配位场理论方法

唐敖庆 等著

科学出版社

配位场理论方法

唐敖庆

（吉林大学）

孙家钟　江元生（吉　林　大　学）

邓从豪　　　　（山　东　大　学）

刘若庄　　　　（北京师范大学）

张乾二　　　　（厦　门　大　学）

鄢国森　古　正（四　川　大　学）

戴树珊　　　　（云　南　大　学）

科学出版社

1979

内 容 简 介

本书系统地介绍了配位场的理论方法，其主要内容可归结为四个方面：(1)在基向量标准化的基础上引入各种点群的偶合系数，(2)成功地定义了三维旋转群一点群的偶合系数，从而使原子结构中的重要成果引入到配位场中来，使计算标准化，(3)建立了分子壳模型，使配位场中的计算方案得到统一，(4)提供较为完整的表格以便实际应用．

本书供有关方面的化学工作者、物理工作者以及从事这方面的研究人员使用和参考．

配 位 场 理 论 方 法

唐敖庆等 著

*

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

*

1979年11月第 一 版　开本：850×1168 1/32
1979年11月第一次印刷　印张：11
印数：精：1—11,480　插页：精2
　　　平：1—15,060　字数：288,000

统一书号：13031·1044
本社书号：1466·13—4

定价：精装本 2.20 元
　　　平装本 1.35 元

序

1963年秋至1965年夏，吉林大学受上级领导部门的委托曾举办物质结构学术讨论班。该班的目的是贯彻自力更生的方针，为我国培养一批又红又专的具有较高水平的量子化学方面的专门人材。

在将近两年的时间里，我曾为该班系统地讲授了以群论为主要内容的量子化学理论方法。同时，也指定了若干专题，如配位场理论、分子轨道理论、分子间作用力等，由该班成员轮流作学术报告并进行讨论。这样，使他们对量子化学的各主要方面的发展情况有较深入的了解。

在学习理论的基础上，选择了当时在量子化学领域里比较活跃，且在物理学和化学中有着广泛应用的配位场理论作为讨论班的集体研究课题。

我们在配位场理论的研究工作中，引进了一类新的偶合系数，沟通了连续群与点群、高对称点群与低对称点群之间的连系，从而使配位场理论的计算方法达到了标准化。该项研究工作的部分结果，当时即已发表，并在北京科学讨论会1966年暑期物理讨论会上宣读过。本书的初稿也就是在那时完成的。在此基础之上，其后又进行了配位场理论中群链的分析工作。

值得提出的是，目前国际上一些量子化学方面的研究者正继续对配位场理论中的群链及有关的偶合系数进行讨论，而所涉及的某些问题在本书的初稿中即已仔细地论证过了。所以本书现在出版，仍可能对从事配位场理论研究和实际应用的读者有所帮助。

应当指出的是，本书附表的大量计算工作是许多同志共同完成的，其中包括当时在讨论班进修的一些同志以及吉林大学物质结构研究室的王志中等同志。

本书由孙家钟(吉林大学)、鄢国森(四川大学)和戴树珊(云南大学)三位同志整理定稿.

欢迎读者对本书的不确当或错误之处提出批评指正.

