绝热激发能. 理论计算给出的 CaSH 平衡结构显示, 该分子基态和激发态均具有弯曲的结构, 其中基态 \tilde{X}^2A' 与第二激发态 \tilde{B}^2A'' 的结构相近, 具有类似的 CaS, SH 键长和 CaSH 键角. 进一步, 从基态 \tilde{X}^2A' 激发至 \tilde{A}^2A' 和 \tilde{C}^2A' , CaS 键长缩短了约 0.03 Å, CaSH 键角也从基态的 91.0° 减小到 86.0°. 在基组极限情况下, CaSH 基态 \tilde{X}^2A' 到激发态 \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' 和 \tilde{C}^2A' 的垂直激发能分别为 1.898, 1.945 和 1.966 eV, 与实验给出跃迁能 1.907, 1.966 和 1.993 eV 相比, 理论结果的误差在 0.03 eV 之内. 此外, CaSH 三个激发态的寿命都很短, 能发生强的自发辐射, 有利于激光冷却.

基于 3 ζ 级别基组和 EA-EOM-CCSD 方法, 计算了 CaSH 基态和 3 个低激发态的势能面, 并给出了 CaSH 的 CaS 键伸缩和 CaSH 弯曲振动模的频率. 进一步计算了 CaSH 分子从激发态的振动基态跃迁到基态几个低能级振动态的 FC 因子. 由于 \tilde{A}^2A' 和 \tilde{C}^2A' 相对基态形变较大, 从 \tilde{X}^2A' 振动基态跃迁至激发态 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 和 $\tilde{C}^2A'(0, 0, 0)$ 的 FC 因子分别为 0.9268 和 0.9248, 小于 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 的 FC 因子 0.9958. 因而, 我们建议选择 $\tilde{X}^2A'(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{B}^2A''(0, 0, 0)$ 作为激光冷却 CaSH 分子的主跃迁循环, 对应的泵浦光波长为 678 nm, 结合利用 666 nm 和 668 nm 的激光对 \tilde{X}^2A' 振动激发态 (0, 1, 0) 和 (0, 0, 1) 到 $\tilde{A}^2A'(0, 0, 0)$ 的激发, CaSH 的光冷却分支比有望超过 0.9998.

参考文献

[1] Balakrishnan N 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 150901
 [2] Wu Y, Bao W S, Cao S R, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 180501
 [3] Andreev V, Ang D G, Demille D, Doyle J M, Gabrielse G, Haefner J, Hutzler N R, Lasner Z, Meisenhelder C, O'Leary B R, Panda C D, West A D, West E P, Wu X 2018 *Nature* **562** 355
 [4] Baron J, Campbell W C, DeMille D, Doyle J M, Gabrielse G, Gurevich Y V, Hess P W, Hutzler N R, Kirilov E, Kozyryev I, O'Leary B R, Panda C D, Parsons M F, Petrik E S, Spaun B, Vutha A C, West A D 2014 *Science* **343** 269
 [5] Barry J F, McCarron D J, Norrgard E B, Steinecker M H, Demille D 2014 *Nature* **512** 286
 [6] Norrgard E B, McCarron D J, Steinecker M H, Tarbutt M R, DeMille D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 063004
 [7] Truppe S, Williams H J, Fitch N J, Hambach M, Wall T E, Hinds E A, Sauer B E, Tarbutt M R 2017 *New J. Phys.* **19** 022001
 [8] Kozyryev I, Baum L, Matsuda K, Augenbraun B L, Anderegg L, Sedlack A P, Doyle J M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 173201

