

考虑自旋-轨道耦合效应下 SeH^- 阴离子的光谱和跃迁性质

万明杰 柳福提 黄多辉

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

Wan Ming-Jie Liu Fu-Ti Huang Duo-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 033101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201413

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201413>

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>

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OH分子的理论研究

Laser cooling of OH molecules in theoretical approach

物理学报. 2017, 66(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.233101>

BH^+ 离子基态及激发态的势能曲线和跃迁性质的研究

Potential energy curves and transition properties for the ground and excited states of BH^+ cation

物理学报. 2018, 67(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172409>

考虑自旋-轨道耦合效应下 SeH^- 阴离子的光谱和跃迁性质*

万明杰 柳福提 黄多辉†

(宜宾学院理学院, 宜宾 644007)

(2020 年 8 月 26 日收到; 2020 年 9 月 21 日收到修改稿)

采用高精度的从头算方法研究了 SeH^- 阴离子的基态 ($X^1\Sigma^+$) 和低激发 ($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$) 的势能曲线、偶极矩和跃迁偶极矩. 在计算中考虑了价-芯 (CV) 电子关联、Davidson 修正、标量相对论修正和自旋-轨道耦合效应 (SOC). 考虑了 SOC 效应后, $b^3\Sigma_0^+$ 和 $b^3\Sigma_1^+$ 态变为了弱束缚态. 计算得到 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_0 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁具有很大的跃迁偶极矩. 这三种跃迁都同时具有高对角分布的弗兰克-康登因子 f_{00} 及振动分支比 R_{00} . 计算得到了 $a^3\Pi_1$, $a^3\Pi_0$ 和 $A^1\Pi_1$ 激发态的自发辐射寿命都很短, 能够实现对 SeH^- 阴离子的快速激光冷却. $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁为三能级跃迁, 中间态的存在对构建准闭合的循环能级的影响可以忽略. 驱动 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_0 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁进行激光冷却 SeH^- 阴离子的激光波长都在可见光范围内. 本文的结果为以后激光冷却 SeH^- 阴离子的实验提供了部分理论参考.

关键词: 自旋-轨道耦合效应, 振动分支比, 自发辐射寿命, 激光冷却

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201413

1 引言

由于分子内部能级的复杂性, 首次激光冷却分子的实验于 2010 年实现, Shuman 等^[1]采用横向激光冷却技术对 SrF 分子进行了冷却. 2013 年, Hummon 等^[2]采用同样的技术实现了 YO 分子的冷却. 这是 1 个三能级体系, 其存在 1 个中间态 $A'^2\Delta_{3/2}$. 2014 年, Zhelyazkova 等^[3]采用纵向激光冷却技术对 CaF 分子进行了冷却. 近十年, 有很多学者对一系列的双原子分子进行了激光冷却的理论研究, 如 MgH ^[4], LiBe ^[5], CH ^[6], AlCl ^[7], OH ^[8], BaF ^[9] 等.

相比于中性分子和分子阳离子, 双原子分子阴离子具有更加复杂的能级, 光谱数据非常缺乏, 直

到 2015 年, Yzombard 等^[10]才首次从理论上预测了激光冷却双原子分子阴离子的可能性. 随后激光冷却阴离子吸引了越来越多学者的关注^[11–16]. 鲁东大学的杨传路教授等预测了激光冷却 NH^- ^[11] 和 BH^- ^[12] 阴离子的冷却途径. Zeid 等^[13]在自旋无关水平下计算了 XH^- ($X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 体系的势能曲线和跃迁偶极矩. XH^- 体系的 $1^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$ 跃迁均具有很大的跃迁偶极矩和对角化的弗兰克-康登因子, 他们认为这些阴离子可能是激光冷却的潜在候选体系. 在我们前期的工作中, 研究了激光冷却 VI 族氢化物的阴离子 (OH^- , SH^- , TeH^-) 的可能性^[14–16]. SeH^- 在实验上和理论上都是一种重要的自由基, 也是一种比较简单重原子分子. 本文将主要研究在考虑自旋-轨道耦合效应 (SOC) 下 SeH^- 阴离子的光谱和跃迁性质, 并讨论其激光

* 宜宾学院预研项目 (批准号: 2019YY06) 和计算物理四川省高等学校重点实验室开放基金 (批准号: YBXYJSWL-ZD-2020-001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ldhzhzy912@163.com

冷却的可行性.

迄今为止, 对 SeH 阴离子的光谱常数的实验和理论研究很少. 1987 年, Stoneman 和 Larson^[17] 在磁场中采用光致分离技术观察 SeH 阴离子, 他们得到了 SeH 基态的平衡核间距 R_e 是 SeH 分子基态 1.0038(3) 倍. 同时采用最小二乘法得到了转动常数 B 为 7.7289 cm^{-1} . 1982 年, Brown 和 Fackrell^[18] 采用 CO 激光磁共振观察了 SeD 和 SeH 分子的振转光谱, 得到了 SeH 分子基态 $X^2\Pi$ 的平衡核间距为 $1.4640715(25) \text{ \AA}$. 1987 年, Balasubramanian 等^[19] 采用二阶组态相互作用方法计算了 SeH 和 SeH⁺ 较低电子态的势能曲线, 并得到了 SeH 和 SeH⁺ 基态的平衡核间距分别为 1.467 \AA 和 1.58 \AA . 1990 年, Binning Jr 和 Curtiss^[20] 采用 Hartree-Fock 方法计算得到 SeH 基态的平衡核间距为 1.463 \AA . 到目前为止, 没有发现针对 SeH 阴离子的跃迁性质的理论或实验研究.

