

# AlH 分子 10 个 $\Lambda$ -S 态和 26 个 $\Omega$ 态光谱性质的理论研究\*

邢伟<sup>1)†</sup> 李胜周<sup>1)</sup> 孙金锋<sup>2)</sup> 曹旭<sup>1)</sup> 朱遵略<sup>2)</sup>  
李文涛<sup>3)</sup> 李悦毅<sup>1)</sup> 白春旭<sup>1)</sup>

1) (信阳师范大学物理电子工程学院, 信阳 464000)

2) (河南师范大学物理学院, 新乡 453000)

3) (潍坊科技学院, 寿光 262700)

(2023 年 4 月 16 日收到; 2023 年 5 月 19 日收到修改稿)

在修正了各种误差(自旋-轨道耦合效应、标量相对论效应、核价相关效应及基组截断)的基础上, 本文利用内收缩的多参考组态相互作用(icMRCI) +  $Q$  方法计算了 AlH 分子 10 个  $\Lambda$ -S 态和 26 个  $\Omega$  态的势能曲线. 利用包含自旋-轨道耦合效应的 icMRCI/AV6Z\* 理论计算了  $X^1\Sigma_{0+}^+$ ,  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_2$  和  $A^1\Pi_1$  态之间的跃迁偶极矩. 计算得到的光谱常数和跃迁数据与现有的实验值符合很好. 研究发现: 1)  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}^+$  (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4) 和 (1, 5) 带  $Q(J'')$  支的跃迁比较强, 随着  $J''$  的增大,  $\Delta v = 0$  带的爱因斯坦  $A$  系数和振动分支比值逐渐减小, 加权的吸收振子强度值逐渐增大;  $\Delta v \neq 0$  带的爱因斯坦  $A$  系数、振动分支比和加权的吸收振子强度值逐渐增大; 2)  $A^1\Pi_1$  态  $v' = 0$  和 1 能级的辐射寿命随着  $J'$  的增大而缓慢增大; 3) AlH 分子的  $A^1\Pi_1$  ( $v' = 0$  和 1,  $J' = 1, +$ )  $\rightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$  ( $v'' = 0-3$ ,  $J'' = 1, -$ ) 跃迁满足双原子分子激光冷却的准则, 即对角化分布的振动分支比,  $A^1\Pi_1$  ( $v' = 0$  和 1,  $J' = 1, +$ ) 态极短的辐射寿命,  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $a^3\Pi_2$  中间电子态不会对激光冷却产生干扰. 因此, 基于  $A^1\Pi_1$  ( $v' = 0$  和 1,  $J' = 1, +$ )  $\leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+$  ( $v'' = 0-3$ ,  $J'' = 1, -$ ) 循环跃迁, 本文提出了激光冷却 AlH 分子的可行性方案, 冷却时使用四束可见光波段的泵浦激光就可以散射  $2.541 \times 10^4$  个光子, 这足以冷却到超冷温度, 并且主跃迁的多普勒温度和回弹温度为  $\mu\text{K}$  量级.

**关键词:** 势能曲线, 光谱常数, 自旋-轨道耦合, 跃迁偶极矩, 跃迁数据

**PACS:** 31.50.Df, 95.30.Ky, 31.15.aj, 33.70.Ca

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230615

## 1 引言

AlH 分子在天体物理<sup>[1-5]</sup>和激光直接冷却极性分子<sup>[6]</sup>等方面扮演重要的角色. 例如, Herbig<sup>[1]</sup>在米拉变星天鹅座  $\chi$ , Kamiński 等<sup>[2]</sup>在米拉变星鲸鱼座  $\sigma$  的光球, Pavlenko 等<sup>[3]</sup>在半人马座比邻星, Karthikeyan 等<sup>[4]</sup>在太阳黑子的发射光谱发现了

AlH 分子, Halfen 和 Ziurys<sup>[5]</sup>预测在晚型恒星的星周包层中可能存在 AlH 分子. 此外, AlH 分子是潜在的激光冷却和俘获材料<sup>[6]</sup>. AlH 分子精确的光谱和跃迁数据在恒星大气和星际空间中 AlH 分子的识别、恒星大气模型的构建以及 AlH 分子激光冷却方案的构建等方面起着至关重要的作用.

实验上自 1901 年 Basquin<sup>[7]</sup>首次对 AlH 分子光谱观测以来, 科学家们通过电子吸收、发射和振动-

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61275132, 11274097, 12074328)、河南省自然科学基金 (批准号: 212300410233)、河南省高等学校重点科研项目 (批准号: 21A140023) 和信阳师范学院南湖学者奖励计划青年项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wei19820403@163.com

转动光谱研究了 AlH 分子的  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $b^3\Sigma^-$ ,  $C^1\Sigma^+$  态的光谱性质, 并在红外线、可见光和紫外区中识别出许多带<sup>[4,5,7–21]</sup>. 例如, Halfen 和 Ziurys<sup>[5]</sup> 利用太赫兹直接吸收光谱测量了 755 GHz 附近 AlH 分子  $X^1\Sigma^+$  态  $J = 2 \leftarrow 1$  的转动光谱. Deutsch 等<sup>[8]</sup> 利用发射光谱测量了 AlH 分子  $X^1\Sigma^+(\Delta v = 2, v = 0–8)$  带. White 等<sup>[9]</sup> 和 Ito 等<sup>[10]</sup> 利用高分辨率红外发射技术研究了  $X^1\Sigma^+$  态的振动-转动光谱. Karthikeyan 等<sup>[4]</sup> 利用观测到的太阳黑子的高分辨率傅里叶变换光谱, 对 AlH 分子  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) 和 (1, 1) 带转动线的存在进行了研究. Rice 等<sup>[11]</sup> 利用发射光谱技术测量了  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1) 和 (1, 2) 带的爱因斯坦  $A$  系数的比率、振子强度的比率和振动跃迁概率的比率. Ram 和 Bernath<sup>[12]</sup> 利用傅里叶变换发射光谱测量了  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) 和 (1, 1) 带. Baltayan 和 Nedelec<sup>[13]</sup> 利用染料激光激发光谱测量了  $A^1\Pi$  ( $v' = 0, 1$ ) 的辐射寿命. Szajna 研究组<sup>[14–16]</sup> 利用高分辨率的常规光谱技术研究了可见光区域  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3) 带和  $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  (0, 0) 和 (1, 1) 带, 紫外区域  $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0), (1, 1) 和 (1, 2) 带. 最近, Szajna 研究组<sup>[17]</sup> 采用傅里叶变换光谱仪观测到 AlH 的高分辨率可见光发射光谱, 覆盖了  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  系统的 (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3) 和 (1, 4) 带. Zhang 和 Stuke<sup>[18]</sup> 利用可调谐染料激光质谱法研究了  $C^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁 (0, 0), (1, 0) 和 (1, 1) 带. Zhu 等<sup>[19]</sup> 利用激光诱导荧光法测量和分析了 AlH 分子  $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) 带和  $b^3\Sigma^- \leftarrow X^1\Sigma^+$  (0, 0) 和 (1, 0) 带. Tao 等<sup>[20]</sup> 报道了 25500–26400  $\text{cm}^{-1}$  紫外区域内 AlH 分子  $b^3\Sigma^- \rightarrow a^3\Pi$  (0, 0) 带的激光荧光激发光谱. 在 25900–26500  $\text{cm}^{-1}$  紫外区域内, Szajna 等<sup>[21]</sup> 利用高精度色散光谱技术测量了 AlH 分子  $b^3\Sigma^- \rightarrow a^3\Pi$  (0, 0) 和 (1, 1) 带. 这些实验研究<sup>[4,5,7–21]</sup> 旨在确定所涉及辐射跃迁的线波数,  $A^1\Pi$  ( $v' = 0, 1$ ) 和  $b^3\Sigma^-$  ( $v' = 0$ ) 的寿命, 基态 ( $X^1\Sigma^+$ ) 和激发态 ( $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $b^3\Sigma^-$  和  $C^1\Sigma^+$ ) 的光谱常数和分子常数. 但未报道这些电子态之间跃迁的振动分支比、吸收振子强度和加权的吸收振子强度、波长、激发态的辐射宽度等数据及考虑自旋-轨道耦合效应后  $\Omega$  态的光谱数据.

近年来, 随着 *ab initio* 方法的快速发展, 理论科学家对 AlH 分子的电子结构进行高精度的研究.

Wells 和 Lane<sup>[6]</sup>, Woon 和 Dunning<sup>[22]</sup> 以及 Shi 等<sup>[23]</sup> 利用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法和相关一致基组计算了 AlH 分子基态 ( $X^1\Sigma^+$ <sup>[6,22,23]</sup>) 和激发态 ( $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $1^3\Sigma^+$ ,  $b^3\Sigma^-$ ,  $2^3\Sigma^+$ ,  $2^3\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$ ,  $1^5\Sigma^-$  和  $1^5\Pi$ )<sup>[6]</sup> 的势能曲线, 并报道了束缚的单重态和三重态的部分光谱常数、 $A^1\Pi$  和  $a^3\Pi$  态到  $X^1\Sigma^+$  态跃迁 P(1) 支的波数和 Franck-Condon 因子<sup>[6]</sup>, 并基于  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁对角化的 Franck-Condon 因子研究了激光冷却 AlH 分子的可行性<sup>[6]</sup>. Tao 等<sup>[20]</sup> 利用内收缩 (ic) 的 icMRCI/aug-cc-pV5Z (AV5Z) 理论计算了  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $1^3\Sigma^+$ ,  $b^3\Sigma^-$ ,  $2^3\Sigma^+$  和  $C^1\Sigma^+$  的势能曲线、 $1^3\Sigma^+$  和  $b^3\Sigma^-$  态之间的自旋-轨道耦合矩阵元, 并报道了  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$  和  $b^3\Sigma^-$  态  $v = 0$  能级的部分光谱常数 ( $T_0$  和  $B_0$ ). 基于 Davidson 修正 (+Q), Zhao 等<sup>[24]</sup> 使用 MRCI + Q/AV5Z 理论计算了  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $1^3\Sigma^+$  和  $C^1\Sigma^+$  态的势能曲线以及  $A^1\Pi$  态到  $X^1\Sigma^+$  态的跃迁偶极矩, 报道了束缚态的光谱常数和  $A^1\Pi$  态的寿命. Qin 等<sup>[25]</sup> 利用 icMRCI + Q/aug-cc-pV6Z (AV6Z) 理论计算了 8 个单重态 ( $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$ ,  $3^1\Sigma^+$ ,  $2^1\Pi$ ,  $3^1\Pi$ ,  $4^1\Sigma^+$ ,  $4^1\Pi$ ) 的势能曲线和 7 个激发态到  $X^1\Sigma^+$  态的跃迁偶极矩, 报道了这些态的光谱常数、从基态到 7 个激发态跃迁的光解离截面和光解离率. Gutsev 等<sup>[26]</sup>, Brown 和 Wasylishen<sup>[27]</sup>, Hirata 等<sup>[28]</sup> 以及 Karton 和 Martin<sup>[29]</sup> 分别利用不同级别的耦合簇理论 [CC-SD(T)<sup>[26,27]</sup>, DK3-CCSD<sup>[28]</sup>, DK3-CCSDT<sup>[28]</sup>, DK3-CCSDTQ<sup>[28]</sup>, W4-CCSDTQ<sup>[29]</sup>] 计算了  $X^1\Sigma^+$ <sup>[26–29]</sup> 和  $a^3\Pi$ <sup>[26]</sup> 态的电子结构, 并报道了这两个态的光谱常数. Ferrante 等<sup>[30]</sup> 利用冻结核完全组态相互作用 (FCI) 方法获得了  $X^1\Sigma^+$  态完全基组极限时的势能曲线, 并报道了  $X^1\Sigma^+$  态的光谱常数. Koput<sup>[31]</sup> 纳入相对论效应、绝热和非绝热效应并利用多参考平均耦合对泛函 (MR-ACPF) 方法和 aug-cc-pCVnZ ( $n = 5–7$ ) 基组计算了  $X^1\Sigma^+$  态的势能曲线, 并报道了部分光谱常数. Yurchenko 等<sup>[32]</sup> 基于拟合实验数据得到的势能曲线及从头算跃迁偶极矩曲线, 通过求解核运动薛定谔方程, 获得了 AlH 分子  $X^1\Sigma^+$  和  $A^1\Pi$  态的振动-转动解析列表 (态的寿命、爱因斯坦  $A$  系数、跃迁波数和 1–5000 K 内的配分函数等数据). Sindhan 等<sup>[33]</sup> 利用 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 势对实验振动能级进行数值积分计算了 AlH 分子  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  和  $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$  辐射跃迁参数.

综上所述, 实验和理论科学家们已对 AlH 分子的基态和低电子激发态的电子结构和跃迁特性进行了一系列的研究. 然而, 考虑自旋-轨道耦合效应后激发  $\Omega$  态的光谱和跃迁数据仍然未知. 虽然 Wells 和 Lane<sup>[6]</sup> 基于  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  跃迁的 Franck-Condon 因子 (计算值) 和跃迁频率 (实验值) 构建了 AlH 分子的激光冷却方案, 但是他们未计算  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$  的跃迁偶极矩, 相应的未报道爱因斯坦  $A$  系数和  $A^1\Pi$  态的辐射寿命等数据, 另外他们未研究中间态  $a^3\Pi_0$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $a^3\Pi_2$  对激光冷却的影响, 也就无法确定 AlH 分子是否满足双原子激光冷却的第二和第三准则 ( $A^1\Pi_1$  态短的辐射寿命,  $a^3\Pi_0$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $a^3\Pi_2$  中间电子态不会对激光冷却产生干扰)<sup>[34]</sup>. 因此, 本文纳入标量相对论效应、自旋-轨道耦合效应、核价相关效应和外推势能到完全基组极限对 AlH 分子 10 个  $\Lambda$ -S 态和 26 个  $\Omega$  态的电子结构、光谱和跃迁特性进行系统深入的研究, 并利用振动分支比、加权的吸收振子强度、激发态的辐射寿命和辐射宽度分析激光冷却 AlH 分子的可行性, 进而构建激光冷却 AlH 分子的振动-转动方案, 并评价冷却效果.

