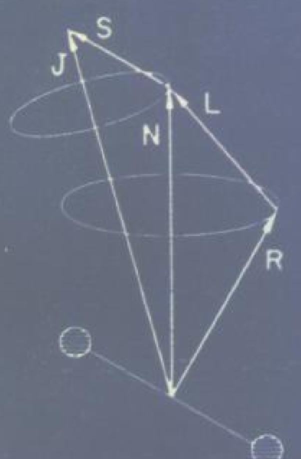
物理化学译丛　第一辑

角动量

——化学及物理学中的方位问题

〔美〕R.N. 杰尔 著



科学出版社

物理化学译丛　第一辑

角　动　量

化学及物理学中的方位问题

[美] R. N. 杰尔 著

赖善桃　余亚雄　丘应楠 译

科　学　出　版　社

1 9 9 5

（京）新登字092号

内 容 简 介

角动量理论是涉及原子、分子、电子、光子和它们之间相互作用的复杂的论题，是理解和统一光子和粒子碰撞现象的核心。

本书是为具有量子力学基本知识的研究生编写的教材，共有六章，第一章，角动量算符和波函数；第二章，两个角动量的耦合；第三章，旋转变换；第四章，两个以上角动量矢量的耦合；第五章，球面张量算符；第六章，刚性转子的波函数和能级结构。每章后均编排了大量的实例和习题，它们是启迪读者理解和学习抽象的原理的一种生动具体的方式。

科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

化学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

*

1995年9月第　一　版　　开本：850×1168 1/32
1995年9月第一次印刷　　印张：11 3/8
印数：1—1 100　　字数：295 000

ISBN 7-03-004540-8/O·781

定价：19.80元

《物理化学译丛》编委会

中译本前言

经验表明，在学习和掌握一个复杂的论题的过程中，入门往往是最困难的一步。本书是为那些愿意学习中等程度角动量理论的学生准备的。我希望本书能成为他们的益友。角动量理论是一个涉及原子、分子、电子、光子和它们之间相互作用的复杂的论题，它在目前众多的研究中占有中心地位。我特别感激那些使本书中文版问世作出各种努力的人们，他们使更多的读者能够从本书中获得所需的知识。

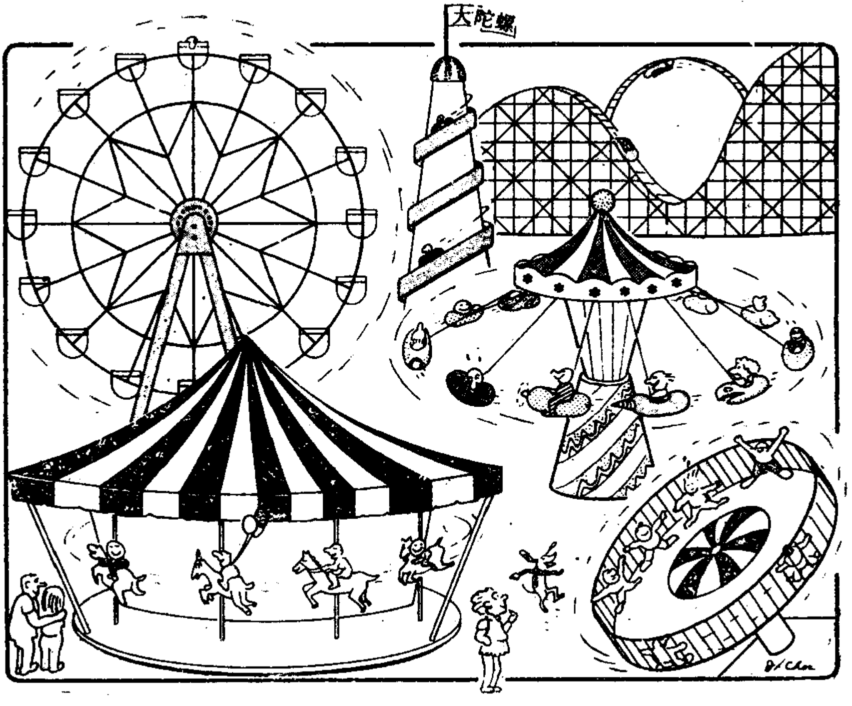
本书中文版是由赖善桃、余亚雄和丘应楠根据英文版的第二次印刷本翻译而成的，并由解金春、黄小华和张融作了校订。在此，我向促成本书翻译和出版的美国华盛顿特区天主教大学化学系丘应楠教授和中国科学院大连化学物理研究所张存浩教授表示深切的感谢。同时也感谢北京师范大学刘若庄教授及美国波士顿学院的潘毓刚教授为安排出版所做的努力。

