

AlH 分子 A'' 态的发射光谱和势能曲线

钱海波 苏 翼 朱清时

(中国科学院大连化学物理研究所)

提 要

本文以傅里叶变换光谱法在 0.05 cm^{-1} 的分辨率上观测了 AlH 分子 $A''-X'\Sigma$ 跃迁的 0-0, 0-1, 0-2, 1-1, 1-2, 1-3 六个发射谱带, 对它们进行归属, 用最小二乘法拟合得出了有关分子常数, 进而用 RKR 方法得出 A'' 态在平衡构型附近的势函数。再利用谱线的预离解线宽, 得出该势能曲线的短程部分和长程部分, 并用三次样条函数插值法把这三部分光滑地联接在一起。所得出的 A'' 态的离解限的渐近值 $D=1900.50\text{ cm}^{-1}$ (相对于势能最低点) 和无转动态的势能曲线的势垒高度 $H=327.57\text{ cm}^{-1}$ 。

关键词: 发射光谱; AlH 势能曲线; 预离解线宽。

一、引 言

光谱包含的三类信息, 频率、强度和线宽, 在 Born-Oppenheimer 近似下的量子理论中, 若势函数已知, 则可以通过求解薛定格方程得出。因此, 分子光谱学的基本问题是通过实验光谱来确定分子的势函数。

在分子的平衡构型附近有一些行之有效的方法(如 RKR 方法), 所以根据分子的光谱常数来确定势函数的形式。然而对分子离解限附近的势函数形式, 既缺少有效的计算方法, 又缺少实验数据, 阻碍着离解限附近的分子光谱研究的发展。

本文研究 AlH 分子 $A''-X'\Sigma$ 跃迁的发射光谱, 对记录到的 0-0, 0-1, 0-2, 1-1, 1-2, 1-3 六个发射谱带进行转动归属后, 用最小二乘法拟合得出了 AlH A'' 态在平衡构型附近的光谱常数, 并按照 RKR 法构造出这个态在平衡构型附近的势函数。

AlH 分子的转动预离解已有多种方法作过研究^[1~4], 得出了离解限附近的势能曲线, 并确定了离解限。但由于实验条件所限, 这些数据点较少, 结果也较为粗糙。本文用先进的实验设备对 AlH 分子的 $A''-X'\Sigma$ 态发射光谱的谱线线宽进行了更为精确的测量, 并改进计算方法, 求到 AlH 分子的 A'' 态在离解限附近的势能曲线。进而用三次样条函数插值法, 使平衡构型附近和离解限附近的两部分势能曲线光滑地联接起来, 构成了 AlH A'' 态的一条完整的势能曲线。

由于 AlH 是一种重要的星际分子, 其 A'' 态上的预离解又因可望发展新型激光而受重视。本文的结果对于这些问题的研究有一定意义。更重要的是本文介绍的计算方法, 也可一般地用于借助预离解线宽来确定势函数。

二、实验方法和结果

在 King 氏炉^[5]中, 放入金属 Al 加热到 850°C . 并通入 6 Torr H_2 后, Al 蒸汽与 H_2 反应生成($A'\Pi$ 态的)AlH 分子, 发出荧光经透镜聚焦进入 Bomem DA3-002 型傅里叶变换光谱仪。为了提高信噪比, 经 400 次扫描平均后, 得到 AlH 分子的 $A'\Pi-X'\Sigma$ 态 0-0, 0-1, 0-2, 1-1, 1-2, 1-3 六个谱带分辨率为 0.05cm^{-1} 的发射光谱。图 1 是 $A'\Pi-X'\Sigma(1-2)$ 谱带。可以看出, 从转动量子数 $J=7$ 开始, 随着 J 增大, 线宽迅速加宽, 直到弥漫消失。

