

原子分子中的永久电偶极矩

王黎明

(河南师范大学物理学院, 河南 新乡 453007)

摘要 电偶极矩是一个重要的物理概念, 在经典物理学、原子分子物理学、核物理学以及基本粒子物理学中都有重要的应用。但是, 文献中经常出现的“永久电偶极矩”这个概念在原子物理学和分子物理学中有着不完全相同的含义却使用了同样的名称, 对原子分子物理学的初学者和不熟悉这一领域的人来说, 这难免会引起误解。本文特别澄清了永久电偶极矩这个概念的两种不同含义以及它们之间的关系, 并以氨分子为例做了具体的展示。文章最后还对基本粒子的电偶极矩做了简单的讨论。

关键词 永久电偶极矩; 斯塔克效应; 简并; 氨分子

PERMANENT ELECTRIC DIPOLE MOMENT IN ATOMS AND MOLECULES

WANG Liming

(School of Physics, Henan Normal University, Xinxiang, Henan 453007)

Abstract Electric dipole moment is an important physical concept with important applications in classical physics, atomic and molecular physics, nuclear physics, and elementary particle physics. However, the concept of “permanent electric dipole moment”, which often appears in literature, has a different meaning in atomic and molecular physics but uses the same name. For beginners in atomic and molecular physics and those unfamiliar with this field, this can inevitably lead to misunderstandings. This paper specifically clarifies the two different meanings of the concept of permanent electric dipole moment and their relationship, and provides a specific demonstration using the ammonia molecule as an example. At the end of the paper, a brief discussion was also made on the electric dipole moment of elementary particles.

Key words permanent electric dipole moment; Stark effect; degeneracy; ammonia molecule

电偶极矩是物理学中的一个重要概念, 尤其是在电动力学、原子物理学以及分子物理学中。在经典电动力学中, 一个体系的电偶极矩有简单明确的定义, 不会引起任何理解上的困难。但是, 到了量子力学中, 电偶极矩变成了一个算符, 并且

引申出了“跃迁电偶极矩”和“永久电偶极矩”的概念。特别是永久电偶极矩这一概念, 在原子物理学和分子物理学中有着不完全相同的含义但是却使用了同一术语, 这很容易给初学者或者不熟悉这一概念的人造成误解。在原子物理学中, 判断

收稿日期: 2024-05-08

通信作者: 王黎明, wlm@whu.edu.cn。

引文格式: 王黎明. 原子分子中的永久电偶极矩[J]. 物理与工程, 2025, 35(4): 14-20.

Cite this article: WANG Liming. Permanent electric dipole moment in atoms and molecules[J]. Physics and Engineering, 2025, 35(4): 14-20. (in Chinese)

一个原子是否具有“永久电偶极矩”是根据是否存在一阶斯塔克效应。在分子物理学中,同样使用了“永久电偶极矩”的概念,并且这个概念的使用频率和重要性远超在原子物理学中。比如,人们通常把分子分成两类:极性分子和非极性分子,而区分的依据就是根据分子是否具有“永久电偶极矩”,而这个“永久电偶极矩”的定义并非根据是否存在一阶斯塔克效应来给出的,而是基于玻恩-奥本海默近似,在原子核固定不动的情况下定义的。这就导致了具有“永久电偶极矩”的分子体系不总是显示出一阶斯塔克效应,于是与原子物理学中“一阶斯塔克效应总是伴随着永久电偶极矩”这一观念相抵触,这难免导致人们的疑惑。本文的主要目的就在于解释原子物理学中的“永久电偶极矩”和分子物理学中的“永久电偶极矩”在定义上的不同以及它们之间的关系。在进入具体讨论之前,我们引用 E. M. Purcell 在其著名的教材《伯克利物理学教程 电磁学》中的一段话,这段话在某种程度上能够说明“永久电偶极矩”这个概念的微妙之处,原文如下:“我们从 10.5 节开始讨论的氢原子,在任何时刻都有偶极矩。但由于电子的快速运动,这一偶极矩的时间平均值为零。现在,我们在讨论分子偶极矩时,好像认为分子是一个像棒球那样静止的物体,可以从容地检查它的两端中哪端更大! 分子比电子移动慢,但按常规标准来看,它们的运动还是可以看成是很快速的。那么为什么我们认为它们有‘永久’的电偶极矩? 如果你觉察到这种矛盾,则值得被表扬。要想知道答案,需要量子力学知识。这种矛盾本质上涉及运动的时标。一个分子与它周围环境相互作用所需的时间通常短于分子固有运动使偶极矩达到平衡所需时间。因此分子就像我们所说的有偶极矩似的。在一个分子及其临近范围这么大的区域内,一个极短的时间也可以看成永久的。”^[1]

