

AlH<sup>+</sup> 离子 5 个  $\Lambda$ -S 态和 10 个  $\Omega$  态的光谱性质以及激光冷却的理论研究

邢伟 孙金锋 施德恒 朱遵略

Theoretical study of spectroscopic properties of 5  $\Lambda$ -S and 10  $\Omega$  states and laser cooling for AlH<sup>+</sup> cation

Xing Wei Sun Jin-Feng Shi De-Heng Zhu Zun-Lüe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 193101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180926

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180926>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[icMRCI+Q 理论研究 CF<sup>+</sup> 离子 12 个  \$\Lambda\$ -S 态和 23 个  \$\Omega\$  态的光谱性质](#)

icMRCI+Q study on spectroscopic properties of twelve  $\Lambda$ -S states and twenty-three  $\Omega$  states of the CF<sup>+</sup> cation

物理学报.2016, 65(3): 033102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033102>

[N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 NiFe\(111\) 合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究](#)

First-principles study of stability and electronic structure of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> adsorption on NiFe(111) alloy surface

物理学报.2015, 64(20): 203101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.203101>

[硅烯饱和吸附碱金属原子的第一性原理研究](#)

First-principles study on saturated adsorption of alkali metal atoms on silicene

物理学报.2015, 64(1): 013101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013101>

[3d 过渡金属 Co 掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究](#)

First-principles study of 3d transition metal Co doped core-shell silicon nanowires

物理学报.2014, 63(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.163101>

[InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管结构、稳定性和电子特性的第一性原理研究](#)

Structures, stabilities and electronic properties of InAs double-walled tubelike clusters and nanotubes

物理学报.2012, 61(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243101>

# AlH<sup>+</sup> 离子5个 $\Lambda$ -S态和10个 $\Omega$ 态的光谱性质以及激光冷却的理论研究\*

邢伟<sup>1)2)</sup> 孙金锋<sup>1)3)†</sup> 施德恒<sup>3)</sup> 朱遵略<sup>3)</sup>

1) (河南科技大学材料科学与工程学院, 洛阳 471023)

2) (信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

3) (河南师范大学物理与材料科学学院, 新乡 453007)

(2018年5月9日收到; 2018年7月10日收到修改稿)

利用考虑 Davidson 修正的内收缩多参考组态相互作用 (icMRCI+Q) 方法结合相关一致基组 aug-cc-pV6Z 计算了 AlH<sup>+</sup> 离子前两个离解极限对应的 5 个  $\Lambda$ -S 态和 10 个  $\Omega$  态的势能曲线. 为了提高势能曲线的可靠性和精确性, 计算中考虑了自旋轨道耦合效应、芯电子价电子相关和标量相对论修正以及将势能外推至完全基组极限. 基于得到的势能曲线, 获得了束缚和准束缚的 4 个  $\Lambda$ -S 态和 8 个  $\Omega$  态的光谱常数和振动能级, 与已有的实验结果符合. 计算了  $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  和  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  跃迁的跃迁偶极矩. 利用计算的精确的势能曲线和跃迁偶极矩, 获得了  $2(1/2)$  第一势阱 ( $v' = 0, 1$ )  $\rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$  和  $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$  跃迁的高度对角化分布的 Franck-Condon 因子 ( $f_{00}$  和  $f_{11}$ ) 和大的振动分支比; 预测了  $2(1/2)$  第一势阱 ( $v' = 0, 1$ ) 和  $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$  态短的自发辐射寿命和窄的辐射宽度, 这适合于 AlH<sup>+</sup> 离子的快速激光致冷. 所需的 3 束激光冷却波长都在紫外区域. 这些结果表明了激光冷却 AlH<sup>+</sup> 离子的可行性. 此外, 评估了自旋轨道耦合效应对光谱常数、振动能级和激光冷却 AlH<sup>+</sup> 离子的影响.

**关键词:** 光谱常数, 自旋轨道耦合, Franck-Condon 因子和辐射寿命, 激光冷却

**PACS:** 31.15.ae, 31.15.aj, 33.70.Ca, 37.10.Mn

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180926

## 1 引言

AlH<sup>+</sup> 离子在天体物理方面扮演重要的角色. 在稠密和扩散的星际分子云中, AlH<sup>+</sup> 离子是形成星际分子 AlH 的中间产物, 离子分子化学反应过程如下: 首先 Al<sup>+</sup> 和 H<sub>2</sub> 或 H<sub>3</sub><sup>+</sup> 反应产生 AlH<sup>+</sup>:  $Al^+ + H_2 \rightarrow AlH^+ + H$ ,  $Al^+ + H_3^+ \rightarrow AlH^+ + H_2$ ; 接着 AlH<sup>+</sup> 和其他的 H<sub>2</sub> 反应产生 AlH<sub>2</sub><sup>+</sup>:  $AlH^+ + H_2 \rightarrow AlH_2^+ + H$ ; 离解电子复合 AlH<sub>2</sub><sup>+</sup> 产生 AlH:  $AlH_2^+ + e \rightarrow AlH + H$ <sup>[1]</sup>. 此外, AlH<sup>+</sup> 离子是非常有前途的激光冷却材料<sup>[2,3]</sup>. 这些方面的研究, 是以 AlH<sup>+</sup> 离子电子态的光谱性质

和跃迁性质为基础的.

在过去的几十年里, 实验上对 AlH<sup>+</sup> 离子的光谱性质进行了广泛研究<sup>[3-12]</sup>. 早在 1933—1934 年, Holst<sup>[4,5]</sup> 研究了 360 nm 时  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁, 并认为  $A^2\Pi$  是倒转态. 随后, Almy 和 Watson<sup>[6]</sup> 以及 Rafi 等<sup>[7]</sup> 驳斥了 Holst 的假设, 他们研究了  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁的 (0-0) 和 (1-1) 波带, 证实了  $A^2\Pi$  为正常态. 1984 年, Balfour 和 Lindgren<sup>[8]</sup> 在研究 AlD<sup>+</sup> 离子  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁时顺便整合了 Almy 和 Watson<sup>[6]</sup> 的实验数据. 1986 年, Müller 和 Ottinger<sup>[9]</sup> 研究了  $Al^+ + H_2 \rightarrow AlH^+ (A^2\Pi, B^2\Sigma^+) + H$  的化学发光反应, 观察了  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁很多新的波带, 决定了  $A^2\Pi$  和  $X^2\Sigma^+$  态的部分

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61275132, 274097) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jfsun@haust.edu.cn

光谱常数. 此外, 他们也观察了  $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁, 但未报道  $B^2\Sigma^+$  态的光谱常数. 两年后, Müller 和 Ottinger<sup>[10]</sup> 重新分析先前实验数据<sup>[6,7]</sup>, 报道了  $AlH^+$  离子  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态新的光谱常数. 2011年, Szajna 和 Zachwieja<sup>[11]</sup> 观察了  $27000\text{--}29000\text{ cm}^{-1}$  范围内  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  跃迁(0-0)和(1-1)波带的全部转动结构, 报道了  $X^2\Sigma^+$  的分子常数, 他们的结果比 Balfour 和 Lindgren<sup>[8]</sup> 的稍微精确. 2014年, Seck 等<sup>[12]</sup> 利用共振增强多光子解离方法对  $AlH^+$  离子进行了转动态分析, 此外, 他们又利用多参考单双组态相互作用(MRSDCI)方法和 aug-cc-pCVQZ 基组分别计算了  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$ ,  $C^2\Sigma^+$  和  $D^2\Pi$  态的势能曲线(PECs)和它们之间的跃迁偶极矩(TDMs), 遗憾的是他们未拟合得到这些态的光谱常数和态-态之间跃迁的 Franck-Condon 因子( $f_{v'v''}$ )和自发辐射寿命( $\tau_{v'}$ )等. 同年, Lien 等<sup>[3]</sup> 利用电子激励宽带激光器同时驱动不同转动能级的冷却共振技术囚禁冷却  $AlH^+$  离子到它的基振转量子态, 并获得了驱动  $X^2\Sigma^+(v''=0) \rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$  跃迁的激光波长  $\lambda_{00}$ 、它们之间的能量间隔( $T_0$ ),  $X^2\Sigma^+$  态  $v''=0$  与  $v''=1$  的能级间隔( $\Delta G_{1/2}$ )和  $A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$  的辐射宽度( $\Gamma_r$ ).

