

分子和辐射

近代分子光谱学导论

〔美〕J. I. 斯坦菲尔德 著

李笑津 蒋栋成 朱自强 译

黎乐民 校

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是一本介绍近代分子光谱学的入门书。全书用量子力学语言,对分子光谱作了精辟论述,物理图象比较清楚,能使读者在较短时间内掌握近代的分子光谱理论。全书内容分五部分:一、量子力学基础,二、原子和分子光谱的传统内容,三、激光光谱,四、射频波谱,五、辐射与分子的相互作用。

本书可供化学物理、光谱学、激光和光化学等方面的研究工作者以及化学系和物理系的教师、研究生和高年级学生参考。

J. I. Steinfeld

MOLECULES AND RADIATION

An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy

Harper & Row, Publishers, 1974

分 子 和 辐 射

近代分子光谱学导论

[美] J. I. 斯坦菲尔德 著

李铁津 蒋林成 朱自强 译

黎乐民 校

责任编辑 白明珠

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年9月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1983年9月第一次印刷 印张: 12 7/8

印数: 0001—6,300 字数: 336,000

统一书号: 13031·2324

本社书号: 3185·13—4

定 价: 2.40 元

译者的话

分子光谱作为化学的一种研究手段，由来已久，但是多数着眼于常规的结构测定工作。近些年来，由于化学研究的发展，对于分子光谱的要求更加深入。例如，由于激光技术、激光光谱学和激光光化学的发展，以及分子束、射频波谱学和光电子能谱学在化学中的应用，要求分子光谱学用许多量子力学语言来描述，并用量子力学概念来理解。但就激光处理来说，通常大学量子力学课程中讲的微扰理论并不适用；就多光子效应而言，不介绍 Feynman 图就很难将剩余相互作用写清楚，而这些对了解近代光谱技术又是不可缺少的。

美国麻省理工学院 J. I. Steinfeld 教授所著的《分子和辐射——近代分子光谱学导论》一书，正是用量子力学语言，对分子光谱作了精辟的论述。物理图象比较清楚，能使读者在较短时间内掌握近代的分子光谱理论，不愧是一本近代分子光谱学的入门书。书中除了介绍分子光谱的传统内容外，还增加了激光、相干光学、多光子光谱等新内容。全书取材注重于最新发展，特别突出了辐射和分子相互作用的光谱研究，所采用的图表数据，都是该领域中的最新结果。鉴于目前国内分子光谱书籍不多，特将本书译出，以供有关化学物理、光谱学、激光和光化学等方面的研究工作者以及化学系和物理系的教师、研究生和高年级学生参考。

序 言

化学的基本原理之一是，分子内能的能级是量子化的，这就使分子在吸收和发射电磁辐射时的频率是分立的。作为基本原理，分子光谱这个概念要在好几种不同课程中出现。在大学一年级化学或较深的高中课程中，对原子和分子能级通常只作描述性的处理，而不去求解 Schrödinger 方程。在典型的大学物理化学课程中，再次讲述这个问题，此时讲授盒子中的粒子、谐振子和单电子原子 Schrödinger 方程的求解。在研究生的分子光谱课程中，人们发现这些简单的解只是真实分子本征态的一级近似，而光谱学实际上只是找出微扰展开中所用的最佳基集的一个习题。

本书就是从最后这类课程发展来的。现在虽已有了一些基础性的或大学高年级水平的较好的教科书，但为了使研究生能够阅读现代研究文献以及 Herzberg, Townes 和 Shawlow, Condon 和 Shortley 的详尽的指南¹⁾，即能指导实验光谱学家研究工作的许多著作而找一本单独的入门书，情况就不同了。这有几种原因。一是 Herzberg 的书本身基本上是唯象的，关于寻找表象(在其中 Hamilton 算符最接近于对角化)的问题必须从文献中摘选。另一种原因是，现今多数光谱研究工作所致力方向不是传统的测定结构参数这一领域，而是借助定量光谱、激光手段和相干光学现象来探测分子动态学。对于这些课题，有许多书籍和专著，但在目前看来还没有合适的统一处理的教材。

