多面体分子轨道

张乾二 等 著

科学出版社

多面体分子轨道

张乾二 等著

科学出版社

1987

内容简介

多面体分子轨道理论是研究原子簇结构化学及其化学键理论的基本课题之一．本书应用群论方法，较为系统地论述了多面体分子轨道理论，解决了多面体分子轨道的构造及其成键性质的判据，提出量子化学的一些基本计算，例如旋转群—点群偶合系数、点群 V 系数、群重叠积分、对称性分子轨道和单粒子作用能矩阵元等的计算，对任何具有一定对称性的体系都是普遍适用的．为方便读者，第一章扼要介绍了角动量理论的基础，书末还附录了具有实用价值的图、表、数据和微机计算程序．

本书可供从事理论化学、原子簇化学、合成化学、金属有机化学及催化的研究生和科研人员参考，也可作为高等学校讲授«群论在化学中的应用»课程的参考书．

多面体分子轨道

张乾二 等 著

责任编辑 白明珠

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

*

1987年11月第一版 开本：850×1168 1/32

1987年11月第一次印刷 印张：10 5/8

印数：精1—650 插页：精3平2

平1—1,700 字数：282,000

统一书号：13031·3917

本社书号：5214·13—4

定价：布脊精装 4.25 元

平 装 3.10 元

前　　言

原子簇化合物结构化学及其化学键理论是当前化学研究中，涉及金属有机化学、配位化学、催化化学和生物化学等学科的一个十分活跃的前沿领域．有关硼烷、碳硼烷、金属原子簇化合物合成方法的建立，结构与性能的关系及其量子化学方法的研究，向广大化学工作者提出了大量的、具有理论与实用价值的研究课题．因此，近年来与其密切相关的多面体化学成为一个重要的研究课题．

五年来，在中国科学院科学基金的资助下，我们对结构多面体进行了较为系统的研究，初步建立了多面体分子轨道理论的群论方法，从理论上及具体计算机程序上解决了有关构造多面体对称性轨道的问题，确定了多面体骨架分子轨道成键性质的判据标准．本书从三个方面对这些研究工作进行了总结．第二章在引入轨道性格概念的基础上，讨论了多面体对称性轨道的构造及群重叠积分的计算．第三章介绍了点群、置换群的双陪集分解方法之后，讨论了球谐函数的对称化及群的偶合系数．第四章给张量面球谐函数的轨道性格予以物理诠释，提出一个处理多面体分子的一般模型，导出单粒子能量矩阵元计算的闭合式，确立了群轨道成键性质的判据和一般的处理方法．为了方便读者，在第一章中编写了三维空间旋转群的不可约表示，作为必要的基础知识，并在书末附录了一些实用的图、表和计算机程序．

本书是科研工作的阶段总结，在研究过程中曾得到唐敖庆、卢嘉锡、蔡启瑞、徐光宪等教授的指教与鼓励，在此表示衷心感谢．就多面体化学的研究而言，我们所建立的方法是一种相对独立的理论方法，有待进一步发展与完善．我们希望通过本书的出版，求得更多批评指正的机会．

本书的写作人员有张乾二、林连堂、王南钦、王银桂、赖善桃．

参加研究工作的还有余亚雄、林梦海、李湘柱和周泰锦、林银钟等同志。

张乾二

一九八六年元月于厦门大学

目　　录

第一章

三维空间旋转群的不可约表示

随着计算技术的发展，由 Hartree 所创立的自洽场 (SCF) 方法，已成为处理原子及分子结构问题的基本方法之一. 在中心力场模型中，原子的单电子波函数采用径向函数与球谐函数相乘积的形式；在 LCAO-MO 近似中，分子的单电子波函数则取原子的单电子波函数的线性组合，分子轨道的变换性质可以采用与其对称性匹配的原子轨道来研究. 因此，量子化学中的计算有很多是与球谐函数的性质密切相关的.

球谐函数的变换是本书的首要基础内容之一，因此，我们首先讨论旋转对称操作与角动量的关系，找出旋转群的不可约表示矩阵元，再由不可约表示矩阵元的性质，导出球谐函数的一些重要关系式.

