

量子化学原理及其应用

罗明道 颜肖慈 欧阳礼 编著



武汉大学研究生教材

社

图书在版编目(CIP)数据

量子化学原理及其应用/罗明道, 颜肖慈, 欧阳礼编著. —
武汉: 武汉大学出版社, 1999. 5

ISBN 7-307-02701-1

- I 量…
- II ①罗… ②颜… ③欧…
- III ①量子化学—理论 ②量子化学—应用
- IV O641.12

武汉大学出版社出版

(430072 武昌 珞珈山)

核工业中南三〇九印刷厂印刷

(432600 湖北省安陆市第九号信箱)

新华书店湖北发行所发行

1999年5月第1版 1999年5月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13.75

字数: 353千字 印数: 1—1000

ISBN 7-307-02701-1/O·199 定价: 15.00元

本书如有印装质量问题, 请寄承印厂调换

前 言

量子化学是将量子力学原理与化学相结合形成的一门理论学科。目前，它已渗透到无机化学、有机化学、分析化学、高分子化学、电化学、界面化学等领域，使它们的研究深入到微观层次。同时，随着新化合物的合成和结构的测定，为量子化学提出了新的课题。因此，量子化学与这些学科相辅相成，互相促进，推动了整个化学学科的发展。量子化学已成为现代化学工作者必备的基础知识之一。

本书是在自 1980 年以来的教学和教材实践的基础上编写而成的。

本书主要内容是：量子力学（基本假定、几个简单体系的解、表象理论、相同粒子、电子自旋、微扰理论和变分原理），群论，化学键三大理论（分子轨道理论、价键理论和配位场理论）及其在化学热力学、电化学、化学动力学、试剂显色反应、生物化学、药物化学和光谱学等诸方面的应用和最新成就。

本书使用法定计量单位和 SI 制。

本书编写参考了国内外有关量子化学教材，收集了最近期刊的有关文献，此外将我们已正式发表的部分研究工作也收录了进去。

本书可作为化学类各专业的研究生和高年级本科生的教学用书，也可作为化学工作者和生物学类、药学类有关专业工作者和学生的参考书。

使用本书的教师可根据教学计划给定的学时数和专业需要选取适当章节进行讲授。

本书第1章、3~6章、9章及12章由罗明道编写，第2，10章由颜肖慈编写，第7，8，11章由欧阳礼编写。最后由罗明道统稿。全部插图由罗明道绘制。

本教材的出版得到武汉大学出版社、武汉大学研究生院及化学系的关心和资助。得到“中国建设银行湖北省分行尊师重教联合会1997年度优秀研究生教材出版奖励基金”资助。得到焦庚辛教授、屈松生教授的鼓励、推荐和指导，他们还审阅了部分章节。赵红和任红轩同志抄写了部分章节。在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，疏漏和错误之处，敬请读者批评指正。

编 者

1998年6月于武昌珞珈山

目 录

第 1 章 量子力学中的状态和力学量	1
1.1 量子力学的基本假定	2
1.2 算符间的关系	8
1.3 共同本征函数系和力学量完全集合	11
1.4 力学量的平均值和差方平均值	13
1.5 测不准关系式的导出	14
习题	16
第 2 章 几个简单体系的 Schrödinger 方程及其解	19
2.1 箱中粒子	19
2.2 谐振子	25
2.3 轨道角动量	34
2.4 氢原子或类氢离子	45
2.5 刚性转子	52
习题	55
第 3 章 表象理论	57
3.1 Dirac 符号	57
3.2 态矢量和力学量算符的表象	64
3.3 基矢量的变换	68
习题	70
第 4 章 电子自旋和相同粒子	72
4.1 自旋角动量的本征值和本征函数	72