R. N. 杰尔

加利福尼亚州　　斯坦福

斯坦福大学

1990年12月27日


大陀螺

序

从旋转木马到旋转的陀螺，角动量常常令我心驰神往又令我迷惑不解，并且不时使我头脑充满了眼花缭乱的刺激。本书是一部关于量子力学中的角动量及其在化学和物理学中应用的书。它是我在1980年秋天，于康乃尔大学化学系所作的20次贝克系列讲演的基础上修改而成的。以后的几年里，我在斯坦福大学的化学系为研究生讲授“高等量子力学”课程，同时，把这些材料作为合适的教科书发给我的学生。

本书的内容是一个学期的研究生课程的教材。章节的编排是先学习有关角动量理论，后介绍参考文献的来源进行的。本书假定读者已具有研究生在量子力学的入门课程中所获得的基本知识。就我的经验，角动量理论对理解许多当代研究课题经常是一种障碍。而且，这个专题似乎很难仅仅通过阅读来学会它。的确，掌握这个理论看来要反复地阅读和理解，并要解决一些有意义的实际问题。因而，我在每一章的后面列出了大量的实例和应用。我恳切要求学生独立地完成这些习题和应用，然后集体讨论。我把这些章后的材料当作课文中的一个不可缺少的部分，以使每一章的前半部分，较为抽象的理论阐述变得更加清楚、生动和具体。只阅读课文而忽略做习题和应用的人就像一个人阅读一本关于如何弹钢琴的书而从来没有碰过琴键一样。

化学和物理学中的许多问题都包含均相介质和各向同性的空间，在此情况下，角动量理论的魅力似乎是远不可及的。然而，我们一涉及到描述某些过程的方向就必须谈到与它们相关的角度和动量。这样，角动量理论自然地来自讨论像一辐射束如何与物质相互作用的现象或一原子束和分子束如何与其它碰撞靶的散射等一类实际问题。掌握角动量理论对详细理解微观现象是不可或

缺的。随着对这专题掌握的熟练程度的增加从力学性质中分解出纯粹的几何因素是可能的。这个分离体现在Wigner-Eckart定理中。这个定理可以被认为是角动量理论的最终形式。借此，我们开拓在某些物理过程中的全体内在的对称性，分析它使它成为基本的要素。

本书不是第一部关于角动量理论方面的书。但是，它不同于其他书，其着重点放在使学习课文仅需要最少的量子力学背景。在实例的选择上也不同于其他书。所有的例子几乎完全来自原子和分子现象。我相信，对任何初学者来说，材料不能过于简单。因此，许多中间琐碎步骤在课文中没有略去，这对已经有相当知识的人来说，如不觉得厌烦，也会觉得不太雅致。同时，本书第二个目的是作为一本参考书，用来解决角动量理论问题的许多重要的公式都被包含在本书中。

角动量理论是理解和统一光子和粒子碰撞现象的核心。希望本书为鉴赏丰富的和日益增多的有关化学和物理学有关方面的文献提供有益的准备。

R. N. 杰尔

加利福尼亚州　斯坦福

1986年8月

《物理化学译丛》已出书总目

第一辑 〔美〕、角动量

目　　录

第一章　角动量算符和波函数

1.1　角动量算符的定义

把一个质量为m和速度为$\boldsymbol{v}$的粒子放在离某原点为$\boldsymbol{r}$的位置上，于是，根据经典力学[1]，该粒子的线动量$\boldsymbol{p}$为

$$\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v} \tag{1.1}$$

以及角动量$\boldsymbol{l}$为

$$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p} \tag{1.2}$$

方程（1.2）变换成量子力学的符号[2]是用$\frac{\hbar}{i}\Delta$代替$\boldsymbol{p}$来得到。这里，$\hbar=h/(2\pi)$是普朗克常数被2π除。i是负1的平方根，而∇是梯度算符，它的笛卡儿分量为

$$\nabla=\frac{\partial}{\partial x}\hat{\boldsymbol{x}}+\frac{\partial}{\partial y}\hat{\boldsymbol{y}}+\frac{\partial}{\partial z}\hat{\boldsymbol{z}} \tag{1.3}$$

在方程（1.3）（和其他地方），标在字母上的脱字符表示一单位矢量。为了方便起见，避免运算中携带$\hbar$的麻烦而引入以$\hbar=1$的单位系统。因此，$\boldsymbol{p}$的笛卡儿分量为

$$p_x=-i\frac{\partial}{\partial x},\quad p_y=-i\frac{\partial}{\partial y},\quad p_z=-i\frac{\partial}{\partial z} \tag{1.4}$$

以及$\boldsymbol{l}$的笛卡儿分量为

$$l_x=yp_z-zp_y=-i\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$l_y=zp_x-xp_z=-i\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$l_z=xp_y-yp_x=-i\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{1.5}$$