经典电动力学中的电偶极矩:电偶极矩的概念首先是在经典电磁学或经典电动力学中引入的。对于离散的电荷分布,体系的电偶极矩定义为

$$\mathbf{d} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad (1)$$

其中, q_i 和 $\mathbf{r}_i$ 分别是第 i 个带电粒子的电荷值和坐标。对于连续的电荷分布,有

$$\mathbf{d} = \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (2)$$

当把具有电偶极矩的体系置于外电场中时,可从基本的电动力学定律导出此电偶极矩与外电场的相互作用能量^[2]

$$W = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} \quad (3)$$

而两个电偶极子的相互作用能为

$$W_{12} = \frac{\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_1)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_2)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^3} \quad (4)$$

其中, $\mathbf{x}_1$ 和 $\mathbf{x}_2$ 是两个电偶极矩的位置坐标, $\mathbf{n}$ 是 $(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)$ 方向上的单位矢量。当体系的电荷分布随时间变化时,电偶极矩也相应地变成随时间变化的函数 $\mathbf{d}(t)$,而其对时间的二阶导数的平方则给出电偶极辐射的强度

$$I \propto |\ddot{\mathbf{d}}(t)|^2 \quad (5)$$

以上文字简单回顾了经典电动力学中关于电偶极矩的定义和一些与之相关的重要物理量,它们构成了我们对电偶极矩的初步认识和基本物理图像,这些图像和概念不仅有助于理解很多宏观物理现象(如介质的极化,电磁波的辐射等),而且还被带到了对分子结构的早期研究中。比如分子按照极性的分类就基于分子是否具有电偶极矩这样一种经典图像^[3]。德拜在其著作《Polar Molecules》中,直接假设了极性分子具有一个由式(1)所定义的电偶极矩,在外电场中具有式(3)所描述的势能^[4]。德拜被认为是引入分子电偶极矩的第一人。

原子物理中的电偶极矩:原子的结构需要用量子力学描述,在量子力学中,粒子的坐标 $\mathbf{r}$ 变成了算符 $\hat{\mathbf{r}}$,体系的电偶极矩 $\mathbf{d}$ 也相应地变成了电偶极矩算符 $\hat{\mathbf{d}}$ 。根据量子力学的基本原理,就派生出了“瞬时电偶极矩”“永久电偶极矩”“诱导电偶极矩”和“跃迁电偶极矩”等概念。顾名思义,瞬时电偶极矩指的是在某个确定的时刻,我们认为原子中的每个电子都有一个确定的位置(以原子核为坐标原点),根据式(1)即可得出体系的瞬时电偶极矩。这个概念只具有理论上的意义,在实验中从来没有测量过一个体系的瞬时电偶极矩。在实验上可以测量的是永久电偶极矩、诱导电偶极矩和跃迁电偶极矩。当把一个原子置于弱的均匀外电场中时,根据微扰论,其能量可按电场强度展开为(准确到二阶,且不考虑能级简并)^[5]

$$W_n = W_n^{(0)} - \mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_{nk})(\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}_{kn})}{W_n^{(0)} - W_k^{(0)}} + \dots \quad (6)$$

其中

$$\mathbf{d}_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{\mathbf{d}} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (7)$$

$$\mathbf{d}_{nk} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{\mathbf{d}} | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (8)$$

$W_n^{(0)}$ 和 $\psi_n^{(0)}$ 分别是无外场时原子的能量和波函数。如果假设此时原子有一电偶极矩 $\mathbf{d}$, 且

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \mathbf{d}_1 \quad (9)$$

那么根据式(3), 可得原子的总能量为(自由原子的能量加上原子偶极矩与外电场的相互作用能量)

$$W_n = W_n^{(0)} - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} = W_n^{(0)} - \mathbf{d}_0 \cdot \mathbf{E} - \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{E} \quad (10)$$

