

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.06.001

基于 *ab initio* 的 BX (X = H, D) 分子光谱性质 理论研究

田亚莉^{1,2}, 赵玉洁^{1,2}, 周玮琪^{1,2}, 和小虎^{1,2}, 宫廷^{1,2},
孙小聪^{1,2}, 郭古青^{1,2}, 邱选兵^{1,2}, 李传亮^{1,2*}

(1 太原科技大学应用科学学院, 山西 太原 030024;
2 山西省精密测量与在线检测装备工程研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 基于相关一致 aug-cc-pV6Z 基组, 采用高精度多参考组态相互作用 (MRCI) 的方法, 计算了 BX (X = H, D) 分子两个最低解离极限 $B(^2P_u)+X(^2S_g)$ 和 $B(^4P_g)+X(^2S_g)$ 所对应的 8 个 Λ -S 态 ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $2^3\Pi$, $1^5\Sigma^-$ 和 $1^5\Pi$) 的势能曲线。求解径向薛定谔方程并利用 LEVEL8.0 程序拟合出分子的 Λ -S 束缚态光谱常数。计算了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子和振动能级辐射寿命。根据计算结果, 制定了电子跃迁系统的激光冷却方案, 为进一步研究 BX (X = H, D) 分子光谱特性奠定了理论基础。

关键词: 光谱学; 辐射寿命; 多参考组态相互作用方法; 激光冷却

中图分类号: O561.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-5461(2023)06-00807-09

Theoretical study of BX (X = H, D) molecular spectral properties based on *ab initio*

TIAN Yali^{1,2}, ZHAO Yujie^{1,2}, ZHOU Weiqi^{1,2}, HE Xiaohu^{1,2}, GONG Ting^{1,2},
SUN Xiaocong^{1,2}, GUO Guqing^{1,2}, QIU Xuanbing^{1,2}, LI Chuanliang^{1,2*}

(1 School of Applied Sciences, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;
2 Shanxi Province Engineering Research Center of Precision Measurement and Online Detection Equipment, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The potential energy curves of eight states ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $2^3\Pi$, $1^5\Sigma^-$ and $1^5\Pi$) corresponding to the two lowest dissociation limits $B(^2P_u)+X(^2S_g)$ and $B(^4P_g)+X(^2S_g)$ of BX (X = H, D) molecules are calculated based on the correlation consistent basis sets aug-cc-pV6Z using the high-precision multi-reference configuration interaction (MRCI) method. The radial Schrödinger equation is solved and the spectral constants of molecular Λ -S bound states are fitted using LEVEL8.0 program. Furthermore, the transition dipole moments, Franck-Condon factor and vibrational level radiation lifetimes of $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ are calculated. Finally, according to the calculation results, the laser cooling scheme

基金项目: 国家自然科学基金 (52076145, U1810129, 11904252), 山西省留学人员科技活动项目 (20230031), 山西省省筹资金资助回国留学人员科研资助项目 (2023-151)

作者简介: 田亚莉 (1991 -), 女, 山西孝义人, 博士, 讲师, 主要从事原子分子物理、激光光谱学、量子光学方面的研究。

E-mail: tianyali@tyust.edu.cn

收稿日期: 2023-04-26; 修改日期: 2023-05-17

*通信作者。E-mail: clli@tyust.edu.cn

of the electronic transition system is developed, which lays a theoretical foundation for further study of BX ($X = \text{H}, \text{D}$) molecular spectral characteristics.

Key words: spectroscopy; radiative lifetimes; multiconfiguration-reference configuration interaction method; laser cooling

0 引言

硼的原子半径很小,原子最外层只有三个电子,被原子核正电荷紧紧地吸引,从而更趋向于得到电子,形成硼化合物。硼化合物广泛应用于现代工业、农业、医学以及人体健康领域,同时在半导体和航天^[1]等高科技领域也有重要的研究价值。其中, BX ($X = \text{H}, \text{D}$) 分子的光谱线单一,激光冷却后可实现超精细分裂的测量,因此被广泛用于光谱学^[2-4]和天体物理学^[5,6]的研究。此外, BX ($X = \text{H}, \text{D}$) 分子在某些燃气火箭和高能化学激光器等领域中有潜在的应用,可作为分离剂、催化剂促进剂、放射治疗以及潜在的高能燃料^[7,8]。