4.2	自旋算符和自旋波函数的矩阵表象	74
4.3	电子的总波函数	77
4.4	角动量的加和规则	78
4.5	相同粒子	82
4.6	Born-Oppenheimer 近似	88
	习题	90
第 5 章	微扰理论和变分法	92
5.1	定态微扰理论	92
5.2	氢原子基态的微扰法处理	98
5.3	变分原理	100
5.4	氢原子基态的变分处理	102
5.5	线性变分函数	104
	习题	106
第 6 章	群论	107
6.1	对称元素和对称操作	107
6.2	群的基本知识	112
6.3	分子对称群	118
6.4	几个点群的表示	125
6.5	群表示的一般理论	130
6.6	群表示理论代数	134
6.7	表示与本征函数	136
6.8	对称性与物性	145
	习题	148
第 7 章	Hellmann-Feynman 定理和维里定理	150
7.1	Hellmann-Feynman 定理	150
7.2	维里定理	153
7.3	变分法与维里定理	156

习题	157
第 8 章 价键理论	159
8.1 氢分子	159
8.2 电子配对法的要点	166
8.3 杂化轨道理论	167
8.4 群论在杂化轨道中的应用	173
8.5 苯的 π 电子基态	184
习题	189
第 9 章 分子轨道理论	190
9.1 轨道近似	190
9.2 Hückel 分子轨道法 (HMO)	193
9.3 N_2 分子	196
9.4 分子的电子光谱项	202
9.5 乙硼烷的结构	212
9.6 共轭环烯烃	215
9.7 分子轨道图形理论	218
9.8 分子轨道对称守恒原理	222
9.9 HFR (Hartree-Fock-Roothaan) 方程	230
9.10 量子化学计算方法简介	239
9.11 等瓣相似理论	253
9.12 原子簇化合物的结构规则	255
9.13 共价的新定义	257
习题	261
第 10 章 电子结构与物理化学性质间的关系	263
10.1 热力学性质方面	263
10.2 电化学性质方面	275
10.3 反应性能方面	296

10.4	分析试剂方面.....	305
10.5	蛋白质的电子结构.....	318
10.6	药物分子的电子结构与活性.....	322
	习题.....	330
第 11 章	配位场理论	333
11.1	三维旋转群的不可约表示.....	333
11.2	谱项波函数和能量.....	334
11.3	晶体场理论.....	341
11.4	配合物的电子光谱.....	348
11.5	分子轨道理论.....	350
	习题.....	357
第 12 章	轨道和光谱	359
12.1	紫外和可见吸收光谱.....	359
12.2	红外和拉曼光谱.....	366
12.3	核磁共振.....	378
12.4	电子自旋共振.....	384
12.5	光电子能谱.....	395
	习题.....	402
附录 1		405
附录 2		406
附录 3		426
主要参考书目		427

第 1 章 量子力学中的状态和力学量

大家知道，对于质量不太小（比原子、分子大得多）和速度不太大（比光速小得多）的宏观物体运动规律的描述是用牛顿运动方程式，它是经典力学的基础。经典力学的显著特点是：

(1) 运动着的物体的位置坐标和速度（或动量）坐标可以同时测定；

(2) 能量是连续变化的；

(3) 粒子运动和波动的不可调和性。

然而，在 19 世纪末叶发现了经典力学不能说明关于原子大小的微观粒子行为的各种实验事实，如黑体辐射、光电效应和原子光谱等。为了解释上述现象，在 1900 年，以 Planck 发表的黑体辐射分布定律的理论推导为标志的旧量子论诞生了。接着，1905 年，Einstein 提出光子学说，解释了光电效应。在他们工作的启发下，1913 年 Bohr 提出了原子结构理论，解释了原子光谱。旧量子论虽然解释了一些实验现象，但是对于化学键，哪怕是最简单的氢分子化学键问题都得不到令人满意的结果，这就使人们在认识真理的长河中，建立起新的理论体系。

1924 年，de Bröglie 提出了“实物微粒也具有波粒二象性”的大胆假设，1925 年，Heisenberg 提出矩阵力学，1926 年，Schrödinger 提出了波动方程，1927 年，Heisenberg 提出了测不准关系，后来，Dirac 又把矩阵力学和波动方程联系起来，并且算符化。于是量子力学这一新理论与经典力学并存于世。迄今，它仍是认识微观世界的有力武器。

