

# $C_6H_6$ 可见光与红外跃迁强度的代数方法计算\*

卢道明<sup>a</sup>, 平加伦<sup>b\*\*</sup>

( a. 南平师范高等专科学校物理系, 南平 353000 ;

b. 南京师范大学物理系, 南京 210097 )

**摘要:** 在 Iachello-Oss 的代数模型中, 采用对称化基, 利用在能谱计算中得到的分子的波函数的基础上, 计算了  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子拉伸振动模式的可见光与红外跃迁强度, 给出了拉曼跃迁的计算式. 跃迁算符的形式由分子对称性决定. 其中对称化基的构造, 采用了对称化玻色表象方法, 大大简化了计算. 计算结果与实验观测符合的相当好. 这表明其它振动模式与拉伸振动模式之间的耦合, 或者很弱, 或者可通过等效参数考虑进来. 研究表明, 代数模型和对称化玻色表象方法的结合是解决分子振动问题的强有力的工具.

**关键词:** 代数模型; 对称化玻色表象; 拉伸振动; 跃迁

中图分类号: O561 文献标识码: A

## The Application of Algebraic Method to Intensities of Visible and Infrared Transition of $C_6H_6$ \*

Lu Daoming<sup>a</sup>, Ping Jialun<sup>b\*\*</sup>

( a. Department of Physics, Nanping Teacher's College, Nanping 353000 ;

b. Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210097 )

**Abstract** Based on the wavefunctions obtained in the calculation of C-H stretching overtones of  $C_6H_6$  and  $C_6D_6$  molecules, the visible and infrared transition intensities of the molecules for C-H stretching overtones up to as high as  $\nu = 10$  are described by the Iachello-Oss algebraic model on the symmetric bases. The formula for Raman transition is also given. The operators for the transition are constructed according to the symmetry of the molecule. The construction of the symmetric bases is greatly simplified by using the symmetrized boson representation technique. Combining with the overtones calculation, the present work shows the vibration mode of C-H stretching is the local mode, which is consistent with other works. The agreement between the calculated results and observations is very good. The agreement indicates that the coupling between C-H stretching mode and other modes is weak or the coupling effects can be absorbed in the adjustment of parameters. The high precision calculation of the properties of molecules can be achieved by the algebraic model with fewer parameters compared with the traditional method. It also indicates that the combination of algebraic model and the symmetrized boson representation technique is a very powerful tool for describing the vibration of molecules.

**Keywords** Algebraic model, Symmetrized boson representation, Stretching vibration, Transition

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

\*\* Corresponding author, E-mail: jlping@njnu.edu.cn Received 10 June 2003; in final form 26 October 2003.

## 1 引言

随着实验水平的提高,特别是激光技术的应用,人们已能够对分子的高激发谱进行测量<sup>[1,2]</sup>.为了更好地描述实验结果,最近 Wulfman 和 Iachello 等人提出了一种新的理论方法—分子代数模型<sup>[3,4]</sup>.在这一模型中分子振动、转动以及两者之间的相互作用,可用李群  $U(4)$  或  $U(2)$  来描述.对复杂分子振动或分子激发谱而言,最合适的群是  $U(2)$ .它能够用于描述 Morse(拉伸振动)或 Poschl-Teller(弯曲振动)振子<sup>[4,5]</sup>.迄今为止,人们已用代数模型对  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子能谱、红外跃迁强度和 Raman 跃迁进行了计算,但以往的计算采用的是非对称基,能处理振动量子数较小,一般  $\nu \leq 5$ <sup>[6]</sup>.众所周知,哈密顿矩阵维数  $d = \binom{n+\nu-1}{\nu}$  随  $\nu$  的增大迅速增大<sup>[7]</sup>.例如  $C_6H_6$  分子  $n=6$ ,当  $\nu=10$  时维数  $d$  高达 3003,对角化变得相当复杂.若采用对称基,其维数至少可降低一个数量级<sup>[8]</sup>,大大简化了计算.利用对称基的另一个优点是由它得出的本征态形式简单,意义明确,易于得到本征态的一些特性.为了获得对称基,这里引用陈金全等人提出的一种技术—对称化玻色表示(SBR)<sup>[9]</sup>.SBR 是对给定的点群,无论其阶数多大,其表示空间如何,对称基可一次性构造出来,把代数模型和 SBR 技术结合起来是处理分子高振动量子数振动情况的一种绝妙方法.该方法已被用于描述正八面体分子(如  $SF_6$ 、 $WF_6$  和  $UF_6$ )<sup>[7]</sup>  $\nu$  高达 10 的高频拉伸振动,该方法优点是参数少,精度高.

