1003 - 7713/2001/04 - 0403 - 11

势阱中粒子能级与波函数微扰计算的代数递推公式*

余守宪**， 吴 柳， 王 健， 张思炯

（北方交通大学物理系，北京 100044）

摘 要： 利用超位力定理（HVT）和 Hellmann - Feynman 定理（HFT），导出了由有精确解的势阱的能级值用微扰法直接计算一维势阱的各级近似能级的普遍代数公式，并导出了由能级近似值计算定态波函数近似表达式的代数公式。给出了代数公式具体应用的几个典型一维势阱实例。此法可推广到二维势阱与三维势阱的情形。

关键词： 能级；波函数；微扰方法；代数递推公式

中图分类号：O413.1　　**文献标识码：**A

1 前 言

众所周知，处于势阱 $V(x)$ 中的粒子，其定态薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2}+[V(x)-E]\Psi=0 \tag{1}$$

（即能量的本征值方程）仅当势阱为直线、抛物线和指数等几种函数形式时才有精确解，一般情况下，只能用数值计算或近似方法求解[1-3]。常见的 Rayleigh - Schrödinger（R - S）微扰法[1]，需借助定态波函数计算能级近似值，计算较为复杂。近年来在 Brillouin - Wigner 微扰论的基础上发展了一种迭代微扰法[4]，可用计算机编程进行数值计算；Scherer 提出的超收敛微扰法[5]在量子力学中对阐明是否存在 Lie 变换具有重要的理论意义，但实际计算比较繁琐。

Swenson 和 Danforth 曾将超位力定理（Hypervirial theorem，缩记为 HVT）和 Hellmann - Feynman 定理（缩记为 HFT）引入 R - S 微扰计算[6]，该方法只需做代数运算而不必知道态函数的具体表达式，因而能级计算较为简便，但未给出波函数的计算[7,8]。本文采用此方法导出了计算各级微扰能级的普适代数公式，并借助抛物线势阱的精确能级值，直接计算可展开为幂级数的任意一维势阱的各级能量修正值，并导出了当能级近似值算出后，计算定态波函数近似表达式的代数公式。鉴于能谱的计算在原子、分子物理学及化学物理学中有重要应用，而代数计算方法较为简便[9,10]，我们举出了几个典型一维势阱的实例以说明代数公式的具体应用。本文方法不难推广到二维势阱与三维势阱的情形。顺便指出，导波光学中导模的传播常数与场强分布函数的分布的计算与量子力学中势阱中粒子能级与波函数的计算在数学解法上完全类似，本文方法作者将移植到渐变折射率波导的传播特性的计算中[11]。

* 北方交通大学科技论文基金资助。

** 通讯联系人，Email：wbli@center.njtu.edu.cn

收稿日期：2000 - 10 - 03；修回日期：2001 - 06 - 28。

2 理 论

为了便于计算,把定态薛定谔方程(1)改写成无量纲形式。为此,定义无量纲坐标 ξ,无量纲势能函数 $\mu(\xi)$ 及无量纲能量 ε 如下:

$$\xi = cx, \quad \mu(\xi) = \frac{2m}{\hbar^2 c^2}[V(x) - V(0)], \quad \varepsilon = \frac{2m}{\hbar^2 c^2}[E - V(0)] \tag{2}$$

其中,c 为适当的常数,其量纲为长度的倒数。于是,能量本征值方程可改写为无量纲形式

$$H\Psi_n = \varepsilon_n \Psi_n \tag{3}$$

其中 ε_n 是第 n 个本征能量值,哈密顿算符为

$$H = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} + \mu(\xi) \tag{4}$$

而 $\mu(\xi)$ 可写成 $x = 0$ 时 $\mu(\xi) = 0$ 的幂级数

$$\mu(\xi) = \sum_i a_i \xi^i = \sum_u a_u \xi^u + \sum_v a_v \xi^v \tag{5}$$

进行微扰计算时,可把幂级数截断成多项式,并取

$$H = H_0 + H' \tag{6}$$

其中

$$H_0 = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} + \sum_u a_u \xi^u \tag{7}$$

为算符 H 的未微扰部分,$H_0\Psi_n = \varepsilon_{0n}\Psi_n$ 有精确解,ε_{0n} 为第 n 个本征值(为简便,也可称为能量本征值)。而

$$H' = \sum_v a_v \xi^v \tag{8}$$

为微扰部分。于是 ε_{0n} 可视为 $H\Psi_n = \varepsilon_n\Psi_n$ 的本征值 ε_n 的零级近似值,而各级修正则可借助超位力定理(HVT)与 Hellmann – Feynman 定理(HFT)求出。下面导出有关计算公式。

为简便,略去量子数 n,记 ε_n 为 ε 及 ε_{n0} 为 ε_0,并记 $\langle A\rangle = \langle \Psi_n | A | \Psi_n\rangle$。于是 HVT 和 HFT 分别为:

