有关“量子力学求解刚性转子一个自由度转动能级”说法的探讨和拓展

1. 在xyz坐标下的探讨（一般情况）

1.1 平动情况

平动是求出来三维势阱箱中能量的具体表达形式之后，发现其可以简单的分解为xyz三个方向上的平动，本质上其实也是先求了整个平动薛定谔方程的解再进行分解。其根源来自于xyz三个方向上的动量对易。

1.2 振动情况

振动求解薛定谔方程的过程中其实本质上对于每个谐振子势能项都是不一样的，每个振动自由度对应于一个不同的薛定谔方程，因此每个薛定谔方程是一个一个求解振动自由度的。

1.3 转动情况

首先不同于振动，转动的求解只需要一个薛定谔方程，这点和平动是相似的；其次，转动不同于平动。平动能量可以分解的本质原因其实在于量子力学中算符px，py，pz可对易，而转动中Lx，Ly，Lz不可对易。这就意味着其实我们无法将总角动量分解到xyz的各个方向上去。当然这并不意味着转动无法被分解，在处理转动分解时我们需要一些更加深入的知识。

当然，这里面还有一些很有趣的对易关系，https://zhuanlan.zhihu.com/p/445640889

2. 有关量子数取值的问题

当求出平动、转动、振动的本征态以后，不难发现，平动取不到n=0的原因是因为此时波函数在空间中恒为0，这显然是不正确的一个trivial的解。而转动和振动在J=0/V=0时仍有非零本征态，因此可以取到J=0/V=0

以下内容是拓展内容，有关转动在对应自由度上的分解方法

惯性张量

0. 刚体

在物理学里，理想 **刚体** （英语：Rigid body或Rigid object）是一种有限尺寸，可以忽略形变的固体。不论是否感受到外力，在刚体内部，质点与质点之间的距离都不会改变。在经典力学里，刚体通常被视为连续质量分布体；在量子力学里，刚体被视为一群粒子的聚集。例如，分子（由假定为质点的电子与核子组成）时常会被视为刚体。对于任意属于刚体的质点系，存在：

$$d|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = 0$$

1. 引言

为什么要引入惯性张量？惯性张量和转动惯量的区别？

在物理学中，惯性张量和转动惯量是描述物体对旋转运动抗性的两个相关但不同的概念。

1. **转动惯量** （Rotational Inertia 或 Moment of Inertia）：

- 转动惯量是一个标量值，描述的是物体在绕某一固定轴线旋转时的惯性大小。它是物体质量分布对旋转轴的一种量度。
- 对于一个质点，转动惯量可通过 $I = mr^2$ 计算，其中 m 是质量,r是质点到旋转轴的距离。

2. **惯性张量** （Inertia Tensor）：

- 惯性张量是一个二阶张量（一个3x3矩阵），提供了物体绕任意轴旋转时惯性的完整描述。
- 惯性张量不仅涉及到物体绕某一轴的转动惯量，还包括了不同轴之间的耦合效应（如物体的非对称性导致的转动耦合）。
- 惯性张量的对角线元素代表绕三个主轴的转动惯量，非对角线元素则代表了相关的耦合项，这些耦合项在物体的质量分布不对称时显著。

因此，转动惯量可以看作是惯性张量在特定旋转轴上的投影，而惯性张量则提供了更全面的描述，能表达物体对于任意方向旋转的抗性。

2. 基本概念

- **转动惯量**：刚体绕轴旋转时，质量对旋转轴的分布情况。
- **张量**：多维数组，用于在多个方向上描述物理量。

3. 数学定义

转动惯量张量是一个3x3的矩阵，其对角线元素是物体绕坐标轴旋转的转动惯量，非对角线元素表示物体质量分布的耦合作用。

$$I=\begin{bmatrix} I_{xx}=\sum_{k=1}^{n}m_k(z_k^2+y_k^2) & I_{xy}=-\sum_{k=1}^{n}m_kx_ky_k & I_{xz}=-\sum_{k=1}^{n}m_kx_kz_k \\ I_{yx}=-\sum_{k=1}^{n}m_kx_ky_k & I_{yy}=\sum_{k=1}^{n}m_k(x_k^2+z_k^2) & I_{yz}=-\sum_{k=1}^{n}m_ky_kz_k \\ I_{zx}=-\sum_{k=1}^{n}m_kx_kz_k & I_{zy}=-\sum_{k=1}^{n}m_ky_kz_k & I_{zz}=\sum_{k=1}^{n}m_k(x_k^2+y_k^2) \end{bmatrix}$$

