



# 量子力学

(非相对论理论)

下 册

Л. Д. 朗道 E. M. 栗弗席茨著

严 肃 译

人民教育出版社

# 量子力学

(非相对论理论)

下 册

Л. Д. 朗道 E. M. 栗弗席茨著  
严 肃 译

人 民 教 育 出 版 社

本书是朗道(Л. Д. Ландау)和栗弗席茨(Е. М. Лифшиц)所著《理论物理学教程》丛书第三卷,讲述非相对论量子力学。译者按珀格蒙(PERGAMON)出版社1977年英译本增订第三版译出,并参用了译者根据该书1963年俄文增订第二版译出的原译稿。

原书共计18章,中译本分上下两册出版,1—10章为上册,11—18章为下册。全书内容丰富,除了详述基本概念和原理外,还具体介绍了许多常用的重要方法及其在各方面的应用,可供高等学校物理系教师、研究生、大学生以及其他有关学科的教学科研人员参考。

## 量 子 力 学

(非相对论理论)

下 册

Л. Д. 朗道 Е. М. 栗弗席茨著

严 肃 译

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 13.5 字数 310,000

1981年12月第1版 1982年12月第1次印刷

印数 00,001—8,500

书号 13012·0707 定价 1.25 元

## 下册目录

第十一章 双原子分子	1
§ 78 双原子分子的电子谱项	1
§ 79 电子谱项的相交	4
§ 80 分子谱项与原子谱项的关系	8
§ 81 原子价	12
§ 82 双原子分子单重谱项的振动和转动结构	20
§ 83 多重谱项·情形 <i>a</i>	27
§ 84 多重谱项·情形 <i>b</i>	31
§ 85 多重谱项·情形 <i>c</i> 和 <i>d</i>	37
§ 86 分子谱项的对称性	39
§ 87 双原子分子的矩阵元	43
§ 88 $\Lambda$ 双重分裂	48
§ 89 原子间的远距作用	51
§ 90 预离解	56
第十二章 对称性理论	69
§ 91 对称变换	69
§ 92 变换群	72
§ 93 点群	77
§ 94 群的表示	86
§ 95 点群的不可约表示	95
§ 96 不可约表示和谐项的分类	99
§ 97 矩阵元的选择定则	102
§ 98 连续群	106
§ 99 有限点群的双值表示	111
第十三章 多原子分子	117
§ 100 分子振动的分类	117
§ 101 振动能级	125

§ 102	分子对称位形的稳定性	128
§ 103	陀螺转动的量子化	134
§ 104	分子的振动转动相互作用	144
§ 105	分子谱项的分类	149
<b>第十四章</b>	<b>角动量的相加</b>	<b>159</b>
§ 106	$3j$ 符号	159
§ 107	张量的矩阵元	169
§ 108	$6j$ 符号	174
§ 109	角动量耦合表象中的矩阵元	181
§ 110	轴对称系统的矩阵元	184
<b>第十五章</b>	<b>磁场中的运动</b>	<b>188</b>
§ 111	磁场中的薛定谔方程	188
§ 112	均匀磁场中的运动	191
§ 113	磁场中的原子	197
§ 114	可变磁场中的自旋	206
§ 115	磁场中的流密度	208
<b>第十六章</b>	<b>核结构</b>	<b>211</b>
§ 116	同位旋不变性	211
§ 117	核力	216
§ 118	壳层模型	222
§ 119	非球形核	233
§ 120	同位素移动	239
§ 121	原子能级的超精细结构	242
§ 122	分子能级的超精细结构	245
<b>第十七章</b>	<b>弹性碰撞</b>	<b>249</b>
§ 123	散射的一般理论	249
§ 124	一般公式的研究	253
§ 125	散射的么正条件	256
§ 126	玻恩公式	261
§ 127	准经典情形	269
§ 128	散射振幅的解析性质	275