随着光谱技术的发展,研究人员采用多种方法对 BH 分子光谱特性进行了实验研究。1931 年, Lochte-Holtgreven 等^[9]首次在实验室记录了 BH 分子在 433 nm 处的 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁; 1969 年, Thomson 等^[10]通过高电场放电管产生 BH 自由基,并确定了 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 态的偶极矩; 1988 年, Pianalto 等^[4]用傅里叶变换光谱仪观测了 BH 分子 $X^1\Sigma^+$ 态的振-转发射光谱,测定了各振动能级的光谱常数; 1994 年, Persico^[11]通过分析隧穿过程确定了 BH 基态解离能 D_0 ; 1996 年, Yang 等^[12]通过激光激发的荧光衰减波形确定了 $b^1\Sigma^-$ 态在振动能级 $v' = 0 \sim 4$ 中的旋转/精细结构能级的辐射寿命; 2003 年, Lavrov 等^[13]利用 TDLAS 紫外-可见光发射光谱技术和红外吸收光谱技术检测了硼氢化物吸收线; 2015 年, Alireza 等^[14]利用已有的 $X^1\Sigma^+$ 、 $A^1\Pi$ 等光谱数据,结合同位素拟合得到了 BH 和 BD 基态的 Dunham 系数。综上所述,实验上主要集中在对 BH 的 $X^1\Sigma^+$ 、 $A^1\Pi$ 和 $b^1\Sigma^-$ 等电子态振转能级的研究上,而对其同位素 BD 的低能电子态振转能级报道较少。

近年来,随着量化计算的快速发展,人们对 BH 分子进行了广泛的理论研究。2007 年, Petsalakis 等^[15]利用 MRDCI 方法研究了 BH 电子态间的非绝热相互作用、辐射寿命以及预解离寿命; 2015 年, Gao 等^[16]利用多参考组态相互作用 MRCI + Q 方法提出了 BH 分子激光冷却可行性,计算了拥有高度对角化的 Franck-Condon 因子; 2016 年, Yan 等^[17]采用 MRCI-F12 + Q + SR 方法计算了 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 的精确振动旋转谱、两个态的转动常数 B_0 和离心畸变常数 D_0 ; 2022 年, Xing 等^[18]运用 MRCI 研究了 BH 的 8 个 Λ -S 态和 23 个 Ω 态的光谱性质及跃迁,并给出了激光冷却方案。然而,到目前为止,对 BH 分子的同位素 BD 的研究相对较少,仅限于基态 $X^1\Sigma^+$ 和 $A^1\Pi$ 、 $B^1\Sigma^+$ 态。1989 年, Pasternack 等^[19]记录了 BD 分子 $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 的真空紫外跃迁; 1991 年, Fernando 等^[20]用傅里叶变换光谱法在 433 nm 附近记录了 BH 和 BD 的 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁,研究中仅包含 BD 分子跃迁的 0-0、1-1、2-2 和 3-3 条带,然而,通过固定振动常数并利用同位素关系尝试对 BD 数据进行 Dunham 拟合,但这一尝试并未成功。文献 [14] 中 $B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$ 波段的 P(1) 线缺失,与文献 [20] 存在差异; 2008 年, Yue 等^[21]利用高级电子相关耦合簇 CCSD(T) / 6-311++G(3df, 2pd) 方法研究了 BD 基态结构与势能函数。

为了分析 BH 及其氘同位素 BD 激发态的电子跃迁性质,本文采用 MRCI + Q 方法对其进行了高精度的从头计算,计算所得结果与文献 [4, 6, 18] 的实验和理论结果符合得很好,验证了此方法可以很好地描述 BX ($X = \text{H}, \text{D}$) 的光谱性质。本文给出了两个解离极限产生的 8 个 Λ -S 态的势能曲线,并报道了其光谱常数。此外,在 MRCI 水平上评估了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 电子跃迁特性,提出了直接激光冷却 BH 和 BD 双原子分子的方案。

1 计算方法

采用从头计算, 基于 MOLPRO2012.1 软件包^[22] 计算了 BX (X = H, D) 分子的 8 个 Λ -S 态 ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $2^3\Pi$, $1^5\Sigma^-$ 和 $1^5\Pi$) 的光谱性质。基于相关一致基组 aug-cc-pV6Z, 采用 Hartree-Fock 方法将基态 $X^1\Sigma^+$ 作为初始波函数, 并生成单构型波函数。而基态以外的各低激发电子态的多构型波函数的计算采用态平均完全活性空间自洽场 (SA-CASSCF) 方法, 优化价电子波函数后利用 SA-CASSCF 波函数计算 MRCI, 在计算中为提高势能曲线的精度需考虑核-价相关修正^[23], 同时加入 Davidson 修正 (+Q) 以考虑高激发项的贡献并处理大小一致性误差。势能曲线的计算扫描在 0.06~1 nm 的核间距范围内, 平衡核距离附近的步长为 0.001 nm, 其余范围内的步长为 0.005 nm。