理论方面, 1977年, Rosmus 和 Meyer<sup>[13]</sup> 利用赝势自然轨道组态相互作用(PNOCI)和耦合电子对(CEPA)方法计算了  $X^2\Sigma^+$  态平衡核间距( $R_e$ )附近的 PEC, 并获得了它的光谱常数. 1981年, Guest 和 Hirst<sup>[14]</sup> 利用多参考双激发组态相互作用(MRDCI)方法和高斯基计算了  $^2\Pi$  和  $^2\Sigma^+$  态的 PECs, 并获得了这些态的光谱常数. 1982年, Klein 等<sup>[15]</sup> 利用多组态自洽场方法(MC-SCF)方法计算了  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的 PECs 和它们之间的 TDMs, 拟合得到光谱常数以及  $A^2\Pi(v'=0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v''=0)$  和  $B^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v''=0)$  跃迁的爱因斯坦自发辐射系数( $A_{v'v''}$ ), 另外, 他们又利用赝势自然轨道组态相互作用与耦合电子对(PNOCEPA)方法获得了  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态的光谱常数. 2008年, Li 等<sup>[16]</sup> 采用自旋轨道耦合(SOC)作用下多组态准简并微扰理论(SO-MCQDPT)计算了  $AlH^+$  离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi_{1/2}$  和  $A^2\Pi_{3/2}$  态的 PECs, 并得到了它们的光谱常数. 2011年, Nguyen 等<sup>[2]</sup> 利用 EOM-CC3/aug-cc-pCVQZ 和 MRCI/aug-cc-pCVQZ 理论分别计算

了  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的 PECs 和它们之间的 TDMs, 并获得了这3个态的光谱常数和  $A^2\Pi(v'=0)$  的  $\tau_{v'}$ . 2017年, Ferrante 等<sup>[17]</sup> 利用冻结核 FCI/CBS 理论计算了  $AlH^+$  离子  $X^2\Sigma^+$  态的 PEC, 计算中考虑了核相关、相对论和对角化 Born-Oppenheimer 的贡献, 并对  $X^2\Sigma^+$  态的光谱常数做了最好的估算. 总结现有的实验和理论计算, 我们发现: 1) 对于  $\Lambda$ -S 态, 现有的实验和计算集中于研究  $X^2\Sigma^+$  和  $A^2\Pi$  态光谱常数和分子常数; 2) 对于  $\Omega$  态, 实验上, 仅 Balfour 和 Lindgren<sup>[8]</sup> 获得了  $A^2\Pi$  态的 SOC 常数  $A_{v'}(v'=0,1)$ ; 理论上, 仅 Li 等<sup>[16]</sup> 对  $A^2\Pi$  态进行了 SOC 效应研究; 另外, Wu 等<sup>[18]</sup> 对等电子的  $MgH$  自由基前两个离解极限所包含的5个  $\Lambda$ -S 和10个  $\Omega$  态光谱特性的研究表明, SOC 效应对  $MgH$  自由基  $A^2\Pi$  和  $B^2\Sigma^+$  态的 PECs 和光谱常数的影响是明显的; 然而迄今为止, 未有实验和理论计算对  $AlH^+$  前两个离解极限所对应的5个  $\Lambda$ -S 和10个  $\Omega$  态的光谱特性进行系统的研究; 3) 虽然 Nguyen 等<sup>[2]</sup> 和 Lien 等<sup>[3]</sup> 分别获得了忽略 SOC 效应时  $AlH^+$  离子激光冷却方案以及驱动  $X^2\Sigma^+(v''=0) \rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$  跃迁的  $\lambda_{00}$  和  $A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$  的  $\Gamma_r$ , 但为了评价激光冷却分子离子的可行性和冷却效果<sup>[19-23]</sup>, 需要系统地计算相关  $\Omega$  态之间跃迁的  $f_{v'v''}$  和振动分支比( $R_{v'v''}$ ), 激发  $\Omega$  态的  $\tau_{v'}$  和  $\Gamma_r$ , 驱动  $X^2\Sigma^+(v''=0) \rightarrow A^2\Pi_{1/2}(v'=0)$  跃迁的激光波长( $\lambda_{v''v'}$ )和回弹温度( $T_{recoil}$ ).

本文第2部分简要介绍所使用的计算方法; 第3部分报道  $AlH^+$  离子前两个离解极限  $Al^+(^1S_g) + H(^2S_g)$  和  $Al^+(^3P_u) + H(^2S_g)$  所对应的5个  $\Lambda$ -S 和10个  $\Omega$  态的 PECs; 讨论基组的收敛性以及芯电子价电子相关和标量相对论修正对光谱常数的影响; 预测束缚和准束缚  $\Lambda$ -S 和  $\Omega$  态的光谱常数(激发能  $T_e$ , 离解能  $D_e$ ,  $R_e$ , 谐振频率  $\omega_e$ , 非谐振常数  $\omega_e x_e$ , 平衡转动常数  $B_e$  和振转耦合常数  $\alpha_e$ )和振动能级  $G(v)$ ; 评价激光冷却  $AlH^+$  离子的可行性和冷却效果, 计算  $2(1/2)(v') \rightarrow X^2\Sigma^+(v'')$  和  $A^2\Pi_{3/2}(v') \rightarrow X^2\Sigma^+(v'')$  跃迁的  $f_{v'v''}$  和  $R_{v'v''}$ , 驱动  $X^2\Sigma^+(v''=0-2) \rightarrow 2(1/2)(v'=0,1)$  和  $X^2\Sigma^+(v''=0-2) \rightarrow A^2\Pi_{3/2}(v'=0,1)$  跃迁的  $\lambda_{v''v'}$ ( $\lambda_{00}$ ,  $\lambda_{10}$  和  $\lambda_{21}$ )和  $T_{recoil}$ , 以及  $2(1/2)(v'=0,1)$  和  $A^2\Pi_{3/2}(v'=0,1)$  的  $\tau_{v'}$  和  $\Gamma_r$ ; 讨论 SOC 效应对光谱常数、 $G(v)$  和激光冷却  $AlH^+$  的影响; 第4部分给出结论.

## 2 计算方法

Al原子和H原子基态的电离能分别为48278.47和109678.73  $\text{cm}^{-1}$  [24]. 因此,  $\text{AlH}^+$  离子的第一离解极限为  $\text{Al}^+(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$ .  $\text{Al}^+$  和H原子第一激发态的能级分别为37474.91和82259.10  $\text{cm}^{-1}$  [24]. 所以,  $\text{AlH}^+$  离子的第二离解极限为  $\text{Al}^+(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$ . 利用Wigner-Witmer定则, 这两个离解极限产生5个 $\Lambda$ -S态. 我们把这些态连同它们的离解极限列入表1中. 为了便于比较, 这两个离解极限能量差的实验值也列入表1.

$\text{AlH}^+$  离子  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$ ,  $\text{B}^2\Sigma^+$ ,  $\text{a}^4\Pi$  和  $\text{b}^4\Sigma^+$  态电子结构是在MOLPRO 2010.1程序包 [25]  $\text{C}_{2v}$  点群中计算的. 在核间距1.002—10.802 Å范围内, 首先采用Hartree-Fock自洽场(HF SCF)方法得到 $\text{AlH}^+$  离子  $\text{X}^2\Sigma^+$  态的初始猜测分子轨道和波函, 然后使用态平均的完全活性空间自洽场(CASSCF)方法对初始猜测分子轨道和波函进行优化, 最后用考虑Davidson修正的内收缩多参考组态相互作用(icMRCI+Q)方法 [26,27] 计算 $\text{AlH}^+$  离子5个 $\Lambda$ -S态的PECs. 为提高这些态PECs的精度, 利用aug-cc-pV5Z (AV5Z) 和 aug-cc-pV6Z (AV6Z) 基组 [28,29] 将势能外推至完全基组极限(CBS) (记为icMRCI +Q/56); CBS时的总能量采取参考能和相关能分别外推公式 [30] 得到:

$$E_X^{\text{ref}} = E_\infty^{\text{ref}} + A^{\text{ref}} X^{-\alpha}, \quad (1)$$

$$E_X^{\text{corr}} = E_\infty^{\text{corr}} + A^{\text{corr}} X^{-\beta}, \quad (2)$$

其中,  $X$  是 aug-cc-pVXZ(AVXZ) 基组的基数,  $E_X^{\text{ref}}$  和  $E_X^{\text{corr}}$  分别是由AVXZ基组计算的参考能和相关能的能量;  $E_\infty^{\text{ref}}$  和  $E_\infty^{\text{corr}}$  分别是外推至CBS时参考能和相关能的能量; 对于给定的分子,  $A^{\text{ref}}$  和  $A^{\text{corr}}$  是常数; 外推系数 $\alpha$ 和 $\beta$ 分别为3.4和2.4.  $\alpha$ 和 $\beta$ 通过拟合和优化得到, 因此用(1)和(2)式外推时, 会产生一些残余误差.

利用cc-pCVTZ(CVTZ) [31] 和cc-pV5Z-DK [32,33] 基组分别将芯电子价电子相关和标量相对论修正包含到PECs中. 将CBS时的总能量加上经芯电子价电子相关修正和标量相对论修正的结果, 便得到考虑外推和这两种修正后的 $\text{AlH}^+$  离子5个 $\Lambda$ -S态PECs (记为icMRCI +Q/56+CV + DK), 并把这些态PECs绘在图1中. 在我们以前的研究 [34] 中已详细给出了芯电子价电子相关和标量

相对论修正的方法. 计算步长取0.2 Å, 在 $R_e$ 附近, 为获得PECs的细节信息, 步长取0.02 Å. 在CASSCF及其随后的icMRCI+Q计算中, 我们选择6个分子轨道( $4a_1$ ,  $1b_1$  和  $1b_2$ ) 作为活性空间, 对应于  $\text{Al}^+ 3s3p_x3p_y3p_z4s$  和  $\text{H} 1s$  轨道.  $\text{Al}^+ 3s^2$  电子和  $\text{H} 1s^1$  电子作为价电子. 也就是说, 这个活性空间由3个价电子和6个分子轨道组成, 记为CAS(3, 6). 其余的10个内核电子则放入5个闭壳层轨道( $3a_1$ ,  $1b_1$  和  $1b_2$ ) 中, 对应于  $\text{AlH}^+$  离子的  $1-3\sigma$  和  $1\pi$  分子轨道. 另外,  $\text{Al}^+$  离子  $1s2s2p$  闭壳层的10个电子用于芯电子价电子相关效应计算. 图2给出了利用CASSCF/AV6Z计算获得的活性分子轨道能量随核间距变化的曲线. 由图2可知, 在1.002—2.112 Å的范围内,  $6\sigma$  和  $7\sigma$  轨道的能量非常接近, 并且  $\text{X}^2\Sigma^+$ ,  $\text{A}^2\Pi$  和  $\text{B}^2\Sigma^+$  态的势阱分布在这个区域, 所以活性空间中包含  $7\sigma$  轨道是十分必要的. 当采用这11个轨道( $7a_1$ ,  $2b_1$  和  $2b_2$ ) 进行计算时, 在目前的核间距范围内所得的PECs既光滑、又收敛. 所以, 在本文的计算中, 活性空间选为CAS(3,6).

