

两个严格可解的双原子分子势函数^{*}

孙久勋 章立源¹⁾

(北京大学物理系, 北京 100871)

(1995 年 6 月 5 日收到; 1995 年 8 月 31 日收到修改稿)

提出了一个新的势函数, 其 **Schrödinger** 方程严格可解. 同时提出一个新的变量变换关系, 严格求解了双曲型 **Pöschl-Teller** 分子势 **Schrödinger** 方程的束缚态. 得出的能级公式形式封闭、简单, 归一化波函数用超几何级数表达. 文献中关于 **Hulthén** 势和修正 **Pöschl-Teller** 势及无反射势的结果都作为特例包含在本文更一般的结论之中. 最后, 还讨论了本文势函数对双原子分子的实际应用.

PACC: 0365; 3115; 3310

1 引 言

量子力学中的很多问题最后都归结为求解相应势函数的 **Schrödinger** 方程. 然而, 对于大部分势函数, 其相应的 **Schrödinger** 方程都只能数值求解. 迄今为止, 人们只找到氢原子、谐振子等极少数几个能够严格求解的势函数^[1]. 这些势函数不仅本身就描述了一定的物理体系, 并且是很多复杂问题求解的基础, 其应用相当广泛. 因此, 发现和寻找能够严格求解的势函数, 无论在理论上或应用上都具有很大的意义^[2-5]. 本文提出了一个这样的势函数, 其一维情形和三维情形 **S** 态的 **Schrödinger** 方程严格可解, 并求出了三维情形 **S** 态的严格解, 一维情形的解也很容易由此得到.

同时我们还提出了一个新的变量变换关系, 表明了双曲型 **Pöschl-Teller** (缩写为 **PT**) 分子势^[2]也是严格可解的. 得出的能级公式形式封闭、简单, 归一化波函数用超几何级数表达. 新势函数的吸引部分相当于所谓的 **Hulthén** 势, 双曲型 **PT** 分子势的吸引部分相应于修正 **PT** 势和无反射势. 因此文献中关于 **Hulthén** 势^[1]和修正 **PT** 势及无反射势^[1-8]的结果都包含在本文更一般的结论之中. 最后还讨论了本文势函数对双原子分子的实际应用, 并与 **Morse** 势^[9]作了对比. 结果表明, 这几个势函数对双原子分子 **Rydberg-Klein-Rees** (缩写为 **RKR**) 势函数曲线和实验振动能级的描述精度相近, 可作为能互相替换的势函数使用, 这对研究某些问题是很方便的.

2 新势函数的提出与求解

我们提出的新势函数为

^{*} 高等学校博士学科点基金资助的课题.

¹⁾ 通讯联系人.

$$U(r) = D_e \left[\frac{A}{(e^{ax} - 1)^2} - \frac{B}{(e^{ax} - 1)} \right], \quad (1)$$

其中 $x = r/r_e$, r 是径向坐标, D_e 是势阱深度, r_e 是平衡距离. 此势函数的吸引部分相应于所谓的 Hulthén 势, 文献[1] 中已用超几何级数求出其严格解. 本文将其扩展到包含排斥部分的势函数, 求解过程得到简化, 并得出了归一化的波函数, 这对于实际应用是很有意义的.

对于双原子分子的情况, 一般要求势函数满足下列条件:

$$U(0) \rightarrow \infty, \quad U(\infty) \rightarrow 0 \quad (2)$$

$$\text{及} \quad U(r_e) = -D_e, \quad U'(r_e) = 0. \quad (3)$$

由此可以定出(1)式中的系数

$$A = (e^a - 1)^2, \quad B = 2(e^a - 1). \quad (4)$$

为了确定第三参数 α , 可以利用下列条件:

$$U''(r_e) = \frac{2D_e\alpha^2}{r_e^2(1 - e^{-a})^2} = \mu\omega_e^2, \quad (5)$$

其中 μ 是折合质量, ω_e 是在平衡位置附近振动的角频率. D_e , r_e 和 ω_e 是三个最常用的实验分子常数.

