角动量理论与原子结构

张乾二　王银桂　编著

南强丛书

NANQIANG CONGSHU

XIAMEN DAXUE CHUBANSHE

南强丛书

角动量理论与原子结构

张乾二 王银桂 编著

厦门大学出版社 一九九〇年·厦门

“南强”丛书
角动量理论与原子结构
张乾二　王银桂　编著
*
厦门大学出版社出版发行
福建新华书店经销
福建第二新华印刷厂印刷
*
开本 850×1168　1/32　11.625 印张　4 插页　280 千字
1991 年 2 月　第 1 版　1991 年 2 月　第 1 次印刷
印数：1—2000 册
ISBN　7—5615—0345—8/O・22
定价：3.00 元

“南强丛书”序

厦门大学是爱国华侨领袖陈嘉庚先生于1921年4月6日创办的，到明年将有70年的历史。为了庆贺这个光辉节日，在海内外校友的倡导和支持下，我们编辑出版了这套“南强丛书”。

厦门大学创办伊始，就明确宣告：“本大学之目的，在博集东西各国之学术及其精神，以研究一切现象之底蕴与功用，同时并阐发中国固有学艺之美质，使之融合贯通，成为一种完善之文化。”厦大校歌则反复咏唱：“吁嗟乎南方之强”。几十年来，厦门大学师生弘扬“南强”精神，为实现自己的办学宗旨和追求自己的理想目标，做出了可贵的努力和贡献，培养造就了一批卓有成就的学者专家，编写出版了许多引人注目的优秀教材和学术专著，丰富了我国文化宝库。特别是新的社会主义历史时期，厦门大学满园春色，欣欣向荣，人才辈出，成果丰盈。以历史的眼光，选萃集成我校学者专家的优秀之作，出版一套以

教材、专著为主的"南强丛书"，这是具有深远意义的文化积累工作，也是对建校 70 周年大庆的最好纪念。

"南强丛书"的出版，是我校发展史上的一件盛事，引起了广泛的关注和强烈的反响。首次征稿，各系、所踊跃推荐，参评的优秀书稿达 50 多部。经"南强丛书"编审委员会认真评选，首批入选的书稿有 15 部。这些著作涉及自然科学和社会科学各个主要学科，都是作者多年潜心研究的重要成果，其中既有久负盛名的老一辈学者专家花了心血的力作，又有后起之秀富有开拓性的佳作，还有已故著名教授的遗作。虽然数量有限，门类不全，但在某种程度上仍可以体现我校的教学、科研特色和学术水平。

出版"南强丛书"，是一项长期性的重大工程，需要各方面的热情支持和密切合作。今后，我们将根据本丛书的出版宗旨和具体条件，成熟一批，出版一批，以求更全面更系统地展示我

校教学、科研的丰硕成果。

由于时间匆促和我们的水平有限，评选工作和编辑出版工作遗漏、错误在所难免，衷心希望校友和作者、读者给予指正。

最后，我们谨向资助出版本丛书的厦门大学旅港校友会前理事长黄克立先生致以衷心感谢！

厦门大学副校长
“南强丛书”编审委员会主任　郑学檬

1990年9月15日

前　　言

在对分子体系的量子化学研究中，我们将会发现研究分子结构的理论和方法基本上是取之原子结构理论和方法。其中，除了Hartree—Fock 自洽场计算方法外，还有另一个重要内容就是不可约张量法，原子体系的不可约张量法是角动量理论的一个部分，将它应用到具有点群对称性的分子结构中去，则发展为分子对称群的不可约张量法，为群论的一个重要分支。因此，角动量理论是原子和分子结构量子理论的基本课题之一，实际上，角动量理论也是经典力学中角动量守恒在量子力学中的应用，因为在一个球形对称力场中角动量是守恒的，所以本书将利用球形对称场中角动量守恒的原理来讨论原子结构问题。

本书的主要内容在我们为厦门大学化学系量子化学研究生开设的《角动量理论与原子结构》课程中曾讲授过，对于具备有基础量子化学和群论基本知识的读者应不致于有难懂之感，希望能起到一定的指点作用。为此，本书在编写过程中，力求以通俗的语言叙述基本概念和原理，尽量避免繁琐的数学推导，同时在许多章节的后面给出阐明原理的实际应用例子。此外，书中对转动变换的表

达方式和相因子的选择给出明确的统一规定，以免读者在参阅有关参考书和各种表达式而产生的混乱。

在本书的编写中，余亚雄同志曾参加书中资料的整理工作，由于本书写作时间较为仓促，且鉴于我们水平的限制，书中的错误在所难免，我们将诚恳地接受和感谢读者的批评指正。

作者

一九九一年二月

目　　录

第一章　转动变换算符

在自由原子或离子中，在不考虑超精细结构的情况下，其电子运动状态的波函数是按角动量 L、S 和 J 来分类的，由于体系具有球形对称性，哈密顿量在任何转动操作 $\hat{R}$ 作用下是不变的，则转动变换与哈密顿量是可对易的。转动变换可以看成是一种操作，也可以看成是一种线性变换算符。本章将讨论描述三维空间的转动变换和转动操作对函数的作用，以及转动变换与角动量算符之间的关系等问题。