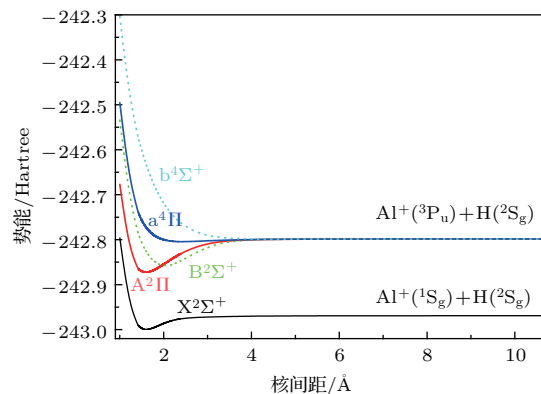


图1  $\text{AlH}^+$  离子5个 $\Lambda$ -S态的PECs

Fig. 1. PECs of 5  $\Lambda$ -S states of the  $\text{AlH}^+$  cation.

表1 icMRCI +Q/56 + CV + DK 理论水平上获得的5个 $\Lambda$ -S态离解极限处的相对能量

Table 1. Relative Energies of the 5  $\Lambda$ -S states in the dissociation limits at the level of icMRCI +Q/56 + CV + DK.

离解通道	$\Lambda$ -S 态	能级/ $\text{cm}^{-1}$	
		本文	实验 [24]
$\text{Al}^+(^1\text{S}_g) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	$\text{X}^2\Sigma^+$	0	0
$\text{Al}^+(^3\text{P}_u) + \text{H}(^2\text{S}_g)$	$2^2\Sigma^+, 1^2\Pi,$ $1^4\Sigma^+, 1^4\Pi$	37426.82	37474.91 <sup>a</sup>

a, 通过平均  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$  和  $^3\text{P}_2$  态的原子能级获得.

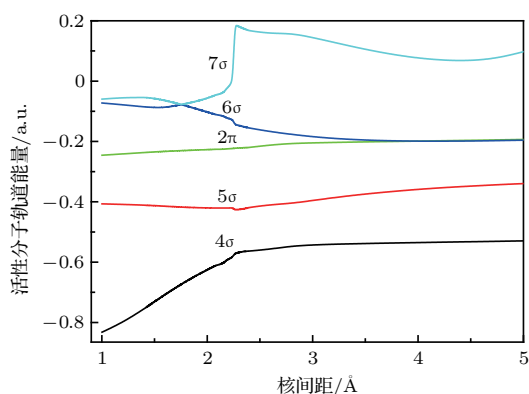

 图2 AlH<sup>+</sup> 离子活性分子轨道随核间距的变化

 Fig. 2. The active molecular orbital energies of AlH<sup>+</sup> along the internuclear separation.

在相同的计算条件下, 采用非收缩全电子 CVTZ 基组, 通过态相互作用方法, 利用完全 Breit-Pauli SOC 算符 ( $\hat{H}_{SO}$ ) 来考虑 SOC 效应的贡献, 从而得到 icMRCI+Q/CVTZ 理论水平上  $\Omega$  态的 PECs. 将 SOC 效应贡献的能量 (记为 SOC) 加到 icMRCI +Q/56 + CV + DK 的势能中, 便得到

 表 2 在 icMRCI+Q 理论水平, 基组收敛性、芯电子价电子相关和标量相对论修正对  $X^2\Sigma^+$  态的光谱常数的影响

 Table 2. Convergence observations of basis set as well as the effect of core-valence correlation and scalar relativistic corrections on the spectroscopic parameters for the  $X^2\Sigma^+$  states at the icMRCI +Q level of theory.

	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$		$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
AVTZ	1.6147	1650.86	0.8394	AV6Z	1.6061	1691.99	0.8973
AVQZ	1.6083	1686.00	0.8831	AV6Z +DK	0.0005	-8.06	-0.0151
AV5Z	1.6066	1690.05	0.8938	AV6Z+CV	-0.0003	-33.35	-0.0616
AV6Z	1.6061	1691.99	0.8973	AV6Z+CV+DK	0.0002	-41.40	-0.0767
56	1.6054	1695.32	0.9031				

随着基组的基数增大 (从 AVTZ 到 AVQZ, 从 AVQZ 到 AV5Z, 再从 AV5Z 到 AV6Z), 在各自  $R_e$  处, 势能分别降低 713.51, 207.40 和 54.43  $\text{cm}^{-1}$ , 当外推 AVXZ 至  $AV\infty Z$  时, 势能降低 86.25  $\text{cm}^{-1}$ . 显然,  $X^2\Sigma^+$  态  $R_e$  处的势能相对于基组具有很好的收敛性. 类似于  $R_e$  处的势能,  $X^2\Sigma^+$  态  $R_e$  和  $\omega_e$  值相对于基组也是收敛的. 如表 2 所列, 随着基组的基数增大,  $R_e$  值分别减小 0.0064, 0.0017 和 0.0005  $\text{\AA}$ ,  $\omega_e$  值分别增大 35.14, 4.05 和 1.94  $\text{cm}^{-1}$ . 当把基组从 AVXZ 外推到  $AV\infty Z$  时,  $R_e$  值减小不超过 0.0007  $\text{\AA}$ ,  $\omega_e$  值增加不超过 4  $\text{cm}^{-1}$ . 因此,  $R_e$  和  $\omega_e$  值相对于基组具有较快的收敛性.

类似于  $X^2\Sigma^+$  态,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  和  $a^4\Pi$  的光谱常

icMRCI +Q/56 + CV + DK + SOC 理论水平上 10 个  $\Omega$  态的 PECs.

利用上述方法, 我们决定了 icMRCI+Q/56 + CV + DK 理论水平上  $Al^+(^1S_g)+H(^2S_g)$  和  $Al^+(^3P_u) + H(^2S_g)$  的能量差值, 由表 1 可知, 本文所计算的这两个离解极限的能量差值为 37426.82  $\text{cm}^{-1}$ , 这与 Al 原子多重态  $^3P_u$  能级实验数据的平均值 37474.91  $\text{cm}^{-1}$  符合得很好.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 基组的收敛性以及芯电子价电子相关和标量相对论修正对光谱常数的影响

任何高精度的计算, 基组必须具有收敛性. 否则, 由于可靠性差和精度低, 计算结果所确定的光谱结果则不太重要. 由于篇幅的限制, 我们仅以 icMRCI+Q 理论获得的  $X^2\Sigma^+$  态  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  (如表 2 所列) 为例, 简要讨论基组的收敛性.

数相对于基组具有很好的收敛性. 由于篇幅的限制, 本文对此不做详细讨论. 总之, 本文的计算相对于基组具有很好的收敛性.

下面以基于 icMRCI+Q/AV6Z 计算获得的  $X^2\Sigma^+$  态光谱常数 (如表 2 所列) 为例, 讨论芯电子价电子相关和标量相对论修正对结果的影响. 由表 2 可知, 仅考虑 DK 修正时,  $R_e$  增大了 0.0005  $\text{\AA}$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  分别减少了 8.06  $\text{cm}^{-1}$  和 0.0151 eV; 仅考虑 CV 修正时,  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  分别减少了 0.0003  $\text{\AA}$ , 33.35  $\text{cm}^{-1}$  和 0.0616 eV; 可见, 两个修正对  $\omega_e$  和  $D_e$  值的影响是明显的. 同时考虑这两种修正时,  $R_e$  增大了 0.0002  $\text{\AA}$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  分别减少了 41.40  $\text{cm}^{-1}$  和 0.0767 eV. 由此可得, 当进行高精度计算时, 必

须考虑这两个修正.

根据以上讨论, 我们将利用 icMRCI+Q/56 + CV + DK 方法计算的 PECs 进行以下的光谱计算.

### 3.2 5 个 $\Lambda$ -S 态的 PECs 和光谱常数

由图 1 可知, 5 个  $\Lambda$ -S 态 PECs 的特征为:

1)  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  和  $a^4\Pi$  为束缚态且具有 1 个

的势阱; 2)  $b^4\Sigma^+$  态为排斥态.

基于 icMRCI+Q/56 + CV + DK 计算的 PECs, 利用 LEVEL 8.0 程序 [35], 本文获得  $AlH^+$  离子  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  和  $a^4\Pi$  态的光谱常数 ( $T_e$ ,  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$  和  $\alpha_e$ ) 和  $G(v)$ . 为了便于讨论, 把本文计算的这 4 个  $\Lambda$ -S 的光谱常数连同实验值 [10] 和理论结果 [2,13-17] 以及  $R_e$  处的主要电子组态列入表 3.

表 3 icMRCI+Q/56 + CV + DK 理论水平上  $AlH^+$  离子 4 个  $\Lambda$ -S 态的光谱常数

Table 3. Spectroscopic parameters of the 4  $\Lambda$ -S states of  $AlH^+$  cation at level of icMRCI+Q/56 + CV + DK.

