

# 三原子分子的喇曼散射

杨伯君

(北京邮电学院物理教研室, 北京 100088)

## 提 要

利用  $U(5)$  群链描述三原子分子振转谱的对称性质, 并用群论方法计算了  $\text{CO}_2$  分子喇曼散射的跃迁矩阵元, 给出了它的振动与转动喇曼散射截面. 结果与实验较好地符合.

关键词 喇曼散射, 群论, 跃迁矩阵元.

## 1 引 言

作者曾用群论方法计算了双原子分子振动受激喇曼散射的截面系数<sup>[1]</sup>, 也计算了它们的转动喇曼散射截面<sup>[2]</sup>. 本文将用群论方法计算多原子分子喇曼散射的矩阵元与截面. 为简单起见, 仅讨论三原子分子, 如  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$ , 这些分子在实际工作中是很重要的,  $\text{SO}_2$  是光纤的主要材料, 对其喇曼散射的研究, 在光纤通信中有十分重要的作用.

文中首先介绍描述三原子分子振转谱的  $U(5)$  模型, 具体给出了  $\text{CO}_2$  分子的振转谱, 然后用标准的群论技术计算其振动与转动喇曼散射的矩阵元和截面, 并给出了几种简单气体的喇曼散射截面, 结果与实验进行了比较.

## 2 三原子分子的 $U(5)$ 模型

对于双原子分子, 其振转谱的对称性质可以用  $U(4)$  模型来描述<sup>[1]</sup>. 对三原子分子有可能存在多个振动自由度, 因此用更高维的  $U(5)$  群来描述它有对称性质. 在  $U(5)$  模型中, 系统的哈密顿量可以表示为<sup>[3]</sup>

$$\begin{aligned}
 H = & C^{(0)} + C_1^{(1)} S^+ S + C_2^{(1)} A^+ A + C_3^{(1)} \sum_m V_m^+ V_m \\
 & + \sum_{l=0}^2 C_4^{(2)} [(V^+ V^+)^{(0)} (\tilde{V} \tilde{V})^{(0)}]^{(0)} \\
 & + C_5^{(2)} [(V^+ V^+)^{(0)} (SS)^{(0)} + (S^+ S^+)^{(0)} (\tilde{V} \tilde{V})^{(0)}]^{(0)} \\
 & + C_6^{(2)} [(V^+ V^+)^{(0)} (AA)^{(0)} + (A^+ A^+)^{(0)} (\tilde{V} \tilde{V})^{(0)}]^{(0)} + C_7^{(2)} [(S^+ S^+)^{(0)} (SS)^{(0)}]^{(0)} \\
 & + C_8^{(2)} [(A^+ A^+)^{(0)} (AA)^{(0)}]^{(0)} + C_9^{(2)} [(V^+ S^+)^{(1)} (\tilde{V} S)^{(1)}]^{(0)} \\
 & + C_{10}^{(2)} [(V^+ A^+)^{(1)} (\tilde{V} A)^{(1)}]^{(0)}
 \end{aligned} \tag{1}$$

式中  $S^+(S)$ ,  $A^+(A)$ ,  $V_m^+(V_m)$ ,  $m = 0, \pm 1$ , 分别是模型中五种玻色子的产生与湮灭算符, 它们满足玻色子算符的对易关系, 符号  $\tilde{V}_m = (-1)^{1-m} V_{-m}$ , 括号表示张量积, 例

$$(V^+ V^+)^{(0)} = \sum_{mm'} \langle 1m \ 1m' | 0 \ 0 \rangle V_m^+ V_{m'}^+$$

式中  $\langle 1m\ 1m' | 0\ 0 \rangle$  表示  $C-G$  系数. 将哈密顿算符  $H$  在  $U(5)$  群的不可约表示中对角化, 即可得到分子的振转能谱, 一般情况要进行数值解. 当  $H$  具有某种动力学对称性, 具体说它能用  $U(5)$  子群链的 Casimir 算符写出时可以解析求解. 对于  $U(5)$  群, 包括  $O(3)$  为子群的群链有两个:

$$\begin{aligned} (I) \quad & U(5) \supset U(4) \supset O(4) \supset O(3) \\ (II) \quad & U(5) \supset O(5) \supset O(3) \end{aligned} \quad (2)$$

利用群论的标准技术可以构成这两个群链最一般的解. 这里只讨论链 I 的极限情况, 并用来解释  $\text{CO}_2$  的分子谱.