## 2 计算方法

H 原子  $2p^2P_u \leftarrow 1s^2S_g$  的激发能大于 Al 原子  $3s^24s^2S_g \leftarrow 3s^23p^2P_u$  和  $3s3p^2^4P_g \leftarrow 3s^23p^2^2P_u$  的激发能<sup>[35]</sup>. 因此, AlH 分子的第一离解极限为 Al ( $3s^23p^2P_u$ ) + H ( $1s^2S_g$ ), 并且此离解极限生成 AlH ( $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $1^3\Sigma^+$ ); 第二离解极限为 Al ( $3s^24s^2S_g$ ) + H ( $1s^2S_g$ ), 这个离解极限生成 AlH ( $C^1\Sigma^+$ ,  $2^3\Sigma^+$ ); 第三离解极限为 Al ( $3s3p^2^4P_g$ ) + H ( $1s^2S_g$ ), 此离解极限生成 AlH ( $b^3\Sigma^-$ ,  $2^3\Pi$ ,  $1^5\Sigma^-$ ,  $1^5\Pi$ ). 自旋-轨道耦合效应使这 10 个  $\Lambda$ -S 态分裂为 26 个  $\Omega$  态. 本文在 MOLPRO 2010.1 程序包<sup>[36]</sup>  $C_{2v}$  点群中对 AlH 分子的电子结构进行从头计算. 首先基于 Hartree-Fock 方法得到  $X^1\Sigma^+$  态的初始猜测分子轨道和电子波函, 接着使用态平均的完全活性空间自洽场 (SA-CASSCF) 方法对初始猜测分子轨道和波函进行优化, 获得并分析  $X^1\Sigma^+$  态和 9 个激发  $\Lambda$ -S 态不同键长处自然轨道能量, 得到各电子态在各自平衡位置附近的电子组态, 最后采用 icMRCI +  $Q$  方法计算 10 个  $\Lambda$ -S 态的势能. 因为基组和活性空间的选择决定了 SA-CASSCF 和 icMRCI +

$Q$  计算的精度<sup>[37,38]</sup>, 为了获得高精度的结果, 对 H 原子选用 AV5Z 和 AV6Z 基组<sup>[39]</sup>, 对 Al 原子选用 aug-cc-pV(5 + d)Z[AV(5 + d)Z] 和 aug-cc-pV(6 + d)Z[AV(6 + d)Z]<sup>[40]</sup> 基组. 将以上的混合基组分别记为 AV5Z\* 和 AV6Z\*. 活性空间由 5 个价轨道 (Al 原子的  $3s3p$  轨道和 H 原子的  $1s$  轨道) 和 1 个虚轨道 (Al 原子  $4s$  轨道) 组成, 记为 (4e, 6o). 在 0.10400—1.0840 nm 的核间距内, 步长为 0.02 nm; 在 0.14400—0.24200 nm 的核间距内, 即每个态的平衡位置附近, 步长为 0.002 nm.

为了获得这 10 个  $\Lambda$ -S 态完全基组极限时精确的势能曲线, 基于上述计算, 本文修正了标量相对论效应、核价相关效应和基组截断带来的误差. 具体修正方法为: 基于 icMRCI +  $Q$ /aug-cc-pV5Z-DK(AV5Z-DK)<sup>[41]</sup> 理论, 利用三阶 Douglas-Kroll-Hess (DKH3)<sup>[42]</sup> 近似计算标量相对论效应贡献的势能 (表示为 +SR); 利用 icMRCI +  $Q$ /aug-cc-pCV5Z(ACV5Z)<sup>[43]</sup> 理论计算核价相关效应贡献的势能 (表示为 +CV), 其中, 全电子计算时, AlH 分子活性空间中的 4 个电子和 Al 原子  $2s2p$  闭壳层轨道的 8 个电子参与计算; 冻结核计算时, AlH 分子活性空间中的 4 个电子参与计算; 本文使用 Oyeyemi 等<sup>[44]</sup> 的外推方案, 通过将 icMRCI +  $Q$ /AV5Z\* 和 icMRCI +  $Q$ /AV6Z\* 获得的参考能和相关能分别外推得到 10 个  $\Lambda$ -S 态完全基组极限的势能, 表示为 icMRCI +  $Q$ /56; 将标量相对论效应和核价相关效应贡献的势能加到 icMRCI +  $Q$ /56 势能里, 便得到 icMRCI +  $Q$ /56 + CV + SR 理论水平上 10 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线, 如图 1 所示.

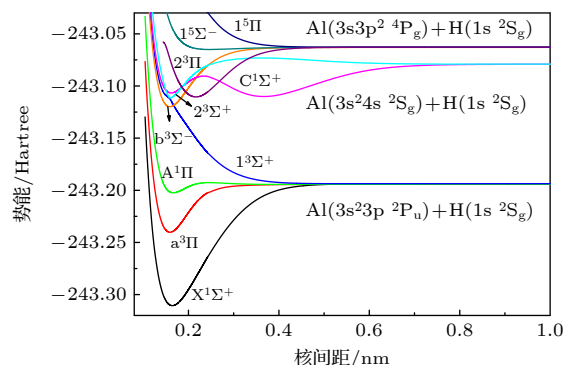


图 1 AlH 分子 10 个  $\Lambda$ -S 态的势能曲线

Fig. 1. Potential energy curves of 10  $\Lambda$ -S states of the AlH molecule.

基于全电子 icMRCI +  $Q$ /ACV5Z 理论, 利用包含完全 Breit-Pauli 自旋-轨道耦合算符<sup>[45]</sup> ( $\hat{H}_{so}$ )

的态相互作用方法计算自旋-轨道耦合效应贡献的势能(表示为+SOC). icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR + SOC 理论水平上 26 个  $\Omega$  态精确的势能曲线, 如图 2 所示. 使用 icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR 和 icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR + SOC 理论水平的势能曲线、以及 icMRCI/AV6Z\* + SOC 理论水平 5 个  $\Omega$  态 ( $X^1\Sigma_0^+$ ,  $a^3\Pi_0$ ,  $a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_2$  和  $A^1\Pi_1$ ) 之间的跃迁偶极矩 (图 3), 借助于 LEVEL 8.2 程序<sup>[46]</sup> 求解核运动的振转薛定谔方程和 (1) 式—(7) 式, 获得 8 个束缚  $\Lambda$ -S 态 ( $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $b^3\Sigma^-$ ,  $2^3\Sigma^+$ ,  $2^3\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$  和  $1^5\Sigma^-$ ) 以及 19 个束缚和准束

缚  $\Omega$  态的光谱常数 ( $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$  和  $D_e$ ) 和分子常数、以及这 5 个  $\Omega$  态之间跃迁的爱因斯坦  $A$  系数 ( $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$ )、跃迁波数 ( $\tilde{\nu}$ )、波长 ( $\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}$ )、振动分支比 ( $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$ )、吸收振子强度 ( $f_{v'J' \leftarrow v''J''}$ )、加权的吸收振子强度 ( $g f_{v'J' \leftarrow v''J''}$ )、 $a^3\Pi_0$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $A^1\Pi_1$  态的辐射寿命 ( $\tau_{v'J'}$ ) 和辐射宽度 ( $\Gamma_r$ ),  $A^1\Pi_1$  ( $v' = 0$ ,  $J' = 1$ ,  $+$ )  $\leftrightarrow X^1\Sigma_0^+$  ( $v'' = 0$ ,  $J'' = 1$ ,  $-$ ) 跃迁的多普勒温度 ( $T_{\text{Doppler}}$ ) 和回弹温度 ( $T_{\text{Recoil}}$ ).

分别用以下公式计算  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$ ,  $f_{v'J' \leftarrow v''J''}$ ,  $g f_{v'J' \leftarrow v''J''}$ ,  $\tau_{v'J'}$ ,  $T_{\text{Doppler}}$ ,  $T_{\text{Recoil}}$  和  $\Gamma_r$ :

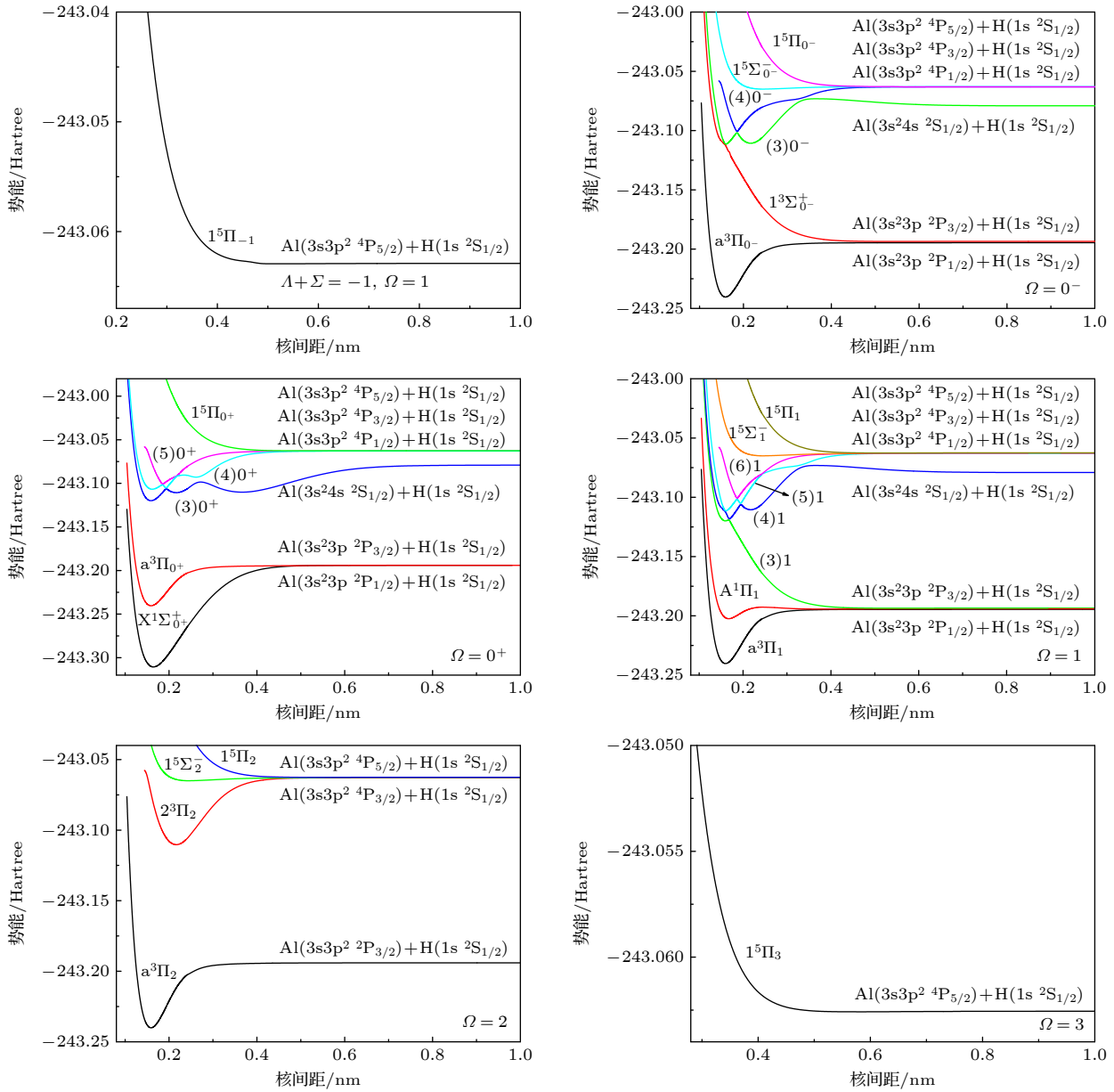


图 2 AlH 分子 26 个  $\Omega$  态的势能曲线

Fig. 2. Potential energy curves of 26  $\Omega$  states of the AlH molecule.