§ 129	色散关系	281
§ 130	动量表象中的散射振幅	285
§ 131	高能散射	288
§ 132	慢粒子散射	296
§ 133	低能共振散射	303
§ 134	准分立能级处的共振	311
§ 135	卢瑟福公式	318
§ 136	连续谱的波函数组	323
§ 137	同类粒子的碰撞	327
§ 138	带电粒子的共振散射	331
§ 139	快电子和原子的弹性碰撞	336
§ 140	具有自旋轨道作用的散射	341
§ 141	雷其极点	349
<b>第十八章 非弹性碰撞</b>		<b>356</b>
§ 142	存在非弹性过程时的弹性散射	356
§ 143	慢粒子的非弹性散射	363
§ 144	存在反应时的散射矩阵	365
§ 145	布赖特和维格纳公式	370
§ 146	反应中的末态相互作用	380
§ 147	反应阈附近的截面行为	383
§ 148	快电子和原子的非弹性碰撞	390
§ 149	有效阻滞	401
§ 150	重粒子和原子的非弹性碰撞	406
§ 151	中子散射	409
§ 152	高能非弹性散射	414

# 第十一章 双原子分子

## § 78 双原子分子的电子谱项

在分子理论中，原子核质量远大于电子质量这一事实起着重要的作用。由于这种质量差别，分子中原子核的运动速度远小于电子速度。这就有可能把电子的运动看作是电子在相隔一定距离的一些固定原子核之间的运动。对这样一种系统求出的能级  $U_n$ ，就称为分子的电子谱项。电子谱项与原子能级（它是一组数值）不同，它不是一组数值而是以分子中各个原子核间距离为参量的一个函数。 $U_n$  中还包含原子核之间相互作用的静电能量，所以  $U_n$  实质上就是当诸固定的原子核具有给定排列时的分子总能量。

我们先从类型最简单的分子——双原子分子考虑起，它可以供我们进行最完备的理论研究。双原子分子的电子谱项只是核距  $r$  这一个参量的函数。

原子谱项是按总轨道角动量  $L$  的数值加以分类的，这是原子谱项分类工作中的一个首要原则。但在分子中并不存在电子总轨道角动量的守恒律，因为多个原子核的电场并不是一个绕力场。

可是在双原子分子中，电场对两个原子核的连线而言具有轴对称性。由于轨道角动量沿该轴的分量是一个守恒量，我们可按该分量的各种数值对分子的电子谱项进行分类。沿分子轴的总轨道角动量分量，其绝对值习惯上记作  $A$ ； $A$  的取值  $0, 1, 2, \dots, A$  值不同的各个谱项通常用大写的希腊字母加以区别，这些希腊字母与  $L$  值不同的原子谱项所用的各个拉丁字母相对应。例如  $A=0$ ,

1, 2 时分别称为  $\Sigma$ ,  $\Pi$  和  $\Delta$  谱项。较大的  $l$  值通常可不考虑。

其次, 分子的每个电子态是由该分子中所有电子的总自旋  $S$  加以标志的。如果  $S$  不等于零, 对总自旋的空间方向而言就有  $2S+1$  重简并<sup>①</sup>。和原子的情形一样, 数值  $2S+1$  称为该谱项的多重度, 并把它标记在该谱项字母的左上角, 例如<sup>3</sup> $\Pi$  代表  $l=1$ ,  $S=1$  的谱项。

分子的对称性除了能绕对称轴旋转任意角度以外, 还可以对通过对称轴的任一平面进行反射, 如果我们施行这样的一次反射, 分子的能量保持不变。可是, 反射以后所得的态并不完全等同于原来的态。因为, 对通过分子轴的一个平面内进行一次反射后, 沿该轴的角动量(它是一个轴矢量)要变号。于是我们得出结论,  $l$  值不等于零的所有电子谱项都是双重简并的: 每个能量值对应两个态, 这两个态中轨道角动量沿分子轴的投影方向是相反的。在  $l=0$  的情形中, 分子态对反射完全不变, 因此  $\Sigma$  谱项并不简并, 反射的结果  $\Sigma$  谱项的波函数只是改变了一个常数倍。由于对同一平面的两次反射等于一个恒等变换, 这个常数只能是  $\pm 1$ 。因此我们有必要把波函数反射后保持不变的  $\Sigma$  谱项与波函数反射后变号的  $\Sigma$  谱项区分开来。前者记作  $\Sigma^+$ , 后者记作  $\Sigma^-$ 。

如果分子是由两个相同原子组成的, 就会出现一种新的对称性, 使它的电子谱项多出一个标记。原子核全同的一个双原子分子, 在原子核联线的中点处具有一个对称中心<sup>②</sup>(我们把它取作原点)。因而哈密顿量对分子中所有电子坐标的同时变号(原子核坐标不变号)保持不变。由于上述变换<sup>③</sup>算符也和总轨道角动量算