其中，I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} 是主转动惯量，其他元素I_{xy}, I_{yz}, I_{xz}为惯量积。

4. 物理意义

- **对角元素**：反映了物体绕坐标轴的转动惯量。
- **非对角元素**：表示物体在一个方向的旋转运动会如何影响到其他方向的旋转运动。

5. 转动惯量张量的谱分解

转动惯量张量是一个对称矩阵，因此它可以通过正交变换被对角化获得本征矢，通过本征矢可以对转动惯量进行谱分解：

$$\sum_{i=1}^{3}I_i\nu_i\nu_i^T=I$$

这些本征矢ν_i对应下面提到的主转动轴，而I_i对应下文提到的主转动惯量。

谱分解

转动惯量张量的谱分解是指将这个张量表示为其特征值和特征向量的乘积形式$I=Q\Lambda Q^T$，其中Q是包含张量I所有特征向量的正交矩阵，Λ是一个对角矩阵，其对角线上的元素是对应的特征值。这样的分解帮助我们在任何坐标系中描述刚体的转动。

主转动惯量和主转动轴

主转动惯量 是转动惯量张量对角化后对角线上的元素，它们代表了物体绕主转动轴的旋转惯性。每个主转动惯量对应于一根主转动轴。这些轴是物体的几何和质量分布的特性，绕这些轴旋转时，耦合惯量项消失，使得问题简化。

主转动轴 是与主转动惯量对应的坐标轴，它们是正交的，且通常不与物体的几何轴对齐，除非物体具有特定的对称性。刚体绕这些轴旋转时的动力学方程最为简单，因为在这些轴上的动力学可以**独立**于其他方向的运动来分析。

转动的分解

1. 引言

我们应该已经知道了转动无法简单的在xyz坐标系下分解为2or3个转动自由度的原因（本质上说是L_x $L_y L_z$互相之间不对易），那我们是否可以找到一个坐标系，使得转动在该坐标系下可以分解为3个自由度呢?

2. xyz坐标系下刚体动能的计算

我们在研究刚体转动的薛定谔方程时，需要知道动能算符的形式。已知对于刚体，我们有如下的动能表示：

$$T = \frac{L^2}{2I} = \frac{1}{2}I\omega^2$$

考虑到在这里我们的转动惯量是一个张量，我们将其写成矩阵的形式：

$$\begin{aligned}
T &= \frac{1}{2}\vec{\omega}\tilde{I}\vec{\omega}^T \\
&= \frac{1}{2}\begin{bmatrix}\omega_x & \omega_y & \omega_z\end{bmatrix}\begin{bmatrix}I_{xx} & I_{xy} & I_{xz}\\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz}\\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\omega_x\\ \omega_y\\ \omega_z\end{bmatrix} \\
&= \frac{1}{2}(I_{xx}\omega_x^2 + I_{yy}\omega_y^2 + I_{zz}\omega_z^2 + 2\omega_x\omega_y I_{xy} + 2\omega_y\omega_z I_{yz} + 2\omega_x\omega_z I_{xz})
\end{aligned}$$