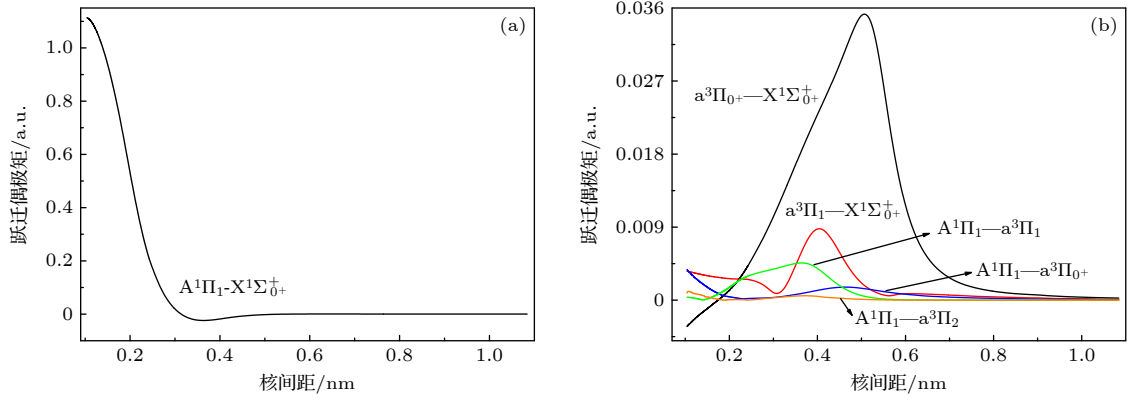


图3 AlH 分子 6 对跃迁的跃迁偶极矩曲线

Fig. 3. Curves of the transition dipole moments versus internuclear separation of six-pair states of the AlH molecule.

$$R_{v'J' \rightarrow v''J''} = A_{v'J' \rightarrow v''J''} / \sum_{v''} A_{v'J' \rightarrow v''J''}, \quad (1)$$

$$f_{v'J' \leftarrow v''J''} = 1.4991938 \frac{1}{\tilde{\nu}^2} \frac{2J' + 1}{2J'' + 1} A_{v'J' \rightarrow v''J''}, \quad (2)$$

$$gf_{v'J' \leftarrow v''J''} = (2J'' + 1) f_{v'J' \leftarrow v''J''}, \quad (3)$$

$$\tau_{v'J'} = 1/A_{v'J'} = 1 / \sum_i A_{i,v'J'}, \quad (4)$$

$$T_{\text{Doppler}} = h / (4\pi k_B \tau_{v'J'}), \quad (5)$$

$$T_{\text{Recoil}} = h^2 / (mk_B \lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}^2), \quad (6)$$

$$\Gamma_\gamma = 1 / (2\pi c \tau_{v'J'}). \quad (7)$$

(1) 式—(7) 式中,  $g$  为低能量态振转能级的统计权重;  $A_{i,v'J'}$  是从高能态能级  $v'J'$  发射的第  $i$  个系统的总爱因斯坦  $A$  系数.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 8 个 $\Lambda$ -S 态的光谱常数

icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR 理论水平上计算的 10 个  $\Lambda$ -S 态的离解关系列于表 1. 由表 1 可知, 本文结果与实验值<sup>[35]</sup> 符合非常好, 例如第二离解极限和第三离解极限的相对能量分别比实验值<sup>[35]</sup> 小  $74.43 \text{ cm}^{-1}$  (0.2943%) 和  $229.89 \text{ cm}^{-1}$  (0.7922%),

仅 Qim 等<sup>[25]</sup> 报道的第二离解极限的相对能量比本文的计算值稍微接近实验值<sup>[35]</sup>.

仅以  $X^1\Sigma^+$  态为例, 简要讨论基组截断误差、核价相关和标量相对论修正分别在总能量中的比重和对计算结果的精度的影响. 在  $0.10400 - 1.0840 \text{ nm}$  的核间距内, 基组截断误差修正使 icMRCI +  $Q/\text{AV6Z}^*$  理论计算的  $X^1\Sigma^+$  态的能量降低  $0.000307 - 0.000572 \text{ Hartree}$ , 在总能量中的比重为  $1.261 \times 10^{-4}\% - 2.353 \times 10^{-4}\%$ . 核价相关效应贡献的势能为  $-0.321265$  到  $-0.315680 \text{ Hartree}$ , 在总能量中的比重为  $0.1298\% - 0.1321\%$ . 标量相对论效应贡献的势能为  $-0.437010$  到  $-0.436652 \text{ Hartree}$ , 在总能量中的比重为  $0.1795\% - 0.1797\%$ . 为了阐明基组截断误差、核价相关效应和标量相对论效应对光谱常数的影响, 表 2 为 icMRCI +  $Q/\text{AV6Z}^*$ , icMRCI +  $Q/56$ , icMRCI +  $Q/56$  + CV, icMRCI +  $Q/56$  + SR 和 icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR 理论获得的光谱常数、挑选的实验值<sup>[8-10,13-15,18]</sup> 和其他理论值<sup>[6,22-31]</sup>. 由表 2 可知, 基组截断误差修正使  $R_e$  减少了  $4 \times 10^{-5} \text{ nm}$ , 使  $\omega_e$ ,  $B_e$  和  $D_e$  分别增大  $0.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.00301 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.0047 \text{ eV}$ , 它们与实验值<sup>[8-10,13-15,18]</sup> 的最大偏差分别减少  $4 \times$

表 1 AlH 分子前 3 个离解极限产生的 10 个  $\Lambda$ -S 态的离解关系Table 1. Dissociation relationships of the 10  $\Lambda$ -S states generated from the first three dissociation asymptotes of the AlH molecule.

离解极限	$\Lambda$ -S 态	能级/ $\text{cm}^{-1}$				
		本文	实验 <sup>[35]</sup>	理论 <sup>[20]</sup>	理论 <sup>[24]</sup>	理论 <sup>[25]</sup>
$\text{Al}(3s^2 3p^2 \text{ } ^2\text{P}_u) + \text{H}(1s^2 \text{ } ^2\text{S}_g)$	$X^1\Sigma^+, a^3\Pi, A^1\Pi, 1^3\Sigma^+$	0	0	0	0	0
$\text{Al}(3s^2 4s^2 \text{ } ^2\text{S}_g) + \text{H}(1s^2 \text{ } ^2\text{S}_g)$	$C^1\Sigma^+, 2^3\Sigma^+$	25217.30	25291.73 <sup>a)</sup>	25082.40	25533	25306.42
$\text{Al}(3s 3p^2 \text{ } ^4\text{P}_g) + \text{H}(1s^2 \text{ } ^2\text{S}_g)$	$b^3\Sigma^-, 1^5\Sigma^-, 2^3\Pi, 1^5\Pi$	28790.80	29020.69 <sup>b)</sup>	28151.60	—	—

a)  $E(\text{Al}, 3s^2 4s^2 \text{ } ^2\text{S}_g) = E(\text{Al}, 3s^2 4s^2 \text{ } ^2\text{S}_{1/2}) - E(\text{Al}, 3s^2 3p^2 \text{ } ^2\text{P}_{3/2})/2$ ;

b)  $E(\text{Al}, 3s 3p^2 \text{ } ^4\text{P}_g) = [E(\text{Al}, 3s 3p^2 \text{ } ^4\text{P}_{1/2}) + E(\text{Al}, 3s 3p^2 \text{ } ^4\text{P}_{3/2}) + E(\text{Al}, 3s 3p^2 \text{ } ^4\text{P}_{5/2})]/3 - E(\text{Al}, 3s^2 3p^2 \text{ } ^2\text{P}_{3/2})/2$ .

$10^{-5}$  nm (精度提高 0.0243%),  $0.93 \text{ cm}^{-1}$  (精度提高 0.0553%),  $0.00301 \text{ cm}^{-1}$  (精度提高 0.0471%) 和  $0.0047 \text{ eV}$  (精度降低 0.1487%). 为了进一步提高光谱常数的计算精度, 在 icMRCI +  $Q/56$  理论基础上考虑核价相关效应和标量相对论效应.

由表 2 可知, 仅考虑核价相关修正时,  $R_e$  和  $D_e$  分别减小了  $8.9 \times 10^{-4} \text{ nm}$  和  $0.054 \text{ eV}$ ,  $\omega_e$  和  $B_e$  分别增大了  $17.95 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.04377 \text{ cm}^{-1}$ ; 仅考虑标量相对论修正时,  $R_e$  增大了  $2 \times 10^{-5} \text{ nm}$ ,  $\omega_e$ ,  $B_e$  和  $D_e$  分别减小了  $2.76 \text{ cm}^{-1}$ ,  $0.00118 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.0035 \text{ eV}$ ; 可见, 核价相关修正对光谱常数的影响比标量相对论修正对光谱常数的影响显著. 同时考虑这两种修正时,  $R_e$  和  $D_e$  分别减小了  $8.7 \times 10^{-4} \text{ nm}$  和  $0.0575 \text{ eV}$ ,  $\omega_e$  和  $B_e$  分别增大了  $15.26 \text{ cm}^{-1}$  和  $0.04313 \text{ cm}^{-1}$ , 它们与实验值<sup>[8-10,13-15,18]</sup> 的最大偏差分别减小  $5 \times 10^{-5} \text{ nm}$ (精度提高 0.0308%),  $12.47 \text{ cm}^{-1}$ (精度提高 0.7411%),  $0.04313 \text{ cm}^{-1}$ (精

度提高 0.6746%) 和  $0.0575 \text{ eV}$ (精度提高 1.8196%). 由此可得, 当进行高精度计算时, 还必须考虑这两种修正. 综上分析, 我们将利用 icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR 理论获得的光谱常数进行讨论.

$X^1\Sigma^+$ 态在  $R_e$  处的主要价电子组态为  $4\sigma^25\sigma^22\pi^06\sigma^07\sigma^0$ (89.52%). 其势阱深度为  $25669.75 \text{ cm}^{-1}$ , 包含 26 个振动态. 由表 2 可知, 本文计算的  $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $B_e$  和  $D_e$  与实验值<sup>[8-10,13-15,18]</sup> 吻合很好, 它们与实验值<sup>[8-10,13-15,18]</sup> 的最大偏离分别为 0.00051 nm (0.3096%),  $1.49 \text{ cm}^{-1}$ (0.0886%),  $0.04195 \text{ cm}^{-1}$ (0.6561%) 和  $0.0225 \text{ eV}$  (0.7120%); 仅文献<sup>[25, 27-31]</sup> 中的  $R_e$  值、文献<sup>[23, 29, 30]</sup> 中的  $\omega_e$  值、文献<sup>[23, 25, 27, 28, 30]</sup> 中的  $B_e$  值和文献<sup>[22, 23, 28, 31]</sup> 中的  $D_e$  值与实验值<sup>[8-10, 13-15, 18]</sup> 的最大偏离稍微小于本文的结果.

由图 1 可知, 除了排斥态  $1^3\Sigma^+$ 和  $1^3\Pi$  之外, 其他 8 个  $\Lambda$ -S 态为束缚态. 为便于讨论, 表 3 列出了

表 2 AlH 分子  $X^1\Sigma^+$ 态的光谱常数  
Table 2. Spectroscopic parameters of the  $X^1\Sigma^+$  state of AlH molecule.

来源	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2\alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
icMRCI + $Q/\text{AV6 Z}^{*a)}$	0	0.16514	1667.67	25.0119	6.30570	15.7097	3.2353
icMRCI + $Q/56^a)$	0	0.16510	1668.60	25.0353	6.30871	15.7799	3.2400
$\Delta 56^a)$	0	-0.00004	0.93	0.0234	0.00301	0.0702	0.0047
icMRCI + $Q/56+\text{CV}^a)$	0	0.16421	1686.55	23.8577	6.35248	14.6527	3.1860
$\Delta \text{CV}^a)$	0	-0.00089	17.95	-1.1776	0.04377	-1.1272	-0.054
icMRCI + $Q/56+\text{SR}^a)$	0	0.16512	1665.84	24.9979	6.30753	15.7568	3.2365
$\Delta \text{SR}^a)$	0	0.00002	-2.76	-0.0374	-0.00118	-0.0231	-0.0035
icMRCI + $Q/56 + \text{CV} + \text{SR}^a)$	0	0.16423	1683.86	23.8297	6.35184	14.7584	3.1825
$\Delta \text{CV}+\text{SR}^a)$	0	-0.00087	15.26	-1.2056	0.04313	-1.0215	-0.0575
实验 <sup>[8]</sup>	0	0.16474	1682.44	29.1060	6.3937	18.685	$3.16 \pm 0.01^b)$
实验 <sup>[9]</sup>	0	0.16454	1682.38	29.0510	6.39378	18.7053	—
实验 <sup>[10]</sup>	0	—	1682.37	29.0466	6.39377	18.7044	—
实验 <sup>[14]</sup>	0	—	1682.37	29.0511	6.39379	18.7056	—
实验 <sup>[15]</sup>	0	0.16474	1682.37	29.0511	6.39379	18.7056	—
实验 <sup>[18]</sup>	0	—	1682.56	29.9	6.3907	18.58	—
理论 <sup>[6]</sup>	0	0.16350	—	—	—	—	—
理论 <sup>[22]</sup>	0	0.16533	1679.60	28.9	6.35	18.25	3.1699
理论 <sup>[23]</sup>	0	0.16510	1683.37	29.3786	6.3663	18.876	3.1775
理论 <sup>[24]</sup>	0	0.16540	1675	27	6.35	—	—
理论 <sup>[25]</sup>	0	0.16500	1665.93	26.99	6.3650	18.61	3.198
理论 <sup>[26]</sup>	0	0.16399	1690	—	6.45	—	3.19
理论 <sup>[27]</sup>	0	0.16465	1685.51	29.3786	6.401	18.4	—
理论 <sup>[28]</sup>	0	0.16490	1690	30	6.378	18.6	3.1738
理论 <sup>[29]</sup>	0	0.16454	1682.14	28.61	—	18.636	—
理论 <sup>[30]</sup>	0	0.16470	1683.35	25.80	6.3916	19.18	—
理论 <sup>[31]</sup>	0	0.16454	—	—	6.31938 <sup>c)</sup>	—	3.1821

a) 本文的结果; b) 文献<sup>[13]</sup>中的值; c)  $B_0$ 值.

计算的 7 个束缚  $\Lambda$ -S 激发态的光谱常数、挑选的实验值<sup>[13–17,19,20]</sup>和其他理论值<sup>[6,20,24–26]</sup>.