---

① 在这里我们略去了来自相对论作用的精细结构(见后面 § 83 和 § 84)。

② 还有一个对称面, 即分子轴的垂直平分面。但是这个对称元素无需单独考虑, 有了对称中心和对称轴后就能自动给出这个对称面。

③ 不要和分子中所有粒子坐标的同时反演混淆起来(参考 § 86)。



符相对易,我们就有可能把具有给定  $A$  值的谱项按其宇称分类:电子坐标变号时,偶态(记作  $g$ )的波函数保持不变,奇态(记作  $u$ )的波函数变一符号,代表宇称的下标  $u$  和  $g$  按惯例放在谱项字母的右下角,例如  $\Pi_u, \Pi_g$ , 等等.

下面是一个经验事实,绝大多数具有化学稳定性的双原子分子的电子基态是完全对称的:电子波函数对分子的所有对称变换一律保持不变.绝大多数情形下基态的总自旋  $S$  还等于零.换句话说,分子的基项为  $^1\Sigma^+$ ,如果该分子由两个相同原子所组成,则为  $^1\Sigma_g^+$ . 这些规则的例外有  $O_2$  分子(基项为  $^3\Sigma_g^-$ )和  $NO$  分子(基项为  $^2\Pi$ ).

### 例 题

对于  $H_2^+$  离子的电子谱项的薛定谔方程,试用椭圆坐标分离其变量.

解 在两个静止质子的电场中,单电子的薛定谔方程为(采用原子单位)

$$\Delta\psi + 2\left(E + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi = 0,$$

椭圆坐标  $\xi, \eta$  由下式定义:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_2 - r_1}{R}, \quad 1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1.$$

第三个坐标  $\varphi$  就是绕两核联线的转角,  $R$  是两核的间距(见《力学》, § 48). 这个坐标系中的拉普拉斯算符为

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

令

$$\psi = X(\xi)Y(\eta)e^{iA\varphi},$$

我们得下列  $X$  和  $Y$  的方程

$$\frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} \right] + \left( \frac{1}{2} ER\xi^2 + 2R\xi + A - \frac{A^2}{\xi^2 - 1} \right) X = 0,$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right] + \left( -\frac{1}{2} ER\eta^2 - A - \frac{A^2}{1 - \eta^2} \right) Y = 0,$$

式中  $A$  是分离参量.

每个电子谱项  $E(R)$  由三个量子数描述:  $A$  以及两个“椭圆量子数” $n_\xi$  和  $n_\eta$ , 后者确定了函数  $X(\xi)$  和  $Y(\eta)$  的零点数目.

## § 79 电子谱项的相交

双原子分子中的电子谱项作为核距  $r$  的函数可以用能量对  $r$  的作图法表出, 考察代表不同谱项的不同曲线的相交问题颇有意义.

设  $U_1(r)$  和  $U_2(r)$  是两个不同的电子谱项. 如果它们相交于某一点, 那末函数  $U_1$  和  $U_2$  在该点附近就会有接近值. 为了判断怎样才能相交, 最好对问题进行以下的处理. 我们考虑一个  $r_0$  点, 该点处的  $U_1(r)$  和  $U_2(r)$  函数值十分接近但是并不相等(我们记作  $E_1$  和  $E_2$ ), 现在来看一下该点位移一个很短的距离  $\delta r$  后能不能使  $U_1$  和  $U_2$  值变得相等. 能量  $E_1$  和  $E_2$  是核距为  $r_0$  的场内多电子系统哈密顿量  $\hat{H}_0$  的两个本征值. 如果使距离  $r_0$  增加  $\delta r$ , 哈密顿量变成  $\hat{H}_0 + \hat{V}$ , 其中的  $\hat{V} = \delta r \cdot \partial \hat{H}_0 / \partial r$  是一个小的改正, 函数  $U_1$  和  $U_2$  在  $r_0 + \delta r$  点的值可看作这个新哈密顿量的本征值. 这个观点使我们可以用微扰论求出  $U_1(r)$  和  $U_2(r)$  谱项在  $r_0 + \delta r$  点的值,  $\hat{V}$  看成算符  $\hat{H}_0$  的一个微扰.