1.1 旋转操作与角动量算子

从守恒定律看，当作用在体系上的总力为零时，体系的线动量是守恒的，当没有力矩作用在体系上时，体系的角动量是守恒的；对于空间而言，在平移不变性条件下，体系的线动量是守恒的，而在旋转不变性条件下，体系的角动量是守恒的. 由此可见，体系的物理量的守恒总是同空间的对称性相联系的. 在量子力学中，这种服从守恒定律的物理量，可以作为对体系的量子状态的分类. 在原子的中心力场模型或在分子的点群对称性中，我们所遇到的势场具有不同程度的空间旋转不变性，因此，我们着重讨论旋转与角动量的关系.

1. 函数的旋转变换[1,2]

在一个物理体系中，由空间位置定义的函数，如原子、分子中

描述电子运动状态的波函数，体系的温度分布等，常被看成是在空间规定了一个标量场. 场是客观存在的，在空间各点有其确定的值，其值不随描述它的参考坐标系的改变而变化，但表示场的函数形式却是随着坐标系的变换而变化. 因此，严格地说，在空间中定义一个函数，不仅需要标明场的点坐标，而且也应标出其对应坐标系的基向量. 如果要描述空间某一点 P 的物理性质 $\mathbf{F}$，可表示为

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{e}}(r) \tag{1.1-1}$$

式中 $\mathbf{r}$ 表示坐标原点到 P 点的向量，$\mathbf{e}$ 表示坐标系的基向量，r 表示 P 点的坐标，ψ 表示描述物理性质 F 的函数关系. 基向量的相互关系，坐标对基向量的投影方式有多种定义，在本章中，我们仅限于正交基向量及垂直投影形式. 三维实空间的基向量以 $\mathbf{e}(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$，坐标以 $r(x, y, z)$ 表示.

当考虑旋转操作对规定某物理量的函数作用时，必须注意旋转作用是对基向量(即坐标系)或对物体(即对函数)的作用. 两种作用的结果，在函数的形式上是不同的，但均保持体系中任一确定点 P 上的函数值不变. 先看一个具体的例子. 如图 1-1 所示，设坐

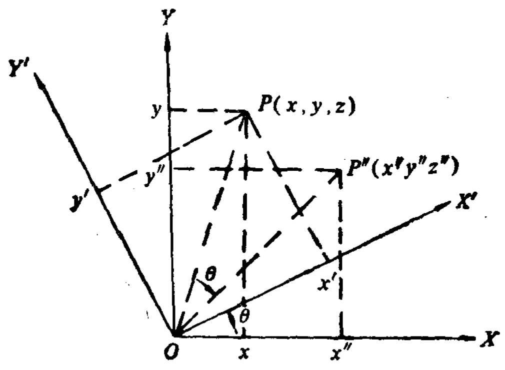

图 1-1　旋转物体与旋转坐标系的关系
(Z, Z′ 轴垂直于纸面)

标系 $OXYZ$ 绕 Z 轴逆时针方向旋转 θ 角时，基向量由 $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ 变成 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$，根据向量的投影关系，可得到变换关系为

$$[\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}'] = [\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}] \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (1.1\text{-}2)$$

若物体上点 P，在 $OXYZ$ 坐标系中的坐标为 (x, y, z)，则在新坐标系 $OX'Y'Z'$ 上的坐标为 (x', y', z')，其变换关系为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad (1.1\text{-}3)$$

若坐标系不旋转，而物体绕 Z 轴顺时针方向旋转 θ 角时，向量 $\mathbf{OP}$ 变到 $\mathbf{OP}''$ 的位置，则 P'' 点的坐标 (x'', y'', z'') 和 P 点坐标的变换关系为

$$\begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad (1.1\text{-}4)$$

类似的做法，如果让物体绕 Z 轴逆时针方向旋转 θ 角时，向量 $\mathbf{OP}$ 变到 $\mathbf{OP}'''$ 的位置，则 P''' 点的坐标和 P 点坐标的变换关系为

$$\begin{bmatrix} x''' \\ y''' \\ z''' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \qquad (1.1\text{-}5)$$