在链 I 的极限情况下, 系统的哈密顿量可以写成为:

$$H = E_0 + E_1 C_1(U(5)) + A C_2(U(4)) + B C_2(O(4)) + D C_2(O(3)) \quad (3)$$

式中  $C_1(U(5))$  是  $U(5)$  群的一次 Casimir 算符,  $C_2(U(4))$ 、 $C_2(O(4))$  和  $C_2(O(3))$  分别是  $U(4)$ 、 $O(4)$  和  $O(3)$  的二次 Casimir 算符, 形成为:

$$\begin{aligned} C_1(U(5)) &= A^+ A = \hat{N}, \\ C_2(U(4)) &= \frac{1}{4} \{ [(s^+ s^+)^{(0)} (SS)^{(0)}]^{(0)} + [(V^+ V^+)^{(0)} (\tilde{V}\tilde{V})^{(0)}]^{(0)} \\ &\quad - 3^{1/2} [(V^+ V^+)^{(1)} (\tilde{V}\tilde{V})^{(1)}]^{(0)} - 3^{1/2} [(V^+ S^+)^{(1)} (\tilde{V}S)^{(1)}]^{(0)} \\ &\quad + 5^{1/2} [(V^+ V^+)^{(2)} (\tilde{V}\tilde{V})^{(2)}]^{(0)} \} \\ C_2(O(4)) &= S_+ S_- \\ S_+ &= \frac{1}{2} \left[ \sum_{m=-1}^1 (-1)^{1-m} V_m^+ V_m^+ + S^+ S^+ \right] \quad S_- = (S_+)^+ \\ C_2(O(3)) &= 3^{1/2} [(V^+ \tilde{V})^{(1)} (V^+ \tilde{V})^{(1)}]^{(0)} \end{aligned} \quad (4)$$

由于三原子分子存在着横向与纵向的振动, 因此至少应有两类玻色子, 其玻色子数分别为  $N_1$  和  $N_2$ .  $U(5)$  群的不可约表示由配分  $\{N_1 N_2\}$  表示, 其他子群不可约表示:  $U(4)$  群为  $[n_1 n_2]$ ,  $O(4)$  群为  $(\omega_1 \omega_2)$ ,  $O(3)$  群为  $L$ ,  $O(2)$  群为  $M$ , 在这情况下系统的态矢量表示为

$$| \{N_1 N_2\} [n_1 n_2] (\omega_1 \omega_2) L M \rangle \quad (5)$$

在这态上, 哈密顿量(3)式的本征值为

$$\begin{aligned} E &= E_0 + E_1 N_2 + A [n_1 (n_1 + 4) + n_2 (n_2 + 3)] \\ &\quad + B [\omega_1 (\omega_1 + 2) + \omega_2 (\omega_2 + 1)] + DL(L + 1) + \delta\tau \end{aligned} \quad (6)$$

在现有分子谱中, 习惯用振动量子数  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  和  $\nu_3$  表示, 它们与不可约表示量子数关系可取为:

$$\begin{aligned} N_2 &= 2\nu_2 & n_1 &= N_1 - 2\nu_1 & n_2 &= N_2 - 2\tau \\ \omega_1 &= N_1 - 2\nu_1 - 4\nu_3 & \omega_2 &= 0 \end{aligned}$$

