角动量与原子能量

赵伊君 张志杰 著

科学出版社

角动量与原子能量

赵伊君　张志杰　著

科学出版社

1982

内 容 简 介

在近代尖端技术中，常常需要了解高温、高压等极端条件下材料的性质．但是，在实验室内要模拟这些极端条件，却是非常困难的，因此，必须通过理论计算或通过理论计算与某些实验相结合，利用物理学方法，间接地得出所需要的材料性质的数据．而了解组成材料的原子和分子的微观结构，又是进行这种物理学理论计算的基础．本书就是从分子和原子的微观结构出发，介绍角动量理论中的一些基本概念和常用的关系式，从而推导出原子的能量表达式，为进一步计算原子波函数打下基础．

本书可供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师和有关科技人员参考．

角动量与原子能量

赵伊君　张志杰 著

责任编辑　王昌泰

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1982 年 5 月第 一 版　开本：787×1092 1/32

1982 年 5 月第一次印刷　印张：9 7/8

印数：0001—4,700　字数：223,000

统一书号：13031・1884

本社书号：2559・13—3

定价： 1.55 元

引　言

解决工程技术问题，经常需要了解各种材料或介质在不同条件下的宏观性质．有关材料的宏观性质的数据，例如气体的热力学性质、固体的弹性常数等，通常多是用实验方法测得的．但是，在近代尖端技术中，面临着高温、高压等极端条件下的材料性质问题．例如，在超高速飞行技术中遇到的温度可达万度以上，在核反应技术中遇到的温度更可高达一亿度以上，又如在强爆炸工程中，遇到的压强可达数百万、上千万大气压．在实验室内要模拟这类高温、高压条件是很困难的，有些在当前甚至是办不到的，因而难以单纯依靠实验室内的直接测量，获得材料在这类极端条件下的性质．这时就不能不设法通过理论计算或通过理论计算并灵活地结合某些实验，间接得出所需要的材料性质的数据．

不论什么材料或介质，都是由大量的原子或分子所组成的，分子又是由原子组成的．而组成材料的各种原子、分子的微观结构及它们之间的相互作用，是材料在高温、高压条件下性质发生变化的内在原因．因此，了解组成材料的各种原子、分子的微观结构，是从理论上计算材料在不同环境条件下的宏观性质的基础，而了解原子结构通常又是了解分子结构的基础．

研究原子、分子的微观性质，属于原子、分子物理的范畴．根据原子、分子的微观性质推算出材料的宏观性质，属于物理力学的范畴．

物理力学是一门新的力学分支，是我国力学工作者针对近代工程技术问题的迫切需要而开拓的一个新领域[1]．虽然

当前物理力学还是处于萌芽状态的学科，但自从大约五十年代，我国力学家钱学森最先注意到了建立这门学科的重要性，大力提倡并积极从事这门学科的建立工作以来，已取得不少成就，为这门学科的发展奠定了良好的基础.

原子、分子物理是物理力学的主要物理基础[2]. 我国物理学家苟清泉注意到原子、分子物理和物理力学这两门学科之间的密切联系，针对物理力学的需要，大力倡导开展原子、分子物理的研究工作. 在这个领域内，我国也已取得不少成就.

从原子、分子的微观结构出发，利用物理力学方法综合得出材料的宏观性质，首先遇到的问题就是需要具有一定精度的微观性质的数据.

原子与分子的微观结构，由其电子的波函数来描述. 因此，原子与分子的波函数计算工作是一项十分重要的基础工作，其中原子波函数的计算通常又是分子波函数计算的基础.

计算原子波函数时，首先必须知道原子能量的表达式，然后才能根据变分原理，得出原子中各壳层电子波函数所满足的方程组. 再进一步求解该方程组，便可最后算出原子中各个电子的波函数. 推导原子能量的表达式时，必须用到角动量理论中的一些关系式.

本书的目的是介绍角动量理论中的一些基本概念和常用的关系式，并利用角动量理论推导出原子能量的表达式，为进一步讨论原子波函数的计算法打下基础. 但本书不讨论原子波函数的计算法.

为了便于读者阅读，本书对所讨论的主要关系式均进行了详细推导. 只要具有量子力学的一般知识，阅读本书不会有什么困难.