$5\sigma^1 \rightarrow 2\pi^1$  的电子激发形成  $a^3\Pi$  和  $A^1\Pi$  态, 它们在各自  $R_e$  处的主要价电子组态分别为  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^1 6\sigma^0 7\sigma^0$  (89.72%) 和  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^1 6\sigma^0 7\sigma^0$  (88.39%).  $a^3\Pi$  态的势阱深度为  $10102.42\text{ cm}^{-1}$ , 包含 10 个振动态. 本文计算的  $a^3\Pi$  态的惯性转动常数  $B_v(v=0, 1)$  分别为  $6.74781\text{ cm}^{-1}$  和  $6.49597\text{ cm}^{-1}$ , 它们分别比 Szajna 等<sup>[21]</sup> 报道的相应值稍大  $0.03872\text{ cm}^{-1}$  (0.5771%) 和  $0.04273\text{ cm}^{-1}$  (0.6621%).  $A^1\Pi$  态在

$R = 0.244\text{ nm}$  附近出现势垒, 势垒顶部的势能高于无穷远处的势能, 势阱深度为  $2145.17\text{ cm}^{-1}$ , 包含 2 个振动态, 这与实验<sup>[11–15,17]</sup>和理论<sup>[6,24,25]</sup>的结论相同. 由表 3 可知, 本文计算的  $A^1\Pi$  态的  $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  与实验值<sup>[13–15,17]</sup>吻合得也很好, 它们与实验值<sup>[13–15,17]</sup>的最大偏差分别为  $108.61\text{ cm}^{-1}$  (0.4595%),  $0.00135\text{ nm}$  (0.8190%),  $1.21\text{ cm}^{-1}$  (0.0854%) 和  $0.0016\text{ eV}$  (0.6667%).

$5\sigma \rightarrow 2\pi$  的双电子激发形成  $b^3\Sigma$  态, 其在  $R_e$  处的主要价电子组态为  $4\sigma^2 5\sigma^0 2\pi^2 6\sigma^0 7\sigma^0$  (84.37%).

表 3 AIH 分子  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $b^3\Sigma$ ,  $2^3\Sigma^+$ ,  $2^3\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$  和  $1^5\Sigma^-$  态的光谱常数  
Table 3. Spectroscopic parameters of the  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$ ,  $b^3\Sigma$ ,  $2^3\Sigma^+$ ,  $2^3\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$ , and  $1^5\Sigma^-$  states of AIH.

$\Lambda$ -S态	来源	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$
$a^3\Pi$	本文 <sup>a)</sup>	15445.97	0.15895	1800.73	31.4954	6.65323	2.07076	1.2525
	实验 <sup>[20]</sup>	$x^b)$	—	—	—	6.7520 <sup>c)</sup>	—	—
	理论 <sup>[6]</sup>	15702.28	0.1585	—	—	—	—	—
	理论 <sup>[20]</sup>	15223.3 <sup>d)</sup>	—	—	—	6.648 <sup>c)</sup>	—	—
	理论 <sup>[24]</sup>	15115	0.1600	2012	94	6.79	—	—
	理论 <sup>[26]</sup>	—	0.15868	1811	—	6.89	—	—
$A^1\Pi$	本文 <sup>a)</sup>	23746.94	0.16618	1415.29	186.750	6.87425	136.453	0.2384
	实验 <sup>[14]</sup>	23638.33	—	1416.50	166.86	6.38642	73.2541	0.24 $\pm$ 0.01 <sup>e)</sup>
	实验 <sup>[15]</sup>	23638.33	0.16483	1416.50	166.86	6.38642	73.2540	—
	实验 <sup>[17]</sup>	23763.47 <sup>f)</sup>	—	1082.77 <sup>f)</sup>	0 <sup>f)</sup>	6.38611	73.2282	—
	理论 <sup>[6]</sup>	23959.82	0.1649	—	—	—	—	—
	理论 <sup>[24]</sup>	23536	0.1665	1370	125	6.34	—	—
$b^3\Sigma$	理论 <sup>[25]</sup>	23529.19	—	—	—	—	—	—
	本文 <sup>a)</sup>	41859.74	0.15876	1741.72	38.5537	6.72229	11.3808	1.5480
	实验 <sup>[19]</sup>	41445	0.15717	2464	275	7.0759	64.3	—
	实验 <sup>[20]</sup>	$x+26223.71^d)$	—	—	—	6.7520 <sup>c)</sup>	—	—
	理论 <sup>[6]</sup>	42165.98	0.1582	—	—	—	—	—
$2^3\Sigma^+$	理论 <sup>[20]</sup>	41370.7 <sup>d)</sup>	—	—	—	6.602 <sup>c)</sup>	—	—
	本文 <sup>a)</sup>	43694.99	0.16007	2683.33	503.341	6.78034	66.2526	0.8836
$2^3\Pi$	理论 <sup>[6]</sup>	43752.71	0.1565	—	—	—	—	—
	本文 <sup>a)</sup>	43922.36	0.21642	1119.61	9.70530	3.70365	1.40363	1.2981
$C^1\Sigma^+$ + 势阱一	理论 <sup>[6]</sup>	44202.15	0.2144	—	—	—	—	—
	本文 <sup>a)</sup>	44744.73	0.16160	1575.90	91.0727	6.69259	44.0337	0.7528
	实验 <sup>[15]</sup>	44675.37	0.16131	1575.34	125.5	6.66802	55.844	0.7567
	实验 <sup>[16]</sup>	44675.37	0.16131	1575.34	125.5	6.66804	55.839	0.7567
	理论 <sup>[24]</sup>	43999	0.1575	1566	100	7.15	—	—
$C^1\Sigma^+$ + 势阱二	理论 <sup>[25]</sup>	44621.50	0.1625	—	—	—	—	—
	本文 <sup>a)</sup>	43964.50	0.36561	484.710	4.04586	1.29836	0.524053	0.8517
	理论 <sup>[6]</sup>	44629.05	0.3648	—	—	—	—	—
	理论 <sup>[24]</sup>	41049	0.3735	491	6	1.24	—	—
$1^5\Sigma^-$	理论 <sup>[25]</sup>	40595.83	0.3777	—	—	—	—	—
	本文 <sup>a)</sup>	53899.46	0.24733	294.567	46.1579	2.80395	42.6271	0.0605

a) 利用icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR理论获得的结果; b)  $x$ 表示 $a^3\Pi$ 态相对于 $X^1\Sigma^+$ 态的  $T_0$ 值;  
c)  $B_0$ 值; d)  $T_0$ 值; e) 文献<sup>[13]</sup>中的值; f)  $\omega_e x_e$ 固定为0, 获得的结果.

$b^3\Sigma^-$  态的势阱深度为  $12485.91\text{ cm}^{-1}$ , 包含 12 个振动态.  $5\sigma \rightarrow 6\sigma$  的单电子激发形成排斥态  $1^3\Sigma^+$ , 它与  $b^3\Sigma^-$  态在  $R = 0.16716\text{ nm}$  处交叉, 计算表明  $b^3\Sigma^-$  态的预解离始于  $v' = 0$  能级. 排斥态  $1^3\Sigma^+$  通过  $5\sigma \rightarrow 6\sigma$  的单电子激发形成.

$5\sigma \rightarrow 7\sigma$  的单电子激发形成  $2^3\Sigma^+$  态和  $C^1\Sigma^+$  势阱一态, 它们在各自  $R_e$  处的主要价电子组态分别为  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^1 (91.10\%)$  和  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^1 (89.15\%)$ . 由图 1 可知, 在  $R = 0.15800\text{ nm}$  附近,  $2^3\Sigma^+$  态与  $1^3\Sigma^+$  态避免交叉, 以致  $2^3\Sigma^+$  态形成势阱.  $2^3\Sigma^+$  态势阱深度为  $7122.83\text{ cm}^{-1}$ , 包含 5 个振动态.  $C^1\Sigma^+$  态在  $R = 0.23400\text{ nm}$  附近出现势垒, 势垒低于无穷远处, 第 1 个势阱深度为  $3561.94\text{ cm}^{-1}$ , 包含 3 个振动态. 由表 3 可知, 本文计算的  $C^1\Sigma^+$  势阱一的  $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  与实验值 [15,16] 符合得也很好, 其中  $T_e$ ,  $R_e$  和  $\omega_e$  仅比实验值 [15,16] 大  $69.36\text{ cm}^{-1}$  (0.1553%),  $0.00029\text{ nm}$  (0.1798%) 和  $0.56\text{ cm}^{-1}$  (0.0355%),  $D_e$  与仅比实验值 [15,16] 小  $0.0039\text{ eV}$  (0.5154%).  $C^1\Sigma^+$  态的第 2 个势阱具有明显的多参考特征, 其在  $R_e$  处的主要价电子组态为  $4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^0 (46.03\%)$ ,  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^1 7\sigma^0 (22.47\%)$  和  $4\sigma^2 5\sigma^1 2\pi^0 6\sigma^0 7\sigma^1 (11.50\%)$ ; 它的势阱深度为  $4342.09\text{ cm}^{-1}$ , 包含 11 个振动态.

$4\sigma^1 \rightarrow 2\pi^1$  以及  $5\sigma^2 \rightarrow 2\pi^1 6\sigma^1$  的电子激发形成  $2^3\Pi$  态, 其在  $R_e$  处的主要价电子组态为  $4\sigma^1 5\sigma^2 2\pi^1 6\sigma^0 7\sigma^0 (70.06\%)$  和  $4\sigma^2 5\sigma^0 2\pi^1 6\sigma^1 7\sigma^0 (12.34\%)$ . 由图 1 可知, 在  $0.18529\text{--}0.33399\text{ nm}$  的核间距范围内,  $2^3\Pi$  态与  $C^1\Sigma^+$ ,  $2^3\Sigma^+$  和  $b^3\Sigma^-$  态交叉, 计算表明  $2^3\Pi$  ( $v' \geq 0$ ) 能级将受到  $C^1\Sigma^+$  势阱一 ( $v' \geq 0$ ),  $b^3\Sigma^-$  ( $v' \geq 1$ ),  $2^3\Sigma^+$  ( $v' \geq 1$ ) 和  $C^1\Sigma^+$  势阱二 ( $v' \geq 7$ ) 能级的微扰.

$4\sigma^1 5\sigma^1 \rightarrow 2\pi^2$  的电子激发形成  $1^5\Sigma^-$  弱束缚态, 其在  $R_e$  处的主要价电子组态为  $4\sigma^1 5\sigma^1 2\pi^2 6\sigma^0 7\sigma^0 (96.67\%)$ . 它的势阱深度为  $488.33\text{ cm}^{-1}$ , 仅包含 3 个振动态. 排斥态  $1^5\Pi$  通过  $4\sigma^1 \rightarrow 2\pi^1$  和  $5\sigma^1 \rightarrow 6\sigma^1$  的电子激发形成.

### 3.2 19 个 $\Omega$ 态的光谱常数

自旋-轨道耦合效应使 AlH 分子前 3 个离解极限  $\text{Al}(3s^2 3p^2 P_u) + \text{H}(1s^2 S_g)$ ,  $\text{Al}(3s^2 4s^2 S_g) + \text{H}(1s^2 S_g)$  和  $\text{Al}(3s 3p^2^4 P_g) + \text{H}(1s^2 S_g)$  分裂成 6 条离解极限, 即  $\text{Al}(3s^2 3p^2 P_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ ,  $\text{Al}(3s^2 3p^2 P_{3/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ ,  $\text{Al}(3s^2 4s^2 S_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ ,  $\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ ,  $\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{3/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$  和  $\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{5/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ .

$2S_{1/2}$  和  $\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{5/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ . 表 4 中列入了这 6 个离解极限的能量间隔及它们所产生的 26 个  $\Omega$  态.

表 4 AlH 分子 26 个  $\Omega$  态的离解关系

Table 4. Dissociation relationships of the 26  $\Omega$  states of the AlH molecule.

原子态(Al + H)	$\Omega$ 态	能级/ $\text{cm}^{-1}$	
		本文	实验[35]
$\text{Al}(3s^2 3p^2 P_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$	$0^-, 0^+, 1$	0	0
$\text{Al}(3s^2 3p^2 P_{3/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$	$2, 1(2), 0^+, 0^-$	103.93	112.06
$\text{Al}(3s^2 4s^2 S_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$	$0^+, 0^-, 1$	25281.58	25347.76
$\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$	$0^-, 0^+, 1$	28760.86	29020.41
$\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{3/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$	$2, 1(2), 0^+, 0^-$	28812.66	29066.96
$\text{Al}(3s 3p^2^4 P_{5/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$	$3, 2(2), 1(2), 0^+, 0^-$	28893.16	29142.78

由表 4 知, 本文计算的 Al 原子的自旋-轨道耦合分裂值与实验值 [35] 符合得很好, 它们分别比相应的实验值 [35] 小  $8.13\text{ cm}^{-1}$  ( $3s^2 3p^2 P_{3/2} - 3s^2 3p^2 P_{1/2}$ ),  $66.18\text{ cm}^{-1}$  ( $3s^2 4s^2 S_{1/2} - 3s^2 3p^2 P_{1/2}$ ),  $259.55\text{ cm}^{-1}$  ( $3s 3p^2^4 P_{1/2} - 3s 3p^2^4 P_{3/2}$ ),  $254.30\text{ cm}^{-1}$  ( $3s 3p^2^4 P_{3/2} - 3s 3p^2^4 P_{1/2}$ ) 和  $249.62\text{ cm}^{-1}$  ( $3s 3p^2^4 P_{5/2} - 3s 3p^2^4 P_{3/2}$ ). 本文计算得到的 19 个束缚和准束缚  $\Omega$  态的光谱常数和  $R_e$  处  $\Omega$  态的构成见表 5.

