

复杂分子振动谱中的对称性*

杨丽华^{1)†} 杨伯君²⁾

1) (北京邮电大学网络教育 (继续教育) 学院, 北京 100088)

2) (北京邮电大学理学院, 北京 100876)

(2013年9月12日收到; 2013年10月22日收到修改稿)

复杂分子的振动谱一般分为基团频率和指纹频率两部分, 研究发现有些复杂分子其振动谱中指纹频率存在一定的对称性, 例如作为分子探针的异硫氰基-孔雀石绿 (malachite green isothiocyanate, MGITC) 分子, 其指纹频率具有 $U(5)$ 对称性. 本文介绍分子振动谱的 $U(5)$ 模型并用其拟合 MGITC 低激发谱, 发现理论与实验结果符合较好.

关键词: 分子振动谱, $U(5)$ 模型, 指纹频率

PACS: 02.20.-a, 11.30.-j, 43.58.Kr, 11.30.Pb

DOI: 10.7498/aps.63.060201

谱进行计算^[10-12], 并将结果与实验进行比较.

1 引言

复杂分子具有大量的原子, 因而具有许多的振动自由度和复杂的振动谱. 这些分子常常由几个集团所组成; 集团之间相对运动产生的振动, 其频率较低, 一般在 1400 cm^{-1} 之下, 显示整体分子的特征, 称为指纹频率. 集团内原子相对运动产生的振动频率比较高, 一般在 1400 cm^{-1} 以上, 显示基团特性, 称为基团频率. 我们发现有些复杂分子其振动谱中指纹频率存在一定的对称性^[1-5]. 例如作为分子探针的异硫氰基-孔雀石绿 (malachite green isothiocyanate, MGITC) 分子, 它由三个苯环所组成, 附带两个氨基和一个异硫氰基, 它的化学式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$, 其结构如图 1 所示. 由于异硫氰基极易贴附在金、银等金属粒子表面, 大大增强了表面拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS)^[6], 它比没有异硫氰基的孔雀石绿 (malachite green, MG) 分子的拉曼散射强度超过两个量级^[7], 因而使 MGITC 作为拉曼探针分子, 在生物和医学领域广泛使用^[8,9]. 本文首先介绍描述分子振动谱的 $U(5)$ 模型, 对 MGITC 分子的低激发振动

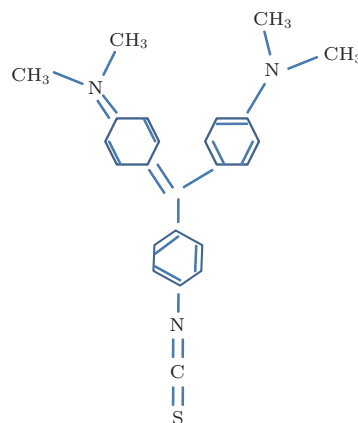


图 1 MGITC 的结构图

2 描述分子振动谱的 $U(5)$ 模型

在 $U(5)$ 模型中^[13] 其基矢应是五种玻色子. 由于分子能级之间跃迁主要是电偶极 EI 跃迁, 因此在描述分子振动谱的 $U(5)$ 模型中选择五种玻色子为: S , A 和 V_m , 其中 $m = 0, \pm 1$, 它们满足玻色算符的对易关系

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB923202) 和北京邮电大学基金 (批准号: 620038) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhaoyanglh@126.com

$$[S, S^+] = 1, [A, A^+] = 1, [V_m, V_{m'}^+] = \delta_{mm'},$$

$$[S, S] = SV_m^+ = \dots = [V_m^+, V_{m'}^+] = 0.$$

群 $U(5)$ 的 25 个生成元为: $(S^+S)^{(0)}$, $(A^+A)^{(0)}$, $(V^+\tilde{V})^{(0)}$, $(V^+\tilde{V})_m^{(1)}$, $(V^+\tilde{V})_m^{(2)}$, $(V^+S)_m^{(1)}$, $(S^+\tilde{V})_m^{(1)}$, $(V^+A_m)^{(1)}$, $(A^+\tilde{V})_m^{(1)}$, $(S^+A)^{(0)}$ 和 $(A^+S)^{(0)}$, 式中 $\tilde{V}_m = (-1)^{1-m}V_{-m}$, 括号表示角动量耦合, 如

$$(V^+\tilde{V})^{(0)} = \sum_{mm'} \langle 1m, 1m'|00 \rangle (-1)^{1-m'} V_m^+ V_{-m'}.$$