HVT:设 W 为任意不显含时间的算符,记 $[H, W] \equiv HW - WH$,而 $H\Psi = E\Psi$,Ψ 为归一化波函数,则

$$\langle [H, W]\rangle = 0 \tag{9}$$

HFT:若 H 是某个参量 λ 的函数 $H = H(\lambda)$,则

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda}\right\rangle \tag{10}$$

下面利用 HVT 和 HFT 求解可展开为 ξ 的幂级数的任意势函数形式 $\mu(\xi)$ 的本征值方程(3)。取

$$W = \xi^l, \qquad l = 0, 1, 2, \cdots, \tag{11}$$

将(4)和(11)式代入(9)式,得

$$l(l-1)\langle \xi^{l-2}\rangle = 2l\left\langle \xi^{l-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right\rangle \tag{12}$$

取

$$W = \xi^{l-1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}, \qquad l = 0, 1, 2, \cdots, \tag{13}$$

将(4)和(13)式代入(9)式,得

$$\left\langle \xi^l \frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\xi}\right\rangle = -l(l-1)\left\langle \xi^{l-2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right\rangle + 2l\left\langle \xi^{l-1}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}\right\rangle \tag{14}$$

利用(4)式和(3)式，(14)式化为

$$l\varepsilon\langle\xi^{l-1}\rangle = \frac{1}{2}\langle\xi^{l}\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}\xi}\rangle - \frac{1}{4}l(l-1)(l-2)\langle\xi^{l-3}\rangle + l\langle\xi^{l-1}\mu\rangle \tag{15}$$

将(5)式代入(15)式，得

$$l\varepsilon\langle\xi^{l-1}\rangle = \sum_{u}\left(\frac{u}{2}+l\right)a_{u}\langle\xi^{l-1+u}\rangle + \sum_{v}\left(\frac{v}{2}+l\right)a_{v}\langle\xi^{l-1+v}\rangle - \frac{1}{4}l(l-1)(l-2)\langle\xi^{l-3}\rangle \tag{16}$$

参照 R－S 微扰论，设期望值可展成 λ 的幂级数

$$\varepsilon = \sum_{j}\lambda^{j}\varepsilon_{j} \tag{17}$$

$$\langle\xi^{h}\rangle = \sum_{k}\lambda^{k}\langle\xi^{h}\rangle_{k} \tag{18}$$

若令上式 $h=0$，有

$$\langle l\rangle = l = \langle l\rangle_{0} + \lambda\langle l\rangle_{1} + \cdots, \tag{19}$$

$$\langle\xi^{0}\rangle_{j} = \delta_{j0} = \begin{cases}1, & j=0\\ 0, & j\neq 0\end{cases} \tag{20}$$

将算符写成

$$\begin{aligned} H &= H_{0} + \lambda H' \\ &= H_{0} + \lambda\sum_{v}a_{v}\xi^{v} \end{aligned} \tag{21}$$

则 HFT 给出

$$\frac{\partial E}{\partial\lambda} = \langle\frac{\partial H}{\partial\lambda}\rangle = \sum_{v}a_{v}\langle\xi^{v}\rangle \tag{22}$$

将(17)、(18) 式代入(22)及(16)式后，令等式两边 λ 的同次幂相等，得到

$$j\varepsilon_{j} = \sum_{v}a_{v}\langle\xi^{v}\rangle_{j-1} \tag{23}$$

$$l\sum_{j,k(j+k=h)}\varepsilon_{j}\langle\xi^{l-1}\rangle_{k} = \sum_{u}\left(\frac{u}{2}+l\right)a_{u}\langle\xi^{l-1+u}\rangle_{h} + \sum_{v}\left(\frac{v}{2}+l\right)a_{v}\langle\xi^{l-1+v}\rangle_{h-1} - \frac{1}{4}l(l-1)(l-2)\langle\xi^{l-3}\rangle_{h} \tag{24}$$

利用(23)、(24)及(20) 式给出的 HFT、HVT 和归一化条件，就能通过代数递推得到 ε 的微扰展开，且展开项中只出现零级近似值 ε_{0}(即第 n 个能级的零级近似值 ε_{n0})。

3　以抛物线型势阱的能级为零级近似值，导出能级值

以下说明利用(20)、(23)、(24)式求无量纲能量的各级微扰修正值 ε_{j} 从而求出无量纲能级 ε 的代数递推公式。为便于应用，我们以抛物线型势阱的能级为零级近似值，导出能级近似值。

无量纲抛物线型势阱的能量本征值方程可写为

$$\left(-\frac{\mathrm{d}^{2}}{\mathrm{d}\xi^{2}} + \xi^{2}\right)\Psi_{n} = \varepsilon_{n}\Psi_{n} \tag{25}$$