比较 (1.1-3)—(1.1-5) 式的变换矩阵可以看出，逆时针旋转坐标系与逆时针旋转物体，其坐标变换矩阵是互逆的；而逆时针旋转坐标系与顺时针旋转物体，其坐标变换矩阵是相同的. 通常旋转操作以 $\mathbf{R}$ 表示，其变换矩阵记为 $\mathbf{D}(R)$，对 (1.1-2) 式可写成矩阵形式

$$\mathbf{R}\mathbf{e} = \mathbf{e}' = \mathbf{e}\mathbf{D}(R) \qquad (1.1\text{-}6)$$

对 (1.1-5) 写成矩阵形式

$$\mathbf{R}\mathbf{r} = \mathbf{r}' = \mathbf{D}(R)\mathbf{r} \qquad (1.1\text{-}7)$$

由于旋转操作保持向径 $\mathbf{r}$ 的长度不变，则 $(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r})$ 的标积在旋转前后保持不变，变换矩阵 $\mathbf{D}(R)$ 应满足如下关系

$$[x, y, z]\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = [x, y, z][\mathbf{D}(R)]^{\mathrm{T}}\mathbf{D}(R)\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \tag{1.1-8}$$

因此

$$[\mathbf{D}(R)]^{\mathrm{T}}\mathbf{D}(R) = \mathbf{D}(E) \tag{1.1-9}$$

行列式

$$|[\mathbf{D}(R)]^{\mathrm{T}}\mathbf{D}(R)| = 1 \tag{1.1-10}$$

即

$$[\mathbf{D}(R)]^{\mathrm{T}} = [\mathbf{D}(R)]^{-1} \tag{1.1-11}$$

$$|\mathbf{D}(R)| = \pm 1 \tag{1.1-12}$$

即变换矩阵的转置矩阵等于其逆矩阵，这种矩阵即为酉阵，对于实的空间变换，这种矩阵为实正交矩阵，其行列式为 ± 1.

若旋转操作作用于函数 $\psi_{\mathbf{e}}(r)$，则在坐标系（基为 $\mathbf{e}$）不变情况下，若新函数为 $P_R\psi_{\mathbf{e}}$，显然，对于"刚体"(即在旋转作用下物理性质不变的体系)，则有如下关系

$$\mathbf{R}\psi_{\mathbf{e}}(r) = \psi'_{\mathbf{e}}(r') = P_R\psi_{\mathbf{e}}(Rr) = \psi_{\mathbf{e}}(r) \tag{1.1-13}$$

即旋转后函数 $P_R\psi_{\mathbf{e}}$ 在 Rr 的值等于旋转前原函数 $\psi_{\mathbf{e}}$ 在 r 的值. (1.1-13) 式可以改写为

$$P_R\psi_{\mathbf{e}}(r) = \psi_{\mathbf{e}}(R^{-1}r) \tag{1.1-14}$$

如果旋转操作 R 作用于坐标系（设 $\mathbf{Re} = \mathbf{e}'$），则由于坐标系的变换，函数 $\psi_{\mathbf{e}}(r)$ 变为新函数 $\psi_{\mathbf{e}'}(r')$，且 $r' = R^{-1}r$. 因此，对于在旋转作用下物理性质不变的体系，我们有

$$P_R\psi_{\mathbf{e}}(R^{-1}r) = \psi_{\mathbf{e}'}(R^{-1}r) = \psi_{\mathbf{e}}(r) \tag{1.1-15}$$

或

$$\psi_{\mathbf{e}'}(r) = \psi_{\mathbf{e}}(Rr) \tag{1.1-16}$$

比较 (1.1-13) 和 (1.1-16) 式可以看出，R 作用于函数与 R^{-1} 作用于坐标系所引起的函数形式上变换是等同的.

由于三维空间中绕任意轴旋转变换矩阵是实正交矩阵，九个矩阵元中存在着六个正交归一化关系式，因此，三维空间的旋转变换矩阵是具三个参数的矩阵. 通常讨论三维旋转表示的参数化方

案有两种，一种为传统的 Euler 角；另一种是用两个参数确定旋转轴的取向，一个参数确定旋转的角度. 下面我们只讨论 Euler 角参数方案.

2. Euler 角[2,3]

把物体绕任一方向轴的旋转看成是三个按一定方式的连续旋转，每个旋转角分别为 α, β, γ, 这三个角合称为 Euler 角，以 (α, β, γ) 表示，则任一方向轴的旋转变换矩阵，可由一组 Euler 角作为参数而确定，即以 $\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma)$ 表示之.

