



中国科学技术
经·典·文·库

理论物理 (第六册)

量子力学 (甲部)

吴大猷 著



科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术经典文库·物理卷

理论物理(第六册)

量子力学(甲部)

吴大猷 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为著名物理学家吴大猷先生的著述《理论物理》(共七册)的第六册。《理论物理》是作者根据长期从事的教学实践编写的一部比较系统全面的大学物理学教材。本册内容共分13章;第1、2章主要介绍矩阵力学,第3、4两章介绍波动力学,第5章为量子力学的结构,第6、7两章讲述微扰理论,第8~13章讲述原子及分子的量子力学的基础知识。在大多数章节之后还附有附录和习题供读者研讨和学习。

本书根据中国台湾联经出版事业公司出版的原书翻印出版,作者对原书作了部分更正,李政道教授为本书的出版写了序言,我们对原书中一些印刷错误也作了订正。

本书可供高等院校物理系师生教学参考,也可供研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

理论物理(第六册):量子力学(甲部)/吴大猷著. —北京:科学出版社,2010
(中国科学技术经典文库·物理卷)

ISBN 978-7-03-028725-0

I. 理… II. 吴… III. ① 理论物理学 ② 量子力学 IV. O41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 162227 号

责任编辑:刘凤娟/责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1983年8月第一版 开本:B5(720×1000)

2010年9月第二次印刷 印张:22 3/4

字数:445 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序 言

吴大猷先生是国际著名的学者,在中国物理界,是和严济慈、周培源、赵忠尧诸教授同时的老前辈。他的这一部《理论物理》,包括了“古典”至“近代”物理的全貌。1977年初,在中国台湾陆续印出。这几年来对该省和东南亚的物理教学界起了很大的影响。现在中国科学院,特别是由于卢嘉锡院长和钱三强、严东生副院长的支持,决定翻印出版,使全国对物理有兴趣者,都可以阅读参考。

看到了这部巨著,联想起在1945年春天,我初次在昆明遇见吴老师,很幸运地得到他在课内和课外的指导,从“古典力学”学习起至“量子力学”,其经过就相当于念吴老师的这套丛书,由第一册开始,直至第七册。在昆明的这一段时期是我一生学物理过程中的大关键,因为有了扎实的根基,使我在1946年秋入芝加哥大学,可立刻参加研究院的工作。

1933年吴老师得密歇根大学的博士学位后,先留校继续研究一年。翌年秋回国在北大任教,当时他的学生中有马仕俊、郭永怀、马大猷、虞福春等,后均致力物理研究有成。抗战期间,吴老师随北大加入西南联大。这一段时期的生活是相当艰苦的,但是中国的学术界,还是培养和训练了很多优秀青年。下面的几段是录自吴老师的《早期中国物理发展之回忆》一书:

“组成西南联大的三个学校,各有不同的历史。……北京大学规模虽大,资望也高,但在抗战时期中,除了有很小数目的款,维持一个‘北京大学办事处’外,没有任何经费作任何研究工作的。在抗战开始时,我的看法是以为应该为全面抗战,节省一切的开支,研究工作也可以等战后再作。但抗战久了,我的看法便改变了,我渐觉得为了维持从事研究者的精神,不能让他们长期地感到无法工作的苦闷。为了培植及训练战后恢复研究工作所需的人才,应该在可能情形下,有些研究设备。西南联大没有此项经费,北大也无另款。……我知道只好尽自己个人的力量做一点点工作了。……请北大在岗头村租了一所泥墙泥地的房子做实验室,找一位助教,帮着我把三棱柱放在木制架上拼成一个最原始形的分光仪,试着做些‘拉曼效应’的工作”。

“我想在二十世纪,在任何实验室,不会找到一个拿三棱柱放在木架上做成的分光仪的了。我们用了许多脑筋,得了一些结果。……”

“1941年秋,有一位燕京大学毕业的黄昆,要来北大当研究生随我工作,他是一位优秀的青年。我接受了他,让他半时作研究生,半时作助教,可以得些收入。那年上学期我授‘古典力学’,下学期授‘量子力学’。班里优秀学生如杨振宁、黄昆、黄

授书、张守廉等可以说是一个从不易见的群英会。……”

“1945 年日本投降前，是生活最困难的时期。每月发薪，纸币满箱。因为物价飞跃，所以除了留些做买菜所需外，大家都立刻拿去买了不易坏的东西，如米、炭等。……我可能是教授中最先摆地摊的，……抗战初年，托人由香港、上海带来的较好的东西，陆续地都卖去了。等到 1946 年春复员离昆明时，我和冠世的东西两个手提箱便足够装了。”