(例如，对一维谐振子，$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^{2}x^{2}$，引入无量纲坐标和能量 $\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\,x$ 和 $\varepsilon_{n}=\frac{E_{n}}{\hbar\omega/2}$，即得上述无量纲本征值方程)其无量纲能级(精确值)为

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{n0} = 2n + 1, \qquad (n = 0,1,2,\cdots) \tag{26}$$

下面考虑无量纲势函数可以展开为如下幂级数形式的一维势阱问题：

$$\mu(\xi) = \xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + a_5\xi^5 + a_6\xi^6 + \cdots \tag{27}$$

(形如 $\mu(\xi) = \xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + a_5\xi^5 + a_6\xi^6 + \cdots$的势阱可以经过坐标变换化为上式，见下面实例 4)取

$$H_0 = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} + \xi^2$$

$$H' = a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + a_5\xi^5 + a_6\xi^6 + \cdots \tag{28}$$

即 $u = 2$，$a_2 = 1$，$v = 3,4,5,6,\cdots$，于是，(24)式为

$$l\sum_{j,k(j+k=h)}\varepsilon_j\langle\xi^{l-1}\rangle_k = (l+1)\langle\xi^{l+1}\rangle_k + \sum_v\left(\frac{v}{2}+l\right)a_v\langle\xi^{l-1+v}\rangle_{h-1}$$
$$-\frac{1}{4}l(l-1)(l-2)\langle\xi^{l-3}\rangle_h \tag{29}$$

利用(29)及(20)、(23)式，即可由递推法依次求出$\langle\xi^v\rangle_j$ 及ε_j 各值。

为求一级微扰修正值，(29)式中令 $h = 0$，得

$$\langle\xi^{l+1}\rangle_0 = \frac{1}{l+1}\left[l\varepsilon_0\langle\xi^{l-1}\rangle_0 + \frac{1}{4}l(l-1)(l-2)\langle\xi^{l-3}\rangle_0\right] \tag{30}$$

分别令 $l = 0,1,2,\cdots$，并利用(20)式，依次递推得到$\langle\xi^k\rangle_0(k = 1,2,3\cdots)$的值如下：

$$\langle\xi^1\rangle_0 = \langle\xi^3\rangle_0 = \langle\xi^5\rangle_0\cdots = \langle\xi^{2k+1}\rangle_0 = 0 \qquad (k = 0,1,2\cdots) \tag{31a}$$

$$\langle\xi^2\rangle_0 = \frac{\varepsilon_0}{2} \tag{31b}$$

$$\langle\xi^4\rangle_0 = \frac{3}{8}(\varepsilon_0^2 + 1) \tag{31c}$$

$$\langle\xi^6\rangle_0 = \frac{5}{16}(\varepsilon_0^3 + 5\varepsilon_0) \tag{31d}$$

$$\langle\xi^8\rangle_0 = \frac{5\times7}{8\times16}(\varepsilon_0^4 + 14\varepsilon_0^2 + 9) \tag{31e}$$

$$\langle\xi^{10}\rangle_0 = \frac{7\times9}{16\times16}(\varepsilon_0^5 + 30\varepsilon_0^3 + 89\varepsilon_0) \tag{31f}$$

等等。其中 $\varepsilon_0 = 2n + 1$。由(23)式即得一级微扰修正值

$$\varepsilon_1 = a_3\langle\xi^3\rangle_0 + a_4\langle\xi^4\rangle_0 + a_5\langle\xi^5\rangle_0 + a_6\langle\xi^6\rangle_0 + \cdots$$
$$= a_4\langle\xi^4\rangle_0 + a_6\langle\xi^6\rangle_0 + \cdots \tag{32}$$

下面来求二级微扰修正值。由(29)式，令 $h = 1$，得

$$\langle\xi^{l+1}\rangle_1 = \frac{1}{l+1}\left[l\varepsilon_0\langle\xi^{l-1}\rangle_1 + l\varepsilon_1\langle\xi^{l-1}\rangle_0 - \sum_{v\geq3}\left(\frac{v}{2}+l\right)a_v\langle\xi^{l-1+v}\rangle_0\right.$$
$$\left.+\frac{1}{4}l(l-1)(l-2)\langle\xi^{l-3}\rangle_1\right] \tag{33}$$