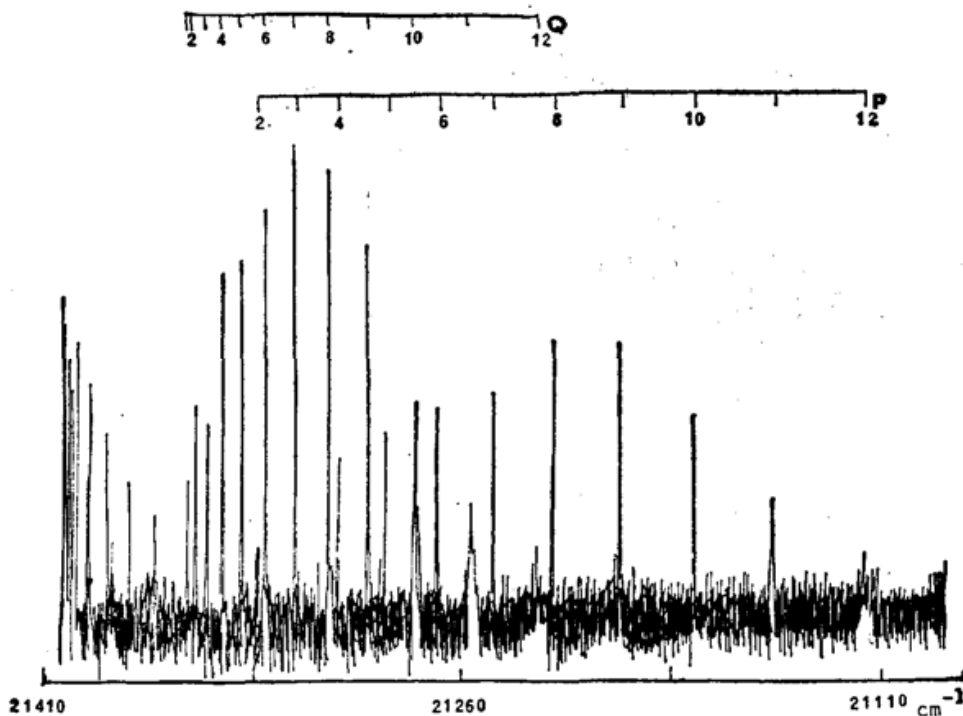


Fig. 1 The emission spectrum of AlH $A'\Pi-X'\Sigma(1-2)$ band

这六个谱带的每条转动谱线的频率是用计算机使用微分法找峰读出的, 读数精度约为 0.002cm^{-1} 。

谱线宽度所包含的信息对本工作至关重要。图 2 比较了 AlH 分子的 $A'\Pi-X'\Sigma(1-2)$ 和 (0-1) 谱带 Q 支各谱线。作者对观测到的谱线的线宽进行了测量, 在表 1 中列出了有明显加宽的谱线。

谱线的加宽机理是非常复杂的, 这里仅考虑:

1. 均匀加宽

它是由自然加宽、碰撞加宽和预离解加宽引起的, 属于劳伦茨线型

$$g_H(\nu, \nu_0) = \left(\frac{\Delta\nu_H}{2\pi} \right) \left[(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_H}{2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (1)$$

式中 $\Delta\nu_H = \Delta\nu_N + \Delta\nu_C + \Delta\nu_P$, $\Delta\nu_N$ 、 $\Delta\nu_C$ 、 $\Delta\nu_P$ 分别为谱线的自然宽度, 碰撞宽度和预离解宽度。