为了便于读者用本书所叙方法在电子计算机上进行计算，书中给出了计算 $3j$ 符号和 $6j$ 符号的值，及推算原子组态

平均能量表达式的计算框图和用基本 FORTRAN 算法语言[3]编写的计算程序.

如果读者希望更全面深入地了解角动量理论和原子能量计算法,建议参阅下列各书:

(1) M. E. 洛斯著(万乙译),角动量理论,上海科技出版社(1963).

(2) A. R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, 2nd ed., Princeton University Press (1960).

(3) А. П. Юцис и А. Бандзайтис, Теория момента количества движения в квантовой механике, Изд-во Минтис (1965).

(4) L. C. Biedenharn and H. van Dam, Quantum Theory of Angular Momentum, A Collection of Reprints and Original Papers, Academic Press (1965).

(5) J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, McGraw-Hill Book Co. (1960).

(6) А. П. Юцис и А. Ю. Савукинас, Математические основы теории атома, Изд-во Минтис (1973).

(7) Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев и В. К. Херсонский, Квантовая теория углового момента, Изд-во Наука (1975).

其中(1)—(3)是介绍角动量理论的专著,(4)中收集了涉及角动量理论的早期主要论文,(5)和(6)是介绍原子结构理论的专著,(7)是一本工具书,罗列了与角动量理论有关的关系式和表格.

阅读本书最后一章时,需要用到 $3j$ 符号的值. 读者可在手边准备一本 $3j$ 符号数值表(例如[4]),以便查阅.

目　录

第一章　角动量及其本征函数

仅含一个束缚电子的原子称为单电子原子．我们知道，在非相对论量子力学中，通过求解定态 Schrödinger 方程，可以精确求出单电子原子波函数的空间部分．波函数的空间部分可再区分为径向与角向两部分，其中角向部分，即角向波函数是球谐函数．

对于含有多个束缚电子的多电子原子，不可能精确求出其中各个电子的波函数．但若引入有心力场近似，则可以证明它们的角向波函数也都是球谐函数．

球谐函数是轨道角动量的本征函数．通过对轨道角动量性质的研究，无需具体求出电子波函数，就可以得出关于原子结构的一些重要关系式．这是我们讨论角动量理论的主要目的所在．

根据实验事实，知道电子还具有自旋运动，因之在电子波函数中，还应包括有描述自旋规律的自旋部分，即自旋波函数．

自旋波函数是自旋角动量的本征函数．通过对角动量性质的讨论，并结合实验事实，可以得出自旋角动量的一些性质．由于我们以后仅用到自旋波函数的正交归一性，所以本章对自旋角动量没有进行更多的讨论．（附录三中有进一步的叙述．）

§1.1. 有心力场近似

对于原子序数为 Z，含有N个束缚电子的原子（$N = Z$ 时是中性原子，$N \neq Z$ 时是离子），仅计及起主要作用的静电

相互作用，其非相对论性 Hamilton 算符为

$$\hat{H}=\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_e}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{r_i}\right)+\sum_{i,j}{}'\frac{e^2}{r_{ij}},\tag{1.1.1}$$

其中 μ_e 是电子的约化质量，e 是电子电荷的绝对值，r_i 是第 i 个电子与原子核之间距离，r_{ij} 是第 i 个电子与第 j 个电子之间距离. $\sum_i$ 表示对 N 个电子求和. $\sum_{i,j}'$ 表示对 i，j 求和，但把 $j=i$ 的情况除外，而且每一对 (i, j) 仅计入一次. 例如当 $N=3$ 时，表示对 $i=1$，$j=2$；$i=1$，$j=3$；$i=2$，$j=3$ 这三种 (i, j) 对求和.

第 i 个电子的波函数可表示成 $\psi_i(\boldsymbol{x}_i)$，其中 $\boldsymbol{x}_i$ 是第 i 个电子的空间坐标 $\boldsymbol{r}_i$（以原子核位置为坐标原点，黑斜体表示矢量）与自旋坐标 σ_i 的组合.

有时坐标为 $\boldsymbol{x}_i$ 的电子可能处于不同的量子态. 遇到这种情况时，可用 $\psi_\alpha(\boldsymbol{x}_i)$，$\psi_\beta(\boldsymbol{x}_i)$，$\cdots$表示该电子处于不同量子态时的波函数. 这里希腊字母下标与拉丁字母下标都表示 1,2,$\cdots$等自然数.

