一、本征值与本征方程

引入哈密顿算符后，定态薛定谔方程可以写为

$\hat{H}u=Eu$ 这类方程称为本征方程

因为 $\hat{H}$ 是能量算符，所以由此方程求出的 u 称为能量算符的本征函数，同每个本征函数对应的 **E** 值，称为能量算符的本征值。

若一个本征值对应的本征函数不是一个，而是 **n** 个，则称这一本征函数是 **n** 度简并的。

二、平均值的求法

力学量 **A** 在状态ψ中的平均值：

$$< A >= \int \psi * \hat{A} \psi d\tau$$

三、氢原子的量子力学解

氢原子（类氢离子）的薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 u+Vu=Eu,\quad V(r)=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

分离变量：$u(r,\theta,\varphi)=R(r)\bullet Y(\theta,\varphi)$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr})+\frac{2mr^2}{\hbar^2}(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_o r})=\lambda$$

$$-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]=\lambda$$

λ为常数

$$\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi)=\lambda\hbar^2 Y(\theta,\varphi)$$

进一步分离变量:

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\bullet\Phi(\varphi)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \dfrac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-\nu\Phi \\ \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{d}{d\theta}(\sin\theta\dfrac{d\Theta}{d\theta})+(\lambda-\dfrac{\nu}{\sin^2\theta})\Theta=0 \end{cases}$$

$$\Phi_m(\varphi)=Ae^{\pm im\varphi},\qquad \nu=m^2$$

$Y_{\ell m_l}(\theta,\varphi)$称为球谐函数, $\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta,\varphi)=l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$

$L=\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$, $l=0,1,2,3,\ldots$轨道角动量量子数

$$\hat{L}_z\Phi_{m_l}(\varphi)=m_l\hbar\Phi_{m_l}(\varphi)$$

$\Rightarrow L_z=m_l\hbar$, $m_l=l,l-1,l-2,\ldots0,\ldots-l$, 磁量子数

四、量子数

n ----主量子数，E_n 只与 n 有关

l ----轨道角动量量子数（角量子数），

$\ell = 0, 1, 2\cdots, n-1$，决定轨道角动量的大小 $L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$

m_ℓ ----轨道方向量子数（磁量子数）

$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm \ell$，代表轨道取向 $L_z = m_\ell \hbar$

能量、角动量及角动量在 z 轴上的分量都是量子化的

五、能级的简并度

氢原子和类氢离子的能量仅由量子数 **n** 确定，但相应的波函数

$$u_{n\ell m_l}(r,\theta,\varphi)=R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_l}(\theta,\varphi)$$

由三个量子数 **n**，ℓ，**m**$_l$ 决定。即对应一个能级 **n**，有

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1)=(1+3+5+\ldots+(2n-1))=n^2$$

个状态，这 n^2 个状态具有完全相同的能量，能级简并度是 n^2

六、电子态和原子态的表示

习惯上用小写字母 s, p, d, f, g, h, i, …表示 ℓ＝**0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, …** 的电子态或处于这些态上的电子，字母前表示主量子数，如 2p 表示 n=2，ℓ＝1 的电子。用大写字母 **S，P，D，F…**表示 ℓ＝0，**1 ，2 ，3…**的能级或原子态。