

转动喇曼散射截面的群论计算

杨 伯 君

(北京邮电学院物理教研室, 北京 100088)

提 要

本文利用群链 $U(4) \supset U(3) \supset O(3)$ 描述双原子分子 N_2 和 O_2 振转谱的对称性质, 并利用群论方法计算了 N_2 和 O_2 分子转动喇曼散射的跃迁矩阵元, 给出了它们的转动喇曼散射的截面。结果与实验较好地符合。

关键词: 转动喇曼散射, 跃迁矩阵元, 截面。

一、引 言

近年来群论方法已越来越多地在物理学各个领域中的应用, 对定态问题的研究已取得很好的效果, 对非定态问题的研究取得效果还不显著, 利用群论来研究喇曼散射就希望在这方面取得一些进展。作者已利用群论方法讨论了 H_2 分子受激喇曼散射的截面和增益系数^[1]。本文将用群论技术计算双原子分子转动喇曼散射的矩阵元, 并给出部分气体转动喇曼散射的截面。

转动喇曼散射的研究, 对了解分子结构和某些实际应用都是有意义的。例如在大气温度的远距离测量中一种有效的方法是测定 N_2 和 O_2 分子的转动喇曼散射强度。过去对转动喇曼散射截面是用瑞利散射测定的去极化率来计算的^[2], 回避了喇曼散射跃迁矩阵元的直接计算。本文在双原子分子的 $U(4)$ 模型的基础上, 根据 N_2 和 O_2 分子的谱型分析, 选用 $U(4) \supset U(3) \supset O(3)$ 群链来描述这些分子振转谱的对称性质, 并用标准的群论技术计算了这些分子转动喇曼散射的跃迁矩阵元和截面。文中第二节将介绍 $U(4)$ 模型中 $U(3)$ 对称性的分子谱, 具体给出了 N_2 和 O_2 分子的转动能谱, 第三节利用 Wigner-Eckart 定理和 Racah 因子分解引理计算转动喇曼散射的跃迁矩阵元, 具体计算了双原子分子 N_2 和 O_2 转动喇曼散射截面, 结果与实验进行了比较。

二、动力学对称性 $U(4) \supset U(3) \supset O(3)$

文献[1]中已指出, 双原子分子振转谱可以用 $U(4)$ 模型来描述。为简化问题的讨论, 总希望相应的哈密顿量 H 有某种动力学对称性, 使 H 能用 $U(4)$ 群的子群的 Casimir 算符来表示, 因系统在三维空间中有转动对称性, 一切群链都必含有子群 $O(3)$, $U(4)$ 群包括有 $O(3)$ 为子群的群链只有两个:

- (1) $U(4) \supset O(4) \supset O(3)$

(2) $U(4) \supset U(3) \supset O(3)$

文献[1]中已讨论过链(1)的一般解,并用它来描述氢分子振转能级的对称性质。本文将讨论链(2)的解,并用它来描述 N_2 和 O_2 分子振转谱的对称性质,在这基础上计算 N_2 和 O_2 分子转动态的喇曼散射矩阵元和截面。

在动力学对称性 $U(4) \supset U(3) \supset O(3)$ 情况下,系统哈密顿量可以写成^[3]

$$H = E_0 + E_1 C_{1U3} + A C_{U3} + B C_{O3}, \quad (1)$$

式中 C_{1U3} 为 $U(3)$ 群的一次 Casimir 算符, C_{U3} 和 C_{O3} 分别为 $U(3)$ 和 $O(3)$ 群的二次 Casimir 算符,它们的形式取为

$$\left. \begin{aligned} C_{1U3} &= n_v, & n_v &= \sqrt{3} [(v^+ \tilde{v})^{(0)}], \\ C_{U3} &= n_v^2 + 3 n_v, & C_{O3} &= \sqrt{3} [(v^+ \tilde{v})^{(1)} (v^+ \tilde{v})^{(1)}]^{(0)}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

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。 $U(3)$ 群的不可约表示量子数为 n , n 取值为 $N, N-1, \dots, 0$; $O(3)$ 群的不可约表示量子数为 L , 对一定的 n , L 取值为 $n, n-2, n-4, \dots, 1$ 或 0 。 $O(3)$ 群可以向 $O(2)$ 群约化, $O(2)$ 群的不可约表示用磁量子数 M 来表示,对一定的 L , M 可取 $2L+1$ 个值。分子的振转态矢量用各子群的不可约表示量子数来表征为

