

# 线性三原子分子转动-振动能谱 的李群处理方法

易希璋 丁世良 邓从豪  
(山东大学光学系) (山东大学化学系)

## 提 要

本文利用李代数方法与二次量子化理论计算了线性三原子分子的转动-振动能谱。结果表明, 如果将分子的转动与振动均看作是谐振子, 则可以导致这种分子的转动-振动能谱公式。  
关键词: 李群处理法, 转-振能谱, 线性三原子分子。

## 一、引 言

原子核能谱的李代数处理方法取得很多成果以后, 人们已经逐步将它用来探讨有关分子的转动-振动能谱问题<sup>[1]</sup>, 且已看到它取得某些有意义的结果<sup>[1,2]</sup>。

Lachello 与 Levine 把三原子分子的转动-振动看作是两种类型的四维谐振子, 从而利用  $U(4) \times U(4)$  群的对称性质探讨了这种分子的能谱。但 Lachello-Levine 模型中出现不确定性。本文将从线性三原子分子为例, 利用李群方法探讨其转-振能谱。并引入三点假设:

(1) 把线性三原子分子(以下简称分子)的转动与振动均作为谐振子来处理, 从而可以采用二次量子化方法导出这种分子的转-振能谱公式<sup>[3]</sup>。

(2) 描述线性三原子分子转动的两个自由度相当于二维谐振子, 它们构成群  $U^{(\omega)}(2)$ <sup>[3]</sup>; 对于分子的四个振动自由度的频率, 如果看作是相同的, 则它们相当于四维各向同性谐振子, 因此, 构成群  $U^{(\omega)}(4)$ <sup>[3]</sup>。此时, 分子的转-振自由哈密顿量  $H_0$  具有群

$$U^{(\omega)}(2) \times U^{(\omega)}(4), \quad (1)$$

对称性。

(3) 实际上, 各种振动自由度的振动频率并不是完全相同的。为了描述这种情况, 在分子系统中除上述的  $H_0$  外还必需引入新的哈密顿量  $H_\omega$ 。但是, 由于  $H_\omega$  通常并不具有  $U^{(\omega)}(4)$  对称性, 致使(1)式的对称性被破坏。这种情况类似于原子核理论中由于中子  $n$  与质子  $p$  的质量不同, 从而破坏了同位旋空间的  $SU(2)$  对称性<sup>[5]</sup>。

另一种破坏(1)式对称性的情况来自存在着振动与振动之间以及转动与转动之间的相互作用。这是由于描述这种现象所引入的振动-振动相互作用哈密顿量  $H_V^{(v)}$  和转-振相互作用哈密顿量  $H_V^{(r)}$  通常都不具有  $U^{(\omega)}(4)$  对称性。

## 二、谐振子和二次量子化

$n$  维各向同性谐振子的自由哈密顿量算符为<sup>[3]</sup>

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \omega \left( a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) = \sum_{i=1}^n \omega \left( N_i + \frac{1}{2} \right) = \omega \left( N + \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

式中  $\omega$  是振子的角频率,  $N = \sum_{i=1}^n N_i$  是总振子数算符,  $N_i = a_i^\dagger a_i$  是第  $i$  个振子数算符。算符之间存在下列对易关系

$$[a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0, [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

$$[H_0, a_i^\dagger] = a_i^\dagger, [H_0, a_i] = -a_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

对易关系(4)式表明,  $a_i^\dagger$ 、 $a_i$  就是二次量子化理论中的产生算符与湮灭算符, 而(3)式则表明  $n$  维各向同性谐振子可以被看作是  $n$  个玻色子的系统, 因此, 这种系统的态矢量应是全对称的, 并可写成<sup>[5]</sup>

$$|v_1 v_2 \dots v_n\rangle = \prod_{i=1}^n \frac{a_i^{v_i}}{\sqrt{v_i!}} |0, 0 \dots 0\rangle, \quad (5)$$

式中  $|0, 0 \dots 0\rangle$  表示真空态, 且  $N_i |v_i\rangle = v_i |v_i\rangle$ ,

$$H_0 |v_1 v_2 \dots v_n\rangle = E_v |v_1 v_2 \dots v_n\rangle = \omega \left( v + \frac{n}{2} \right) |v_1 v_2 \dots v_n\rangle, \quad (6)$$

式中  $v = \sum_{i=1}^n v_i$  表示总振子数,  $v_i$  是第  $i$  种振子数。如果引入算符

$$T_{ij} = \frac{1}{2} (a_i^\dagger a_j + a_j a_i^\dagger), \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