式(10)应该与式(6)表示同样的能量, 于是可得

$$\mathbf{d}_0 = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{\mathbf{d}} | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (11)$$

$$\mathbf{d}_1 = - \sum_{k \neq n} \frac{\mathbf{d}_{nk} \mathbf{d}_{kn}}{W_n^{(0)} - W_k^{(0)}} \cdot \mathbf{E} \quad (12)$$

因为 $\mathbf{d}_0$ 不依赖于外电场, 所以我们把它称为“永久电偶极矩”或“固有电偶极矩”, 而 $\mathbf{d}_1$ 与电场强度成正比(略去电场的高阶效应), 所以称其为“诱导电偶极矩”。 $\mathbf{d}_1$ 的大小依赖于二阶微扰波函数, 反映了原子在外电场作用下的“形变”(即原子的极化)。

从式(11)可知, 所谓的“永久电偶极矩”其实就是体系电偶极矩算符在未受扰态下的期望值。对于由带电粒子组成的体系, 在不考虑弱相互作用的情况下, 体系的哈密顿算符和宇称算符是对易的, 因此体系的定态波函数可以同时是哈密顿算符和宇称算符的本征波函数。式(11)中出现的波函数 $\psi_n^{(0)}$ 一般都具有确定的宇称, 而电偶极算符 $\hat{\mathbf{d}}$ 具有奇宇称, 这就导致了式(11)总是等于零。所以, 原子、分子以及原子核(不考虑弱相互作用)是不能具有“永久电偶极矩”的, 但是可以具有“诱导电偶极矩”(即式(12)定义的 $\mathbf{d}_1$)。这是一个普遍的结论, 但是氢原子是一个例外。氢原子除基态外, 其他能级对角量子数 l 是简并的(动力学简并)^{[6]234-242}, 而角量子数 l 决定体系的宇称, 这最终导致了激发态氢原子一阶斯塔克效应的存在。以处于第一激发态的氢原子为例, 当氢原子受到外电场的扰动时, 根据简并态微扰论, “好的”零级近似波函数是 ψ_{2s} 和 ψ_{2p} 这两个具有相反宇

称的波函数的叠加, 从而导致零级近似波函数没有确定的宇称, 进而导致式(11)的期望值不为零。所以, 能级对角量子数的简并是原子体系具有“永久电偶极矩”的原因, 并且这种情况只发生在氢原子中(或者类氢离子以及处于高里德堡态的多电子原子中)。通过实验观测原子是否具有一阶斯塔克效应是判断其是否具有永久电偶极矩的最直接方法。还需要强调的是, 氢原子是否具有“永久电偶极矩”要看其所处的量子态, 即这个态是否是由两个或多个具有不同宇称的态叠加而成。对于处在在外电场中的氢原子, 外电场会“强迫”氢原子激发态的零级近似波函数具有不同的宇称分量。对于一般原子的任意态, 外电场导致的一阶微扰波函数都不具有确定的宇称, 所以一般原子在外电场中都有诱导电偶极矩 $\mathbf{d}_1$, 或者说都可以发生二阶斯塔克效应。

当考虑真实的氢原子时, 会发现氢原子能级对角量子数的简并只是近似的, 即相对论效应和 QED 效应会解除能级对角量子数的简并^[7]。在这种情况下, 氢原子是否能够发生斯塔克效应要视电场的强弱而定。如果电场极弱, 以至于电场引起的能级移动远小于兰姆移位(即 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 之间的能级分裂), 那么发生的就是二阶斯塔克效应, 这个时候就不能认为氢原子具有永久电偶极矩; 反之, 当外电场引起的能级移动远大于兰姆移位或者精细结构劈裂时, 那么就可以认为能级是近似简并的, 随之出现线性斯塔克效应(见后文更具体的讨论)。对于氢原子, 为了观测到清晰的光谱分裂, 斯塔克用的电场强度高达 10^5 V/cm ^[8], 但这个场强依然远小于原子中的典型场强 10^9 V/cm 。

分子物理中的电偶极矩: 虽然分子也是一个多体库仑量子体系, 但是对其结构的量子力学计算一开始就与原子体系有所不同, 即引入了玻恩-奥本海默近似。这个近似不仅影响数值计算的精度, 而且在某种程度上影响着人们认识分子结构的思维方式, 即很多关于分子的重要概念都是建立在玻恩-奥本海默近似的基础之上的。其中, 分子的电偶极矩就是这样的一种概念。根据量子力学, 分子的电偶极矩算符为

$$\hat{\mathbf{d}} = \sum_i (-e) \hat{\mathbf{r}}_i + \sum_\alpha Z_\alpha e \hat{\mathbf{r}}_\alpha \quad (13)$$

