

量子力学导论

L. 泡令 E. B. 威耳孙

科学出版社

53,36

605

量子力学导论

(及其在化学上的应用)

L. 泡 令 著
E. B. 威耳孙

陈 洪 生 译

徐 行 校

科学出版社

1964

4073

L. PAULING, E. B. WILSON
INTRODUCTION TO QUANTUM MECHANICS

With Applications to Chemistry
McGraw-Hill, 1935

內 容 簡 介

本书以比較易懂的方式，介紹量子力学的基本內容及其对某些問題的應用，并特別着重于化学方面的應用。

本书的特点是照顧到只具有一般数学基础知識的讀者，使他們能够在初等数学的基础上学习量子力学。

本书可供物理系教师和高年級学生、化学系物理化学专业的教师和学生参考，也可供理論物理和物理化学工作者参考。

量 子 力 学 导 論

L. 泡 令 著
E. B. 威 耳 孙

陈 洪 生 譯
徐 行 校

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝陽門大街 117 号

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

*

1964 年 9 月 第 一 版	开本：850×1168 1/32
1964 年 9 月 第一次印刷	印张：13 1/2
精裝：0001—4,150	插頁：3
平裝：0001—4,000	字數：354,000

統一書号：13031·1942

本社書号：2995·13—2

定价：[科六] 精裝本 2.50 元
平裝本 2.00 元

作 者 序

在写本书时我們企图为化学家、实验物理学家以及理論物理初学者写一本实用的量子力学教科书。本书不打算对量子力学提供批判性的討論,甚至也不打算陈述这門課程的全面概况。我們希望本书对量子力学理論中有限的一部分給予透澈而易懂的介绍;这一部分也就是通常称之为“波动力学”的部分,包括薛定諤波动方程的討論以及能用它来处理的一些問題。我們已經作了努力,为讀者提供实际掌握这門課程的工具,以使他能将量子力学用在他所可能遇到的大多数化学問題和物理問題上。

本书是特別针对那些要学习这門課程但对高等数学沒有广博知識的讀者而写的,如象对这門課程的兴趣只是由于它的化学应用的化学家們。我們对这部分讀者已經假定他們除了具备包括微积分在內的初等数学知識以外,对于复量、常微分方程以及偏微分方程的技巧所具的知識不多。人們可能希望,一本为对数学不够熟練的讀者所写的书,其中的方程应比專門为数学家所写的要詳尽一些,因为一个数学家很容易跟上概略的推导,然而如果要引导对数学較不熟練的讀者順利地通过量子力学中通常并无曲折但有时頗为复杂的推导过程,就必须对他伸出坚定的手,經常指引他。量子力学按其特性來說,本質上是数学的,而且如果对于牽涉到的各种数学方法以及应用这些方法所得的結果沒有透澈的知識,則要理解这門課程是做不到的。对偏微分方程和正交函数的理論沒有受过全面訓練的大学生,在学习量子力学时必须学习一下这些部門的某些內容。为了使得他們能够这样做,并使得他們能够跟得上书中所給出的討論,而不致因为沒有能力进行某些次要运算步骤而脱离論述的进程,我們將尽力避免使各种討論成为簡短然而或許是更为完美的傾向。

在写出关于經典力学和旧量子論的介紹性的两章之后，我們就在公設性的基础上引入了薛定諤波动方程及其物理解释，然后很詳細地对某些重要体系(諧振子，氫原子)的波动方程給出了它們的解式，并且对于这些波函数及其性質作了討論，在这过程中，除了最簡單的以外，毫不省略任何数学步驟。在微扰理論、变分法、簡單分子的結構，以及一般說來在本书各个重要章节的討論中，我們都同样作了詳細的闡述。

为了使本书篇幅不致过于庞大起見，我們把諸如变换理論和普遍的量子力学理論(除了在最后一章簡短提到外)、狄喇克的电子理論，电磁場的量子化等等高深題目都刪去了。我們还把那些通常認為是量子力学基础部分、但对化学家重要性較小的內容，如塞曼效应和一般的磁相互作用、光的色散和与其有关的現象以及大多数非周期性过程的理論等等也都刪去了。