2. 非均匀加宽

它是由都普勒(Doppler)加宽引起的属于高斯线型

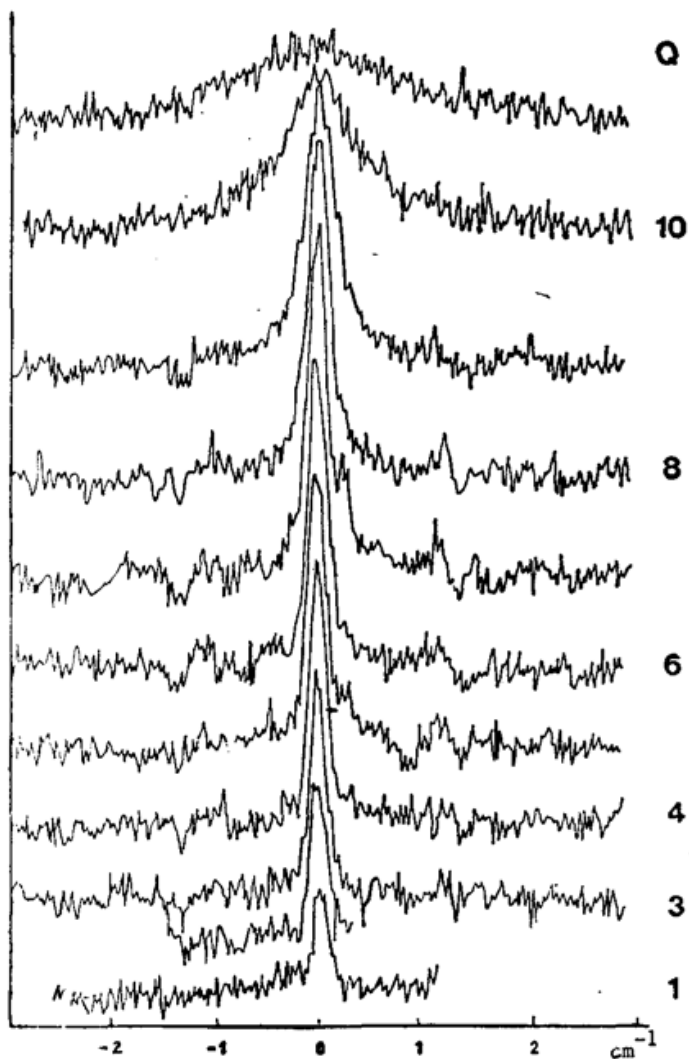


Fig. 2(a) The comparison of Q branch linewidths in $A'\Pi-X'\Sigma(1-2)$ band

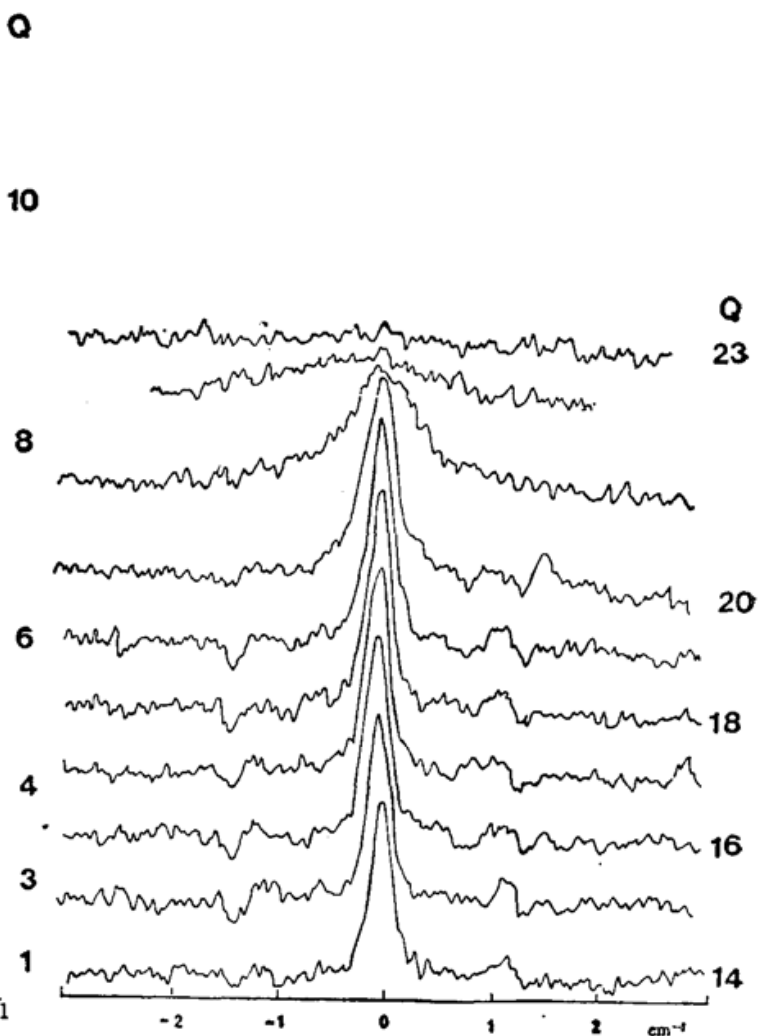


Fig. 2(b) The comparison of Q branch linewidths in $A'\Pi-X'\Sigma(0-0)$ band

Table 1 The emissive spectra line width of predissociation energy level I_n cm^{-1}

The Q branch of (0-1) band				
J	$\nu_{\text{obs.}}$	$\Delta\nu_{\text{obs}}$	$\Delta\nu_p$	
18	21774.1575	0.241	0.0(a)	0.002(b)
19	21760.4491	0.267	0.030	0.026
20	21744.2850	0.346	1.120	0.172
21	21725.109	0.699	0.500	0.800
22	21701.11	1.93	1.74	2.82
The Q branch of (1-2) band				
7	21320.3353	0.241	0.0	0.0009
8	21308.0113	0.291	0.070	0.012
9	21293.4681	0.397	0.170	0.084
10	21276.336	0.791	0.570	0.402
11	21256.230	1.860	1.670	1.461
12	21232.79	4.522	4.332	4.274

(a) The predissociation linewidth (from observed linewidth with Doppler broadening deconvoluted and typical linewidth subtracted).

(b) The calculated value.