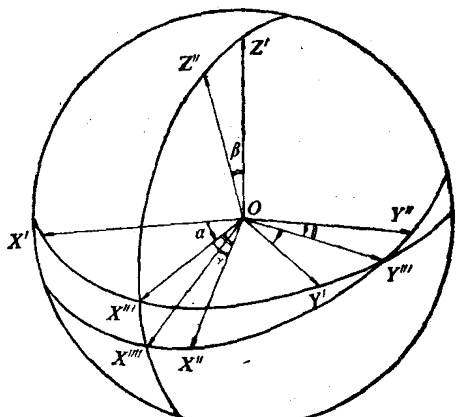

图 1-2 Euler 角

设在物体中规定一个坐标系 $OX'Y'Z'$, 基向量为 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$, 另一个参考坐标系固定于空间，基向量为 $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$, 物体绕任一方向轴 $\mathbf{n}$ 转旋之前 $OX'Y'Z'$ 与 $OXYZ$ 是重合的，物体依序三次逆时针旋转的情况可由图 1-2 说明. 首先让物体绕 Z 轴旋转 α 角，则 $OX'Y'Z'$ 随物体旋转至空间参考坐标系的 $OX'''Y'''Z'$ 的位置；继而让物体绕 Y''' 轴旋转 β 角，使由 $OX'''Y'''Z'$ 旋转至 $OX''''Y'''Z''$ 位置；最后让物体绕 Z'' 轴旋转 γ 角，使由 $OX''''Y'''Z''$ 旋转至最终的 $OX''Y''Z''$ 的位置. 三次依序旋转角的变化范围分别为 $0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi$, $0 \leqslant \beta \leqslant \pi$, $0 \leqslant \gamma \leqslant 2\pi$, 并记为 (α, β, γ).

上述三次旋转是绕变动着的空间方向轴旋转的，这种方法在处理实际问题时常感不便，实际上，可通过相似变换，使之成为绕固定着的空间参考坐标系的轴旋转．若以符号 $\mathbf{D}_Z(\alpha)$ 表示绕 Z 轴旋转 α 角的变换矩阵，余类推．由于

$$\mathbf{D}_{Y'''}(\beta)=\mathbf{D}_Z(\alpha)\mathbf{D}_Y(\beta)\mathbf{D}_Z^{-1}(\alpha) \tag{1.1-17}$$

$$\mathbf{D}_{Z''}(\gamma)=\mathbf{D}_{Y'''}(\beta)\mathbf{D}_Z(\gamma)\mathbf{D}_{Y'''}^{-1}(\beta) \tag{1.1-18}$$

$$\mathbf{D}_Z(\gamma)=\mathbf{D}_Z(\alpha)\mathbf{D}_Z(\gamma)\mathbf{D}_Z^{-1}(\alpha) \tag{1.1-19}$$

所以绕变动轴的连续旋转与绕固定轴的连续旋转的关系为

$$\begin{aligned}
&\mathbf{D}_{Z''}(\gamma)\mathbf{D}_{Y'''}(\beta)\mathbf{D}_Z(\alpha)\\
&=\mathbf{D}_{Y'''}(\beta)\mathbf{D}_Z(\gamma)\mathbf{D}_{Y'''}^{-1}(\beta)\mathbf{D}_{Y'''}(\beta)\mathbf{D}_Z(\alpha)\\
&=\mathbf{D}_Z(\alpha)\mathbf{D}_Y(\beta)\mathbf{D}_Z^{-1}(\alpha)\mathbf{D}_Z(\gamma)\mathbf{D}_Z(\alpha)\\
&=\mathbf{D}_Z(\alpha)\mathbf{D}_Y(\beta)\mathbf{D}_Z(\gamma)
\end{aligned} \tag{1.1-20}$$

由此可见，物体依序绕固定参考坐标系的 Z 轴旋转 γ 角，然后绕 Y 轴旋转 β 角，最后再绕 Z 轴旋转 α 角的结果，与物体旋转 Euler 角 (α,β,γ) 的结果是一致的．