$\Lambda$ -S 态		$T_e/cm^{-1}$	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/cm^{-1}$	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	$B_e/cm^{-1}$	$\alpha_e/cm^{-1}$	$D_e/eV$	$R_e$ 附近主要的电子组态 <sup>a</sup>
$X^2\Sigma^+$	本文	0	1.6056	1658.25	60.12	6.71288	0.2848	0.8264	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0$ (0.9225)
	实验 [10]	0	1.605	1654	74	6.736	0.382		
	理论 [2]	0	1.60543	1677.0	69.1	6.732	0.31	0.8318	
	理论 [13] <sup>b</sup>	0	1.600	1694.6	75.5	6.77	0.380	0.7727	
	理论 [14]	0	1.6098	1684.4	80.78	6.698	0.318	0.768	
	理论 [15] <sup>c</sup>	0	1.608	1680	71	6.71	0.317	0.8419	
	理论 [16]	0	1.600	1600.47	81.7335	6.7779	0.3945	1.0139	
	理论 [17] <sup>d</sup>	0	1.605	1675.12	59.39	6.7346	0.3046		
$A^2\Pi$	本文	27916.95	1.5965	1733.18	42.51	6.80740	0.2495	2.0118	$4\sigma^2 5\sigma^0 2\pi^1 6\sigma^0 7\sigma^0$ (0.8426)
	实验 [10]	27719.84 <sup>e</sup>	1.595	1747	43	6.817	0.243		$4\sigma^1 5\sigma^1 2\pi^1 6\sigma^0 7\sigma^0$ (0.0861)
	理论 [2]	—	1.59126	1759.3	42.8	6.853	0.23	2.0077	
	理论 [14]	—	1.6047	1727.0	54.37	6.741	0.248	1.856	
	理论 [15] <sup>c</sup>	28511.69 <sup>f</sup>	1.609	1683	42	6.70	0.251	1.8830	
$B^2\Sigma^+$	本文	31211.93	2.0465	1310.86	12.22	4.10783	0.0388	1.5962	$4\sigma^1 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0$ (0.6117)
	理论 [2]	—	2.03038	1375.9	23	4.209	0.039	1.5146	$4\sigma^2 5\sigma^0 2\pi^0 6\sigma^1 7\sigma^0$ (0.1698)
	理论 [14]	—	2.0582	1321.5	19.48	4.097	0.046	1.480	$4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0$ (0.1051)
	理论 [15] <sup>c</sup>	30657.12 <sup>f</sup>	2.063	1326	21	4.08	0.043	1.4816	
$a^4\Pi$	本文	42799.31	2.4206	461.348	55.79	2.96897	0.3409	0.1670	$4\sigma^1 5\sigma^1 2\pi^1 6\sigma^0 7\sigma^0$ (0.9684)

a, 括号里的值是组态函数系数的平方; b, CEPA 结果; c, MCSCF 结果; d, 最好的估算结果; e, 文献 [8] 中的  $T_0$  值; f,  $T_0$  值.

$AlH^+$  离子  $X^2\Sigma^+$  态  $R_e$  附近主要价电子组态为  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0$  (0.9225), 其他电子组态所占的权重很小. 它的阱深为  $6663.47 \text{ cm}^{-1}$ , 有 10 个振动态,  $G(v)$  分别为 813.20, 2327.85, 3657.60, 4750.83, 5554.36, 6029.59, 6299.84, 6478.32, 6589.59 和  $6644.71 \text{ cm}^{-1}$ . 本文的  $\Delta G_{1/2}$  为  $1514.65 \text{ cm}^{-1}$ , 与 Lien 等 [3] 的结果  $1500 \text{ cm}^{-1}$  符合得很好. 另外, 本文计算的  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $B_e$  与实验值 [10] 也十分符合, 它们与实验值 [10] 的偏离分别为  $0.0006 \text{ \AA}$  (0.037%),  $4.25 \text{ cm}^{-1}$  (0.257%) 和  $0.02312 \text{ eV}$  (0.343%); 由表 3 可知, 仅 Nguyen 等 [2] 和 Ferrante 等 [17] 报道的  $R_e$  和  $B_e$  比本文稍微接

近实验值 [10]. 虽然本文的  $\omega_e x_e$  和  $\alpha_e$  分别比实验值 [10] 小 13.88 和  $0.0972 \text{ cm}^{-1}$ , 但与 Ferrante 等 [17] 最好的估算结果接近. 迄今为止, 没有实验报道精确的  $D_e$  值, 本文的计算值  $0.8264 \text{ eV}$  与 Nguyen 等 [2] 的  $0.8318 \text{ eV}$  符合.

$A^2\Pi$  态也是典型的束缚态, 其阱深为  $16223.56 \text{ cm}^{-1}$ , 有 18 个  $G(v)$  ( $856.07, 2507.01, 4080.66, 5532.17, 6930.38, 8247.86, 9479.90, 10630.15, 11690.76, 12655.53, 13517.50, 14271.57, 14909.49, 15421.17, 15796.32, 16031.16, 16150.17$  和  $16203.72 \text{ cm}^{-1}$ ). 由表 3 可知,  $A^2\Pi$  态  $R_e$  附近主要价电子组态分别来自于  $X^2\Sigma^+$  态  $5\sigma \rightarrow 2\pi$  和

$4\sigma \rightarrow 2\pi$ 的单电子激发, 因此这个态具有多参考特征. Balfour 和 Lindgren<sup>[8]</sup>以及 Klein 等<sup>[15]</sup>报道了  $A^2\Pi(v' = 0)$  与  $X^2\Sigma^+(v'' = 0)$  的  $T_0$ , 利用本文所得这两个态的  $T_e$ ,  $\omega_e$  和  $\omega_e x_e$  值以及公式  $T_e = T_0 + 1/2(\omega_e'' - \omega_e') + 1/4(\omega_e x_e' - \omega_e x_e'')$ , 我们得到  $T_0$  值为  $27958.82 \text{ cm}^{-1}$ , 这比实验值<sup>[8]</sup>大  $238.98 \text{ cm}^{-1}$ , 百分比误差为  $0.0862\%$ . 本文  $A^2\Pi$  态的  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $B_e$  与实验值<sup>[10]</sup>也符合得很好, 它们分别偏离实验值<sup>[10]</sup> $0.0015 \text{ \AA}$  ( $0.094\%$ ),  $13.82 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.791\%$ ) 和  $0.00141 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.141\%$ ). 由表 3 可知, 仅 Nguyen 等<sup>[2]</sup>报道的  $\omega_e$  和  $\omega_e x_e$ , Guest 和 Hirst<sup>[14]</sup>报道的  $\alpha_e$  比本文稍微接近实验值<sup>[10]</sup>.

$B^2\Sigma^+$  态也具有多参考特征, 它的  $R_e$  附近主要价电子组态分别来自于  $X^2\Sigma^+$  态  $4\sigma \rightarrow 5\sigma$  和  $5\sigma \rightarrow 6\sigma$  的单电子激发. 它的阱深为  $12874.60 \text{ cm}^{-1}$ , 包含 15 个  $G(v)$  ( $629.73, 1924.61, 3189.29, 4394.73, 5552.48, 6653.45, 7690.06, 8660.89, 9558.97, 10376.16, 11103.87, 11730.82, 12240.69, 12613.63$  和  $12832.81 \text{ cm}^{-1}$ ). 仅有 3 组理论<sup>[2,14,15]</sup>报道了这个态的光谱常数. 与计算值<sup>[2,14,15]</sup>相比, 本文的  $T_e$  和  $D_e$  稍大,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$  和  $\alpha_e$  稍小, 计算<sup>[2,14,15]</sup>  $< R_e <$  计算<sup>[14,15]</sup>, 计算<sup>[14,15]</sup>  $< B_e <$  计算<sup>[2]</sup>. 需要注意的是理论结果<sup>[2,14,15]</sup>是用单一基组计算, 然而本文结果是在 icMRCI+ $Q/56 + CV + DK$  理论上得到的. 因此, 本文  $B^2\Sigma^+$  态的结果也应是精确和可靠的.

$X^2\Sigma^+$  态电子组态中一个电子从  $4\sigma \rightarrow 2\pi$  的激发产生  $a^4\Pi$  态,  $a^4\Pi$  态阱深为  $1341.65 \text{ cm}^{-1}$ , 包含 7 个振动态,  $G(v)$  分别为  $217.22, 579.69, 865.76, 1074.91, 1211.34, 1290.65$  和  $1329.65 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3 10 个 $\Omega$ 态的 PECs 和光谱常数

考虑 SOC 效应后,  $AlH^+$  离子 5 个  $\Lambda$ -S 态将产生 10 个  $\Omega$  态, 包含 1 个  $\Omega = -1/2$  态、5 个  $\Omega = 1/2$  态、3 个  $\Omega = 3/2$  态和 1 个  $\Omega = 5/2$  态;  $Al^+$  第一激发态  $^3P_u$  分裂为  $^3P_0, ^3P_1$  和  $^3P_2$  成分, 因此离解极限  $Al^+(^1S_g) + H(^2S_g)$  和  $Al^+(^3P_u) + H(^2S_g)$  分别分裂成 1 条和 3 条渐近线. 我们把这 4 个离解极限和它们所产生的 10 个  $\Omega$  态离解极限处的相对能量列入表 4. 由表 4 可知, 本文利用 icMRCI+ $Q/56 + CV + DK + SOC$  得到的  $AlH^+$  离子  $^3P_0-^1S_0, ^3P_1-^1S_0$  和  $^3P_2-^1S_0$  的能级间隔分别比实验值<sup>[24]</sup>小  $43.48, 46.59$  和  $54.19 \text{ cm}^{-1}$ , 百分

比误差分别为  $0.116\%, 0.124\%$  和  $0.144\%$ . 10 个  $\Omega$  态的 PECs 连同它们的离解极限绘于图 3 中.