由于 MOLPRO 程序的局限性, C_{2v} 点群作为 $C_{\infty v}$ 的阿贝尔子群被用于电子结构的计算。 C_{2v} 点群具有 $A_1/B_1/B_2/A_2$ 不可约表示, 与 $C_{\infty v}$ 点群的对应关系分别为 $\Sigma^+ = A_1$, $\Pi = B_1 + B_2$, $\Delta = A_1 + A_2$, $\Sigma^- = A_2$ 。本研究将 10 个分子轨道 (MOs) 放入活性空间内, 分别对应于 B 原子的 1s2s2p3s3p 和 H 原子的 1s 轨道。基于势能曲线计算结果, 利用振动能级的最小二乘法拟合得到平衡核间距 R_e 、振动常数 ω_e 、非谐波系数 $\omega_e x_e$ 、旋转常数 B_e 和绝热激发能 T_e 等光谱常数, 解离能 D_e 由无穷远解离处与平衡核间距处的能量作差得到。通过 LEVEL8.0^[24] 程序求解核运动的径向薛定谔方程, 从而计算出 7 个束缚 Λ -S 态的振转能级和相同多重度电子态间的跃迁偶极矩、Franck-Condon 因子 (FCFs) 和振子强度 f_{00} , 基于 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩 (TDMs) 预测了 $A^1\Pi$ 态低振动能级的辐射寿命 τ , 最后根据所得数据制定了 $A^1\Pi (v'=0) - X^1\Sigma^+(v''=0-3)$ 系统的激光冷却方案。

2 结果与讨论

2.1 Λ -S 态势能曲线与光谱常数

根据 Wigner-Witmer 原则, 通过联合分离原子法可得到 BH 分子的两个最低解离极限 $B(^2P_u) + H(^2S_g)$ 和 $B(^4P_g) + H(^2S_g)$ 对应的 8 个 Λ -S 态 ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$, $2^3\Pi$, $1^5\Sigma^-$ 和 $1^5\Pi$), 所得的 Λ -S 态势能曲线如图 1 所示。以基态 $X^1\Sigma^+$ 作为势能零点, 可看到 $X^1\Sigma^+$ 、 $a^3\Pi$ 、 $A^1\Pi$ 、 $b^3\Sigma^-$ 、 $2^3\Pi$ 、 $1^5\Sigma^-$ 态有明显势阱为束缚态, $1^3\Sigma^+$ 在 0.126 nm 处有一个局域势阱为 14.86 cm^{-1} , 且无任何振动能级, $1^5\Pi$ 为解离态。 $A^1\Pi$ 态在 0.21 nm 附近有一个势垒, 势垒顶部能量高于解离处能量, 在 0.36 nm 附近与解离处对比有一个阱深为 26.10 cm^{-1} 的浅势阱, 0.36 nm 后趋于平衡。 $2^3\Pi$ 态在 0.122 nm 附近有一个浅势阱, 势阱深度为 115.32 cm^{-1} 。计算所得的解离极限值与实验值^[25] 的对比如表 1, 由表可见计算值与实验值基本一致。 $b^3\Sigma^-$ 态与 $1^3\Sigma^+$ 态在 0.165 nm 附近交叉, $b^3\Sigma^-$ 态振动能级被嵌入并耦合到 $1^3\Sigma^+$ 态的振动能级上, 则可能产生该能级的预解离。第二解离极限的 $2^3\Pi$ 态受到 $b^3\Sigma^-$ 的扰动, 在 0.19 nm 附近与其产生交叉。

目前, 对 BD 分子的理论计算和实验报道较少。BH 和 BD 是同位素分子, 具有相同核外电子排布, 因此其具有相同的势能函数。基于得到的势能曲线, 表 2 和表 3 分别拟合了 BH 分子和 BD 分子的 Λ -S 态光谱常数。为了便于比较, 表中还列出了前人研究所得的部分光谱数据, 由于 $1^5\Pi$ 态为排斥态, 无任何振动能级, 因此表中未列出其光谱常数。BH 分子基态 $X^1\Sigma^+$ 态的 R_e 、 ω_e 、 $\omega_e x_e$ 、 α_e 与文献 [4] 得到的值高度一致, 误差仅为 0.00001 nm、0.09 cm^{-1} 、1.052 cm^{-1} 和 0.017 cm^{-1} ; $a^3\Pi$ 态的 B_e 、 α_e 与文献 [29] 得到的值基本接近; $A^1\Pi$ 态的 $\omega_e x_e$ 和 α_e 与文献 [4] 得到的值较为接近, 误差约为 7.407 cm^{-1} 、0.009 cm^{-1} ; $b^3\Sigma^-$ 的 $\omega_e x_e$ 、 B_e 、 α_e 与文献 [29] 所得值之间的误差仅为 1.027、0.11、0.002 cm^{-1} ; $2^3\Pi$ 、 $1^3\Sigma^+$ 和 $1^5\Sigma^-$ 与文献 [18] 得到的值非常接近。由表 3 可见 BD