本工作用代数模型和 SBR 方法在计算  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子  $\nu$  高达 10 的拉伸振动谱基础上<sup>[8]</sup>,计算了可见光与红外跃迁强度,并给出拉曼跃迁的计算式,计算结果表明,忽略 C-H 和 C-C 键之间的耦合,仅考虑拉伸振动在计算上是可行的.

## 2 对称基的构造

在计算多原子分子谱时,往往要在给定的基上对哈密顿矩阵进行对角化,这里有两类基,一类是局域基,在此基底下坐标与各原子相对应,如图 1 所示.对  $C_6H_6$  的 C-H 拉伸振动局域基可写为  $|\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4 \nu_5 \nu_6\rangle$ ,其中  $\nu_i$  表示第  $i$  个 C-H 键上的振动量子数,总振动量子数为

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 \quad (1)$$

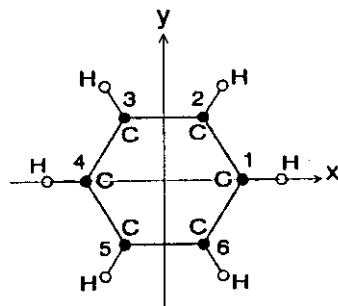


图 1  $C_6H_6$  分子的坐标编号

Fig. 1 The numbering of coordinates of  $C_6H_6$

基  $|\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_4 \nu_5 \nu_6\rangle$  称为非对称基,其维数见表 1 最后一列,非对称基虽然简单,但维数高.为了减少矩阵的维数,我们采用对称基,对称基就是  $C_6H_6$  分子对称群  $D_{6h}$  的不可约基,其优点是维数小(例如  $\nu=10$  维数  $\leq 504$ ),缺点是不易构造.随着对称玻色表示(SBR)方法的提出,所有点群的对称基可一次性全部构造出来.在 SBR 方法中,对给定的  $\nu$ ,所有非对称基张开的空间  $L_\nu$  首先可按在键上的振动量子数分布分解成几个子空间,子空间也被称为“组态”或“模式”.可用  $\lambda = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \lambda_6$  表示, $\lambda_i$  表示第  $i$  个键上的振动量子数,表 2 给出  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子的对称性和简并度.然后构造每一组态  $\lambda$  的不可约基  $\Psi^{\Gamma \lambda}$ ,这里  $\Gamma$  和  $\lambda$  分别为不可约表示及其分量.虽然  $D_{6h}$  群有 12 种不等价不可约表示,但对平面分子仅有 6 种表示:  $A_{1g}$ 、 $A_{2g}$ 、 $E_{2g}$ 、 $B_{1u}$ 、 $B_{2u}$ 、 $E_{1u}$ .根据 Wigner-Echart 定理,在计算矩阵元时对每一种不可约表示仅需考虑其中一个分量—主分量.主分量可任意选择,对二维不可约表示  $E_{2g}$  和  $E_{1u}$  一般选为  $x$  分量.  $\nu=1 \sim 3$  的对称基见表 3 ( $1^2 2$  表示第 1 个键上有 2 个、第 2 个键上有 1 个振动量子数).

## 3 哈密顿能量计算公式

在 Iachello 模型中<sup>[5]</sup> 利用了李群  $U(2)$  和一维 Morse 振动量子的同构性,将每一个键都与  $U^{(i)}(2)$  群相联系,每个  $U^{(i)}(2)$  由玻色算符  $a_i^+$ 、 $a_i$  和  $b_i^+$ 、 $b_i$  生成.

$$\begin{aligned} U^{(i)}(2) &= \{J_{i+}, J_{i-}, J_{iz}, \hat{N}_i\} \\ J_{i+} &= a_i^+ b_i, \quad J_{i-} = b_i^+ a_i \\ J_{iz} &= \frac{1}{2}(a_i^+ a_i - b_i^+ b_i) \\ \hat{N}_i &= a_i^+ a_i + b_i^+ b_i \end{aligned} \quad (2)$$

$J_i^2$  本征值为  $J_i(J_i + 1)$ , 其中  $J_i = N_i/2$ , 定义算符  $\hat{n}_i = 2J_{iz}$ ,  $\nu_i$  为  $b_i$  玻色子数,  $\hat{\nu}_i = b_i^+ b_i$ , 由 (2) 式可得

$$\begin{aligned} \hat{n}_i &= a_i^+ a_i - b_i^+ b_i \\ &= \hat{N}_i - 2\hat{\nu}_i \end{aligned} \quad (3)$$