由图 1 可知, 类似于 BH 分子 [38], AlH 分子 4 个束缚态 ( $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$  和  $1^5\Sigma^-$ ) 和  $1^5\Pi$  排斥态的势能曲线也不与其他  $\Lambda$ -S 态的势能曲线发生交叉, 在自旋-轨道耦合效应的作用下,  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Pi$ ,  $A^1\Pi$  和  $1^5\Sigma^-$  态分裂为  $X^1\Sigma_0^+$ ,  $a^3\Pi_0^-$ ,  $a^3\Pi_0^+$ ,  $a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_2$ ,  $A^1\Pi_1$ ,  $1^5\Sigma_0^-$ ,  $1^5\Sigma_1^-$  和  $1^5\Sigma_2^-$  束缚态,  $1^5\Pi$  态分裂为  $1^5\Pi_{-1}$ ,  $1^5\Pi_0^-$ ,  $1^5\Pi_0^+$ ,  $1^5\Pi_1$ ,  $1^5\Pi_2$  和  $1^5\Pi_3$  排斥态. 由图 1 和图 2 可知, 这 15 个  $\Omega$  态势能曲线的形状与相应的 5 个  $\Lambda$ -S 态势能曲线的形状相同. 由表 5 可知, 在各自  $R_e$  处, 9 个束缚  $\Omega$  态波函的  $\Lambda$ -S 成分几乎全部来自相应的  $\Lambda$ -S 态; 由表 2, 表 3 和表 5 可知, 这 9 个  $\Omega$  态的光谱常数与相应  $\Lambda$ -S 态的光谱常数差别很小. 在  $R < 0.41208\text{ nm}$  区域,  $a^3\Pi_\Omega$  ( $\Omega = 0^-, 0^+, 1, 2$ ) 是正常态. Szajna 等 [21] 报道了  $a^3\Pi$  态的  $A_v(v = 0, 1)$  值分别为  $40.6040$  和  $40.4190\text{ cm}^{-1}$ , 由公式  $A_v = A_e - \alpha_{Ae}(v + 1/2)$ , 获得  $A_e = 40.6965\text{ cm}^{-1}$ . 由表 5 可知, 在各自  $R_e$  处, 计算的  $A_e(a^3\Pi_1 - a^3\Pi_0^+) = 40.04\text{ cm}^{-1}$  和  $A_e(a^3\Pi_2 -$



表 5 利用 icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR + SOC 理论获得的 19 个  $\Omega$  态的光谱常数Table 5. Spectroscopic parameters obtained by the icMRCI +  $Q/56$  + CV + SR + SOC calculations for the 19  $\Omega$  states.

$\Omega$ 态	$T_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$10^2 \alpha_e/\text{cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	在 $R_e$ 附近主要的 $\Lambda$ -S 态/%
$X^1\Sigma^+_{0+}$	0	0.16423	1683.83	23.8232	6.35152	14.7360	3.1732	$X^1\Sigma^+$ (100.00)
$a^3\Pi_{0-}$	15405.80	0.15895	1778.27	21.8727	6.64964	2.43602	1.2474	$a^3\Pi$ (100.00)
$a^3\Pi_{0+}$	15405.93	0.15895	1778.66	22.0650	6.66104	1.34272	1.2618	$a^3\Pi$ (100.00)
$a^3\Pi_1$	15445.97	0.15895	1777.36	21.4348	6.63386	3.90131	1.2424	$a^3\Pi$ (100.00)
$a^3\Pi_2$	15486.79	0.15895	1778.71	22.0980	6.65497	1.91466	1.2523	$a^3\Pi$ (100.00)
$A^1\Pi_1$	23747.16	0.16618	1414.96	186.498	6.86983	135.891	0.2660 <sup>a)</sup>	$A^1\Pi$ (100.00)
(3) $0^+$ 第一势阱	41859.96	0.15876	1735.05	13.1710	6.71698	21.3299	1.1105	$b^3\Sigma^-$ (100.00)
(3) $0^+$ 第二势阱	43881.10	0.21643	1114.60	—	3.71441	—	0.8599	$2^3\Pi$ (100.00)
(3) $0^+$ 第三势阱	43964.94	0.36554	484.319	3.56700	1.29849	0.56879	0.8517	$C^1\Sigma^+$ (100.00)
(3) 1	41859.96	0.15876	—	—	—	—	0.0258	$b^3\Sigma^-$ (100.00)
(4) 1 第一势阱	42188.07	0.16787	2943.15	—	5.96262	—	1.2320	$1^3\Sigma^+$ (99.96), $b^3\Sigma^-$ (0.04)
(4) 1 第二势阱	43922.58	0.21642	1114.52	—	3.71629	—	1.0169	$2^3\Pi$ (100.00)
(3) $0^-$ 第一势阱	43694.98	0.16007	2685.04	—	6.79388	—	1.0452	$2^3\Sigma^+$ (100.00)
(3) $0^-$ 第二势阱	43880.88	0.21643	1118.65	9.05865	3.70790	2.61254	1.0221	$2^3\Pi$ (100.00)
(4) $0^-$	46017.03	0.18561	3275.38	937.528	5.15024	46.7498	1.0291	$2^3\Pi$ (99.92), $2^3\Sigma^+$ (0.08)
(4) $0^+$ 第一势阱	44744.95	0.16159	1562.41	—	6.66956	—	1.1870	$C^1\Sigma^+$ (100.00)
(4) $0^+$ 第二势阱	45035.32	0.19346	674.726	161.967	54.9019	2407.50	1.1564	$2^3\Pi$ (97.66), $b^3\Sigma^-$ (2.34)
(4) $0^+$ 第三势阱	47498.04	0.26377	1589.91	—	2.25963	—	0.8510	$C^1\Sigma^+$ (100.00)
(5) 1 第一势阱	43694.98	0.16007	2768.86	—	7.39204	—	1.3227	$2^3\Sigma^+$ (100.00)
(5) 1 第二势阱	45041.46	0.19364	—	—	—	—	1.1556	$b^3\Sigma^-$ (99.42), $2^3\Pi$ (0.58)
(5) $0^+$	46034.37	0.18560	2898.99	1038.21	5.17322	85.9444	1.0360	$2^3\Pi$ (99.98), $b^3\Sigma^-$ (0.02)
(6) 1	46021.85	0.18577	3308.86	970.712	5.16845	53.5590	1.0375	$2^3\Sigma^+$ (99.96), $2^3\Pi$ (0.04)
$2^3\Pi_2$	43964.28	0.21640	1119.62	9.70272	3.70411	1.40547	1.2892	$2^3\Pi$ (100.00)
$1^5\Sigma^-_{0-}$	53899.24	0.24737	292.193	40.9254	2.72780	22.1616	0.0568	$1^5\Sigma^-$ (99.99), $2^3\Sigma^+$ (0.01)
$1^5\Sigma^-_1$	53899.46	0.24734	294.957	48.3039	2.85882	57.2987	0.0661	$1^5\Sigma^-$ (100.00)
$1^5\Sigma^-_2$	53899.68	0.24733	294.673	46.8641	2.83133	49.9771	0.0661	$1^5\Sigma^-$ (100.00)

a) 势阱的深度.

$a^3\Pi_1$ ) = 40.82  $\text{cm}^{-1}$ , 它们与实验值<sup>[21]</sup>符合得很好.  $a^3\Pi_1$  态势能曲线与  $a^3\Pi_{0+}$  态势能曲线相交于  $R = 0.41208 \text{ nm}$ , 当  $R > 0.41208 \text{ nm}$  时,  $a^3\Pi_1$  态的势能小于  $a^3\Pi_{0+}$  态的势能, 因此  $a^3\Pi_1$  态解离为  $\text{Al}(3s^2 3p^2 P_{1/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ ,  $a^3\Pi_{0+}$  态解离为  $\text{Al}(3s^2 3p^2 P_{3/2}) + \text{H}(1s^2 S_{1/2})$ .

在 -243.118620 到 -243.073393 Hartree 的能量范围内,  $b^3\Sigma^-$  态势能曲线与  $1^3\Sigma^+$ ,  $2^3\Pi$ ,  $C^1\Sigma^+$  和  $2^3\Sigma^+$  态势能曲线交叉,  $2^3\Pi$  态势能曲线还与  $C^1\Sigma^+$  和  $2^3\Sigma^+$  态势能曲线交叉; 自旋-轨道耦合效应使这 5 个  $\Lambda$ -S 态分裂出的 9 个  $\Omega = 0^-, 0^+$  和 1 组分 [(3) $0^+$ , (3)1, (4) $0^+$ , (3) $0^-$ , (4) $0^-$ , (4) $0^+$ , (5)1, (5) $0^+$  和 (6)1] 出现避免交叉现象, 以致这 9 个  $\Omega$  态势能曲线的形状发生很大变化 (图 1 和图 2). 由表 3 和表 5 可知,

这 9 个  $\Omega$  态的光谱常数也有很大的变化.

$2^3\Pi_2$  态的势能曲线与其他  $\Omega$  态的势能曲线没有避免交叉现象. 由图 1 和图 2 可知,  $2^3\Pi_2$  和  $2^3\Pi$  态势能曲线的形状相同. 由表 3 和表 5 可知,  $2^3\Pi_2$  和  $2^3\Pi$  态的  $T_e$ ,  $R_e$ ,  $\omega_e$  和  $D_e$  差别仅为 41.92  $\text{cm}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-5} \text{ nm}$ , 0.01  $\text{cm}^{-1}$  和 0.0089 eV.

### 3.3 跃迁特性和激光冷却方案

由 3.2 节的讨论可知, 能量最低的 6 个  $\Omega$  态 ( $X^1\Sigma^+_{0+}$ ,  $a^3\Pi_{0-}$ ,  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_2$  和  $A^1\Pi_1$ ) 受到其他态的微扰较小, 研究了它们之间 6 对跃迁 ( $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma^+_{0+}$ ,  $A^1\Pi_1 - a^3\Pi_2$ ,  $A^1\Pi_1 - a^3\Pi_{0+}$ ,  $A^1\Pi_1 - a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+_{0+}$  和  $a^3\Pi_1 - X^1\Sigma^+_{0+}$ ) 的跃迁特性. 表 6 — 表 10 列出了  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma^+_{0+}$  系统 (0, 0),

(0, 1), (0, 2), (0, 3), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4) 和 (1, 5) 带  $Q(J'')$  支的振转跃迁数据 ( $\tilde{\nu}$ ,  $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$ ,  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$ ,  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$  和  $\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}$ ). 表 11 和表 12 分别列出了  $a^3\Pi_{0+}(v' = 0 - 3, J' = 0, +) - X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0 - 4, J'' = 1, -)$  和  $a^3\Pi_1(v' = 0 - 3, J' = 1, +) - X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0 - 4, J'' = 1, -)$  的振转跃迁数据.

由表 6—表 10 可知, 除了 (0, 3) 带之外, 其余 9 条带的  $A_{v'J' \rightarrow v''J''} > 10^4 \text{ s}^{-1}$  和  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''} > 10^{-4}$ , 表明这 9 条带的跃迁比较强, 因此 (1, 5) 带也应是潜在的可观察带; 并且, 随着  $J''$  的增大,  $\Delta v = 0$  的 (0, 0) 和 (1, 1) 带  $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$  和  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$  值逐渐减小,  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$  值逐渐增大;  $\Delta v \neq 0$  的 (0, 1), (0, 2), (0, 3), (1, 0), (1, 2), (1, 3), (1, 4) 和 (1, 5) 带的  $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$ ,  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$  和  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$  值逐渐增大. 本文计算的 (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3) 和 (1, 4) 带  $Q(J'')$  的  $\tilde{\nu}$  与实验值<sup>[17]</sup> 的最大偏差仅为  $59.03 \text{ cm}^{-1}$  (0.2515%),  $35.94 \text{ cm}^{-1}$  (0.1645%),  $13.52 \text{ cm}^{-1}$  (0.0667%),  $38.89 \text{ cm}^{-1}$  (0.1584%),  $15.80 \text{ cm}^{-1}$  (0.0689%),  $12.90 \text{ cm}^{-1}$  (0.0605%),  $35.37 \text{ cm}^{-1}$  (0.1785%) 以及  $58.09 \text{ cm}^{-1}$  (0.3163%).  $A^1\Pi_1(v' = 0, 1) \rightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'')$  跃迁具有对角化的  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$ . 另外, 本文计算的  $A^1\Pi_1$

( $v' = 0, J' = 1, +$ )  $\rightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0, J'' = 1, -)$  的辐射寿命为  $62.02 \text{ ns}$ , 对应的光子散射速率 ( $1.612 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) 符合快速激光冷却的要求 ( $10^5 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[34]</sup>.

由表 11 和表 12 可知,  $a^3\Pi_{0+}(v', J' = 0, +) - X^1\Sigma_{0+}^+(v'', J'' = 1, -)$  跃迁的  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$  不具有对角化,  $a^3\Pi_1(v', J' = 1, +) - X^1\Sigma_{0+}^+(v'', J'' = 1, -)$  跃迁的  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$  具有对角化, 并且这两对跃迁的  $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$  和  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$  都很小,  $\tau_{v'J'}$  太长 [ $\tau_{00}(a^3\Pi_{0+}) = 338.26 \text{ ms}$  和  $\tau_{01}(a^3\Pi_1) = 15.99 \text{ ms}$ ], 不满足双原子分子激光冷却的准则<sup>[34]</sup>. 因此, 这两对跃迁都不能用于激光冷却 AlH 分子.