在写本书时，作者参照了 A. 索末菲教授、E. U. 康登教授以及 H. P. 罗伯逊教授所著的量子力学导論，特在此表示感謝。同时对 R. C. 托尔曼教授的經常指教以及 P. M. 莫尔斯教授、L. E. 瑟騰博士、G. W. 惠兰博士、L. O. 布罗克威博士、J. 休曼博士、S. 溫包姆博士、威耳孙夫人和泡令夫人的帮助，也深致謝意。

L. 泡. 令

E. B. 威耳孙

目 录

作者序	xi
第一章 經典力学概述	1
1. 拉格朗日形式的牛顿运动方程	2
1a. 三維各向同性諧振子	3
1b. 广义坐标	5
1c. 拉格朗日形式的运动方程的不变性	6
1d. 例:用球极坐标表出的各向同性諧振子	8
1e. 角动量守恒定律	10
2. 哈密頓形式的运动方程	13
2a. 广义动量	13
2b. 哈密頓函数和哈密頓方程	14
2c. 哈密頓函数和能量	15
2d. 一个普遍的例子	16
3. 輻射的发射和吸收	19
4. 第一章总结	21
第二章 旧量子論	23
5. 旧量子論的起源	23
5a. 玻尔假設	24
5b. 威耳孙-索末菲量子化規則	26
5c. 选择定則, 对应原理	26
6. 簡單体系的量子化	27
6a. 諧振子, 簡井态	27
6b. 刚性轉子	29
6c. 双原子分子的振动和轉动	29
6d. 在方势箱中运动的质点	31
6e. 由晶体点陣所产生的衍射	31
7. 氫原子	33
7a. 运动方程的解	33

17-70/00

7b. 量子化規則的应用, 能級	36
7c. 軌道的描述	39
7d. 空間量子化	42
8. 旧量子論的衰落	44
第三章 薛定諤波动方程——并以諧振子为例	46
9. 薛定諤波动方程	46
9a. 含時間的波动方程	49
9b. 振幅方程	52
9c. 波函数. 本征能量值的分立譜和連續譜	53
9d. 复共軛波函数 $\Psi^*(x, t)$	58
10. 波函数的物理解释	58
10a. $\Psi^*(x, t)\Psi(x, t)$ 是一个几率分布函数	58
10b. 定态	59
10c. 波函数的进一步物理解释. 力学量的平均值	60
11. 波动力学中的諧振子	62
11a. 波动方程的解	62
11b. 諧振子的波函数及其物理解释	68
11c. 諧振子波函数的数学性质	71
第四章 三維空間中質点組的波动方程	77
12. 質点組的波动方程	77
12a. 含時間的波动方程	77
12b. 振幅方程	79
12c. 复共軛波函数 $\Psi^*(x_1, \dots, x_N, t)$	81
12d. 波函数的物理解释	81
13. 自由質点	82
14. 在方势箱中运动的質点	87
15. 用笛卡儿坐标表示的三維諧振子	92
16. 曲綫坐标	95
17. 用圓柱坐标表示的三維諧振子	96
第五章 氫原子	103
18. 用多項式方法求波动方程的解和能級的决定	103
18a. 波动方程的分解, 移动	103
18b. φ 方程的解	107
18c. θ 方程的解	108

18d. r 方程的解	111
18e. 能級	114
19. 勒让德函数和面谱函数	115
19a. 勒让德函数或者勒让德多项式	115
19b. 联属勒让德函数	117
20. 拉盖尔多项式和联属拉盖尔函数	119
20a. 拉盖尔多项式	119
20b. 联属拉盖尔多项式和联属拉盖尔函数	120
21. 氢原子的波函数	121
21a. 类氢原子的波函数	121
21b. 氢原子的基态	128
21c. 类氢原子径向波函数的讨论	131
21d. 关于波函数对角度 θ 和 φ 的依赖关系的讨论	134
第六章 微扰理论	139
22. 按正交函数的级数展开式	139
23. 非简并性能级的一级微扰理论	143
23a. 一个简单例子: 受微扰的谐振子	147
23b. 例: 基态氦原子	149
24. 简并性能级的一级微扰理论	152
24a. 例: 微扰在氢原子中的应用	158
25. 二级微扰理论	161
25a. 例: 平面转子的斯塔克效应	162
第七章 变分法及其他近似方法	165
26. 变分法	165
26a. 变分积分及其性质	165
26b. 例: 氢原子的基态	168
26c. 变分法对其他状态的应用	170
26d. 线性变分函数	171
26e. 更一般的变分方法	173
27. 其他近似方法	175
27a. 广义微扰理论	175
27b. W-K-B 近似法	182
27c. 数值积分	184
27d. 应用差分方程的近似方法	185