[9] Augenbraun B L, Lasner Z D, Frenett A, Sawaoka H, Miller C, Steimle T C, Doyle J M 2020 *New J. Phys.* **22** 022003
 [10] Baranov M A 2008 *Phys. Rep.* **464** 71
 [11] Ni K K, Ospelkaus S, De Miranda M H, Hg M, Pe'er A, Neyenhuis B, Zirbel J J, Kototchigova S, Julienne P S, Jin D S, Ye J 2008 *Science* **322** 231
 [12] Shuman E S, Barry J F, DeMille D 2010 *Nature* **467** 820
 [13] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
 [14] Zhelyazkova V, Cournol A, Wall T E, Matsushima A, Hudson J J, Hinds E, Tarbutt M, Sauer B 2014 *Phys. Rev. A* **89** 053416
 [15] Gao Y, Wan M 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 5519
 [16] Chen T, Yan B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 043701 (in Chinese) [陈涛, 颜波 2019 物理学报 **68** 043701]
 [17] Wells N, Lane I C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19018
 [18] Li D, Fu M, Ma H, Bian W, Du Z, Chen C A 2020 *Front. Chem.* **8** 20
 [19] Li D, Cao J, Ma H, Bian W 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 10114
 [20] Ivanov M V, Bangert F H, Krylov A I 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 19447
 [21] Augenbraun B L, Doyle J M, Zelevinsky T, Kozyryev I 2020 *Phys. Rev. X* **10** 031022
 [22] Liu L, Yang C L, Sun Z P, Wang M S, Ma X G 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 2392
 [23] Fernando W T M L, Ram R S, O'Brien L C, Bernath P F 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 2665
 [24] Jarman C N, Bernath P F 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 6697
 [25] Ortiz J V 1990 *Chem. Phys. Lett.* **169** 116
 [26] Scurlock C T, Henderson T, Bosely S, Jung K Y, Steimle T C 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 5481
 [27] Taleb-Bendiad A, Scappini F, Amano T, Watson J K 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7431
 [28] Sheridan P M, Dick M J, Wang J G, Bernath P F 2007 *Mol. Phys.* **105** 569
 [29] Nooijen M, Bartlett R J 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 3629
 [30] Pritchard B P, Altarawy D, Didier B T, Gibson T D, Windus T L 2019 *J. Chem. Inf. Model.* **59** 4814
 [31] Koput J, Peterson K A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 9255
 [32] Woon D E, Dunning T H 1995 *J. Chem. Phys.* **100** 4572
 [33] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
 [34] Müller T, Dallos M, Lischka H, Dubrovay Z, Szalay P G 2001 *Theor. Chem. Acc.* **105** 227
 [35] Lanczos C 1950 *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **45** 255
 [36] Goldfield E M, Gray S K, Harding L B 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5812
 [37] Light J C, Carrington Jr T 2000 *Adv. Chem. Phys.* **114** 263
 [38] Lill J V, Parker G A, Light J C 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 900
 [39] Liu W J, Hong Y G, Dai D D, Li L M, Dolg M 1997 *Theor. Chem. Acc.* **96** 75
 [40] Zhang Y, Suo B B, Wang Z K, Zhang N, Li Z D, Lei Y B, Zou W L, Gao J, Peng D L, Pu Z C, Sun Q M, Wang F, Ma Y T, Wang X P, Liu W J 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 064113
 [41] Yang D D, Wang F, Guo J W 2012 *Chem. Phys. Lett.* **531** 236
 [42] Tu Z Y, Wang F, Li X Y 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 174102
 [43] Wang Z F, Hu S, Wang F, Guo J W 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 144109
 [44] Cao Z L, Li Z D, Wang F, Liu W J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 3713
 [45] Li Y H, Li J F, Wang L B, Zhang J L 2008 *J. Henan Univ. (Nat. Sci.)* **38** 4 (in Chinese) [李永红, 李俊峰, 王连宾, 张敬来 2008 河南大学学报 (自然科学版) **38** 4]
 [46] Baum L, Vilas N B, Hallas C, Augenbraun B L, Raval S, Mitra D, Doyle J M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 133201
 [47] Kozyryev I, Baum L, Aldridge L, Yu P, Eyler E E, Doyle J M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 063205
 [48] Franck-Condon factors in the harmonic approximation, Wójcik P, Gozem S, Mozhayskiy V, Krylov A I. <http://iopshell.usc.edu/downloads> [2023-5-3]

High-precision electron structure calculation of CaSH molecules and theoretical analysis of its application to laser-cooled target molecules*

Feng Zhuo¹⁾ Suo Bing-Bing^{1)†} Han Hui-Xian²⁾ Li An-Yang³⁾

1) (*Shaanxi Key Laboratory of Theoretical Physic Frontiers, Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710127, China*)

2) (*School of Physics, Northwest University, Xi'an 710127, China*)

3) (*School of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China*)

(Received 7 May 2023; revised manuscript received 16 September 2023)