分子基态 $X^1\Sigma^+$ 的 ω_e 、 $\omega_e x_e$ 、 B_e 、 α_e 与文献 [6] 得到的值相差分别为 16.14、0.48、0、0.03 cm^{-1} , 与实验值保持了很好的一致性; $A^1\Pi$ 态的 $\omega_e x_e = 41.03 \text{ cm}^{-1}$, $B_e = 6.50 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_e = 0.26 \text{ cm}^{-1}$ 与文献 [26] 的实验值基本接近; 低激发态 $a^3\Pi$ 、 $1^3\Sigma^+$ 、 $2^3\Pi$ 、 $b^3\Sigma^-$ 和 $1^5\Sigma^-$ 的光谱数据为首次给出。

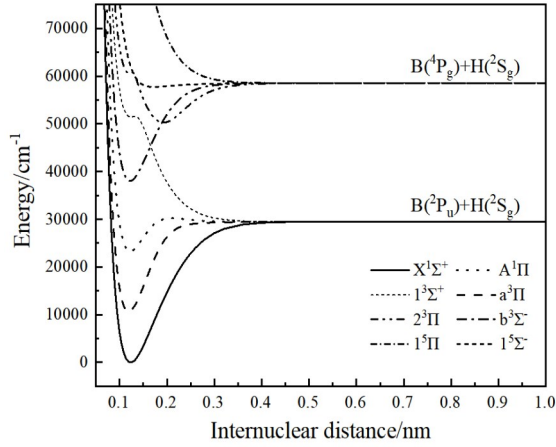


图1 BH和BD低电子态的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curve of BH and BD low electron states

表1 BX (X = H, D) 分子8个 Λ -S态离解关系

Table 1 Eight dissociation relation of BX (X = H, D) molecules in Λ -S states

Atomic state	Λ -S states	Energy/ cm^{-1}	
		This work	Exp. ^[25]
$B(^2P_u) + H(^2S_g)$	$X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$	0	0
$B(^4P_g) + H(^2S_g)$	$b^3\Sigma^-$, $1^5\Sigma^-$, $2^3\Pi$, $1^5\Pi$	29052.97	$28644.99 + x$

表2 BH分子7个 Λ -S态的光谱常数

Table 2 Spectral constants of BH molecule in seven Λ -S states

State	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV	Reference
$X^1\Sigma^+$	0	0.12321	2366.67	50.3906	12.0013	0.4385	3.6546	This work
	0	—	2364.66	47.7098	12.0257	0.4216		Exp. ^[8]
	0	0.12322	2366.73	49.3384	12.0255	0.4215	3.6436 ± 0.0037	Exp. ^[4]
	0	0.12295	2367.28	48.7782	12.0395	0.371	3.7137	Cal. ^[18]
	0	0.12301	2379	46.79	12.07	—	3.70	Cal. ^[27]
	0	0.12327	2368.48	50.6957	12.11	0.4305	3.658	Cal. ^[28]
$a^3\Pi$	10665.64	0.11924	2607.06	66.5017	12.8349	0.4424	2.3333	This work
	x	0.119	2625.14	55.784	12.8931	0.4156	2.3867	Exp. ^[29]
	10944.32	0.11899	2625.97	59.4177	12.8919	0.4164	2.3507	Cal. ^[18]
		0.11913	2653	62.70	12.87	—	2.38	Cal. ^[27]
	9557.67	0.11925	2598.98	46.63	12.94	0.4253	2.3135	Cal. ^[28]
$A^1\Pi$	23279.21	0.12250	2312.59	120.354	12.0403	0.5463	0.7704	This work
	23135.44	0.12195	2251.46	56.5725	12.20035	0.5377	0.697	Exp. ^[20]
	23105.1	—	2342.41	127.7618	12.19986	0.5367	0.7786 ± 0.0037	Exp. ^[8]
	23203.52	0.12223	2253.28	36.831	11.8343	0.1163	0.8368	Cal. ^[18]

Continued

State	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV	Reference
$b^3\Sigma^-$	22260.89	0.12267	2280.26	93.6233	12.229	0.61	0.7536	Cal. ^[28]
	38008.34	0.12205	2409.58	56.5892	12.2346	0.4281	2.5465	This work
	x+27152.75	0.12163	2438.1	55.562	12.3426	0.4309	2.5987	Exp. ^[29]
	38238.63	0.12164	2440.89	54.4477	12.2508	0.3367	2.5959	Cal. ^[18]
		0.12256	2345	48.45	12.16	—	2.54	Cal. ^[27]
$2^3\Pi$	36859.52	0.12199	2428.33	55.409	12.284	0.4431	2.5403	Cal. ^[28]
	50264.31	0.19307	1276.56	19.2397	4.89611	0.031	1.0269	This work
	50730.46	0.19215	1273.89	20.7896	4.94471	0.031	1.0467	Cal. ^[18]
$1^3\Sigma^+$	51501.42	0.12593	—	—	—	—	0.0030	This work
	51738.07	0.12592	—	—	—	—	0.0031	Cal. ^[18]
$1^5\Sigma^-$	57728.09	0.17118	605.238	166.874	6.38705	1.9330	0.1018	This work
	58395.54	0.16981	634.868	167.676	6.51936	1.9264	0.1093	Cal. ^[18]