唐　敖　庆

7879/12

目　　录

第　一　部　分

第一章　绪言 …… 3

第二章　基向量的标准化 …… 6

2.1　旋转群不可约表示基向量的标准化 …… 7

2.2　O 群不可约表示基向量的标准化 …… 14

2.3　D_4 群不可约表示基向量的标准化 …… 22

2.4　D_3 群不可约表示基向量的标准化 …… 25

第三章　点群的 V 系数和 W 系数 …… 28

3.1　点群的偶合系数和 V 系数 …… 29

3.2　点群的 W 系数和 X 系数 …… 37

3.3　O 群的 V 系数和 W 系数 …… 47

3.4　D_4 群的 V 系数和 W 系数 …… 58

3.5　D_3 群的 V 系数和 W 系数 …… 58

3.6　酉变换下 V 系数和 W 系数的行为 …… 59

第四章　旋转群—点群 V 系数　点群—点群 V 系数 …… 64

4.1　旋转群不可约表示向点群不可约表示的分解 …… 64

4.2　旋转群—点群偶合系数和 V 系数 …… 67

4.3　O 群—D_4 群偶合系数和 V 系数 …… 73

4.4　O 群—D_3 群偶合系数和 V 系数 …… 77

4.5　群—子群 V 系数在酉变换下的不变性 …… 80

第五章　Wigner-Eckart 定理 …… 85

5.1　不可约张量算子 …… 85

5.2　Wigner-Eckart 定理 …… 90

5.3　约化矩阵元的不变性 …… 95

5.4　广义 Wigner-Eckart 定理 …… 97

5.5　混合张量算子的矩阵元 …… 102

第六章　分子壳模型和配位场的计算方案 …… 107

6.1　李代数和分子壳模型 …… 109

6.2　与 $SU(10)$ 群相关有物理意义的群链 …… 113

6.3　与 $SU(7)$ 群相关有物理意义的群链 …… 120

6.4 关于 $e^m t_2^n$ 组态能谱的分类 ………………………… 122
6.5 亲态比系数与矩阵元的计算 ………………………… 129
第七章 几种重要群链的矩阵元的计算………………………… 135
7.1 正八面体场中 $SL\Gamma M_S \gamma$ 方案矩阵元的计算 ………………… 135
7.2 正八面体场中 $SL\Gamma_S \Gamma t\tau$ 方案矩阵元的计算 ………………… 142
7.3 四角场中 $SLM_S \Gamma P \rho$ 方案矩阵元的计算 ………………… 149
7.4 四角场中 $S\Gamma_S P_S L\Gamma P t\tau$ 方案矩阵元的计算 ………………… 154
7.5 三角场中 $SLM_S \Gamma P \rho$ 方案矩阵元的计算 ………………… 161
7.6 三角场中 $S\Gamma_S P_S L\Gamma P t\tau$ 方案矩阵元的计算 ………………… 164
7.7 正八面体场中 $SLJt\tau$ 方案矩阵元的计算 ………………… 170

第 二 部 分

1. O, D_4 及 D_3 群的特征标表 ………………………… 179
2. (a) O, D_4 及 D_3 群不可约表示直积分解表 ………………… 180
(b) O, D_4 及 D_3 群不可约表示的对称乘方 $[\Gamma^2]$ 和反对称乘方 $[\Gamma^2]$ 表………………………… 181
3. 旋转群不可约表示在 O 群中的分解表 ………………… 182
4. O 群不可约表示在 D_4, D_3 群中的分解表 ………………… 182
5. 旋转群不可约基向量与 O 群不可约基向量的变换系数表 183
6. (a) O 群的 V 系数表 ………………………… 201
(b) O 群的 W 系数表 ………………………… 204
7. (a) D_4 群的 V 系数表 ………………………… 210
(b) D_4 群的 W 系数表 ………………………… 210
8. (a) D_3 群的 V 系数表 ………………………… 211
(b) D_3 群的 W 系数表 ………………………… 212
9. O 群—D_4 群 V 系数表 ………………………… 212
10. O 群—D_3 群 V 系数表 ………………………… 214
11. $SO(3)$ 群—O 群 V 系数表 ………………………… 218
12. $SL\Gamma_s\Gamma t\tau$ 方案旋-轨偶合作用能矩阵元表………………… 287
13. $(et_2)^n$ 组态的亲态比系数表 ………………………… 303
参考文献………………………… 342
符号表………………………… 344

第　一　部　分

第一章

绪　　言

配位场理论是理论物理和理论化学的一个重要分支，也是近代无机化学的理论基础．在解释无机络合物、金属有机化合物结构与性能的关系、催化反应的机理、激光物质的工作原理以及晶体的物理性质等方面，得到了广泛的应用．

早期的配位场理论，开始于 Bethe[9]的工作．后来 Van Vleck[24,25]应用于解释络合物的磁性，获得了较好的结果．这一时期中，理论处理方法均采用 Slater[10] 的方法，物理模型则为点电荷模型，常称晶格场理论．此后，在一段较长的时期内，理论的发展处于一种停滞状态．一直到了五十年代，由于光谱技术、磁共振技术以及激光技术等的发展，大量的实验数据促使人们重新注意配位场理论的应用，因而也就推动了它的进一步发展．理论方面，则是由于在原子结构理论中，出现了 Racah[18-21] 的不可约张量方法，强烈地影响着物质结构理论的各个方面，对于配位场理论的发展也同样地产生了积极的效果．