由于电子波函数是正交归一的，所以有

$$\int\psi_i^*(\boldsymbol{x})\psi_j(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}=\delta(i, j),\tag{1.1.2}$$

式中 $\delta(i, j)$ 是 Kronecker 符号，对 $\boldsymbol{x}$ 积分表示对整个空间积分，并对两种可能的自旋坐标值求和，亦即

$$\int\psi_i^*(\boldsymbol{x})\psi_j(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}$$

$$=\sum_\sigma\int_0^\infty dr\int_{4\pi}\psi_i^*(r, \boldsymbol{\Omega}, \sigma)\psi_j(r, \boldsymbol{\Omega}, \sigma)r^2d\boldsymbol{\Omega}\tag{1.1.3}$$

式中 $\boldsymbol{\Omega}$ 是立体角. 当用球极坐标 (r, θ, ϕ) 表示空间坐标 $\boldsymbol{r}$ 时，有

$$d\boldsymbol{\Omega}=\sin\theta d\theta d\phi,\tag{1.1.4}$$

因此

$$\int_{4\pi}\psi_i^*(r,\boldsymbol{\Omega},\sigma)\psi_i(r,\boldsymbol{\Omega},\sigma)d\boldsymbol{\Omega}$$
$$=\int_0^{\pi}d\theta\int_0^{2\pi}\psi_i^*(r,\theta,\phi,\sigma)\psi_i(r,\theta,\phi,\sigma)\sin\theta d\phi\tag{1.1.5}$$

原子波函数是反对称化的，可用行列式波函数表示成

$$\Psi(\boldsymbol{X})=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\boldsymbol{x}_1) & \psi_1(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \psi_1(\boldsymbol{x}_N)\\ \psi_2(\boldsymbol{x}_1) & \psi_2(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \psi_2(\boldsymbol{x}_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \psi_N(\boldsymbol{x}_1) & \psi_N(\boldsymbol{x}_2) & \cdots & \psi_N(\boldsymbol{x}_N)\end{vmatrix},\tag{1.1.6}$$

式中 $\boldsymbol{X}$ 表示 $\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_N$ 的组合.

由于原子波函数是归一的，所以有

$$\int\Psi^*(\boldsymbol{X})\Psi(\boldsymbol{X})d\boldsymbol{X}=1,\tag{1.1.7}$$

式中对$\boldsymbol{X}$积分表示对 $\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \cdots, \boldsymbol{x}_N$ 积分.

原子的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{X})=E\Psi(\boldsymbol{X}),\tag{1.1.8}$$

式中 E 为原子的能量.

为了方便起见，引入无量纲距离 r'，令它与距离 r 之间有关系

$$r=\frac{\hbar^2}{\mu_e e^2}r'.\tag{1.1.9}$$

于是，可以有

$$r_i=\frac{\hbar^2}{\mu_e e^2}r'_i,\tag{1.1.10}$$

$$r_{ij}=\frac{\hbar^2}{\mu_e e^2}r'_{ij}\tag{1.1.11}$$

和

$$\nabla_i = \frac{\mu_e e^2}{\hbar^2} \nabla'_i. \tag{1.1.12}$$

把式 (1.1.10)—(1.1.12) 代入原子的 Hamilton 算符表达式 (1.1.1)，得

$$\hat{H} = \frac{\mu_e e^4}{\hbar^2} \hat{H}', \tag{1.1.13}$$

其中

$$\hat{H}' = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i'^2 - \frac{Z}{r'_i} \right) + \sum_{i,j}{}' \frac{1}{r'_{ij}}. \tag{1.1.14}$$

把式 (1.1.13) 代入原子的 Schrödinger 方程 (1.1.8)，得

$$\hat{H}' \Psi(\boldsymbol{X}) = \frac{\hbar^2}{\mu_e e^4} E \Psi(\boldsymbol{X}). \tag{1.1.15}$$

如果再引入无量纲能量 E'，令它与能量 E 之间有关系

$$E = \frac{\mu_e e^4}{\hbar^2} E', \tag{1.1.16}$$

则式 (1.1.15) 变成

$$\hat{H}' \Psi(\boldsymbol{X}) = E' \Psi(\boldsymbol{X}) \tag{1.1.17}$$

由此可见，若取长度单位为 Bohr 半径

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu_e e^2}, \tag{1.1.18}$$

取能量单位为 Rydberg 的二倍，即

$$2\text{Ry} = \frac{\mu_e e^4}{\hbar^2}, \tag{1.1.19}$$

则原子的 Hamilton 算符就是式(1.1.14)，Schrödinger 方程就是式(1.1.17). 这种单位称之为原子单位. 在原子单位中，电子电荷的绝对值 e 为电荷单位，电子的约化质量 μ_e 为质量单位，Planck 常数的 2π 分之一 ($\hbar$) 为角动量单位.

