

群论在 H_2 分子受激喇曼散射中的应用

杨 伯 君

(北京邮电学院 物理教研室)

提 要

本文利用 $U(4)$ 群代数描述双原子分子振转谱的对称性质, 利用群论计算了 H_2 分子受激喇曼散射跃迁矩阵元, 给出了受激喇曼散射的截面与增益系数, 较好地与实验结果符合。

关键词: $U(4)$ 模型跃; 迁矩阵元; 截面与增益系数。

一、引 言

群论作为研究对称性问题的数学工具, 已广泛应用于物理学的各个分支, 在束缚态问题研究中, 在固体、分子、原子核或粒子物理方面均取得了不少的成果, 但在散射和跃迁等问题中, 应用还不多。光学领域中应用群论是近几年才开始的, 而且主要用在讨论压缩态问题^[1], 其他方面工作见到不多。本文利用群论计算 H_2 分子受激喇曼散射的截面与增益系数。

受激喇曼散射是一种重要的非线性光学现象, 自 1962 年发现以来, 从理论与实验方面都有很大的发展^[2]。但在所有理论中还没有能对与受激增益系数密切相关的散射矩阵元进行有效的计算, 从量子力学角度计算散射矩阵元, 最简单的 H_2 分子也很难给出解析形式, 而利用 32 个参数的位势^[3], 计算对角矩阵元已非常困难, 根本无法用来计算非对角矩阵元。

本文根据双原子分子的对称性质, 利用群论方法给出分子振转态的结构, 它只有两个可调参数, 计算受激喇曼散射跃迁矩阵元, 得到与实验比较接近的结果。文中首先介绍双原子分子的 $U(4)$ 模型, 给出了氢分子的能谱, 然后对受激喇曼散射矩阵元进行了计算, 并给出有关散射截面和受激增益系数的结果。

二、双原子分子的 $U(4)$ 模型

在研究核分子时, 作者曾提出 $U(5)$ 模型^[4]。而对于普遍的双原子分子来说, 原子本身没有振转自由度, 在谐振近似下, 其运动可用两个转动自由度和一个振动自由度来描述。由于 r 维的经典问题能用 $r+1$ 维李代数来描述^[5], 因此可用更简单的 $U(4)$ 群来描述普通双原子分子的对称性质^[6]。

普遍分子不同能级之间的跃迁起主要作用的是 $E1$ 跃迁, 因此作为 $U(4)$ 群的基矢采用标量玻色子 S 和三个矢量玻色子 V_m , 相应四种玻色子的产生和湮灭算符为 $S^+(s)$ 和 $V_m^+(v_m)$, 其中 $m=0, \pm 1$, 它们满足玻色算符的对易关系。 $U(4)$ 群的 16 个生成元用这些算

符表示为 $(S^+S)^{(0)}$ 、 $(V^+\tilde{V})^{(0)}$ 、 $(V^+\tilde{V})_m^{(1)}$ 、 $(V^+\tilde{V})_m^{(2)}$ 、 $(V^+S)_m^{(1)}$ 和 $(\tilde{V}S^+)_m^{(1)}$ 。分子系统的哈密顿量可以展开成生成元的级数,一般取二次式,其普遍的形式为

$$H = C^{(0)} + C_1^{(1)}(S^+S) + C_2^{(2)}(V_m\tilde{V}_m) + \sum_{L=0}^2 C_L^{(2)}[(V^+V^+)^{(L)}(\tilde{V}\tilde{V})^{(L)}]^{(0)} \\ + C_3^{(2)}[(V^+V^+)^{(0)}(SS)^{(0)} + (S^+S^+)^{(0)}(\tilde{V}\tilde{V})^{(0)}]^{(0)} \\ + C_4^{(2)}[(V^+S^+)^{(1)}(\tilde{V}S)^{(1)}]^{(0)} + C_5^{(2)}[(S^+S^+)^{(0)}(SS)^{(0)}]^{(0)}, \quad (1)$$

式中 $\tilde{V}_m = (-1)^{1-m}V_{-m}$ 括号表示角动量耦合,如

$$(V^+V^+)^{(0)} = \sum_{mm'} \langle m|m'|00 \rangle V_m^+ V_{m'}^+, \quad (2)$$

