高等学校教学用书

量子力学原理

下　册

Д. И. 布洛欣采夫著
叶蕴理　金星南譯

人民教育出版社

高等学校教学用书

量子力学原理

下册

Д. И. 布洛欣采夫著
叶蕴理　金星南譯

人民教育出版社

本书系根据苏联国立技术理論书籍出版社（Гостехиздат）出版的布洛欣采夫（Д. И. Блохинцев）所著的“量子力学原理”（Основы квантовой механики）1949年版譯出的。原书經苏联高等教育部审定为大学参考书。

本书由叶蘊理、金星南二位同志譯出，分上下两册出版。

下册包括微扰理論及其应用、量子跃迁理論、势垒、原子結构、分子結构、等等。

量 子 力 学 原 理

下 册

Д. И. 布洛欣采夫著

叶蘊理 金星南譯

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版（北京景山东街）

上 海 洪 兴 印 刷 厂 印 装

新 华 书 店 上 海 发 行 所 发 行

各 地 新 华 书 店 經 售

統一书号 13010·599 开本 850×1168 1/32 印张 11 2/16

字数 295,000 印数 25,201—27,700 定价（6）¥1.10

1959年6月第1版 1961年11月上海第6次印刷

下册目录

第十一章　微扰理論

§ 65　問題的提出

求体系的量子能級的問題（即求能量算符 H 的本征値和本征函数的問題），只在很少情况下能用在数学中曾研究过的函数解出。在原子力学中許多問題不存在这样簡單的解。所以下面的十分普遍的情况是很重要的：即所考虑的問題可以近似地化为比較簡單体系的問題，而对于这簡單体系的本征値 E_n^0 和本征函数 ψ_n^0 是已經知道的。当所考虑的体系的能量算符 H 与比較簡單体系的算符 H^0 相差很少的时候，这种可能性是存在的。

"算符相差很少"这句話，在下文中将詳細說明它的准确意义。現在我們要叙述这一类可以近似地求解的問題。假定我們知道了在原子中运动的电子的波函数和量子能級。我們有兴趣的問題是：如果把原子放在外界的电場或磁場中，量子能級和波函数的改变将是怎样？

在实驗中所能达到的場，一般地比原子内部的庫侖場要小①。因此外界場的作用可以認为是微小的修正，或者，我們称之为微扰［这个名称是从天体力学中借用来的，起初是用来表示一个行星对于另一个行星的軌道所起的影响。（譯者按：在外国文字中，在原子力学与天体力学中所用的名称是相同的，如俄文中均称"Возмущение"，英文中均称"Perturbation"，我們在原子力学中称为微扰，在天体力学中称为攝动——見中国科学院編譯局編訂的物理学名詞。）］。原子内部电子的微弱相互作用，例如磁性相互作用，甚至在某些情况下的庫侖性質的相互

① 在有些情况下，电場可达到原子内部那么大的場。参閱 § 99。

作用，均可用这方法来考虑。解这类問題的普遍方法就是微扰理論的主題。

我們暫时仅考虑能量算符 H 具有断續譜的那种情况。假定我們知道哈密頓算符 H 等于

$$H = H^0 + W。 \tag{65.1}$$

所增加的量 W 将認为如此之小，以致可以称它为微扰能量(或簡称为微扰)。其次，我們假定算符 H^0 的本征値 E_n^0 和它的本征函数 ψ_n^0 是知道的，所以

$$H^0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0。 \tag{65.2}$$

我們的問題是求算符 H 的本征値 E_n 和它的本征函数。我們知道，这問題可化为解薛定格方程

$$H\psi = E\psi。 \tag{65.3}$$

按照(65.1)，方程(65.3)与方程(65.2)是相差一項 $W\psi$，我們将認为这項是很小的。

为了用微扰理論的方法来近似地求这問題的解，首先应把方程(65.3)在用算符 H^0 的本征値 E_n^0 作为基本变数的表象中写出，即把方程(65.3)在"E^0"表象中写出。如果原先算符 H(65.1)和方程(65.3)是在坐标表象中給出(这多半是这样的)，于是就应該把它們从坐标表象变到"E^0"表象。我們来叙述一下这种变换。我們常常只明显地写出一个坐标 x(在必要的情况下，x 可認为任何几个变数，同样在波函数 ψ_n 下角的指数 n 也可認为一系列量子数)。假設在坐标表象("x"表象)中算符 H^0 的本征函数是 $\psi_m^0(x)$。所求的函数 $\psi(x)$ 可以按照函数 $\psi_n^0(x)$ 展开：