可是, 通常的微扰论方法在这里并不适用, 因为未微扰问题中的能量本征值  $E_1$  和  $E_2$  十分接近, 其差值一般讲来并不远大于微扰量, 条件(38.9)式并不满足. 由于差值  $E_2 - E_1$  趋于零时变成有简并的本征值情形, 我们自然可试用类似于 § 39 中的方法去解决具有相近本征值的问题.

设  $\psi_1, \psi_2$  是未微扰算符  $\hat{H}_0$  的两个本征函数, 属于能量  $E_1, E_2$ . 我们不用  $\psi_1$  和  $\psi_2$  而用下列线性组合作为零级近似

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2. \quad (79.1)$$

把上式代入受微扰方程

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi \quad (79.2)$$

得到

$$c_1(E_1 + \hat{V} - E)\psi_1 + c_2(E_2 + \hat{V} - E)\psi_2 = 0,$$

对上式分别左乘  $\psi_1^*$  和  $\psi_2^*$ , 积分后得到两个代数方程

$$\left. \begin{aligned} c_1(E_1 + V_{11} - E) + c_2V_{12} &= 0, \\ c_1V_{21} + c_2(E_2 + V_{22} - E) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (79.3)$$

由于算符  $\hat{V}$  是自厄的, 矩阵元  $V_{11}$  和  $V_{22}$  是实数并且  $V_{12} = V_{21}^*$ . 以上两式的相容条件为

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

因而

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2}. \quad (79.4)$$

上式给出了欲求的一级近似能量本征值.

如果在  $r_0 + \delta r$  处这两个谱项的能值相等, (即谱项相交), 这就意味着(79.4)式给出的两个  $E$  值相等. 为此必须令(79.4)根号中的表式等于零. 由于它是两个平方项之和, 故谱项存在交点的条件是

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, V_{12} = 0. \quad (79.5)$$

可是, 可供我们支配的决定微扰  $\hat{V}$  的只有一个任意参量, 即位移量  $\delta r$ . 因此(79.5)的两个方程一般讲来不能同时满足(假定  $\psi_1, \psi_2$  已选成实函数, 故  $V_{12}$  也是实的).

但也有可能碰到  $V_{12}$  矩阵元恒等于零的情形, 此时(79.5)只留下一个方程, 适当选择  $\delta r$  可使该方程得到满足. 这种情形总是发生在所考虑的两个谱项具有不同对称性的时候. 这里所讲的对

称性是指所有可能的对称形式: 绕轴转动, 对平面的反射, 反演, 也指电子的对换. 在双原子分子中, 这意味着所指的是具有不同  $\Lambda$  值, 不同宇称或不同多重度的谱项, 或者是指(对  $\Sigma$  谱项而言)  $\Sigma^+$  和  $\Sigma^-$  谱项.

上述论断的成立, 在于微扰算符(和哈密顿量本身一样)与分子的所有对称算符相对易, 包括沿轴的角动量算符, 反射和反演算符以及电子的对换算符. § 29 和 § 30 中曾经证明, 对于一个与角动量及反演算符都对易的标量算符而言, 它的非零矩阵元只有角动量和宇称都相同的状态之间的跃迁矩阵元. 一般情形下, 当所对易的算符为任意的对称算符时, 这个证明仍能成立. 我们不在这里重复这个证明, 因为 § 97 中将在群论基础上给出另一个普遍证明.

因此我们得到这样的结论, 双原子分子中只有对称性不同的谱项才能相交, 对称性相同的谱项是不能相交的 (E. Wigner 和 J. Von Neumann 1929). 如果在某种近似计算的结果中, 我们得到了对称性相同的两个相交谱项, 那末在下一级的近似计算中它们就会分开, 如图 27 的实线所示.

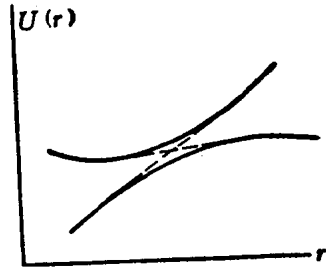


图 27

应该强调的是, 这个结论不只是对双原子分子成立, 而且是量子力学的一个普遍定理: 只要哈密顿量中含有某个参量从而它的本征值是该参量的函数时, 这个结论即能成立.

