

Über die spektroskopischen Konstanten des $A^2\Pi$ - und $X^2\Sigma$ -Zustandes von AlH^+

B. Müller und Ch. Ottinger

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen

Z. Naturforsch. **43a**, 1007–1008 (1988);
eingegangen am 29. September 1988

The Spectroscopic Constants of the $A^2\Pi$ and $X^2\Sigma$ States of AlH^+

Published experimental data on the spectroscopy of AlH^+ have been reanalyzed to obtain improved rotational constants of the $X^2\Sigma$ and $A^2\Pi$ states. These allow a determination of vibrational constants in better agreement with experiment.

Key words: AlH^+ , rotational constants, vibrational constants.

Erste spektroskopische Untersuchungen des $A^2\Pi$ - $X^2\Sigma$ -Überganges von AlH^+ wurden 1934 von Holst [1] sowie Almy und Watson [2] durchgeführt. In einer neueren Arbeit von Rafi, Baig und Qureshi [3] konnten weitaus mehr Linien des A - X -Überganges als in [1, 2] vermessen und für die Ermittlung der Rotations- bzw. Schwingungskonstanten ausgewertet werden. Hierzu sollen im folgenden einige Anmerkungen gemacht werden.

In [3] werden bei der Rotationsanalyse die $A^2\Pi_{1/2}$ - $X^2\Sigma$ -Linien bzw. $A^2\Pi_{3/2}$ - $X^2\Sigma$ -Linien getrennt ausgewertet und vereinfachend anhand der Formel für $^1\Pi$ - $^1\Sigma$ -Übergänge dargestellt. Gemäß [4] werden dabei die Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F_1$ bzw. $\Delta_2 F_2$ für die einzelnen Banden gebildet und jeweils zu

$$F_{av} = (\Delta_2 F_1 + \Delta_2 F_2)/2 \quad (1)$$

gemittelt. Zwischen diesen Differenzen und den Molekülkonstanten besteht die Beziehung [4]

$$F_{av} = 4B_v(K+0,5) - 8D_v(K+0,5)^3 + 12H_v(K+0,5)^5 + \dots, \quad (2)$$

wobei B_v , D_v und H_v Molekülkonstanten im Schwingungszustand v und K die Rotationsquantenzahl darstellt. In den meisten Fällen ist H_v vernachlässigbar, so daß die Auftragung von $F_{av}/(K+0,5)$ gegen $(K+0,5)^2$ eine Gerade ergibt. Dies wird auch in [3] vorausgesetzt und daher mittels der Methode der kleinsten Quadrate eine Gerade angepaßt, aus deren Ordinatenabschnitt und Steigung sich schließlich B_v und D_v ergeben. Eine hier nachvollzogene Auswertung aller in [3] angegebenen Linien widerlegt jedoch die Annahme, daß H_v sehr klein ist. Dies ist in Abb. 1 zu sehen. Hier zeigen sich deutlich nichtlineare Verläufe bei allen vier Kurven. Der Fit durch Geraden, wie in [3], führt somit zu fehlerhaften Konstanten B_v und D_v . Wir haben daher die Meßpunkte aus [3] durch den Ausdruck gemäß (2) einschließlich des Gliedes mit H_v dargestellt. Die Parabeln, die sich so mittels der Methode der kleinsten Quadrate ergeben, sind in Abb. 1 als durchgezogene Linien gezeigt. In allen vier Fällen ist die

Reprint requests to B. Müller, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Bunsen-Straße 10, D-3400 Göttingen.

Tab. 1. Spektroskopische Konstanten der Zustände $X^2\Sigma$ und $A^2\Pi$ von AlH^+ in cm^{-1} .