本文将在 SOC 水平下研究 SeH 阴离子的基态 ($X^1\Sigma^+$) 和低激发 ($a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$) 的势能曲线和跃迁偶极矩, 拟合得到各束缚态的光谱常数, 预测其弗兰克-康登因子、振动分支比和自发辐射系数, 最后讨论其激光冷却的可能性, 并给出其冷却途径.

2 计算细节

本文采用从头算方法计算了 SeH 阴离子 4 个 Λ -S 态 ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$) 的电子结构. 在计算中增加了 $2^1\Sigma^+$ 态, 以便比较 $1^1\Pi$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的能级高低. 所有计算都在 MOLPRO 2010 程序包^[21] 下完成. $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$ 态对应于最低离解极限 $\text{Se}^-(^2P_u) + \text{H}(^2S_g)$, 第二离解极限为 $\text{Se}(^3P_g) + \text{H}(^1S_g)$, 其对应的电子态只能是 3 重态, 所以第二个 $^1\Sigma^+$ 态对应于第三离解通道 $\text{Se}(^1D_u) + \text{H}(^1S_g)$. 首先, 采用限制性的 Hartree-Fock 方法对 SeH 阴离子进行波函数的初始猜测, 得到初始波函数; 然后, 采用完全活动空间自洽场方法 (CASSCF)^[22,23] 产生多参考的波函数; 最后, 采用多参考组态相互作用方法 (MRCI)^[24,25] 得到各 Λ -S 态的能量, 同时也考虑了 Davidson 修正^[26]. 通过二阶 Douglas-Kroll 哈密顿量^[27,28] 来考虑标量相对论效应.

在 CASSCF 中, Se 原子的 $1s2s$ 壳层为冻结轨道, 6 个分子轨道被选为活性轨道, 包括 H 原子 $1s$ 和 Se 原子 $4s4p5s$ 壳层, 8 个电子占据了 $(4, 1, 1, 0)$

活性轨道, 写为 CAS(8, 6), Se 原子的 $1s2s2p3s3p$ 为冻结轨道, Se 原子的 $3d$ 轨道为双占据的闭壳层. 在 MRCI 计算中, 价-芯 (CV) 电子关联被考虑, CASSCF 过程中的闭壳层 Se($3d$) 的 10 个电子参与 CV 关联计算. 而 Se 原子的 $1s2s2p3s3p$ 仍被冻结. 此外, 本文在 MRCI+ Q 水平下通过 Breit-Pauli 算符^[29] 考虑了 SOC 效应. 在 Λ -S 和 Ω 态的所有计算中, Se 原子选择了 aug-cc-pCVQZ-DK (ACVQZ-DK) 全电子基组^[30], H 原子选择了 aug-cc-pVQZ-DK (AVQZ-DK) 全电子基组^[31].

采用 LEVEL8.0 程序^[32], 通过求解径向薛定谔方程得到 SeH 阴离子低电子态的光谱常数、弗兰克-康登因子、自发辐射系数和自发辐射寿命.

3 结果与讨论

3.1 势能曲线与光谱常数

计算了 SeH 阴离子 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $1^1\Pi$ 和 $b^3\Sigma^+$ 态的势能曲线, 这 4 个电子态有 1 个共同的离解通道 $\text{Se}^-(^2P_u) + \text{H}(^2S_g)$. 为了确定 $1^1\Pi$ 态的能级顺序, 同时计算了第二个 $^1\Sigma^+$ 态. 它对应于第三离解通道 $\text{Se}(^1D_u) + \text{H}(^1S_g)$. 所计算的电子态的势能曲线如图 1 所示. 可以看出 $1^1\Pi$ 是单重态的第一激发态, 写为 $A^1\Pi$.

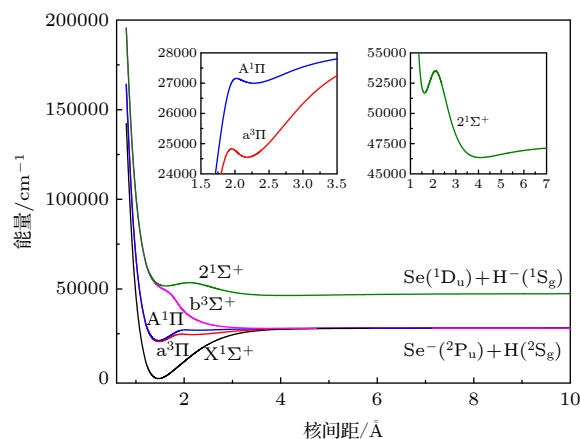


图 1 $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$ 和 $2^1\Sigma^+$ 电子态的势能曲线
Fig. 1. Potential energy curves of the $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$, and $2^1\Sigma^+$ states.