今后我们一律采用原子单位. 为了书写简单，可以略掉 $\hat{H}'$, E', ∇'_i, r'_i, r'_{ij} 上的撇号，把式 (1.1.14) 和 (1.1.15) 写成

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i,j}{}' \frac{1}{r_{ij}} \qquad (1.1.20)$$

和

$$\hat{H}\Psi(\boldsymbol{X}) = E\Psi(\boldsymbol{X}). \qquad (1.1.21)$$

由于 $\Psi(\boldsymbol{X})$ 是归一的,所以从式(1.1.21)有

$$E = \int \Psi^*(\boldsymbol{X})\hat{H}\Psi(\boldsymbol{X})d\boldsymbol{X}. \qquad (1.1.22)$$

根据变分原理，令 E 对 ψ_i 的变分为零，并取电子波函数的归一条件为变分时的约束条件,可以推导出(见附录一)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_j \int \psi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2 \right.$$

$$\left. - \frac{\sum_j \int \psi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\boldsymbol{x}_1)\psi_i(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2}{\psi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_i(\boldsymbol{x}_1)}\right]\psi_i(\boldsymbol{x}_1)$$

$$= \varepsilon_i\psi_i(\boldsymbol{x}_1), \qquad (1.1.23)$$

式中 ε_i 是第 i 个电子的能量.

式(1.1.23)就是电子的定态 Schrödinger 方程,因而电子的 Hamilton 算符为

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \sum_j \int \psi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2$$

$$- \frac{\sum_j \int \psi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_j^*(\boldsymbol{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\boldsymbol{x}_1)\psi_i(\boldsymbol{x}_2)d\boldsymbol{x}_2}{\psi_i^*(\boldsymbol{x}_1)\psi_i(\boldsymbol{x}_1)}, \qquad (1.1.24)$$

式中右边第一项是电子的动能,第二项是电子与核电荷间 Coulomb 引力所引起的势能，第三项与第四项是电子之间 Coulomb 斥力与交换作用所引起的势能.

所谓有心力场近似，就是近似认为式(1.1.24)右边第三

项与第四项之和仅是 r_1 的函数. 在有心力场近似下,有

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_i(r_1), \tag{1.1.25}$$

式中的 V_i 称为势函数. 这样式(1.1.23)就变为

$$\hat{h}_i\phi_i(\boldsymbol{x}_1) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{x}_1). \tag{1.1.26}$$

为了书写简单,可以略掉式(1.1.25)和(1.1.26)中各量的下标 1,把它们写成

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i(r) \tag{1.1.27}$$

和

$$\hat{h}_i\phi_i(\boldsymbol{x}) = \varepsilon_i\phi_i(\boldsymbol{x}). \tag{1.1.28}$$

根据式(1.1.28)求电子波函数 ϕ_i 时,可用分离变量法,将 ϕ_i 区分成径向、角向和自旋三部分. 令

$$\phi_i(\boldsymbol{x}) = \frac{P_i(r)}{r}Y_i(\theta,\phi)\chi_i(\sigma), \tag{1.1.29}$$

式中 $P_i(r)/r$ 是径向波函数, $Y_i(\theta,\phi)$ 是角向波函数, $\chi_i(\sigma)$ 是自旋波函数.