按文献 [6], C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子的哈密顿量为

$$H = E_0 + AC + A'C' + \lambda M + \lambda' M' + \lambda'' M'' \quad (4)$$

$$C = \sum_{i=1}^6 C_i, \quad C' = \sum_{i<j}^6 C_{ij}, \quad M = \sum_{i<j}^6 M_{ij}, \quad (5)$$

$$M' = \sum_{i<j}^6 M'_{ij}, \quad M'' = \sum_{i<j}^6 M''_{ij}$$

$\Sigma'$  和  $\Sigma''$  分别表示对间隔键 (13、24、35、46、51、62) 求和及相对键 (14、25、36) 求和. 在 (5) 式中  $C_i$  是第  $i$  个键的哈密顿量

$$\begin{aligned} C_i &= (\hat{n}_i)^2 - \hat{N}_i^2 \\ &= -4\hat{\nu}_i(N - \hat{\nu}_i) \end{aligned} \quad (6)$$

其归一化本征矢量为

$$| N_i \nu_i \rangle = (a_i^+)^{N_i - \nu_i} (b_i^+)^{\nu_i} | 0 \rangle \quad (7)$$

$\nu_i = 0, 1, \dots, \frac{N_i}{2}$  或  $\frac{N_i - 1}{2}$  ( $N_i =$  偶数或奇数), 本征值

为  $C_i = -4\nu_i(N_i - \nu_i)$ . 与非简谐振动量子谱比较,

表 1 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子  $\nu = 1 \sim 10$  的拉伸振动矩阵的维数

Table 1 Dimension of the matrix to diagonalize for stretching vibrations of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> molecule and  $\nu = 1 \sim 10$

$\nu$	A <sub>1g</sub>	A <sub>2g</sub>	E <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>2u</sub>	E <sub>1u</sub>	Dimension
1	1		1	1		1	6
2	4		4	2	1	3	21
3	7	3	9	7	3	9	56
4	16	6	22	11	9	20	126
5	26	16	42	26	16	42	252
6	50	30	78	43	33	75	462
7	76	56	132	76	56	132	792
8	126	91	217	115	97	212	1287
9	185	150	333	185	150	333	2002
10	280	224	504	265	232	497	3003

表 2 给定组态的间并度和对称种类

Table 2 The degeneracy and symmetry species contained in a given pattern

Degeneracy	Pattern	A <sub>1g</sub>	A <sub>2g</sub>	E <sub>2g</sub>	B <sub>1u</sub>	B <sub>2u</sub>	E <sub>1u</sub>
2	a0a0a0 ,	1			1		
3	a00a00 ,	1		1			
6	a0ba0b ,	1	1	2			
6	aa0000 , aa0bb0 , abba00 ,	1		1		1	1
6	a0000 , a0a000 , aaa000 , a0b0b0 , ab000b , aba0b0 , aa0bb0 , a0cbc0 ,	1		1	1		1
12	ab0000 , a0b000 , aa0a00 , abb000 , a0bb00 , a0b00b , ab0b00 , abc000 , ab0c00 , a0b0c0 , abab00 , a0abb0 , aa00bb , acbc00 , acb0c0 , a0bc0c , a0bcc0 , ab0c0c , ab0cc0 , ab00cc , a00bcc , abc00c , a0cb0c , abcd00 , abc0d0 , ab0cd0 ,	1	1	2	1	1	2

表3  $\nu = 1 \sim 3$  的不可约基  
Table 3 The irreducible bases for  $\nu = 1 \sim 3$