并利用(3)式可得到

$$[T_{ij}, T_{rs}] = \delta_{jr} T_{is} - \delta_{is} T_{rj}, \quad (i, j, r, s = 1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

对易关系(8)式表示,  $T_{ij}$  可以作为  $U(n)$  群的生成元<sup>[3]</sup>。另一方面, 如果令  $H_i^{(0)} = T_{ii}$ , 则由(8)式得到

$$[H_i^{(0)}, H_j^{(0)}] = 0, \quad (9)$$

对易关系(9)式表明,  $H_i^{(0)}$  构成群  $U(n)$  李代数的可换子代数。这时有

$$H_0 = \sum_{i=1}^n H_i^{(0)} = \sum_{i=1}^n \omega \left( a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right), \quad (10)$$

而(5)式相当于  $U(n)$  的全对称表示  $\overbrace{[v, 0, \dots, 0]}^n$ 。由(3)式和(8)式容易得到下列关系<sup>[3]</sup>

$$\left. \begin{aligned} U(n) \supset U(n-1) \supset \dots \supset U(1), \\ U(n) \supset U(m') \times U(m-m'), \quad (n \geq m > m' \geq 1) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

另一方面, 按照群  $U(m)$  与群  $O(m)$  的定义有<sup>[3]</sup>

$$U(m) \supset O(m), \quad O(n) \supset O(n-1) \supset \dots \supset O(2), \quad (12)$$

作为上述理论在本文中的应用, 这里给出关于  $U(2)$  的一些结果。它具有四个生成元  $T_{ij}$ , ( $i, j = 1, 2$ )。由于生成元的选择并不是唯一的,  $T_{ij}$  的适当线性组合也可以作为生成元<sup>[3]</sup>。例如,  $N = T_{11} + T_{22} - 1$  与  $L = -i(T_{12} - T_{21})$  是  $U(2)$  的两个生成元, 并且具有明确的

物理意义;  $N$  是总振子数算符,  $L$  是角动量算符。由于  $[N, L^2] = 0$ , 并且  $L^2$  是  $O(2)$  的 Casimir 算符, 因此, 群链  $U(2) \supset O(2)$  可以采用量子数  $v$  与  $l$  来表示

$$U(2) \supset O(2), \quad (13)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow \quad \downarrow \\ v \quad l \end{array}$$

$$N|vl\rangle = v|vl\rangle, \quad L^2|vl\rangle = l^2|vl\rangle, \quad (14)$$

式中  $v = v_1 + v_2$  是总振子数算符  $N = N_1 + N_2$  的本征值,  $l^2$  是角动量算符  $L^2$  的本征值。  $|vl\rangle$  是  $N$  与  $L^2$  的共同本征态矢量, 并且  $v$  与  $l$  存在着下列关系<sup>[7]</sup>

$$l = \begin{cases} 0, 2, \dots, v, & \text{当 } v \text{ 是偶数时,} \\ 1, 3, \dots, v, & \text{当 } v \text{ 是奇数时.} \end{cases} \quad (15)$$

### 三、线性三原子分子的转-振能谱

由于各种振子的振动频率不同、振子与振子之间以及振子与转动之间相互作用的存在, 将导致分子系统的对称性(1)式的破坏。如果单纯地从群理论的角度来考虑(即按照关系式(11)式和(12)式来考虑), 则存在着多种破坏方式, 因此, 将产生多种群链, 由于每一种破坏方式相当于引入分子系统的一种哈密顿量, 这样将会出现物理上的不确定性。计算表明, 为了符合已经被实验观测到的关于线性三原子分子的能谱公式<sup>[4]</sup>

$$\left. \begin{aligned} E &= G + B_{[v]} J(J+1) - D_{[v]} J^2(J+1)^2, \\ G &= \sum_{i=1}^3 \omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i,j=1}^3 a_{ij} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{d_j}{2} \right) + \sum_{i,j=1}^3 y_{ij} l_i l_j, \\ B_{[v]} &= B_e - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right), \\ D_{[v]} &= D_e - \sum_{i=1}^3 \beta_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

式中  $B_e, D_e$  表示转动常数,  $\alpha_i$  与  $\beta_i$  是修正参数, 通常  $B_e \gg d_i, D_e \gg \beta_i$ 。  $d_1 = d_3 = 1, d_2 = 2$ , 并且仅有  $y_{22} \neq 0$ 。这时仅有一种群链

$$\begin{aligned} U^{(v)}(2) \times U^{(v)}(4) &\supset U^{(v)}(2) \times U^{(v)}(1) \times U^{(v)}(2) \times U^{(v)}(1) \supset U^{(v)}(2) \\ &\times U^{(v)}(1) \times O(2) \times U^{(v)}(1), \end{aligned} \quad (17)$$