看着复杂的交叉项，已经可以隐隐感觉到动能在xyz的分解没有那么简单了，为了让大家彻底死心，我们再来看一下角动量：

角动量 $\vec{L}$ 的向量形式可以通过惯性张量 $\tilde{I}$ 和角速度向量 $\vec{\omega}$ 的乘积来计算：

$$\vec{L} = \tilde{I}\vec{\omega}$$

其中，惯性张量 $\tilde{I}$ 和角速度向量 $\vec{\omega}$ 在矩阵形式下表示为：

$$\vec{L}=\begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix}$$

展开计算后，角动量的各个分量 $L_x, L_y,$ 和 L_z 可以表示为：

$$\begin{aligned} L_x &= I_{xx}\omega_x + I_{xy}\omega_y + I_{xz}\omega_z, \\ L_y &= I_{yx}\omega_x + I_{yy}\omega_y + I_{yz}\omega_z, \\ L_z &= I_{zx}\omega_x + I_{zy}\omega_y + I_{zz}\omega_z. \end{aligned}$$

通过$\hat{T}_x=\frac{\hat{L}_x^2}{2I_{xx}}$,$\hat{T}_y=\frac{\hat{L}_y^2}{2I_{yy}}$,$\hat{T}_z=\frac{\hat{L}_z^2}{2I_{zz}}$分解得到的动能的加和显然和我们得到的真实动能表达式，这意味着在该坐标系下转动的分解是无法进行的。

3. 惯量主轴的引入

在前面的分析中看到，惯量张量中含有的惯量积大大复杂化了我们的运算，现在我们尝试通过谱分解来重新写出惯量张量、角动量以及动能，看看有什么发现。考虑

$$\vec{L}=\tilde{I}\vec{\omega}$$

将惯性张量$\tilde{I}$进行谱分解，得到$\sum_{i=1}^{3} I_i\nu_i\nu_i^T=\tilde{I}$。由于惯性张量是实对称矩阵，我们可以获得其正交归一的一组展开基，即单位谱分解$\sum_{i=1}^{3}\nu_i\nu_i^T=\widetilde{E}$。利用这两个分解，我们可以将上式写成：

$$\sum_{i=1}^{3}\vec{\nu}_i\vec{\nu}_i^T\vec{L}=\sum_{i=1}^{3}I_i\vec{\nu}_i\vec{\nu}_i^T\vec{\omega}$$

令$\vec{\nu}_i^T\vec{\omega}=\omega_i'$,$\vec{\nu}_i^T\vec{L}_i=L_i'$（相当于把原先xyz坐标系下表示的矢量换到$\nu_i$下），有：

$$L_i'=I_i\omega_i'$$

写成矩阵的形式：

$$\vec{L}=\begin{bmatrix} I'_{xx} & & \\ & I'_{yy} & \\ & & I'_{zz} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix}$$

$$=I'_{xx}\omega'_x\vec{i}'+I'_{yy}\omega'_y\vec{j}'+I'_{zz}\omega'_z\vec{k}'$$

同理，动能的形式：

$$\begin{aligned} T&=\frac{1}{2}\vec{\omega}^T\tilde{I}\vec{\omega} \\ &=\frac{1}{2}\vec{\omega}^T\sum_{i=1}^{3}I_i\vec{\nu}_i\vec{\nu}_i^T\vec{\omega} \\ &=\frac{1}{2}(I'_{xx}\omega'^2_x+I'_{yy}\omega'^2_y+I'_{zz}\omega'^2_z) \end{aligned}$$

这个时候再通过$\hat{T}'_x=\frac{\hat{L}'^2_x}{2I'_{xx}}$,$\hat{T}'_y=\frac{\hat{L}'^2_y}{2I'_{yy}}$,$\hat{T}'_z=\frac{\hat{L}'^2_z}{2I'_{zz}}$分解得到的动能的加和就和真实的一样了。到此，我们成功完成了转动的分解。

4. 总结

实质上我们就是先以xyz坐标系作为起点，写出了分子的惯性张量。而后通过对惯性张量的对角化构造出了惯性张量的对角矩阵$\widetilde{I'}$（对应本征值）和一个新的直角坐标系$x'y'z'$（对应于本征矢）。在这个新的基组下，我们可以很方便的将转动进行分解，而不用考虑产生交叉项所导致的不对易问题。

5. 拓展

为什么直线形分子的转动自由度仅为2？（惯性张量的秩）