1955 年前后，Tanabe 和 Sugano[22,23] 等应用了 Racah 的方法，建立了 d^n 组态的强场偶合方案计算方法．此后，Griffith[13,14] 作了系统的总结，并在点群中引进了 V 系数、W 系数和 X 系数，使理论计算可以进一步标准化．对于弱场偶合方案，则都是将矩阵元还原为原子结构中的矩阵元，再进行计算．这些工作的共同缺点是，只在一个群的内部应用 Racah 的不可约张量方法，而完全没有注意到配位场理论中群分解链的特点，因此就不能利用群与子群间的关系，使配位场理论的计算达到更为高度的系统化和标准化．其次，对于弱场与强场两种偶合方案之间的联系，也未曾有过具体

的研究，因而本来可以统一进行的证明和计算，就不得不分别孤立地进行，处理方法也就不免流于烦琐，典型实例之一：如强场方案中互补态理论的证明[13].

由于配位场理论中各级近似的哈密顿算子，具有明确的群分解链的关系. 例如，对于 d^n 组态四角配位络离子，若完全不考虑配位场作用时，哈密顿算子具有旋转群 $SO(3)$ 的对称性；若部分地考虑配位场算子 $V^4_{A_1a_1}$ [见第五章 (5.14) 式] 的贡献时，哈密顿算子具有八面体群 O 的对称性；若全部地考虑配位场算子的贡献，则为四方群 D_4 的对称性. 亦即在这一具体对象各级近似中，群的分解链为

$$SO(3) \supset O \supset D_4$$

这种分解链的出现，与 Racah[21] 处理原子结构时所遇到的高维连续群的分解链极为相似. 它启发我们在配位场理论中引进一类新的偶合系数：旋转群一点群和点群一点群偶合系数. 借助于这类偶合系数，就扩大了 Wigner-Eckart 定理的应用范围，使配位场理论中的计算可直接引用原子结构的结果，也能使低配位场 (D_4 或 D_3) 的计算可引用八面体配位场的结果，这是本书的第一个特点. 其次，要使配位场理论的计算高度标准化，还要有一整套的点群 V 系数和 W 系数，这方面虽已有过一些工作[14-16]，但其中若干主要问题，例如，(1)直积分解中不可约表示重复出现的 V 系数和 W 系数和(2)包含 C 类（共轭）表示的 V 系数和 W 系数，应该如何定义等，都是没有解决的. 本书针对这些问题，对点群 V 系数和 W 系数作了系统和全面的处理. 在上述工作的基础上，就可以充分地应用 Wigner-Eckart 定理计算各种作用能矩阵元，简化计算程序，达到高度标准化；并且使我们能够提出一种计算旋-轨作用能的新方案. 这一方案不但适用于八面体场，也适用于低对称场.

本书分为两部分，第一部分叙述原理；共分七章. 第二章讨论基向量标准化，介绍本书所选择的不可约表示基向量满足时间反演的对称性，同时又照顾了群与子群的分解关系，使标准化的规约一致. 基向量的标准化对点群 V 系数和 W 系数的讨论起着重要的

作用. 第三章讨论点群的V系数和W系数，分别就群表示的三种类型，讨论了它们的定义和对称性质，其中也包括了不可约表示重复出现的情况，并就 O, D_4 及 D_3 三个点群，进行了具体计算. 第四章讨论旋转群一点群、点群一点群V系数，给出了定义，讨论了它们的各种性质，并具体地计算了 $SO(3)$ 群—O 群、O群—D_4群及O群—D_3群的V系数. 第四章为 Wigner-Eckart 定理，证明了各类不可约张量算子的矩阵元均可表为几何因子与约化矩阵元的乘积，几何因子与群的分解链直接有关，为一种V系数或几种V系数的连乘积；同时也推导了混合张量算子矩阵元的计算公式. 第六章讨论分子壳模型和配位场理论的计算方案，用李群李代数方法讨论了 $SU(10)$ 和 $SU(7)$ 群下的群分解链. 在这些群链中，有若干条是和原子壳模型相沟通的. 论述了在配位场理论的计算中充分利用原子结构理论成果的可能性. 第七章具体地讨论几种重要群链的矩阵元计算. 分别就正八面体场、四角场及三角场进行了讨论. 给出了所建议的方案中静电排斥能、八面体场作用能、低对称场作用能、旋-轨作用能及 Zeeman 作用能矩阵元的一般表达式，其中几何因子总是几种V系数：$SO(3)$ 群—O 群、O群—D_4(或 D_3)群V系数与点群V系数或W系数的乘积；约化矩阵元为旋转群的约化矩阵元.