1.1 量子力学的基本假定

整个量子力学建筑在几个基本假定的基础上。这些假定如同几何学中的公理一样，是不能被证明的。但是，它们是从实践中抽象出来的，同时它们的正确与否又不断地被实践所检验。

假定 I 状态函数和几率

由 $3N$ 个微粒组成的体系的任何一个状态完全可以用一个坐标波函数 $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$ ($=\Psi$) 来描述，并且 $\Psi^* \Psi dV$ 表示在某时刻 t 发现体系在 $3N$ 维微体积内的几率 $dW(q_1, q_2, \dots, q_{3N}, t)$ ($=dW$)，即

$$dW = \Psi^* \Psi dV = |\Psi|^2 dV \quad (1-1)$$

其中， Ψ^* 表示 Ψ 的共轭复波函数， $dV = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}$ 。

在整个空间找到粒子的总几率应该等于 1，即

$$W = \int \Psi^* \Psi dV = 1 \quad (1-2)$$

几率密度 ρ 为单位体积中粒子出现的几率，即

$$\rho = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2 \quad (1-3)$$

这里应该指出两点：

1. 一般来说，波函数 Ψ 是复数（即包含 -1 的平方根），这对于我们所讨论的问题没有什么影响。因为我们可以看到体系的物理性质全都依赖于实数量 $\Psi^* \Psi$ 。

2. 波函数 $\Psi(q, t)$ 必须满足单值、有限、连续 3 个条件（此条件称为合格条件），即

(1) Ψ 在坐标变化的区域内是单值的，这是由于 $\Psi^* \Psi$ 是粒子出现的几率密度，而在同一个位置粒子出现的几率只能有一个值。

(2) Ψ 在坐标变化的区域内是有限的，这是由于几率必须是有限的，不可能等于无穷大，即

$$\int \Psi^* \Psi dV = C \quad (1-4)$$

其中 C 是一个常数, 我们可使之归一化。式(1-4)也就是平方可积条件。

(3) Ψ 在坐标变化的整个区域内必须是连续的, 而且有连续的一阶微商, 这是由于 Schrödinger 方程在本节假定 V 的讨论中是二阶线性微分方程。如果 Ψ 或其一阶微商是不连续的, 那就无法求得二阶微商。

假定 II 力学量与线性 Hermite 算符

对于微观体系的每一个可观测的力学量 Ω , 对应着一个线性 Hermite 算符 $\hat{\Omega}$ 。

算符是指作用在一个函数上得出另一个函数的运算符号。常用尖角号 $\wedge$ 表示。线性 Hermite 算符既是线性算符又是 Hermite 算符。若某算符 $\hat{\Omega}$ 作用到 $\varphi_1(q)$ 和 $\varphi_2(q)$ 两个任意函数上, 有

$$\hat{\Omega}[c_1\varphi_1(q) + c_2\varphi_2(q)] = c_1\hat{\Omega}\varphi_1(q) + c_2\hat{\Omega}\varphi_2(q) \quad (1-5)$$

其中, c_1, c_2 是任意常数, 则 $\hat{\Omega}$ 为线性算符。

如果某算符 $\hat{\Omega}$ 满足这样的运算:

$$\int \varphi_1^*(q) \hat{\Omega} \varphi_2(q) dV = \int \varphi_2(q) \hat{\Omega}^* \varphi_1^*(q) dV \quad (1-6)$$

式中 $\varphi_1(q), \varphi_2(q)$ 是任意两个平方可积的函数, 积分在自变量的整个定义区域, 则称 $\hat{\Omega}$ 为 Hermite 算符。

如果一个算符同时满足式(1-5)和(1-6), 则这样的算符为线性 Hermite 算符。

组成力学量算符的规则为

(1) 若力学量 Ω 仅是时空坐标的函数, 则其算符 $\hat{\Omega}$ 就是它自己 Ω , 即

$$\hat{\Omega}(q, t) = \Omega(q, t) \quad (1-7)$$

(2) 若力学量是动量 p , 则动量算符 $\hat{p}$ 可写成

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \quad (1-8)$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ 。

(3) 如果力学量 Ω 是坐标动量的某个函数, 那么 $\hat{\Omega}$ 也是对应算符的函数。例如体系的能量等于动能 T 与位能 V 之和, 经典力学可写成

$$\begin{aligned} E &= T + V = (1/2m)p^2 + V \\ &= (1/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V \end{aligned}$$