这就是写作本书的出发点。它是由在麻省理工学院讲授过几次的为研究生一学期用的分子光谱教程加上补充材料形成的。课程着重于给读者介绍近代分子光谱的概念和方法，所以在着手讨

1) 对光谱学中的基本参考书和数据来源的编索引附录 E。

论量子电子学、激光和有关的相干与非线性光学现象时所用的语言都是熟悉的。这门课程，从而就是这本书，也反映了作者如下的偏见，即现代光谱学最感兴趣的领域乃是辐射和分子相互作用的动态学，而不是对谱线的列表和认定并用分子结构来解释等更为传统性的课题。

本书包括的材料显然比一学期能讲的要多，但若选择其中部分材料加以详细讲授而将其余部分留作自学，即能获得较好的概观。很明显，本书是为化学物理方面的研究生课而准备的。不过，对于少数高年级大学生，只要他们已有大学物理化学课程中讲过的量子化学知识，这本书也是适用的，可供他们作补充教材或自学之用。除了上述大学课程方面的要求外，对量子力学基础，更无其它要求；对数学也要求有相应的水平。有一些电磁理论(Maxwell 方程等)的知识对阅读本书将会有帮助。当引入有相对论不变性的 Hamilton 量、群论的使用或密度矩阵等较高深的概念时，我们都用启发式的方法来叙述。这意思是说，在多数情况下，对它们的处理无需数学上的严密性。虽然本书侧重于为近代光谱研究提供较详细的必要基础，但却并不涉及作为这种研究工作基础的辐射理论和量子力学中的基本问题。同时，我们尽量避免把注意力仅仅集中在现代研究课题上，因为这些课题适合于预计在几年内必然会过时的评论性专著，但不适于教科书。(以下从略)¹⁾

J. I. 斯坦菲尔德

1) 原书前言后有 I_2 分子吸收光谱图。但由于本书正文并未涉及该图内容，现从略——译者注。

目 录

第一章 量子力学背景的回顾	1
1.1 状态向量记法	1
1.2 波函数和矩阵表示	3
1.3 能量的基函数	7
1.4 能量修正的微扰理论	8
1.5 与时间有关的微扰; 电磁辐射的吸收和发射	13
1.6 吸收和发射谱线的形状以及体系对辐射的时间响应	21
1.7 均匀和不均匀谱线形状	25
1.8 光学吸收强度的测量	28
1.9 光吸收的动力学	34
习题	38
第二章 原子光谱	40
2.1 氢原子——一个单电子体系	40
2.2 双电子和多电子原子	42
2.3 单电子原子中的旋-轨偶合	49
2.4 向量进动图; LS 和 jj 偶合	51
2.5 能级和光谱举例	53
2.6 原子中的核超精细相互作用	59
2.7 Stark 效应	64
2.8 Zeeman 效应	65
习题	72
第三章 双原子分子	74
3.1 Born-Oppenheimer 近似	74
3.2 核静止的分子的电子能级	76
3.3 从分离原子状态确定分子状态	81
3.4 电子跃迁的选择定则	83
3.5 简单分子轨道理论和分子势能曲线	88