系统的哈密顿量可以展成生成元的级数^[14], 取到二项式, 其一般形式为

$$H = C^{(0)} + C_1^{(1)}(S^+S) + C_2^{(1)}(A^+A)$$

$$+ C_3^{(1)} \sum_m (V_m^+ \tilde{V}_m)$$

$$+ \sum_{l=0}^2 C_l^{(2)} [(V^+V^+)^l (\tilde{V}\tilde{V})^l]^{(0)}$$

$$+ C_3^{(2)} [(V^+V^+)^{(0)} (SS)^{(0)}]$$

$$+ (S^+S)^{(0)} (\tilde{V}\tilde{V})^{(0)}]^{(0)}$$

$$+ C_4^{(2)} [(V^+V^+)^{(0)} (AA)^{(0)}]$$

$$+ (A^+A^+)^{(0)} (\tilde{V}\tilde{V})^{(0)}]^{(0)}$$

$$+ C_5^{(2)} [(S^+S^+)^{(0)} (SS)^{(0)}]^{(0)}$$

$$+ C_6^{(2)} [(A^+A^+)^{(0)} (AA)^{(0)}]^{(0)}$$

$$+ C_7^{(2)} [(V^+S^+)^{(1)} (\tilde{V}S)^{(1)}]^{(0)}$$

$$+ C_8^{(2)} [(V^+A^+)^{(1)} (\tilde{V}A)^{(1)}]^{(0)}.$$

将哈密顿量算符 H 在群 $U(5)$ 的不可约表示中对角化, 即可得到分子的振动能谱. 在一般情况下要进行数值解, 只有当 H 具有某种动力学对称性, 即它能用群 $U(5)$ 的子群链的 Casimir 算符表示时, 可以解析求解. 对于 $U(5)$ 群包括三维正交群 $O(3)$ 为子群的群链有^[15]

- (I) $U(5) \supset U(4) \supset O(4) \supset O(3)$,
- (II) $U(5) \supset O(5) \supset O(3)$.

在这种情况下, 系统的哈密顿量可以表示为

$$H = B_0 + B_1 C_1(U(5)) + B_2 C_2(O(5))$$

$$+ B_3 C_2(U(4)) + B_4 C_2(O(4))$$

$$+ B_5 C_2(O(3)),$$

其中 $C_1(U(5))$ 是群 $U(5)$ 的线性 Casimir 算符, 每一个 C_2 是对应群的二次 Casimir 算符, 而动力学对称性 (I) 和 (II) 分别对应 $B_2 = 0$ 和 $B_1 = B_3 = B_4 =$

0. 下面就群链 (I) 进行讨论, 并用来拟合 MGITC 的低振动谱.

3 动力学对称性 $U(5) \supset U(4) \supset O(4) \supset O(3)$

在群链 (I) 的极限情况下, 系统的哈密顿量可以写为

$$H = H_0 + EC_1(U(5)) + AC_2(U(4))$$

$$+ BC_2(O(4)) + DC_2(O(3)),$$

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

由于分子振动可以是横向, 也可以是纵向, 因此至少应有两类玻色子, 其玻色子数分别为 N_1, N_2 . $U(5)$ 群的不可约表示由配分 $\{N_1, N_2\}$ 表示. 下面讨论在 $U(5)$ 群不可约表示取配分 $\{N_1, N_2\}$ 时, 群链 (I) 中各子群不可约表示量子数可取的数值. 这时 $U(4)$ 群的不可约表示将由配分 $[n_1, n_2]$ 表示, $[n_1, n_2]$ 可取的数值从以下约化公式得到

$$[N_1, N_2] = [N_2] \oplus [N_2 + 1] \oplus \dots \oplus [N_1]$$

$$+ [N_2, 1] \oplus \dots \oplus [N_1, 1]$$

$$\oplus [N_2, 1] \oplus \dots \oplus [N_1, N_2].$$

$O(4)$ 群不可约表示量子数用 (ω_1, ω_2) 表示. (ω_1, ω_2) 取值是 $[n_1, n_2]$ 各种可能的收缩之和:

$$[n_1, n_2] = (n_1, n_2) \oplus (n_1 - 1, n_2 - 1)$$

$$\oplus (n_1, n_2 - 2) \oplus (n_1 - 2, n_2) \oplus \dots$$

在 $O(4)$ 向 $O(3)$ 的约化中, 每个 (ω_1, ω_2) 相应 $O(3)$ 不可约表示量子数 L 可取的数值为

$$2\omega_2, 2(\omega_2 + 1), \dots, 2\omega_1,$$

在量子数 ω_i 前的数值表示各值可取的次数. 上式表示每个 L 值可以取两次. 在对称性不破损的情况下, $O(4)$ 向 $O(3)$ 约化时, 出现两组 L 值是简并的, 为使这两组 L 的能量分开, 常引入非群参数 δ 使对称性部分破损.

在这种情况下, 系统的态矢量表示为

$$\{|N_1, N_2\rangle, [n_1, n_2], (\omega_1, \omega_2), \delta LM\rangle,$$

在该态上哈密顿量的本征值为

$$E = E_0 + E_1 N_2 + A[n_1(n_2 + 4) + n_2(n_2 + 3)]$$

$$+ B[\omega_1(\omega_1 + 2) + \omega_1(\omega_1 + 1)]$$

$$+ DL(L + 1) + \delta\tau.$$

在现有分子振动谱中, 习惯用振动量子数 ν_1 , ν_2 和 ν_3 表示, 它们与不可约表示量子数关系取为

$$N_2 = 2\nu_2, \quad n_1 = N_1 - 2\nu_1, \quad n_2 = \nu_2 - \tau, \\ \omega_1 = N_1 - 2\nu_1 - 4\nu_3, \quad \omega_2 = 0,$$

用振动量子数来表示分子能谱为

$$E = E_0 + 2E_1\nu_2 + A[(N_1 - 2\nu_1 + 4) \\ \times (N_1 - 2\nu_1 + 4) + (2\nu_2 - 2\tau)(2\nu_2 - 2\tau + 3) \\ + B[(N_1 - 2\nu_1 - 4\nu_3)(N_1 - 2\nu_1 - 4\nu_3 + 2) \\ + \omega_1(\omega_1 + 1)] + DL(L + 1) + \delta\tau.$$

表1 MGITC 振动的低激发谱

| ν_1 | ν_2 | ν_3 | 计算值/cm ⁻¹ | 实验值/cm ⁻¹ |
|---------|----------------|---------|----------------------|----------------------|
| 0 | 2 ¹ | 0 | 208 | 208 |
| 1 | 0 ⁰ | 0 | 445 | 439 |
| 1 | 1 ⁰ | 0 | 542 | 533 |
| 1 | 1 ¹ | 0 | 568 | 580 |
| 1 | 3 ¹ | 0 | 730 | 733 |
| 1 | 3 ² | 0 | 782 | 763 |
| 0 | 0 ⁰ | 1 | 800 | 800 |
| 0 | 1 ¹ | 1 | 920 | 920 |
| 2 | 1 ⁰ | 0 | 986 | 979 |
| 2 | 3 ⁰ | 0 | 1171 | 1174 |
| 2 | 3 ² | 0 | 1226 | 1217 |
| 1 | 1 ¹ | 1 | 1356 | 1365 |
| 1 | 2 ¹ | 1 | 1450 | 1448 |
| 1 | 3 ⁰ | 1 | 1515 | 1490 |
| 0 | 0 ⁰ | 2 | 1570 | 1584 |

4 MGITC 振动的低激发谱

由图 1 可见, MGITC 分子基本上由三个集团所组成, 其低振动激发谱主要由集团之间相对振动所产生, 因此其对称性可用描述三原子分子振转谱的 $U(5)$ 模型来描述^[13]. 量子数 N_1 应包括所有可能振动量子数之和, 在计算中我们取比较大的值, 即 $N_1 = 90$, 再通过几个典型低激发态能量的拟合给其他参数值为

$$E_0 = 10448 \text{ cm}^{-1}, \\ E_1 = 47.62 \text{ cm}^{-1}, \\ A = -0.12782 \text{ cm}^{-1}, \\ B = -1.1320 \text{ cm}^{-1}, \\ \delta = 24.72 \text{ cm}^{-1}.$$

利用这些参数计算 MGITC 的振动的低激发谱, 并与文献 [7, 8, 16] 实验结果进行比较, 如表 1 所示, 其结果比用半经典理论数值计算结果要好一些^[17].