基于  $A^1\Pi_1(v', J' = 1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'', J'' = 1, -)$  跃迁的 AlH 分子激光冷却方案存在 3 个中间电子态  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $a^3\Pi_2$ , 本文计算获得

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'', J'' = 1, -),$$

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow a^3\Pi_{0+}(v'', J'' = 1, -),$$

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow a^3\Pi_1(v'', J'' = 1, -),$$

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow a^3\Pi_2(v'', J'' = 2, -),$$

这些跃迁总  $A_{v'J'}$  分别为  $\gamma_\Sigma = 1.6278 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma_1 = 1.0838 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 0.18752 \text{ s}^{-1}$  和  $\gamma_3 = 3.9806 \times$

表 6  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}^+$  系统 (0, 0) 和 (0, 1) 带  $Q$  支的振转跃迁

Table 6. Rovibrational transitions of the  $Q$  branch for the (0, 0) and (0, 1) bands of the  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}^+$  system.

$J''$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		$A_{v'J' \rightarrow v''J''} / \text{s}^{-1}$	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''} / \text{nm}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		$A_{v'J' \rightarrow v''J''} / \text{s}^{-1}$	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''} / \text{nm}$
	(0, 0)	实验 <sup>[17]</sup>					(0, 1)	实验 <sup>[17]</sup>				
1	23529.37	23470.34	$1.612 \times 10^7$	0.9906	0.1310	425.30	21881.57	21845.63	$9.618 \times 10^4$	0.0059	$9.034 \times 10^{-4}$	457.33
2	23528.04	23469.19	$1.609 \times 10^7$	0.9904	0.2179	425.33	21880.97	21845.22	$9.846 \times 10^4$	0.0061	0.0015	457.34
3	23526.02	23467.45	$1.605 \times 10^7$	0.9901	0.3043	425.36	21880.04	21844.58	$1.020 \times 10^5$	0.0063	0.0022	457.36
4	23523.31	23465.10	$1.599 \times 10^7$	0.9897	0.3898	425.41	21878.78	21843.70	$1.067 \times 10^5$	0.0066	0.0030	457.39
5	23519.86	23462.12	$1.591 \times 10^7$	0.9892	0.4743	425.48	21877.14	21842.55	$1.129 \times 10^5$	0.0070	0.0039	457.42
6	23515.65	23458.47	$1.581 \times 10^7$	0.9886	0.5574	425.55	21875.10	21841.10	$1.205 \times 10^5$	0.0075	0.0049	457.47
7	23510.63	23454.12	$1.570 \times 10^7$	0.9878	0.6388	425.64	21872.61	21839.30	$1.299 \times 10^5$	0.0082	0.0061	457.52
8	23504.75	23449.00	$1.557 \times 10^7$	0.9869	0.7183	425.75	21869.62	21837.11	$1.411 \times 10^5$	0.0089	0.0075	457.58
9	23497.95	23443.07	$1.542 \times 10^7$	0.9857	0.7956	425.87	21866.06	21834.46	$1.544 \times 10^5$	0.0099	0.0092	457.66
10	23490.15	23436.26	$1.525 \times 10^7$	0.9844	0.8702	426.01	21861.87	21831.29	$1.701 \times 10^5$	0.0110	0.0112	457.74
11	23481.26	23428.48	$1.506 \times 10^7$	0.9827	0.9417	426.17	21856.94	21827.52	$1.885 \times 10^5$	0.0123	0.0136	457.85
12	23471.20	23419.66	$1.484 \times 10^7$	0.9808	1.010	426.36	21851.19	21823.05	$2.100 \times 10^5$	0.0139	0.0165	457.97
13	23459.83	23409.67	$1.460 \times 10^7$	0.9784	1.074	426.56	21844.49	21817.77	$2.350 \times 10^5$	0.0158	0.0199	458.11
14	23447.03	23398.40	$1.433 \times 10^7$	0.9757	1.133	426.80	21836.71	21811.57	$2.640 \times 10^5$	0.0180	0.0241	458.27
15	23432.64	23385.70	$1.402 \times 10^7$	0.9723	1.187	427.06	21827.68	21804.29	$2.975 \times 10^5$	0.0206	0.0290	458.46
16	23416.46	23371.41	$1.368 \times 10^7$	0.9683	1.234	427.35	21817.21	21795.75	$3.362 \times 10^5$	0.0238	0.0349	458.68
17	23398.26	23355.31	$1.329 \times 10^7$	0.9634	1.274	427.69	21805.07	21785.77	$3.807 \times 10^5$	0.0276	0.0420	458.94

表 7  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  系统 (0, 2) 和 (0, 3) 带 Q 支的振转跃迁Table 7. Rovibrational transitions of the Q branch for the (0, 2) and (0, 3) bands of the  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  system.

$J''$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$
	(0, 2)	实验 <sup>[17]</sup>	/s <sup>-1</sup>			/nm	(0, 3)		/s <sup>-1</sup>			/nm
1	20290.37	20276.85	$5.595 \times 10^4$	0.0034	$6.113 \times 10^{-4}$	493.20	18753.82	$8.717 \times 10^2$	$5.355 \times 10^{-5}$	$1.115 \times 10^{-5}$		533.60
2	20290.47	20277.15	$5.637 \times 10^4$	0.0035	0.0010	493.19	18754.62	$9.044 \times 10^2$	$5.565 \times 10^{-5}$	$1.927 \times 10^{-5}$		533.58
3	20290.61	20277.59	$5.700 \times 10^4$	0.0035	0.0015	493.19	18755.79	$9.552 \times 10^2$	$5.893 \times 10^{-5}$	$2.850 \times 10^{-5}$		533.55
4	20290.76	20278.15	$5.787 \times 10^4$	0.0036	0.0019	493.19	18757.33	$1.026 \times 10^3$	$6.355 \times 10^{-5}$	$3.936 \times 10^{-5}$		533.50
5	20290.89	20278.80	$5.898 \times 10^4$	0.0037	0.0024	493.18	18759.19	$1.121 \times 10^3$	$6.972 \times 10^{-5}$	$5.254 \times 10^{-5}$		533.45
6	20290.97	20279.50	$6.037 \times 10^4$	0.0038	0.0029	493.18	18761.34	$1.244 \times 10^3$	$7.777 \times 10^{-5}$	$6.888 \times 10^{-5}$		533.39
7	20290.95	20280.21	$6.206 \times 10^4$	0.0039	0.0034	493.18	18763.74	$1.401 \times 10^3$	$8.811 \times 10^{-5}$	$8.946 \times 10^{-5}$		533.32
8	20290.78	20280.88	$6.411 \times 10^4$	0.0041	0.0040	493.19	18766.33	$1.599 \times 10^3$	$1.013 \times 10^{-4}$	$1.157 \times 10^{-4}$		533.25
9	20290.39	20281.45	$6.655 \times 10^4$	0.0043	0.0046	493.19	18769.05	$1.849 \times 10^3$	$1.182 \times 10^{-4}$	$1.495 \times 10^{-4}$		533.17
10	20289.71	20281.85	$6.945 \times 10^4$	0.0045	0.0053	493.21	18771.81	$2.165 \times 10^3$	$1.397 \times 10^{-4}$	$1.934 \times 10^{-4}$		533.09
11	20288.65	20282.00	$7.289 \times 10^4$	0.0048	0.0061	493.24	18774.53	$2.564 \times 10^3$	$1.673 \times 10^{-4}$	$2.508 \times 10^{-4}$		533.02
12	20287.11	20281.80	$7.697 \times 10^4$	0.0051	0.0070	493.27	18777.10	$3.071 \times 10^3$	$2.029 \times 10^{-4}$	$3.264 \times 10^{-4}$		532.94
13	20284.96	20281.15	$8.181 \times 10^4$	0.0055	0.0080	493.33	18779.41	$3.719 \times 10^3$	$2.492 \times 10^{-4}$	$4.268 \times 10^{-4}$		532.88
14	20282.08	20279.91	$8.759 \times 10^4$	0.0060	0.0093	493.40	18781.31	$4.553 \times 10^3$	$3.101 \times 10^{-4}$	$5.612 \times 10^{-4}$		532.82
15	20278.28	20277.94	$9.450 \times 10^4$	0.0066	0.0107	493.49	18782.63	$5.638 \times 10^3$	$3.910 \times 10^{-4}$	$7.427 \times 10^{-4}$		532.79
16	20273.39	20275.06	$1.028 \times 10^5$	0.0073	0.0124	493.61	18783.19	$7.065 \times 10^3$	$5.002 \times 10^{-4}$	$9.907 \times 10^{-4}$		532.77
17	20267.15	20271.07	$1.129 \times 10^5$	0.0082	0.0144	493.76	18782.72	$8.970 \times 10^3$	$6.502 \times 10^{-4}$	0.0013		532.78

表 8  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  系统 (1, 0) 和 (1, 1) 带 Q 支的振转跃迁Table 8. Rovibrational transitions of the Q branch for the (1, 0) and (1, 1) bands of the  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  system.

$J''$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$
	(1, 0)	实验 <sup>[17]</sup>	/s <sup>-1</sup>			/nm	(1, 1)	实验 <sup>[17]</sup>	/s <sup>-1</sup>			/nm
1	24590.53	24551.64	$1.828 \times 10^6$	0.1670	0.0136	406.95	22942.74	22926.94	$8.154 \times 10^6$	0.7449	0.0697	436.18
2	24586.03	24547.55	$1.837 \times 10^6$	0.1687	0.0228	407.02	22938.96	22923.59	$8.079 \times 10^6$	0.7419	0.1151	436.25
3	24579.22	24541.37	$1.852 \times 10^6$	0.1714	0.0322	407.14	22933.24	22918.50	$7.967 \times 10^6$	0.7373	0.1590	436.36
4	24570.03	24533.04	$1.871 \times 10^6$	0.1750	0.0418	407.29	22925.50	22911.64	$7.815 \times 10^6$	0.7310	0.2006	436.51
5	24558.36	24522.50	$1.894 \times 10^6$	0.1797	0.0518	407.48	22915.64	22902.93	$7.623 \times 10^6$	0.7230	0.2394	436.69
6	24544.08	24509.56	$1.921 \times 10^6$	0.1854	0.0622	407.72	22903.53	22892.19	$7.387 \times 10^6$	0.7130	0.2745	436.92
7	24527.03	24494.16	$1.951 \times 10^6$	0.1924	0.0729	408.00	22889.01	22879.35	$7.106 \times 10^6$	0.7009	0.3050	437.20

表 9  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  系统 (1, 2) 和 (1, 3) 带 Q 支的振转跃迁Table 9. Rovibrational transitions of the Q branch for the (1, 2) and (1, 3) bands of the  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+$  system.

$J''$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$R_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$gf_{v',J' \rightarrow v'',J''}$	$\lambda_{v',J' \rightarrow v'',J''}$
	(1, 2)	实验 <sup>[17]</sup>	/s <sup>-1</sup>			/nm	(1, 3)	实验 <sup>[17]</sup>	/s <sup>-1</sup>			/nm
1	21351.54	21358.16	$6.384 \times 10^5$	0.0583	0.0063	468.68	19814.99	19843.91	$2.767 \times 10^5$	0.0253	0.0032	505.03
2	21348.47	21355.52	$6.437 \times 10^5$	0.0591	0.0106	468.75	19812.61	19841.97	$2.790 \times 10^5$	0.0256	0.0053	505.09
3	21343.81	21351.52	$6.514 \times 10^5$	0.0603	0.0150	468.85	19808.99	19839.03	$2.825 \times 10^5$	0.0261	0.0076	505.18
4	21337.48	21346.09	$6.615 \times 10^5$	0.0619	0.0196	468.99	19804.05	19835.01	$2.872 \times 10^5$	0.0269	0.0099	505.31
5	21329.39	21339.17	$6.739 \times 10^5$	0.0639	0.0244	469.17	19797.69	19829.85	$2.931 \times 10^5$	0.0278	0.0123	505.47
6	21319.40	21330.59	$6.881 \times 10^5$	0.0664	0.0295	469.39	19789.78	19823.38	$3.003 \times 10^5$	0.0290	0.0149	505.67
7	21307.35	21320.25	$7.037 \times 10^5$	0.0694	0.0349	469.66	19780.14	19815.51	$3.088 \times 10^5$	0.0305	0.0178	505.92

表 10  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}^+$  系统 (1, 4) 和 (1, 5) 带 Q 支的振转跃迁

 Table 10. Rovibrational transitions of the Q branch for the (1, 4) and (1, 5) bands of the  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}^+$  system.

$J''$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$A_{v'J' \rightarrow v''J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}/\text{nm}$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v'J' \rightarrow v''J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}/\text{nm}$
	(1, 4)	实验 <sup>[17]</sup>					(1, 5)				
1	18331.39	18382.88	$3.727 \times 10^4$	0.0034	$4.988 \times 10^{-4}$	545.90	16899.39	$1.003 \times 10^4$	$9.167 \times 10^{-4}$	$1.580 \times 10^{-4}$	592.16
2	18329.69	18381.64	$3.815 \times 10^4$	0.0035	$8.512 \times 10^{-4}$	545.95	16898.36	$1.031 \times 10^4$	$9.469 \times 10^{-4}$	$2.707 \times 10^{-4}$	592.19
3	18327.09	18379.73	$3.951 \times 10^4$	0.0037	0.0012	546.03	16896.76	$1.074 \times 10^4$	$9.944 \times 10^{-4}$	$3.950 \times 10^{-4}$	592.25
4	18323.51	18377.09	$4.140 \times 10^4$	0.0039	0.0017	546.14	16894.52	$1.135 \times 10^4$	0.0011	$5.368 \times 10^{-4}$	592.33
5	18318.84	18373.66	$4.388 \times 10^4$	0.0042	0.0022	546.27	16891.53	$1.217 \times 10^4$	0.0012	$7.035 \times 10^{-4}$	592.43
6	18312.97	18369.25	$4.703 \times 10^4$	0.0045	0.0027	546.45	16887.65	$1.324 \times 10^4$	0.0013	$9.047 \times 10^{-4}$	592.57
7	18305.71	18363.80	$5.096 \times 10^4$	0.0050	0.0034	546.67	16882.73	$1.461 \times 10^4$	0.0014	0.0012	592.74

 表 11  $a^3\Pi_{0+}(v' = 0-3, J' = 0, +) - X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0-4, J'' = 1, -)$  系统的振转跃迁

 Table 11. Rovibrational transitions of the  $a^3\Pi_{0+}(v' = 0-3, J' = 0, +) - X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0-4, J'' = 1, -)$  system.