可以导出能谱公式(16)式。这样就排除了物理上的不确定性质。具有对称性  $U^{(v)}(2) \times U^{(v)}(4)$  的分子系统自由哈密顿量算符为

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= H_0^{(r)} + H_0^{(v)}, \\ H_0^{(r)} &= B_e J^2 - D_e J^4, \quad H_0^{(v)} = \sum_{i=1}^3 \omega \left( N_i + \frac{d_i}{2} \right) = \omega(N+2), \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

式中  $H_0^{(r)}$  是转动哈密顿算符, 它是  $U^{(v)}(2)$  不变的。 $H_0^{(v)}$  是振动哈密顿量算符, 它是  $U^{(v)}(4)$  不变的。 $N = N_2^{(a)} + N_2^{(b)}$ ,  $N = \sum_{i=1}^3 N_i$ 。上标  $a, b$  表示两种不同的退化模式。按照  $U^{(v)}(2) \times U^{(v)}(4)$  的定义, 应有  $[H_0^{(r)}, H_0^{(v)}] = 0$ 。因此, 态矢量  $|vJ\rangle$  可作为  $H_0^{(r)}, H_0^{(v)}$  及  $H_0$  的共同本征态

$$\left. \begin{aligned} H_0^{(r)}|vJ\rangle &= \{B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2\}|vJ\rangle, \\ H_0^{(v)}|vJ\rangle &= \omega(v+2)|vJ\rangle, \\ H_0|vJ\rangle &= E_0|vJ\rangle = \{\omega(v+2) + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2\}|vJ\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

式中  $v = \sum_{i=1}^3 v_i$ ,  $v_2 = v_2^{(a)} + v_2^{(b)}$ 。  $\omega$  表示四种谐振子的平均角频率。由于  $\omega_2^{(a)} = \omega_2^{(b)} = \omega$ , 因此有

$$\omega = \frac{1}{4} (\omega_1 + \omega_2^{(a)} + \omega_2^{(b)} + \omega_3) = \frac{1}{4} (\omega_1 + 2\omega_2 + \omega_3), \quad (20)$$

这时对称性(1)式可以采用量子数  $v$  与  $J$  来表示

$$\left. \begin{array}{c} U^{(r)}(2) \times U^{(v)}(4) \\ \downarrow \quad \quad \downarrow \\ J \quad \quad v \end{array} \right\} \quad (21)$$

具有较低对称性  $U^{(r)}(2) \times U^{(v_1)}(1) \times U^{(v_2)}(2) \times U^{(v_3)}(1)$  的哈密顿量  $H_I$  可以写成

$$\left. \begin{aligned} H_I &= H_\omega + H_I^{(v)} + H_I^{(r,v)}, \\ H_\omega &= \sum_{i=1}^3 \Delta\omega_i \left( N_i + \frac{d_i}{2} \right), \\ H_I^{(v)} &= \sum_{i<j=1}^3 G_{ij} \left( N_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( N_j + \frac{d_j}{2} \right), \\ H_I^{(r,v)} &= J^2 \sum_{i=1}^3 G_i \left( N_i + \frac{d_i}{2} \right) + J^4 \sum_{i=1}^3 G'_i \left( N_i + \frac{d_i}{2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

式中  $\Delta\omega_i$  为频率修正参数,  $G_{ij}$  是振动与振动相互作用耦合常数,  $G_i$  与  $G'_i$  表示转动与振动相互作用耦合常数。按照群直乘的定义应有  $[N_i, N_j] = 0$ ,  $[N_i, J^2] = [N_i, J^4] = 0$ , ( $i, j = 1, 2, 3$ ) 从而  $[H_\omega, H_I^{(v)}] = [H_I^{(v)}, H_I^{(r,v)}] = [H_\omega, H_I^{(r,v)}] = 0$ , 因此, 态矢量  $|v_1 v_2 v_3 J\rangle$  可以作为  $H_\omega, H_I^{(v)}, H_I^{(r,v)}$  与  $H_I$  的共同本征态矢量