采用群论的术语(见 § 96), 谱项有可能相交的一般条件是, 这两个谱项应该分属于系统哈密顿量对称群的两个不同的不可约

表示①。

多原子分子中，电子谱项不是一个参量而是若干个参量的函数，这些参量就是各个核距。令  $s$  为独立核距数。在具有  $N$  个 ( $N > 2$ ) 原子的分子中，当原子核可任意排列时，这个数  $s = 3N - 6$ 。从几何学的观点看来，每个  $U_n(r_1, \dots, r_s)$  谱项是  $s + 1$  维空间中的一个曲面，这些曲面的交区可以有不同的维数，从 0 维(交于一点)到  $s - 1$  维。除了微扰  $\hat{V}$  现在不是由一个参量而是由  $s$  个参量  $\delta r_1, \dots, \delta r_s$  所确定的以外，上面所作的推导全部有效。即使是两个参量，(79.5)中的两个方程式一般讲来总能得到满足。因此得出这样的结论：多原子分子中任意两个谱项都有可能相交。如果这两个谱项具有相同的对称性，则其交区由(79.5)式的两个条件所确定，从而这个交区是  $s - 2$  维的。如果这两个谱项具有不同的对称性，(79.5)式中只留下一个条件，这个交区是  $s - 1$  维的。

例如  $s = 2$  时，谱项可表为三维坐标系中的曲面。当谱项的对称性不同时，这些曲面的交线是一条直线( $s - 1 = 1$ )，而当对称性相同时，则交于一点( $s - 2 = 0$ )。在后一种情形下，不难判明交点附近的曲面形状。谱项交点附近的能量值是由(79.4)式给出的，该式中的矩阵元  $V_{11}, V_{22}, V_{12}$  是位移  $\delta r_1, \delta r_2$  的线性函数，因而也是距离  $r_1, r_2$  本身的线性函数。由解析几何知道，这样的方程确定了一个椭圆锥面。因此这两个谱项在交点附近可以表成任意放置的一个双椭圆锥面(图28)。

---

① 这个规则的表现例外是  $H^+$  离子的电子谱项。它们由角动量分量  $A$  以及两个椭圆量子数  $n_i$  和  $n_j$  来描述(见 § 78, 例题)，由于这些量子数分别与不同变量的函数相联系，这就无法阻止  $A$  值相同而  $n_i$  和  $n_j$  值不同的两个  $E(R)$  谱项相交，即使这些谱项对旋转和反射具有相同的对称性，但实际上，该系统的薛定谔方程中变量的可分离性，说明了它的哈密顿量尚有来自几何性质以外的更高对称性，相对于这个完整对称群而言， $n_i$  和  $n_j$  值不同的态具有不同的对称类型。

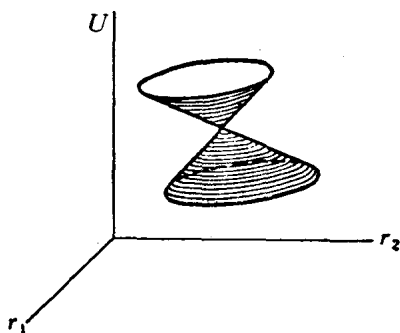


图 28

### § 80 分子谱项与原子谱项的关系.

当我们增大双原子分子内原子核间的距离时, 其极限是两个孤立原子(或离子). 因此就产生了分子的电子谱项与分开后所得的原子态之间的对应关系问题(E. Wigner, E. Witmer 1928). 这种关系并不是单值的: 如果把两个给定态的原子靠拢起来, 所得的分子可以具有各种不同的电子态.

我们先假定该分子是由两个不同原子组成的. 设孤立原子分别处于轨道角动量为  $L_1, L_2$  自旋为  $S_1, S_2$  的态中并令  $L_1 \geq L_2$ . 角动量沿原子核联线的投影值可取  $M_1 = -L_1, -L_1+1, \dots, L_1$  和  $M_2 = -L_2, -L_2+1, \dots, L_2$ . 和  $M_1 + M_2$  的绝对值确定了这两个原子靠拢后所得的  $A$  值. 把  $M_1$  和  $M_2$  的各种可能值相加起来, 我们发现所得的各种  $A = |M_1 + M_2|$  值的次数如下:

$$\begin{array}{ll}
 A = L_1 + L_2 & 2 \text{ 次} \\
 L_1 + L_2 - 1 & 4 \text{ 次} \\
 \dots\dots\dots & \\
 L_1 - L_2 & 2(2L_2 + 1) \text{ 次} \\
 L_1 - L_2 - 1 & 2(2L_2 + 1) \text{ 次}
 \end{array}$$

.....