式中 $V=V(x, y, z)$ 。将上式动量换成相应的算符, 有

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (1-9)$$

式中 $\hat{H}$ 就是 Hamilton 算符, ∇^2 是 Laplace 算符。

假定 III 力学量的本征函数和本征值

(1) 若某力学量 Ω 的算符 $\hat{\Omega}$ 作用到某一个状态函数 $\psi_n(q, t)$, 有

$$\hat{\Omega}\psi_n(q, t) = \Omega_n\psi_n(q, t) \quad (1-10)$$

Ω_n 是一个常数, 这个方程称为本征方程。力学量算符 $\hat{\Omega}$ 的本征值就是 Ω_n , ψ_n 是属于 $\hat{\Omega}$ 算符、本征值为 Ω_n 的本征函数。式(1-10)表明, 在物理状态 $\psi_n(q, t)$ 时, 力学量具有确定值。

(2) 力学量 Ω 的测定值, 只能是这些本征值 Ω_n , 全部的本征值构成本征值谱。

(3) 本征函数 $\{\psi_n\}$ 在数学上组成完全集合, 任何一个具有相同自变量, 在同一定义域且满足同样边界条件的连续函数, 都可以表示成这些本征函数的线性组合。

本征值和本征函数具有如下性质:

1° 本征值是实数。

证 设 $\hat{\Omega}$ 是 Hermite 算符, 以 Ω 表示它的本征值, $\psi(x)$ 是对应的本征函数, 为简便起见, 只讨论一维的情形。则

$$\hat{\Omega}\psi = \Omega\psi$$

由 Hermite 算符的定义, 有

$$\int \psi^* \hat{\Omega} \varphi dx = \int \varphi \hat{\Omega}^* \psi^* dx$$

令式中 ψ 和 φ 都等于 $\hat{\Omega}$ 的本征函数 ψ , 则上式左边、右边分别等于:

$$\int \psi^* \hat{\Omega} \psi dx = \Omega \int \psi^* \psi dx$$

$$\int \psi \hat{\Omega}^* \psi^* dx = \Omega^* \int \psi^* \psi dx$$

比较两式, 得 $\Omega = \Omega^*$, 所以 Ω 是实数。

2° 同一 Hermite 算符的属于不同本征值的本征函数彼此正交。

证 设 $\hat{\Omega}$ 是某个力学量对应的算符。 ψ_m, ψ_n 是它的本征函数, 分别属于两个不同的本征值 Ω_m, Ω_n 。于是有

$$\hat{\Omega} \psi_m = \Omega_m \psi_m \quad (1-11)$$

$$\hat{\Omega} \psi_n = \Omega_n \psi_n \quad (1-12)$$

式(1-11)两边取共轭,

$$\hat{\Omega}^* \psi_m^* = \Omega_m^* \psi_m^* = \Omega_m \psi_m^* \quad (1-13)$$

用 ψ_n 左乘式(1-13), 且积分, 得

$$\int \psi_n \hat{\Omega}^* \psi_m^* dx = \Omega_m \int \psi_m^* \psi_n dx \quad (1-14)$$

用 ψ_m^* 左乘式(1-12), 且积分, 得

$$\int \psi_m^* \hat{\Omega} \psi_n dx = \Omega_n \int \psi_m^* \psi_n dx \quad (1-15)$$

将式(1-14)减去式(1-15), 又 $\hat{\Omega}$ 为 Hermite 算符, 于是

$$(\Omega_m - \Omega_n) \int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (1-16)$$

而 $\Omega_m \neq \Omega_n$, 所以

$$\int \psi_m^* \psi_n dx = 0 \quad (1-17)$$

这就证明了属于不同本征值的本征函数彼此正交。

3° 属于同一 Hermite 算符、同一本征值的不同的本征函数之间一般不正交, 但可用 Schmidt 方法使之正交化。

对应本征值 Ω_n , 设有 k 个线性无关的本征函数 $\varphi_1, \varphi_2, \dots$,

φ_k , 可以组合如下, 令

$$\psi_1 = (\int \varphi_1^* \varphi_1 dx)^{-1/2} \varphi_1$$

且 $\int \psi_1^* \psi_1 dx = 1$ 。令

$$\psi'_2 = \varphi_2 - (\int \psi_1^* \varphi_2 dx) \psi_1$$

可以证明 ψ'_2 与 ψ_1 正交, 对应的归一化函数为

$$\psi_2 = (\int \psi_2'^* \psi_2' dx)^{-1/2} \psi_2'$$

按此法做下去, 设 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i$ 已正交归一化, 令

$$\psi'_{i+1} = \varphi_{i+1} - \sum_{l=1}^i (\int \psi_l^* \varphi_{i+1} dx) \psi_l$$