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n^0(x)。 \tag{65.4}$$

于是全部 c_n 的集合就是在"E^0"表象中的函数 ψ。

把(65.4)代入方程(65.3)中，乘上 $\psi_m^{0*}(x)$，再对 x 积分，我們就得：

$$\sum_n H_{mn}c_n = Ec_m, \tag{65.5}$$

式中 H_{mn} 是算符 $\boldsymbol{H}$ 在"E^0"表象中的矩陣元素：

$$H_{mn}=\int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{H}\psi_n^0\cdot dx \tag{65.6}$$

由元素 H_{mn} 所組成的矩陣是在"E^0"表象中的算符 $\boldsymbol{H}$。注意(65.1)与(65.2)，我們得到

$$H_{mn}=\int \psi_m^{0*}(\boldsymbol{H}^0+\boldsymbol{W})\psi_n^0\cdot dx=$$

$$=\int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{H}^0\psi_n^0\cdot dx+\int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{W}\psi_n^0\cdot dx=E_n^0\delta_{mn}+W_{mn} \tag{65.6'}$$

式中 W_{mn} 是微扰能量在"E^0"表象中的矩陣元素：

$$W_{mn}=\int \psi_m^{0*}\cdot \boldsymbol{W}\psi_n^0\cdot dx。 \tag{65.7}$$

由元素 W_{mn} 所組成的矩陣是在这同一表象中的算符 $\boldsymbol{W}$。將(65.6')代入(65.5)，我們得到

$$\sum_n [E_n^0\delta_{mn}+W_{mn}]c_n=Ec_m。 \tag{65.8}$$

把所有項移至左边，我們得到：

$$[E_m^0+W_{mm}-E]c_m+\sum_{n\neq m} W_{mn}c_n=0， \tag{65.9}$$

式中 n 和 m 可取一切数值，而这些数是用来把未受微扰体系的函数 ψ_n^0 編序的。

至今我們还沒有利用 $\boldsymbol{W}$ 是微小的假定，方程(65.9)是比較准确的。微扰理論的任务是在利用量 W_{mn} 的微小性質。为了明显地表示出 $\boldsymbol{W}$ 的微小程度，我們命：

$$\boldsymbol{W}=\lambda \boldsymbol{w}， \tag{65.10}$$

式中 λ 是一微小的参数。当 $\lambda=0$ 时，$\boldsymbol{H}$ 变为 $\boldsymbol{H}^0$。于是方程(65.9)可以写成

$$[E_m^0+\lambda w_{mm}-E]c_m+\lambda\sum_{n\neq m} w_{mn}c_n=0。 \tag{65.11}$$

把 λ 認为是一微小数量，我們可把这方程的解按 λ 的冪展开。当 $\lambda=0$ 时，由(65.11)可簡單地得到在"E^0"表象中的方程(65.2)：

$$(E_m^0-E)c_m=0, \tag{65.12}$$

这方程具有解：

$$E^{(0)}=E_m^0,\quad c_m^{(0)}=1。 \tag{65.13}$$

当 λ 微小时，的确应料到方程(65.11)的解与方程(65.12)的解相近似，即与(65.13)相近似。我們可以把这假設明显地表現出来，只要把方程(65.11)的本征函数 c_m 以及它的本征值 E_m 用下列小参数 λ 的幂級数的形式来表示：

$$c_m=c_m^{(0)}+\lambda c_m^{(1)}+\lambda^2c_m^{(2)}+\cdots \tag{65.14}$$

和

$$E_m=E_m^{(0)}+\lambda E^{(1)}+\lambda^2E^{(2)}+\cdots。 \tag{65.15}$$

当 $\lambda=0$ 时，(65.14)和(65.15)化为(65.13)，并且 E^0 应該等于 E_m^0。必須指出方程(65.11)的解主要地是与体系 H^0 的态是否退化有关。如果态是退化的，則几个本征函数 ψ_n^0 可以同时屬于每一个本征值 E_n^0，如果不退化，則只有一个本征函数屬于每一个本征值。我們將分別討論这两种情况。