1                    2(2L<sub>2</sub>+1)次  
0                    2L<sub>2</sub>+1次

我们记得,  $A \neq 0$  的谱项都是双重简并的,  $A=0$  的谱项都是无简并的, 因此有:

$$\left. \begin{aligned}
 &A=L_1+L_2 \text{ 的谱项共 } 1 \text{ 个,} \\
 &A=L_1+L_2-1 \text{ 的谱项共 } 2 \text{ 个,} \\
 &\dots\dots\dots \\
 &A=L_1-L_2 \text{ 的谱项共 } 2L_2+1 \text{ 个,} \\
 &A=L_1-L_2-1 \text{ 的谱项共 } 2L_2+1 \text{ 个,} \\
 &\dots\dots\dots \\
 &A=0 \text{ 的谱项共 } 2L_2+1 \text{ 个;}
 \end{aligned} \right\} \quad (80.1)$$

一共有  $(2L_2+1)(2L_1+1)$  个谱项, 它们的  $A$  值从 0 到  $L_1+L_2$ .

两个原子的自旋  $S_1, S_2$  按角动量相加的一般规则组合成为分子的总自旋, 给出下列各个可能的  $S$  值:

$$S=S_1+S_2, S_1+S_2-1, \dots, |S_1-S_2|. \quad (80.2)$$

把每个  $S$  值和(80.1)中的各个  $A$  值组合起来, 即得所合成的分子中所有可能谱项的完备记载.

对于  $\Sigma$  谱项, 还有一个符号问题. 这个问题是很易解决的, 只需注意到当  $r \rightarrow \infty$  时, 分子波函数可以表成两个原子波函数的乘积 (或乘积之和).  $A=0$  的角动量既可以从不等于零但有  $M_1 = -M_2$  的两个原子角动量相加而成, 也可以从  $M_1 = M_2 = 0$  的两个原子角动量相加而成. 我们用  $\psi_{M_1}^{(1)}, \psi_{M_2}^{(2)}$  代表第一个和第二个原子的波函数. 当  $M = |M_1| = |M_2| \neq 0$  时, 可作以下的对称乘积和反对称乘积:

$$\begin{aligned}
 \psi^+ &= \psi_M^{(1)} \psi_M^{(2)} + \psi_{-M}^{(1)} \psi_M^{(2)}, \\
 \psi^- &= \psi_M^{(1)} \psi_{-M}^{(2)} - \psi_{-M}^{(1)} \psi_M^{(2)}.
 \end{aligned}$$

对竖直平面(即通过分子轴的一个平面)的反射使角动量的轴向投影变号,从而使 $\psi_M^{(1)}$ ,  $\psi_M^{(2)}$ 分别变成 $\psi_{-M}^{(1)}$ ,  $\psi_{-M}^{(2)}$ , 以及反之. 此时函数 $\psi^+$ 保持不变而 $\psi^-$ 变一符号,前者对应于 $\Sigma^+$ 谱项,后者对应于 $\Sigma^-$ 谱项. 因此对于每个 $M$ 值,得到一个 $\Sigma^+$ 谱项和一个 $\Sigma^-$ 谱项. 由于 $M$ 可以取 $L_2$ 个不同的值( $M=1, \dots, L_2$ ), 总共有 $L_2$ 个 $\Sigma^+$ 谱项和 $L_2$ 个 $\Sigma^-$ 谱项.