Konstante	Ref. [2]	Ref. [3]	Ref. [5] ^a	Ref. [6]	Diese Arbeit
B'_e	6,851	6,867	6,87	6,741	6,817
α'_e	0,248	0,230	0,235	0,248	0,243
D'_e	4,17 $\cdot 10^{-4}$	3,584 $\cdot 10^{-4}$ ^b	—	—	$4,152 \cdot 10^{-4}$
β'_e	$5 \cdot 10^{-6}$	0,15 $\cdot 10^{-4}$	—	—	$0,616 \cdot 10^{-4}$
H'_e	—	—	—	—	$-3,206 \cdot 10^{-8}$
γ'_e	—	—	—	—	$-1,736 \cdot 10^{-7}$
ω'_e	1753	1901 ^c	1766	1727,0	1747
$\omega_e \alpha'_e$	45 ^d	44 ^d	42	54,37	43
B''_e	6,763	6,757	6,76	6,698	6,736
α''_e	0,398	0,401	0,319	0,318	0,382
D''_e	4,79 $\cdot 10^{-4}$	4,515 $\cdot 10^{-4}$	—	—	$4,469 \cdot 10^{-4}$
β''_e	$9 \cdot 10^{-6}$	0,448 $\cdot 10^{-4}$	—	—	$1,254 \cdot 10^{-4}$
H''_e	—	—	—	—	$-7,352 \cdot 10^{-8}$
γ''_e	—	—	—	—	$-2,479 \cdot 10^{-7}$
ω''_e	1610	1653 ^e	1686	1684,4	1654
$\omega_e \alpha''_e$	68 ^d	79 ^d	73	80,78	74
Δv_{exp}	152	152	—	—	—
Δv_{theo}	189	318 ^e	142	95,42	155

^a PNO-CEPA-Werte.

^b Dieser Wert wurde berechnet aus $D'_0 = 3,509 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $D'_1 = 3,359 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [3]. In [3] wird auch direkt $D'_e = 3,529 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ angegeben, dieser Wert ist aber nicht konsistent mit D'_0 und D'_1 aus [3].

^c Diese Werte wurden wie in [3] nach (4) aus den Rotationskonstanten von [3] berechnet. In [3], Tab. 4, werden die Ergebnisse $\omega'_e = 1895 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\omega''_e = 1742 \text{ cm}^{-1}$ angegeben; die Berechnung dieser Werte ist jedoch nicht nachvollziehbar.

^d Diese Werte sind in der vorliegenden Arbeit berechnet worden nach der Näherungsformel (5) [4].

^e In [3] wird direkt 153 cm^{-1} angegeben. Dieser nahezu korrekte Wert ergibt sich jedoch rein zufällig, unter Verwendung der fehlerhaften ω'_e und ω''_e aus [3] sowie unter Vernachlässigung des Gliedes $-2(\omega_e \alpha'_e - \omega_e \alpha''_e)$ in (3).

Übereinstimmung zwischen Datenpunkten und Fitkurven gut. Dies äußert sich auch in den Summen der Fehlerquadrate, welche 3- bis 7mal kleiner sind als bei entsprechenden Anpassungen von Geraden.

Die so erhaltenen Konstanten B_v , D_v und H_v sind in Tab. 1 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Konstanten aus den älteren experimentellen Arbeiten [2, 3] sowie ab-initio-Rechnungen von Klein, Rosmus und Werner [5] bzw. Guest und Hirst [6] mit in die Tabelle aufgenommen worden.

Die Schwingungskonstanten ω'_e , $\omega_e \alpha'_e$, ω''_e , $\omega_e \alpha''_e$ sind mit den experimentellen Daten aus [1, 2, 3] nicht direkt bestimmbar, da aus der Messung von den zwei Banden (0, 0) und (1, 1)

0932-0784 / 88 / 1100-1007 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

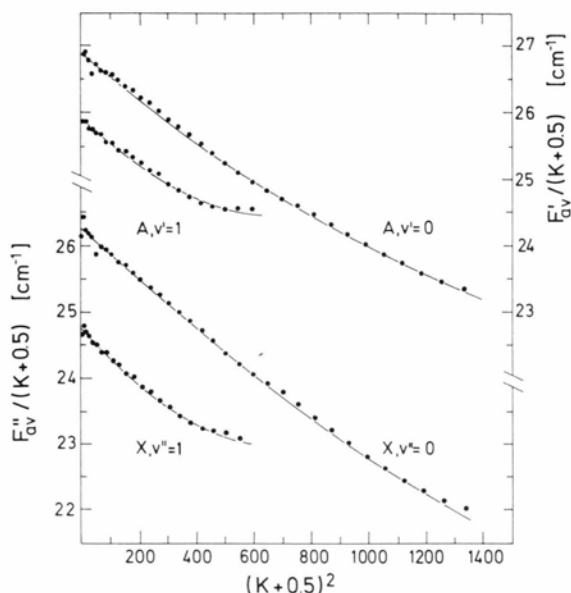


Abb. 1. Graphische Darstellung von Werten $\Delta_2 F/(K+0.5)$ nach Meßdaten an AlF^+ von Rafi et al. [3]. Die unteren zwei Kurven beziehen sich auf die linke Ordinate und gehören zum Grundzustand $X^2\Sigma$, die oberen zwei Kurven (rechte Ordinate) gehören zum ersten elektronisch angeregten Zustand $A^2\Pi$. Das Symbol F_{av} bedeutet (nach [3]) die über die Feinstruktur gemittelten $\Delta_2 F$ -Werte. Die durchgezogenen Kurven zweiten Grades wurden in dieser Arbeit nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt.