§66. 退化不存在时的微扰

設未受微扰方程(65.2)的每一本征值 E_n^0 只有一个本征函数 ψ_n^0，这就是相应地只有一个振幅 c_n^0。把級数(65.14)和(65.15)代入方程(65.11)，并把具有同样冪次的項归并起来。于是得到：

$$\begin{aligned}&[E_m^0-E^0]c_m^{(0)}+\lambda\{[w_{mm}-E^{(1)}]c_m^{(0)}+[E_m^0-E^{(0)}]c_m^{(1)}+\\&+\sum_{n\neq m}w_{mn}c_n^{(0)}\}+\lambda^2\{[w_{mm}-E^{(1)}]c_m^{(1)}-E^{(2)}c_m^{(0)}+\\&+[E_m^0-E^{(0)}]c_m^{(2)}+\sum_{n\neq m}w_{mn}c_n^{(1)}\}+\cdots=0\end{aligned} \tag{66.1}$$

方程(65.11)写成这种样式后，可以很容易把它用逐次近似法来解。如果令 $\lambda=0$，我們得到零次近似；于是我們得到：

$$[E_m^0-E^{(0)}]c_m^{(0)}=0,\ \ m=1,2,3,\cdots k,\cdots。 \tag{66.2}$$

这是未受微扰体系 H^0 的方程。假設我們所感兴趣的是：在微扰 W 作

用下能級 E_k^0 和本征函数 ψ_k^0 的改变怎样。于是我們应从解(66.2)中选第 k 个解:

$$E^{(0)}=E_k^0,\quad c_m^0=\delta_{mk}, \tag{66.3}$$

即除了 $c_k^{(0)}=1$ 以外,其余的 $c_m^{(0)}=0$。

我們称解(66.3)为零次近似下的解。我們把这解代入方程(66.1),就可求得下列第一次近似。代入后給出

$$\lambda\{[w_{mm}-E^{(1)}]\delta_{mk}+(E_m^0-E_k^0)c_m^{(1)}+\sum_{n\neq m}w_{mn}\delta_{nk}\}+$$
$$+O(\lambda^2)=0, \tag{66.4}$$

其中用 $O(\lambda^2)$ 来表示含 λ^2 的項和 λ 的更高次冪的項。限于第一次近似时,我們可以認为这些項是很小的,并可把它們略去。于是我們得到:

$$[w_{mm}-E^{(1)}]\delta_{mk}+(E_m^0-E_k^0)c_m^{(1)}+\sum_{n\neq m}w_{mn}\delta_{nk}=0。 \tag{66.4'}$$

如果我們从这些方程中取 $m=k$ 的那个方程,于是得到

$$w_{kk}-E^{(1)}=0。 \tag{66.4''}$$

由此我們求得对于 E_k^0 的第一次近似的修正:

$$E^{(1)}=w_{kk}。 \tag{66.5}$$

从 $m\neq k$ 的方程,我們求得对于振幅 $c_m^{(1)}$ 的修正,即当 $m\neq k$,则(66.4')給出

$$(E_m^0-E_k^0)c_m^{(1)}+w_{mk}=0。 \tag{66.4'''}$$

由此

$$c_m^{(1)}=\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0},\quad m\neq k。 \tag{66.6}$$

現在我們来求第二次近似;为了这点,必須考虑含 λ^2 的項。把第一次近似(66.5)与(66.6)代入(66.1),于是我們求得:

$$\lambda^2\left\{(w_{mm}-w_{kk})\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0}-E^{(2)}\delta_{mk}+\right.$$
$$\left.+(E_m^0-E_k^0)c_m^{(2)}+\sum_{n\neq k}w_{mn}\frac{w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}\right\}+O(\lambda^3)=0, \tag{66.7}$$

式中用 $O(\lambda^3)$ 来表示含 λ^3 的項和 λ 的更高次冪的項。略去这些項,我

們得到决定 $E^{(2)}$ 与 $c_m^{(2)}$ 的方程(第二次近似)。在这种情况下,我們得到 $m=k$ 的方程如下:

$$-E^{(2)}+\sum_{k\neq n}\frac{w_{kn}w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}=0。\tag{66.7'}$$