$$\left. \begin{aligned} H_\omega |v_1 v_2 v_3 J\rangle &= \sum_{i=1}^3 \Delta\omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) |v_1 v_2 v_3 J\rangle, \\ H_I^{(v)} |v_1 v_2 v_3 J\rangle &= \sum_{i<j=1}^3 G_{ij} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{d_j}{2} \right) |v_1 v_2 v_3 J\rangle, \\ H_I^{(r,v)} |v_1 v_2 v_3 J\rangle &= \left\{ J(J+1) \sum_{i=1}^3 G_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + J^2(J+1)^2 \sum_{i=1}^3 G'_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \right\} |v_1 v_2 v_3 J\rangle, \\ H_I |v_1 v_2 v_3 J\rangle &= E_I |v_1 v_2 v_3 J\rangle \\ E_I &= \sum_{i=1}^3 \Delta\omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + \sum_{i<j=1}^3 G_{ij} \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) \left( v_j + \frac{d_j}{2} \right) \\ &\quad + J(J+1) \sum_{i=1}^3 G_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right) + J^2(J+1)^2 \sum_{i=1}^3 G'_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right), \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

因此, 这种对称可以采用量子数  $v_i$  与  $J$  来表示

$$\left. \begin{array}{c} U^{(r)}(2) \times U^{(v_1)}(1) \times U^{(v_2)}(2) \times U^{(v_3)}(1) \\ \downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow \\ J \quad \quad v_1 \quad \quad v_2 \quad \quad v_3 \end{array} \right\} \quad (24)$$

$U^{(r)}(2) \times U^{(v_1)}(1) \times O(2) \times U^{(v_3)}(1)$  是群链(17)式的终端, 具有这种对称性的哈密顿量算符为

$$\mathcal{H}_I^{(v)} = G' L^2, \quad (25)$$

式中  $G'$  为耦合常数。由于  $[\mathcal{H}_I^{(v)}, H_0^{(r)}] = [\mathcal{H}_I^{(v)}, H_I^{(v)}] = 0$ ,  $[\mathcal{H}_I^{(v)}, H_I^{(r,v)}] = [\mathcal{H}_I^{(v)}, H_\omega] = 0$ , 因此, 态矢量  $|v_1 v_2 l_2 v_3\rangle$  可以作为  $\mathcal{H}_I^{(v)}$ 、 $H_0$  和  $H_I$  的共同本征态矢量

$$\mathcal{H}_I^{(v)} |v_1 v_2 l_2 v_3 J\rangle = G l_2^2 |v_1 v_2 l_2 v_3\rangle, \quad (26)$$

由于对称性的破坏, 包括  $U^{(v_2)}(2) \supset O(2)$ , 因此, 按照(13)式和(15)式量子数  $v_2$  与  $l_2$  应存在着下面关系

$$l_2 = \begin{cases} 0, 2, \dots, v_2, & \text{当 } v_2 \text{ 为偶数时} \\ 1, 3, \dots, v_2, & \text{当 } v_2 \text{ 为奇数时} \end{cases} \quad (27)$$

这种对称性可以用量子数  $v_1, l_2, v_3$  和  $J$  来表示

$$\begin{array}{cccc} U^{(v)}(2) \times U^{(v_1)}(1) \times O(2) \times U^{(v_3)}(1) & & & \\ \downarrow J & \downarrow v_1 & \downarrow l_2 & \downarrow v_3 \end{array} \quad (28)$$

这时分子系统的总哈密顿量算符可写成

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H_I + \mathcal{H}_I^{(v)}, \\ H |v_1 v_2 v_3 J\rangle &= E |v_1 v_2 v_3 J\rangle, \\ E &= E_0 + E_I + G l_2^2, \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

比较(16)式与(29)式得到

$$\left. \begin{aligned} \Delta\omega_i &= \omega_i - \omega, \quad G_{ij} = \alpha_{ij}, \\ G_i &= -\alpha_i, \quad G'_i = \beta_i, \quad G' = \gamma_{22}, \end{aligned} \right\} \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (30)$$

## 四、讨 论

(1) 上面已经提到过, 为了得到线性三原子分子的能谱公式(16)式, 对称性(1)式仅能按照群链(17)的方式来破坏, 并且在这种意义下, 其它的破坏方式都是不可能的。例如假设:

$$U^{(v)}(2) \times U^{(v)}(4) \supset U^{(v)}(2) \times U^{(v_1+v_2)}(3) \times U^{(v_3)}(1) \supset U^{(v)}(2) \times O(3) \times U^{(v_3)}(1). \quad (31)$$