则 ψ'_{i+1} 和 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i$ 分别正交, 对应的归一化函数为

$$\psi_{i+1} = (\int \psi'_{i+1}{}^* \psi'_{i+1} dx)^{-1/2} \psi'_{i+1}$$

这样继续下去, 就得到 k 个正交归一化的函数。它们都是同属于本征值 Ω_n 的本征函数。

由上所述, 本征函数之间的正交归一化关系可表示为

$$\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{m,n} \quad (1-18)$$

式中 $\delta_{m,n}$ 为 Kronecker 符号。当 $m=n$ 时, $\delta_{m,n}=1$; 当 $m \neq n$ 时, $\delta_{m,n}=0$ 。当然可以推广到三维空间的波函数 $\psi(x,y,z)$, 有

$$\int \psi_m^*(x,y,z) \psi_n(x,y,z) dV = \delta_{m,n}$$

若 Ω 的本征值构成连续谱, Dirac 引入 δ 函数, 满足下列条件:

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \\ \delta(x) = 0, \quad \text{当 } x \neq 0 \text{ 时} \end{cases} \quad (1-19)$$

上式表示 $\delta(x)$ 只有在原点 $x=0$ 附近的一个小范围内的值很大, 以致于它在这个范围内的积分为 1, 而对 x 取其他实数值时 $\delta(x)$

为 0。

假定 IV 状态叠加原理

若某一个体系的可能状态用 ψ_1 和 ψ_2 表示, 那么应有

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (1-20)$$

ψ 也是体系的一个可能状态, 其中 c_1, c_2 是常数。这就是量子力学中的状态叠加原理。

由式(1-20)看出, 当粒子处于 ψ_1 态和 ψ_2 态的线性叠加的 ψ 态时, 粒子应该既处于 ψ_1 态, 又处于 ψ_2 态。状态叠加原理还有下面的含义: 若在 ψ_1 态某力学量值是 Ω_1 , 在 ψ_2 态有值 Ω_2 , 那么在 ψ 这个状态观察到 Ω_1 的几率是 $c_1^*c_1 = |c_1|^2$, 而观察到 Ω_2 的几率是 $|c_2|^2$, 且

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

现在推广到一般情形, 若状态 ψ 可以表示为许多状态 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 的线性叠加, 即

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (1-21)$$

式中 $c_1, c_2, \dots, c_n, \dots$ 为常数。这时状态叠加原理表述如下: 当 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ 是体系的可能状态时, 它们的线性叠加 ψ 也是体系的一个可能状态, 且

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (1-22)$$

假定 V Schrödinger 方程

若已知一宏观物体在某一时刻的状态, 用牛顿运动方程就完全可以知道以后任意时刻的状态。类似地, 在量子力学中, 当微观粒子在某一时刻的状态函数 $\Psi(q, t)$ 为已知时, 以后时间粒子所处的状态也要由一个方程来决定。这个方程就是状态随时间变化的 Schrödinger 方程, 即

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (1-23)$$

其中, Hamilton 算符 $\hat{H} = \hat{H}(q, i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t)$ 。在直角坐标系中为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z, t) \quad (1-24)$$

若所讨论的问题限于具有一定能量的稳定状态(即“定态”)的微观粒子的运动, 如果 Ω 为体系的总能量, 则其算符即 Hamilton 算符 $\hat{H}$, 它的本征值 Ω , 即体系的总能量 E , 于是式(1-10)变为

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (1-25)$$

要使式(1-23)和式(1-25)同时成立, $\Psi(q, t)$ 必须满足:

$$\Psi(q, t) = \psi(q) \exp(-\frac{i}{\hbar} Et) \quad (1-26)$$

而 $\psi(q)$ 必须满足微分方程:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V)\psi = E\psi \quad (1-27)$$