分别令 $l = 0,1,2,\cdots$，并利用(20)及(31)式，依次递推得到$\langle\xi^k\rangle_1(k = 1,2,3\cdots)$的值如下：

$$\langle\xi^1\rangle_1 = -\frac{3}{4}a_3\varepsilon_0 - \frac{15}{16}a_5(\varepsilon_0^2 + 1) \tag{34a}$$

$$\langle\xi^2\rangle_1 = -\frac{3}{8}a_4(\varepsilon_0^2 + 1) - \frac{15}{32}a_6(\varepsilon_0^3 + 5\varepsilon_0) \tag{34b}$$

$$\langle\xi^3\rangle_1 = -\frac{1}{16}a_3(15\varepsilon_0^2 + 7) - \frac{5}{32}a_5(7\varepsilon_0^3 + 19\varepsilon_0) \tag{34c}$$

$$\langle\xi^4\rangle_1 = -\frac{1}{64}a_4(34\varepsilon_0^3 + 134\varepsilon_0) - \frac{1}{64}a_6(165\varepsilon_0^4 + 1770\varepsilon_0^2 + 945) \tag{34d}$$

$$\langle\xi^5\rangle_1 = -\frac{5}{32}a_3(7\varepsilon_0^3 + 19\varepsilon_0) - \frac{1}{256}a_5(315\varepsilon_0^4 + 2170\varepsilon_0^2 + 1107) \tag{34e}$$

$$\langle\xi^6\rangle_1 = -\frac{5}{768}a_4(85\varepsilon_0^4 + 859\varepsilon_0^2 + 297) - \frac{1}{1536}a_6(3454\varepsilon_0^5 + 51420\varepsilon_0^3 + 72006\varepsilon_0) \tag{34f}$$

而由(23)式，即得二级微扰修正值

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}[a_3\langle\xi^3\rangle_0 + a_4\langle\xi^4\rangle_0 + a_5\langle\xi^5\rangle_0 + a_6\langle\xi^6\rangle_0 + \cdots] \tag{35}$$

于是能级的二级近似值为 $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2$，其中 ε_1 和 ε_2 都可由 ε_0 用(32)和(35)式算出。

可以指出，利用计算机编程计算，可以直接借助式(23)、(24)及(20)用递推法求得任意级近似的能级近似值[6-8]。

4　计算公式应用实例 I：高斯势阱，修正 Pöschel-Teller 势阱

对于对称的势阱，无量纲势能函数 $\mu(\xi)$ 可展开为偶次幂的幂级数。以高斯势阱 $V(x) = V_0\left[1 - \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right)\right]$ 及修正 Pöschel-Teller 势阱 $V(x) = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\frac{\lambda(\lambda-1)}{\cosh^2(\alpha x)}$ $(\lambda > 1)$（亦称对称 Epstein 分布）为例。

实例 1．高斯势能级的二级近似值

高斯势阱 $V(x) = V_0\left[1 - \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right)\right]$。令 $\xi_0 = \left(\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}\right)^{1/4}$，引入无量纲坐标 $\xi = \frac{\xi_0}{a}x$ 和无量纲能量 $\varepsilon_n = \frac{{\xi_0}^2}{V_0}E_n$，则无量纲定态薛定谔方程为

$$-\frac{d^2\Psi_n}{d\xi^2} + \mu(\xi)\Psi_n = \varepsilon_n\Psi_n$$

其中无量纲势能函数为：

$$\mu(\xi) = \xi^2 - \frac{1}{2}\frac{1}{{\xi_0}^2}\xi^4 + \frac{1}{6}\frac{1}{{\xi_0}^4}\xi^6 - \frac{1}{24}\frac{1}{{\xi_0}^6}\xi^8 + \cdots \tag{36}$$

取至 ξ^6 项时，由能级计算公式可得

$$\varepsilon_0 = 2n + 1,$$
$$\varepsilon_1 = a_4\langle\xi^4\rangle_0 + a_6\langle\xi^6\rangle_0,$$
$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}[a_4\langle\xi^4\rangle_1 + a_6\langle\xi^6\rangle_1]$$

这里，$a_4 = \frac{1}{2}\frac{1}{{\xi_0}^2}$，$a_6 = \frac{1}{6}\frac{1}{{\xi_0}^4}$，计算结果取到$\frac{1}{{\xi_0}^4}$项为止，得到二级近似值

$$\varepsilon_n = (2n+1) - \frac{3}{8}\frac{1}{{\xi_0}^2}(2n^2 + 2n + 1) + \frac{1}{{\xi_0}^4}\left[\frac{5}{48}(4n^3 + 6n^2 + 8n + 3) - \frac{1}{64}(34n^3 + 51n^2 + 59n + 21)\right] \tag{37}$$

而二级能级值

$$E_n = \frac{V_0}{\xi_0{}^2}\varepsilon_n$$

$$= \sqrt{\frac{\hbar^2 V_0}{2ma^2}}\ \varepsilon_n \tag{38}$$

实例 2：修正 P? schel – Teller 势阱[2]

势能函数 $V(x) = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\frac{\lambda(\lambda-1)}{\cosh^2(\alpha x)}$，$(\lambda > 1)$。令 $\omega = \frac{\hbar}{m}\alpha^2\sqrt{\lambda(\lambda-1)}$，引入无量纲坐标 $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\ x$ 和无量纲能量 $\varepsilon_n = \frac{2}{\hbar\omega}\ E_n + \sqrt{\lambda(\lambda-1)}$，则无量纲定态薛定谔方程中，无量纲势能函数为：

$$\mu(\xi) = \xi^2 - \frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt{\lambda(\lambda-1)}}\ \xi^4 + \frac{17}{45}\frac{1}{\lambda(\lambda-1)}\ \xi^6 + \cdots \tag{39}$$