两个算符$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$的对易子$[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}]=\boldsymbol{AB}-\boldsymbol{BA}$在量子力学中起着核心的作用[2]。可观察量$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$能够同时被测量的必要条件是对应的算符$\boldsymbol{A}$和$\boldsymbol{B}$彼此对易[3]，也就是，$[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}]=0$。从方程（1.4）容易看到，粒子的位置矢量和它的动量满足基本的对易关系：

$$[x,p_x]=i,\quad [x,p_y]=0,\quad [x,p_z]=0 \tag{1.6}$$

以及所有其他分量的轮转置换也成立，因此，举例来说，人们不可能以任意的精度同时测量沿相同方向的一个粒子的线动量和位置。

$\boldsymbol{l}$的笛卡儿分量的对易关系也容易推得：

$$[l_x,l_y]=il_z,\quad [l_y,l_z]=il_x,\quad [l_z,l_x]=il_y \tag{1.7}$$

方程（1.7）的解释是：量子态不能用多于一个角动量的分量的本征值来指定。一个“佳”量子数应有最大数目的相互对易算符。它代表了有关一个量子力学体系能够被知道的最大信息。对应于一个变量，它的算符不与以上这些对易算符对易。在测量时，必须将不确定性引入到早已被测量的其他变量之一。因此，该体系的严格指定是不可能的。

因为对易算子的重要性，类似方程（1.7），人们很自然的定义[4]一般的角动量算符$\boldsymbol{j}$，它的笛卡儿分量满足对易规则

$$[j_x,j_y]=ij_z,\quad [j_y,j_z]=ij_x,\quad [j_z,j_x]=ij_y \tag{1.8}$$

这个推广了的定义有一个想象不到的好处，正如将在下一节中看到的那样，这种定义允许自旋的存在——一个没有经典类比的量。我们将保留$\boldsymbol{l}$作为轨道角动量，而用$\boldsymbol{j}$作为一般角动量。

1.2 角动量算符的本征值和矩阵元

总角动量的平方定义为

$$\boldsymbol{j}^2=j_x^2+j_y^2+j_z^2 \tag{1.9}$$

该算符有对易性质

$$[\boldsymbol{j}^2, j_x]=[\boldsymbol{j}^2, j_y]=[\boldsymbol{j}^2, j_z]=0 \tag{1.10}$$

因此，我们能够构造状态 $|jm\rangle$，它是$\boldsymbol{j}^2$和任一 j 的分量，比如说，j_z的共同本征函数，也就是

$$\begin{aligned} \boldsymbol{j}^2|jm\rangle &= \lambda_j|jm\rangle \\ j_z|jm\rangle &= m|jm\rangle \end{aligned} \tag{1.11}$$

我们着手来确定本征值$\lambda_j=\langle jm|\boldsymbol{j}^2|jm\rangle$和$m=\langle jm|j_z|jm\rangle$。

在$|jm\rangle$表象中，算符$j_x^2+j_y^2=\boldsymbol{j}^2-j_z^2$是对角的。而且，它具有正定的（非负数的）本征值：

$$(j_x^2+j_y^2)|jm\rangle=(\lambda_j-m^2)|jm\rangle \tag{1.12}$$

因为厄米算符平方的期望值，即一个实本征值的平方大于或等于零。因此得出，m值具有上限和下限，其中m^2不能超过λ_j。这意味着，对于一个给定的 j，相应地存在m的最大值和最小值，分别用$m_{\max}$和$m_{\min}$来标记。

让我们引入上升和下降算符$j_\pm$，其定义为

$$j_+=j_x+ij_y, \qquad j_-=j_x-ij_y \tag{1.13}$$

从方程（1.8）和（1.10），容易证明这些算符满足对易规则：

$$\begin{aligned} [\boldsymbol{j}^2, j_\pm] &= 0 \\ [j_z, j_\pm] &= \pm j_\pm \\ [j_+, j_-] &= 2j_z \end{aligned} \tag{1.14}$$

观察函数$j_\pm|jm\rangle$的行为，会发现

$$\boldsymbol{j}^2 j_\pm|jm\rangle=j_\pm\boldsymbol{j}^2|jm\rangle=\lambda_j j_\pm|jm\rangle \tag{1.15}$$

和

$$j_z j_\pm|jm\rangle=(j_\pm j_z\pm j_\pm)|jm\rangle=(m\pm 1)j_\pm|jm\rangle \tag{1.16}$$