就在 1946 年春，离昆明前吴老师还特为了我们一些学生，在课外另加工讲授“近代物理”和“量子力学”。当时听讲的除我以外，有朱光亚、唐敖庆、王瑞骥和孙本旺。

在昆明时，吴老师为了北京大学的四十周年纪念，写了《多原分子的结构及其振动光谱》一书，于 1940 年出版。这本名著四十多年来至今还是全世界各研究院在这领域中的标准手册。今年正好是中国物理学会成立的五十周年，科学出版社翻印出版吴大猷教授的《理论物理》全书，实在是整个物理界的一大喜事。

李政道

1982 年 8 月

写于瑞士日内瓦

总 序

若干年来, 由于与各方面的接触, 笔者对中国台湾的物理学教学和学习, 获有一个印象: (一) 大学普通物理学课程之外, 基层的课程, 大多强纳入第二第三两学年, 且教科书多偏高, 量与质都超过学生的消化能力. (二) 学生之天资较高者, 多眩于高深与时尚, 不知或不屑于深厚基础的奠立. (三) 专门性的选修课目, 琳琅满目, 而基层知识训练, 则甚薄弱.

一九七四年夏, 笔者拟想以中文编写一套笔者认为从事物理学的必须有的基础的书. 翌年夏, 得褚德三、郭义雄、韩建珊 (中国台湾交通大学教授) 三位之助, 将前此教学的讲稿译为中文, 有 (1) 古典力学, 包括 Lagrangian 和 Hamiltonian 力学, (2) 量子论及原子结构, (3) 电磁学, (4) 狭义与广义相对论等四册. 一九七六年春, 笔者更成 (5) 热力学, 气体运动论与统计力学一册. 此外将有 (6) 量子力学一册, 稿在整理中.

这些册的深浅不一. 笔者对大学及研究所的物理课程, 拟有下述的构想:

第一学年: 普通物理 (力学, 电磁学为主); 微积分.

第二学年: 普通物理 (物性, 光学, 热学, 近代物理); 高等微积分; 中等力学 (一学期).

第三学年: 电磁学 (一学年) 及实验; 量子论 (一学年).

第四学年: 热力学 (一学期); 狭义相对论 (一学期); 量子力学 (引论)(一学年).

研究院第一年: 古典力学 (一学期); 分子运动论与统计力学 (一学年); 量子力学 (一学年); 核子物理 (一学期).

研究院第二年: 电动力学 (一学年); 专门性的课目, 如固体物理; 核子物理, 基本粒子; 统计力学; 广义相对论等, 可供选修.

上列各课目, 都有许多的书, 各有长短. 亦有大物理学家, 集其讲学精华, 编著整套的书, 如 Planck, Sommerfeld, Landau 者. Landau-Lifshitz 大著既深且博, 非具有很好基础不易受益的. Sommerfeld 书虽似较易, 然仍是极严谨有深度的书, 不宜轻视的. 笔者本书之作, 是想在若干物理部门, 提出一个纲要, 在题材及着重点方面可作为 Sommerfeld 书的补充, 为 Landau 书的初阶.

笔者深信, 如一个教师的讲授或一本书的讲解, 留给听者或读者许多需要思索、补充、扩展、涉猎、旁通的地方, 则听者读者可获得较多的益处. 故本书风格, 偏于简练, 课题范围亦不广. 偶以习题的方式, 引使读者搜索, 扩大正文的范围.

笔者以为用中文音译西人姓名, 是极不需要且毫无好处之举. 故除了牛顿, 爱

因斯坦之外, 所有人名, 概用西文.*

本书得褚德三、郭义雄、韩建珊三位中国台湾交通大学教授之助, 单越 (中国台湾清华大学) 教授的校阅, 笔者特此致谢.

吴大猷

1977 年元旦

* 商务印书馆出版之中山自然科学大辞典中, 将 Barkla, Blackett, Lamb, Bloch, Brattain, Townes 译为巴克纳, 布拉克, 拉目, 布劳克, 布劳顿, 汤里士, 错误及不准确可见.