$$\left. \begin{aligned} g_D(\nu, \nu_0) &= \frac{2}{\Delta\nu_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left\{ -4 \ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2} \right\}, \\ \Delta\nu_D &= 2\nu_0 \left(\frac{2KT \ln 2}{mC^2} \right)^{1/2} \approx 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{m}} \nu_0, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 T 为绝对温度, m 为分子量。谱线的实际线型是上述两类线型的卷积

$$g(\nu, \nu_0) = \int_{-\infty}^{\infty} g_D(\nu', \nu_0) g_H(\nu, \nu') d\nu' \quad (3)$$

为了更准确地确定预离解线宽, 作者根据(1)~(3)式自编了一个解卷积程序, 将非均匀的都普勒宽度去除, 求得均匀线宽 $\Delta\nu_H$, 同时考虑到没有发生预离解的典型线宽均匀为 0.241 cm^{-1} 左右, 将其一并去除后, 得到表 1 最后一列预离解宽度。

三、转动谱线的归属和分析

首先估计带心。把带心向高频方向的第一条线标识为 $R(0)$ 。在带心的低频方向同时有 Q 支和 P 支, 但它们由于强度和谱线间隔不同而可分辨 (Q 支强度大而间隔小), 把低频方向 Q 支的第一条线标识为 $Q(1)$, 从而依次向边分别定出 R 支和 P 支的各条谱线。这样归属的 0-0, 0-1, 0-2, 1-1, 1-2, 1-3 六个谱带的 261 条转动谱线, 再用

$$Q(J) - P(J+1) = R(J) - Q(J+1), \quad (4)$$

并合差公式加以检验和修正*。

AlH 分子是双原子分子, 它的 P 、 R 支跃迁频率公式为

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v)m^2 - 2(D'_v + D''_v)m^3 \\ &\quad - (D'_v - D''_v)m^4 + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

(5) 式中当 $m = J+1$ 时为 R 支; $m = -J$ 时为 P 支。而 Q 支跃迁频率公式为

$$Q(J) = \nu_0 + (B'_v - B''_v)J(J+1) - (D'_v - D''_v)J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (6)$$