$\delta$  是为消除简并引入的非群参数. 用振动量子数表示的分子能谱为:

$$\begin{aligned} E &= E_0 + 2E_1 \nu_2 + A [(N_1 - 2\nu_1)(N_1 - 2\nu_1 + 4) + (2\nu_2 - 2\tau)(2\nu_2 - 2\tau + 3)] \\ &\quad + B [(N_1 - 2\nu_1 - 4\nu_3)(N_1 - 2\nu_1 - 4\nu_3 + 2)] + DL(L + 1) + \delta\tau \end{aligned} \quad (7)$$

下面是作者为拟合  $\text{CO}_2$  分子的振转谱时, 给出的参数值. 首先从实验中观测到的最大  $\nu_1$  值和  $L$  值给出  $N_1 = 66$ , 再通过几个低激发态能量的拟合给出其他参数值为:

$$\begin{aligned} E_0 &= 23650 \text{ cm}^{-1} & E_1 &= 326.5 \text{ cm}^{-1} \\ A &= -0.7304 \text{ cm}^{-1} & B &= -4.518 \text{ cm}^{-1} \\ D &= 0.390 \text{ cm}^{-1} & \delta &= 14.32 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

### 3 喇曼散射的矩阵元与截面

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<sup>[1]</sup>

$$H = H^{(1)} + H^{(2)}$$

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:

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

下面分别从振动与转动两方面计算 CO<sub>2</sub> 分子喇曼散射的矩阵元和截面.

#### 3.1 振动喇曼散射

下面计算从振动态  $0\ 0^\circ\ 0 \rightarrow 1\ 0^\circ\ 0$  的喇曼散射的矩阵元和截面,对其有贡献的矩阵元是

$$\langle N_1 n_1 \omega_1 0\ 0 | (V+\tilde{V})^{(0)} | N_1 n_1 - 2 \omega_1 - 2\ 0\ 0 \rangle$$

因这时  $N_2 = 0, n_2 = \omega_2 = 0$ , 利用 Wigner-Eckart 定理和 Racah 因子分解引理得<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} &\langle N_1 N_1 N_1 0\ 0 | (V+\tilde{V})^{(0)} | N_1 N_1 - 2 N_1 - 2\ 0\ 0 \rangle \\ &= \langle N_1 N_1, 1\ 1 | N_1 - 1 N_1 - 1 \rangle \langle N_1 - 1 N_1 - 1, 1\ 1 | N_1 N_1 - 2 \rangle \\ &\quad \cdot \langle N_1 N_1, 1\ 1 | N_1 - 1 N_1 - 1 \rangle \langle N_1 - 1 N_1 - 1, 1\ 1 | N_1 - 2 N_1 - 2 \rangle \\ &\quad \cdot \langle N_1 0, 1\ 1 | N_1 - 1\ 1 \rangle \langle N_1 - 1\ 1, 1\ 1 | N_1 - 2\ 0 \rangle \end{aligned}$$

对  $U(5) \supset U(4)$  的同位标量因子可以算出<sup>[4]</sup>

$$\begin{aligned} \langle N_1 N_1, 1\ 1 | N_1 - 1 N_1 - 1 \rangle &= (-1)^{N_1} \\ \langle N_1 - 1 N_1 - 1, 1\ 1 | N_1 N_1 - 2 \rangle &= \left( \frac{N_1 - 2}{2N_1 + 1} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

对  $U(4) \supset O(4)$  的同位标量因子为

$$\begin{aligned} \langle N_1 N_1, 1\ 1 | N_1 - 1 N_1 - 1 \rangle &= (-1)^{N_1} \\ \langle N_1 - 1 N_1 - 1, 1\ 1 | N_1 - 2 N_1 - 2 \rangle &= (-1)^{N_1 - 1} \end{aligned}$$

对  $O(4) \supset O(3)$  的同位标量因子为<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} \langle N_1 0, 1\ 1 | N_1 - 1\ 1 \rangle &= - \left[ \frac{N_1(N_1 - 1)}{6(N_1 + 1)^2} \right]^{1/2} \\ \langle N_1 - 1\ 1, 1\ 1 | N_1 - 2\ 0 \rangle &= - \left[ \frac{N_1(N_1 + 1)}{2(N_1 - 1)^2} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