本 册 前 言

本书《理论物理》的第一、三、五册,述《古典动力学》、《电磁学》和《热力学,气体运动学及统计力学》,这些是古典物理的基础,大部分都是完成于 19 世纪中末叶的.到了 20 世纪初年,物理学有两个基本性的创新发展.一是相对论(见本书第四册),一是量子论(见本书第二册).但量子论仍未能完全由古典物理的观念脱颖而出成一完整的理论系统.到了 20 年代的中期,量子力学有如新星的爆发,法国的 de Broglie,德国的 Heisenberg, Born, 瑞士的 Schrödinger, 英国的 Dirac, 于二三年间,由新颖的创想,数学形式的建立,以至物理意义,哲学解释,整个新理论的系统,皆完成无遗.五十余年来,量子力学的应用,由初期提供其发展的原动力的原子问题,扩及分子、固态、量子化学、核子的领域,可谓皆得满意的结果*.

学或教量子力学,通常似有两个不同的态度及方法,一是由目前已建立的系统的数学形式的方法入手,这个途径,可以 Dirac 的 *The Principles of Quantum Mechanics* 为代表.一是沿着量子力学发展的过程,而进入目前的阶段.作者由自己学或教的经验,以为前者有演绎方法的清晰的好处,但大多数的初习者,会感觉到抽象的数学形式和物理观念间的关系的神秘性,不知这样一个抽象的理论系统是如何建立的.另一方法的极端,是学习了量子力学的应用和计算,对量子力学的基本观念和假定的性质,不甚注意.

本册系本书的第六册,系《量子力学》(甲部),将采一个“兼并”或“折中”的写法,兼顾量子力学发展的过程,新颖理论的线索及量子力学的公理式系统结构.第 1 章述 Heisenberg 新理论的出发点和矩阵代数.第 2 章乃述矩阵力学.此二章实在包括了量子力学精华的一个特别表象.第 3 章述 de Broglie 和 Schrödinger 的新理论的出发点第 4 章详述 Schrödinger 波动力学.此章着重 Einstein-de Broglie 关系的基本重要性.由之可导出对易关系及测不准原理.

第 5 章是根据前四章的背景,建立一个公理式的量子力学系统.先总结其“物理的基础”,次乃引入其基本假定.此章中引入较矩阵及微分更一般性的数学形式,

* 由量子力学推展到量子化的场论,由 20 世纪 30 年代初开始,至 40 年代中末期,而大有进展.日本之朝永振一郎,美国之 J.Schwinger, R.Feynman 展开 (Lorentz) 协变的场理论,加上前此的 Kramers 的质量重归一法,解答了若干电磁场与电子交互作用问题.惟至目前止,特殊相对论与量子力学的一元化,似尚未有完全的理论.

使二者皆为此理论的二特例. 读者宜重读第 1 章第 3~第 6 节.

第 5 章引入 Dirac 的 ket 符号. 第 3, 4 节宜参读 Dirac 书 (其第 1~5 章). 第 5 节略述爱因斯坦对量子力学的观点. 第 6 节述密度矩阵. 第 7 节述量子力学的表象和度量.

第 6、7 章借微扰理论, 讨论若干问题, 第 8、9、10 章讨论原子的结构; 第 11 章介绍分子的电子结构; 第 12 章介绍二原分子的振动、转动及原子核自旋的对称性; 第 13 章介绍多原子的振动、转动. 这 6 章可视为原子及分子的量子力学的基础知识. 本册用约百分之四十的篇幅于原子与分子者, 一则此二部门本身的重要及其结果与方法与其他部门物理——如化学、固态物理、原子核结构等——的密切关系, 一则除专著外, 一般量子力学的书于此皆不作深入的叙述, 一则此二部门, 乃作者早年致力所在, 写来较感胜任也.

一本教科书, 甚或参考书, 和研究论文不同处, 是其重点在叙述的条理、课题的选择, 而不必要求其有创新的贡献. 然如其只作人云亦云而毫无鉴别性的叙述, 则大不可. 兹以氢原子径 r 函数的指数方程式的两根 $+l$ 与 $-(l+1)$ 一点为例. 五十年来, 几乎所有量子力学的书, 辗转抄袭, 皆作同一错误. (见第 4 章第 5 节 (4-104) 式的下文). 这样的情形虽是罕见, 但仍是不应有的. 作者于本书中尽可能地避免错误; 为有助于读者得深刻的印象或了解, 不惜先后重复的申述某些点. 于目录之后, 列举一些参考文献外, 正文中亦偶列举参考论文, 为有兴趣的读者作进一步研讨的参考.