其中, $-e$ 表示电子的电荷值, $\hat{\mathbf{r}}_i$ 表示第 i 个电子的坐标算符, Z_α 和 $\hat{\mathbf{r}}_\alpha$ 分别表示第 α 个原子核的核

电荷数和坐标算符。在坐标表象中,因为坐标算符就是坐标本身,所以式(13)又可写为

$$\hat{d} = \sum_i (-e) \mathbf{r}_i + \sum_a Z_a e \mathbf{r}_a \quad (14)$$

和原子的情况类似,我们很自然地会认为分子体系的永久电偶极矩应该定义为式(14)在某个定态下的期望值

$$\mathbf{p}_0 = \langle \psi_{\text{el}} \psi_N | \sum_i (-e) \mathbf{r}_i + \sum_a Z_a e \mathbf{r}_a | \psi_{\text{el}} \psi_N \rangle \quad (15)$$

其中, ψ_{el} 表示电子态波函数, ψ_N 表示描述原子核运动的波函数。上式中分子的波函数是在玻恩-奥本海默近似下写出的,使用这个近似对永久电偶极矩的含义没有本质影响。和原子体系不能具有永久电偶极矩同样的道理,处于定态的分子体系也不能具有式(15)所定义的永久电偶极矩。

但是,我们通常所说的分子的电偶极矩(或者说永久电偶极矩)一开始并不是定义为式(14)的期望值,而是在原子核固定不动的情况下定义的^{[9,10]404-407},即把分子的电偶极矩定义为式(14)对电子态波函数的期望值(注意:不是对整个分子波函数的期望值)^{[10]404-407}

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_0 &= \langle \psi_{\text{el}} | \hat{\mathbf{d}} | \psi_{\text{el}} \rangle \\ &= -e \langle \psi_{\text{el}} | \sum_i \mathbf{r}_i | \psi_{\text{el}} \rangle + e \langle \psi_{\text{el}} | \sum_a Z_a \mathbf{r}_a | \psi_{\text{el}} \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

这里改用 $\boldsymbol{\mu}_0$ 是为了和式(15)中的 $\mathbf{p}_0$ 做区别。因为完全不考虑原子核的运动,所以上式最后一项中的原子核坐标可以提到积分号外面并考虑到电子态波函数的正交归一性,可得

$$\boldsymbol{\mu}_0 = -e \langle \psi_{\text{el}} | \sum_i \mathbf{r}_i | \psi_{\text{el}} \rangle + \sum_a Z_a e \mathbf{r}_a \quad (17)$$

式(17)所定义的物理量即称为分子的“永久电偶极矩”(permanent dipole moment),并广泛出现在有关分子物理(或量子化学)的文献上以及教科书中,只有在别列斯捷茨基等人的著作《量子电动力学》中把这个量称为“平均偶极矩”^[11]。我们认为把这个物理量叫作“分子电偶极矩”更合适,因为这个分子的“永久电偶极矩”和前面讨论的原子的“永久电偶极矩”在含义上并不完全相同。从式(17)的形式可以发现,分子的“永久电偶极矩”其实是量子力学与经典物理的混合:即(17)的第一项是量子力学意义上的永久电偶极矩(电子电偶极矩算符的期望值),而第二项则是经典意义上

的电偶极矩(类似式(1))。

虽然容易引起疑惑,但是式(17)所定义的“永久电偶极矩”是很有用的,因为它被用来区分分子是极性的还是非极性的。从历史的角度来看,分子“永久电偶极矩”这一概念的产生比量子力学要早的多,德拜早在1912年就把“永久电偶极矩”的概念引入到了分子物理学中^[3]。很显然,德拜的“永久电偶极矩”的概念更多是基于经典的直观图像和来自关于分子的化学性质的经验。对于分子,我们总是把它们看作具有一定形状的几何体,几乎不动的原子核构成分子的“骨架”,电子则以一定的概率分布在原子核周围的空间。这样,我们就可以根据分子的几何构型的对称性来判断分子是否具有永久电偶极矩。比如,像 H_2 , O_2 , CO_2 , CCl_4 , CH_4 等对称分子是没有永久电偶极矩的;像 HCl , CO , H_2O , NH_3 等不完全对称的分子则具有永久电偶极矩^{[10]332}。