nur die Differenz der Bandenursprünge

$$\Delta v = (v_{11} - v_{00}) = \omega'_e - \omega''_e - 2(\omega_e x'_e - \omega_e x''_e) = 152 \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

bekannt ist. Nach [3, 4] lassen sich die Schwingungskonstanten jedoch näherungsweise aus den Rotationskonstanten ermitteln:

$$\omega_e = (4B_e^3/D_e)^{1/2} \quad (4)$$

und

$$\omega_e x_e = \left(\frac{\omega_e x_e}{6B_e^2} + 1 \right)^2 B_e. \quad (5)$$

Die auf diese Weise berechneten Konstanten sowie das daraus resultierende Δv sind ebenfalls in Tab. 1, Spalten 2, 3 und 6 aufgelistet. Die Übereinstimmung von Δv in Spalte 6 (155 cm^{-1}) mit dem experimentellen Wert (152 cm^{-1}) ist wesentlich besser als bei den früheren Arbeiten (Spalten 2 und 3).

In $\text{AlH}^+(A-X)$ -Chemolumineszenzspektren konnten wir neben den (0, 0)- und (1, 1)-Banden auch Übergänge zwischen höheren Schwingungsniveaus beobachten [7]. Zur Ermittlung der Schwingungskonstanten forderten wir außer der Übereinstimmung von $\Delta v = 152 \text{ cm}^{-1}$ noch die richtige Wiedergabe der Lagen der (3, 3)- und (3, 4)-Banden im Spektrum und die Übereinstimmung des Mittelwertes von ω'_e und ω''_e mit dem entsprechenden aus [5]. Daraus ergaben sich für ω'_e , $\omega_e x'_e$, ω''_e , $\omega_e x''_e$ die Werte 1761 cm^{-1} , 13 cm^{-1} , 1691 cm^{-1} , 54 cm^{-1} .

Die beträchtlichen Abweichungen zwischen diesen Werten und den neuen der vorliegenden Arbeit sind auf die kleine Dissoziationsenergie des Grundzustandspotentials zurückzuführen. Vermutlich liegt das vierte Schwingungsniveau nahe der Dissoziationsgrenze, da dessen Termenergie mit den Konstanten aus [7] 6516 cm^{-1} beträgt, gegenüber einer berechneten Dissoziationsenergie von nur 5400 cm^{-1} [5]. Daher ist das Potential in der Nähe der Schwingungsniveaus $v''=4$ und wohl auch $v''=3$ sicherlich stark anharmonisch. Dies ist insbesondere auch in Einklang mit der Interpretation, die in [7] für den AlH^+ -Grundzustand gegeben wurde: Die Bindung entsteht mittels einer Kurvenkreuzung, so daß die Potentialkurve nahe der Dissoziationsgrenze scharf gekrümmt sein sollte. Für die richtige Wiedergabe der Termenergien bis zu den höchsten Schwingungsniveaus ist damit die Hinzunahme eines $\omega_e y_e$ -Terms notwendig, was in [7] unterlassen wurde. Wir sind daher der Ansicht, daß die gegenwärtigen Schwingungskonstanten (Tab. 1, 6. Spalte), obwohl mittels der Näherungsformeln (4), (5) erhalten, vorzuziehen sind.

- [1] W. Holst, Z. Phys. **89**, 40 (1934).
- [2] G. M. Almy und M. C. Watson, Phys. Rev. **45**, 871 (1934).
- [3] M. Rafi, M. A. Baig und M. H. Qureshi, Il Nuo. Cim. **56** (Nr. 3), 289 (1980).
- [4] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York 1950.

- [5] R. Klein, P. Rosmus und H. Werner, J. Chem. Phys. **77**, 3359 (1981).
- [6] M. Guest und D. Hirst, Chem Phys. Lett. **84**, 167 (1981).
- [7] B. Müller und Ch. Ottinger, J. Chem. Phys. **85**, 232 (1986).