3. 旋转变换算子与角动量算子的联系

已知轨道角动量的 z 分量算子在直角坐标系中为

$$\mathbf{J}_z=\frac{1}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{1.1-21}$$

而物体绕 z 轴旋转无穷小角 $\delta\theta_z$ 时，其坐标变换矩阵为

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}_z(\delta\theta_z)&=\begin{bmatrix}\cos\delta\theta_z & -\sin\delta\theta_z & 0\\ \sin\delta\theta_z & \cos\delta\theta_z & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\\
&=\begin{bmatrix}1 & -\delta\theta_z & 0\\ \delta\theta_z & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.1-22}$$

则函数 $f(x,y,z)$ 在无穷小旋转变换算子 $\mathbf{P}_R(\delta\theta_z)$ 作用下的变换，依 (1.1-14) 式的定义可表示为

$$\mathbf{P}_R(\delta\theta_z)f(x, y, z) = f[\mathbf{D}_z^{-1}(\delta\theta_z)(x, y, z)]$$
$$= f(x + y\delta\theta_z, -x\delta\theta_z + y, z) \quad (1.1\text{-}23)$$

旋转后函数的坐标发生无穷小的变化，于是可在坐标 (x, y, z) 附近按 Taylor 级数展开，当忽略二级以上无穷小项后，将(1.1-21)式代入，则得

$$\begin{aligned}
&f(x + y\delta\theta_z, -x\delta\theta_z + y, z) \\
&\quad = f(x, y, z) + y\delta\theta_z \frac{\partial}{\partial x} f(x, y, z) \\
&\qquad - x\delta\theta_z \frac{\partial}{\partial y} f(x, y, z) \\
&\quad = \left[1 - \delta\theta_z\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right] f(x, y, z) \\
&\quad = (1 - i\delta\theta_z \mathbf{J}_z) f(x, y, z) \qquad (1.1\text{-}24)
\end{aligned}$$

将(1.1-24)式代入(1.1-23)式，则得到无穷小旋转变换算子与角动量算子的联系式为

$$\mathbf{P}_R(\delta\theta_z) = 1 - i\delta\theta_z \mathbf{J}_z \qquad (1.1\text{-}25)$$

类似的演绎可得到绕空间任意轴 $\mathbf{n}$ 的无穷小旋转算子与其对应的角动量分量算子的联系式

$$\mathbf{P}_R(\delta\theta_n) = 1 - i\delta\theta_n \mathbf{J}_n \qquad (1.1\text{-}26)$$

若旋转是有限角 θ_n，可以把它看成是绕同一轴进行多次的无穷小连续旋转．令旋转次数 $m = \theta_n/\delta\theta_n$，于是可得如下的关系式

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_R(\theta_n) &= \lim_{\delta\theta_n \to 0} (1 - i\delta\theta_n \mathbf{J}_n)^{\theta_n/\delta\theta_n} \\
&= \lim_{m\to\infty}\left(1 - \frac{i}{m}\theta_n \mathbf{J}_n\right)^m \\
&= e^{-i\theta_n \mathbf{J}_n} \qquad (1.1\text{-}27)
\end{aligned}$$

习惯上把(1.1-27)式称为有限旋转变换算子与角动量算子的联系式．虽然上述结果是从轨道角动量出发推出的，但对于一般角动量，我们有理由假设它仍然成立．

由于绕任意方向轴 $\mathbf{n}$ 的旋转可由 Euler 角来表征，因此，

(1.1-27) 式也可写成如下的形式:

$$\mathbf{P}_R(\alpha,\beta,\gamma)=e^{-i\alpha\mathbf{J}_z}e^{-i\beta\mathbf{J}_y}e^{-i\gamma\mathbf{J}_z} \tag{1.1-28}$$

有了这个联系式，我们就容易从旋转变换算子的矩阵表示求出角动量算子的一些重要性质.