表 3 BD 分子 7 个 Λ -S 态的光谱常数Table 3 Spectral constants of BD molecule in seven Λ -S states

State	T_e/cm^{-1}	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	D_e/eV	Reference
$X^1\Sigma^+$	0	0.12360	1742.8677	28.4861	6.54	0.201	3.6546	This work
	0	—	1759	28	6.54	0.17	—	Exp. ^[6]
	0	0.12302	1703.26	28	6.542	0.171	3.5647	Exp. ^[26]
	0	0.12339	1728.5373	25.8089	6.503	0.1648	3.6265	Cal. ^[21]
	0	—	1743.8160	26.7566	6.5351	0.1683	—	Cal. ^[14]
$A^1\Pi$	23279.21	0.12397	1627.76	41.03	6.50	0.26	0.7704	This work
	23098.7		1680	43	6.653	0.28		Exp. ^[26]
$a^3\Pi$	10665.64	0.12041	1925.64	41.1623	6.8906	0.101	2.3533	This work
$1^3\Sigma^+$	51501.42	0.12593	—	—	—	—	0.0020	This work
$2^3\Pi$	50264.31	0.19386	934.36	19.201	2.6584	0.016	1.0269	This work
$b^3\Sigma^-$	38008.34	0.12310	1790.48	42.411	6.5923	0.153	2.5465	This work
$1^5\Sigma^-$	57728.09	0.17950	371.83	74.3063	3.1010	1.073	0.1018	This work

2.2 电子态跃迁特性

基于 aug-cc-pV6Z 基组, 采用 MRCI 方法计算了 BH 分子相同多重度的 Λ -S 态间的跃迁偶极矩 ($A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$, $b^3\Sigma^-$ - $a^3\Pi$, $b^3\Sigma^-$ - $2^3\Pi$, $2^3\Pi$ - $a^3\Pi$, $2^3\Pi$ - $1^3\Sigma^+$, $1^5\Sigma^-$ - $1^5\Pi$) 随核间距的变化, 如图 2 所示。跃迁偶极矩 (TDMs) 与分子初始态和最终态之间的电荷分布差异有关, 可看出在 0.36 nm 处跃迁逐渐趋于 0, 说明之后几乎无跃迁产生, 对应到势能曲线中为各态势阱能量趋于平衡处的位置。 $2^3\Pi$ 态受到第一个浅势阱影响, $2^3\Pi$ - $a^3\Pi$ 跃迁在 0.128 nm 处取得一个极小值, 由于使用多组态相互作用, 受到 $1^5\Sigma^-$ 和 $b^3\Sigma^-$ 态微扰, 其在 0.13~0.19 nm 处与各跃迁产生交叉, 对应势能曲线相交位置附近。表 4 中给出了 $A^1\Pi$ - $X^1\Sigma^+$ 跃迁的 FCFs 和爱因斯坦系数数据, 由表可见 BH 及 BD 分子具有高度对角化 FCFs (BH: $f_{00} = 0.9991$, $f_{11} = 0.9891$, $f_{22} = 0.9088$; BD: $f_{00} = 0.9987$, $f_{11} = 0.9950$, $f_{22} = 0.9664$), 与先前的理论数据和实验数据相比, 此结果具有很好的一致性。BH 分子低振动态的辐

射寿命为 $\tau_{00} = 124.23$ ns、 $\tau_{01} = 145.03$ ns、 $\tau_{02} = 177.92$ ns, 仅与 Douglass 所报道的 $\tau_{v'}$ 值 (127 ± 10)、(146 ± 12)、(172 ± 14) ns 分别相差 2.77、0.07、5.92 ns, 验证了本研究数据与实验数据的一致性。本研究计算得出的 BD 分子振动能级辐射寿命为 $\tau_{00} = 121.66$ ns、 $\tau_{01} = 135.81$ ns、 $\tau_{02} = 153.29$ ns、 $\tau_{03} = 180.79$ ns。