第二部分为表格，1—5 是通用的群论表格. 6—11 是应用本书方法计算矩阵元所需用到的表格. 应用第一部分的原理和 6—11 表，计算了 d^n 组态八面体配位离子旋-轨偶合作用的全部矩阵元，列于表 12. 表 13 列出了 $(et_2)^n$ 组态的全部亲态比系数.

第 二 章

基向量的标准化

对于一个微观体系，总存在着一个空间坐标变换群，使其哈密顿算子不变. 给定能量的本征函数常是这个群的不可约表示基向量. 根据波函数对于空间坐标变换和时间反演的性质，可得出微观体系的许多重要结论，并能简化矩阵元的计算和久期方程的求解.

实际的多体问题大多不能作严格解，只能应用变分法和微扰法等求波动方程的近似解. 零级近似波函数常是空间坐标变换群的可约表示基向量. 群论的应用在于将这些可约表示基向量的空间约化成不可约空间的直和，以利于久期方程的求解.

例如配位场理论中的弱场方案，是把属于三维空间旋转群(以后简称旋转群)不可约表示基向量的自由金属离子波函数，作为实际晶体中金属离子的零级近似波函数. 但由于实际晶体的空间坐标变换群(如八面体群、四角群、三角群等)是自由金属离子的空间坐标变换群（旋转群）的子群，则该零级近似波函数常是点群的一个可约表示基向量. 因此，这里涉及到，如何把旋转群的不可约表示基向量组合成为点群的不可约表示基向量. 在讨论 Jahn-Teller 效应时也涉及到类似的问题，即如何把属于高对称点群（如 O 群）的不可约表示基向量分解为属于低对称点群(如 D_4 或 D_3 群)的不可约表示基向量.

又如在配位场理论的强场方案中，单电子波函数是点群的不可约表示基向量，则多电子体系的零级近似波函数集合，是相应群表示的直积空间. 根据群的表示理论，群表示的直积空间常是可约的. 因此，我们又涉及到，如何把这些零级近似解重新组合，得到满足泡利原理的、属于相应点群不可约表示的基向量.

把波动方程的近似解，按空间坐标变换群的不可约表示分解，是应用不可约张量法于配位场理论的一个基本问题. 解决这个问题，需要有空间坐标变换群的不可约表示矩阵，还要知道不可约表示基向量在时间反演算子作用下的性质，而这些都与不可约表示基向量的选择有关. 因此，在不可约张量法中，首先遇到的问题就是，按一定的规约选择标准化的基向量.

§2.1 旋转群不可约表示基向量的标准化

自由金属离子的哈密顿算子是球对称的，它与旋转群的任何转动作用都是可交换的. 我们将证明，给定能级的波函数是旋转群的不可约表示基向量.

为了使讨论具有普遍意义，我们先从一般情况出发.

设群 $\{R\}$ 是使哈密顿算子 $\mathbf{H}$ 不变的(或与哈密顿算子可交换的)一切空间坐标变换的对称操作组成的集合，则群 $\{R\}$ 中的一个元素 R 作用于波动方程

$$\mathbf{H}\psi_i^\mu = E^\mu\psi_i^\mu$$

可得

$$\mathbf{P}_R\mathbf{H}\psi_i^\mu = E^\mu\mathbf{P}_R\psi_i^\mu$$

即

$$\mathbf{P}_R\mathbf{H}\mathbf{P}_R^{-1}(\mathbf{P}_R\psi_i^\mu) = E^\mu(\mathbf{P}_R\psi_i^\mu) \tag{2.1}$$

式中 $\mathbf{P}_R$ 为与群元素 R 对应的算子. 由于 $\mathbf{P}_R$ 与 $\mathbf{H}$ 是可交换的，

$$\mathbf{P}_R\mathbf{H}\mathbf{P}_R^{-1} = \mathbf{H}$$

则方程 (2.1) 可写成

$$\mathbf{H}(\mathbf{P}_R\psi_i^\mu) = E^\mu(\mathbf{P}_R\psi_i^\mu) \tag{2.2}$$

上式表明，由空间坐标变换群的元素 R 作用于 ψ_i^μ 而得到的新函数 $\mathbf{P}_R\psi_i^\mu$ 也是波动方程的给定能量本征值 E^μ 的一个解.