Dimension	$\lambda$	Un-normalized irreducible bases
6	a00000	$A_{\rho, \lambda} =   a ; \rho =   1^a + \rho 2^a + 3^a + \rho 4^a + 5^a + \rho 6^a, \rho = \pm 1$
		$E_{\theta, x} =   1^a - \theta 4^a + \frac{1}{2}   \theta 2^a - 3^a - 5^a + \theta 6^a, \theta = \pm 1$
200100	200100	$A_{\rho, \lambda} =   2001 ; \rho =   1^2 4 + \rho 2^2 5 + 3^2 6 + \rho 4^2 1 + 5^2 2 + \rho 6^2 3$
		$E_{\theta, x} =   1^2 4 - \theta 4^2 1 + \frac{1}{2}   \theta 2^2 5 - 3^2 6 - 5^2 2 + \theta 6^2 3$
3	100100	$A_1 =   14 + 25 + 36$
		$E_{2, x} =   14 - \frac{1}{2}   25 + 36$
2	101010	$A_1 =   135 + 246$
		$B_1 =   135 - 246$
6	110000	$A_{\rho, \rho} =   11 ; \rho =   12 + \rho 23 + 34 + \rho 45 + 56 + \rho 61$
		$E_{1, x} =   12 - 34 - 45 + 61$
	101000	$A_{\rho, \lambda} = -   23 + 56 + \frac{1}{2}   12 + 34 + 45 + 61$
		$A_{\rho, \lambda} =   101 ; \rho =   13 + \rho 24 + 35 + \rho 46 + 51 + \rho 62$
	111000	$E_{1, x} = -   35 - 62 + \frac{1}{2}   13 - 24 - 46 + 51$
		$E_{2, x} = -   35 + 62 + \frac{1}{2}   13 + 24 + 46 + 51$
12	210000	$A_{\rho, \nu} =   111 ; \rho =   123 + \rho 234 + 345 + \rho 456 + 561 + \rho 612$
		$E_{1, x} = -   345 - 612 + \frac{1}{2}   123 - 234 - 456 + 561$
		$E_{2, x} = -   345 + 612 + \frac{1}{2}   123 + 234 + 456 + 561$
201000	210000	$A_{\rho, \nu} = (1 + \nu C_{2x})   1^2 2 + \rho 2^2 3 + 3^2 4 + \rho 4^2 5 + 5^2 6 + \rho 6^2 1$
		$E_{\theta, x}^{\pi=1} = (1 + C_{2x}) \chi   1^2 2 - \theta 4^2 5 + \frac{1}{2}   \theta 2^2 3 - 3^2 4 - 5^2 6 + \theta 6^2 1 ]$
	201000	$E_{\theta, x}^{\pi=2} = (1 + C_{2x})   2^2 3 + \theta 3^2 4 - \theta 5^2 6 - 6^2 1$
		$A_{\rho, \nu} = (1 + \nu C_{2x})   1^2 3 + \rho 2^2 4 + 3^2 5 + \rho 4^2 6 + 5^2 1 + \rho 6^2 2$
	110100	$E_{\theta, x}^{\pi=1} = (1 + C_{2x}) \chi   1^2 3 - \theta 4^2 6 + \frac{1}{2}   \theta 2^2 4 - 3^2 5 - 5^2 1 + \theta 6^2 2 ]$
		$E_{\theta, x}^{\pi=2} = (1 + C_{2x})   2^2 4 + \theta 3^2 5 - \theta 5^2 1 - 6^2 2$
110100	110100	$A_{\rho, \nu} = (1 + \nu C_{2x})   124 + \rho 235 + 346 + \rho 451 + 562 + \rho 613$
		$E_{\theta, x}^{\pi=1} = (1 + C_{2x}) \chi   124 - \theta 451 + \frac{1}{2}   \theta 235 - 346 - 562 + \theta 613 ]$
		$E_{\theta, x}^{\pi=2} = (1 + C_{2x})   235 + \theta 346 - \theta 562 - 613$

可知  $b_i$  玻色子数  $\nu_i$  就是激发量子数<sup>[10]</sup>, 也即第  $i$  个键上的振动量子数<sup>[5]</sup>.  $N_i$  为键的非简谐度, 若对任一键  $N_i$  都相同, 即  $N_i = N$ , 那么  $| N_i \nu_i$  可简化为  $| \nu_i$ . (5) 式中  $C_{ij}$  和  $M_{ij}$  分别为  $i, j$  键间的静态和动态相互作用:

$$C_{ij} = 4[(j_{iz} - j_{jz})^2 - (J_i - J_j)^2] \quad (8)$$

$$M_{ij} = -2(J_i J_j - j_{ij})$$

为了更好地理解其物理意义, 我们把算符  $C_{ij}$  和  $M_{ij}$  用  $a_i^+$ 、 $a_i$ 、 $b_i^+$ 、 $b_i$  表示.

$$C_{ij} = (N_i - N_j)^2 - (\hat{n}_i - \hat{n}_j)^2 = -4(\hat{\nu}_i - \hat{\nu}_j)^2$$

$$M_{ij} = -A_{ij} - A_{ji} - \frac{1}{2}\hat{n}_i\hat{n}_j + \frac{1}{2}\hat{N}^2 \quad (9)$$

$$A_{ij} = J_{i+}J_{j-} = a_i^+b_ib_j^+a_j, (A_{ij})^+ = A_{ij}$$

可见,  $C_{ij}$  在 (7) 式基上是对角化的, 也就是说它不改变键  $i$  和  $j$  上的振动量子数, 因此, 可理解为  $i$ 、 $j$  键之间静态相互作用.  $A_{ij}$  为在键  $i$  与键  $j$  键之间转换量子数, 所以,  $M_{ij}$  被看作是  $i$ 、 $j$  键之间, 通过交换振动量子起作用的动态相互作用. 不同组态  $\lambda$  是由  $M$ 、 $M'$ 、 $M''$  动态相互作用混合而成. 在对称基下, 对哈密顿能量的计算已由卢礼萍等人完成<sup>[8]</sup>, 计算结果与实验结果符合的很好.