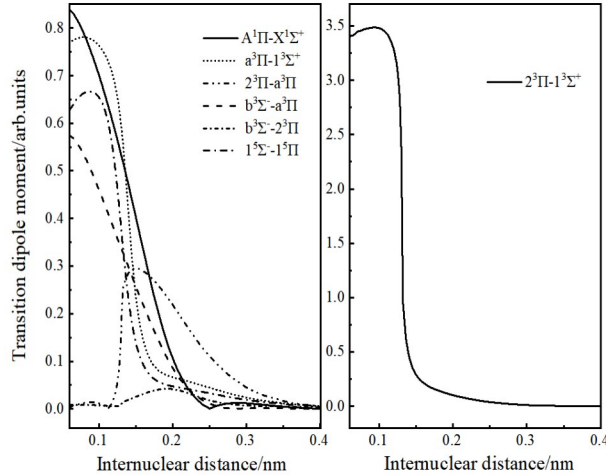


图2 各 Λ -S 态间的跃迁偶极矩随核间距的变化

Fig. 2 Variation of transition dipole moments between Λ -S states with the distance between nuclei

表4 BH 及其同位素 BD 分子 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁爱因斯坦系数、F- C 因子

Table 4 BH and its isotope BD molecule $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition Einstein coefficients and F- C factors

			$(A^1\Pi-X^1\Sigma^+)$					
			$v''=0$	$v''=1$	$v''=2$	$v''=3$	$v''=4$	$v''=5$
BH	$v'=0$	$A_{v'v''}$	7.93×10^6	7.11×10^4	4.67×10^3	69.79	2.61	0.27
		$f_{v'v''}$	0.9991	7.13×10^{-5}	8.81×10^{-4}	1.69×10^{-6}	4.76×10^{-6}	3.75×10^{-9}
	$v'=1$	$A_{v'v''}$	8.48×10^4	6.75×10^6	4.12×10^4	1.30×10^4	14.80	1.40
		$f_{v'v''}$	3.64×10^{-5}	0.9891	5.83×10^{-3}	4.90×10^{-3}	9.97×10^{-5}	1.98×10^{-5}
	$v'=2$	$A_{v'v''}$	2.88×10^3	4.52×10^5	5.05×10^6	1.62×10^3	2.65×10^4	3.53
		$f_{v'v''}$	8.70×10^{-4}	8.33×10^{-3}	0.9088	5.43×10^{-2}	2.43×10^{-2}	2.01×10^{-5}
$v'=3$	$A_{v'v''}$	2.00×10^3	1.33×10^3	1.34×10^6	2.52×10^6	6.65×10^4	4.56×10^4	
	$f_{v'v''}$	1.56×10^{-4}	2.51×10^{-4}	8.72×10^{-2}	0.5783	0.1881	0.0979	
BD	$v'=0$	$A_{v'v''}$	8.10×10^6	7.78×10^4	5.10×10^3	66.48	4.78	0.92
		$f_{v'v''}$	0.9986	5.96×10^{-4}	7.25×10^{-4}	5.80×10^{-7}	6.90×10^{-7}	1.64×10^{-7}
	$v'=1$	$A_{v'v''}$	3.44×10^4	7.28×10^6	6.02×10^4	1.48×10^4	1.58×10^2	11.23
		$f_{v'v''}$	5.50×10^{-4}	0.9950	1.04×10^{-3}	3.37×10^{-3}	2.41×10^{-5}	5.53×10^{-6}
	$v'=2$	$A_{v'v''}$	4.90×10^3	2.20×10^5	6.22×10^6	1.14×10^4	2.79×10^4	32.55
		$f_{v'v''}$	7.65×10^{-4}	1.59×10^{-3}	0.9664	1.90×10^{-2}	1.16×10^{-2}	5.44×10^{-4}
$v'=3$	$A_{v'v''}$	2.82×10^3	4.95×10^3	7.26×10^5	4.66×10^6	1.15×10^4	5.41×10^4	
	$f_{v'v''}$	5.84×10^{-6}	2.49×10^{-3}	2.80×10^{-2}	0.8398	8.25×10^{-2}	3.99×10^{-2}	

2.3 冷却动力学模拟

一般来说, 选择激光冷却候选分子的条件包括: 具有大振荡强度的电子跃迁, 用以确保有足够的光子散射率进行快速激光冷却; 在所选电子跃迁频率范围内激光器的可用性; 所选电子态振动能级间的跃迁具有高

度对角 Franck-Condon 因子。本研究的计算中, $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 系统具有较大的跃迁偶极矩; 所需激光的波长都在可见光范围, 可用常见的半导体激光器获得这些激光; 所选择的跃迁具有高度对角 Franck-Condon 因子。冷却方案如图 3 所示, 由于 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 跃迁具有高度对角振动分支比 $R_{v',v''}$ (BH: $R_{00} = 0.9971$, $R_{11} = 0.9798$, $R_{22} = 0.9016$; BD: $R_{00} = 0.9975$, $R_{11} = 0.9795$, $R_{22} = 0.9323$), 在对其进行激光冷却时, 选取一束主激光来驱动可保证跃迁循环的准闭合性, 对应的主激光波长分别为 432.48 nm 和 431.65 nm。在此过程中, 产生的自发辐射力可以对平动、振动和转动温度较低的分子束源实现运动减速。这些结果很好地说明了 BH 及其氘同位素 BD 可作为快速激光冷却的候选分子。