取至 ξ^6 项时，由能级计算公式可得

$$\varepsilon_0 = 2n + 1,$$

$$\varepsilon_1 = a_4\langle\xi^4\rangle_0 + a_6\langle\xi^6\rangle_0,$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2}[a_4\langle\xi^4\rangle_1 + a_6\langle\xi^6\rangle_1]$$

这里，$a_4 = -\frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt{\lambda(\lambda-1)}}$，$a_6 = \frac{17}{45}\frac{1}{\lambda(\lambda-1)}$，计算结果取到 $\frac{1}{\xi_0^4}$ 项为止，得到二级近似值

$$\varepsilon_n = (2n+1) - \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\lambda(\lambda-1)}}(2n^2+2n+1) + \frac{1}{8}\frac{1}{\lambda(\lambda-1)}(2n+1) \tag{40}$$

于是，由 $E_n = \frac{\hbar\omega}{2}[\varepsilon_n - \sqrt{\lambda(\lambda-1)}]$ 得

$$E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\left[n^2 + n + \frac{1}{2} - \frac{\lambda^2-\lambda+1/8}{\sqrt{\lambda(\lambda-1)}}(2n+1) + \lambda(\lambda-1)\right] \tag{41}$$

文献[2]给出了严格求解薛定谔方程得到的近似公式（求解超几何微分方程并使用渐近公式）

$$E_n{}^* = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}(\lambda - 1 - n)^2 \tag{42}$$

注意到若近似取 $\sqrt{\lambda(\lambda-1)} \approx \lambda - \frac{1}{2}$，易得 $\frac{\lambda^2-\lambda+1/8}{\sqrt{\lambda(\lambda-1)}} \approx \lambda - \frac{1}{2}$，可知在此近似下，$E_n$ 与 E_n^* 两者是相符的。表 1 给出 $n \leqslant \lambda - 1$ 情况下，前四个能级的 $E_n\left(\frac{2m}{\hbar^2\alpha^2}\right)$ 与 $E_n{}^*\left(\frac{2m}{\hbar^2\alpha^2}\right)$ 随 λ 值改变的部分数值结果，可见精确到 10^{-3}，两者完全符合。

表 1　前四个能级随 λ 值改变的部分数值结果比较

Table 1　Comparison of energy levels E_n and E_n^* $(n=1,2,3,4)$ for $\lambda=1,2,3,4,5,6$

n		$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=4$	$\lambda=5$	$\lambda=6$
1	$-E_n(2m/\hbar^2\alpha^2)$	-0.0078	0.9984	3.9994	8.9997	15.9999
	$-E_n^*(2m/\hbar^2\alpha^2)$	0	1	4	9	16
2	$-E_n(2m/\hbar^2\alpha^2)$		-0.0026	0.9991	3.9995	8.9998
	$-E_n^*(2m/\hbar^2\alpha^2)$		0	1	4	9
3	$-E_n(2m/\hbar^2\alpha^2)$			-0.0010	0.9994	3.9997
	$-E_n^*(2m/\hbar^2\alpha^2)$			0	1	4
4	$-E_n(2m/\hbar^2\alpha^2)$				-0.008	0.9996
	$-E_n^*(2m/\hbar^2\alpha^2)$				0	1

5　计算公式应用实例 II：非谐振子势阱，Morse 势与双原子分子的振动能级和振动-转动能级

非谐振子势可写作[2,6]

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \alpha_3\left(\frac{x}{l}\right)^3 + \alpha_4\left(\frac{x}{l}\right)^4, \quad l = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{43}$$

引入无量纲坐标 $\xi=\frac{x}{l}$ 和无量纲能量 $\varepsilon_n=\frac{2}{\hbar\omega}E_n$，则无量纲定态薛定谔方程中，无量纲势能函数为：

$$\mu(\xi) = \xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 \tag{44}$$

这里，$a_3=\frac{2}{\hbar\omega}\alpha_3$，$a_4=\frac{2}{\hbar\omega}\alpha_4$，由能级计算公式可得

$$\begin{aligned}
\varepsilon_0 &= 2n+1 \\
\varepsilon_1 &= a_3\langle\xi^3\rangle_0 + a_4\langle\xi^4\rangle_0 \\
&= \frac{3}{4}a_4(2n^2+2n+1) \\
\varepsilon_2 &= \frac{1}{2}[a_3\langle\xi^3\rangle_1 + a_4\langle\xi^4\rangle_1] \\
&= -\frac{1}{16}[a_3^2(30n^2+30n+11) + a_4^2(34n^3+51n^2+59n+21)]
\end{aligned}$$