SeH 阴离子的基态为 $X^1\Sigma^+$, 具有 1 个很深的势阱, 其离解能 D_e 为 3.729 eV . $X^1\Sigma^+$ 态在平衡核间距 R_e 处的主要组态为 $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 6\sigma^2 2\pi^4 1\delta^4) 7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4$, 简写为 (core) $7\sigma^2 8\sigma^2 3\pi^4$, 其权重

为 90.8%. Stoneman 和 Larson^[17] 观察到 SeH^- 基态的平衡核间距 $R_e(\text{X}^1\Sigma^+)$ 是 SeH 分子 $R_e(\text{X}^2\Pi)$ 的 1.0038 倍. Brown 和 Larson^[18] 测得 SeH 分子基态 $\text{X}^2\Pi$ 的平衡核间距 R_e 为 1.464 Å. 虽然 Huber 和 Herzberg^[33] 收集了 SeH 分子基态的实验值为 1.475 Å, 但结果不准确. 本文的计算值为 1.4694 Å (表 1), 只比实验值^[17,18] 小 0.0002 Å, 相对误差仅为 0.01%. 本文计算的转动常数 B_e 为 7.8507 cm^{-1} , 比采用最小二乘法拟合得到的实验值^[17] 大 1.58%. 可以看出本文计算结果与已有的实验值符合很好. 同时基态的谐振频率 (ω_e) 和非谐振频率 ($\omega_e\chi_e$) 也列于表 1 中, 分别为 2300.77 和 46.10 cm^{-1} . 同时在 MRCI+ Q /AVQZ-DK 水平下计算了 SeH^- 阴离子低激发态的势能曲线, 在计算中没有考虑 CV 关联效应, 基态的光谱常数也列于表 1 中, 可以看出考虑 CV 关联后, 基态的光谱常数 (R_e , B_e) 和已有实验值符合的更好.

从图 1 可以看到 $\text{b}^3\Sigma^+$ 是 1 个排斥态. 其他 3 个激发态都是具有双势阱结构的束缚态. $\text{a}^3\Pi$, $\text{A}^1\Pi$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的第一势阱分别位于比基态高

20642.90, 21240.75, 51684.73 cm^{-1} 处, 势阱深度分别为 0.518, 0.737, 0.205 eV; 其平衡核间距 R_e 分别为 1.4679, 1.4627, 1.6113 Å. 在平衡核间距位置处的主要组态分别为 $(\text{core})7\sigma^28\sigma^29\sigma^3\pi_x^a3\pi_y^b$, $(\text{core})7\sigma^28\sigma^29\sigma^3\pi_x^b3\pi_y^a$ 和 $(\text{core})7\sigma^28\sigma^39\sigma^3\pi^4$, 权重分别为 91.32%, 91.36% 和 88.28%. $\text{X}^1\Sigma^+ \rightarrow \text{A}^1\Pi$ 和 $\text{X}^1\Sigma^+ \rightarrow 2^1\Sigma^+$ 跃迁主要是由 $3\pi_x \rightarrow 9\sigma$ 和 $8\sigma \rightarrow 9\sigma$ 跃迁引起的. 由于 $\text{a}^3\Pi$, $\text{A}^1\Pi$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态电偶极矩的曲线非常平滑, 没有发生突变, 可以推测这 3 个电子态都可能由预解离所致. 从图 1 可以看出这 3 个态分别约在 1.98, 2.04, 2.12 Å 处发生预解离. $\text{a}^3\Pi$, $\text{A}^1\Pi$ 和 $2^1\Sigma^+$ 态的第二势阱的平衡核间距 R_e 分别为 2.1787, 2.2780, 4.0808 Å. 其势阱深度分别为 0.450, 0.147, 0.135 eV. 由于阴离子体系的光谱常数的实验值非常少, 本文对比了第 VI 主族氢化物阴离子基态的光谱常数, 分别列于表 2 中, 可以看出随着第 VI 主族原子质量的增加, 其氢化物阴离子基态的平衡核间距 R_e 逐渐地增大, 但其氢化物阴离子基态的谐振频率 ω_e 、非谐振频率 $\omega_e\chi_e$ 和势阱深度 D_e 都逐渐地减小.

表 1 Λ -S 的光谱常数
Table 1. Spectroscopic parameters of the Λ -S states.

Λ -S 态	来源	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV	T_e/cm^{-1}
$\text{X}^1\Sigma^+$	ACVQZ-DK	1.4694	2300.77	46.10	7.8507	3.487	0
	AVQZ-DK	1.4614	2380.32	45.57	7.9326	3.711	
	实验 ^[17]	1.4696 ^a			7.7289 ^c		
		1.4806 ^b					
$\text{a}^3\Pi$	本文工作	第一势阱	1.4778	2206.52	123.45	7.8428	20642.90
		第二势阱	2.1787	839.87	49.66	3.44016	24549.11
$\text{A}^1\Pi$	本文工作	第一势阱	1.4726	2373.65	127.14	7.8391	21240.75
		第二势阱	2.2780	437.62	44.07	3.0932	26997.57
$\text{b}^3\Sigma^+$	本文工作	repulsive					
$2^1\Sigma^+$	本文工作	第一势阱	1.6188	1336.45	—	6.1955	51684.73
		第二势阱	4.0808	198.90	9.96	1.0190	46349.30

注: ^a 为 SeH 分子基态的平衡核间距的实验值来源于文献^[18]; ^b 为 SeH 分子基态的平衡核间距的实验值来源于文献^[33], 结果不准确; ^c 为采用最小二乘法得到转动惯量 B .