如 $\psi_1^\mu, \psi_2^\mu, \cdots, \psi_k^\mu$ 是对应于本征值 E^μ 的线性无关的本征函数完全集合，则新函数 $\mathbf{P}_R\psi_i^\mu$ 可表成这些函数的线性组合，即

$$\mathbf{P}_R\psi_i^\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_n) = \sum_j D_{ji}^\mu(R)\psi_j^\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_n) \tag{2.3}$$

式中组合系数 $D^\mu_{ji}(R)$ 只与能量本征值 E^μ、本征函数 ψ^μ_i 和 ψ^μ_j 以及群元素 R 有关,而与粒子的坐标无关. 方程 (2.3) 表明,给定能量的本征函数组成了空间变换群 $\{R\}$ 的一个不变子空间.

下面我们进一步来证明,这些本征函数可作为群 $\{R\}$ 的一个表示的基向量. 设 R 将点 $\mathbf{r}$ 转到 $\mathbf{r}'=R\mathbf{r}$, 则旋转后的新函数 $\mathbf{P}_R\psi^\mu_i$ 在点 $(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)$ 上的值,应取旋转前函数 ψ^μ_i 在 $(R^{-1}\mathbf{r}_1, R^{-1}\mathbf{r}_2,\cdots,R^{-1}\mathbf{r}_n)$ 上的值,即

$$\mathbf{P}_R\psi^\mu_i(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)=\psi^\mu_i(R^{-1}\mathbf{r}_1,R^{-1}\mathbf{r}_2,\cdots,R^{-1}\mathbf{r}_n)$$

再以另一群元素 S 作用于函数 $\mathbf{P}_R\psi^\mu_i(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)$, 可得

$$\begin{aligned}
&\mathbf{P}_S\mathbf{P}_R\psi^\mu_i(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)\\
&\quad=\mathbf{P}_R\psi^\mu_i(S^{-1}\mathbf{r}_1,S^{-1}\mathbf{r}_2,\cdots,S^{-1}\mathbf{r}_n)\\
&\quad=\sum_j D^\mu_{ji}(R)\psi^\mu_j(S^{-1}\mathbf{r}_1,S^{-1}\mathbf{r}_2,\cdots,S^{-1}\mathbf{r}_n)\\
&\quad=\sum_{j,k} D^\mu_{ji}(R)D^\mu_{kj}(S)\psi^\mu_k(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)\\
&\quad=\sum_k (D^\mu(S)D^\mu(R))_{ki}\psi^\mu_k(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)
\end{aligned}\tag{2.4}$$

但是,由于这两个群元素 R 和 S 的依次作用的结果,相当于另一个群元素 SR, 因此方程 (2.4) 可写成

$$\begin{aligned}
&\mathbf{P}_{SR}\psi^\mu_i(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)\\
&\quad=\sum_k D^\mu(SR)_{ki}\psi^\mu_k(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)\\
&\quad=\sum_k (D^\mu(S)D^\mu(R))_{ki}\psi^\mu_k(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_n)
\end{aligned}\tag{2.5}$$

因为 ψ^μ_k 是波动方程的一组线性无关的解, 因此, 由方程 (2.5) 得到了与群元素的作用相对应的矩阵乘法

$$D^\mu(S)D^\mu(R)=D^\mu(SR)\tag{2.6}$$

这个式子表明了 $\{D^\mu(R)\}$ 是群 $\{R\}$ 的矩阵表示,给定能量的本征函数完全集合 $\psi^\mu_1,\cdots,\psi^\mu_k$ 就是群 $\{R\}$ 的表示空间的基向量. 而且,在不存在偶然退化的情况下,这个表示常是不可约的.

对于自由金属离子, 群 $\{R\}$ 为旋转群, 而其波函数应为旋转

群的不可约表示基向量．因此，在配位场理论中，以自由金属离子波函数为零级近似解的弱场偶合方案，必涉及到旋转群不可约表示基向量的标准化问题．本节将就旋转群不可约表示基向量对空间变换和时间反演的性质，分别讨论它们的标准化规约．

1. 不可约表示基向量对空间变换的标准化规约

具有球对称的哈密顿算子与角动量算子 $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{J}_z$ 是可交换的．因此，给定能量本征值的自由金属离子波函数，既是旋转群的不可约表示基向量，又是角动量算子的本征函数．按角动量理论，具有 $2j+1$ 维的旋转群的不可约表示基向量 $\psi^j_m(m=-j,-j+1,\cdots,j-1,j)$ 可以这样选择，使它们在角动量算子的作用下具有如下的变换形式：

$$\mathbf{J}_z\psi^j_m = m\psi^j_m$$

$$(\mathbf{J}_x\pm i\mathbf{J}_y)\psi^j_m = \sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}\,\psi^j_{m\pm1} \tag{2.7}$$