关于参考书籍, 每章只列与本章有密切关系的一两本, 盖除非每书皆作较详介绍, 罗列许多书, 徒使读者有不知所从之感而已. 如读者的兴趣, 不止于量子力学的“技术”而愿知其发展的历程, 则 M. Jammer 氏的 *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* 一书, 是极佳之作. Dirac 氏的 *The Principles of Quantum Mechanics*, 以严谨的写法, 建立量子力学的数学结构, 或可视为圣典, 但初读或不易, 本书第 5 章或能有助.

本书第七册《量子力学》(乙部), 将述量子力学 Dirac 的相对论电子方程式及其应用, 量子力学的多体系统、古典场论、场的量子化、旋量和一些群论等.

作者开始习量子力学, 系在 1928 年南开大学四年级时, 自行试读 Heisenberg, Born 等的矩阵力学文章, 不甚了解. 后 1931~1932 年, 听 Goudsmit, Uhlenbeck, Heisenberg 的授课及讲演, 渐得门径. 真正的了解, 系由 1934 年在国立北京大学授量子力学时始.

本册的初稿, 系在 1956 年秋冬作者在中国台湾大学和清华大学 (复校第一年)

所印发的讲义 (英文的). 该讲义乃基于作者自国立北京大学始, 抗战期中在昆明西南联合大学, 后在美国纽约大学, 哥伦比亚大学讲授的笔记而成的. 该讲义所印无多, 而竟有流传美国友人及大学者. 兹作若干补充及课题次序的修订. 希望其不仅为一本 “中文的量子力学”, 而是一本 “量子力学”.

吴大猷

1978 年 8 月于台北

目 录

序言

总序

本册前言

第 1 章 矩阵力学之基本概念	1
1.1 量子力学发展的背景	1
1.2 Heisenberg 理论的出发点	2
1.3 矩阵代数	6
1.4 矩阵微积分	14
1.5 矩阵力学	18
1.6 变换理论 —— 变换矩阵与概率	20
习题	22
第 2 章 矩阵力学	24
2.1 角动量矩阵	24
2.2 简谐振荡	28
2.3 微扰理论: 非简并系统 (perturbation theory: non-degenerate systems)	30
习题	34
第 3 章 波动力学: L. de Broglie 及 E. Schrödinger 之基本概念	37
3.1 L. de Broglie 的理论 (1923)	37
3.2 Schrödinger 的理论 (1926)	39
3.3 Schrödinger 波动力学的特性	43
3.3.1 线性及重叠原则	43
3.3.2 ψ 的意义	44
3.3.3 ψ 所须满足的条件	45
3.3.4 稳定态 (stationary state) 与本征值	46
习题	47
第 4 章 波动力学	48
4.1 导言	48
4.2 Einstein-de Broglie 关系	49
4.2.1 对易关系 (commutation relation)	49

4.2.2 测不准原理 (principle of indeterminacy, 但常称为 uncertainty principle)	51
4.2.3 互补原理 (complementarity principle)	54
4.3 本征值问题 —— Sturm-Liouville 方程式	56
4.4 圆心场 (central field) 宇称性 (parity)	61
4.5 氢原子	66
4.5.1 稳定态 ($E < 0$)	66
4.5.2 连续能谱 ($E > 0$)	69
4.6 角动量	70
4.7 连续本征值谱函数	74
4.8 Schrödinger 方程式的积分方程式形式	76
附录甲 Hermite 多项式	77
附录乙 Sturm-Liouville 方程式解之全集性	79
附录丙 Legendre 及联附 Legendre 系数	82
附录丁 联附 (associated) Laguerre 式	85
附录戊 简谐振荡方程式	92
习题	96
第 5 章 量子力学的结构	100
5.1 量子力学的基础 —— 引言及提要	100
5.1.1 Einstein-de Broglie 关系 —— 互补原理	100
5.1.2 测不准原理	101
5.1.3 概率的观念	102
5.2 量子力学的结构 —— 基本假定	103
5.2.1 互补原理的基本假定	103
5.2.2 概率性的基本假定	116
5.3 么正变换	122
5.3.1 么正变换 U	122
5.3.2 空间平移 (translation, 或 displacement)	124
5.3.3 转移 (rotation)	126
5.3.4 时移 (time translation) 算符 $U(t)$	127
5.4 Schrödinger 方程式与 Heisenberg 方程式	128
5.5 爱因斯坦氏与 Copenhagen 派哲学观点的分歧	130
5.6 密度矩阵 —— 纯态及杂态	132
5.6.1 纯态与杂态	132
5.6.2 密度算符与密度矩阵	133