式中 $\langle m|m'|00 \rangle$ 表示 Clebsch-Gordan 系数。

H 在 $U(4)$ 群的不可约表示中对角化,就可以得到分子的振转能谱,一般情况要进行数字解。但当系统具有某种动力学对称性,具体说 H 可用 $U(4)$ 的子群链的 Casimir 算符写出时,可以解析求解,对于 $U(4)$ 群,包括有 $O(3)$ 为子群的群链有两个

$$\left. \begin{aligned} U(4) \supset O(4) \supset O(3), \\ U(4) \supset U(3) \supset O(3). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

由于下面仅讨论氢分子中的受激喇曼散射,对于氢分子具有 $O(4)$ 对称性,给出第一群链的分子谱。在这种情况下,分子的哈密顿量为

$$H_I = E_0 + AC_{04} + BC_{03}, \quad (4)$$

式中 C_{04} 和 C_{03} 分别是 $O(4)$ 与 $O(3)$ 群的二次 Casimir 算符,其形式分别为^[4]

$$\left. \begin{aligned} C_{04} &= S_+ S_-, \\ C_{03} &= 3^{1/2} [(V^+\tilde{V})^{(1)}(V^+\tilde{V})^{(1)}]^{(0)}, \\ S_+ &= \frac{1}{2} \left[\sum_m (-1)^{1-m} V_m^+ V_m^+ + S^+ S^+ \right], \quad S_+ = (S_-)^+. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

仅考虑完全对称分布, $U(4)$ 群不可约表示用量子数 N 表示, N 为总玻色子数, $O(4)$ 群的不可约表示用量子数 ω , ω 取值为 $N, N-2, N-4, \dots, 1$ 或 0 ; $O(3)$ 群不可约表示为量子数,即角动量子数 L , 对一定的 ω 值, L 可取的数值为 $0, 1, 2, \dots, \omega$ 。 $O(3)$ 群可以向 $O(2)$ 群约化, $O(2)$ 不可约表示用磁量子数 M 表示, 对一定的 L , M 可取 $(2L+1)$ 个值。因此,分子振转态矢量用各子群的不可约表示的量子数来表示为 $|N, \omega, L, M\rangle$ 。在这个态上,哈密顿量 H_I 的本征值为

$$E(N\omega L) = E_0 + A\omega(\omega+2) + BL(L+1). \quad (6)$$

若引入振动量子数 $\nu = [(N-\omega)/2]$, $\nu = 0, 1, 2, \dots, (N/2)$ 。对应于纵向振动,则系统的能量可表为

$$E(\nu L) = E_0 + A(N^2 + 4N + 3) - 4A(N+2)[\nu + (1/2)] + 4A[\nu + (1/2)]^2 + BL(L+1). \quad (7)$$

(7)式显示出明显的振转谱的特性。对于氢分子 ($^1\Sigma_g^+$), 实验测到最大的振动量子数 $\nu_M = 14$, 在这振动态测到最大角动量 $L=5$, 因此取 $N=33$ 。基态喇曼散射相应 $\nu=0$ 和 $\nu=1$ 的振动带基态之间的跃迁,从喇曼位移 $-4NA = 4155 \text{ cm}^{-1}$, 得到 $A = -31.48 \text{ cm}^{-1}$ 。从低转动谱拟合给出^[3] $B = 58.1 \text{ cm}^{-1}$ 。利用这两个参数给出 $H_2(^1\Sigma_g^+)$ 分子态的振转谱的部分能级如图 1 所示。