由此可知

$$\left. \begin{aligned} R(J-1) - P(J+1) &= (4B''_v - 6D''_v) \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D''_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \\ R(J) - P(J) &= (4B'_v - 6D'_v) \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D'_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots, \\ \frac{1}{2} [R(J-1) + P(J)] &= \nu_0 + (B'_v - B''_v)J^2 + (D'_v - D''_v)J^2(J+1)^2 + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

将(7)式编一个最小二乘方拟合程序, 分别对 0-0, 0-1, 0-2, 1-2, 1-3 带拟合了 $X'\Sigma$ 、 $A'\Pi$ 态常数及各带带心。由于 1-1 带 R 支“回头”现象严重, 使得 R 支一些谱线重叠在一起而分辨不开, 在编最小二乘方拟合程序时, 采用的并合差公式为

$$\left. \begin{aligned} Q(J) - P(J+1) &= 2B''_v(J+1) - 4D''_v(J+1)^3 + \dots, \\ Q(J+1) - P(J+1) &= 2B'_v(J+1) - 4D'_v(J+1)^3 + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

以及(6)式拟合了 $X'\Sigma$ 、 $A'\Pi$ 态常数和带心。拟合出的有关数据列在表 2 中, 均方根误差都是在 1×10^{-2} 以下。虽然本文没有考虑 $A'\Pi$ 态的 Δ 型双重分裂, 但所得数据仍与文献[5]符合得很好。

* 这里忽略了 $A'\Pi$ 态的 Δ 型双重分裂, 下同。

Table 2 The Molecular Constants of AlH (in cm^{-1})

	v	B_v	$D_v \times 10^{-4}$	$H_v \times 10^{-6}$	ω_e	$\omega_e^x e$	$\omega_e^y e$
$X'\Sigma$	0	6.299	3.568		1680.403	27.8525	0.0683
	1	6.118	3.495				
	2	5.936	3.484				
	3	5.760	3.42				
$A''\Pi$	0	6.022	6.018	1.82	$\omega_e - 2\omega_e^x e = 1082.96$		
	1	5.284	10.30	1.98	$B_e = 6.391$	$D_e = 4.88$	$\alpha = 0.738$
						$\beta = 4.28$	

四、预离解线宽理论

一个无转动的双原子分子在振动过程中的恢复力为

$$u'_0(R) = \left. \frac{du_0(R)}{dR} \right|_{R=R_e} \quad (9)$$

式中 $u_0(R)$ 为纯振动时的势函数, R_e 为核间距的平衡值, 分子转动产生的离心力将抵消部分恢复力, 使之有效值为 $[u'_0(R) - (P^2/\mu R^3)]$, 其中 P 为转动角动量。因此, 这时势函数的有效形式为

$$u_J(R) = u_0(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Lambda^2], \quad (10)$$

式中 Λ 为电子轨道角动量沿核间轴的分量。对于给定的电子态 (Λ 一定), $u_J(R)$ 为关于核间距 R 和转动量子数 J 的函数。这些有效势能曲线在 $R \rightarrow \infty$ 时, 都渐近地趋于同一数值离解限 $u_0(\infty)$ 。当 R 变小时, 先达到一个极大值, 然后才达到对应于平衡位置的极小值。这个极大值就是所谓离心势垒 (或转动势垒), 它把分立的振转能级和对应于离解的连续区域隔开了。分子以高于离解限而低于势垒的能量运动时, 经过一定的寿命后, 因隧道效应而穿透势垒到达连续区而离解 (转动预离解), 使得能级加宽。

转动预离解线宽可以通过求解薛定谔方程给出为

$$\frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar} [E - u_J(R)]\psi(R) = 0, \quad (11)$$