分子永久电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_0$ 的另一个用处是用来判断分子是否能发生纯粹的振动-转动电偶极跃迁。分子在电子态不变的两个态之间的电偶极矩阵元为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{ab} &= \langle \psi_{\text{el}} \psi_N^a | \sum_i (-e) \mathbf{r}_i + \sum_a Z_a e \mathbf{r}_a | \psi_{\text{el}} \psi_N^b \rangle \\ &= \langle \psi_N^a | \boldsymbol{\mu}_0 | \psi_N^b \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

式(18)最后一步的得出利用了式(16)和式(17)。从式(18)可知,如果分子的永久电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_0$ 等于零,那么这个分子就不能有纯粹的振动-转动光谱。这是在分子光谱教科书中经常出现的一个判断。对于异核双原子分子,像 HCl , CO 等,其永久电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_0$ 一般不等于零,所以可以具有纯粹的振动-转动光谱;而对于同核双原子分子,像 H_2 , O_2 等,很容易根据对称性判断出其永久电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_0$ 等于零^{[10]332},所以这些分子没有纯粹的振动-转动光谱。需要注意的是,对于同核双原子分子,还有其他的选择定则禁戒分子发生纯粹的振动-转动能量级间的电偶极跃迁^[11]。虽然处于基态的 CO_2 和 CH_4 没有永久电偶极矩,但是它们的某些振动态是具有永久电偶极矩的^{[12]365-369},所以可以发生红外吸收和发射(即纯粹的振动-转动能量级间的电偶极跃迁),从而被称为温室气体。

虽然式(15)定义的永久电偶极矩 $\mathbf{p}_0$ 和式(16)定义的永久电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_0$ 在具体的定义方式上不同,但是在文献上作者们并不严格地区分它们(或

许没有意识到这个区别),并统称为“永久电偶极矩”。之所以能这么做,是因为这两种电偶极矩具有密切的关系,即后者的存在往往导致前者的存在。在分子中,往往存在着大量近似简并的能级,比如 Λ -type doubling (双原子分子)^[13]、 l -type doubling^{[14]31-35} 以及像 NH_3 这种类型分子的 inversion doubling^{[12]373-374} 等。如果分子中存在近似简并的能级并且具有式(16)所定义的永久电偶极矩的话,那么当把分子置于外电场中时,如果进一步满足条件:式(14)定义的电偶极矩算符在这两个近似简并态间的矩阵元乘以电场强度大于这两个能级之差,那么这些分子的能级就会发生一阶斯塔克劈裂,或者说具有式(15)所定义的永久电偶极矩。对于 NH_3 、处于某些振动态的 OCS 、 CO_2 等分子的转动,可以把它们看作稍微不对称的非对称陀螺(slightly asymmetric top)来近似处理^{[14]83-114}。根据 Townes 和 Schawlow^{[14]252-254},设在无外电场时,稍微不对称的非对称陀螺中两个近似简并的能级的能量和波函数分别为 W_1^0, ϕ_1^0 和 W_2^0, ϕ_2^0 ,那么当存在外电场时,根据近似简并情况下的微扰论,可以计算出体系的能级为

$$W = \frac{W_1^0 + W_2^0}{2} \pm \left[\left(\frac{W_1^0 - W_2^0}{2} \right)^2 + E^2 \mu_{12}^2 \right]^{1/2} \quad (19)$$

其中, E 表示电场强度, μ_{12} 表示 μ_0 在 ϕ_1^0 和 ϕ_2^0 间的矩阵元的大小,即

$$\mu_{12} = \langle \phi_1^0 | \mu_0 | \phi_2^0 \rangle \quad (20)$$

很显然,当外场很弱时,即式(19)中方括号内的第二项远小于第一项时,式(19)可展开为(不失一般性,假设 $W_1^0 > W_2^0$)