27e. 近似的二級微扰处理	187
第八章 电子自旋与泡利不相容原理, 附对氮原子的討論	191
28. 电子自旋	191
29. 氮原子. 泡利不相容原理	194
29a. $1s2s$ 和 $1s2p$ 組态	194
29b. 电子自旋的考虑. 泡利不相容原理	198
29c. 基态氮原子的准确处理	205
29d. 氮原子的激发态	209
29e. 基态氮原子的极化率	210
第九章 多电子原子	213
30. 复杂原子的史萊特处理法	213
30a. 交換簡并性	213
30b. 空間簡并性	215
30c. 久期方程的因子分解和解答	218
30d. 积分的計算	222
30e. 积分的經驗計算. 应用	227
31. 简单原子的变分法处理	229
31a. 鋰原子和三电子离子	229
31b. 其他原子的变分法处理	232
32. 自洽場方法	232
32a. 自洽場方法的原理	233
32b. 自洽場方法和变分原理的关系	234
32c. 自洽場方法的結果	236
33. 多电子原子的其他处理方法	238
33a. 半經驗屏蔽常数組	238
33b. 托馬斯-費米的原子統計处理法	239
第十章 分子的轉动和振动	241
34. 电子运动和原子核运动的分解	241
35. 双原子分子的轉动和振动	245
35a. 分离变量和角方程的解	245
35b. 电子能量函数的性質	247
35c. 双原子分子的一个簡單势函数	248
35d. 一个更为准确的处理. 莫尔斯函数	252
36. 多原子分子的轉动	255

36a. 对称陀螺型分子的轉动	256
36b. 非对称陀螺型分子的轉动	261
37. 多原子分子的振动	262
37a. 經典力学中的簡正坐标	263
37b. 量子力学中的簡正坐标	268
38. 分子在晶体中的轉动	269
 第十一章 含時間的微扰理論, 輻射的发射和吸收, 以及 共振現象	
39. 用变更常量法处理与時間有关的微扰	273
39a. 簡單例子	275
40. 輻射的发射和吸收	277
40a. 爱因斯坦跃迁几率	278
40b. 爱因斯坦跃迁几率的微扰理論計算法	280
40c. 諧振子的选择定則和譜綫強度	283
40d. 面諧波函数的选择定則和譜綫強度	284
40e. 双原子分子的选择定則和譜綫強度. 夫兰克-康登原理	286
40f. 氫原子的选择定則和譜綫強度	289
40g. 电子偶态和电子奇态以及它們的选择定則	290
41. 共振現象	291
41a. 經典力学中的共振	292
41b. 量子力学中的共振	294
41c. 共振現象的进一步討論	297
 第十二章 簡單分子的結構	
42. 氫分子离子	301
42a. 非常簡單的討論	302
42b. 其他的簡單变分法处理	306
42c. 波动方程的分解及其解	308
42d. 氫分子离子的激发态	315
43. 氫分子	315
43a. 海特勒和伦敦的处理方法	315
43b. 其他的簡單变分法处理	319
43c. 詹姆斯和庫利吉的处理方法	324
43d. 与实验比較	326
43e. 氫分子的激发态	327