### 4 可见光与红外跃迁强度计算

由哈密顿量  $H$  在对称基下对角化就可得出分子拉伸振动谱, 其本征态可表示为不可约基  $\Psi^{(\Gamma\chi\lambda)}$  的线性组合:

$$\Psi_v^{(\Gamma\chi\lambda)} = \sum_{(\lambda)} a_{(\lambda)} \Psi_{\lambda}^{(\Gamma\chi\lambda)} \quad (10)$$

对于  $\nu \geq 3$ , 我们只给出  $E_{1u}$  态的主要分量, 解得的波函数见表 4、表 5. 从表 4、表 5 可以看出,  $\nu \geq 3$  的主要分量主要来自于组态  $\nu 00000$ , 这种组态与别的组态之间的耦合很弱, 也就是说此状态(低激发时为红外活性态, 高激发时进入可见光区域)是一个非常纯的组态.

表 4 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 分子波函数  $\sum_{(\lambda)} a_{(\lambda)} \Psi_{\lambda}^{(\Gamma\chi\lambda)}$

Table 4 The wave function  $\sum_{(\lambda)} a_{(\lambda)} \Psi_{\lambda}^{(\Gamma\chi\lambda)}$  of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

$\nu$	Species	Energies/cm <sup>-1</sup>	<2 >	<101 >	<11 >	<101 >	
2	E <sub>2g</sub>	6002.41	0.9983	-0.0255	0.0517	-0.0018	
		6107.09	-0.0414	-0.6640	0.4908	0.5626	
		6117.36	-0.0367	0.3488	0.8690	-0.3491	
		6121.31	0.0163	0.6609	0.0365	0.7494	
	B <sub>1u</sub>	6120.49	0.0456	0.9990			
		6002.53	0.9990	-0.0456			
	B <sub>2u</sub>	6112.66			1.0000		
	E <sub>1u</sub>	6001.90	0.9963	-0.0185	-0.0836		
		6109.23	0.0342	-0.8091	0.5876		
		6124.56	0.0785	0.5874	0.8055		
	A <sub>1g</sub>	6001.50	0.9949	-0.0386	-0.0932		0.0040
		6106.35	-0.0143	-0.6863	0.1623		0.7088
6114.66		0.0658	-0.3135	0.8119		-0.4881	
6137.20		0.0751	0.6551	0.5531		0.5092	
			( $\nu 00000$ )				
3	E <sub>1u</sub>	8825.33	0.9989				
4	E <sub>1u</sub>	11529.53	0.9994				
5	E <sub>1u</sub>	14114.82	0.9996				
6	E <sub>1u</sub>	16581.21	0.9997				
7	E <sub>1u</sub>	18928.67	0.9997				
8	E <sub>1u</sub>	21157.25	0.9998				
9	E <sub>1u</sub>	23266.94	0.9998				
10	E <sub>1u</sub>	25257.71	0.9999				

表 5  $C_6D_6$  波函数  $\Psi_\nu^{(\Gamma\chi\lambda)} = \sum_{(\lambda)} a_{(\lambda)} \Psi_\lambda^{(\Gamma\chi\lambda)}$   
 Table 5 The wave function  $\Psi_\nu^{(\Gamma\chi\lambda)} = \sum_{(\lambda)} a_{(\lambda)} \Psi_\lambda^{(\Gamma\chi\lambda)}$  of  $C_6D_6$