习题	106
第四章 双原子分子的转动光谱和振动光谱	107
4.1 刚性转子 Hamilton 量、本征函数和光谱	107
4.2 谐振子 Hamilton, 本征函数和光谱	114
4.3 转动运动和振动运动的组合	117
4.4 非刚性转子; 离心畸变	120
4.5 非谐振子	121
4.6 转动和振动的 Raman 光谱	127
习题	135
第五章 双原子分子的电子光谱	137
5.1 电子-振动-转动	137
5.2 Franck-Condon 原理	137
5.3 振动带的分析	142
5.4 谱带的转动精细结构	145
5.5 角动量偶合情况	149
5.6 中间偶合情况	152
5.7 电子跃迁中的选择定则	156
5.8 微扰和预离解	163
5.9 分子中的 Zeeman 效应	165
5.10 分子中的 Stark 效应	169
5.11 分子中的磁致旋光 (Faraday 效应)	170
5.12 连续态的光碎片光谱	173
习题	178
第六章 群论初步	181
6.1 对称元素 E , C_n , σ 和 i	182
6.2 分子点群	183
6.3 群的性质和乘法表	185
6.4 表示和特征标理论	187
6.5 表示的直积	189
6.6 在选择定则中的应用	191
习题	193
第七章 多原子分子的转动光谱	194

7.1	刚体 Hamilton 量、本征函数和光谱	194
7.2	转动能级的微波波谱	200
	习题	203
第八章	多原子分子的振动光谱	205
8.1	Lagrange 力学	205
8.2	线型三原子分子的简正坐标分析	207
8.3	“FG” 矩阵法和简正振动的对称性	214
8.4	振动跃迁的选择定则	220
8.5	振动带的转动结构	223
	习题	226
第九章	多原子分子的电子光谱	230
9.1	能级和光谱	230
9.2	多原子分子的电子态; Walsh 规则	231
9.3	甲醛的电子光谱	235
9.4	苯的 2600 Å 带系	239
9.5	分子光电子能谱	247
9.6	无辐射跃迁理论	251
	习题	259
第十章	不用分光计的光谱学	261
10.1	Stark 和 Zeeman 效应的复习	261
10.2	光泵激	264
10.3	光学能级交叉光谱学	267
10.4	分子束方法	269
10.5	分子束脉群	274
10.6	光学脉群——激光	276
第十一章	磁子能级的射频波谱学	290
11.1	二能级体系中的磁共振	290
11.2	磁矩的经典运动; 旋转坐标系	291
11.3	二能级体系的量子力学	293
11.4	二能级体系的系综	297
	习题	308
第十二章	射频共振波谱的光学类比	309

12.1	Feynman-Vernon-Hellwarth 表示	309
12.2	二能级体系中的相干跃迁	312
12.3	自诱导透明	320
12.4	光学章动	332
12.5	光子回声	335
12.6	饱和吸收光谱学: “Lamb 下陷”	339
	习题	342
第十三章 多光子光谱学		344
13.1	微微秒光脉冲的产生和探测	344
13.2	非线性极化率和二次谐波的生成	349
13.3	光学参量振荡	356
13.4	分子的多光子光谱	358
13.5	受激 Raman 散射	366
附录 A	振动带的同位素位移	372
附录 B	直积表	374
附录 C	Lagrange 力学	380
附录 D	力学中的维里定理	384
附录 E	光谱文献	385
附录 F	国际纯粹与应用化学会-国际纯粹与应用物理学会于 1969 年修订的能量换算常数表	391
索引	392

第一章

量子力学背景的回顾

1.1 状态向量记法

什么是光谱学的基本操作? 答案应该是利用电磁辐射作为测量工具对分子进行测量。原子和分子这么小的体系的量子力学行为的本质是, 当对这种体系进行测量时, 将会导致被测定的那个(或那些)可观测量取确定值。在光谱测量中, 这种可观测量几乎总是体系的总能量。测量值是一组可能的能级之间的差值, 它和电磁辐射谱中观察到的一组共振线用 Bohr-Einstein 定律

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

联系起来。其中 ν 是以 Hz 为单位的辐射频率 (法定已不再用 c/s 或 sec^{-1}); λ 是以 cm 为单位的辐射波长; $\bar{\nu}$ 是以 cm^{-1} 为单位的辐射波数。