1.2　角动量算子的性质[3,4,5]

1. 角动量算子的交换性质

若向量 $\mathbf{r}(x,y,z)$ 绕 x, y 及 z 轴分别旋转无穷小角 $\delta\theta_x$, $\delta\theta_y$ 及 $\delta\theta_z$, 其相应的坐标变换矩阵为

$$\mathbf{D}_x(\delta\theta_x)=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & -\delta\theta_x\\ 0 & \delta\theta_x & 1\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}_y(\delta\theta_y)=\begin{bmatrix}1 & 0 & \delta\theta_y\\ 0 & 1 & 0\\ -\delta\theta_y & 0 & 1\end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}_z(\delta\theta_z)=\begin{bmatrix}1 & -\delta\theta_z & 0\\ \delta\theta_z & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{1.2-1}$$

绕 z 轴连续旋转 $\delta\theta_y$ 和 $\delta\theta_x$, 或相继绕 x 轴旋转 $\delta\theta_x$, 绕 y 轴旋转 $\delta\theta_y$ 及相反顺序的旋转,其坐标变换矩阵分别为

$$\mathbf{D}_z(\delta\theta_x\delta\theta_y)=\begin{bmatrix}1 & -\delta\theta_x\delta\theta_y & 0\\ \delta\theta_x\delta\theta_y & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{1.2-2}$$

$$\mathbf{D}_y(\delta\theta_y)\mathbf{D}_x(\delta\theta_x)=\begin{bmatrix}1 & \delta\theta_x\delta\theta_y & \delta\theta_y\\ 0 & 1 & -\delta\theta_x\\ -\delta\theta_y & \delta\theta_x & 1\end{bmatrix} \tag{1.2-3}$$

$$\mathbf{D}_x(\delta\theta_x)\mathbf{D}_y(\delta\theta_y)=\begin{bmatrix}1 & 0 & \delta\theta_y\\ \delta\theta_x\delta\theta_y & 1 & -\delta\theta_x\\ -\delta\theta_y & \delta\theta_x & 1\end{bmatrix} \tag{1.2-4}$$

(1.2-2) 和 (1.2-3) 式两种旋转连续进行的结果为

$$\mathbf{D}_z(\delta\theta_x\delta\theta_y)\mathbf{D}_y(\delta\theta_y)\mathbf{D}_x(\delta\theta_x)$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta\theta_y + \delta^2\theta_x\delta\theta_y \\ \delta\theta_x\delta\theta_y & 1 + \delta^2\theta_x\delta^2\theta_y & \delta\theta_x\delta^2\theta_y - \delta\theta_x \\ -\delta\theta_y & \delta\theta_x & 1 \end{bmatrix} \tag{1.2-5}$$

在 (1.2-5) 式的右边矩阵元中，如果忽略三级以上无穷小项，则得

$$\mathbf{D}_z(\delta\theta_x\delta\theta_y)\mathbf{D}_y(\delta\theta_y)\mathbf{D}_x(\delta\theta_x) = \mathbf{D}_x(\delta\theta_x)\mathbf{D}_y(\delta\theta_y) \tag{1.2-6}$$

利用 (1.1-26) 的联系式，以相对应的角动量算子代入上式，得

$$(1 - i\delta\theta_x\delta\theta_y\mathbf{J}_z)(1 - i\delta\theta_y\mathbf{J}_y)(1 - i\delta\theta_x\mathbf{J}_x)$$
$$= (1 - i\delta\theta_x\mathbf{J}_x)(1 - i\delta\theta_y\mathbf{J}_y) \tag{1.2-7}$$

把此式展开并忽略三级以上无穷小项，得

$$\delta\theta_x\delta\theta_y\mathbf{J}_y\mathbf{J}_x + i\delta\theta_x\delta\theta_y\mathbf{J}_z = \delta\theta_x\delta\theta_y\mathbf{J}_x\mathbf{J}_y$$

两边除以 $\delta\theta_x\delta\theta_y$，则得

$$\mathbf{J}_x\mathbf{J}_y - \mathbf{J}_y\mathbf{J}_x = i\mathbf{J}_z \tag{1.2-8}$$

或以对易算子的符号表示，即为

$$[\mathbf{J}_x, \mathbf{J}_y] = i\mathbf{J}_z \tag{1.2-9}$$

类似的推导可以得到

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}_y, \mathbf{J}_z] &= i\mathbf{J}_x \\ [\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_x] &= i\mathbf{J}_y \end{aligned} \tag{1.2-10}$$

因为

$$\mathbf{J} = \mathbf{i}\mathbf{J}_x + \mathbf{j}\mathbf{J}_y + \mathbf{k}\mathbf{J}_z \tag{1.2-11}$$