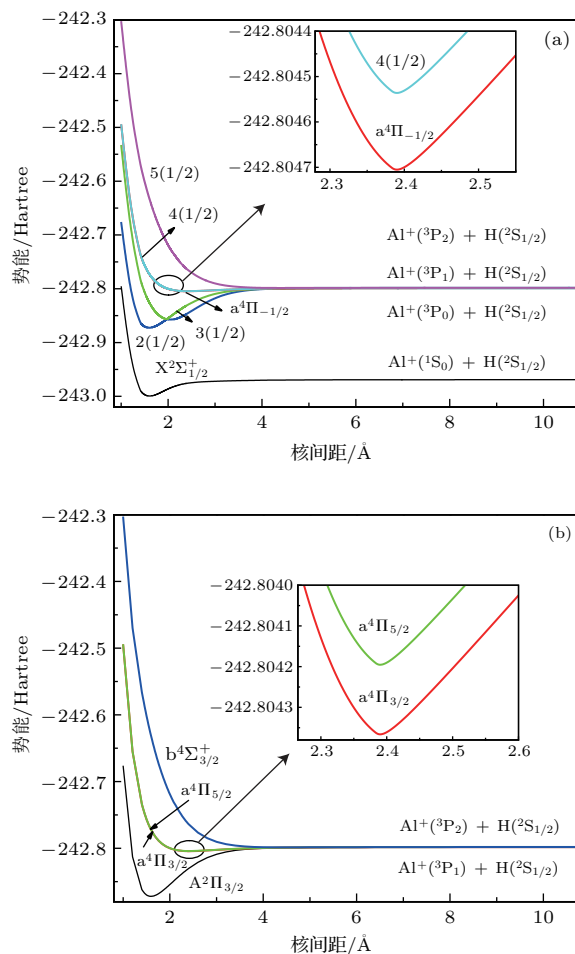


图 3  $AlH^+$  离子 10 个  $\Omega$  态的 PECs (a)  $\Omega = -1/2$  和  $\Omega = 1/2$  以及 (b)  $\Omega = 3/2$  和  $\Omega = 5/2$

Fig. 3. PECs of 10  $\Omega$  states of the  $AlH^+$  cation for the (a)  $\Omega = -1/2$  and  $\Omega = 1/2$  along with (b)  $\Omega = 3/2$  and  $\Omega = 5/2$ .

表 4  $AlH^+$  离子前两个离解极限所产生的 10 个  $\Omega$  态的离解关系

Table 4. Dissociation relationships of the 10  $\Omega$  states generated from the first two dissociation asymptotes of the  $AlH^+$  cation.

原子态 ( $Al^+ + H$ )	$\Omega$ 态	能级/ $\text{cm}^{-1}$	
		本文 <sup>a</sup>	实验 <sup>[24]</sup>
$Al^+(^1S_0) + H(^2S_{1/2})$	1/2	0	0
$Al^+(^3P_0) + H(^2S_{1/2})$	1/2	37349.55	37393.03
$Al^+(^3P_1) + H(^2S_{1/2})$	-1/2, 1/2, 3/2	37407.32	37453.91
$Al^+(^3P_2) + H(^2S_{1/2})$	1/2, 1/2, 3/2, 3/2, 5/2	37523.60	37577.79

a, 利用 icMRCI+ $Q/56 + CV + DK + SOC$  计算所得的结果.

基于 icMRCI+Q/56 + CV + DK + SOC 计算的 PECs, 利用 LEVEL 8.0 程序 [35] 获得 8 个  $\Omega$  态 (它们产生于  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$  和  $a^4\Pi$  态) 的光谱常数和  $G(v)$ , 如表 5 所列. 为了便于讨论, 我们把仅有的理论结果 [16] 以及各自  $R_e$  处主要的  $\Lambda$ -S 态

权重也列入表 5.

考虑 SOC 效应后,  $X^2\Sigma^+$  态未分裂. 在整个核间距区域,  $X^2\Sigma^+_{1/2}$  完全来自于  $X^2\Sigma^+$  态, 因此,  $X^2\Sigma^+_{1/2}$  的光谱常数 ( $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$  和  $\alpha_e$ ) 和  $G(v)$  几乎等同于  $X^2\Sigma^+$  态相应的值.

表 5 利用 icMRCI+Q/56 + CV + DK + SOC 理论计算获得的 8 个  $\Omega$  态的光谱常数

Table 5. Spectroscopic parameters obtained by the icMRCI+Q/56 + CV + DK + SOC calculations for the 8  $\Omega$  states generated from the  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^+$ , and  $a^4\Pi$  states.

$\Omega$ 态	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{\AA}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	在 $R_e$ 附近主要的 $\Lambda$ -S 态/%
$X^2\Sigma^+_{1/2}$	0	1.6056	1658.22	60.09	6.71291	0.2848	0.8264	$X^2\Sigma^+$ (100.00)
2(1/2) <sup>第一势阱</sup>	27866.04	1.5964	1666.39 <sup>a</sup>	—	—	—	2.0014	$A^2\Pi$ (100.00)
实验 [3]	28000 <sup>b</sup>							
理论 [16]	27076.14	1.600	1702.50	46.9956	6.7779	0.2668	1.9640	
2(1/2) <sup>第二势阱</sup>	31210.61	2.0462	—	—	—	—	1.5868	$B^2\Sigma^+$ (99.88), $A^2\Pi$ (0.12)
$A^2\Pi_{3/2}$	27968.31	1.5966	1732.89	42.56	6.80674	0.24970	1.9944	$A^2\Pi$ (100.00)
理论 [16]	27280.46	1.600	1743.46	45.0761	6.7779	0.2489	1.9292	
3(1/2)	31407.70	1.9644	2656.90	417.2	4.55942	0.00897	1.5677	$B^2\Sigma^+$ (91.80), $A^2\Pi$ (8.20)
$a^4\Pi_{-1/2}$	42743.34	2.4205	461.598	55.12	2.96873	0.3410	0.1669	$a^4\Pi$ (99.98)
4(1/2)( $a^4\Pi_{1/2}$ )	42780.43	2.4204	461.374	56.02	2.97003	0.3444	0.1723	$a^4\Pi$ (99.98)
$a^4\Pi_{3/2}$	42817.75	2.4205	461.149	55.76	2.96978	0.3435	0.1690	$a^4\Pi$ (100.00)
$a^4\Pi_{5/2}$	42855.28	2.4207	460.975	55.42	2.96864	0.3399	0.1670	$a^4\Pi$ (100.00)

a,  $\Delta G_{1/2}$  值,  $\Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e$  或者  $\Delta G_{1/2} = G(1) - G(0)$ ; b,  $T_0$ .

由图 1 可知,  $A^2\Pi$  与  $B^2\Sigma^+$  态相交于  $R = 1.9696 \text{ \AA}$ . SOC 效应使  $A^2\Pi$  与  $B^2\Sigma^+$  态 PECs 的交叉变成 2(1/2) 与 3(1/2) PECs 的避免交叉 (如图 3(a) 所示). 这个避免交叉诱导: 1) 2(1/2) 态有 1 个势垒和 2 个势阱 (这 2 个势阱分别用上标第一势阱和第二势阱表示); 2) 3(1/2) 态在避免交叉点附近出现 1 个势阱. 对于 2(1/2) 态, 势垒出现在  $R = 1.9820 \text{ \AA}$ , 并且势垒顶部的势能低于离解极限处的势能; 2(1/2)<sup>第一势阱</sup> 态主要来自  $A^2\Pi$  态, 它的阱深为  $3445.31 \text{ cm}^{-1}$ , 包含 2 个  $G(v)$ ,  $855.88$  和  $2498.60 \text{ cm}^{-1}$ ; 2(1/2)<sup>第二势阱</sup> 态主要来自  $B^2\Sigma^+$  态, 它的阱深为  $100.74 \text{ cm}^{-1}$ , 不包含任何振动态. 对于 3(1/2) 态, 其主要的  $\Lambda$ -S 成分从  $R = 1.9220 \text{ \AA}$  处的  $B^2\Sigma^+$  (99.92%) 变化到  $R = 2.0220 \text{ \AA}$  处的  $A^2\Pi$  (99.78%), 它的阱深为  $12645.25 \text{ cm}^{-1}$ , 包含 14 个  $G(v)$  ( $1229.76, 3198.14, 4736.15, 6136.28, 7370.45, 8474.05, 9457.94, 10313.90, 11040.63, 11635.78, 12093.25, 12408.54,$

$12577.21$  和  $12641.00 \text{ cm}^{-1}$ ).

$A^2\Pi$  态分裂出的  $A^2\Pi_{3/2}$   $\Omega$  成分, 由于与其他的  $\Omega$  态之间不存在避免交叉现象, 因此,  $A^2\Pi_{3/2}$  态的 PEC 与  $A^2\Pi$   $\Lambda$ -S 态的 PEC 的形状相同. 它的阱深为  $16086.61 \text{ cm}^{-1}$ , 包含 17 个振动态,  $G(v)$  分别为  $855.91, 2506.49, 4079.75, 5530.93, 6928.77, 8245.77, 9477.20, 10626.74, 11686.49, 12650.32, 13511.25, 14264.10, 14900.50, 15409.92, 15780.46, 15996.35$  和  $16072.34 \text{ cm}^{-1}$ . 由表 3 和表 5 知,  $A^2\Pi_{3/2}$  态的  $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e x_e$  和  $\alpha_e$  分别比  $A^2\Pi$  态相应的值增大了  $51.36 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.0001 \text{ \AA}$ ,  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.0002 \text{ cm}^{-1}$ ; 然而  $\omega_e$ ,  $B_e$  和  $D_e$  分别降低了  $0.29 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.00066 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.0174 \text{ eV}$ .