因为测量的概念是整个问题的关键, 所以我们先介绍测量代数这个量子力学记法的用处。正如我们将会见到的, 这种记法的主要好处是能够很紧凑、很方便地用它表示矩阵元以及矩阵元之间的关系, 这些矩阵元是光谱理论的基本语言。不过需要记住, 这仅仅是用一种新的记法而已, 虽然有它方便之处, 但比起熟知的波函数和本征值这种语言来并不引进任何新的内容。近年来的量子力学教科书都用这种记法, 希望读者参考一下, 以便熟悉这种代数。这里特别推荐的是 Messiah, Gottfried 和 Feynman 的书 (见本书参考文献(1-3))。

这种代数的主要对象是体系的状态, 用符号 $|n\rangle$ 表示。该状态可以对应于能级 E_n , 或对应于某一角动量的状态 (其中角动量的值为 $\sqrt{j(j+1)}\hbar$, j 是习惯用的角动量量子数), 或

者对应于几个可观测量取确定值的复合态。对这种状态的理解方法之一就是想象在这种状态中确有物理粒子存在；例如，这种理解对 Stern-Gerlach 实验就很合适。

图 1.1 所示的 Stern-Gerlach 装置是让由源发出的分子束通过各种不均匀磁场，再由粒子记录器记录它们的空间位置。假定从源中出来的所有粒子都具有精确等于一单位的角动量（例如 1P 或 3S 原子；见 2.6 节）。若粒子束通过某一方向，譬如说， z 方向有梯度的磁铁，我们知道，这粒子束会分裂成三个子束，每一子束的运动方向稍微不同。它们各自都是由具有确定总角动量 j 和角动量在 z 方向的投影 j_z 值的纯态 $|j, j_z\rangle$ 组成的。既然进入磁场的所有粒子必然落到其中之一束，我们就得到完备性关系的一个例子，即

$$\sum_{j_z} |j, j_z\rangle = |j\rangle \quad (1.1)$$

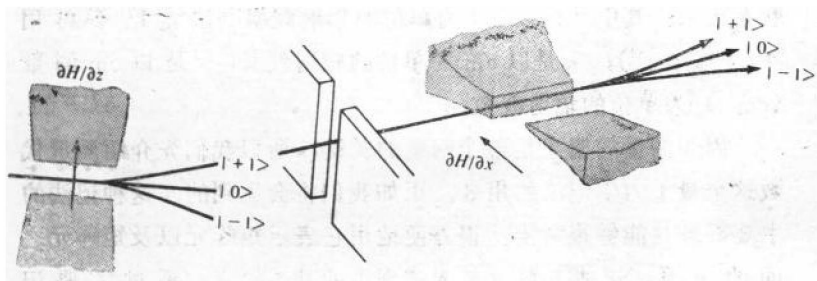


图 1.1 Stern-Gerlach 实验示意图

$j = 1$ 状态的粒子束由左边出发通过 z 方向不均匀的磁场。它分裂成三个 j_z 分量；选择 $+1$ 分量再让它通过 x 方向不均匀的磁场，从而再分裂成三个 j_x 分量。如果取其中之一，再设法让它通过另一个 z 方向不均匀的磁场，则虽然已作过 z 方向的测量，它仍然会分裂成三个 j_z 分量

在图 1.1 的第二部分，我们取其中之一， $|1, +1_z\rangle$ 态，令其通过在垂直的 x 方向有梯度的磁场。大家知道，其结果是再得到三个粒子束，此时粒子束分散的平面与通过 z 方向的不均匀磁场

后分散的平面相垂直。假如将 x 磁铁用算符 J_x 来表示，那么整个实验情况就可简单地说明成在 z 方向角动量量子化的状态不是算符 J_x 的本征态，因为某一特定算符的本征态用这个算符作用时不会进一步分裂成更多子态。

现在我们选取在通过 z 磁铁之后再通过 x 磁铁的某一束，譬如说，由 J_x 算符作用到 $|1, +1_z\rangle$ 上得到的 $|1, -1_z\rangle$ 态，让它再通过 z 磁铁。第二次用 J_x 作用的结果仍然产生三条粒子束。换句话说，用 J_x 算符作用就破坏了原来 J_x 的量子化，这样，我们就说， J_x 和 J_z 是不能同时测定的可观测量。