43f. 分子的振動和轉動, 正氫和仲氫	328
44. 氦分子离子 He_2^+ 和两个基态氦原子的相互作用	331
44a. 氦分子离子 He_2^+	332
44b. 两个基态氦原子的相互作用	334
45. 单电子鍵、双电子鍵以及三电子鍵	335
第十三章 复杂分子的結構	338
46. 复杂分子的史萊特处理法	338
46a. 三个氫原子体系的近似波函数	339
46b. 久期方程的因子分解	340
46c. 积分的化簡	342
46d. 三个氫原子体系的极限情形	343
46e. 价鍵波函数方法的推广	345
46f. 两个或者更多个价鍵結構之間的共振	348
46g. 化学价式的意义	351
46h. 分子軌道波函数法	352
第十四章 量子力学的各种应用	354
47. 范德瓦耳斯力	354
47a. 氫原子的范德瓦耳斯力	355
47b. 氫的范德瓦耳斯力	357
47c. 从分子极化率来估計范德瓦耳斯力	358
48. 分子波函数的对称性	359
48a. 偶电子波函数和奇电子波函数, 选择定則	361
48b. 电子波函数的核对称特性	361
48c. 关于对称双原子分子討論結果的总结	364
49. 量子統計力学. 处于热动平衡状态的体系	366
49a. 量子統計力学的基本定理	366
49b. 一个簡單的应用	367
49c. 玻耳茲曼分布律	369
49d. 費米-狄喇克和玻色-爱因斯坦統計法	372
49e. 分子的轉动能和振动能	375
49f. 双原子偶极分子气体的介电常数	378
50. 化学反应的激活能	382
第十五章 量子力学的一般理論	385
51. 矩陣力学	385

51a. 矩陣及其与波函数的关系, 矩陣代数的規則	386
51b. 对角矩陣及其物理解释	389
52. 角动量的性质	393
53. 測不准原理	397
54. 变换理論	400
附录 I. 物理常数表	405
附录 II. 一个質点在有心力場中的运动軌道处在—平面 內的証明	407
附录 III. 对应于不同能級的波函数的正交性的証明	408
附录 IV. 正交曲綫坐标系	410
附录 V. 两个电荷密度为指数函数且球状对称分布的靜 电相互作用能的計算	414
附录 VI. 联属勒让德函数的归一化	416
附录 VII. 联属拉盖尔函数的归一化	419
附录 VIII. 希腊文字母表	421

第一章 經典力學概述

在探索物質運動所遵循的普遍規律的漫長研究史上，量子力學構成了一個最新的階段。在很長的一段時間內，研究者们都把他們的注意力集中研究宏觀物體的動力學，而力學這門科學停留在那個階段它被很恰當地看成是物理學的一個分支。自從原子論發展以後，重點已經改變。人們已經認識到，舊定律如果不經過重大的修改而直接應用在原子和電子上，就不再是正確的。而且，由舊定律經過必要的修改以後所取得的成就也帶來了一個後果，即物理學不再堅持舊定律，因為這時已經體會到原子的結合本質以及原子和分子的所有化學性質，事實上都可以用組成它們的電子和原子核所遵循的運動規律來解釋。

雖然我們首先感興趣的是近代的量子力學理論，因為它在化學上有許多應用，但是我們還得先簡單地討論一下量子力學所賴以發展的經典力學的背景。我們這樣做，不僅在某種程度上遵從了歷史的發展過程，而且我們還要以大家較為熟悉的形式引進許多在以後的理論中要保留下來的概念。在最初幾章中，我們也將用舊的理論來處理某些問題，作為以後用量子力學方法來處理的準備。為了這種原因，我們建議讀者仔細地思考最初幾章的習題，並將所得的結果保存起來以備以後參考。

在第一章中，我們只給出經典力學中對處理原子和分子問題有用的那些部分外，不準備再給出任何其他部分。在這樣的限制下，我們覺得有正當理由刪去對剛體動力學、非保守體系、非完整體系以及涉及碰撞的體系等等的討論。此外，也不採用哈密頓原理和哈密頓-雅可俾偏微分方程。對所要討論的課題作了這種限制後，就有可能在短短的一章對牛頓的質點系作一個透徹的論述。