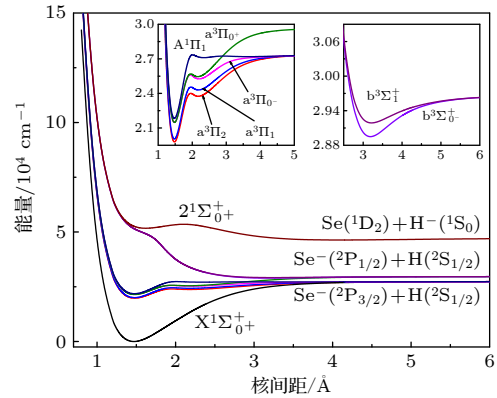
表 2 第 VI 主族氢化物阴离子基态的光谱常数
Table 2. Spectroscopic parameters of the ground state $\text{X}^1\Sigma^+$ of the Group VI-hydride anions.

阴离子	来源	$R_e/\text{\AA}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	D_e/eV
OH^-	文献 ^[14]	0.9645	3722.10	87.93	19.1111	4.9857
SH^-	文献 ^[15]	1.3435	2622.04	46.66	9.5590	3.8793
SeH^-	本文工作	1.4694	2300.77	46.10	7.8507	3.487
TeH^-	文献 ^[16]	1.6631	1973.73	36.8272	6.0996	3.0568

考虑 SOC 效应后, Se^- 离子的 ^2P 原子态分裂为 $^2\text{P}_{1/2}$ 和 $^2\text{P}_{3/2}$ 态. $\text{X}^1\Sigma_0^+$, $\text{a}^3\Pi_2$, $\text{a}^3\Pi_1$, $\text{a}^3\Pi_0^-$ 和 $\text{A}^1\Pi_1$ 态对应于 $\text{Se}^-(^2\text{P}_{3/2}) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$ 离解通道, $\text{a}^3\Pi_0^+$, $\text{b}^3\Sigma_0^+$, $\text{b}^3\Sigma_1^+$ 态对应于 $\text{Se}^-(^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$ 离解通道. 本文预测了 $\text{Se}^-(^2\text{P})$ 原子态的分裂常数, $A^{\text{SO}}(^2\text{P}_{1/2} - ^2\text{P}_{3/2}) = 2303.77 \text{ cm}^{-1}$. 另外, $2^1\Sigma_0^+$ 对应于较高的离解通道 $\text{Se}(^1\text{D}_2) + \text{H}(^1\text{S}_0)$, 其与最低离解通道的相对能量为 20032.24 cm^{-1} , 比实验值 [34–36] 大 241.36 cm^{-1} , 相对误差仅为 1.22%, 本文计算值与已有实验值符合很好. Ω 态之间的离解关系列于表 3. 表 3 也同样可以看出考虑 CV 关联效应后, 第三离解极限与最低离解极限的相对能量和已有实验值符合得更好.

9 个 Ω 态的势能曲线如图 2 所示, 所计算的电子态都是束缚态, 各 Ω 态的光谱常数列于表 4. 对比表 2, 基态 $\text{X}^1\Sigma_0^+$ 的势阱深度比 $\text{X}^1\Sigma^+$ 态的要小约 0.1 eV. 从图 2 可看出 $\text{a}^3\Pi_2$, $\text{a}^3\Pi_1$, $\text{a}^3\Pi_0^-$, $\text{a}^3\Pi_0^+$, $\text{A}^1\Pi_1$ 和 $2^1\Sigma_0^+$ 态具有 2 个势阱. $\text{a}^3\Pi_2$ 态是第一激发态, 其第一势阱到基态的垂直跃迁能为

19787.17 cm^{-1} . $\text{a}^3\Pi$ 态的第一势阱的分裂常数为: $A^{\text{SO}}(\text{a}^3\Pi_1 - \text{a}^3\Pi_2) = 249.1 \text{ cm}^{-1}$, $A^{\text{SO}}(\text{a}^3\Pi_0^- - \text{a}^3\Pi_1) = 1436.25 \text{ cm}^{-1}$, $A^{\text{SO}}(\text{a}^3\Pi_0^+ - \text{a}^3\Pi_0^-) = 4.60 \text{ cm}^{-1}$. 而 $\text{a}^3\Pi$ 态的第二势阱具有更大的分裂常数, $\text{a}^3\Pi_0^+$ 和 $\text{a}^3\Pi_0^-$ 态之间的分裂常数达到了 192.26 cm^{-1} . 从图 2 还可以看出 $\text{a}^3\Pi_0^+$ 和 $\text{A}^1\Pi_1$ 在 2.89 \AA 处交叉. 考虑 SOC 效应后, $\text{b}^3\Sigma^+$ 态的 2 个分裂态 $\text{b}^3\Sigma_0^+$ 和

图 2 9 个 Ω 电子态的势能曲线Fig. 2. Potential energy curves of nine Ω states.表 3 Ω 态的离解关系Table 3. Calculated dissociation relationships of the Ω states.

离解通道	分子态(Ω)	相对能量/ cm^{-1}		
		ACVQZ-DK	AVQZ-DK	实验 [34–36]
$\text{Se}^-(^2\text{P}_{3/2}) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$	2, 1, 1, 0^+ , 0^-	0	0	0
$\text{Se}^-(^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}(^2\text{S}_{1/2})$	1, 0^+ , 0^-	2303.77	2192.98	—
$\text{Se}(^1\text{D}_2) + \text{H}(^1\text{S}_0)$	0^+	20032.24	19047.45	19790.88

表 4 Ω 电子态的光谱常数Table 4. Spectroscopic parameters of the Ω states.