因为每个子束的强度等于原来的 $1/3$ ，用 J_x 和 J_z 作用到 $|1, +1_z\rangle$ 就产生三条在 z 方向分散的粒子束，每条强度为原来强度的 $1/9$ 。现在将作用次序交换，先用 J_z 作用，后用 J_x 作用。因为 $|1, +1_z\rangle$ 是 J_z 的本征态，此时由 z 磁铁出来的粒子只有一束；再用 J_x 作用，产生在 x 方向散开的三个粒子束，每束强度为原来的 $1/3$ 。显然，按这两种可能的次序进行，算符作用结果是不同的，因此可写成

$$J_x J_z |1, 1_z\rangle \neq J_z J_x |1, 1_z\rangle$$

由于这结果对任何选择的初态都是正确的，所以又可写成

$$J_x J_z - J_z J_x = [J_x, J_z] \neq 0 \quad (1.2)$$

其中 $[J_x, J_z]$ 是 J_x 和 J_z 的对易子。我们说，两个算符不可对易，相当于说它们表示的物理量在同一粒子上不能同时测定。

1.2 波函数和矩阵表示

把状态 $|n\rangle$ 和波函数 $\psi_n(r)$ 对应起来就能得到和我们较熟悉的量子力学形式的联系。在测量代数记法中，我们写成

$$\psi_n(r) = \langle r | n \rangle$$

波函数值（可能是复数）的平方是 r 的函数，表示在位置 r 找到处于状态 n 的粒子几率

$$|\psi_n(r)|^2 = |\langle r | n \rangle|^2 = \langle n | r \rangle \langle r | n \rangle = P_n(r)$$

$P_n(r)$ 对整个空间的积分当然为 1

$$\int P_n(r) dr = \int \langle n | r \rangle dr \langle r | n \rangle = 1$$

通常 $\langle m | n \rangle$ 这种形式的组合是一个数 (称为投影或变换矩阵元), 它的平方给出体系既在状态 n 又在状态 m 的几率。当 m 是一组坐标 r , 这就是通常坐标空间的波函数。若 m 和 n 是同一算符的两个本征态, 则 $\langle m | n \rangle = \delta_{mn}$ (若 $m \neq n$, $\delta_{mn} = 0$, 若 $m = n$, $\delta_{mn} = 1$); 若一体系刚刚被测定是处于某一特定状态, 那么它就在那个状态而不是其它状态。

经常会遇到这样的问题: 对某一物理问题的本征态集并不知道, 只知道和它密切联系的通常要简单一些的一个本征态集。对于这个问题, 好在有数学方法可以解决。任何一状态 (或函数) 总可以用某个合适的完备状态集 (或函数集) 来展开, 熟知的例子是 Fourier 级数

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (a_k \sin kx + b_k \cos kx)$$

或其积分形式

$$f(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx} dk$$

这种展开对任何完备状态集都可以进行。例如 Hermite 多项式 (在谐振子波函数中), 球谐函数 (刚性转子波函数), 或者在 Coulomb 场中粒子的类氢轨道以及正弦余弦函数——它们正好是盒子中粒子的波函数。假定我们已经进行这种展开, 并将对于某体系所要求的精确波函数展开成

$$\psi_n^{exact}(r) = \sum_k C_k^n \phi_k^0(r) \quad (1.3)$$

若将这熟悉的表达式用测量代数来写, 就是

$$\langle r | n \rangle = \sum_k \langle r | k^0 \rangle \langle k^0 | n \rangle$$