1. 拉格朗日形式的牛頓运动方程

广泛应用的动力学定律的最早表述形式是牛頓的表述形式。如果我們用符号 x_i, y_i, z_i 表示质量为 m_i 的第 i 个質点的三个笛卡儿坐标, 那末 n 个質点的牛頓方程就为

$$\left. \begin{aligned} m_i \ddot{x}_i &= X_i, \\ m_i \ddot{y}_i &= Y_i, \\ m_i \ddot{z}_i &= Z_i, \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, n, \quad (1-1)$$

其中 X_i, Y_i, Z_i 是作用在第 i 个質点上的三个分力。对于每个質点都有一組这样的方程。符号上的点号代表对時間取导数, 即

$$\ddot{x}_i = \frac{d^2 x_i}{dt^2}. \quad (1-2)$$

引入了某些熟悉的定义以后, 我們就可把方程(1-1)化成对以后更为有用的形式。我們把动能 T 定义为(对笛卡儿坐标系)

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \dots + \frac{1}{2} m_n (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2) \\ &= 1/2 \sum_{i=1}^n m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2). \end{aligned} \quad (1-3)$$

如果我們限于討論称为保守系的一类体系, 那末我們还可能定义另外一个称为势能的量 V , 它是所有質点的坐标 $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ 的函数, 而作用在每个質点上的分力就等于势能对该質点坐标的偏导数的負值; 即

$$\left. \begin{aligned} X_i &= -\frac{\partial V}{\partial x_i}, \\ Y_i &= -\frac{\partial V}{\partial y_i}, \\ Z_i &= -\frac{\partial V}{\partial z_i}, \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-4)$$

我們有可能找到一个函数 V , 它能够将通常称为机械力、靜电力和重力这些类型的力表示成上述形式。因为对其他类型的力(例如电磁力)則不可能建立起这样的势函数, 而且在化学应用中也是不重要的, 所以我們將不去詳細地考虑它們。

用了这些定义,牛頓方程就变成

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0, \quad (1-5a)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} + \frac{\partial V}{\partial y_i} = 0, \quad (1-5b)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} + \frac{\partial V}{\partial z_i} = 0, \quad (1-5c)$$

如前面一样,对于每个质点都有三个这样的方程。这些結果明确地只限于笛卡尔坐标;不过,在引入一个新的函数——拉格朗日函数—— L 以后,我們就能够使运动方程化成以后我們將要証明在任何坐标系中都是正确的形式(1c节)。对于牛頓体系, L 的定义是动能和势能之差:

$$\begin{aligned} L &= L(x_1, y_1, z_1, \cdots, x_n, y_n, z_n, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1, \cdots, \dot{z}_n) \\ &= T - V. \end{aligned} \quad (1-6)$$

用笛卡尔坐标表示, T 只是速度 $\dot{x}_1, \cdots, \dot{z}_n$ 的函数,并且对于我們所限于处理的体系說来, V 只是坐标的函数;因此引入函数 L 以后,运动方程(1-5)就取如下的形式:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} &= 0, \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{y}_i} - \frac{\partial L}{\partial y_i} &= 0, \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{z}_i} - \frac{\partial L}{\partial z_i} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad i = 1, 2, \cdots, n. \quad (1-7)$$

在下面几节中,我們將应用这些方程来討論简单的动力学体系。

1a. 三維各向同性諧振子——在这一节里我們將选择一个在量子論的发展中曾經起过十分重要作用的体系,作为应用这种形式的运动方程的实例。这个实例就是諧振子,这是一个质点被一个力束縛在一个平衡位置上,而这个力在数值上随离开平衡位置的距离 r 而綫性增加。在三維各向同性諧振子中,这个力就是与势能函数 $1/2 k r^2$ 相应的力,它的大小是 $k r$,方向是从质点的位置

指向原点的方向。 k 称为力常数或者胡克定律常数。应用笛卡儿坐标, 我們有

$$L = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) - \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2), \quad (1-8)$$

于是

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt}(m\dot{x}) + kx &= m\ddot{x} + kx = 0, \\ m\ddot{y} + ky &= 0, \\ m\ddot{z} + kz &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1-9)$$