5 结 论

我们发现某些复杂分子如 MGITC, 其集团相对运动产生的低激发谱存在一定的对称性, 可用某些么正群的不可约表示来对其分类. MGITC 和孔雀石绿 (MG) 等三集团分子可以用 $U(5)$ 群, 对两集团的对称分子可以用简单一点的 $U(4)$ 群, 对多集团的对称分子可能要用更高阶的么正群. 它们不仅能给出对应分子指纹频率的低激发谱, 也可以用这模型研究这些分子振动态有关的其他物理过程, 如受激 Raman 散射.

参考文献

- [1] Zhao L, Fu J L, Chen B Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 040201
- [2] He Y F, Liu Y S, Fu J L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 010202
- [3] Hou Q B, Li Y C, Wang J, Xia L L 2007 *Chin. Phys.* **16** 1521
- [4] Chen X W, Liu C M, Li Y M 2006 *Chin. Phys.* **15** 470
- [5] Gao Y J 2006 *Chin. Phys.* **15** 66
- [6] Hu C W, Yu L M, Xu Y, Zhu A R 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1119 (in Chinese) [胡长武, 俞立民, 徐颖, 朱昂如 1992 物理学报 **41** 1119]
- [7] Qian X, Emory S R, Nie S 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2000
- [8] Cecchini M P, Stapountzi M A, McComb D W, Albrecht T, Edel J B 2011 *Anal. Chem.* **83** 1418
- [9] Lang W, Vikesland P J 2013 *Anal. Chem.* **85** 1342
- [10] Xu C W, Zhu F, Liu L N, Niu D P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 164102 (in Chinese) [徐长伟, 朱峰, 刘丽娜, 牛大鹏 2013 物理学报 **62** 164102]
- [11] Yao R X, Lou S Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1927
- [12] Wang L Z, Gou M, Qu C Z 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 3293
- [13] Yang B J, Yang L H 2013 *Group Theory and Its Application to Information* (Beijing: Chemical Industry Press) p92 (in Chinese) [杨伯君, 杨丽华 2013 群论及其在信息领域中的应用 (北京: 化学工业出版社) 第 92 页]
- [14] Yang B J 1986 *High Energy Physics and Nuclear Physics* **10** 98
- [15] Yang B J, Zhang X G, 1993 *J. Phys. D* **28** 299
- [16] Pettinger B, Ren B, Picardi G, Schuster R, Ertl G 2005 *J. Raman Spectrosc.* **36** 541
- [17] Guo M R, Cai H X, Chen G, Fan Y, Zhang X H 2011 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **31** 1541 (in Chinese) [郭沫然, 蔡红星, 陈高, 范雅, 张喜和 2011 光谱学与光谱分析 **31** 1541]

Symmetry in the vibration spectrum of complicated molecule*

Yang Li-Hua^{1)†} Yang Bo-Jun²⁾

1) (School of E-learning (Continuing Education), Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100088, China)

2) (School of Sciences, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

(Received 12 September 2013; revised manuscript received 22 October 2013)

Abstract

The vibration spectra of complicated molecule are generally divided into group frequency and ridge frequency. The ridge frequency has a certain symmetry in the vibration spectra of some complicated molecules, such as the ridge frequency of malachite green isothiocyanate (MGITC) molecule which is a molecular probe and has a $U(5)$ symmetry. In this article the $U(5)$ symmetry of molecular vibration spectrum is introduced and tested for its fitting to the low excitation spectrum of MGITC, we find that the theoretical value conforms to the experimental results.

Keywords: the molecule vibration spectra, $U(5)$ model, ridge frequency

PACS: 02.20.-a, 11.30.-j, 43.58.Kr, 11.30.Pb

DOI: 10.7498/aps.63.060201

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB923202) and the Beijing University of Posts and Telecommunications Foundation, China (Grant No.620038).

† Corresponding author. E-mail: zhaoyanglh@126.com