§1.1　坐标变换

在物理和化学体系中，以空间位置坐标的函数来描叙该体系的某种性质，多数的情况是生成标量场或向量场。典型的标量场是物体的温度或密度分布，以及两个向量的标量积（或内积），如电子运动波函数的标量积 $\psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)$ 是一种电子密度分布。而典型的向量场是重力场、磁场、电场以及密度梯度等，如果我们在三维空间中选定一个坐标系，空间的每一点与坐标系原点的联线

生成一个向量，一组向量构成的向量场有一个重要的性质，即在转动变换下向量是不变的。

为了说明转动变换是一种线性变换，我们首先确定这样$(oxyz)$和$(ox'y'z')$两个坐标系，这里采用习惯上的右手定则并指定前者为参考坐标系，后者为固定于物体（或刚体）的坐标系，在转动前这两个坐标系是重合的。当一个转动操作作用于刚体上，刚体转动，这时可看成坐标系

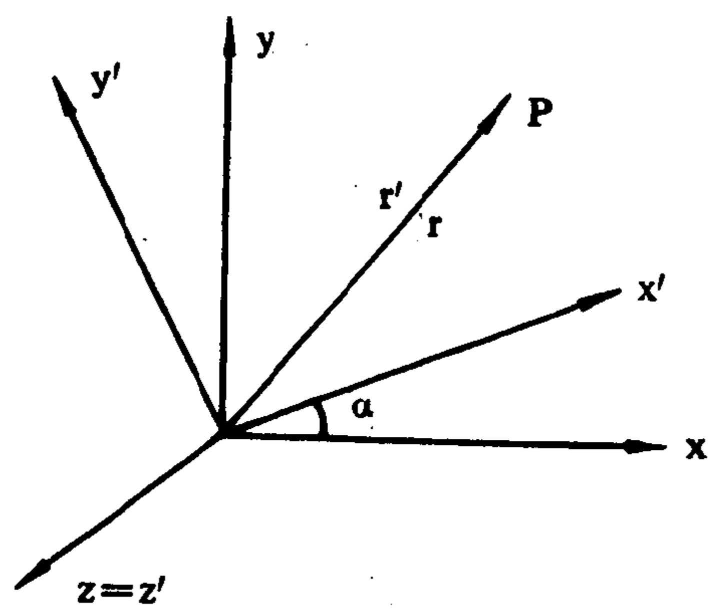

图 1—1　坐标转动

$(ox'y'z')$转动，而$(oxyz)$不动，同样的，也可认为固定坐标系不动，参考坐标系来个倒转。如果我们考虑空间是均匀的，刚体的物理性质不因转动产生变化，则描写刚体物理性质的数学函数在坐标变换下，其函数性质是不变的。现在对刚体施行一个转动操作 $\hat{R}$，使它绕 z 轴转动 α 角，如图 1—1 所表明的，显然，坐标系由$(oxyz)$变换到$(ox'y'z')$时，这时体系中某一点 P 在固定坐标系中的坐标可用 $P(x,y,z)$，也可用 $P(x',y',z')$来标明，这两种表示方式之间的联系给出为

$$x' = x\cos\alpha + y\sin\alpha,\ y = -x\sin\alpha + y\cos\alpha,\ z' = z \tag{1.1-1}$$

写成方阵形式

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{1.1-2}$$

或

$$\vec{r}' = \hat{R}(z,\alpha)\vec{r} \tag{1.1-3}$$

这里$\vec{r}$、$\vec{r}'$分别表示两种坐标系中的原点到P点的向量，通常$\hat{R}$表示转动操作，而

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad 和 \quad \vec{r}' = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \tag{1.1-4}$$

于是(1.1—3)式的转动矩阵$\hat{R}(z,\alpha)$可用$D(R)$来代替，即

$$D(R) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1.1-5}$$

其逆变换

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \tag{1.1-6}$$

亦可把(1.1—5)式改写成行向量

$$(x',y',z') = (x,y,z)\overset{D(R)^T}{\begin{pmatrix} cosa & -sina & 0 \\ sina & cosa & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad (1.1-7)$$

显然的，(1.1－7)式的矩阵为(1.1－5)式矩阵的转置。由于向量在转动操作作用下其长度保持不变，则它们的标量积在转动前后也是不变的，于是

$$\vec{r}\cdot\vec{r} = \vec{r}'\cdot\vec{r}' \quad (1.1-8)$$

即

$$(x',y',z')\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = (x,y,z)\overset{D(R)^T}{\begin{pmatrix} cosa & -sina & 0 \\ sina & cosa & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}\overset{D(R)}{\begin{pmatrix} cosa & sina & 0 \\ -sina & cosa & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1.1-9)$$

于是

$$D(R)^T D(R) = D(E) \quad (1.1-10)$$

即

$$D(R)^T = D(R)^{-1} \quad (1.1-11)$$

该式表明了变换矩阵的转置等于它的逆矩阵，则此变换矩阵是一种酉矩阵。另由(1.1－10)式出发还可得

$$|D(R)^T D(R)| = 1$$

$$|D(R)| = \pm 1 \quad (1.1-12)$$

在三维实空间中，使得标量积保持不变的变换为实正交变换，变换矩阵 $D(R)$ 为实正交矩阵，其行列式等于±1。