可以看出，其中的变换矩阵元 $\langle k^0 | n \rangle$ 正好是展开系数。由此立即得到一种方便的缩写形式，即

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = 1 \quad (1.4)$$

其中各个 $|k\rangle \langle k|$ 称为**投影算符**。方程 (1.4) 是完备关系的更普遍形式，以前我们已看到它的例子。对于连续变量的相应表达式，如位置 r 或动量 p 为

$$\int |k\rangle dk \langle k| = 1$$

我们可用这一形式来证明量子力学中 Schrödinger 表象和 Heisenberg 表象是等价的。算符 A 的矩阵元在 Schrödinger 表象中用坐标空间波函数定义为

$$A_{mn} = \int \psi_m^*(r) A_{op} \psi_n(r) dr$$

用状态向量记法

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \int \langle m|r\rangle A \langle r|n\rangle dr \\ &= \langle m| \left[\int |r\rangle dr \langle r| \right] A |n\rangle = \langle m|A|n\rangle \end{aligned}$$

因为这不仅对 r 而且对所有连续变量都成立，可见 Heisenberg 表象中矩阵元确实和坐标体系无关。今后我们对矩阵元用普遍形式 $\langle m|A|n\rangle$ 。

为了使这些普遍原则具体化，我们再考虑 1.1 节中的例子，即在 $j = 1$ 体系中的角动量。角动量算符是将 $p = \left(\frac{\hbar}{i}\right)\nabla$ 代入经典型式 $r \times p$ 中得到的，在图 1.2 表示的球坐标系中，它们是

$$J_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right)$$

$$J_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$J^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \right]$$

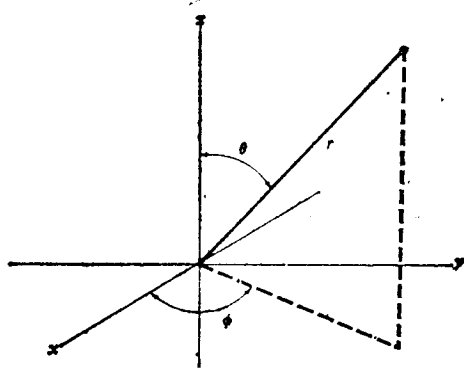


图1.2 球极坐标 r , θ 和 ϕ 的定义

考虑波函数

$$\langle \theta, \phi | 1, 1_z \rangle = Y_{11}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{3}}{8\pi} \sin\theta e^{i\phi}$$

这正是球谐函数。用 J^2 作用到这函数上，直接计算得到

$$J^2 Y_{11}(\theta, \phi) = 2\hbar^2 Y_{11}(\theta, \phi)$$

同样

$$J_z Y_{11}(\theta, \phi) = \hbar Y_{11}(\theta, \phi)$$

所以 Y_{11} 是这两个算符的本征函数，作用后本征函数前的系数就是该算符对该本征函数的本征值。

假如我们试着计算 $J_x Y_{11}(\theta, \phi)$ ，则会发现它不能被缩简到 (常数) $\cdot Y_{11}(\theta, \phi)$ 的形式。事实上我们得到的是三项，也就是 Y_{11} , Y_{10} 和 $Y_{1,-1}$ ，相应于图 1.1 中产生的三条物理上存在的粒子束。对易关系[(1.2)式]也可以用同样方法直接验证。

假如我们计算矩阵元 $\langle 1, 1_x | J_x | 1, 1_x \rangle$ ，则得到的值是零。这是因为 $+1$, 0 和 -1 三分量的相等贡献平均掉了。但相应于 J_z^2 的矩阵元不为零，故有

$$\langle J_z^2 \rangle - \langle J_x \rangle^2 \neq 0 \quad (1.5)$$

为此，我们说在算符谱中有色散。更通俗些，我们说 J_x 在表象

$|1, 1_z\rangle$ 中不是一“好量子数”。这个说法暗含了色散关系〔(1.5)式〕和不可对易关系〔(1.2)式〕。以后我们会看到,在解释复杂光谱问题时,关键的步骤是确定我们讨论的体系中,哪些是“好量子数”。

1.3 能量的基函数(基)