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}
$\text{X}^1\Sigma_0^+$		1.4694	2301.31	47.01	7.8499	3.395	0
$\text{a}^3\Pi_2$	第一势阱	1.4777	2207.22	122.39	7.8416	0.523	19787.17
	第二势阱	2.1739	861.02	52.10	3.4081	0.454	23751.54
$\text{a}^3\Pi_1$	第一势阱	1.4759	2232.16	111.70	7.8434	0.560	20036.27
	第二势阱	2.1822	818.11	55.64	3.3929	0.386	24301.10
$\text{a}^3\Pi_0^-$	第一势阱	1.4778	2205.83	124.97	7.8485	0.513	21472.52
	第二势阱	2.1986	778.28	73.70	3.4048	0.267	25261.96
$\text{a}^3\Pi_0^+$	第一势阱	1.4777	2208.03	122.90	7.8422	0.522	21477.12
	第二势阱	2.1619	904.15	49.02	3.4355	0.527	25454.22
$\text{A}^1\Pi_1$	第一势阱	1.4744	2368.50	144.22	7.8262	0.686	21821.04
	第二势阱				排斥态		
$\text{b}^3\Sigma_0^+$	第一势阱	3.1807	318.89	35.64	1.6988	0.096	28945.41
$\text{b}^3\Sigma_1^+$	第二势阱	3.2046	239.13	30.94	1.6662	0.066	29184.63
$2^1\Sigma_0^+$	第一势阱	1.6190	1332.50	—	6.1895	0.225	51714.58
	第二势阱	4.0800	190.57	8.84	1.0190	0.135	46351.94

$b^3\Sigma_1^+$ 态都具有了 1 个很浅的势阱, 势阱深度分别为 0.096 和 0.066 eV, 平衡核间距分别为 3.1807 和 3.2046 Å, 这两个态都有较大的谐振频率, 均超过 200 cm^{-1} , 说明这 2 个分裂态都是弱束缚态. 同时可以预测处 $b^3\Sigma^+$ 态的分裂常数 $A^{\text{SO}}(b^3\Sigma_1^+ - b^3\Sigma_0^+)$ 为 239.22 cm^{-1} . 同样 $2^1\Sigma_0^+$ 态的第二势阱也是弱束缚态. 由于 $A^1\Pi_1$ 的势阱太小, 可以认为其由弱束缚态变为排斥态. 由于 $a^3\Pi$ 和 $b^3\Sigma^+$ 态的分裂常数很大, 可以看出 SOC 效应对 SeH 阴离子的势能曲线和光谱常数的影响很大.

3.2 Ω 态的跃迁偶极矩

考虑 SOC 效应后, $a^3\Pi_2 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $a^3\Pi_0^- \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁不被允许. 本文计算了 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_0^+$ 跃迁的跃迁偶极矩, 其与核间距的函数关系如图 3 所示. 可以看出 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁在弗兰克-康登区域具有很大的跃迁偶极矩, 在平衡核间距处分别达到了 -2.05 Debye (D) 和 1.45 D . 值得注意的是, $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁也具有较大的偶极矩, 在平衡核间距处为 -0.15 D . 在讨论激光冷却 SeH 阴离子的过程中必须要考虑 $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁. 由于 $X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_1$ 和 $A^1\Pi_1$ 来源于同一离解通道, 故当核间距大于 6 Å 后 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 跃迁的跃迁偶极矩均趋于零. $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_0^+$ 跃迁在核间距趋于无穷大时源于

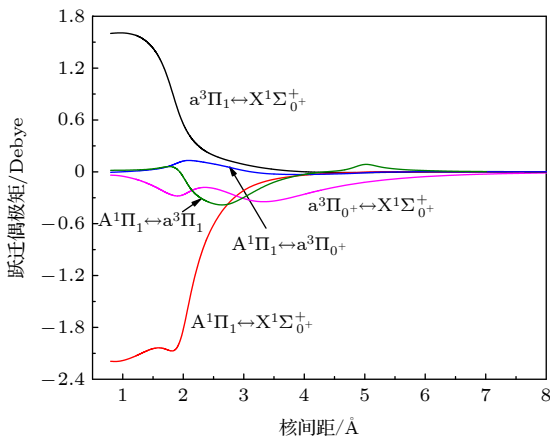


图 3 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_0^+$ 跃迁的跃迁偶极矩

Fig. 3. Transition dipole moments of the $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$, and $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_0^+$ transition.

Se 离子的 $2P_{3/2} \leftrightarrow 2P_{1/2}$ 跃迁. 由于其跃迁强度很小, 故核间距大于 8 Å 后 $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_0^+$ 跃迁的跃迁偶极矩也趋于零.

3.3 振动分支比及激光冷却 SeH 阴离子的可能性

基于精确的势能曲线和跃迁偶极矩, 本文计算了 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁的弗兰克-康登因子 $f_{v'v''}$ 和自发辐射系数 $A_{v'v''}$. 由于在激光冷却循环过程中光子损失路径的相对强度与振动分支比 $R_{v'v''}$ 有直接关系 [37]. 振动分支比可以表示为

$$R_{v'v''} = A_{v'v''} / \sum_v A_{v'v''}, \quad (1)$$

其中, $A_{v'v''}$ 表示 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 和 $a^3\Pi_0^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$ 跃迁的自发辐射系数. 表 5 列出了以上 3 种跃迁的弗兰克-康登因子、自发辐射系数和振动分支比. 本文分别讨论自旋阻禁和直接跃迁 2 种情况进行激光冷却 SeH 阴离子的可能性.