于是得到二级近似值

$$\begin{aligned}
E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega\Big\{&(2n+1) + \frac{3}{4}a_4(2n^2+2n+1) \\
&- \frac{1}{16}[a_3^2(30n^2+30n+11) + a_4^2(34n^3+51n^2+59n+21)]\Big\}
\end{aligned} \tag{45}$$

与文献[2]给出的结果完全一致。

实例 3：用 Morse 势计算双原子分子的振动能级

Morse 势[2]

$$V(x) = -D\left\{1-\left[1-\exp\left(-\frac{\alpha}{r_0}x\right)\right]^2\right\}$$

$$= D\left[\exp\left(-2\frac{\alpha}{r_0}x\right)-2\exp\left(-\frac{\alpha}{r_0}x\right)\right],\qquad (x = r - r_0) \tag{46}$$

极好地描述了诸如 H_2、HCl、I_2 等双原子分子的振动。这里 D 为电离能，r_0 是两个原子间的平衡距离，α 是取决于分子的无量纲参数。典型的数据如表 2 所示，其中 M 是双原子分子的折合质量，参数 γ 与 ξ 的定义已列入表 2 中[2]。

表 2　双原子分子振动的一些典型数据

Table 2　Some typical data for vibration of diatomic molecules

Molecule	$(\hbar^2/2Mr_0^2)$ /cm^{-1}	D/cm^{-1}	α	$r=\sqrt{2MD/\hbar^2}\,r_0$	$\xi=2\gamma/\alpha$
H_2	60.8296	38292	1.440	25.09	34.9
HCl	10.5930	37244	2.380	59.30	49.8
I_2	0.0374	12550	9.954	579.51	239

Morse 势可展开成幂级数，并近似地截断成下列多项式形式

$$V(r) - D = D\left(\frac{\alpha}{r_0}\right)^2\left[x^2-\left(\frac{\alpha}{r_0}\right)x^3+\frac{7}{12}\left(\frac{\alpha}{r_0}\right)^2x^4\right] \tag{47}$$

令 $\omega=\sqrt{\dfrac{2D\alpha^2}{Mr_0^2}}$，$l=\sqrt{\dfrac{\hbar}{M\omega}}$，引入无量纲坐标 $\xi=\dfrac{x}{l}$ 和无量纲能量 $\varepsilon_n=\dfrac{2}{\hbar\omega}(E_n+D)$，则无量纲定态薛定谔方程中，无量纲势能函数为：

$$\mu(\xi) = \xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 \tag{48}$$

这里 $a_3=-\dfrac{\alpha l}{r_0}$，$a_4=\dfrac{7}{12}\left(\dfrac{\alpha l}{r_0}\right)^2$，由非谐振子二级近似能级公式可得

$$\begin{aligned}E_n &= -D+\frac{1}{2}\hbar\omega\Big\{(2n+1)+\frac{3}{4}\left(\frac{\alpha l}{r_0}\right)^2\frac{7}{12}(2n^2+2n+1)\\&\quad-\frac{1}{16}\Big[\left(\frac{\alpha l}{r_0}\right)^2(30n^2+30n+11)+\left(\frac{7}{12}\right)^2\left(\frac{\alpha l}{r_0}\right)^4(34n^3+51n^2+59n+21)\Big]\Big\}\\&= -D+\frac{1}{2}\hbar\omega\Big[(2n+1)-\left(n^2+n+\frac{1}{4}\right)\left(\frac{\alpha l}{r_0}\right)^2\\&\quad-\frac{49}{16\times 144}\left(\frac{\alpha l}{r_0}\right)^4(34n^3+51n^2+59n+21)\Big]\end{aligned} \tag{49}$$

但由 $l^2=\dfrac{\hbar}{M\omega}=\dfrac{r_0}{\alpha}\sqrt{\dfrac{\hbar^2}{2MD}}=\dfrac{r}{\alpha}$，$\left(\dfrac{\alpha l}{r_0}\right)^2=\dfrac{\alpha}{\gamma}=\dfrac{2}{\zeta}$，由数据可见，即使对分子量最小的氢($H_2$)分子，$\zeta$ 也比 30 大，可见 $\left(\dfrac{\alpha l}{r_0}\right)^4$ 项一般很小，可以忽略，因而能级的近似值为

$$E_n = -D+\hbar\omega\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{\zeta}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\right] \tag{50}$$

这与文献[2]用较复杂的解析得到的结果完全一致。

实例 4：Morse 公式的转动修正　双原子分子的振动转动能级

当考虑转动对分子振动的微小影响时，可在径向薛定谔方程的势能项中加上离心势 $V'=\dfrac{1}{2}M\omega^2r^2=\dfrac{L^2}{2mr^2}$，这里，$L^2=\hbar^2l(l+1)$，故离心势可写为 $V'(r)=\dfrac{\hbar^2l(l+1)}{2Mr^2}$，令 $x=r-r_0$，展开成幂级数可得

$$V'(x) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr_0^2}\left[1 - 2\frac{x}{r_0} + 3\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - 4\left(\frac{x}{r_0}\right)^3 + \cdots\right] \tag{51}$$