$\nu$	Species	Energies/cm <sup>-1</sup>	<2 >	<101 >	<11 >	<101 >	
2	E <sub>2g</sub>	4498.98	-0.9574	0.1741	-0.1912	-0.1288	
		4543.83	-0.2881	-0.6244	0.5816	0.4346	
		4567.45	0.0118	-0.0429	-0.6235	0.7806	
		4569.66	0.0168	-0.7602	-0.4863	-0.4305	
	B <sub>1u</sub>	4499.93	0.9813	-0.1923			
		4575.50	0.1923	0.9813			
	B <sub>2u</sub>	4552.39					
		E <sub>1u</sub>	4499.09	0.9764	-0.0831	-0.1992	
			4550.83	0.0317	-0.8577	0.5132	
	A <sub>1g</sub>	4577.91	0.2135	0.5074	0.8348		
		4494.74	-0.9401	0.1913	0.2227	-0.1731	
		4551.78	-0.2877	-0.4305	-0.1975	0.8324	
4566.42		0.0730	-0.6357	0.7585	-0.1235		
		4597.48	0.1675	0.6115	0.5798	0.5117	
( $\nu 00000$ )							
3	E <sub>1u</sub>	6656.63	0.9872				
4	E <sub>1u</sub>	8751.14	0.9922				
5	E <sub>1u</sub>	10782.66	0.9946				
6	E <sub>1u</sub>	12751.23	0.9959				
7	E <sub>1u</sub>	14656.89	0.9968				
8	E <sub>1u</sub>	16499.66	0.9973				
9	E <sub>1u</sub>	18279.53	0.9977				
10	E <sub>1u</sub>	19996.53	0.9981				

利用前面得出的波函数,我们计算了  $\nu = 1 \sim 10$  所有可能跃迁的可见光与红外跃迁强度,这一信息能用于检验分子能级对称性的指定和研究分子内能释放. 跃迁算符为<sup>[6]</sup>:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^6 (\alpha_i^{(1)} t_i^{(1)} + \alpha_i^{(2)} t_i^{(2)}) \quad (11)$$

式中  $i$  为图 1 中局域拉伸坐标, 矩阵元  $t_i^{(j)}$  为:

$$N_i \nu_i | t_i^{(j)} | N_i \nu_i' = \exp(-\beta_i^{(j)} | \nu_i - \nu_i' |) \quad (12)$$

$j = 1, 2$

注意, 这里跃迁算符不同于文献 [7] 中计算八面体分子跃迁算符, 也不同于文献 [6] 计算具有  $D_{6h}$  群对称性分子的跃迁算符, 其原因是局域振动模式中从高振动量子数态到基态的跃迁强度仍有一定的大小, 而简正模式中跃迁强度却随  $\nu$  急剧下降. 由于  $\hat{T}$

采用单项近似对局域模式中中高振动量子数情况处理结果不是很好. 因此, 我们增加另一具有不同强度  $\alpha$  和衰变常数  $\beta$  的项. 对相同的键,  $\beta_i^{(j)}$  相等, 即  $\beta_i^{(j)} = \beta^{(j)}$ . (11) 式中系数  $\alpha_i^{(j)}$  由跃迁算符在点群变换下的性质决定. 从实验中我们知道  $E_{1u}$  是具有红外活性的(对于低激发态). 因此, 跃迁算符在点群  $D_{6h}$  操作下按不可约表示  $E_{1u}$  变换, 即算符为(其主分量取为  $x$  分量):

$$\hat{T}_{E_{1u} x}^{(j)} = \alpha^{(j)} [2(t_1^{(j)} - t_4^{(j)}) + t_2^{(j)} - t_3^{(j)} - t_5^{(j)} + t_6^{(j)}], \quad j = 1, 2 \quad (13)$$

从态  $\nu'$  到  $\nu$  的吸收强度为

$$I_{\nu\nu'} = \nu_{\nu\nu'} R_{\nu\nu'} \quad (14)$$

$$R_{\nu\nu'} = 2 | \nu' | \hat{T}_{E_{1u} x} | \nu' |^2$$

这里  $\nu_{\nu\nu'}$  是观察到的跃迁频率, 其余常数吸收到  $\hat{T}$  算

符的归一化常数中去,跃迁强度的计算值和实验值见表 6. 计算结果表明,  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子具有局域行为, 对于一个给定的  $\nu$  仅有一个可观测的激发态, 并且当  $\nu$  增加 1 时跃迁强度下降 1 ~ 2 个数量级. 与简正模式分子相比, 例如八面体分子属于相同  $\nu$  值

的态有相同数量级的跃迁强度, 但是当  $\nu$  增加 1 时, 其跃迁强度下降 3 个数量级. 我们已对  $\nu = 1 \sim 10$  的跃迁强度进行计算, 结果表明, 正是由于分子的局域行为才使得高激发能级的跃迁可观测.