$$W = W_1^0 + \frac{E^2 \mu_{12}^2}{W_1^0 - W_2^0} + \dots \quad (21a)$$

$$W = W_2^0 - \frac{E^2 \mu_{12}^2}{W_1^0 - W_2^0} + \dots \quad (21b)$$

式(21a)和式(21b)分别表示能级 1 和能级 2 的二阶斯塔克效应。当外电场比较强时,即式(19)中方括号内的第二项远大于第一项时,式(19)可展开为

$$W = \frac{W_1^0 + W_2^0}{2} \pm E \mu_{12} + \dots \quad (22)$$

式(22)即为一阶斯塔克效应。

根据以上的讨论可知,具有式(16)所定义的永久电偶极矩的分子体系,在外电场中并不一定表现出一阶斯塔克效应,是否表现出一阶斯塔克

效应,还需看外电场引起的能级扰动是否大于分子中两个(或多个)近似简并的能级间的能量差。与原子的情况不同,分子中往往存在着近似简并的能级,所以在适当的电场下,很多分子能够表现出一阶斯塔克效应。只有当分子表现出一阶斯塔克效应时,我们才能说分子具有式(15)所定义的永久电偶极矩。

Townes 和 Schawlow 早就注意到了分子的永久电偶极矩可能会导致误解,因此,这两位作者在他们的著作《Microwave Spectroscopy》的第 132 页给出了一个注释:“相似的证明可以用于任何体系,表明在没有简并时自然界中不存在偶极矩。通常被称作分子的永久电偶极矩的东西实际上并不给出一个方向上的平均偶极矩,除非存在简并或者外场。一个大的宏观电荷集合的偶极矩的存在的原因只能被认为是这个大体系的转动能级是非常密集的以至于实际上是简并的。” Townes 和 Schawlow 的书出版于 1955 年,那时还没有发现宇称不守恒,宇称不守恒(同时加上时间反转变性的破坏)也会导致基本粒子或者多粒子体系具有永久电偶极矩^{[6]253-255}。

使用式(16)定义的永久电偶极矩是为了计算的方便。如果一开始就用式(15)定义的电偶极矩,那么(1)在体系能级没有简并的情况下,其结果是零;(2)在能级简并或近似简并的情况下,需要使用简并态微扰论才能计算出这个电偶极矩的值,这涉及对电子态波函数进行积分,而电子态波函数是很难计算出来的;而使用式(16),只需假设分子有一个永久电偶极矩 μ_0 ,然后把分子当做对称陀螺或者非对称陀螺来求解其转动自由度的薛定谔方程,得到转动波函数后,就可以接着讨论转动态之间的跃迁、斯塔克效应等^{[14]248-273}。

我们想举一个具体的例子,即氨分子,来说明分子的两种永久电偶极矩定义间的关系。安德森在其著名的文章《More Is Different》中就拿氨分子的电偶极矩来阐明对称性破缺的观念^[15]。氨分子是一个极性分子,具有式(16)所定义的永久电偶极矩 μ_0 ,这个电偶极矩是在氨分子处在“金字塔”构型时所具有的,即三个氢原子处于一个平面内而氮原子处在这个平面的一边或另一边,如图 1 所示。对于氨分子的转动态(转动轴通过氮原子和三个氢原子所构成的三角形的中心),这两种金字塔构型是可以区分的,我们称之为左态和

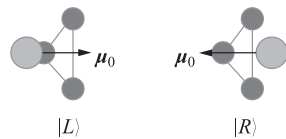


图1 氨分子两种构型

右态,并用符号 $|L\rangle$ 和 $|R\rangle$ 来表示。这两个态没有确定的宇称。如果氮原子不能从平面的一边跑到另一边,那么左态和右态就是简并的。在这种情况下,一个非常弱的外场就可以让氨分子的能级发生斯塔克分裂。但是“量子隧穿”效应使氮原子能够从平面的一边跑到另一边,这就导致了“inversion doubling”^{[12]373-374},即 $|L\rangle$ 和 $|R\rangle$ 都不是体系的定态,真正的定态是它们的线性组合

$$|\psi_s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |R\rangle) \quad (23a)$$

$$|\psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle - |R\rangle) \quad (23b)$$