利用(47)式,总的势能项可写为

$$\begin{aligned} V &= V_0 + V'(x) \\ &= D\left[-1 + \alpha^2\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - \alpha^3\left(\frac{x}{r_0}\right)^3 + \frac{7}{12}\alpha^4\left(\frac{x}{r_0}\right)^4\right] \\ &\quad + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr_0^2}\left[1 - 2\frac{x}{r_0} + 3\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - 4\left(\frac{x}{r_0}\right)^3 + \cdots\right] \end{aligned} \tag{52}$$

按上例，令 $\gamma = \sqrt{\frac{2MD}{\hbar^2}}\ r_0$，$\delta = \frac{l(l+1)}{\alpha^2\gamma^2}$，由上例的典型数据可知 $\delta << 1$，引入无量纲坐标 $\xi = \frac{1}{c}(x + 2\delta r_0 - 6\delta^2 r_0)$ 和无量纲能量 $\varepsilon_n = \frac{2Mc^2}{\hbar^2}\ E_n + \frac{c^2\gamma^2}{r_0^2}(1 - \alpha^2\delta)$，精确到 δ^2 项时，$c = r_0\sqrt{\frac{1}{\alpha\gamma}\left[1 + \frac{3}{2}(\alpha - 1)\delta + (\alpha - 1)^2\delta^2\right]}$,则无量纲势能函数为：

$$\mu(\xi) = \xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4$$

其中，$a_3 = -\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha\gamma}}\left[1 + \frac{15}{4}(\alpha - 1)\delta\right]$，$a_4 = -\frac{7}{12}\frac{\alpha}{\gamma}\left[1 + \frac{9}{2}(\alpha - 1)\delta\right]$，由非谐振子二级近似能级公式(45)可得

$$\varepsilon_n = (2n + 1) - \frac{\alpha}{\gamma}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{53}$$

于是,双原子分子的振动转动能级为

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{\hbar^2}{2Mc^2}\left[\varepsilon_n - \frac{c^2\gamma^2}{r_0^2}(1 - \alpha^2\delta)\right] \\ &= -D + \hbar\omega\left[\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\zeta}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2\right] + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2Mr_0^2}\left[1 - \frac{6(\alpha - 1)}{\zeta\alpha^2}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] \end{aligned} \tag{54}$$

这与文献[2]用解析法得到的结果完全一致(略去考虑到两核间平均距离比 r_0 略大一些而与振动无关的微小项)。表达式前三项即为考虑转动影响的结果(与实例 3 一致),第四项即为平均距离为 r_0 时的转动能,第五项表达振动与转动的耦合能。上式可用以计算双原子分子的振动转动能级。

6　由能量本征值计算定态波函数的计算公式

对束缚态而言,粒子的概率密度 $|\Psi(x)|^2$随 x 值增大而急剧减小。因此,由上述代数公式求出各能级的近似值后,就可以直接应用薛定谔方程用幂级数法求出定态波函数的近似表达式(用幂级数的截断多项式表示)。以下对两种典型情况导出有关计算公式。

6.1　非线性谐振子

无量纲势能函数为 $\mu(\xi) = \xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4$。可分别对偶模($\Psi'(0) = 0$，$\Psi(0) \neq 0$)及奇模($\Psi(0) = 0$，$\Psi'(0) \neq 0$)求出波函数表达式。

偶模：令

$$\Psi(\xi) = b_0 + \frac{1}{2}b_2\xi^2 + \frac{1}{3}b_3\xi^3 + \frac{1}{4}b_4\xi^4 + \frac{1}{5}b_5\xi^5 + \frac{1}{6}b_6\xi^6 + \frac{1}{7}b_7\xi^7 \tag{55}$$

代入(36)式,可求得(取 $b_0 = 1$)

$$\Psi(\xi) = 1 - \frac{\varepsilon}{2}\xi^2 + \frac{1}{24}(\varepsilon^2+2)\xi^4 + \frac{1}{20}a_3\xi^5 + \frac{1}{30}\left[a_4 - \frac{5}{24}(\varepsilon^2+2) - \frac{\varepsilon}{2}\right]\xi^6 - \frac{1}{42}a_3\left[\frac{\varepsilon}{20}+\frac{1}{2}\right]a_3\xi^7 \tag{56}$$

作为核验,对于线性谐振子,$a_3 = a_4 = 0$, $\varepsilon = 2n+1$,当 $n = 0,2,4,\cdots$时,(56)式与谐振子定态波函数 $\Psi_n(\xi) = H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$的展开式的前几项完全一致。