Balfour 和 Lindgren [8] 获得的  $A^2\Pi$  态的  $A_0$  和  $A_1$  值分别为  $108.21$  和  $107.5 \text{ cm}^{-1}$ , 结合公式  $A_v = A_e - \alpha_{A_e} (v + 1/2)$ , 获得平衡 SOC 常数  $A_e$  的实验值为  $108.57 \text{ cm}^{-1}$ . 本文计算的  $A_e$  仅比实验 [8] 小  $6.30 \text{ cm}^{-1}$ , 优于 Li 等 [16] 的结果  $204.32 \text{ cm}^{-1}$ . Li

等<sup>[16]</sup>还计算了 $A^2\Pi_{1/2}$ 和 $A^2\Pi_{3/2}$ 态的PECs和其他光谱常数 $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ 和 $D_e$ , 由于未考虑 $A^2\Pi_{1/2}$ 与 $B^2\Sigma_{1/2}^+$ 态PECs的避免交叉, 计算的 $2(1/2)$ 态PEC的形状与本文的不同. 由表5可知, 对于 $2(1/2)$ 第一势阱态, 本文的 $T_0$ 为 $27908.73\text{ cm}^{-1}$ , 偏离实验值<sup>[3]</sup>  $91.27\text{ cm}^{-1}$ (0.326%); 本文的 $R_e$ 稍小于Li等<sup>[16]</sup>的结果,  $\Delta G_{1/2}$ 和 $D_e$ 稍大于Li等<sup>[16]</sup>的结果; 对于 $A^2\Pi_{3/2}$ 态, 本文的 $R_e$ ,  $\omega_e$ 和 $\omega_e x_e$ 稍小于Li等<sup>[16]</sup>的结果,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ 和 $D_e$ 稍大于Li等<sup>[16]</sup>的结果.

SOC效应使 $a^4\Pi$ 分裂为4个 $\Omega$ 态, 按能量增加的顺序为 $a^4\Pi_{-1/2}$ ,  $4(1/2)(a^4\Pi_{1/2})$ ,  $a^4\Pi_{3/2}$ 和 $a^4\Pi_{5/2}$ ; 由表5可知, 从 $a^4\Pi_{-1/2}$ 到 $a^4\Pi_{5/2}$ 态两个相邻 $\Omega$ 态之间的 $A_e$ 分别为37.09, 37.32和 $37.53\text{ cm}^{-1}$ . 由表3和表5可知, SOC效应对每一个 $\Omega$ 态 $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ 和 $D_e$ 的影响并不大, 例如, 4个 $\Omega$ 态的 $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$ 和 $D_e$ 与 $a^4\Pi$ 态相应值的最大偏离分别为 $0.0002\text{ \AA}$ ,  $0.373\text{ cm}^{-1}$ ,  $0.67\text{ cm}^{-1}$ ,  $0.00106\text{ cm}^{-1}$ ,  $0.0035\text{ cm}^{-1}$ 和 $0.0053\text{ eV}$ . 同时, SOC效应对 $a^4\Pi_{-1/2}$ ,  $a^4\Pi_{3/2}$ 和 $a^4\Pi_{5/2}$ 态的 $G(v)$ 的影响也不大, 但对 $4(1/2)(a^4\Pi_{1/2})$ 态的 $G(v)$ 产生了影响, 即,  $4(1/2)(a^4\Pi_{1/2})$ 态有6个振动态,  $G(v)$ 分别为217.18, 579.51, 865.78, 1078.49, 1241.71和 $1361.65\text{ cm}^{-1}$ .

考虑SOC效应后,  $b^4\Sigma^+$ 分裂为 $5(1/2)(b^4\Sigma_{1/2}^+)$ 和 $b^4\Sigma_{3/2}^+$ 态, 这两个 $\Omega$ 态仍是排斥态.

### 3.4 $2(1/2) \leftrightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ , $A^2\Pi_{3/2} \leftrightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ 跃迁和激光冷却循环

由3.3节的讨论可知,  $X^2\Sigma_{1/2}^+$ 和 $A^2\Pi_{3/2}$   $\Omega$ 态的PECs与相应 $\Lambda$ -S态PECs的形状相同,  $2(1/2)\Omega$ 态PEC的形状发生了明显的变化. 因此,  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ 的TDM曲线(TDMC)与 $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ 的TDMC的形状相同; 然而, 在 $R > 1.9696\text{ \AA}$ 的核间距区域内,  $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ 的TDMC的形状发生了明显的变化, 如图4所示. 在 $R = 1.602\text{ \AA}$ ,  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ ,  $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ 和 $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ 的TDMs分别为0.62835, 0.62858和0.62811 a.u., 可见它们是强的跃迁. 另外, 由图4可知, 当核间距 $R > 4.0\text{ \AA}$ , 这三对跃迁的TDMs趋近于零渐近线.

SOC效应对 $A^2\Pi$ 态的 $A_e$ 、 $2(1/2)$ 态的PECs和光谱常数以及 $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  TDMC的影响是明显的. 因此, 我们仅考虑基于SOC效应的 $AlH^+$ 离子的激光冷却循环.

由于 $2(1/2)$ 第二势阱不包含任何振动态,  $A^2\Pi_{3/2}(v' \geq 2)$ 的振动态与 $3(1/2)(v' \geq 0)$ 振动态之间存在强的相互作用, 因此, 为了评价激光冷却 $AlH^+$ 离子的可行性, 本文利用LEVEL 8.0程序<sup>[35]</sup>仅获得了 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )和 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$ 到 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 态跃迁的 $f_{v'v''}$ ,  $A_{v'v''}$ 和 $R_{v'v''}(R_{v'v''} = A_{v'v''} / \sum_{v''} A_{v'v''})$ , 激发 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )和 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$ 的 $\tau_{v'}$ ( $\tau_{v'} = 1 / \sum_{v''} A_{v'v''}$ )和 $\Gamma_r[\Gamma_r = (2\pi c\tau_{v'})^{-1}]$ . 表6列出了 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )和 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$ 到 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 跃迁的 $f_{v'v''}$ 和 $R_{v'v''}$ 以及驱动 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0-2)$ 到 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )和 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$ 跃迁的激光波长( $\lambda_{v''v'}$ ).

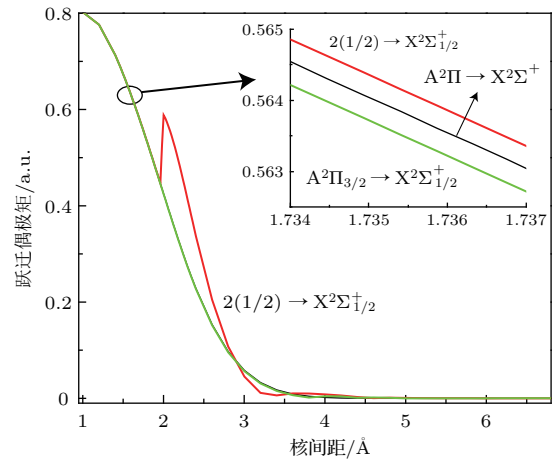


图4  $AlH^+$ 离子 $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ ,  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ 和 $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ 的TDMCs

Fig. 4. TDMCs of the  $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ ,  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  and  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  transitions of  $AlH^+$  cation.

由表6可知, 对于 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' \leftrightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 跃迁,  $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )  $\rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 有高度对角化的 $f_{v'v''}$  ( $f_{00} = 0.9939$ 和 $f_{11} = 0.9707$ ), 相应的 $R_{00} = 0.9803$ 和 $R_{11} = 0.9467$ ; 当 $v'' \geq 3$ 时, 分支比记为 $R_{03+}$ , 并且 $R_{03+} < 1.28 \times 10^{-5}$ ; 驱动 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0) \rightarrow 2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0$ )跃迁的主循环激光的波长 $\lambda_{00}$ 为 $358.74\text{ nm}$ , 与Lien等<sup>[3]</sup>的实验值 $360\text{ nm}$ 符合得很好; 振动分支比 $R_{01}$ 为0.0192, 因此, 我们需要1束再抽运激光( $\lambda_{10} = 379.27\text{ nm}$ )来驱动 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 1) \rightarrow$

2(1/2)<sup>第一势阱</sup>( $v' = 0$ )的跃迁; 同时, 我们注意到振动分支比  $R_{12}$  有大的比率, 因此, 为了使该离子保持在准闭合激光冷却循环系统中, 需要第2束再抽运激光 ( $\lambda_{21} = 374.86$  nm); 对于第2束再抽运激光, 在  $\text{AlH}^+$  离子的  $G(v)$  增加之前, 有  $N_{\text{scat}} = 1/R_{03+} > 7.81 \times 10^4$  光子被散射; 另外, 这3束激光冷却波长 ( $\lambda_{00} = 358.74$  nm,  $\lambda_{10} = 379.27$  nm 和  $\lambda_{21} = 374.86$  nm) 都在紫外区域, 连续波长的激光辐射可以通过钛宝石激光器的倍频输出产生. 类似地,  $\text{A}^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1) \rightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$  跃迁也有高度对角化的  $f_{v',v''}$  ( $f_{00} = 0.9938$  和  $f_{11} = 0.9609$ ), 相应的  $R_{00} = 0.9798$  和  $R_{11} = 0.9266$ ; 当  $v'' \geq 3$  时,  $R_{03+} < 6.90 \times 10^{-6}$ ; 另外,  $R_{01}$  和  $R_{12}$  也有大的

比率; 因此, 驱动  $\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'') \rightarrow \text{A}^2\Pi_{3/2}(v')$  跃迁同样需要3束激光, 激光波长分别  $\lambda_{00} = 357.43$  nm,  $\lambda_{10} = 377.80$  nm 和  $\lambda_{21} = 373.26$  nm.

除高度对角化分布的  $f_{v',v''}$  和  $R_{v',v''}$  之外, 光循环速率显著 ( $10^5\text{--}10^8$  s<sup>-1</sup>) 是另一个直接冷却分子离子的条件. 通常, 激发态足够短的  $\tau_{v'}$  ( $10^{-9}\text{--}10^{-6}$  s) 能快速的实现激光冷却. 然而, 较长的  $\tau_{v'}$  意味着较窄的  $\Gamma_r$ , 这导致较小的回弹能量, 从而使分子离子达到较低的温度. 因此, 为了达到满意的冷却效果, 必须仔细地平衡  $\tau_{v'}$  和  $\Gamma_r$ . 表7列出了 2(1/2)<sup>第一势阱</sup>( $v' = 0, 1$ )  $\rightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$  和  $\text{A}^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1) \rightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$  跃迁的  $\tau_{v'}$  和  $\Gamma_r$ .