5.6.3 对角和	135
5.6.4 归一化	135
5.6.5 ρ^2 及纯态的条件	136
5.6.6 密度矩阵及杂态的物理解释	137
5.6.7 ρ 的变换特性	139
5.6.8 量子 Liouville 方程式	139
5.6.9 密度矩阵与巨观过程的不可逆性	141
5.7 表象论 —— 度量论	141
习题	144
第 6 章 微扰理论 —— 稳定系统	146
6.1 微扰理论 —— 非简并系统	146
6.1.1 非简谐振荡	148
6.1.2 Stark 效应	150
6.1.3 Raman 效应	151
6.2 微扰理论 —— 简并系统	155
6.3 散射问题 —— $ \Psi ^2$ 的概率解释	158
6.3.1 圆心对称场的散射	159
6.3.2 Coulomb 场的散射	162
6.4 散射之分波分析 (partial wave analysis)	162
附录甲 Stark 效应 —— 抛物线坐标法	166
附录乙 Coulomb 场的散射 —— 抛物线坐标法	168
习题	170
第 7 章 微扰理论 —— 态间的跃迁	173
7.1 Dirac 的微扰理论	173
7.2 爱因斯坦的跃迁概率	176
7.2.1 爱因斯坦 1917 年的跃迁理论	176
7.2.2 爱因斯坦系数 $A_{\downarrow}^m, B_{\uparrow}^m$	177
7.3 色散理论	180
7.4 位场散射	183
7.5 重新组合的撞碰 (rearrangement collisions)	185
7.6 Green 氏函数法	188
7.7 Schrödinger 方程式的微扰解法 —— Dirac 的么正算符法	196
第 8 章 氢原子的量子力学	200
8.1 辐射强度 —— 选择定则	200

8.2	相对论 (Sommerfeld 氏) 的修正	202
8.3	电子自旋 (spin), (j, m) - 及 (m_l, m_s) - 表象	205
8.3.1	电子自旋 —— 算符及本征值	205
8.3.2	自旋-轨道交互作用 (spin-orbit interaction)	207
8.3.3	(j, m) - 表象与 (m_l, m_s) - 表象间的变换	213
8.4	j 及 m 的选择定则	214
8.5	微细结构 (fine structure)	217
8.6	Zeeman 效应	220
8.6.1	Paschen-Back 效应	220
8.6.2	强磁场	221
8.6.3	弱磁场	221
8.6.4	任意磁场	222
8.7	不相交定理 (non-crossing of energy levels)	223
8.8	电子-氢原子的散射 —— Born 近似法	225
	习题	227
第 9 章	二电子的原子	229
9.1	多电子系统的对称性	229
9.1.1	设一个系统中有 N 个相同的粒子 (如原子或分子中的电子)	229
9.1.2	空间与自旋的个别对称性	230
9.2	二电子的原子 —— 对称性	231
9.3	微扰法; Ritz 变分法; Hartree-Fock 法; Hylleraas 法	236
9.3.1	微扰法	236
9.3.2	Ritz 变分法	240
9.3.3	Hartree-Fock 法	241
9.3.4	Hylleraas 法	243
9.4	电子组态 (configuration); (L, S) 耦合 (coupling)	245
9.4.1	$nsn'p^1P^3, P$	247
9.4.2	$np^2\ ^3P, ^1D, ^1S$	248
9.5	电子自旋 —— (L, S) - 及 (j, j) - 耦合	251
9.5.1	(L, S) - 耦合: $\frac{e^2}{r_{12}} \gg \sum_i H_{s0}(i)$	252
9.5.2	(j, j) - 耦合: $\frac{e^2}{r_{12}} \ll \sum_i H_{s0}(i)$	257
9.5.3	任意的耦合: $\frac{e^2}{r_{12}} \sum_i H_{s0}(i)$	262
9.6	组态交互作用 (configuration interaction)	264