其中, $|\psi_s\rangle$ 表示对称的组合,具有偶宇称; $|\psi_a\rangle$ 表示反对称的组合,具有奇宇称。这两个定态的能级是近似简并的,能量差对应的频率是24GHz,这个频率也就是在左态和右态之间翻转的频率。在没有外场时,无论氨分子是处在 $|\psi_s\rangle$ 还是 $|\psi_a\rangle$,都没有永久电偶极矩。当有外电场存在时,视外场的强弱,这两个近似简并的能级将会发生式(21a)、(21b)或式(22)给出的斯塔克移动。如果电场强到使氨分子发生式(22)给出的一阶斯塔克移动,那么这时我们就说氨分子具有式(15)所定义的永久电偶极矩。对于基态(振动态)的氨分子,弱场和强场的分界线大概在 $1.7 \times 10^4 \text{ V/cm}$ ^{[16]122}。而对于基态(振动态)的 PH_3 ,其翻转频率只有0.14MHz^{[14]307},也就是说两个近似简并的态的能量差只有 $6 \times 10^{-10} \text{ eV}$,所以只需很小的外电场就可以使其能级发生一阶斯塔克移动。而对于 AsH_3 ,其翻转频率只有 $1.6 \times 10^{-8} \text{ Hz}$ ^{[14]307},其能级完全可以认为是简并的,非常弱的外电场就可以让其产生一阶斯塔克效应。关于氨分子的结构和翻转的更多细节的讨论,请参考J.-L. Basdevant的著作《Lectures on Quantum Mechanics》^[16]第七章。

基本粒子的电偶极矩:最后,我们想简单提一下基本粒子的电偶极矩。探测基本粒子的电偶极矩一直是物理学研究的一个前沿课题。这里说的基本粒子,除了包括像电子这样的无结构的粒子

之外,还包括一些不那么基本的粒子,如质子、中子等,以及有结构的原子核。在前文中论述的所有情况都是在假设粒子间的相互作用是在遵守空间反演不变性(宇称守恒)和时间反演不变性的情况下进行的。在空间反演不变性和时间反演不变性同时被破坏的情况下,基本粒子可以具有电偶极矩^[17]。当然,这只是一种假设,到目前为止,这样的电偶极矩还没有被实验所证实。对于像电子这样的无结构的基本粒子,其电偶极矩被称为“内禀”偶极矩是合适的,这完全类似于电子的内禀磁偶极矩(自旋磁矩)。这个电偶极矩只能沿自旋方向,并且只能被当作一个基本的物理量而不能被当作一个导出量。它可以用数学公式表示为^[17]

$$\mathbf{D} = D\boldsymbol{\sigma} \quad (24)$$

其中, D 表示电偶极矩的幅度, $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{I}/I$ 表示归一化的自旋角动量。对于质子和中子,其电偶极矩也可以当作内禀偶极矩来处理;对于原子核,其电偶极矩既有来自核子的内禀电偶极矩的部分,还有来核内部电荷分布产生的电偶极矩,具体的数学表达式是很复杂的^[17]。像电子的电偶极矩,即使存在的话也是很小的(不会大于 $10^{-22} e \times \text{cm}$),并且电子在外电场中会被加速,所以直接测量它的电偶极矩是很困难的。但是,当电子与原子核组成中性原子或者分子时,它的内禀电偶极矩会使处于非简并态的原子或者分子具有一个永久的电偶极矩(也是很小的)。对于某些特定的原子或者分子(含有重原子核),这个永久电偶极矩在幅度上会比电子的内禀电偶极矩大2~3个数量级,这被称为“放大效应”。利用这种放大效应通过测量原子或者分子的永久电偶极矩(这个电偶极矩产生于电子的电偶极矩)被认为是测量电子电偶极矩的一个可行的办法,并且已经有一些相关的实验在开展。如果了解更多的关于基本粒子电偶极矩方面的知识,可参考文献[17-19]。

结语

本文详细讨论了电偶极矩在经典电动力学、原子物理学和分子物理学中的定义,着重指出了“永久电偶极矩”的两种不同含义和它们之间的关系,并探讨了这两种不同定义的起源问题。在宇称守恒或时间反演不变的假设下,原子分子体系具有永久电偶极矩的唯一原因是简并(或近似简

并)能级的存在。当宇称守恒和时间反转变性被同时破坏的情况下,基本粒子也有可能具有永久电偶极矩。本文有助于初学原子分子物理学的人以及对这一领域感兴趣的外行了解永久电偶极矩这个概念在原子分子物理学中的微妙含义并避免理解上的困难。