$$|N_n L M\rangle_0. \quad (3)$$

在这个态上,哈密顿量 H 的本征值为

$$E(N_n L) = E_0 + E_1 n + A n(n+3) + B L(L+1). \quad (4)$$

文献[3]的作者曾希望用这一对称性描述非刚性分子具有振动特性的分子谱,遗憾的是他们所希望的分子谱型在现实的双原子分子谱型中并不存在^[4]。作者认为能谱(4)式比较适合用来描述某些全同原子分子的振转谱,例如 N_2 和 O_2 分子。其原因一方面由全同粒子对称性,限制有些转动带中 L 只能取奇数或取偶数,例如 O_2 分子基态转动带中 L 取奇数,在 $U(3)$ 链中,对一定 n , L 只能取奇数或偶数,这自然地满足了这一要求。另一方面全同原子分子它具有比其他双原子分子更高的对称性,而 $U(3)$ 群是比 $O(4)$ 群具有较高的对称性,因此在 $O(4)$ 与 $U(3)$ 两群链中, N_2 和 O_2 等分子应选用 $U(3)$ 群链。下面具体给出 N_2 和 O_2 两种分子的振转谱型。

(1) N_2 分子: 电子能量基态相应分子态 $^1\Sigma_g^+$, 由实验观测到 35 条转动喇曼线,表明 L 最大可能达到 37, 这样取 $N=38$, 为拟合低激发态振转能谱, 给出能谱参数为

$$\left. \begin{aligned} E_0 &= 23289 \text{ cm}^{-1} & E_1 &= 15.95 (-1)^n \text{ cm}^{-1} \\ A &= -15.337 \text{ cm}^{-1} & B &= 1.99 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

利用这些参数给出部分振动态和基态转动带能量如表 1a 和 1b 所列。

(2) O_2 分子: 电子能量基态相应分子态 $^3\Sigma_g^-$, 实验给出 O_2 分子基态带转动态 L 为奇数, 偶数 L 能级不存在, 这是因氧的核自旋为 O , 分子核自旋为 O , 而电子态为 $^3\Sigma_g^-$ 状态, 由对称性要求 L 只能取奇数。因此对 O_2 分子 N 取为奇数, 取 $N=37$, 从实验数据拟合

Table 1a Vibrational energies of molecule N_2 in $^1\Sigma_g^+$

$\nu = [(N-n)/2]$	0	1	2	3	4
$E(\text{cm}^{-1})$	0	2330.0	4537.4	6622.0	8583.9

Table 1b Rotational energies of molecule N_2 in the basic state

L	0	1	2	3	4	5	6
$E(\text{cm}^{-1})$	0	3.98	11.94	23.88	39.80	59.70	83.58
L	7	8	9	10	15	20	30
$E(\text{cm}^{-1})$	111.4	143.3	179.1	218.9	477.6	855.8	1851

Table 2 Rotational energies of molecule O_2 in the basic state

L	1	3	5	7	9	11
$E(\text{cm}^{-1})$	0	14.30	40.04	77.22	125.84	185.90
L	13	15	17	19	21	23
$E(\text{cm}^{-1})$	257.40	340.34	434.72	540.54	657.80	786.50

给出 $B = 1.43 \text{ cm}^{-1}$, 相应算出基态转动带能量如表 2 所列。

三、转动喇曼散射矩阵元与截面的计算

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

$$H_I = H^{(1)} + H^{(2)}, \quad (6)$$

在绝热近似下, 光子态与分子态分开, 作用算符可写成两部分之积, 分子部分算符的明显形式为

$$\left. \begin{aligned} H^{(1)} &= t^{(1)} [(v^+s) + (s^+\tilde{v})]^{(1)}, \\ H^{(2)} &= t^{(2)} [v^+\tilde{v}]^{(l)}. \quad l=0, 1, 2 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

注意到 $U(3)$ 对称性和 $O(4)$ 不同, $(v^+\tilde{v})^{(0)}$ 是 $U(3)$ 群的一次 Casimir 算符, 因此它将不引起不同振动态之间的跃迁。实验给出转动喇曼散射的选择定则为 $\Delta L = \pm 2$, 因此引起同一振动带内转动态喇曼散射跃迁起主要作用的算符是 $(v^+\tilde{v})^{(2)}$, 下面就计算这一算符的矩阵元。对基态 $n = N$, 相应的矩阵元

$$\langle N, N, L, 0 | (v^+\tilde{v})^{(2)} | N, N, L+2, 0 \rangle$$

利用 Wigner-Eekart 定理和 Racah 因子分解引理有^[5]

$$\begin{aligned} &\langle N, N, L, 0 | (v^+\tilde{v})^{(2)} | N, N, L+2, 0 \rangle \\ &= \langle N, N, 1, 1 | N-1, N-1 \rangle \langle N-1, N-1, 1, 1 | N, N \rangle \\ &\quad \cdot \langle N, L, 1, 1 | N-1, L+1 \rangle \langle N-1, L+1, 1, 1 | N, L+2 \rangle \\ &\quad \cdot \langle L, 0, 1, 0 | L+1, 0 \rangle \langle L+1, 0, 1, 0 | L+2, 0 \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