式中 E 为分子的振动能量。对于准束缚态, 引入复能的概念

$$E = E_{v,J} - i \frac{\Gamma_{v,J}}{2}, \quad \Gamma_{v,J} > 0, \quad (12)$$

式中 $E_{v,J}$ 为共振能级 (准束缚振转能级) 位置 (高度), $\Gamma_{v,J}$ 为共振能级宽度。若用 W.K.B 理论和一系列近似来求解 (11) 式, 可得到^[8]

$$\Gamma_{v,J} = \hbar\omega P, \quad (13)$$

式中 ω 为分子处在能级 $E_{v,J}$ 上时的振动频率, 也就是碰撞势垒的频率, P 为分子穿透势垒的几率。在锐共振条件下, 即当分子处在离势垒顶部比较远的振转能级上, 由转动预离解引起的穿透几率比较小时, 有

$$P = \exp \left[-\frac{\sqrt{8\mu}}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{u_J(R) - E} dR \right]. \quad (14)$$

而在非锐共振条件下, 即当分子振转能级接近势垒顶部而穿透几率较大时, 有

$$P = \ln \left\{ 1 + \exp \left[- \frac{\sqrt{8\mu}}{\hbar} \int_{R_1}^{R_2} \sqrt{u_J(R) - E} dR \right] \right\}. \quad (15)$$

转动预离解是分子通过隧道效应穿过有效势能曲线的势垒而发生离解的, 因此, 发射谱线的预离解宽度与分子穿透势垒的几率有如下关系

$$\Delta\nu_P = \frac{P\omega}{2\pi}. \quad (16)$$

为了提高精度, 作者没采用上述这种通用的近似计算方法, 而采用 Numerov 方法^[7]直接数值求解(11)式, 以便拟合得出势函数的有关常数。

五、势能曲线的确定

分两步构造 $A'II$ 态势能曲线

(1) 平衡构型附近的势能曲线

采用 RKR 法^[8] 近似计算出, 其原理是: 对于一个势能为 U 的双原子分子, 它处于各个不同振转能级时的最大核间距和最小核间距是

$$\left. \begin{aligned} r_{1,2}(U) &= \left(\frac{f}{g} + f^2 \right)^{1/2} \pm f, \\ f &= \frac{\partial S}{\partial U}, \quad g = -\frac{\partial S}{\partial K}, \\ S(U, K) &= \frac{1}{\pi(2\mu)^{1/2}} \int_0^{I'} [U - E(I, K)]^{1/2} dI, \\ I &= h\left(v + \frac{1}{2}\right), \quad K = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2\mu} = \frac{J(J+1)}{b}, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

式中 v 为振动量子数, J 为转动量子数, μ 为折合质量, 并且当 $U = E$ 时, 有 $I = I'$ 。若

$$\begin{aligned} E(I, K) &= \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e J(J+1) + D_e J^2(J+1)^2 \\ &\quad - \alpha J(J+1) \left(v + \frac{1}{2}\right), \end{aligned} \quad (18)$$

那么

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{gh}{2m^{1/2}} \ln \left[\frac{(l^2 - 4mA)^{1/2}}{l - (4mA)^{1/2}} \right], \\ g &= \frac{gb}{4m^{3/2}} \left[\alpha(4mA)^{1/2} + (2mB_e h + 4mD_e h b K - \alpha l) \ln \left[\frac{(l^2 - 4mA)^{1/2}}{l - (4mA)^{1/2}} \right] \right], \\ g^{-1} &= \pi(2\mu h)^{1/2}, \quad l = \omega_e - \alpha J(J+1), \\ A &= h[U - B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2], \quad m = (\omega_e x_e / h), \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

根据(17)、(19)式编写出计算程序来拟合平衡构型附近的势能曲线。AlH分子 $A'II$ 态的 ω_e 、 $\omega_e x_e$ 不能从光谱中直接得到。本文采用 AlD 分子 $A'II$ 态的 ω_e 值^[10], 计算同位素位移求得 AlH 分子的 $A'II$ 态的 $\omega_e = 1404.95 \text{ cm}^{-1}$ 。又从观测值 $(\omega_e - 2\omega_e x_e) = 1082.96 \text{ cm}^{-1}$ 推知 $\omega_e x_e = 160.99 \text{ cm}^{-1}$ 。计算出的 RKR 法的势能曲线($J=0$)见表 3 所列。