表 6  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子可见光与红外跃迁强度  
Table 6 Visible and infrared transition intensities for  $C_6H_6$  and  $C_6D_6$

$\nu$	$C_6H_6$			$C_6D_6$		
	$E/cm^{-1}$	Calc.	Obs. <sup>[11]</sup>	$E/cm^{-1}$	Calc.	Obs. <sup>[11]</sup>
		$\alpha^1 = 0.3340(+3), \beta^1 = 0.2178(+1),$ $\alpha^2 = 0.9176(+1), \beta^2 = 0.9237$		$\alpha^1 = 0.1667(+3), \beta^1 = 0.1696(+1),$ $\alpha^2 = 0.1833(-1), \beta^2 = 0.2080$		
1	3062.76	0.16(+8)	0.16(+8)	2286.62	0.64(+7)	0.64(+7)
2	6001.90	0.61(+6)	0.58(+6)	4499.09	0.40(+6)	0.43(+6)
	6109.23	0.93(+3)		4550.83	0.43(+3)	
	6124.56	0.34(+4)		4577.91	0.20(+5)	
3	8825.33	0.32(+5)	0.35(+5)	6656.63	0.21(+5)	0.21(+5)
	9042.02	0.54(+1)		6757.53	0.31(+1)	
	9046.69	0.50(+1)		6770.10	0.29(+3)	
	9053.71	0.33(+1)		6780.30	0.10(+3)	
	9055.81	0.32(+1)		6786.86	0.12(+2)	
	9064.92	0.45(+2)		6795.45	0.12(+3)	
	9159.93	0.65(-1)		6830.02	0.67(+1)	
	9164.79	0.30(-3)		6842.55	0.23(-1)	
	9177.86	0.23		6862.22	0.15(+2)	
4	11529.53	0.30(+4)	0.30(+4)	8751.14	0.10(+4)	0.12(+4)
5	14114.82	0.44(+3)	0.37(+3)	10782.66	0.54(+2)	0.29(+2)
6	16581.21	0.75(+2)	0.60(+2)	12751.23	0.51(+1)	0.65(+1)
7	18928.67	0.13(+2)	0.12(+2)	14656.89	0.13(+1)	0.18(+1)
8	21157.25	0.23(+1)	0.31(+1)	16499.66	0.67	0.53
9	23266.94	0.40	0.44	18279.53	0.45	
10	25257.71	0.68(-1)		19996.53	0.32	

## 5 拉曼跃迁强度计算公式

为了完成分子拉伸振动谱的研究, 还需要计算 Raman 跃迁强度. 拉曼跃迁算符为:

$$\hat{T} = \sum_{i>j=1}^6 \alpha_{ij} t_{ij} \quad (16)$$

式中算符  $t_{ij}$  不再是一个矢量, 而是标量和二级张量的一个线性组合, 对红外跃迁, 其算符能从坐标  $x$ 、 $y$  的变换性质构造出来, 对拉曼跃迁我们必须考虑  $xx$ 、 $xy$ 、 $yy$  的变换性质. 我们把拉曼跃迁算符构成为两

矢量乘积的对称部份, 有:

$$E_{1u} \times E_{1u} = A_{1g} + E_{2g} + A_{2g} \quad (17)$$

其对称部分为:

$$(E_{1u} \times E_{1u})_s = A_{1g} + E_{2g} \quad (18)$$

用  $D_{6h}^{[12]}$  的  $C-G$  系数, 我们得到平面分子  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  的拉曼跃迁算符:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{A_{1g}} &= \alpha_0 (A_{1g}^{(2)} + A_{1g}^{(11)} - A_{1g}^{(101)} - \sqrt{2}A_{1g}^{(1001)}) \\ \hat{T}_{E_{2g}} &= \alpha_1 (-E_{2g}^{(2)} + 2E_{2g}^{(11)} - 2E_{2g}^{(101)} - \sqrt{2}E_{2g}^{(1001)}) \end{aligned} \quad (19)$$

式右边算符可从表 3 不可约基构造出来,它们的主分量为:

$$\begin{aligned} A_{1_g}^2 &= \sqrt{\frac{1}{6}}(t_{11} + t_{22} + t_{33} + t_{44} + t_{55} + t_{66}) \\ E_{2_g, x}^2 &= \sqrt{\frac{1}{12}}(2t_{11} - t_{22} - t_{33} + 2t_{44} - t_{55} - t_{66}) \\ A_{1_g}^2 &= \sqrt{\frac{1}{6}}(t_{12} + t_{23} + t_{34} + t_{45} + t_{56} + t_{61}) \\ E_{2_g, x}^{11} &= \sqrt{\frac{1}{12}}(t_{12} - 2t_{23} + t_{34} + t_{45} - 2t_{56} + t_{61}) \\ A_{1_g}^{101} &= \sqrt{\frac{1}{6}}(t_{13} + t_{24} + t_{35} + t_{46} + t_{51} + t_{62}) \\ E_{2_g, x}^{101} &= \sqrt{\frac{1}{12}}(t_{13} + t_{24} - 2t_{35} + t_{46} + t_{51} - 2t_{62}) \\ A_{1_g}^{1001} &= \sqrt{\frac{1}{3}}(t_{14} + t_{25} + t_{36}) \\ E_{2_g, x}^{1001} &= \sqrt{\frac{1}{4}}(2t_{14} - t_{25} - t_{36}) \end{aligned} \quad (20)$$