9.6.1 双激起态 —— 自电离 (doubly excited state, auto-ionization)	265
9.6.2 Auger 效应	269
9.6.3 1L 与 3L 态能的异常位置	270
9.7 二电子原子 Hamiltonian 的本征谱	271
附录甲	272
附录乙	274
习题	278
第 10 章 多电子的原子	279
10.1 Slater 法	279
10.1.1 (L, S) - 态之能	279
10.1.2 满壳层的性质	283
10.1.3 一个任意电子 (n, l, m_l, m_s) 与满壳层的电子之 Coulomb 作用	283
10.1.4 两个满壳层的电子的交互作用	285
10.1.5 一个 (n, l) 满壳层中每对电子的交互作用	286
10.2 Hartree-Fock 法	286
10.3 选择定则	288
10.4 (L, S) - 及 (j, j) - 耦合	291
10.5 组态交互作用	291
10.5.1 光谱系的微扰 —— 量子差 (quantum defect) 的反常	291
10.5.2 碱金属原子双线 (doublets) 的倒置	293
第 11 章 分子的结构——电子态	295
11.1 Born-Oppenheimer 近似理论	295
11.2 分子的电子态 —— 分子轨道 (molecular orbital) 法	298
11.3 Heitler-London 理论 —— 原子轨道法	302
11.4 原子的化学键的方向性	306
11.5 共振态 (resonance states)	310
第 12 章 二原分子	312
12.1 二原分子的振动及转动	312
12.2 二原分子的光谱	316
12.2.1 振动-转动跃迁 —— 红外光谱	317
12.2.2 振动-转动跃迁 —— Raman 光谱	318
12.2.3 电子, 振动及转动同时跃迁及光谱	318
12.3 原子核自旋与分子态的对称性	320
12.4 ortho- 与 para- 氢分子的比热	323
第 1 节附录	324

习题	325
第 13 章 多原分子	326
13.1 多原分子的振动	326
13.1.1 电偶跃迁 —— 红外光谱	327
13.1.2 Raman 光谱	331
13.2 多原分子的转动	333
13.2.1 直线形分子	333
13.2.2 对称陀螺 (symmetrical top)	336
13.2.3 非对称陀螺 —— 一般的分子 ($I_A < I_B < I_C$)	339
13.3 分子的振动-转动光谱	342
13.3.1 直线形分子	343
13.3.2 对称陀螺分子	344
参考文献	349
索引	351

第1章 矩阵力学之基本概念

1.1 量子力学发展的背景

1913年 Niels Bohr 氏之氢原子理论, 不仅准确地计算出氢原子光谱之 Balmer 系线之频率, 且准确的预测到 Lyman、Paschen、Brackett、Pfund 及氦离子 He^+ 各系线. 此理论更经 Sommerfeld 氏 (1916 年) 之推进, 包含狭义相对论的修正, 其预测之精微结构, 旋为 Paschen 氏之实验证实. 又 Moseley 氏 (1913 年) 对各化学元素之 X 射线的发现, 更予 Bohr 理论以极强支持.

Bohr 理论中引入的新概念, 一系所谓稳定态 (stationary state), 一系稳定态变迁时所放射辐射频率的关系. 稳定态概念, 殊由 Franck-Hertz 二氏的实验而获得 (在光谱分析之外的) 直接证实. 后来 Bohr 理论遇到许多困难而卒为量子力学所取代了, 但稳定态的概念, 仍是一个基本的概念. 所谓稳定态, 在最早的 Bohr 理论中 (圆形电子轨道), 是以一个量子数 n 定的; 在 Sommerfeld 理论 (在三维空间的椭圆轨道), 则系以三个量子数 n, k, m 定的. 量子数的数目, 等于一个系统的自由度. 以有一个电子的原子言, 除了在三维空间的三个自由度外, 由经验结果 (光谱线的分析——尤其在 Zeeman 效应中——和 Stern-Gerlach 实验), 后来知道还需加一个自旋的自由度和它的量子数. 本段所述, 皆见《量子论与原子结构》甲部量子论之第 4、5、6 章及乙部量子构造之第 1、2 章.

上段谓 Bohr 理论引入的第二个新概念, 系稳定态的变迁和辐射的频率关系

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n \quad (1-1)$$

这个关系只表出频率和态能的改变的关系, 而未涉及这辐射的强度, 且更不涉及原子在态 m 时如何的决定要跃迁到态 n 的问题.

为这类的问题, Bohr(1916~1918 年) 提出“对应原理”, 该原理的重要点为:

(1) 设 (1) 式中之量子数 m, n 之差, 远小于 m 或 n ,

$$\Delta n \equiv m - n \ll m, n$$

则 ν_{mn} 频率与该系统按古典力学所得之频率 ν 古典略同.

(2) 频率为 ν_{mn} 之辐射之强度, 与古典物理中 Fourier 项频率为 ν 古典 $\simeq \nu_{mn}$ 的振幅平方成正比.