$(v', v'')$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v'J' \rightarrow v''J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}/\text{nm}$	$(v', v'')$	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$A_{v'J' \rightarrow v''J''}/\text{s}^{-1}$	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \leftarrow v''J''}/\text{nm}$
(0, 0)	15439.35	1.4233	0.4815	$8.952 \times 10^{-9}$	648.16	(1, 0)	17153.57	1.1118	0.2666	$5.665 \times 10^{-9}$	583.38
(0, 1)	13791.56	1.3715	0.4639	$1.081 \times 10^{-8}$	725.60	(1, 1)	15505.78	0.3272	0.0785	$2.040 \times 10^{-9}$	645.38
(0, 2)	12200.35	0.1427	0.0483	$1.437 \times 10^{-9}$	820.23	(1, 2)	13914.57	2.3636	0.5668	$1.830 \times 10^{-8}$	719.18
(0, 3)	10663.80	0.0170	0.0057	$2.237 \times 10^{-10}$	938.42	(1, 3)	12378.03	0.3047	0.0731	$2.982 \times 10^{-9}$	808.46
(0, 4)	9180.20	0.0017	$5.644 \times 10^{-4}$	$2.968 \times 10^{-11}$	1090.08	(1, 4)	10894.42	0.0552	0.0132	$6.968 \times 10^{-10}$	918.55
(2, 0)	18760.32	0.1534	0.0217	$6.534 \times 10^{-10}$	533.42	(3, 0)	20242.83	$9.974 \times 10^{-4}$	$7.907 \times 10^{-5}$	$3.649 \times 10^{-12}$	494.35
(2, 1)	17112.53	3.0626	0.4328	$1.568 \times 10^{-8}$	584.78	(3, 1)	18595.04	0.3518	0.0279	$1.526 \times 10^{-9}$	538.16
(2, 2)	15521.32	0.0124	0.0018	$7.738 \times 10^{-11}$	644.73	(3, 2)	17003.84	5.9524	0.4719	$3.086 \times 10^{-8}$	588.52
(2, 3)	13984.78	3.3509	0.4736	$2.569 \times 10^{-8}$	715.57	(3, 3)	15467.29	0.8562	0.0679	$5.365 \times 10^{-9}$	646.99
(2, 4)	12501.17	0.3662	0.0518	$3.513 \times 10^{-9}$	800.49	(3, 4)	13983.68	5.0015	0.3965	$3.835 \times 10^{-8}$	715.63

$10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 因此

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow a^3\Pi_{0+}(v'', J'' = 1, -),$$

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow a^3\Pi_1(v'', J'' = 1, -),$$

$$A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \rightarrow a^3\Pi_2(v'', J'' = 2, -),$$

这些跃迁的振动分支损失比分别为

$$\eta_1 = \gamma_1/(\gamma_\Sigma + \gamma_1) = 6.6580 \times 10^{-8},$$

$$\eta_2 = \gamma_2/(\gamma_\Sigma + \gamma_2) = 1.1520 \times 10^{-8},$$

$$\eta_3 = \gamma_3/(\gamma_\Sigma + \gamma_3) = 2.4454 \times 10^{-9}.$$

这 3 个值都远小于 YO 的实验值  $4.0 \times 10^{-4}$ <sup>[47]</sup>, 这 3 对跃迁极小的振动分支损失比表明  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $a^3\Pi_2$  态不会对激光冷却产生干扰.

基于上述讨论, 利用  $A^1\Pi_1(v' = 0$  和  $1, J' = 1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0-3, J'' = 1, -)$  跃迁, 构建了激光冷却 AlH 分子的可行性方案 (图 4). 由图 4 可知, 驱动  $A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \leftarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0, J'' = 1, -)$  主跃迁的激光波长为  $\lambda_{0 \leftarrow 0} = 425.30 \text{ nm}$ , 为了减少振动分支损失, 增加 3 束波长为  $\lambda_{0 \leftarrow 1} =$

$457.33 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{1 \leftarrow 2} = 468.68 \text{ nm}$  和  $\lambda_{1 \leftarrow 3} = 505.03 \text{ nm}$  的再泵浦激光分别驱动  $A^1\Pi_1(v' = 0, J' = 1, +) \leftarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 1, J'' = 1, -)$ ,  $A^1\Pi_1(v' = 1, J' = 1, +) \leftarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 2, J'' = 1, -)$  和  $A^1\Pi_1(v' = 1, J' = 1, +) \leftarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 3, J'' = 1, -)$  跃迁. 由电偶极跃迁  $J$  的选择定则 ( $\Delta J = 0, \pm 1$ ) 和宇称选择定则 ( $+$   $\leftrightarrow$   $-$ ),  $A^1\Pi_1(v' = 0$  和  $1, J' = 1, +)$  激发态在自发辐射过程中只能返回到  $X^1\Sigma_{0+}^+(v'', J'' = 1, -)$  态, 因此本文的冷却循环中没有转动损失. 并且 4 束激光的波长都在可见光区域, 可以用半导体激光器获得所需的激光. 本文所构建的 AlH 分子冷却方案可以散射  $2.541 \times 10^4$  个光子, 这足以冷却到超冷温度. 此外, 本文计算的激光波长  $\lambda_{0 \leftarrow 0}$ ,  $\lambda_{0 \leftarrow 1}$ ,  $\lambda_{1 \leftarrow 0}$ ,  $\lambda_{1 \leftarrow 1}$  和  $\lambda_{1 \leftarrow 2}$  与实验<sup>[11]</sup>相应值的偏差仅分别为  $1.20 \text{ nm}$  (0.2830%),  $0.27 \text{ nm}$  (0.0590%),  $0.35 \text{ nm}$  (0.0861%),  $0.88 \text{ nm}$  (0.2022%) 和  $1.58 \text{ nm}$  (0.3383%).

研究了  $A^1\Pi_1$  态  $v' = 0$  和  $1$  的辐射寿命随转动量子数  $J'$  的分布, 图 5 绘出了  $A^1\Pi_1$  态  $v' = 0, J' \leq$



表 12  $a^3\Pi_1(v'=0-3, J'=1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0-4, J''=1, -)$  系统的振转跃迁  
Table 12. Rovibrational transitions of the  $a^3\Pi_1(v'=0-3, J'=1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0-4, J''=1, -)$  system.

$(v', v'')$	$\tilde{\nu}$ /cm <sup>-1</sup>	$A_{v'J' \rightarrow v''J''}$ /s <sup>-1</sup>	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \rightarrow v''J''}$ /nm	$(v', v'')$	$\tilde{\nu}$ /cm <sup>-1</sup>	$A_{v'J' \rightarrow v''J''}$ /s <sup>-1</sup>	$R_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$gf_{v'J' \rightarrow v''J''}$	$\lambda_{v'J' \rightarrow v''J''}$ /nm
(0, 0)	8076.52	1.0762	0.9466	$7.420 \times 10^{-8}$	1239.04	(1, 0)	9138.01	0.5696	0.0665	$3.068 \times 10^{-8}$	1095.11
(0, 1)	6362.81	0.0072	0.0493	$7.977 \times 10^{-10}$	1572.75	(1, 1)	7424.29	0.2740	0.8481	$2.236 \times 10^{-8}$	1347.89
(0, 2)	4756.62	$3.940 \times 10^{-4}$	0.0038	$7.832 \times 10^{-11}$	2103.83	(1, 2)	5818.10	0.0142	0.0748	$1.887 \times 10^{-9}$	1720.00
(0, 3)	3274.75	$1.009 \times 10^{-5}$	$2.791 \times 10^{-4}$	$4.233 \times 10^{-12}$	3055.84	(1, 3)	4336.24	0.0020	0.0096	$4.722 \times 10^{-10}$	2307.79
(0, 4)	1943.34	$1.047 \times 10^{-6}$	$2.303 \times 10^{-5}$	$1.246 \times 10^{-12}$	5149.44	(1, 4)	3004.82	$1.304 \times 10^{-4}$	$8.994 \times 10^{-4}$	$6.496 \times 10^{-11}$	3330.35
(2, 0)	18806.49	$5.770 \times 10^{-4}$	$9.414 \times 10^{-6}$	$7.337 \times 10^{-12}$	532.11	(3, 0)	20288.57	0.0063	$1.050 \times 10^{-4}$	$6.836 \times 10^{-11}$	493.24
(2, 1)	17158.70	6.5353	0.1066	$9.983 \times 10^{-8}$	583.21	(3, 1)	18640.77	0.0622	0.0010	$8.047 \times 10^{-10}$	536.84
(2, 2)	15567.49	49.009	0.7996	$9.095 \times 10^{-7}$	642.82	(3, 2)	17049.57	6.7939	0.1141	$1.051 \times 10^{-7}$	586.94
(2, 3)	14030.95	4.6491	0.0759	$1.062 \times 10^{-7}$	713.22	(3, 3)	15513.02	47.992	0.8058	$8.969 \times 10^{-7}$	645.08
(2, 4)	12547.34	0.9790	0.0160	$2.797 \times 10^{-8}$	797.55	(3, 4)	14029.42	3.2035	0.0538	$7.320 \times 10^{-8}$	713.29

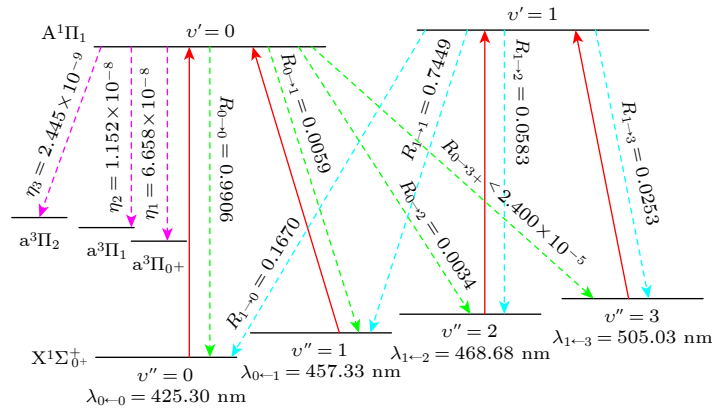


图 4 利用  $A^1\Pi_1(v'=0 \text{ 和 } 1, J'=1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0-3, J''=1, -)$  跃迁进行激光冷却 AlH 分子的方案. 红色实线表示激光驱动  $A^1\Pi_1(v'=0 \text{ 和 } 1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0-3, -)$  跃迁 Q(1) 支的激光波长 ( $\lambda_{v' \leftarrow v''}$ )

Fig. 4. The proposed laser cooling scheme for the AlH using  $A^1\Pi_1(v'=0 \text{ and } 1, J'=1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0-3, J''=1, -)$  transition. The red solid line indicate the wavelength ( $\lambda_{v' \leftarrow v''}$ ) at which the laser drives the Q(1) branch of the  $A^1\Pi_1(v'=0 \text{ and } 1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0-3, -)$  transition.

17 和  $v'=1, J' \leq 5$  的结果. 由图 5 可知,  $v'=0$  和 1 的辐射寿命随着  $J'$  的增大而缓慢延长. Baltayan 和 Nedelec<sup>[13]</sup> 报道的  $A^1\Pi(v'=0, J'=7)$  和  $A^1\Pi(v'=1, J'=5)$  辐射寿命的测量值分别为  $(66 \pm 4)$  和  $(83 \pm 6)$  ns, Yurchenko 等<sup>[32]</sup> 报道的计算值分别比实验值<sup>[13]</sup> 大 7.60 和 19.50 ns, 本文计算的相应值分别为 62.91 和 94.85 ns, 可见当前的计算值与实验值<sup>[13]</sup> 符合得较好. 因此, 本文计算的  $A^1\Pi_1(v'=0 \text{ 和 } 1, J'=1, +)$  的辐射寿命  $\tau_{01} = 61.43$  ns 和  $\tau_{11} = 91.36$  ns 也应是精确的, 另外我们计算的  $A^1\Pi_1(v'=0 \text{ 和 } 1, J'=1, +) \rightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'', J''=1, -)$  的辐射宽度分别为  $8.642 \times 10^{-5}$  和  $5.811 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ , 这些结果表明可以快速高效地激光冷却 AlH 分子.

为了评价激光冷却效果, 基于主冷却循环  $A^1\Pi_1(v'=0, J'=1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v''=0, J''=1, -)$

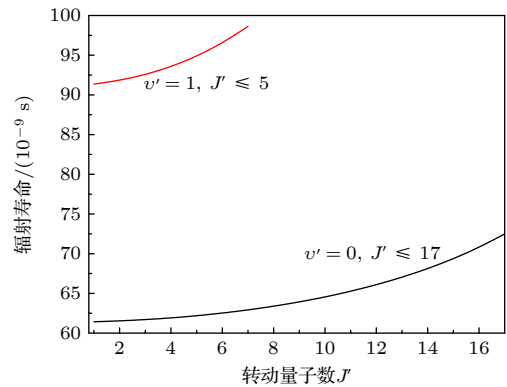


图 5  $A^1\Pi_1$  态的辐射寿命随转动量子数  $J'$  的分布

Fig. 5. Distributions of the radiative lifetime varying as the  $J'$  of the  $A^1\Pi_1$  state.

