

# 有关对称因子对配分函数的影响说明

分子转动的哈密顿量：

$$\hat{H} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z}$$

这里xyz对应分子的三个惯量主轴，在上次做对角化的过程其实我们可以看出分子的三个惯量主轴是正交的：因为惯性张量是对称矩阵，所以对对称矩阵进行正交对角化（正交对角化=合同对角化+相似对角化）得到的坐标变换是正交矩阵，也就意味着新的三个惯量主轴是正交的，在这里用xyz表示。由于角动量在xyz三个方向上不对易，因此考虑将哈密顿量变形：

$$I_x = I_y = I_B, I_z = I_C, L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$
$$\hat{H} = \frac{L^2}{2I_B} + L_z^2 \left( \frac{1}{2I_C} - \frac{1}{2I_B} \right)$$

该形式哈密顿量对应的本征态和本征值见下：

$$E_{J,K} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I_B} + K^2 \left( \frac{\hbar^2}{2I_C} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right)$$
$$\psi(\theta, \phi) = Y_{Jm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2J+1)(J-m)!}{4\pi(J+m)!}} P_{Jm}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

不难发现，转动波函数满足如下关系：

$$\psi(\theta, \phi + 2\pi) = \psi(\theta, \phi)$$

这意味着，当我们将分子沿着 $\phi$ 角转动 $2\pi$ 时，分子的波函数不变。这是符合常理的，任何一个分子旋转一周都会回到原来的状态。我们称这个条件为自然周期性边界条件（周期性边界条件在晶体里用到的尤其多，相信大家学结构与谱学的时候深有体会）。具体而言，这个周期性来源于：

$$e^z = e^{z+2\pi i}$$

即指数函数的周期为 $2\pi i$ 。

现在考虑一个对称分子，比如二氧化碳，不难发现，二氧化碳分子绕其一条主轴旋转180度后就会回到和原来一样的状态，对应对称性因子 $\alpha = 2$ ，这时，要求自然边界条件满足：

$$\psi(\theta, \phi + \pi) = \psi(\theta, \phi)$$

相当于要满足

$$e^{im(\phi+\pi)} = e^{im\phi}$$

由于指数函数周期为 $2\pi i$ ，为了满足上式，这要求原先可以取所有整数的 $m$ 现在只能取偶数，即

$$|m| = 0, 2, 4, 6, \dots$$

这相当于分子转动允许的能级变少了。以上是对于 $\phi$ 角的分析，对于 $\theta$ 角也是一样，这也是为什么我们在二氧化碳的拉曼光谱上只能观察到 $J = 0 \rightarrow J = 2, J = 2 \rightarrow J = 4$ 等的跃迁而无法观察到 $J = 1 \rightarrow J = 3, J = 3 \rightarrow J = 5$ 的跃迁的原因。

值得一提的是，以上一开始得到的能量本征值其实暗含了转动自由度无法分解的事实。