由 (1.2-9) 和 (1.2-10) 式可以证明如下关系

$$\begin{aligned} \mathbf{J} \times \mathbf{J} &= (\mathbf{i}\mathbf{J}_x + \mathbf{j}\mathbf{J}_y + \mathbf{k}\mathbf{J}_z) \times (\mathbf{i}\mathbf{J}_x + \mathbf{i}\mathbf{J}_y + \mathbf{k}\mathbf{J}_z) \\ &= \mathbf{i}(\mathbf{J}_y\mathbf{J}_z - \mathbf{J}_z\mathbf{J}_y) + \mathbf{j}(\mathbf{J}_z\mathbf{J}_x - \mathbf{J}_x\mathbf{J}_z) \\ &\quad + \mathbf{k}(\mathbf{J}_x\mathbf{J}_y - \mathbf{J}_y\mathbf{J}_x) \\ &= \mathbf{i}(i\mathbf{J}_x) + \mathbf{j}(i\mathbf{J}_y) + \mathbf{k}(i\mathbf{J}_z) \\ &= i(\mathbf{i}\mathbf{J}_x + \mathbf{j}\mathbf{J}_y + \mathbf{k}\mathbf{J}_z) \\ &= \mathbf{i}\mathbf{J} \end{aligned} \tag{1.2-12}$$

并且

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2 + \mathbf{J}_z^2 \tag{1.2-13}$$

(1.2-12) 式可作为一般角动量算子的定义，这个定义与由 (1.1-26)式所示的无穷小旋转变换算子和角动量算子的联系式是一致的. 可以进一步证明，$\mathbf{J}^2$ 与 $\mathbf{J}$ 及其三个分量 $\mathbf{J}_x$，$\mathbf{J}_y$，$\mathbf{J}_z$ 均可对易.

$$
\begin{aligned}
[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_x] &= [\mathbf{J}_x^2 + \mathbf{J}_y^2, + \mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_x] \\
&= [\mathbf{J}_x^2, \mathbf{J}_x] + [\mathbf{J}_y^2, \mathbf{J}_x] + [\mathbf{J}_z^2, \mathbf{J}_x] \\
&= \mathbf{J}_y[\mathbf{J}_y, \mathbf{J}_x] + [\mathbf{J}_y, \mathbf{J}_x]\mathbf{J}_y \\
&\quad + \mathbf{J}_z[\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_x] + [\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_x]\mathbf{J}_z \\
&= -i\mathbf{J}_y\mathbf{J}_z - i\mathbf{J}_z\mathbf{J}_y + i\mathbf{J}_z\mathbf{J}_y + i\mathbf{J}_y\mathbf{J}_z \\
&= 0
\end{aligned}
\tag{1.2-14}
$$

同理可证

$$
\begin{aligned}
[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_y] &= 0 \\
[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_z] &= 0 \\
[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}] &= 0
\end{aligned}
\tag{1.2-15}
$$

2. 角动量算子的矩阵表示式

因为 $\mathbf{J}^2$ 与 $\mathbf{J}$ 的一个分量(设为 $\mathbf{J}_z$) 可以对易，所以它们可以具有共同的本征函数完备集 $\{\psi_m^\lambda\}$，选择 z 轴为量子化轴，则有

$$\mathbf{J}^2\psi_m^\lambda = \lambda\psi_m^\lambda \tag{1.2-16}$$

和

$$\mathbf{J}_z\psi_m^\lambda = m\psi_m^\lambda \tag{1.2-17}$$

角动量算子的矩阵元 $\langle\lambda'm'|\mathbf{J}_\mu|\lambda m\rangle$ 可利用阶梯算子的方法导出. 角动量递升算子及递降算子分别定义为

$$\mathbf{J}_+ \equiv \mathbf{J}_x + i\mathbf{J}_y \tag{1.2-18}$$

$$\mathbf{J}_- \equiv \mathbf{J}_x - i\mathbf{J}_y \tag{1.2-19}$$

它们是一对伴随算子，并且分别与 $\mathbf{J}^2$ 对易. 因为

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_x] = [\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_y] = 0 \tag{1.2-20}$$

所以

$$[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}_\pm] = 0 \tag{1.2-21}$$

而