奇模:令

$$\Psi(\xi) = b_1\xi + \frac{1}{2}b_2\xi^2 + \frac{1}{3}b_3\xi^3 + \frac{1}{4}b_4\xi^4 + \frac{1}{5}b_5\xi^5 + \frac{1}{6}b_6\xi^6 + \frac{1}{7}b_7\xi^7 \tag{57}$$

代入(36)式,可求得(取 $b_1 = 1$)

$$\Psi(\xi) = \xi - \frac{\varepsilon}{6}\xi^3 + \frac{1}{120}(\varepsilon^2+6)\xi^5 + \frac{1}{30}a_3\xi^6 + \left[\frac{1}{42}a_4 - \frac{1}{5040}(\varepsilon^3+36\varepsilon)\right]\xi^7 \tag{58}$$

作为核验,对于线性谐振子,$a_3 = a_4 = 0$, $\varepsilon = 2n+1$,当 $n = 1,3,5,\cdots$时,(58)式与谐振子定态波函数 $\Psi_n(\xi) = H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$的展开式的前几项完全一致。

6.2 对称势函数

无量纲势能函数为 $\mu(\xi) = \xi^2 + a_4\xi^4 + a_6\xi^6$,令

$$\Psi(\xi) = b_0 + \frac{1}{2}b_2\xi^2 + \frac{1}{4}b_4\xi^4 + \frac{1}{6}b_6\xi^6 + \frac{1}{8}b_8\xi^8 \tag{59}$$

代入(36)式,可求得(取 $b_0 = 1$)

$$\Psi(\xi) = 1 - \frac{\varepsilon}{2}\xi^2 + \frac{1}{24}(\varepsilon^2+2)\xi^4 - \frac{1}{720}(\varepsilon^3+14\varepsilon-24a_4)\xi^6 - \frac{1}{56}\left[\frac{\varepsilon^4}{720} - \frac{\varepsilon^2}{45} + \frac{7}{15}\varepsilon a_4 - \frac{1}{12} + a_6\right]\xi^8 \tag{60}$$

参 考 文 献

[1] Zeng Jinyan (曾谨言). Quantum Mechanics (量子力学上册), Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1981, Vol.1, Chap.3

[2] Flügge S (S.福里格). Practical Quantum Mechanics (实用量子力学上册), Education Press (人民教育出版社), Beijing (北京), (Springer-Verlag) 1974: Problems 40, 39, 30; 1983: Problems 40, 39, 30

[3] Ter Harr D (D.特哈尔). Problems in Quantum Mechanics (量子力学习题集), Higher Education Press (高等教育出版社), Beijing (北京), 1965: 1

[4] Gongou Xu, Wenge Wang, Yatian Yang. *Phys. Rev. A*, 1992, **45**: 401

[5] Scherer W. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**: 1495

[6] Swenson R J, Danforth S H. *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**: 1734

[7] Killenbeck J P. Mechanics, Adam Hilger Ltd., 1983, Chap. 9

[8] Grant M, Lai C S. *Phys. Rev. A.*, 1979, **29**: 718

[9] Xiao Changming (肖长明), Luo Jiuli (罗久里). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 141

[10] Hou Xiwen (侯喜文), Tan Yin (覃颖), Mao Feng (毛峰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 181

Algebraic Recursion Formulas for Perturbation Calculation of Energy Levels and Wave Functions in Potential Wells *

She Shouxian ** , Wu Liu, Wang Jian, Zhang Sijiong
(*Department of Physics*, *Northern Jiaotong University*, *Beijing* 100044)

Abstract Using hypervirial theorem (HVT) and Hellmann - Feynman theorem (HFT), perturbation calculation of successive order approximate values of energy levels in a potential well with power series expansion of the potential energy are processed. Algebraic recursion formulas for calculating energy levels are deduced. We use the exact energy levels for parabolic potential well (one dimensional harmonic oscillator) as zero order approximation, and derive algebraic formulas for successive order approximate energy levels for given potential energy function. The corresponding wave functions can then be written as polynomials in which coefficients are expressed in terms of the energy levels and coefficients in the power series of potential energy. In this way, tedious and cumbersome perturbation calculations in Rayleigh - Schr ö dinger perturbation method are avoided. Thus the present method is simple, efficient and time saving.

Typical examples are illustrated with the algebraic formulas, including: energy levels for Gaussian potential well; for modified Pö schel - Teller well; potential wells for anharmonic oscillators; Morse potential for vibrational energy levels of diatomic molecules and modified Morse potential for vibrational - rotational energy levels. Formulas for calculation of wave functions corresponding to calculated energy levels are given for anharmonic oscillators and for symmetric potential energy functions.

The present method can be extended to two or three dimensional potential well, and can also be used in other mathematically analogous eigenvalue problem.

Key words Energy levels, Wave function, Perturbation theory, Algebraic recursion formulas

* Supported by Science and Technology Papers foundation, Northern Jiaotong University.

** To whom correspondence should be addressed, Email: wbli@center.njtu.edu.cn