在原子分子光谱中我们涉及最多的量子力学算符是 Hamilton 算符, 它的本征值是能量, 它的 Schrödinger 方程是

$$\mathcal{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1.6)$$

实验光谱学把原子和分子当作一种小型模拟计算机用, 就 E_n 求解这个方程; 理论上的解释则致力于找一套能得到同样答案的基函数, 也就是说在这套基函数中 Hamilton 算符最接近对角化。对这一件事有多种可能提法, 说 Hamilton 算符是对角化的, 找到了体系的好量子数, 某些力学量是运动常量, 或这些力学量算符彼此对易都是等价的。

只有少数几个简单体系的微分方程 (1.6) 可以用初等方法求解。这些对学过基础量子化学的读者都是熟悉的, 所以这里仅将它的解列表于下。

体 系	Hamilton 算符 \mathcal{H}^0	能量本征值 E_n^0
一维自由粒子	$T_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$	$\frac{p^2}{2m}$ (连续)
三维刚性转子	$T_3 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(R, \theta, \phi)$	$\begin{cases} \frac{\hbar^2}{2I_A} j(j+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) k^2 \\ \quad \text{(一般对称陀螺)} \\ \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} j(j+1) \quad \text{(线性转子)} \end{cases}$
谐振子 (1-d)	$T_1 + \frac{1}{2} kx^2$	$\left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \omega = 2\pi \sqrt{\frac{k}{m}}$
氢原子	$T_3 - \frac{Ze^2}{R}$	$-\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$

m = 质量

μ = 折合质量

R = 粒子间距

I_A, I_C = 转动惯量

k = 谐振子力常数

$z =$ 核电荷

$n, j, k =$ 整数 ≥ 0 (对于氢原子, $n \geq 1$; 对于对称陀螺, $k < j$)

这四个体系中, 第一个对束缚体系的光谱没有多大意义。不过后三者几乎是讨论所有原子和分子问题的基础¹⁾。只有几个简单体系可用这些基本解描述; 更经常的是, 我们的体系可近似地这样描述, 但并不严格相等。在这种情况下, 就要用微扰理论, 这就是下节要讲的内容。

1.4 能量修正的微扰理论

假定我们感兴趣的体系的 Hamilton 算符为

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}' \quad (1.7)$$

其中 \mathcal{H}^0 是 1.3 节中列出的基本体系之一的 Hamilton 量, $\lambda \mathcal{H}'$ 是我们的体系和它不同的而不易求解的附加部分。乘上因子 λ 是为了下面数学推导中找数量级的方便。我们希望找出本征函数和能量本征值的下列展开式:

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.8)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (1.9)$$

因此改写 Schrödinger 方程 (1.6), 归并 λ 同幂项, 得

$$\begin{aligned} (\mathcal{H} - E_n)|n\rangle &= (\mathcal{H}^0 - E_n^0)|n^0\rangle + \lambda [(\mathcal{H}^0 - E_n^0)|n^{(1)}\rangle \\ &\quad + (\mathcal{H}' - E_n^{(1)})|n^0\rangle] + \lambda^2 [(\mathcal{H}^0 - E_n^0 \\ &\quad - E_n^{(1)})|n^{(2)}\rangle + (\mathcal{H}' - E_n^{(1)})|n^{(1)}\rangle \\ &\quad - E_n^{(2)}|n^0\rangle] + \dots = 0 \end{aligned} \quad (1.10)$$

第一项, λ 的零次项正好是 \mathcal{H}^0 的 Schrödinger 方程, 所以为零。再令 Hamilton 算符中小于 $\lambda \mathcal{H}'$ 的项为零。为求状态和能量的一级修正, 我们用零级基集将状态展开到一级, 即

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_k |k^0\rangle \langle k^0 | n^{(1)} \rangle$$

1) 值得指出的一个例外是, 在磁场中自旋体系的 Zeeman-Hamilton 算符在书中适当地方我们再介绍。

2) 原书漏掉 “ $-E_n^{(2)}|n^0\rangle$ ” ——译者注。