因此，$j_\pm|jm\rangle$是$\boldsymbol{j}^2$的本征函数具有本征值λ_j，也是j_z的本征函数具有本征值$m\pm1$。从而得出，$j_\pm|jm\rangle$是正比于归一化的本征函数$|jm\pm1\rangle$；即

$$j_\pm|jm\rangle=C_\pm|jm\pm1\rangle \tag{1.17}$$

这里，$C_\pm$是一个比例常数。上升和下降算符 $j_\pm$ 能够分别改变m为±1单位，同时保持λ_j不变。注意到，$j_\pm$ 算符在文献上也称为

步升和步降算符，阶梯算符或移位算符。

因为m的取值在$m_{\min}$和$m_{\max}$之间，从而

$$j_+|jm_{\max}\rangle=0 \tag{1.18}$$

和

$$j_-|jm_{\min}\rangle=0 \tag{1.19}$$

应用j_-于方程（1.18）和j_+于方程（1.19）以及利用下列恒等式：

$$j_\mp j_\pm=\boldsymbol{j}^2-j_z(j_z\pm 1) \tag{1.20}$$

得到两个方程：

$$\lambda_j-m_{\max}(m_{\max}+1)=0$$

$$\lambda_j-m_{\min}(m_{\min}-1)=0 \tag{1.21}$$

消去λ_j得

$$m_{\max}(m_{\max}+1)=m_{\min}(m_{\min}-1) \tag{1.22}$$

或

$$(m_{\max}+m_{\min})(m_{\max}-m_{\min}+1)=0 \tag{1.23}$$

这两个因子之一必须为零。因为$m_{\max}\geqslant m_{\min}$，所以方程（1.23）的唯一解是

$$m_{\max}=-m_{\min} \tag{1.24}$$

m的相继值相差一个单位［见方程（1.16）］。因此，$m_{\max}-m_{\min}$是一个正的固定的整数。可用$2j$标记它，这里，j是一个整数或半整数。于是，由$m_{\max}-m_{\min}=2j$和$m_{\max}+m_{\min}=0$，得出

$$m_{\max}=j,\quad m_{\min}=-j \tag{1.25}$$

而且，对每一个j值，有$2j+1$个可能的m值，$m=j,j-1,\cdots,-j+1,-j$，将方程（1.25）代入方程（1.21）得出另一结果：

$$\lambda_j=j(j+1) \tag{1.26}$$

现在来求出现在方程（1.17）的比例常数$C_\pm$，得到

$$\begin{aligned}|C_\pm|^2&=\langle jm|j_\mp j_\pm|jm\rangle=\langle jm|\boldsymbol{j}^2-j_z(j_z\pm 1)|jm\rangle\\&=j(j+1)-m(m\pm 1)\end{aligned} \tag{1.27}$$

上式中已经用了方程（1.20）和$j_\pm$的伴随算符（转置复共轭）是

$j_{\mp}$的性质（注意，$j_{\pm}$算符不是厄米的，即，不自伴随，虽然j_x，j_y和j_z是厄米算符），从方程（1.27）看到，$C_{\pm}$的绝对值是确定的，但它的位相是任意的。选择$C_{\pm}$为实数，即

$$C_{\pm}=[j(j+1)-m(m\pm 1)]^{1/2} \qquad (1.28)$$

这与标准的相因子规约[5]一致，即，j_x的矩阵元为实数，而j_y的矩阵元为纯虚数。

概括地，我们写下角动量算符的所有矩阵元，其中，j^2和j_z是对角的：

$$\langle jm|\boldsymbol{j}^2|j'm'\rangle=j(j+1)\delta_{jj'}\delta_{mm'} \qquad (1.29)$$

$$\langle jm|j_z|j'm'\rangle=m'\delta_{jj'}\delta_{mm'} \qquad (1.30)$$

$$\langle jm|j_{\pm}|j'm'\rangle=[j(j+1)-m'(m'\pm 1)]^{1/2}\delta_{jj'}\delta_{m,m'\pm 1} \qquad (1.31)$$

$$\langle jm|j_x|j'm'\rangle=\frac{1}{2}[j(j+1)-m'(m'\pm 1)]^{1/2}\delta_{jj'}\delta_{m,m'\pm 1} \qquad (1.32)$$

$$\langle jm|j_y|j'm'\rangle=\mp\frac{1}{2}i[j(j+1)-m'(m'\pm 1)]^{1/2}\delta_{jj'}\delta_{m,m'\pm 1} \qquad (1.33)$$

在方程（1.29）—（1.33），$\delta_{ii'}$称为Kronecker δ函数，被定义为具有性质：对$i\neq i'$，$\delta_{ii'}=0$，和对$i=i'$，$\delta_{ii'}=1$。上述的方框中列出了实际中最常用的结果。

角动量量子数j能够取以$\hbar$为单位的任意值0，$\frac{1}{2}$，1，$\frac{3}{2}$，2，…。j的整数值对应于轨道角动量l，而j的半整数值被称为自旋角动量。像角动量算符的定义一样，在对易规则的使用上，轨道角动量和自旋角动量占有相同的地位。

1.3 角动量波函数

迄今为止，我们已经考虑了在$2j+1$维抽象空间里的角动量