表6 2(1/2)<sup>第一势阱</sup>( $v'$ )  $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ ,  $\text{A}^2\Pi_{3/2}(v')$   $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$  和  $\text{A}^2\Pi(v')$   $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma^+(v'')$  跃迁的 Franck-Condon 因子 ( $f_{v',v''}$ ), 波长 ( $\lambda_{v'',v'}$ ) 和振动分支比 ( $R_{v',v''}$ )

Table 6. The calculated Franck-Condon factors ( $f_{v',v''}$ ), wavelength ( $\lambda_{v'',v'}$ ), and vibrational branching ratios ( $R_{v',v''}$ ) of the 2(1/2)<sup>1st well</sup>( $v'$ )  $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ ,  $\text{A}^2\Pi_{3/2}(v')$   $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ , and  $\text{A}^2\Pi(v')$   $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma^+(v'')$  transitions.

跃迁	$f_{00}$	$f_{01}$	$f_{02}$	$f_{03}$	$\lambda_{00}/\text{nm}$	$\lambda_{10}/\text{nm}$	$\lambda_{21}/\text{nm}$	$R_{00}$	$R_{01}$	$R_{02}$
	$f_{10}$	$f_{11}$	$f_{12}$	$f_{13}$				$R_{10}$	$R_{11}$	$R_{12}$
2(1/2) <sup>第一势阱</sup> $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$	0.9939	0.0061	$6.04 \times 10^{-6}$	$3.75 \times 10^{-6}$	358.74	379.27	374.86	0.9803	0.0192	0.0005
	0.0060	0.9707	0.0213	0.0018	360 <sup>a</sup>			$4.51 \times 10^{-6}$	0.9467	0.0386
$\text{A}^2\Pi_{3/2} \leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$	0.9938	0.0062	$5.92 \times 10^{-8}$	$2.69 \times 10^{-8}$	357.43	377.80	373.26	0.9798	0.0199	0.0002
	0.0060	0.9609	0.0328	0.0003				$2.50 \times 10^{-5}$	0.9266	0.0701
$\text{A}^2\Pi \leftrightarrow \text{X}^2\Sigma^+$	0.9937	0.0063	$2.03 \times 10^{-8}$	$3.32 \times 10^{-8}$	357.91	378.41	373.87	0.9797	0.0200	0.0003
	0.0061	0.9606	0.0330	0.0003				$1.89 \times 10^{-5}$	0.9264	0.0703

a, 文献 [3] 中的实验值.

表7 2(1/2)<sup>第一势阱</sup>( $v' = 0, 1$ )  $\leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$ ,  $\text{A}^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1) \leftrightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$  和  $\text{A}^2\Pi(v' = 0, 1) \leftrightarrow \text{X}^2\Sigma^+$  跃迁的  $\tau_{v'}$ ,  $\Gamma_r$  和  $T_{\text{recoil}}$

$v'$	2(1/2) $\rightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$			$\text{A}^2\Pi_{3/2} \rightarrow \text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$			$\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$		
	$\tau_{v'}/\text{ns}$	$\Gamma_r/\text{cm}^{-1}$	$T_{\text{recoil}}/\mu\text{K}$	$\tau_{v'}/\text{ns}$	$\Gamma_r/\text{cm}^{-1}$	$T_{\text{recoil}}/\mu\text{K}$	$\tau_{v'}/\text{ns}$	$\Gamma_r/\text{cm}^{-1}$	$T_{\text{recoil}}/\mu\text{K}$
0	59.3	$8.95 \times 10^{-5}$	5.31	58.8	$9.03 \times 10^{-5}$	5.35	59.1	$8.98 \times 10^{-5}$	5.34
		$8.94 \times 10^{-5\text{a}}$					59.16 <sup>b</sup>		
1	62.8	$8.45 \times 10^{-5}$		62.9	$8.44 \times 10^{-5}$		63.2	$8.40 \times 10^{-5}$	

a, 文献 [3] 中的实验值; b, 文献 [2] 中的计算值.

由表7可知, 本文计算的 2(1/2)<sup>第一势阱</sup>( $v' = 0, 1$ ) 的  $\tau_{v'}$  分别为 59.3 和 62.8 ns, 相应的  $\Gamma_r$  分别为  $8.95 \times 10^{-5}$  和  $8.45 \times 10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>;  $\text{A}^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$  的  $\tau_{v'}$  分别为 58.8 和 62.9 ns, 相应的  $\Gamma_r$  分别为  $9.03 \times 10^{-5}$  和  $8.44 \times 10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>. 本文计算的 2(1/2)<sup>第一势阱</sup>( $v' = 0$ ) 的  $\Gamma_r$  仅比实验值 [3] 大  $1.00 \times 10^{-7}$  cm<sup>-1</sup>, 百分比误差为 0.112%. 因此, 这些短

的  $\tau_{v'}$  和窄的  $\Gamma_r$  能快速激光致冷  $\text{AlH}^+$  离子. 此外, 为了评价冷却效果, 我们计算了  $\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0) \rightarrow 2(1/2)^{\text{第一势阱}}(v' = 0)$  和  $\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0) \rightarrow \text{A}^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$  的  $T_{\text{recoil}}$  [ $T_{\text{recoil}} = h^2/(mk_B\lambda^2)$ ], 它们的值也列于表7. 由表7可知, 它们分别为 5.31 和 5.35  $\mu\text{K}$ , 显然, 这是令人满意的冷却温度.

为了评价 SOC 效应对激光冷却  $\text{AlH}^+$  的

影响, 表6和表7也列出了 $A^2\Pi(v' = 0, 1) \leftrightarrow X^2\Sigma^+(v'')$ 的 $f_{v'v''}$ ,  $R_{v'v''}$ ,  $\lambda_{v'v''}$ ,  $\tau_{v'}$ ,  $\Gamma_r$ 和 $T_{\text{recoil}}$ . 因 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )和 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1)$ 主要来自于 $A^2\Pi$ 态, SOC效应对激光冷却 $AlH^+$ 的影响不大. 以 $2(1/2)^{\text{1st well}}(v') \leftrightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 跃迁为例, 对于 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )  $\rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 跃迁, 它的 $f_{00}$ ,  $f_{11}$ ,  $R_{00}$ 和 $R_{11}$ 分别比 $A^2\Pi(v' = 0, 1) \rightarrow X^2\Sigma^+(v'')$ 跃迁相应的值大0.0002 (0.020%), 0.0101 (1.051%), 0.0006 (0.061%) 和0.0203 (2.191%),  $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )的 $\tau_{v'}$ 和 $\Gamma_r$ 与 $A^2\Pi(v' = 0, 1)$ 相应值的偏离分别为0.2 ns (0.338%),  $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (0.334%), 0.2 ns (0.633%) 和 $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  (0.595%); 对于 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'') \rightarrow 2(1/2)$ 第一势阱( $v'$ )跃迁, 所需三束激光的波长分别比 $X^2\Sigma^+(v'') \rightarrow A^2\Pi(v')$ 跃迁相应的值大0.83 nm (0.232%), 0.86 nm (0.227%) 和0.99 nm (0.265%), 此外,  $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0) \rightarrow 2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0$ )的 $T_{\text{recoil}}$ 比 $X^2\Sigma^+(v'' = 0) \rightarrow A^2\Pi(v' = 0)$ 的 $T_{\text{recoil}}$ 小0.03  $\mu\text{K}$  (0.562%).

## 4 结 论

在1.002—10.802 Å的核间距内, 本文利用icMRCI+Q/56 + CV + DK和icMRCI+Q/56 + CV + DK +SOC方法分别计算了 $AlH^+$ 离子5个 $\Lambda$ -S态和10个 $\Omega$ 态的PECs, 利用icMRCI/AV6Z+SOC方法计算了 $2(1/2)$ 和 $A^2\Pi_{3/2}$ 到 $X^2\Sigma_{1/2}^+$ 跃迁的TDMs. 基于得到的PECs, 获得了 $AlH^+$ 离子束缚和准束缚的4个 $\Lambda$ -S态和8个 $\Omega$ 态的光谱常数和 $G(v)$ , 并且 $X^2\Sigma^+$ 和 $A^2\Pi$ 态的光谱常数、 $X^2\Sigma^+$ 态的 $\Delta G_{1/2}$ 和 $A^2\Pi$ 态的 $A_e$ 与已有的实验结果符合. 首次报道了 $a^4\Pi$ ,  $X^2\Sigma_{1/2}^+$ ,  $2(1/2)$ 第二势阱,  $3(1/2)$ ,  $a^4\Pi_{-1/2}$ ,  $a^4\Pi_{1/2}$ ,  $a^4\Pi_{3/2}$ 和 $a^4\Pi_{5/2}$ 态的光谱常数以及4个 $\Lambda$ -S和8个 $\Omega$ 态的 $G(v)$ . 计算结果表明SOC效应对 $2(1/2)$ 和 $3(1/2)$ 态的光谱常数和 $G(v)$ ,  $A^2\Pi$ 态的 $A_e$ ,  $A^2\Pi_{3/2}$ 和 $a^4\Pi_{1/2}$ 态 $G(v)$ 以及 $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  TDMC的影响是明显的. 另外, 计算的5个 $\Lambda$ -S态和10个 $\Omega$ 态离解极限处的相对能量与实验值十分符合. 基于计算的精确的PECs和TDMs, 获得了 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )  $\rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 和 $A^2\Pi_{3/2}(v' = 0, 1) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+(v'')$ 跃迁高度对角化分布的 $f_{v'v''}$ 和大的 $R_{v'v''}$ 以及 $2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0, 1$ )和 $A^2\Pi_{3/2}$