$U(4) \supset U(3)$ 的同位标量因子

$$\left. \begin{aligned} \langle N, N, 1, 1 | N-1, N-1 \rangle &= (-1)^N, \\ \langle N-1, N-1, 1, 1 | N, N \rangle &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$U(3) \supset O(3)$ 的同位标量因子

$$\left. \begin{aligned} \langle N, L, 1, 1 | N-1, L+1 \rangle &= - \left[\frac{3(N-L)}{2(N+1)} \right]^{1/2}, \\ \langle N-1, L+1, 1, 1 | N, L+2 \rangle &= \left[\frac{3(N+L+3)}{2N} \right]^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$O(3)$ 的 σ - G 系数

$$\left. \begin{aligned} \langle L, 0, 1, 0 | L+1, 0 \rangle &= \left(\frac{L+1}{2L+1} \right)^{1/2}, \\ \langle L+1, 0, 1, 0 | L+2, 0 \rangle &= \left(\frac{L+2}{2L+3} \right)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

这样得到

$$\begin{aligned} &\langle N, N, L, 0 | (v^+ \tilde{v})^{(2)} | N, N, L+2, 0 \rangle \\ &= (-1)^{N+1} \left[\frac{3(N-L)(N+L+3)}{2N(N+1)} \right]^{1/2} \left[\frac{3(L+1)(L+2)}{2(2L+1)(2L+3)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

在偶极近似下, 耦合系数

$$t^{(2)} = \frac{e^2}{2\mu\omega_s\omega_v}, \quad (13)$$

式中 μ 为分子的折合质量, ω_s 为喇曼光的圆频率, $\omega_v = \omega_l - \omega_s$, 得到跃迁矩阵元

$$|M_{if}|^2 = \frac{e^4}{4\mu^2\omega_s^2\omega_v^2} \cdot \frac{3(N-L)(N+L+3)}{2N(N+1)} \cdot \frac{3(L+1)(L+2)}{2(2L+1)(2L+3)}. \quad (14)$$

于是得到在 90° 方向喇曼散射微分截面^[6]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_l\omega_s n(s)}{c^4 n^2(l)} \cdot \frac{e^4}{4\mu^2\omega_s^2\omega_v^2} \cdot \frac{3(N-L)(N+L+3)}{2N(N+1)} \cdot \frac{3(L+1)(L+2)}{2(2L+1)(2L+3)} \rho_i, \quad (15)$$

式中 ρ_i 为初态几率, $n(l)$ 、 $n(s)$ 分别为入射激光与喇曼光在介质中的折射率。下面计算峰值时散射微分截面。

对 N_2 分子已知 $L=6$ 为峰值, 将文献[2]中有关数据代入可以算出, 当 $\lambda_l=488$ nm 时

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = 10.49 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}. \quad (16)$$

文献[2]中给出实验结果为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = 10.56 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}. \quad (17)$$

对 O_2 分子相应峰值 $L=7$, 当 $T=295$ K, 以 $\lambda_l=488$ nm 激光入射引起喇曼散射, 算出峰值截面为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = 3.42 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sr}. \quad (18)$$

而相应的实验值为^[20]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = 3.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{sr}. \quad (19)$$

从(16)、(17)式和(18)、(19)式比较看出, 对 N_2 与 O_2 分子计算结果都比较好地与实验值相符合。该方法也可以用来计算其他双原子分子或线性分子的转动喇曼散射的矩阵元和截面。

参 考 文 献

- [1] 杨伯君;《光学学报》,1990, 10, No. 4 (Apr), 294~298;
Bo-jun Yang, Xi-geng Xu; *Phys. Lett. (A)*, 1990, 150, No. 2 (Oct), 89~91.
- [2] O. M. Penney *et al.*; *J. O. S. A.*, 1974, 64, No. 5 (May), 712~716.
- [3] F. Iachello, R. D. Levine; *J. Chem. Phys.*, 1982, 77, No. 6 (Sep), 3046~3055.
- [4] K. P. Huber, G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York 1979).
- [5] B. G. Wybourne; *Classical Groups for Physicists*, (Wiley, New York, 1974) Chap. 19.
- [6] 沈元壤;《非线性光学原理》, (科学出版社, 北京, 1987), 第十章。

Theoretical calculation for the cross sections of rotational Raman scattering

YANG BOJUN

(Section of Physics, Beijing University of Post & Telecommunication Beijing 100088)

(Received 24 October 1990; revised 2 January 1991)

Abstract

The symmetry of rotation-vibration states of diatomic N_2 and O_2 are described by means of the chain of subgroups $U(4) \supset U(3) \supset O(3)$. The transition matrix elements of rotational Raman scattering are calculated by means of the group theory approach. The cross section of rotational Raman scattering are given for N_2 and O_2 . The results are in good agreement with the experimental values.

Key words: rotational Raman scattering, transition matrix elements, cross sections.