式中  $t_{ij}$  的矩阵元为:

$$N_i \nu_i ; N_j \nu_j | t_{ij} | N_i \nu_i' ; N_j \nu_j' = e^{-\alpha(|\nu_i - \nu_i'| + |\nu_j - \nu_j'|)} \quad (21)$$

跃迁强度为:

$$P_{\nu\nu'} = \sum_{MM'} | \nu, M | \hat{T} | \nu', M' |^2 \quad (22)$$

$M$  和  $M'$  分别为初态  $\nu$  和终态  $\nu'$  的磁分量. 若初态和终态均属于  $A_{1_g}$  表示, 则不必求和. 若处于  $E_{2_g}$  态则必须对  $M$  和  $M'$  求和. 根据 Wigner-Eckart 定理,  $P_{\nu\nu'}$  也能用表 3 给出的主分量进行计算. 为便于与实验比较, 我们引入量  $I_{\nu\nu'}$ , 定义

$$I_{\nu\nu'} = (v - \nu_{\nu\nu'})^4 P_{\nu\nu'} \quad (23)$$

式中,  $v$  为激发辐射波数;  $\nu_{\nu\nu'}$  为跃迁波数; 其余常数在  $\hat{T}$  归一化中被吸收. 由于到目前为止,  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子拉曼跃迁实验数据很少<sup>[11, 12]</sup>, 这里仅提出计算式, 没有作数值计算.

## 6 结 论

1. 本工作利用 Iachello-Oss 代数模型和 SBR 技术, 在对称基下计算了  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  的  $\nu = 1 \sim 10$  能谱和可见光与红外跃迁强度. 用对称基的优点是久期方程的维数可减少一个数量级, 同时得到的本征

态简单意义明确, 为状态的特性分析提供极大方便.

2. 仅考虑拉伸振动就能对  $\nu = 1 \sim 10$  拉伸振动谱和跃迁强度给出很好的描述. 其成功表明拉伸和弯曲振动之间的耦合要么不重要, 要么其耦合不依赖能量的高低, 其效应可通过模型参数的调整而很好地考虑进去, 即此处拉伸振动是某种等效拉伸振动模式. 代数模型的一个显著成就是引用参数少, 对  $C_6H_6$  和  $C_6D_6$  分子计算能谱仅用 6 个参数, 计算红外跃迁强度只用 4 个参数. 相反, 标准模型中仅拟合能谱展开到 Dunham 二次项<sup>[6]</sup>就需 14 个参数.

3. 代数模型和 SBR 技术结合提供了解决振动问题的有效工具, 利用该方法使得中等分子(包括大分子)的高激发谱, 红外跃迁和拉曼跃迁强度计算变得简单, 得到本征态形式简单、意义明确. 该方法也能用于弯曲振动的情况, 相应的研究正在进行之中.

## 参 考 文 献

- [1] Reddy K V, Heller D F, Berry M J. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**: 2814
- [2] Page R H, Shen Y R, Lee Y T. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 4621; 1988, **88**: 5362
- [3] Wulfman C E, Levine R D. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **97**: 361; 1984, **104**: 9
- [4] Iachello F. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **78**: 581; Iachello F, Levine R D. *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**: 3046. For a review of algebraic methods see Iachello F, Levine R D. *Algebraic Theory of Molecules*, Oxford Press, 1995.
- [5] Iachello F, Oss S. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 2976; *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **205**: 285
- [6] Iachello F, Oss S. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **187**: 500
- [7] Chen J Q, Iachello F, Ping J L. *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**: 815
- [8] Chen J Q, Klein A, Ping J L. *J. Math. Phys.*, 1996, **37**: 2400
- [9] Lu Liping (卢礼萍), Ping Jialun (平加伦). *J. Nanjing Normal Univ.* (南京师大学报), 2001, **25**: 74
- [10] Alhassid Y, Gursev F, Iachello F. *Ann. Phys.*, 1983, **148**: 346
- [11] Fernandez-Sanchez J M, Montero S. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**: 2909
- [12] Fernandez-Sanchez J M, Murphy W F. *Chem. Phys.*, 1994, **179**: 479