首先, 群链(31)式含有  $U^{(v)}(3) \supset O(3)$ 。由于具有  $O(3)$  对称性的哈密顿量算符仅能是(相当于群  $O(3)$  的二阶 Casimir 算符)

$$\mathcal{H}' = g' J^2, \quad (32)$$

式中  $g'$  是相应的耦合常数。因此, 链  $U^{(v)}(3) \supset O(3)$  可以用量子数  $v$  与  $J'$  来描述

$$\begin{array}{cc} U^{(v)}(3) \supset O(3), & \\ \downarrow v & \downarrow J' \end{array} \quad (33)$$

对于(31)式有  $v = v_1 + v_2^{(a)} + v_2^{(b)} = v_1 + v_2$ 。并且

$$\mathcal{H}' |v J'\rangle = g' J' (J' + 1) |v J'\rangle, \quad (34)$$

式中  $|v J'\rangle$  表示相应的态矢量。按照群理论, 量子数  $v$  与  $J'$  也存在着类似于(15)式的关系

$$J' = \begin{cases} 0, 2, \dots, v, & \text{当 } v \text{ 是偶数时,} \\ 1, 3, \dots, v, & \text{当 } v \text{ 是奇数时.} \end{cases} \quad (35)$$

但是在(16)式中并不存在满足(35)式的项  $g' J' (J' + 1)$ 。另一方面, 群链(31)式也不可能产生振动-振动相互作用项。

(2) 另一方面, 也可将分子的两个转动自由度与一个振动自由度(例如,  $v_1$ )看作三维谐

振子, 并构成群  $U^{(r, v)}(3)$ 。而其它三个振动自由度看作另一种三维谐振子, 构成群  $U^{(v_2+v_3)}$ (3)。这样分子系统的转-振自由哈密顿量  $H_0$  具有群

$$U^{(r, v)}(3) \times U^{(v_2+v_3)}(3), \quad (36)$$

对称性。由(36)式的可能破坏方式所产生的群链为

$$\begin{array}{ccccccc} U^{(r, v)}(3) \times U^{(v_2+v_3)}(3) & \supset & O^{(r, v)}(3) \times U^{(v_2)}(2) & & & & \\ \downarrow v_1 & & \downarrow J & & \downarrow v_2 = v_2^{(a)} + v_2^{(b)} & & \\ & & \times U^{(v_2)}(1) \supset O^{(r, v)}(3) \times O^{(v_2)}(2) \times U^{(v_2)}(1), & & & & \\ & & \downarrow v_3 & & \downarrow J & & \downarrow v_3 \\ & & & & & & \end{array} \quad (37)$$

并且其它破坏方式所产生的群链均不能给出能谱公式中的振动-振动或转动-振动相互作用项, 因此被排除。容易看出, 利用群的直乘性质, 链(37)式可以给出能谱公式(16)式。但是, 由于(37)式中含有  $U(3) \supset O(3)$ , 因此, 量子数  $v_1$  与  $J$  将受到关系式(35)式的限制。而能谱公式(16)式中的转动量子数  $J$  与各种振动量子数  $v_i$  之间却是相互独立的, 这就排除了采用(37)式来描述线性三原子分子能谱的可能性。

### 参 考 文 献

- [1] R. D. Levine, C. E. Wulfman; *Chem. Phys. Letters*, 1979, **60**, No. 8 (Aug), 372.
- [2] F. Lachell, R. D. Levine; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 6 (Jun), 3046.
- [3] E. M. Loebel; *Group theory and its applications*, (Academic Press, New York, 1968).
- [4] G. Herzberg; *Molecular spectra and molecular structures*, (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1945).
- [5] S. S. Schweber; *An introduction to Relativistic, quantum field theory*, (Elmsford, New York, 1961).
- [6] J. M. Jouch, E. L. Hill; *Phys. Rev.*, 1940, **57**, No. 5 (May), 641.
- [7] B. G. Wybourne; *Classical Groups for Physicists*, (John Wiley & Sons, New York, 1974).

## Lie Groups approach to the rotation-vibration energy levels for a linear triatomic molecule

YI XIZHANG, DING SHILIANG AND DENG CONGHAO

(Shandong University, Jinan)

(Received 9 September 1988)

### Abstract

The formula of rotation-vibrational energy levels for a linear triatomic molecule are obtained by using the theory of Lie Groups, when the rotation and vibration are both considered as the harmonic oscillators.

**Key words:** Lie Groups approach; rotation-vibration energy levels; linear triatomic molecule.