( $v' = 0, 1$ )合适的 $\tau_{v'}$ 和 $\Gamma_r$ , 这些条件可以保证快速高效的激光冷却 $AlH^+$ 离子. 激光冷却 $AlH^+$ 离子需要的3束抽运激光都在紫外区域, 亦即, 对于 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'') \rightarrow 2(1/2)$ 第一势阱( $v'$ )跃迁, 主抽运激光 $\lambda_{00} = 358.74 \text{ nm}$ , 2束再抽运激光 $\lambda_{10} = 379.27 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{21} = 374.86 \text{ nm}$ ; 对于 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'') \rightarrow A^2\Pi_{3/2}(v')$ 跃迁,  $\lambda_{00} = 357.43 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{10} = 377.80 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{21} = 373.26 \text{ nm}$ . 此外, 本文预测的 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0) \rightarrow 2(1/2)$ 第一势阱( $v' = 0$ )和 $X^2\Sigma_{1/2}^+(v'' = 0) \rightarrow A^2\Pi_{3/2}(v' = 0)$ 的 $T_{\text{recoil}}$ 分别为5.31和5.35  $\mu\text{K}$ . 这些结果表明: 激光冷却 $AlH^+$ 离子是可行的.

## 参考文献

- [1] Halfen D T, Ziurys L M 2004 *Astrophys. J.* **607** L63
- [2] Nguyen J H V, Viteri C R, Hohenstein E G, Sherrill C D, Brown K R, Odom B 2011 *New J. Phys.* **13** 063023
- [3] Lien C Y, Seck C M, Lin Y W, Nguyen J H V, Tabor D A, Odom B C 2014 *Nat. Commun.* **5** 4783
- [4] Holst W 1933 *Nature* **132** 1003
- [5] Holst W 1934 *Z. Phys.* **89** 40
- [6] Almy G M, Watson M C 1934 *Phys. Rev.* **45** 871
- [7] Rafi M, Baig M A, Qureshi M H 1980 *IL. Nuo. Cim.* **56** 289
- [8] Balfour W J, Lindgren B 1984 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17** L861
- [9] Müller B, Ottinger C 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 232
- [10] Müller B, Ottinger C 1988 *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **43** 1007
- [11] Szaajna W, Zachwieja M 2011 *J. Mol. Spectrosc.* **269** 56
- [12] Seck C M, Hohenstein E G, Lien C Y, Stollenwerk P R, Odom B C 2014 *J. Mol. Spectrosc.* **300** 108
- [13] Rosmus P, Meyer W 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 13
- [14] Guest M F, Hirst D M 1981 *Chem. Phys. Lett.* **84** 167
- [15] Klein R, Rosmus P, Werner H J 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 3559
- [16] Li G X, Gao T, Zhang Y G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2040
- [17] Ferrante F, Prestianni A, Armata N 2017 *Theor. Chem. Acc.* **136** 3
- [18] Wu D L, Tan B, Zeng X F, Wan H J, Xie A D, Yan B, Ding D J 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 063102
- [19] Luo H F, Wan M J, Huang D H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 043101 (in Chinese) [罗华锋, 万明杰, 黄多辉 2018 物理学报 **67** 043101]
- [20] Li Y C, Meng T F, Li C L, Qiu X B, He X H, Yang W, Guo M J, Lai Y Z, Wei J L, Zhao Y T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 163101 (in Chinese) [李亚超, 孟腾飞, 李传亮, 邱选兵, 和小虎, 杨雯, 郭苗军, 赖云忠, 魏计林, 赵延霆 2017 物理学报 **66** 163101]
- [21] Zhang Y G, Zhang H, Dou G, Xu J G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 233101 (in Chinese) [张云光, 张华, 龚戈, 徐建刚 2017 物理学报 **66** 233101]
- [22] Yang R, Tang B, Gao T 2016 *Chin. Phys. B* **25** 043101

- [23] Zhang Q Q, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Liu W W 2018 *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **193** 78
- [24] NIST, Atomic spectra database [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html) [2018-7-9]
- [25] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M 2010 *MOLPRO*, version 2010.1, a package of ab initio programs, <http://www.molpro.net> [2018-7-9]
- [26] Werner H J, Knowles P J 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 5803
- [27] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum. Chem.* **8** 61
- [28] Woon D E, Dunning Jr T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 2975
- [29] van Mourik T, Wilson A K, Dunning Jr T H 1999 *Mol. Phys.* **96** 529
- [30] Oyeyemi V B, Krisiloff D B, Keith J A, Libisch F, Pavone M, Carter E A 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 044317
- [31] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [32] de Jong W A, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 48
- [33] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [34] Xing W, Sun J F, Shi D H, Zhu Z L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 063301 (in Chinese) [邢伟, 孙金锋, 施德恒, 朱遵略 2018 物理学报 **67** 063301]
- [35] le Roy R J 2007 *LEVEL 8.0: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (Waterloo: University of Waterloo Chemical Physics Research Report) CP-663

# Theoretical study of spectroscopic properties of 5 $\Lambda$ -S and 10 $\Omega$ states and laser cooling for $\text{AlH}^+$ cation\*

Xing Wei<sup>1)2)</sup> Sun Jin-Feng<sup>1)3)†</sup> Shi De-Heng<sup>3)</sup> Zhu Zun-Lüe<sup>3)</sup>

1) (School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

3) (College of Physics and Materials Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

( Received 9 May 2018; revised manuscript received 10 July 2018 )

## Abstract

In this paper, we calculate the potential energy curves of 5  $\Lambda$ -S and 10  $\Omega$ , which arise from the first two dissociation limits of the  $\text{AlH}^+$  cation. The calculations are done using the complete active space self-consistent field method, which combines with the valence internally contracted multireference configuration interaction plus the Davidson modification (icMRCI+ $Q$ ) approach with the aug-cc-pV6Z basis set. To improve the reliability and accuracy of the potential energy curves, the core-valence correlation and scalar relativistic correction, as well as the extrapolation of potential energy to the complete basis set limit are taken into account. The spin-orbit coupling is computed using the state interaction approach with the Breit-Pauli Hamiltonian. Employing the potential energy curves obtained in this study, we evaluate the spectroscopic parameters and vibrational levels for the bound and quasi-bound 4  $\Lambda$ -S and 8  $\Omega$  states. The computed spectroscopic constants of  $X^2\Sigma^+$  and  $A^2\Pi$  states are all in agreement with the available experimental data. Moreover, the present theoretical energy separations between each higher channel ( $\text{Al}^+(^3P_0) + \text{H}(^2S_{1/2})$ ,  $\text{Al}^+(^3P_1) + \text{H}(^2S_{1/2})$ , and  $\text{Al}^+(^3P_2) + \text{H}(^2S_{1/2})$ ) and the lowest one ( $\text{Al}^+(^1S_0) + \text{H}(^2S_{1/2})$ ) are in excellent agreement with the experimental values. The transition dipole moments are calculated using the valence internally contracted multireference configuration interaction approach with the aug-cc-pV6Z basis set for the  $2(1/2) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$  and  $A^2\Pi_{3/2} \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ . Based on the obtained potential energy curves and transition dipole moments, highly diagonally distributed Franck-Condon factors ( $f_{00}$  and  $f_{11}$ ) and large vibrational branching ratios are determined for the  $2(1/2)^{\text{1st well}} (v' = 0, 1) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+ (v'')$  and  $A^2\Pi_{3/2} (v' = 0, 1) \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+ (v'')$  transitions; short spontaneous radiative lifetime and narrow radiative width for the  $2(1/2)^{\text{1st well}} (v' = 0, 1)$  and  $A^2\Pi_{3/2} (v' = 0, 1)$  are also predicted in this study, which are suitable for the rapid laser cooling of the  $\text{AlH}^+$  cation. The three required laser cooling wavelengths are all in the ultraviolet region, that is, 1) for the  $X^2\Sigma_{1/2}^+ (v'') \rightarrow 2(1/2)^{\text{1st well}} (v')$  transition: the main repumping laser  $\lambda_{00} = 358.74$  nm, two repumping lasers  $\lambda_{10} = 379.27$  nm and  $\lambda_{21} = 374.86$  nm; 2) for the  $X^2\Sigma_{1/2}^+ (v'') \rightarrow A^2\Pi_{3/2} (v')$  transition: the main repumping laser  $\lambda_{00} = 357.43$  nm, two repumping lasers  $\lambda_{10} = 377.80$  nm and  $\lambda_{21} = 373.26$  nm. In addition, the recoil temperature for the  $X^2\Sigma_{1/2}^+ (v'' = 0) \rightarrow 2(1/2)^{\text{1st well}} (v' = 0)$  and  $X^2\Sigma_{1/2}^+ (v'' = 0) \rightarrow A^2\Pi_{3/2} (v' = 0)$  transitions are obtained. The results imply the feasibility of laser cooling of  $\text{AlH}^+$  cation. In addition, the spin-orbit coupling effect on the spectroscopic parameter, vibrational level, and laser cooling of  $\text{AlH}^+$  cation are evaluated.

**Keywords:** spectroscopic parameters, spin-orbit coupling, Franck-Condon factors and radiative lifetimes, laser cooling

**PACS:** 31.15.ae, 31.15.aj, 33.70.Ca, 37.10.Mn

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180926

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275132, 11274097).

† Corresponding author. E-mail: [jfsun@haust.edu.cn](mailto:jfsun@haust.edu.cn)