将式(1.1.27)和(1.1.29)代入式(1.1.28), 并计及

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}, \tag{1.1.30}$$

化简后得

$$\frac{r^2}{P_i(r)}\left[\frac{d^2}{dr^2} - 2V_i(r) + 2\varepsilon_i\right]P_i(r) = -\frac{1}{Y_i(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_i(\theta,\phi). \tag{1.1.31}$$

上式左边只与 r 有关,右边只与 (θ, ϕ) 有关,因此必然为一常数. 令此常数为 λ, 得

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\lambda}{r^2}+2V_i(r)\right]P_i(r)=2\varepsilon_i P_i(r) \qquad (1.1.32)$$

和

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]Y_i(\theta, \phi)$$
$$=\lambda Y_i(\theta, \phi). \qquad (1.1.33)$$

式 (1.1.32) 是径向波函数方程,式 (1.1.33) 是角向波函数方程.

径向波函数方程中含有势函数 $V_i(r)$, 它与原子序数 Z、束缚电子个数 N 及这 N 个电子的波函数有关, 也就是与原子类型及其量子态有关. 只有针对不同情况, 具体求解径向波函数方程才能得出 $P_i(r)$.

角向波函数方程与势函数无关,因而不必考虑原子类型,便可解出 $Y_i(\theta, \phi)$. 这是引入有心力场近似的结果.

从 Schrödinger 方程得不出自旋波函数 $\chi_i(\sigma)$ 所应满足的方程式,只能根据电子具有自旋运动的实验事实,设法推论出 χ_i 应当具备的某些性质. 这是非相对论量子力学的缺陷.

§ 1.2. 轨道角动量

在经典力学中,粒子的角动量 $\boldsymbol{l}$ 为

$$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}, \qquad (1.2.1)$$

其中 $\boldsymbol{p}$ 是粒子的动量. 因此, 在量子力学中对应的角动量算符为

$$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}}, \qquad (1.2.2)$$

式中 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 是动量算符. 当用原子单位时,电子的动量算符为

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -i\nabla. \tag{1.2.3}$$

因此，电子的角动量算符为

$$\hat{\boldsymbol{l}} = -i\boldsymbol{r}\times\nabla = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\boldsymbol{i} - i\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\boldsymbol{j} - i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\boldsymbol{k} \tag{1.2.4}$$

它的三个分量为

$$\hat{l}_x = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \tag{1.2.5}$$

$$\hat{l}_y = -i\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \tag{1.2.6}$$

$$\hat{l}_z = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{1.2.7}$$

计及

$$\begin{cases} x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \\ z = r\cos\theta \end{cases} \tag{1.2.8}$$

和

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} \\ \qquad - \dfrac{1}{r}\dfrac{\sin\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\phi}, \\ \dfrac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\dfrac{\partial}{\partial\theta} \\ \qquad + \dfrac{1}{r}\dfrac{\cos\phi}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\phi}, \\ \dfrac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\dfrac{\partial}{\partial r} - \dfrac{1}{r}\sin\theta\dfrac{\partial}{\partial\theta}, \end{cases} \tag{1.2.9}$$

有

$$\hat{l}_x = i\left(\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \tag{1.2.10}$$

$$\hat{l}_y = i\left(-\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\sin\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi}\right), \tag{1.2.11}$$

$$\hat{l}_z = -i\,\frac{\partial}{\partial\phi}. \tag{1.2.12}$$

由于

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \tag{1.2.13}$$

因此

$$\hat{l}^2 = -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]. \tag{1.2.14}$$

把式(1.2.14)代入式(1.1.33)，得角向波函数方程为

$$\hat{l}^2 Y_l(\theta, \phi) = \lambda Y_l(\theta, \phi). \tag{1.2.15}$$

由此可见，$\hat{l}^2$ 的本征函数就是角向波函数，它描述了电子在空间运动时的角向分布规律。电子的空间运动称为轨道运动，所以把 $\hat{\boldsymbol{l}}$ 称为轨道角动量算符.

§1.3. 无穷小旋转与角动量

角动量与原子的旋转对称性密切相关. 所谓旋转对称性，即空间的所有一切方向都是等效的，不论空间坐标如何旋转，原子的性质不变，特别是原子的 Hamilton 算符 $\hat{H}$ 不变.

假定空间某点的坐标为 $\boldsymbol{r}(x, y, z)$. 矢量 $\boldsymbol{r}$ 旋转后，成为 $\boldsymbol{r}'(x', y', z')$. $\boldsymbol{r}'$ 与 $\boldsymbol{r}$ 之间有

$$\boldsymbol{r}' = \mathbf{R}\boldsymbol{r}, \tag{1.3.1}$$

亦即

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{1.3.2}$$