由此我們得到在第二次近似下的能量修正:

$$E^{(2)}=\sum_{k\neq n}\frac{w_{kn}w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}。\tag{66.8}$$

由 $m\neq k$ 的方程,我們找出 $c_m^{(2)}$:

$$c_m^{(2)}=-\frac{w_{kk}w_{mk}}{(E_m^0-E_k^0)^2}+\sum_n\frac{w_{mn}w_{nk}}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)},$$

$$m\neq k,\quad n\neq k。\tag{66.9}$$

人們可以用这种办法推演下去,以便得到很高次的近似。我們只算到第二次近似,并把这些結果写出来。根据(65.14),(65.15)和(66.3),(66.5),(66.6),(66.8)和(66.9),我們有:

$$E_k=E_k^0+\lambda w_{kk}+\lambda^2\sum_{n\neq k}\frac{w_{kn}w_{nk}}{E_k^0-E_n^0}+O(\lambda^3),\tag{66.10}$$

$$c_k=1,$$

$$c_m=\lambda\frac{w_{mk}}{E_k^0-E_m^0}+\lambda^2\left\{\sum_n\frac{w_{mn}w_{nk}}{(E_k^0-E_n^0)(E_k^0-E_m^0)}-\right.$$

$$\left.-\frac{w_{kk}w_{mk}}{(E_m^0-E_k^0)^2}\right\}+O(\lambda^3)。\tag{66.11}$$

从这些公式显然可見算符 W 比 H^0 微小的假設意味着下列比例值的微小性:

$$\left|\frac{\lambda w_{nm}}{E_n^0-E_m^0}\right|\ll 1,\quad n\neq m;\tag{66.12}$$

当这条件实现时,在(66.10)与(66.11)中的修正項是小的,算符 H 的本征值 E_k 和它的本征函数 $c_m(k)$ 与算符 H^0 的本征值与本征函数是相近的。条件(66.12)是微扰理論适用的条件。根据(65.10),这条件也可写为

$$\frac{|W_{mn}|}{|E_n-E_m|}\ll 1,\quad n\neq m,\tag{66.13}$$

式中 W_{mn} 是微扰算符的矩陣元素。

利用(65.4)和(66.6)，以及(66.5)，我們可把在“x”表象中的解写为：

$$\psi_k(x)=\psi_k^0(x)+\sum_{m\neq k}\frac{W_{mk}}{E_k^0-E_m^0}\psi_m^0(x)+\cdots,\tag{66.14}$$

$$E_k=E_k^0+W_{kk}+\cdots,\quad W_{kk}=\int\psi_k^{0*}\cdot W\psi_k^0\cdot dx。\tag{66.15}$$

从最后的公式可以知道，在第一次近似下的能級修正等于微扰能在未受微扰的态(ψ_k^0)下的平均值。

由微扰理論的方法的适用条件(66.13)，直接可以知道，这种近似計算是否有效，是与我們所考虑的量子能級有关。例如在库侖場中两个相邻能級的差是由下式表示：

$$E_n^0-E_{n\pm1}^0=-E_1^0\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{(n\pm1)^2}\right)=\frac{\pm2n-1}{n^2(n\pm1)^2}E_1^0。$$

当 n 小的时候，这值可比 $W_{n,n\pm1}$ 大得多。当 n 很大时，这值像 $\frac{1}{n^3}$ 那样趋于零，以致条件(66.13)可成为不适合。所以微扰理論的方法可以用来計算低的量子能級的修正，而不适用于計算高的量子能級的修正。当把微扰理論对具体問題应用时，这情况是不能不注意的。

第二点应該注意的是那种适合条件(66.13)，而本系 H 与 H^0 的量子态根本不同的特殊情况。实际上，微扰能量 W 可以有这种形式，以致势能 $U(x)$ 的渐近行为根本改变。假設对于谐振子加上微扰 $W=\lambda x^3$，薛定諤方程是：