式中以 Planck 常数 $\hbar = h/2\pi$ 为角动量单位．

上面的表示形式可用基向量 ψ^j_m 对空间转动的变换

$$\mathbf{P}_R\psi^j_m = \sum_{m'} D^j_{m'm}(R)\psi^j_{m'} \tag{2.8}$$

来表述．三维空间的任何转动可用三个欧拉角 (α,β,γ) 表征：先绕 z 轴转动 γ 角，然后绕 y 轴转动 β 角，最后再绕 z 轴转动 α 角[1)]．因此，对应于旋转群的任一元素 $R(\alpha,\beta,\gamma)$，方程 (2.8) 可写成

$$\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}\psi^j_m = \sum_{m'} D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)\psi^j_{m'} \tag{2.9}$$

Wigner 曾由上述的基向量标准化条件 (2.7) 推导出矩阵元 $D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ 为下列标准形式：

$$D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_k (-1)^k \frac{\sqrt{(j-m)!(j+m)!(j-m')!(j+m')!}}{k!(j+m'-k)!(j-m-k)!(k-m'+m)!} \cdot e^{-im'\alpha}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m'-m-2k}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{2k+m-m'} e^{-im\gamma} \tag{2.10}$$

1) 本书所用的转动，均指转动空间的点，亦即转动向量．

现在，我们反过来证明，如不可约表示基向量的选择使转动矩阵元 $D^j_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ 具有方程 (2.10) 所示的标准形式，则不可约表示基向量 ψ^j_m 在角动量算子的作用下满足方程 (2.7).

为此，先找转动算子 $\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}$ 与角动量算子之间的联系.

设绕 z 轴的一个微小转动 $R_{(\delta\varphi,0,0)}$ 作用于函数 $\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}f(\theta,\varphi)$,

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_{(\delta\varphi,0,0)}\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}f(\theta,\varphi) &= \mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}f(R^{-1}(\theta,\varphi))\\ &= \mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}f(\theta,\varphi-\delta\varphi)\end{aligned}$$

由于转动 (α,β,γ) 和 $(\delta\varphi,0,0)$ 的相继作用相当于一个转动 $(\alpha+\delta\varphi,\beta,\gamma)$，所以上式又可表为

$$\mathbf{P}_{(\alpha+\delta\varphi,\beta,\gamma)}f(\theta,\varphi) = \mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}f(\theta,\varphi-\delta\varphi) \tag{2.11}$$

两端按泰勒级数展开，略去高次项，可得如下的微分表示式:

$$\frac{\partial\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}}{\partial\alpha}f(\theta,\varphi) = -\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}\frac{\partial f(\theta,\varphi)}{\partial\varphi} \tag{2.12}$$

由于角动量算子 $\mathbf{J}_z$ 的具体形式为

$$\mathbf{J}_z = -i\frac{\partial}{\partial\varphi}\quad (\text{以 } \hbar = h/2\pi \text{ 为角动量单位}) \tag{2.13}$$

则方程 (2.12) 可改写为

$$\frac{\partial\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}}{\partial\alpha}f(\theta,\varphi) = -i\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}\mathbf{J}_z f(\theta,\varphi) \tag{2.14}$$

由于上面的方程对任意函数 $f(\theta,\varphi)$ 均成立，所以我们就得到了下面的算子关系式:

$$\frac{\partial\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}}{\partial\alpha} = -i\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}\mathbf{J}_z$$

积分上式，得出

$$\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)} = c(\gamma,\beta)e^{-i\alpha\mathbf{J}_z} \tag{2.15}$$

式中积分常数 $c(\gamma,\beta)$ 与绕 z 轴的转动 α 无关. 同理，由绕 y 轴的微小转动可得

$$\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)} \sim e^{-i\beta\mathbf{J}_y}$$

由此推知，转动算子 $\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}$ 与角动量算子的关系是

$$\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)} = ke^{-i\alpha\mathbf{J}_z}e^{-i\beta\mathbf{J}_y}e^{-i\gamma\mathbf{J}_z} \tag{2.16}$$

其中 k 是与转动无关的常数. 如果 $\mathbf{P}_{(\alpha,\beta,\gamma)}$ 是酉算子，可选 $k=1$.