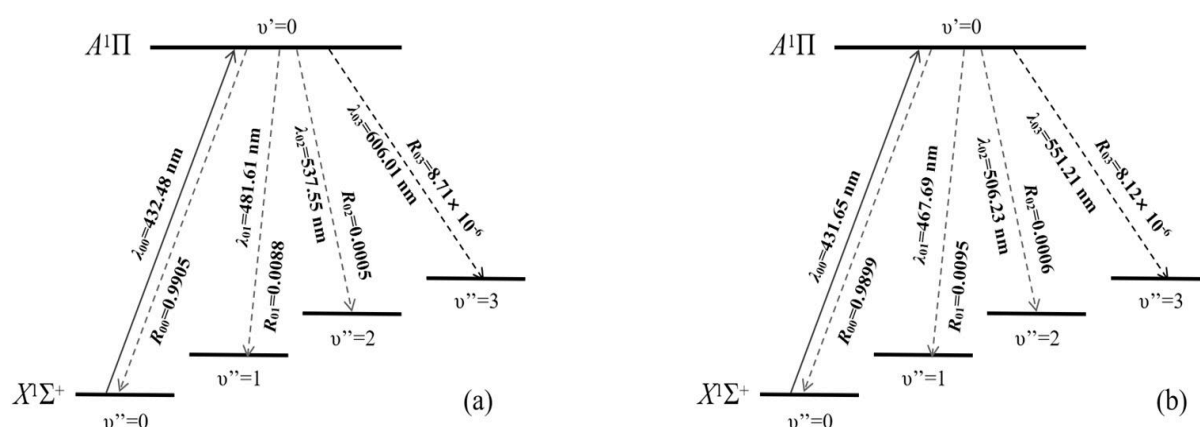


图 3 $A^1\Pi(v'=0)-X^1\Sigma^+(v''=0-3)$ 系统中 (a) BH 分子和 (b) BD 分子的激光冷却方案 (实线为激光驱动跃迁, 虚线为自发辐射振动分支比 $R_{v',v''}$)

Fig. 3 $A^1\Pi(v'=0)-X^1\Sigma^+(v''=0-3)$ system of (a) BH and (b) BD molecular laser cooling scheme (The solid line is the laser driven transition, and the dashed line is the branch ratio of spontaneous radiation vibration $R_{v',v''}$)

3 结 论

利用多参考组态相互作用 MRCI 方法, 结合相关一致 aug-cc-pV6Z 基组研究了 BH 分子及其氘同位素 BD 分子 $\Lambda-S$ 态的势能曲线和光谱常数, 并与相关文献进行了对比, 结果表明符合较好。在此基础上计算了 $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ 的跃迁偶极矩并得到了高度对角化 FCFs 矩阵、低振动能级的辐射寿命 τ 。最后根据 $A^1\Pi(v'=0)-X^1\Sigma^+(v''=0-3)$ 的跃迁特性, 制定了使用一个激光波长 (BH: 432.48 nm, BD: 431.65 nm) 驱动 $A^1\Pi(v'=0)-X^1\Sigma^+(v''=0)$ 的激光冷却方案, 研究了直接激光冷却双原子分子的可行性, 证实了 BX (X = H, D) 是激光冷却的良好候选分子, 为实验上实现对 BX (X = H, D) 分子的冷却提供了理论参考。

参考文献:

[1] Yang X P, Qiu Z M. Application and research development of boron and boride [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2008, 37(6): 22-26.
 杨细平, 邱祖民. 硼及其硼化物的应用研究进展 [J]. *化工技术与开发*, 2008, 37(6): 22-26.

[2] Bauer S H, Herzberg G, Johns J W C. The absorption spectrum of BH and BD in the vacuum ultraviolet [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1964, 13(1-4): 256-280.