3.3.1 自旋阻禁跃迁

$a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'')$, $a^3\Pi_0^+(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'')$ 阻禁跃迁都有高对角分布的弗兰克-康登因子 f_{00} , 分别为 0.9949 和 0.9922, 相应的振动分支比 R_{00} 分别为 0.99996 和 0.9484. 高对角分布的 f_{00} 和 R_{00} 使 SeH 阴离子满足了激光冷却的首要条件. 同时本文也计算了两种跃迁的非对角项振动分支比. 对于两种跃迁, R_{00} , R_{01} 和 R_{02} 的代数和非常接近 1, 这可以保证在激光冷却 SeH 阴离子过程中的准循环跃迁. $a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'')$ 和 $a^3\Pi_0^+(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'')$ 跃迁也有很大的自发辐射系数, 当 $v' = 0$ 时, 这两种跃迁总的自发辐射系数分别为 5.18×10^6 和 $8.45 \times 10^4\text{ s}^{-1}$, 因此 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_0^+$ 态的自发辐射寿命分别为 0.199 和 11.8 μs . $a^3\Pi_0^+$ 态的辐射寿命比杨传路教授等 [38] 预测的 LiRb 分子的辐射寿命 ($\tau = 10.26\text{ }\mu\text{s}$) 要略大. 说明这两种跃迁构建的准闭合循环都能快速的冷却 SeH 阴离子.

$a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'')$ 跃迁具有非常大的振动分支比 R_{00} , 和 TeH 阴离子一样, 采用 $a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'')$ 阻禁跃迁对 SeH 阴离子进行激光冷却时只需要选取一束主激光来驱动就可以保证跃迁循环的准闭合性, 其散射的光子数目为 $N_{\text{scat}} = 1/R_{01+}$, 理论上可以散射光子数大于 2×10^4 个. 所

表 5 $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁的辐射系数 $A_{v'v''}$ 、弗兰克-康登因子 $f_{v'v''}$ 和振动分支比 $R_{v'v''}$

Table 5. Emission rates $A_{v'v''}$, Franck-Condon Factors $f_{v'v''}$, branching ratios $R_{v'v''}$ of the $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, and $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transitions.

Index	$a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$	$a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$	$A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$
$f_{v'v''}$	f_{00}	0.9949	0.9922
	f_{01}	0.0047	0.0072
	f_{02}	0.0004	0.0006
	f_{10}	0.0051	0.0079
	f_{11}	0.9541	0.9324
	f_{12}	0.0337	0.0486
	f_{20}	0.0001	0.0001
$A_{v'v''}/s$	A_{00}	5.02×10^6	8.02×10^4
	A_{01}	1.88×10^2	4.28×10^3
	A_{02}	2.81×10^1	7.48×10^1
	A_{10}	1.10×10^5	6.50×10^2
	A_{11}	4.13×10^6	9.13×10^4
	A_{12}	1.32×10^4	1.57×10^4
	A_{20}	1.45×10^5	1.45×10^5
$R_{v'v''}$	R_{00}	0.99996	0.9484
	R_{01}	3.7×10^{-5}	0.0506
	R_{02}	5.6×10^{-6}	0.0009
	R_{10}	0.02592	0.0060
	R_{11}	0.9707	0.8394
	R_{12}	0.0031	0.1446
	R_{20}	0.0108	0.0108

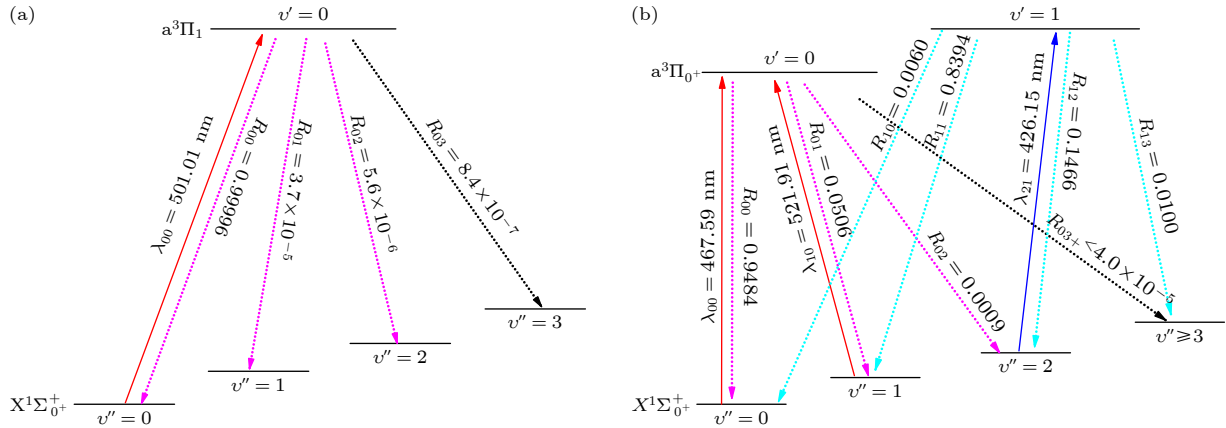


图 4 激光冷却 SeH⁻ 阴离子的方案 (a) $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁; (b) $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁

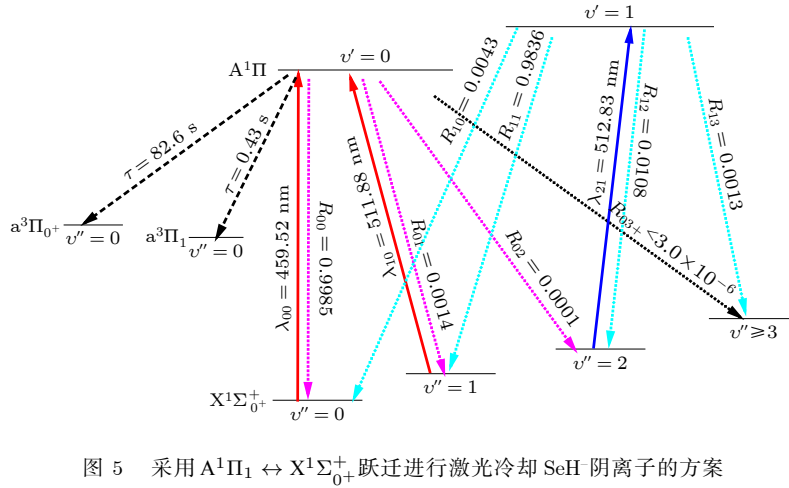
Fig. 4. Proposed laser cooling scheme: (a) Using the $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transition; (b) using the $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transition.

需的主激光波长为 501.01 nm. 而 $a^3\Pi_{0+}(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 跃迁的振动分支比 R_{00} 只有 0.9484, 故在一束主激光的基础上增加了两束抽运激光来保证其跃迁循环的准闭合性, 其理论上散射光子数可以达到 2.5×10^4 个. 所需的主激光波长为 $\lambda_{00} = 467.59$ nm, 抽运激光波长分别为 $\lambda_{10} = 521.91$ 和 $\lambda_{21} = 526.15$ nm. 其冷却方案绘于图 4(a)和图 4(b)

中. 图中的实线表示驱动激光的波长, 虚线表示自发辐射.

3.3.2 三能级跃迁

本文计算得到 $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 跃迁的 f_{00} 和 R_{00} 分别为 0.9974 和 0.9985, 同样其具有很大的自发辐射系数, 为 $1.36 \times 10^7 s^{-1}$, 因此 $A^1\Pi_1$

图 5 采用 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁进行激光冷却 SeH 阴离子的方案Fig. 5. Proposed laser cooling scheme by using the $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transition.

态的自发辐射寿命为 73.5 ns, 其比 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$ 态的辐射寿命要短得多. 采用 $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 跃迁能更快速地冷却 SeH 阴离子. 在构建 $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 准闭合的循环跃迁时存在中间态 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$, 必须考虑中间态是否对跃迁循环准闭合性有影响. 本文采用振动分支损失比 (η) 来评估. 振动分支损失比可以表示为

$$\eta = \gamma/\gamma_{\Sigma}, \quad (2)$$

其中, 对于 SeH 阴离子, γ_1 和 γ_2 分别表示 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$ 和 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ 跃迁的自发辐射系数. 本文的计算值分别为 2.31 和 $1.21 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. γ_{Σ} 表示 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 态的自发辐射速率. 这样可以得到 $\eta_1 = \gamma_1/\gamma_{\Sigma} < 2.0 \times 10^{-7}$, $\eta_2 = \gamma_2/\gamma_{\Sigma} < 9.0 \times 10^{-10}$, 本文的计算结果远远小于 YO 分子的振动分支损失比 ($< 4 \times 10^{-4}$)^[2]. 结果表明中间态的存在对激光冷却 SeH 阴离子几乎没有影响. 可以选取一束主激光来驱动 $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ 跃迁时, 理论上散射光子数仅为 600 个. 其主激光波长为 459.52 nm. 为了提高冷却效率, 增加了两束抽运激光 $\lambda_{10} = 511.88$ 和 $\lambda_{21} = 512.83$ nm, 其理论上散射光子数可达到 3.3×10^5 个. 相应的三能级跃迁进行激光冷却 SeH 阴离子的冷却途径如图 5 所示.

4 结 论

在 MRCI+Q/AVQZ-DK 水平下, 本文计算了 SeH 阴离子 5 个 Λ -S 态和 9 个 Ω 态的势能曲线. 计算中考虑了标量相对论效应和 CV 关联效应. 考虑 SOC 效应后 $b^3\Sigma^+$ 态的 2 个分裂态变为了

弱束缚态. 所有电子态的光谱常数都是首次报道. $a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$, $a^3\Pi_{0+}(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 阻禁跃迁和 $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 三能级跃迁都具有高对角分布的弗兰克-康登因子和振动分支比. 并且 $a^3\Pi_1$, $a^3\Pi_{0+}$ 和 $A^1\Pi_1$ 态的自发辐射寿命都很短, 能快速地冷却 SeH 阴离子. 中间态 $a^3\Pi_1$ 和 $a^3\Pi_{0+}$ 的存在不影响构造 $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 准闭合的循环跃迁. 驱动 $a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 跃迁只需要一束主激光, 由于振动分支比不够大, 驱动 $a^3\Pi_{0+}(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 和 $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ 跃迁需要增加两束抽运激光. 所有的激光波长都在可见光的范围内. 本文预测 SeH 阴离子是适合激光冷却的潜在体系.