另一方面,若 $M_1=M_2=0$ , 分子波函数的形式为 $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$ . 为了判明 $\psi_0^{(1)}$ 函数对竖直平面的反射所具有的性质, 我们选取一个坐标系, 它的原点在第一个原子的中心, 它的 $z$ 轴沿着分子轴. 我们注意到, 对 $xz$ 竖直平面内的反射, 等价于对原点反演后再绕 $y$ 轴旋转 $180^\circ$ .  $\psi_0^{(1)}$ 函数经过反演后要乘以 $P_1$ ,  $P_1 = \pm 1$ 是第一个原子的所给态的宇称. 其次, 无限小旋转算符作用于波函数后所得的结果(从而任一有限大旋转的结果), 完全由该原子的总轨道角动量所决定. 因此只须考虑轨道角动量为 $l$ (同时角动量的 $z$ 分量 $m=0$ )的一个单电子原子这一特殊情形就足够了. 把结果中的 $l$ 换成 $L$ , 即得对于任意原子的解.  $m=0$ 的电子波函数的角部除了一个常数外等于 $P_l(\cos\theta)$ [见(28.8)]. 绕 $y$ 轴旋转 $180^\circ$ 相当于 $x \rightarrow -x, y \rightarrow y, z \rightarrow -z$ 的变换, 或者相当于球坐标中 $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \pi - \varphi$ 的变换. 此时有 $\cos\theta \rightarrow -\cos\theta$ , 而 $P_l(\cos\theta)$ 函数则乘以 $(-1)^l$ .

由此得出结论, 对竖直平面内反射的结果,  $\psi_0^{(1)}$ 函数要乘以 $(-1)^{L_1}P_1$ . 同理 $\psi_0^{(2)}$ 要乘以 $(-1)^{L_2}P_2$ , 因而 $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$ 波函数要乘以 $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2$ . 谱项为 $\Sigma^+$ 或 $\Sigma^-$ , 要看这个因子等于 $+1$ 还是 $-1$ .

总结所得结果, 我们发现,  $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = +1$ 时在总数为 $2L_2+1$ 个的 $\Sigma$ 谱项(每个具有适当的多重度)中, 共有 $L_2+1$ 个 $\Sigma^+$ 谱项和 $L_2$ 个 $\Sigma^-$ 谱项,  $(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = -1$ 时则反之.



现在考虑两个相同原子所组成的分子。把原子的自旋和轨道角动量组合成为分子的总 $S$ 和 $L$ 的规则，仍和不同原子构成分子时的情形相同。所不同的是谱项具有奇偶。在这里必须区分两种情况，要看这两个被结合原子是处于相同状态还是处于不同状态。

如果这两个原子处于不同状态<sup>①</sup>，它的谱项总数要比不同原子的情形大一倍。实际上，对原点(即分子轴的平分点)的反射使得两个原子的状态相互对换。把分子波函数相对于原子态的对换进行对称化或反对称化以后，可得两个谱项(具有相同的 $L$ 和 $S$ )，其中的一个是偶的另一个是奇的。因此总起来说，有数目相同的偶谱项和奇谱项。

另一方面，如果这两个原子处于相同状态，则其总态数仍和具有不同原子的分子相同。至于这些态的字称问题，研究后<sup>②</sup>(这个研究由于太烦，不在这里给出)得到下列结果：

设 $N_u, N_g$ 为具有给定 $L$ 和 $S$ 值的奇偶谱项数。则：

$$L \text{ 奇数时, } N_g = N_u;$$

$$L \text{ 偶数和 } S \text{ 偶数 } (S=0, 2, 4, \dots) \text{ 时, } N_g = N_u + 1;$$

$$L \text{ 偶数和 } S \text{ 奇数 } (S=1, 3, \dots) \text{ 时, } N_u = N_g + 1.$$

最后，在 $\Sigma$ 谱项中还应区分 $\Sigma^+$ 和 $\Sigma^-$ 。此时有，

$$S \text{ 偶数时, } N_g^+ = N_u^- + 1 = L + 1,$$

$$S \text{ 奇数时, } N_u^+ = N_g^- + 1 = L + 1;$$

其中的 $L_1 = L_2 \equiv L$ 。所有 $\Sigma^+$ 谱项的字称为 $(-1)^S$ ，所有 $\Sigma^-$ 谱项的字称为 $(-1)^{S+1}$ 。

除了以上考虑过的分子谱项与 $r \rightarrow \infty$ 时的原子谱项间的关系问题以外，我们还可以提出分子谱项与 $r \rightarrow 0$ 时亦即两个原子核合成一点时的“复合原子”谱项间的关系(例如 $H_2$ 分子谱项与He原

① 特别是，我们可以讨论一个中性原子和一个电离原子的结合。

② 参考 E. Wigner, E. Witmer, Zs. f. Physik 51, 859, 1928.