于是求得

$$\begin{aligned} &\langle N_1 N_1 N_1 0\ 0 | (V+\tilde{V})^{(0)} | N_1 N_1 - 2 N_1 - 2\ 0\ 0 \rangle \\ &= (-1)^{N_1} \left[ \frac{N_1^2(N_1 - 2)}{12(N_1 + 1)(N_1 - 1)(2N_1 + 1)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

在偶极近似下耦合系数  $t^{(2)}$  为

$$t^{(2)} = \frac{q^2}{2\mu\omega_s\omega_r}$$

其中  $q$  是等效电荷,  $\mu$  为有效质量, 因此跃迁矩阵元为

$$|M_{if}|^2 = \frac{q^4}{4\mu^2\omega_s^2\omega_r^2} \cdot \frac{N_1^2(N_1 - 2)}{12(N_1 + 1)(N_1 - 1)(2N_1 + 1)} \quad (10)$$

于是, 在  $90^\circ$  方向喇曼散射微分截面为<sup>[6]</sup>

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_r\omega_s n(S)}{C^4 n^2(l)} \cdot \frac{q^4}{4\mu^2\omega_s^2} \cdot \frac{N_1^2(N_1 - 2)\rho_i}{12(N_1 + 1)(N_1 - 1)(2N_1 + 1)} \quad (11)$$

式中  $\omega_i$  与  $\omega_s$  分别是入射激光与喇曼光在介质中的圆频率,  $\omega_r = \omega_i - \omega_s$ ,  $n(l)$ ,  $n(S)$  是入射激光与喇曼光在介质中的折射率,  $\rho_i$  为初态几率, 对从基态  $0\ 0\ 0 \rightarrow 1\ 0\ 0$  的跃迁可以取  $\rho_i = 1$ . 利用 Fenner 等<sup>[7]</sup>给出的实验数据, 取  $\lambda_i = 488\text{ nm}$ , 可以算出

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 7.89 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{Sr}$$

而实验值为<sup>[7]</sup>

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = 7.7 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{Sr}$$

类似方法可以用来计算其他一些三原子气体分子的基态振动喇曼散射的截面, 计算结果与实验比较如表 1 所列.

Table 1 The differential cross sections of vibrational Raman scattering ( $\text{cm}^2/\text{Sr}$ )

Gas	$\text{N}_2\text{O} (\nu_1)$	$\text{SO}_2 (\nu_1)$	$\text{H}_2\text{S} (\nu_1)$
cal. value	$12.36 \times 10^{-30}$	$2.812 \times 10^{-29}$	$3.479 \times 10^{-29}$
Exp. value	$12.1 \times 10^{-30}$	$2.86 \times 10^{-29}$	$3.41 \times 10^{-29}$

### 3.2 转动喇曼散射

在同一振动带内转动态之间喇曼散射的选择定则为  $\Delta L = \pm 2$ , 因此引起跃迁的算符为  $(V+\hat{V})^{(2)}$ , 对基态振动带相应矩阵元为:

$$\langle N_1 N_1 N_1 L 0 | (V+\hat{V})^{(2)} | N_1 N_1 N_1 L + 2 0 \rangle$$

利用 Wigner-Eckart 定理和 Racah 因子分解引理有<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} & \langle N_1 N_1 N_1 L 0 | (V+\hat{V})^{(2)} | N_1 N_1 N_1 L + 2 0 \rangle \\ &= \langle N_1 N_1, 1 1 | N_1 - 1 N_1 - 1 \rangle \langle N_1 - 1 N_1 - 1, 1 1 | N_1 N_1 \rangle \\ & \quad \cdot \langle N_1 N_1, 1 1 | N_1 - 1 N_1 - 1 \rangle \langle N_1 - 1 N_1 - 1, 1 1 | N_1 N_1 \rangle \\ & \quad \cdot \langle N_1 L, 1 1 | N_1 - 1 L + 1 \rangle \langle N_1 - 1 L + 1, 1 1 | N_1 L + 2 \rangle \\ & \quad \cdot \langle L 0, 1 0 | L + 1 0 \rangle \langle L + 1 0, 1 0 | L + 2 0 \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