- [3] Johns J W C, Grimm F A, Porter R F. On the spectrum of BH in the near ultraviolet [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1967, 22(1-4): 435-451.
- [4] Pianalto F S, O'Brien L C, Keller P C, *et al.* Vibration-rotation spectrum of BH $X^1\Sigma^+$ by Fourier transform emission spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1988, 129(2): 348-353.
- [5] Engvold O. The diatomic molecules BH, BN, and BO in sunspots and the solar abundance of boron [J]. *Solar Physics*, 1970, 11(2): 183-197.
- [6] Karthikeyan B, Rajamanickam N, Bagare S P. Evaluation of astrophysically useful parameters for HD molecule [J]. *Astroparticle Physics*, 2006, 26(3): 186-189.
- [7] Feller D, Dixon D, Peterson K. Heats of formation of simple boron compounds [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(35): 7053-7059.
- [8] Clark J, Konopka M, Zhang L M, *et al.* The $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ (2, 0) transition in ^{11}BH and ^{10}BH observed by (1+2)-photon resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 340(1-2): 45-54.
- [9] Lochte-Holtgreven W, Vleugel E S. Über ein bandenspektrum des borhydrides [J]. *Zeitschrift für Physik*, 1931, 70: 188-203.
- [10] Thomson R, Dalby F W. An experimental determination of the dipole moments of the $X(^1\Sigma)$ and $A(^1\Pi)$ states of the BH molecule [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1969, 47(11): 1155-1158.
- [11] Persico M. Tunnelling in the $A^1\Pi$ state and the dissociation energy of BH [J]. *Molecular Physics*, 1994, 81(6): 1463-1471.
- [12] Yang X, Pederson L, David R Y, *et al.* Radiative and nonradiative decay of the BH($b^3\Sigma^-$) state: A joint experimental and theoretical study [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(14): 5649-5653.
- [13] Lavrov B P, Osiac M, Pipa A V, *et al.* On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen [J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2003, 12(4): 576-589.
- [14] Alireza S, Ehsan G. Dunham coefficients for the $X^1\Sigma^+$ ground state of BH and BD [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2015, 312: 110-112.
- [15] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G. Theoretical study of nonadiabatic interactions, radiative lifetimes and predissociation lifetimes of excited states of BH [J]. *Molecular Physics*, 2007, 105(4): 333-342.
- [16] Gao Y F, Gao T. Laser cooling of BH and GaF: Insights from an *ab initio* study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(16): 10830-10837.
- [17] Yan P Y, Yan B. Accurate vibration-rotation spectra of $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ in BH molecule with explicitly correlated method [J]. *Communications in Computational Chemistry*, 2016, 4(4): 109-119.
- [18] Xing W, Li S Z, Sun J F, *et al.* Theoretical study on spectroscopic properties of 8 Λ -S and 23 Ω states for BH molecule [J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(10): 103101.
邢伟, 李胜周, 孙金锋, 等. BH分子8个 Λ -S态和23个 Ω 态光谱性质的理论研究 [J]. *物理学报*, 2022, 71(10): 103101.
- [19] Pasternack L, Weiner B R, Baronavski A P. Rotational distributions of CO from the 193 nm photodissociation of BH_3CO using nonresonant four-wave mixing for VUV generation [J]. *Chemical Physics Letters*, 1989, 154(2): 121-125.
- [20] Fernando W T M L, Bernath P F. Fourier transform spectroscopy of the $A^1\Pi-X^1\Sigma^+$ transition of BH and BD [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1991, 145(2): 392-402.
- [21] Yue L, Wu W W, Long J, *et al.* Structure and potential energy functions of the ground state ($X^1\Sigma^+$) of BD molecule [J]. *Journal of Guizhou Education Institute (Natural Science)*, 2008, 19(12): 5-7.
岳莉, 吴位巍, 龙金, 等. BD基态分子($X^1\Sigma^+$)的结构与势能函数 [J]. *贵州教育学院学报(自然科学)*, 2008, 19(12): 5-7.

- [22] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, *et al.* Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package [J]. *Wires Computational Molecular Science*, 2012, 2(2): 242-253.
- [23] Wang Z Y, Cui Q, He X H, *et al.* Computational and spectroscopic investigation of two lowest electronic states of I_2^+ [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2022, 39(4): 477-484.
王泽育, 崔琪, 和小虎, 等. I_2^+ 离子低能电子态的计算和光谱研究 [J]. 量子电子学报, 2022, 39(4): 477-484.
- [24] Le Roy R J. LEVEL: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 186: 167-178.
- [25] Kramida A E, Ryabtsev A N. A critical compilation of energy levels and spectral lines of neutral boron [J]. *Physica Scripta*, 2007, 76(5): 544-557.
- [26] Huber K P, Hertzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules* [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1979: 89-90.
- [27] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G. Multireference configuration interaction and quantum defect calculations on the Rydberg states of the BH molecule [J]. *Molecular Physics*, 2006, 104(1): 103-113.
- [28] Wang X Q, Yang C L, Su T, *et al.* Analytical potential energy functions and spectroscopic properties of the ground and excited states of BH molecule [J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(10): 6873-6878.
王新强, 杨传路, 苏涛, 等. BH 分子基态和激发态解析势能函数和光谱性质 [J]. 物理学报, 2009, 58(10): 6873-6878.
- [29] Brazier C R. Emission spectroscopy of the triplet system of the BH radical [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1996, 177(1): 90-105.