(2) 势函数的长程部分和短程部分

双原子分子电子激发态长程势为^[11]

$$u_0(R) = V_{\text{limit}} - \left(\frac{C_3}{R_3}\right) + \left(\frac{C_5}{R_5}\right) + \left(\frac{C_7}{R_7}\right), \quad (20)$$

式中 V_{limit} 为离解限的渐近值, C_3, C_5, C_7 为待定系数。而其短程区域的排斥势为

$$u_0(R) = A - B \exp(OR), \quad (21)$$

式中 A, B, O 为待定系数, 它们与 C_3, C_5, C_7 以及 V_{limit} 一起需要从观测到的预离解线宽数据来估计。由于估计的精度依赖于数据的多少, 而本文获得的数据点是已有的同类工作中最多的, 因此可以认为给出的这些系数是较好估计值。

本文采用 Leroy 编写的程序^[9], 根据对每一组估计的系数值, 把势函数(RKR 势函数, (20)、(21)式三部分的总和)代入薛定格方程(11), 用 Numerov 方法直接数值求解, 得出相应的本征值和本征函数, 进而计算出能级的预离解宽度, 将它与观测值比较, 并不断调整 $V_{\text{limit}}, C_3, C_5, C_7, A, B, O$ 使之计

算出的能级的预离解宽度与表 1 中预离解宽度一致, 这样, 作者得到了与观测值符合得最好的短程势为

Table 3 The RKR potential curve ($J=0$)
in $A''I$ state

R_{min}	R_{max}	energy(cm^{-1})
1.64766	1.64766	0.0
1.60166	1.70154	69.845
1.57223	1.74691	207.120
1.55380	1.78156	341.176
1.53980	1.81205	472.011
1.52835	1.84028	599.627
1.51860	1.86712	724.023
1.51005	1.89308	845.199
1.50242	1.91845	963.156
1.49549	1.94346	1077.892
1.48913	1.96828	1189.409
1.48322	1.99302	1297.706
1.47769	2.01780	1402.783
1.47245	2.04270	1504.641
1.46746	2.06781	1603.278
1.46266	2.09320	1698.696
1.45801	2.11895	1790.894

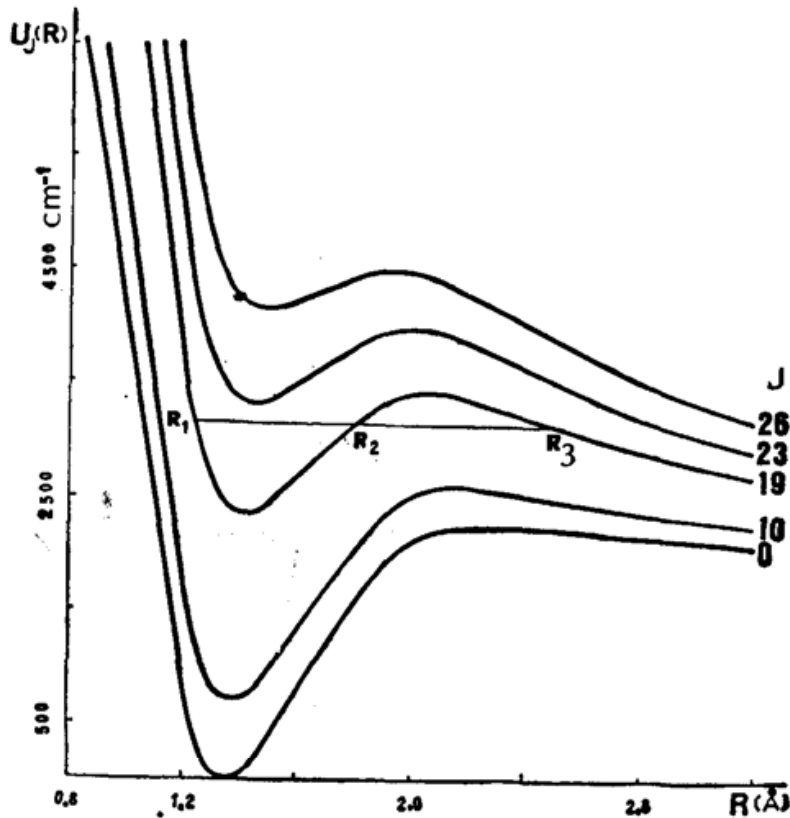


Fig. 3 The effective potential curve of AlH molecule in $A''I$ state

$$u_0(R) = 37075.3 - 15567.78 \exp(0.561202R), \quad (R \leq 1.4627 \text{ \AA}) \quad (22)$$