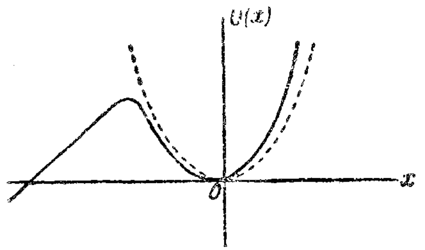
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2\psi+\lambda x^3\psi=E\psi。\tag{66.16}$$

当 $\lambda=0$ 时，我們有一对于谐振子的方程，而这谐振子是有断續能譜 $E_n=\hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right)$。当 λ 小的时候，微扰矩陣元素

$$W_{mn}=\lambda(x^3)_{mn}$$

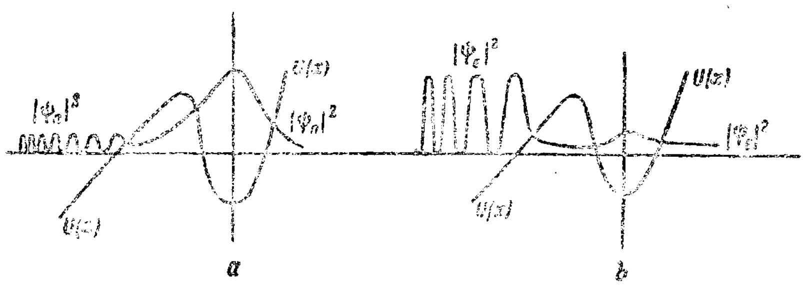
比起 $E_m-E_n=\hbar\omega_0(m-n)$ 来可以任意地小。然而当 λ 任意时，方程(66.16)具有連續能譜，只是当 $\lambda=0$ 时，它才具有断續的本征值譜。的确，势能 $U(x)=\frac{\mu\omega_0^2x^2}{2}+\lambda x^3$ 具有在圖[illegible]中表明的形式。当 x 的值大且負的时候，对任一 E 的数值，我們有 $U(x)<E$，即势能的渐近值小于 E。所以能譜应該是連續的。

当近似函数 $\psi_n(x)$ 和能級 E_n 可由参数 λ 的微小性用微扰理論由 ψ_n^0 与 E_n^0 算出时，就



圖四十六　势能 $U(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2+\lambda x^3$ 的曲綫（虛綫表示 $U_0(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2$）。

的近似函数 $\psi_n(x)$ 和能級 E_n 的意义怎样？当 λ 小的时候，用微扰理論的方法所求得的函数 $\psi_n(x)$ 的特点是当它們接近势能 $U(x)$ 时是大的，而在势能 $U(x)$ 外面变小。在圖四十七中，實線划出圖四十六中的势能曲綫 $U(x)$，此外还划出波函数模量的平方 $|\psi(x)|^2$。圖四十七 a 相当于能量 $E=E_n\approx E_n^0$ 的情况。如果能量 E 不等于 E_n，則波函数 $\psi_E(x)$ 随着离开势能 $U(x)$ 的距离而增加（参閱圖四十七 b）。在第一种情况下，我們可說粒子是在平衡位置 $x=0$ 的附近，这就說“粒子是在原子内”，而在第二种情况下，粒子主要是在原子外面，在无穷远处。态的稳定性只在这种情况下可以得到：既有到无限远去的波，又有从那边来的波，以致通过包圍原子的表面的粒子流量等于零。我們对这种情况不很感兴趣。我們常常遇到的情况是只有波离开（参閱§97），于是定态基本上不存在。如果所需要的只是离开的波，則用微扰理論所得到的波函数 $\psi_n(x)$ 只描写在不很長的时間过程 t 内的粒子的行为，但事实上这时間可以很大：当参数 λ 的值愈小，則时間就愈長。我們称这种态 $\psi_n(x)$ 和相当于它的能級 E_n^0 为假稳的。



圖四十七　势能 $U(x)=\frac{\mu\omega_0^2}{2}x^2+\lambda x^3$ 和几率密度 $|\psi|^2$。
a—当 $E=E_n$ 时；　b—当 $E\neq E_n$ 时。