参考文献

- [1] Shuman E S, Barry J F, DeMille D 2010 *Nature* **467** 820
- [2] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 143001
- [3] 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
- [4] Gao Y, Gao T 2014 *Phys. Rev. A* **90** 052506
- [5] You Y, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2015 *Phys. Rev. A* **92** 032502
- [6] Cui J, Xu J G, Qi J X, Dou G, Zhang Y G 2018 *Chin. Phys. B* **27** 103101
- [7] 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
- [8] 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]
- [9] Xu L, Wei W, Xia Y, Deng L Z, Yin J P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 033702

- [10] Yzombard P, Hamamda M, Gerber S, Doser M, Comparat D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 213001
- [11] Zhang Q Q, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2017 *Spectrochim. Acta. Part A* **185** 365
- [12] Zhang Q Q, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2017 *Spectrochim. Acta. Part A* **182** 130
- [13] Zeid I, Abdallah R A, El Kork N, Korek M 2020 *Spectrochim. Acta. Part A* **224** 117461
- [14] Wan M J, Huang D H, Yu Y, Zhang Y G 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 27360
- [15] 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]
- [16] Deng B L, Wan M J, Zhao X F, Tang K, Zhang X Q 2020 *Spectrochim. Acta. Part A* **227** 117684
- [17] Stoneman R C, Larson D J 1987 *Phys. Rev. A* **35** 2928
- [18] Brown J M, Fackerell A D 1982 *Physica. Scripta.* **25** 351
- [19] Balasubramanian K, Liao M Z, Han M 1987 *Chem. Phys. Lett.* **139** 551
- [20] Binning Jr R C, Curtiss L A 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 1860
- [21] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. 2010 *MOLPRO, a Package of ab initio Programs* (version 2010.1)
- [22] Knowles P J, Werner H J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [23] Werner H J, Meyer W 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2342
- [24] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [25] Knowles P J, Werner H J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **145** 514
- [26] Laughoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum. Chem.* **8** 61
- [27] Douglas N, Kroll N M 1974 *Ann. Phys.* **82** 89
- [28] Hess B A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3742
- [29] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [30] DeYonker N J, Peterson K A, Wilson A K 2007 *J. Phys. Chem A* **111** 11383
- [31] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [32] 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
- [33] Huber K, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 4. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p586
- [34] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels* (Vol. 1) (Washington, DC: US Govt Printing Office) pp2, 150
- [35] Lykke K R, Murray K K, Lineberger W C 1991 *Rhys. Rev. A* **43** 6104
- [36] Hotop H, Lineberger W C 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 731
- [37] Lane I C 2015 *Phys. Rev. A* **92** 022511
- [38] You Y, Yang C L, Zhang Q Q, Wang M S, Ma X G, Wang W W 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19838

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

Wan Ming-Jie Liu Fu-Ti Huang Duo-Hui[†]

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

(Received 26 August 2020; revised manuscript received 21 September 2020)

Abstract

Potential energy curves (PECs), permanent dipole moments (PDMs) and transition dipole moments (TDMs) of five Λ -S states of SeH^- anion are calculated by the MRCI + Q method with ACVQZ-DK basis set. The core-valence corrections, Davidson corrections, scalar relativistic corrections, and spin-orbit coupling (SOC) effects are also considered. In the CASSCF step, $\text{Se}(1s2s2p3s3p)$ shells are put into the frozen orbitals, which are not optimized. Six molecular orbitals are chosen as active space, including $\text{H}(1s)$ and $\text{Se}(4s4p5s)$ shells, and eight electrons are distributed in a (4, 1, 1, 0) active space, which is referred to as CAS (8, 6), and the $\text{Se}(3d)$ shell is selected as a closed-shell, which keeps doubly occupation. In the MRCI step, the remaining $\text{Se}(3d)$ shell is used for core-valence calculations of SeH^- anion. The SOC effects are taken into account in the one- and two-electron Breit-Pauli operators.

The $b^3\Sigma^+$ state is a repulsive state. Other excited states are bound, and all states possess two potential wells. The $b^3\Sigma_{0-}^+$ and $b^3\Sigma_1^+$ both turn into bound states when the SOC effect is considered. All spectroscopic parameters of Λ -S states and Ω states are reported for the first time. The TDMs of the $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_1$, and $A^1\Pi_1 \leftrightarrow a^3\Pi_{0+}$ transitions are also calculated. The TDMs of the $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ and $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transitions are large in the Franck-Condon region, which are about -2.05 Debye (D) and 1.45 D at R_e . Notably, the TDMs of the $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transition cannot be ignored. The value of TDM at R_e equals -0.15 D.

Based on the accurately PECs and PDMs, the values of Franck-Condon factor $f_{v'v''}$, vibrational branching ratio $R_{v'v''}$ and radiative coefficient of the $a^3\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, $a^3\Pi_{0+} \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$, and $A^1\Pi_1 \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$ transitions are also calculated. Highly diagonally distributed Franck-Condon factor f_{00} and the values of vibrational branching ratio R_{00} of the $a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$, $a^3\Pi_{0+}(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$, and $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ transitions are obtained, respectively. Spontaneous radiation lifetimes of the $a^3\Pi_1$, $a^3\Pi_{0+}$, and $A^1\Pi_1$ excited states are all short for rapid laser cooling. The influences of intervening states of the $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ transition can be ignored. The proposed cooling wavelengths using the $a^3\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$, $a^3\Pi_{0+}(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$, and $A^1\Pi_1(v') \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$ transitions are all in the visible region.

Keywords: spin-orbit coupling effects, vibrational branching ratios, spontaneous radiative lifetimes, laser cooling

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201413

* Project supported by 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, China (Grant No. YBXYJSWL-ZD-2020-001).

[†] Corresponding author. E-mail: hdhzy912@163.com