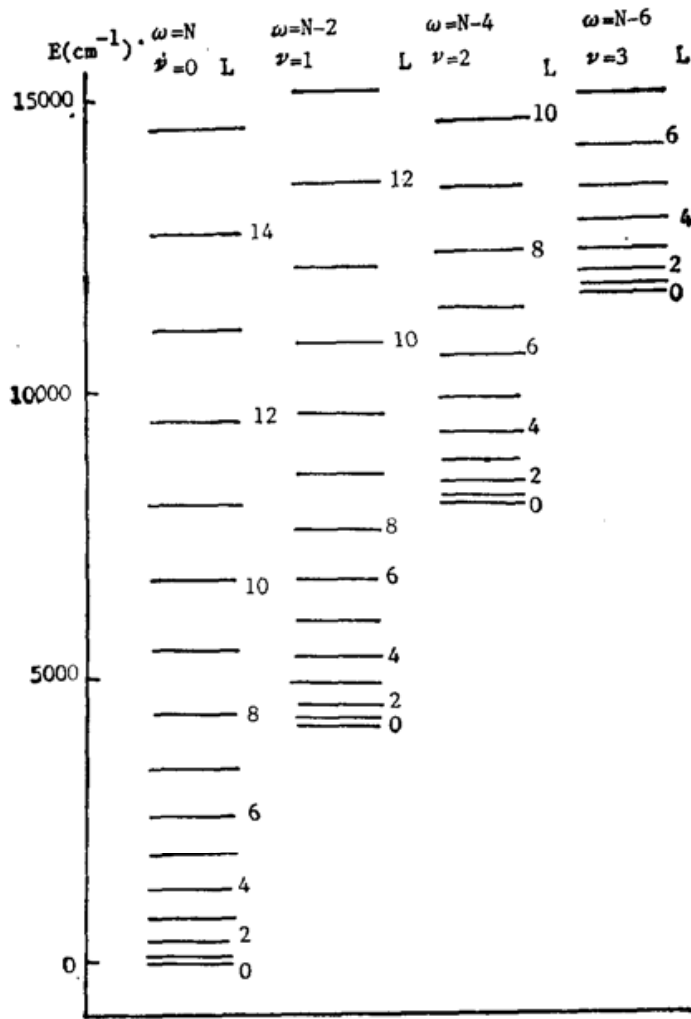


Fig.1 Part of rotation-vibration levels of molecule H₂(¹Σ_g⁺)

三、受激喇曼散射矩阵元的计算

受激喇曼散射是光子场与分子系统的二级作用过程,相互作用哈密顿量为

$$H = H^{(1)} + H^{(2)}. \tag{8}$$

在绝热近似下,光子态与分子态分开,相互作用算符为两部分之积,下面仅给出分子部分算符的明显形式为

$$\left. \begin{aligned} H^{(1)} &= t^{(1)} [(V+S) + (S+\tilde{V})]^{(1)}, \\ H^{(2)} &= t^{(2)} [V+\tilde{V}]^{(1)}. \end{aligned} \right\} l=0, 1, 2 \tag{9}$$

由于 $H^{(1)}$ 是 $O(4)$ 群的生成元不引起不同 ν 之间的跃迁,它对振动谱的喇曼散射没有贡献,而对振动激发喇曼散射有贡献的是 $H^{(2)}$ 。实验给出基态受激喇曼散射的频移为 4155 cm^{-1} ,显然,它是 $\nu=0, L=0$ 态到 $\nu=1, L=0$ 态之间的跃迁,对其有贡献的矩阵元只有 $\langle N, \omega, 0, 0 | (V+\tilde{V})^{(0)} | N, \omega-2, 0, 0 \rangle$ 。对 $\nu=0$ 的振动态相应 $\omega=N$,利用 Wigner-Eckal 定理和 Racah 因子分解引理^[7]得

$$\begin{aligned} &\langle N, N, 0, 0 | (V+\tilde{V})^{(0)} | N, N-2, 0, 0 \rangle \\ &= N \langle N, N, 1, 1 | N-1, N-1 \rangle \langle N-1, N-1, 1, 1 | N, N-2 \rangle \\ &\quad \cdot \langle N, 0, 1, 1 | N-1, 1 \rangle \langle N-1, 1, 1, 1 | N-2, 0 \rangle. \end{aligned} \tag{10}$$

对于 $U(4) \supset O(4)$ 的同位标量因子可以算出

$$\left. \begin{aligned} \langle N, N, 1, 1 | N-1, N-1 \rangle &= 1, \\ \langle N-1, N-1, 1, 1 | N, N-2 \rangle &= - \left[\frac{2(N-1)}{N(2N-3)} \right]^{1/2}; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

对于 $O(4) \supset O(3)$ 的同位标量因子已有一般表达式^[9], 可以算出

$$\left. \begin{aligned} \langle N, 0, 1, 1 | N-1, 1 \rangle &= - \left[\frac{N(N+1)}{6(N+1)^2} \right]^{1/2}, \\ \langle N-1, 1, 1, 1 | N-2, 0 \rangle &= \left[\frac{N(N+1)}{2(N-1)^2} \right]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

于是求得

$$\langle N, N, 0, 0 | (V+V)^{(0)} | N, N-2, 0, 0 \rangle = \left[\frac{N^3}{6(N+1)(2N-3)} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