Abstract

The CaSH molecule is an important target in the field of laser cooling non-linear polyatomic molecules. Successful cooling of such molecules marks a breakthrough of the technical limitations of laser cooling diatomic and linear triatomic molecules. To identify the possible optical cycle in cooling CaSH, precise geometries of the CaSH ground state and the three lowest excited states, along with their excitation energy, are determined by utilizing the EA-EOM-CCSD (electron attachment equation-of-motion coupled cluster singles and doubles) method, in combination with energy extrapolation using cc-pVXZ/cc-pCVXZ ($X = T, Q$) serial basis sets. Geometric parameters of the ground state \tilde{X}^2A' are found to be $R_{\text{CaS}} = 2.564 \text{ \AA}$, $R_{\text{SH}} = 1.357 \text{ \AA}$, and $\angle \text{CaSH} = 91.0^\circ$. Additionally, the equilibrium geometries of three excited states are also obtained. The \tilde{B}^2A'' state has a similar equilibrium structure to the ground state, while the \tilde{A}^2A' and \tilde{C}^2A' states exhibit significant conformer distortions. Specifically, the CaS bond of the \tilde{A}^2A' state and \tilde{C}^2A' state tend to contract, and the CaSH angel bends by 5° relative to the ground state. The vertical excitation energy from the ground state to \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' and \tilde{C}^2A' are of 1.898, 1.945 and 1.966 eV, respectively, which are in good agreement with the previous experimental results. Moreover, the potential energy surfaces of the four lowest electronic states of CaSH are calculated by EA-EOM-CCSD with 3ζ level of basis sets. The nuclear equations of motion are solved to obtain the vibrational frequencies of the CaS bond stretching and CaSH bending. The vibrational frequencies of the (0,1,0) mode and the CaS stretching frequency of four states are 316 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 331 cm^{-1} and 325 cm^{-1} , which are in close agreement with the available experimental results. The frequencies of the CaSH bending mode are presented for the first time, with the values of 357 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 384 cm^{-1} , 411 cm^{-1} for the \tilde{X}^2A' , \tilde{A}^2A' , \tilde{B}^2A'' and \tilde{C}^2A' states, respectively. Theoretical calculations give the Frank-Condon factors of 0.9268, 0.9958 and 0.9248 for the $\tilde{X}^2A'(0,0,0) \rightarrow \tilde{A}^2A'(0,0,0)$, $\tilde{B}^2A''(0,0,0)$ and $\tilde{C}^2A'(0,0,0)$ transitions. All three excited states are the bright states with considerable oscillator strength relative to the ground state. Based on the Frank-Condon factor and lifetime of excited states, the $\tilde{X}^2A'(0,0,0) \rightarrow \tilde{B}^2A''(0,0,0)$ transition is regarded as the main cooling cycle for the CaSH molecule. The corresponding pump light wavelength is 678 nm. By exciting the vibrational excited states (0,1,0) and (0,0,1) of the \tilde{X}^2A' state to $\tilde{A}^2A'(0,0,0)$ using lasers at 666 nm and 668 nm, respectively, the optical cooling branch ratio of CaSH is expected to exceed 0.9998.

Keywords: laser cooling, excited state, Franck-Condon factor, optical cycle

PACS: 33.20.-t, 37.10.Mn, 33.70.Ca

DOI: 10.7498/aps.73.20230742

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21873077) and the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2021JM-311).

† Corresponding author. E-mail: bsuo@nwu.edu.cn

CaSH分子高精度电子结构计算及用于激光制冷目标分子的理论分析

冯卓 索兵兵 韩慧仙 李安阳

High-precision electron structure calculation of CaSH molecules and theoretical analysis of its application to laser-cooled target molecules

Feng Zhuo Suo Bing-Bing Han Hui-Xian Li An-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 023301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230742

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230742>

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

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 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181655>

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>

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>

基于跃迁的CaH分子激光冷却光谱理论研究

Theoretical investigation into spectrum of transition for CaH molecule toward laser cooling

物理学报. 2021, 70(16): 163302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210522>

邻羟基苯腈的双色共振增强多光子电离光谱及Franck-Condon模拟

Two-color resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy of o-hydroxybenzotrile and Franck-Condon simulation

物理学报. 2022, 71(2): 023301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211659>