将(1-9)中的第一个方程乘上 $\dot{x}$, 就可得到

$$m\dot{x} \frac{d\dot{x}}{dt} = -kx \frac{dx}{dt}, \quad (1-10)$$

或者

$$\frac{1}{2}m \frac{d(\dot{x})^2}{dt} = -\frac{1}{2}k \frac{d(x^2)}{dt}, \quad (1-11)$$

对上式取积分, 即得

$$\frac{1}{2}m\dot{x}^2 = -\frac{1}{2}kx^2 + \text{常数}, \quad (1-12)$$

式中的积分常数可以很方便地表为 $\frac{1}{2}kx_0^2$ 。因此

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{k}{m}(x_0^2 - x^2)}, \quad (1-13)$$

或者引入 $4\pi^2mv_0^2$ 来代替力常数 k , 則得

$$2\pi v_0 dt = \frac{dx}{(x_0^2 - x^2)^{\frac{1}{2}}},$$

上式积分后就变成

$$2\pi v_0 t + \delta_x = \sin^{-1} \frac{x}{x_0},$$

或者

$$x = x_0 \sin(2\pi v_0 t + \delta_x), \quad (1-14)$$

同样

$$\left. \begin{aligned} y &= y_0 \sin(2\pi v_0 t + \delta_y), \\ z &= z_0 \sin(2\pi v_0 t + \delta_z), \end{aligned} \right\} \quad (1-15)$$

在这些表式中, x_0 , y_0 , z_0 , δ_x , δ_y 和 δ_z 都是积分常数, 它們的值决定在任何给定情况下的质点运动。 v_0 这个量与力常数的关系由下

列方程表示:

$$4\pi^2 m v_0^2 = \hbar, \quad (1-16)$$

所以势能可以写成

$$V = 2\pi^2 m v_0^2 r^2. \quad (1-17)$$

正如 x 、 y 和 z 的方程所表明的, v_0 是质点的运动频率。由此可以看出, 这质点可以描述为沿着 x 、 y 和 z 轴作相互独立的谐振动, 并分别具有不同的振幅 x_0 、 y_0 和 z_0 以及不同的相角 δ_x 、 δ_y 和 δ_z 。

体系的能量是动能与势能之和, 因而等于

$$\frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + 2\pi^2 m v_0^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

根据计算, 发现这个能量是与时间无关的, 而其数值 $2\pi^2 m v_0^2 (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)$ 决定于振动的振幅。

可以看出, 沿着 x 轴按势函数 $V = \frac{1}{2} \hbar x^2 = 2\pi^2 m v_0^2 x^2$ 而运动的一维谐振子, 正如由方程(1-14)所描写的那样, 沿着这一坐标轴作着谐振动。其总能量为 $2\pi^2 m v_0^2 x_0^2$ 。

1b. 广义坐标——不用笛卡儿坐标 $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$, 而用某种其他的坐标系来规定体系的组态, 往往更为方便。例如, 我们已讨论过的各向同性空间谐振子就同样可以用球极坐标来描述; 还有, 我们以后将要考虑的由两个在空间相互吸引的质点所组成的体系, 如果一定要采用直角坐标来处理, 那将是异常累赘的。

如果我们选择任意一组 $3n$ 坐标, 并且总是假定这组坐标是相互独立的, 同时坐标的数目又足够完全规定体系中各质点的位置, 那末一般说来, 存在有 $3n$ 个变换方程, 它们将新坐标 q_k 和笛卡儿坐标 x_i, y_i, z_i 按下列关系式联系起来:

$$\left. \begin{aligned} x_i &= f_i(q_1, q_2, \dots, q_{3n}), \\ y_i &= g_i(q_1, q_2, \dots, q_{3n}), \\ z_i &= h_i(q_1, q_2, \dots, q_{3n}). \end{aligned} \right\} \quad (1-18)$$

对每个质点 i 就有一组这样的三个方程。函数 f_i, g_i, h_i 可以是所有 $3n$ 个新坐标 q_k 的函数, 或者是这些新坐标中的一部分的函数, 所以这些新变数不一定要划分成属于特定质点的组。例如在