在偶极近似下, 耦合系数 $t^{(2)}$ 为

$$t^{(2)} = \frac{e^2}{2\mu\omega_s\omega_v}, \quad (14)$$

得到跃迁矩阵元

$$|M_{if}|^2 = \frac{e^4}{4\mu^2\omega_s^2\omega_v^2} \frac{N^3}{6(N+1)(2N-3)}. \quad (15)$$

于是得到在 90° 方向喇曼散射微分截面^[2]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_l\omega_s n(s)}{c^2 n^2(l)} \frac{e^4}{4\mu^2\omega_v} \frac{N^3}{6(N+1)(2N-3)} \rho_i, \quad (16)$$

式中 $n(l)$ 、 $n(s)$, ω_l 、 ω_s 分别为入射激光与喇曼光在介质中的折射率和圆频率, $\omega_v = \omega_l - \omega_s$, μ 为有效质量, ρ_i 为初态几率。利用 Fenner^[9] 实验中用到的各参量数据, 当 $\lambda_l = 4880 \text{ \AA}$ 光入射时, 算得

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 10.59 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{rad}. \quad (17)$$

而 Fenner^[9] 给出实验结果是 $(d\sigma/d\Omega) = 10.32 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{rad}$ 。显然, 计算值与实验值是比较接近的。另外从分子态之间跃迁算符 $H^{(2)}$ 给出振动态喇曼散射的选择定则为 $\Delta\nu = \pm 1$, 它要求高阶喇曼散射是多级喇曼散射连续发生的结果, 这与实验结果相符合。

受激喇曼散射的增益系数是^[2]

$$g_s = \frac{G_s}{I_l} = \frac{2\pi^3 N^* V}{n(l)n(s)c^2} \frac{e^4}{\mu^2\omega_s\omega_v^2} \frac{N^3}{6(N+1)(2N-3)} g(\hbar\omega) (\rho_i - \rho_f), \quad (18)$$

式中 N^* 为分子的数密度, $g(\hbar\omega)$ 为谱形因子。当 $\lambda_l = 6943 \text{ \AA}$, 取气体压强 $p = 10 \text{ atm}$, 得到

$$g_s = 1.62 \times 10^{-3} \text{ cm/MW}. \quad (19)$$

这一结果与半经典理论的值相近^[10]。

本文所给出的方法不仅能求 H₂ 分子喇曼散射矩阵元, 也可以求其他双原子分子喇曼散射的矩阵元。它不仅用于振动喇曼散射, 也可以用于转动喇曼散射。

参 考 文 献

- [1] C. C. Gerry, E. R. Vrsay; *Phys. Rev. (A)*, 1988, **37**, No. 11 (Jun), 4265~4268.
- [2] 沈元壤;《非线性光学原理》, (科学出版社, 北京, 1987), 第十章 R. Halmes, A. Flusberg; *Phys. Rev. (A)*, 1988, **37**, No. 5 (May), 1588~1596.
- [3] G. Waech, R. B. Bernstein; *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, No. 12 (Jun), 4905~4914.
- [4] Yang Bojun, Zheng Hwang; *Phys. Rev. (C)*, 1987, **35**, No. 2 (Feb), 851~854.
杨伯君;《高能物理与核物理》, 1986, **10**, No. 1 (Jan), 98~101.
- [5] A. E. L. Dieperink *et al.*; *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **44**, No. 22 (Jun), 1747~1750.
- [6] F. Iachello, R. D. Levine; *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, No. 6 (Sep), 3046~3055.
- [7] B. G. Wybourne; *«Classical Group for Physicists»* (Wiley, New York, 1974), Chap. 9.
- [8] L. C. Bledenhern; *J. Math. Phys.*, 1961, **2**, No. 3 (Mar), 433~437.
- [9] W. R. Fenner *et al.*; *J. O. S. A.*, 1973, **63**, No. 1 (Jan), 73~77.
- [10] W. Kaiser, M. Maier; *«Stimulated Rayleigh, Brillouin and Raman Spectroscopy Laser Handbook»*, (North Holland, Amsterdam, 1972).

Group theory approach for stimulated Raman scattering

YANG BOJUN

(Section of Physics, Beijing University of Post and Communication)

(Received 20 September 1989; revised November 1989)

Abstract

The symmetry of rotation-vibration states of diatomic molecules are described by means of group $U(4)$. The matrix elements of stimulated Raman scattering are calculated by means of group theory approach. The cross sections and gain coefficients of stimulated Raman scattering are given. The results agree with the experimental values.

Key words: $U(4)$ model; transition matrix elements; cross sections and gain coefficients.