在求出  $U(5) \supset U(4)$ ,  $U(4) \supset O(4)$  和  $O(4) \supset O(3)$  的同位标量因子和  $O(3)$  的  $C-G$  系数后, 从 (12) 式给出:

$$\begin{aligned} & \langle N_1 N_1 N_1 L 0 | (V+\hat{V})^{(2)} | N_1 N_1 N_1 L + 2 0 \rangle \\ &= - \left[ \frac{(2N_1 - 1)(2N_1 + 1)(N_1 + L + 1)(N_1 + L + 3)}{6N_1^2(N_1 + 1)^2} \right]^{1/2} \left[ \frac{3(L + 1)(L + 2)}{2(2L + 1)(2L + 3)} \right]^{1/2} \quad (13) \end{aligned}$$

于是得到在  $90^\circ$  方向喇曼散射微分截面<sup>[6]</sup>

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{\omega_i \omega_s n(S)}{C^4 n^2(l)} \cdot \frac{q^4}{4\mu^2 \omega_s^2} \cdot \frac{(2N_1 - 1)(2N_1 + 1)(N_1 + L + 1)(N_1 + L + 3)}{6N_1^2(N_1 + 1)^2} \\ & \quad \cdot \frac{3(L + 1)(L + 2)}{2(2L + 1)(2L + 3)^2} \quad (14) \end{aligned}$$

对  $\text{CO}_2$  分子,  $N_1 = 66$ , 已知其峰值  $L = 16$ , 则喇曼散射峰值跃迁是从  $L = 16 \rightarrow L = 18$ . 相应的  $\rho_i$  利用波尔茨曼分布计算

$$\rho_i = Q^{-1} g_j (2L + 1) \exp(-E_L/kT)$$

当  $L = 16$ ,  $T = 295\text{ K}$  时给出

$$\rho_i = 0.0977$$

利用文献<sup>[7]</sup>有关数据, 当  $\lambda_i = 488\text{ nm}$  时算出

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_M} = 6.83 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{Sr}$$

而实验给出结果为  $6.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{Sr}$ . 这表明计算结果与实验值较好符合, 也说明可以用群论方法来讨论多原子分子的喇曼散射. 当然在具体应用中, 由于各群链高维同位标量因子计算的艰巨性, 对较复杂分子和高激发态的喇曼散射截面的计算是非常困难的.

### 参 考 文 献

- [1] Bojun Yang, Xigeng Xu, Algebraic approach for stimulated Raman scattering. *Phys. Lett. (A)*, 1990, **150**(2): 89~91
- [2] 杨伯君, 转动喇曼散射截面的群论计算. *光学学报*, 1991, **11**(6): 509~512
- [3] 杨伯君, 核分子 $^{12}\text{C}+^{12}\text{C}$  振转谱的对称性. *高能物理与核物理*, 1986, **10**(1): 98~103
- [4] Xiangzhu Li, Josef Paldus, Relationship between  $S_n$  and  $U(n)$  isoscalar factors and higher order  $U(n)$  invariants. *J. Math. Phys.*, 1990, **31**(7): 1589~1599
- [5] B. G. Wybourne, *Classical Groups for Physicists*. New York: Wiley, 1974; Chap. 19
- [6] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*. New York: Wiley, 1984; Chap. 10
- [7] W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam *et al.*, Raman cross section of some simple gases. *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, **63**(1): 73~77

## Raman scattering of triatomic molecules

YANG Bojun

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

(Received 10 February 1992; revised 17 July 1992)

### Abstract

The symmetry of the rotation-vibration spectra for triatomic molecules are described by means of the group  $U(5)$ . The transition matrix elements of Raman scattering are calculated by using the group theory approach. The cross sections of vibrational and rotational Raman scattering are given. The results are in good agreement with the experimental values.

**Key words** Raman scattering, group theory, transition matrix elements.