本征方程式(1-27)就是定态的 Schrödinger 方程。而式(1-26)就是定态的波函数。

把式(1-26)代入式(1-1), (1-2)和(1-3), 得

$$\begin{aligned} dW(q) &= \psi^*(q)\psi(q)dV \\ W(q) &= \int \psi^*(q)\psi(q)dV \end{aligned} \quad (1-28)$$

$$\rho(q) = \psi^*(q)\psi(q) \quad (1-29)$$

1.2 算符间的关系

1.2.1 算符的运算规则

(1) 算符的相等

若两个算符 $\hat{L}$ 和 $\hat{F}$ 作用在任意函数 $\varphi(x)$ 上, 满足

$$\hat{L}\varphi(x) = \hat{F}\varphi(x) \quad (1-30)$$

则说算符 $\hat{L}$ 和 $\hat{F}$ 相等, 表示为 $\hat{L} = \hat{F}$ 。

(2) 算符的相加

设 $\varphi(x)$ 是任意函数, 如果算符 $\hat{L}, \hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 满足

$$\hat{G}\varphi(x) = \hat{L}\varphi(x) + \hat{F}\varphi(x) \quad (1-31)$$

则说算符 $\hat{G}$ 是算符 $\hat{L}$ 和 $\hat{F}$ 之和, 可表示为 $\hat{G} = \hat{L} + \hat{F}$ 。

(3) 算符的相乘

设 $\varphi(x)$ 是任意函数, 若算符 $\hat{L}$, $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 满足

$$\hat{G}\varphi(x) = \hat{L}[\hat{F}\varphi(x)] \quad (1-32)$$

则说算符 $\hat{G}$ 是算符 $\hat{L}$ 和 $\hat{F}$ 之积, 表示为 $\hat{G} = \hat{L}\hat{F}$ 。算符 $\hat{G}$ 可理解为包含着双重运算的一个算符。它对任意函数 $\varphi(x)$ 的作用, 就等于首先用 $\hat{F}$ 作用于 $\varphi(x)$ 而得一个新的函数 $\hat{F}\varphi(x)$, 然后再用 $\hat{L}$ 作用到 $\hat{F}\varphi(x)$ 这个函数上, 而得到 $\hat{L}[\hat{F}\varphi(x)]$ 。

值得指出的是, 按此定义, 两个算符的乘积与作用的次序有关, 即一般说来, $\hat{L}\hat{F} \neq \hat{F}\hat{L}$ 。例如: $x\hat{p}_x \neq \hat{p}_xx$ 。由此可推广到多个算符相乘, 它们满足结合律和分配律, 但不满足交换律。

1.2.2 量子泊松方括

设 $\hat{L}, \hat{F}$ 为两个力学量算符, 量子泊松方括定义为

$$i\hbar [\hat{L}, \hat{F}] = \hat{L}\hat{F} - \hat{F}\hat{L} \quad (1-33)$$

先讨论 x 和 $\hat{p}_x$ 两个算符。当 $x\hat{p}_x$ 和 $\hat{p}_xx$ 乘积算符分别作用到 $\varphi(x)$ 上, 有

$$x\hat{p}_x\varphi(x) = -i\hbar x \frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}$$

$$\hat{p}_xx\varphi(x) = -i\hbar \varphi(x) - i\hbar x \frac{\partial\varphi(x)}{\partial x}$$

作用结果并不相同, 两式相减后得

$$x\hat{p}_x\varphi(x) - \hat{p}_xx\varphi(x) = i\hbar \varphi(x) \quad (1-34)$$

由于 $\varphi(x)$ 是任意的波函数, 于是有

$$x\hat{p}_x - \hat{p}_xx = i\hbar$$

由式(1-33), 有

$$i\hbar [x, \hat{p}_x] = x\hat{p}_x - \hat{p}_xx = i\hbar \quad (1-35)$$

所以 $[x, \hat{p}_x] = 1$ 。式(1-35)就是 x 和 $\hat{p}_x$ 两算符的对易关系。