§67.　退化存在时的微扰

在許多重要的应用問題中会碰到退化的情况，在这种情况下，在未受微扰的体系（H^0）中，不只是一个态 ψ_n^0 有本征值 $E=E_n^0$，而是好多态

ψ^0_{n1}, ψ^0_{n2}, …, $\psi^0_{n\alpha}$, …, ψ^0_{nf} 有这本征値。如果現在有某种微扰 W 作用着，則沒有特别的探討，就不能說哪一个函数 $\psi^0_{n\alpha}$ 是算符 $H = H^0 + W$ 的本征函数的零次近似。事实上，屬于本征値 E^0_n 的一組本征函数 ψ^0_{n1}, …, $\psi^0_{n\alpha}$, …, ψ^0_{nf}，經过下面第一个公式表示的綫型正交变换，可以化为新函数 φ^0_{n1}, φ^0_{n2}, …, $\varphi^0_{n\alpha}$, …, φ^0_{nf}：

$$\varphi^0_{n\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}\psi^0_{n\beta}, \tag{67.1}$$

$$\sum_{\beta=1}^{f} a_{\alpha\beta}a^*_{\alpha'\beta} = \delta_{\alpha\alpha'}。 \tag{67.2}$$

函数 $\varphi^0_{n\alpha}$ 既然是函数 $\psi^0_{n\beta}$ 的綫型組合，所以这些函数也是薛定格方程的解：

$$H^0\varphi_n = E^0_n\varphi_n, \tag{67.3}$$

并且这些函数也是屬于本征値 E^0_n 的解，在附加条件(67.2)下，如果函数 $\psi^0_{n\alpha}$ 是正交的話，則这些函数也是正交的。所以函数 $\varphi^0_{n\alpha}$ 也是零次近似下的微扰函数，但是不知道的是系数 $a_{\alpha\beta}$ 应取怎样的数值，才得到正确的零次近似。

为了这个問題的解，我們要回顧一下方程(65.9)。但是現在我們要規定一下符号，再把这方程稍加修改。当退化存在时，我們只少用两个指数(n, α)来标記算符的本征函数。所以在这情况下的(65.4)，用两个指数 n, α 来代替指数 n 后，可更詳細地写下来。于是我們得到：

$$\psi(x) = \sum_{n,\alpha} c_{n\alpha}\psi^0_{n\alpha}(x)。 \tag{67.4}$$

相当于这情况，方程(65.9)可写为下列形式[方程(65.9)中的 n 用 n, α 来代替，m 用 m, β 来代替]：

$$[E^0_m + W_{m\beta,m\beta} - E]c_{m\beta} + \sum_{m,\beta\neq n,\alpha} W_{m\beta,n\alpha}c_{n\alpha} = 0, \tag{67.5}$$

式中

$$W_{m\beta,n\alpha} = \int \psi^{0*}_{m\beta}\cdot W\psi^0_{n\alpha}\cdot dx \tag{67.6}$$

是微扰能的矩陣元素，并且可从(65.7)增加編序态的量子数的数目而

得到的；E_m^0 是未受微扰問題的第 m 个量子能級的能量。这能量与量子数 α 无关（退化存在的緣故）。

假設我們現在要求微扰体系的与 E_k^0 相近的量子能級 E_k，这能級是相当于本征函数 $\psi_{k\alpha}(x)$ 的能級。我們只限于求这問題在一次近似下的能級和在零次近似下的函数。

当退化不存在时，我們曾認为零次近似下的函数簡直就是未受微扰的函数。相当于这种情况，在零次近似下 $c_{k\alpha}^0=1$，而其它的 $c_{n\alpha}^0(n\neq k)$ 为零。当退化存在时，这就不可能这样了，因为在零次近似下，当略去了微扰 W，从(67.5)我們就得到：

$$(E_k^0-E)c_{k\beta}=0;$$

当 $E=E_k^0$ 时，这給出 $c_{k\beta}\neq 0$，但是在这种情况下，不只是一个 $c_{k\beta}$ 如此，而是屬于本征值 E_k^0 的所有的 $c_{k\beta}$（其中 $\beta=1,2,\cdots,f$）都是如此。这样，在零次近似下不仅有一个振幅不等于零，而有一群振幅不等于零。所以第 k 个能級的正确的零次近似是

$$\left.\begin{aligned} c_{k\alpha}&=c_{k\alpha}^0\,(\neq 0),\ \alpha=1,2,\cdots,f,\\ c_{n\alpha}^{(0)}&=0\,(n\neq k)。\end{aligned}\right\}\qquad(67.7)$$