长程势为

$$u_0(R) = 1900.50 - (4010.22/R^3) + (169341.4/R^5) - (700511.91/R^7), \\ (R \geq 2.0932 \text{ \AA}) \quad (23)$$

在程序中还采用了三次样条函数插值的方法将这三部分势能曲线光滑的联接成一整体,得到了一个完整的势能曲线(如图3所示)。从图中可以清楚地看到, u_0R 在 $R=2.524 \text{ \AA}$ 时,有极大值 2228.070 cm^{-1} ,由此可知,无转动势能曲线的势垒高度是 327.57 cm^{-1} 。

本工作的 AlH 发射光谱是在加拿大国家研究院赫兹堡天体物理研究所中记录的,作者之一(朱清时)感谢加拿大国家研究院的访问学者(1986~1987)资助和 D. A. Ramsay 博士的帮助。

参 考 文 献

- [1] G. Herzberg, L. G. Mundie; *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, No. 3 (Mar), 263~273.
- [2] P. Baltayan, O. Nedelec; *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, No. 5 (Mar), 2399~2403.
- [3] A. C. Hurley; *Proc. R. Soc.*, 1961, **A261**, No. 1304 (Apr), 237~245.
- [4] Alvin C. Erlandson, Terrill A. Cool; *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**, No. 5 (Sep), 1325~1328.
- [5] P. B. Zeeman, G. J. Ritter; *Can. J. Phys.*, 1954, **32**, 555~561.
- [6] M. S. Child; *«Molecular Spectroscopy II»* [a Specialist Periodical Report of the Chemical Society (London)], edited by R. F. Barrow, D. A. Long, D. J. Millen (Chemical Society, London, 1974), 466~512.
- [7] K. Smith; *«The Calculation of Atomic Collision Processes»*, (Wiley-Interscience New York 1971).
- [8] A. L. G. Rees; *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1947, **A59**, 998~1010.
- [9] R. J. LeRoy; *«Further Improved Computer Program For Solving The Radical Schrodinger Equation For Bound And Quasibound (Orbiting Resonance) Levels»*, CP-230R, University of Waterloo, 1986.
- [10] G. Herzberg; *«Molecular Spectra and Molecular Structure»*, III, 504~505.
- [11] Antonio J. C. Varandas; *J. C. S. Faraday II*, 1980, **76**, No. 2 (Feb), 129~135.

The emission spectroscopy and potential curve of AlH A'' state

QIAN HAIBO, SU YI AND ZHU QINGSHI

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

(Received 20 September 1989; revised 8 December 1989)

Abstract

The AlH $A''-X'\Sigma(0-0)$, $(0-1)$, $(0-2)$, $(1-1)$, $(1-2)$ and $(1-3)$ bands were recorded by means of a King furnace and a Bomem DA3.002 FT Spectrophotometer at resolution of 0.05 cm^{-1} . The rotational lines of the six bands are least-squares fitted to derive the molecular constants. The RKR potential curve in this state was calculated in terms of the derived constants for the part near equilibrium configuration. Both of the short-range and long-range parts of this potential curve were estimated by the observed predissociation line widths. Then the three parts were combined smoothly by means of cubic spline to form a complete AlH A'' potential curve, which gives rise to the asymptotic dissociation energy of 1900.50 cm^{-1} , and nonrotational potential barrier of 327.57 cm^{-1} .

Key words: emission spectroscopy, AlH Potential, predissociation linewidth.