参 考 文 献

- [1] PURCELL E M, MORIN D J. 伯克利物理学教程 第二卷 电磁学[M]. 宋峰,杨嘉,安双新,等,译. 北京:机械工业出版社,2017.
PURCELL E M, MORIN D J. Berkeley physics course II electricity and magnetism[M]. SONG F, Yang J, AN S X, et al. Translator. Beijing: China Machine Press, 2017. (in Chinese)
- [2] JACKSON J D. Classical electrodynamics [M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999: 150-151.
- [3] DEBYE Von P. Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren[J]. Physikalische Zeitschrift, 1912, 13(3): 97-100.
- [4] DEBYE Von P. Polar molecules [M]. New York: Dover Publications, 1929: 22-35.
- [5] MERZBACHER E. Quantum mechanics [M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1970: 420-425.
- [6] SCHIFF L I. Quantum mechanics [M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [7] SAKURAI J J. Modern quantum mechanics [M]. New York: Addison-Wesley, 1994: 303-304.
- [8] STARK J. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. V. Feinzerlegung der Wasserstoffserie Annalen der Physik [J]. 1915, 353(18): 193-209.
- [9] VAN VLECK J H. The theory of electric and magnetic susceptibilities [M]. Oxford: Oxford University Press, 1932: 27.
- [10] LEVINE Ira N. The quantum chemistry [M]. 7th ed. Boston: Pearson Education, 2014.
- [11] 别列斯捷茨基,栗弗席兹,皮塔耶夫斯基. 量子电动力学 [M]. 朱允伦,译. 北京:高等教育出版社,2015:200-201.
BERESTETSKII V B, LIFSHITZ E M, PITAEVSKII L P. Quantum electrodynamics [M]. ZHU Y L. Translator. Beijing: Higher education Press, 2015. (in Chinese)
- [12] ATKINS P, FRIEDMAN R. Molecular quantum mechanics [M]. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 2011.
- [13] VAN VLECK J H. On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules [J]. Physical Review, 1929, 33(4): 467-506.
- [14] TOWNES C H, SHAWLOW A L. Microwave spectroscopy [M]. New York: McGraw-Hill, 1955.
- [15] ANDERSON P W. More is different [J]. Science, 1972, 177(4047): 393-396.
- [16] BASDEVANT J L. Lectures on quantum mechanics [M]. Berlin: Springer Science+Business Media, 2007.
- [17] SANDARS P G H. Electric dipole moments of charged particles [J]. Contemporary Physics, 2001, 42(2): 97-111.
- [18] CHUPP T E, FIERLINGER P, RAMSEY-MUSOLF M J, et al. Electric dipole moments of atoms, molecules, nuclei, and particles [J]. Reviews of Modern Physics, 2019, 91(1): 015001.
- [19] TALMAN R. 电偶极矩挑战 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2021.
TALMAN R. The electric dipole challenge [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2021.

(上接第 13 页)

也可以是

$$\Phi = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Psi \quad (4)$$

也就是说,将(1)的波函数写成二分量 $\Psi = \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix}$ 的形式,那么,将这两个分量交换,就成为(2)中的波函数,由(2)求出的能量本征值与(1)的本征值符号相反。所以,狄拉克方程的能量本征值总是正负成对的。

以上的这个证明未在文献上见到过。

然后,对于库仑势的具体情况,我将式(11)中波函数的两个分量交换,同时将势能取反号。仿照第 1 部分求解正能量解的步骤,最后求得负能量解。

审稿意见(二)

该论文在库仑势中求解狄拉克方程,试图证明狄拉克方程存在负能量解,也就是说,电子存在负能量。从数学推导的角度看问题不大。但是问题在于数学运算结果不

一定对应真实的物理。所以在很多物理问题求解过程中都会把非物理的解给去掉。举两个例子:(1)就像该论文所讨论的中心力场求解波函数,此时就需要依据波函数全空间积分有限而去掉 $l \geq 1$ 时去掉 $R_l \propto r^{-(l+1)}$ 的可能解;(2)求解散射问题的时候,往往在求解过程中把射向中心的波函数解给扔掉。所以论文结论的问题在于,物理上到底对应了什么,怎么做实验检验论文结论。我们知道能量的概念经过一个漫长的过程,物理学家经过不断理论探索和大量的实验检验,最后总结得到能量概念。比如机械能,对应动能和势能。动能是正的,势能值正负依赖于参考点的定义等等。这些都可以方便的检验。该论文所讨论的负能量、负静止能量等概念,怎么检验?如果不能检验,那不管数学运算结果是什么?其实都是没有太大意义的。作者能不能设想一下确证性实验来说明有别于正能量的负能量的确存在?