在这近似下，我們从方程(67.5)中取出这种不包含等于零的 $c_{k\alpha}$ 的方程。这就是方程系：

$$[E_k^0+W_{k\beta,k\beta}-E]c_{k\beta}^{(0)}+\sum_{\alpha\neq\beta}W_{k\beta,k\alpha}c_{k\alpha}^{(0)}=0\qquad(67.8)$$

既然我們限于第 k 个能級的零次近似，我們可以省去指数 k（只須把它記住），在这情况下，我們令

$$W_{\beta\alpha}=W_{k\beta,k\alpha}=\int\psi_{k\beta}^{0*}\cdot W\psi_{k\alpha}^0\cdot dx,\qquad(67.9)$$

$$c_\alpha^{(0)}=c_{k\alpha}^{(0)},\ \alpha=1,2,\cdots,f_k。\qquad(67.9')$$

于是方程系(67.8)可写为：

$$[E_k^0+W_{\beta\beta}-E]c_\beta^0+\sum_{\alpha\neq\beta}^{f_k}W_{\beta\alpha}c_\alpha^{(0)}=0,\quad\beta=1,2,\cdots,f_k。\qquad(67.10)$$

在 E_k^0 中我們保留了数字 k，这是为了要着重指出我們所說的是屬于能

級 E_k^0 的含有 f_k 个态的那一群。

要方程系(67.10)有不等于零的解，則方程系(67.10)的行列式必須等于零，即

$$\Delta(E)=\begin{vmatrix} E_k^0+W_{11}-E & W_{12} & \cdots & W_{1f_k} \\ W_{21} & E_k^0+W_{22}-E & \cdots & W_{2f_k} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ W_{f_k1} & \cdots & \cdots & E_k^0+W_{f_kf_k}-E \end{vmatrix}=0。\quad (67.11)$$

这是决定 E 的 f_k 次的代数方程。它常常被称为久期方程[①]。我們可由这方程求得 f_k 个根：

$$E=E_{k1},\ E_{k2},\ \cdots,\ E_{k\alpha},\ \cdots,\ E_{kf_k}。\quad (67.12)$$

因为矩陣元素 $W_{\beta\alpha}$ 是假定小的，所以这些根互相很近。因此，我們得到一重要的結果：当微扰存在时，退化能級(E_k^0)分裂成一系列相近的能級(67.12)。退化被消去了。如果(67.12)中的某些根相等，則退化只是部分地消去。

对于(67.12)的每一个根 $E_{k\alpha}$，我們从方程(67.10)可得到关于振幅 $c_\beta^{(0)}$ 的解。为了要表明解 $c_1^{(0)}, c_2^{(0)}, \cdots, c_\beta^{(0)}, \cdots, c_{f_k}^{(0)}$ 是屬于能級 $E_{k\alpha}$ 的，我們还将在 $c_\beta^{(0)}$ 中引入一个指数 α，因此对于 $E_{k\alpha}$ 来說方程(67.10)的解可以写成

$$E=E_{k\alpha},\ c=c_{\alpha1}^{(0)},\ c_{\alpha2}^{(0)},\ \cdots,\ c_{\alpha\beta}^{(0)},\ \cdots,\ c_{\alpha f_k}^{(0)},\ \alpha=1,\ 2,\ \cdots,\ f_k。\quad (67.13)$$

如果我們还想保留 k，則 $c^{(0)}$ 的全部編序当为 $c_{k\beta\alpha}^{(0)}$。方程(67.13)是算符 H 在"E^0"表象中的(零次近似下的)近似波函数。在"x"表象中，解(67.13)可以写为

$$\varphi_{k\alpha}=\sum_{\beta=1}^{f_k} c_{\alpha\beta}^{(0)}\psi_{k\beta}^0(x)。\quad (67.13')$$

这样，函数 $\varphi_{k\alpha}$ 是屬于每一个能級 $E=E_{k\alpha}$ 的，而这些函数是微扰体系(H)的零次近似函数。

① "久期方程"这个名称，是从天文学中借来用的。