的辐射寿命 62.02 ns、激光波长 425.30 nm 以及 (5) 式和 (6) 式, 我们计算了主冷却循环的多普勒温度和回弹温度分别为 61.567  $\mu\text{K}$  和 3.782  $\mu\text{K}$ .

## 4 结 论

本文纳入各种相互作用 (自旋-轨道耦合效应、标量相对论效应和核价相关效应) 并利用 icMRCI +  $Q$  方法对 AlH 分子的电子结构进行从头算, 获得了完全基组极限时 10 个  $\Lambda$ -S 态和 26 个  $\Omega$  态精确的势能曲线. 在 icMRCI/AV6Z\* + SOC 理论水平上, 获得了  $X^1\Sigma_0^+$ ,  $a^3\Pi_0^+$ ,  $a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_2$  和  $A^1\Pi_1$  态之间 6 对跃迁的跃迁偶极矩. 并且本文得到的光谱和振转跃迁数据与现有的实验值符合得很好. 研究发现以下几点.

1)  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_0^+(0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4)$  和  $(1, 5)$  带  $Q(J'')$  支的跃迁强度比较强, 随着  $J''$  的增大,  $\Delta v = 0$  带的  $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$  和  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$  值逐渐减小,  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$  值逐渐增大,  $\Delta v \neq 0$  带的  $A_{v'J' \rightarrow v''J''}$ ,  $R_{v'J' \rightarrow v''J''}$  和  $gf_{v'J' \leftarrow v''J''}$  值逐渐增大;

2)  $A^1\Pi_1$  态  $v' = 0$  和 1 的辐射寿命随着  $J'$  的增大而缓慢延长;

3)  $A^1\Pi_1(v' = 0 \text{ 和 } 1, J' = 1, +) \rightarrow X^1\Sigma_0^+(v'' = 0-3, J'' = 1, -)$  跃迁满足双原子分子激光冷却的准则: 对角化分布的振动分支比、极短的辐射寿命、 $a^3\Pi_0^+$ ,  $a^3\Pi_1$  和  $a^3\Pi_2$  中间电子态不会干扰激光冷却.

因此, 基于  $A^1\Pi_1(v' = 0-1, J' = 1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_0^+(v'' = 0-3, J'' = 1, -)$  跃迁, 我们构建了激光冷却 AlH 分子的可行性方案. 激光冷却 AlH 分子时, 利用 4 束可见光波段的泵浦激光 (主泵激光  $\lambda_{0 \leftarrow 0} = 425.30 \text{ nm}$ , 3 束再泵浦激光  $\lambda_{0 \leftarrow 1} = 457.33 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{1 \leftarrow 2} = 468.68 \text{ nm}$  和  $\lambda_{1 \leftarrow 3} = 505.03 \text{ nm}$ ) 即可散射  $2.541 \times 10^4$  个光子, 这足以冷却到超冷温度, 并且主冷却循环的多普勒温度和回弹温度分别为 61.567  $\mu\text{K}$  和 3.782  $\mu\text{K}$ . 这些结果表明 AlH 是很好的激光冷却候选分子.

## 参考文献

[1] Herbig G H 1956 *Publ. Astron. Soc. Pac.* **68** 204  
 [2] Kamiński T, Wong K T, Schmidt M R, et al. 2016 *Astron. Astrophys.* **592** A42  
 [3] Pavlenko Y V, Tennyson J, Yurchenko S N, et al. 2022 *Mon.*

*Not. R. Astron. Soc.* **516** 5655  
 [4] Karthikeyan B, Rajamanickam N, Bagare S P 2010 *Sol. Phys.* **264** 279  
 [5] Halfen D T, Ziurys L M 2014 *Astrophys. J.* **791** 65  
 [6] Wells N, Lane I C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 19018  
 [7] Basquin O H 1901 *Astrophys. J.* **14** 1  
 [8] Deutsch J L, Neil W S, Ramsay D A 1987 *J. Mol. Spectrosc.* **125** 115  
 [9] White J B, Dulick M, Bernath P F 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 8371  
 [10] Ito F, Nakanaga T, Takeo H, Jones H 1994 *J. Mol. Spectrosc.* **164** 379  
 [11] Rice J K, Pasternack L, Nelson H H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **189** 43  
 [12] Ram R S, Bernath P F 1996 *Appl. Optics.* **35** 2879  
 [13] Baltayan P, Nedelec O 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 2399  
 [14] Szajna W, Zachwieja M 2009 *Eur. Phys. J. D* **55** 549  
 [15] Szajna W, Zachwieja M, Hakalla R, Kępa R 2011 *Acta Phys. Pol. A.* **120** 417  
 [16] Szajna W, Zachwieja M 2010 *J. Mol. Spectrosc.* **260** 130  
 [17] Szajna W, Kępa R, Para A, Piotrowska I, Ryzner S, Field R W, Heays A N, Hakalla R 2023 *J. Mol. Spectrosc.* **391** 111735  
 [18] Zhang Y, Stuke M 1988 *Chem. Phys. Lett.* **149** 310  
 [19] Zhu Y F, Shehadeh R, Grant E R 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 883  
 [20] Tao C, Tan X F, Dagdigian P J, Alexander M H 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 10477  
 [21] Szajna W, Hakalla R, Kolek P, Zachwieja M 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **187** 167  
 [22] Woon D E, Dunning Jr T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1914  
 [23] Shi D H, Liu H, Zhang X N, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2011 *Int. J. Quantum. Chem.* **111** 554  
 [24] Zhao S T, Li J, Li R, Yin S, Guo H J 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 043101  
 [25] Qin Z, Bai T R, Liu L H 2021 *Astrophys. J.* **917** 87  
 [26] Gutsev G L, Jena P, Bartlett R J 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 2928  
 [27] Brown A, Wasylshen R E 2013 *J. Mol. Spectrosc.* **292** 8  
 [28] Hirata S, Yanai T, De Jong W A, Nakajima T, Hirao K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3297  
 [29] Karton A, Martin J M L 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 144102  
 [30] Ferrante F, Prestianni A, Armata N 2017 *Theor. Chem. Acc.* **136** 3  
 [31] Koput J 2019 *J. Comput. Chem.* **40** 2522  
 [32] Yurchenko S N, Williams H, Leyland P C, Lodi L, Tennyson J 2018 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **479** 1401  
 [33] Sindhan R, Sriramachandran P, Shanmugavel R, Ramaswamy S 2023 *New. Astron.* **99** 101939  
 [34] Di Rosa M D 2004 *Eur. Phys. J. D.* **31** 395  
 [35] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J. & NIST ASD Team 2022 *NIST Atomic Spectra Database (version 5.10)* [2023-4-13]  
 [36] Werner H J, Knowles P J, Lindh R, Manby F R, Schütz M 2023 *MOLPRO (version 2010.1)* [2023-4-13]  
 [37] Hou Q Y, Guan H Y, Huang Y L, Chen S L, Yang M, Wan M J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 213101 (in Chinese) [侯秋宇, 关皓益, 黄雨露, 陈世林, 杨明, 万明杰 2022 物理学报 **71** 213101]  
 [38] Xing W, Li S Z, Sun J F, Li W T, Zhu Z L, Liu F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 103101 (in Chinese) [邢伟, 李胜周, 孙金锋, 李文涛, 朱遵略, 刘锋 2022 物理学报 **71** 103101]  
 [39] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007  
 [40] Dunning Jr T H, Peterson K A, Wilson A K 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9244  
 [41] De Jong W A, Harrison R J, Dixon D A 2001 *J. Chem. Phys.*

- 114 48
- [42] Wolf A, Reiher M, Hess B A 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9215
- [43] Peterson K A, Dunning Jr T H 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10548
- [44] Oyeeyemi V B, Krisiloff D B, Keith J A, Libisch F, Pavone M, Carter E A 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 044317
- [45] Berning A, Schweizer M, Werner H J, Knowles P J, Palmieri P 2000 *Mol. Phys.* **98** 1823
- [46] Le Roy R J 2017 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **186** 167
- [47] Hummon M T, Yeo M, Stuhl B K, Collopy A L, Xia Y, Ye J 2013 *Phys. Rev. Lett* **110** 143001

## Theoretical study on spectroscopic properties of 10 $\Lambda$ -S and 26 $\Omega$ states for AlH molecule\*

Xing Wei<sup>1)†</sup> Li Sheng-Zhou<sup>1)</sup> Sun Jin-Feng<sup>2)</sup> Cao Xu<sup>1)</sup> Zhu Zun-Lue<sup>2)</sup>  
Li Wen-Tao<sup>3)</sup> Li Yue-Yi<sup>1)</sup> Bai Chun-Xu<sup>1)</sup>

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

2) (School of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453000, China)

3) (Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

( Received 16 April 2023; revised manuscript received 19 May 2023 )

### Abstract

On the basis of correcting various errors caused by spin-orbit coupling effects, scalar relativity effects, core-valence correlation effects and basis set truncation, the potential energy curves of 10  $\Lambda$ -S states and 26  $\Omega$  states of AlH molecule are calculated by using icMRCI +  $Q$  method. The transition dipole moments of 6 pairs of transitions between the  $X^1\Sigma_{0+}^+$ ,  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$ ,  $a^3\Pi_2$ , and  $A^1\Pi_1$  states are calculated by using the icMRCI/AV6Z\* theory with the consideration of spin-orbit coupling effects. The spectral and transition data obtained here for AlH molecule are in very good agreement with the available experimental measurements. The findings are below. 1) The transition intensities are relatively strong of the  $Q(J'')$  branches for the (0, 0), (0, 1), (0, 2), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4) and (1, 5) bands of the  $A^1\Pi_1 - X^1\Sigma_{0+}^+$  transition, with the increase of  $J''$ ; the Einstein  $A$  coefficients and vibrational branching ratio gradually decrease, and the weighted absorption oscillator strength gradually increases of  $\Delta v = 0$  band, the Einstein  $A$  coefficient, vibrational branching ratio, and weighted absorption oscillator strength gradually increase for the  $\Delta v \neq 0$  bands. 2) The radiation lifetimes of  $A^1\Pi_1(v' = 0, 1)$  increases slowly as the  $J'$  increases. 3) The  $A^1\Pi_1(v' = 0$  and  $1, J' = 1, +) \rightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0-3, J'' = 1, -)$  transition of AlH molecule satisfies the criteria for laser cooling of diatomic molecules, that is, the vibrational branching ratio of the highly diagonal distribution, the extremely short radiation lifetimes of the  $A^1\Pi_1(v' = 0$  and  $1, J' = 1, +)$  states, and the intermediate electronic states  $a^3\Pi_{0+}$ ,  $a^3\Pi_1$ , and  $a^3\Pi_2$  do not interfere with laser cooling. Therefore, based on the cyclic transition  $A^1\Pi_1(v' = 0$  and  $1, J' = 1, +) \leftrightarrow X^1\Sigma_{0+}^+(v'' = 0-3, J'' = 1, -)$ , we propose a feasible scheme for laser cooling of AlH molecule. When cooled,  $2.541 \times 10^4$  photons can be scattered by four pump lasers used in the visible range, which are enough to cool AlH to the ultra-cold temperature, and the Doppler temperature and recoil temperature of the main transition are on the order of  $\mu\text{K}$ .

**Keywords:** potential energy curves, spectroscopic parameters, spin-orbit coupling, transition dipole moments, transition data

**PACS:** 31.50.Df, 95.30.Ky, 31.15.aj, 33.70.Ca

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230615

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275132, 11274097, 12074328), the Natural Science Foundation of Henan province, China (Grant No. 212300410233), the Natural Science Foundation of the Henan Higher Education Institutions of China (Grant No. 21A140023), and the Nanhua Scholars Program for Young Scholars of Xinyang Normal University, China.

† Corresponding author. E-mail: [wei19820403@163.com](mailto:wei19820403@163.com)

## AlH分子10个 $\Lambda$ -S态和26个 $\Omega$ 态光谱性质的理论研究

邢伟 李胜周 孙金锋 曹旭 朱遵略 李文涛 李悦毅 白春旭

### Theoretical study on spectroscopic properties of 10 $\Lambda$ -S and 26 $\Omega$ states for AlH molecule

Xing Wei Li Sheng-Zhou Sun Jin-Feng Cao Xu Zhu Zun-Lue Li Wen-Tao Li Yue-Yi Bai Chun-Xu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 163101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230615

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230615>

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

#### BH分子8个 $\Lambda$ -S态和23个 $\Omega$ 态光谱性质的理论研究

Theoretical study on spectroscopic properties of 8  $\Lambda$ -S and 23  $\Omega$  states for BH molecule

物理学报. 2022, 71(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220038>

#### AlH<sup>+</sup>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<sup>+</sup> cation

物理学报. 2018, 67(19): 193101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180926>

#### SiH<sup>+</sup>( $X^1\Sigma^+$ )的势能曲线、光谱常数、振转能级和自旋-轨道耦合理论研究

Accurate theoretical study of potential energy curves, spectroscopic parameters, vibrational energy levels and spin-orbit coupling interaction on SiH<sup>+</sup>( $X^1\Sigma^+$ ) ion

物理学报. 2021, 70(15): 153301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210450>

#### BH<sup>+</sup>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<sup>+</sup> 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

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

物理学报. 2021, 70(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201413>

#### LiCl阴离子的光谱性质和跃迁性质

Spectroscopic and transition properties of LiCl anion

物理学报. 2022, 71(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211688>