描述中心力场中 S 态的径向 Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] \chi = 0, \quad (6)$$

其中 E 为能量, χ 为径向本征波函数. 只考虑束缚态, $E < 0$. 引进下列无量纲参量:

$$\beta^2 = -\frac{2\mu E r_e^2}{\hbar^2 \alpha^2} > 0, \quad \gamma^2 = \frac{2\mu D_e r_e^2 B}{\hbar^2 \alpha^2}, \quad \delta^2 = \frac{2\mu D_e r_e^2 A}{\hbar^2 \alpha^2}. \quad (7)$$

将势函数(1)式代入方程(6), 并作变量代换 $y = e^{-ax}$, 得到

$$y^2 \frac{d^2\chi}{dy^2} + y \frac{d\chi}{dy} + \left[-\beta^2 + \frac{\gamma^2 y}{1-y} - \frac{\delta^2 y^2}{(1-y)^2} \right] \chi = 0. \quad (8)$$

求解此方程的边界条件为

$$\text{当 } y = 0, \text{ 即 } r \rightarrow \infty \text{ 时, } \chi = 0; \quad (9)$$

$$\text{当 } y = 1, \text{ 即 } r \rightarrow 0 \text{ 时, } \chi = 0. \quad (10)$$

令

$$\chi = y^\beta (1-y)^m \omega(y), \quad (11)$$

代入方程(8), 可以证明, 当 m 取如下值时:

$$m = \frac{1}{2} + \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{4}}, \quad (12)$$

方程(8)将化为关于 ω 的超几何方程^[1,10]

$$y(1-y)\omega'' + [(2\beta+1) - (2\beta+2m-1)y]\omega' - [(2\beta+1)m - \gamma^2]\omega = 0. \quad (13)$$

此方程的完全解为

$$\omega(y) = A {}_2F_1(a, b, c; y) + B y^{1-c} {}_2F_1(a+1-c, b+1-c, 2-c; y), \quad (14)$$

其中 ${}_2F_1(a, b, c; y)$ 为超几何级数, 而

$$\begin{aligned} a &= \beta + m + \sqrt{\beta^2 + \gamma^2 + m(m-1)}, \\ b &= \beta + m - \sqrt{\beta^2 + \gamma^2 + m(m-1)}, \\ c &= 2\beta + 1. \end{aligned} \quad (15)$$

既然 $\beta > 0$, 那么 $c > 1$, 第一边界条件(9)式要求(14)式等号右端第二项的系数 $B = 0$. 至于第二个边界条件(10)式, 由(11)式知道, 只要 ${}_2F_1(a, b, c; y)$ 在 $y = 1$ 时取有限值就能满足. 由于超几何级数 ${}_2F_1(a, b, c; y)$ 为变量 y 的无穷项幂级数, 其收敛区间为 $[0, 1)$, 除非

$$b = -n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (16)$$

${}_2F_1(a, b, c; y)$ 约化为关于 y 的 n 次多项式而取有限值^[1,10], 否则当 $y = 1$ 时级数将发散. 于是我们知道, (16)式就是本征值条件. 本征函数为

$$\chi_n = N_n y^\beta (1-y)^m {}_2F_1(a, -n, c; y), \quad (17)$$

其中 N_n 为归一化因子,

$$N_n = \left[\frac{(a+n) \Gamma(a) \Gamma(c+n)}{n! \Gamma^2(c) \Gamma(a-c+1)} \right]^{1/2}. \quad (18)$$

将(15)式代入(16)式, 得到

$$\beta = \frac{\gamma^2 + m(m-1) - (m+n)^2}{2(m+n)} > 0. \quad (19)$$

由于 $\beta > 0$, 因此必定有

$$n < \sqrt{\gamma^2 + m(m-1)} - m. \quad (20)$$

(20)式意味着束缚态的数目是有限的. 利用(7)式, 本征值公式(19)可以写为

$$E_n = - \frac{\hbar^2 \alpha^2 [n^2 + m(2n+1) - \gamma^2]^2}{8 \mu r_e^2 (m+n)^2}. \quad (21)$$

3 双曲型 PT 分子势的严格解

Pöschl-Teller 在文献[2]中提出了两个分子势, 其中一个三角函数型的, 另一个是双曲函数型的. 三角型 PT 分子势在文献[1,2]中已用超几何级数求出严格解, 而双曲型 PT 分子势则至今尚未见到严格解的报道. 其形式为

$$U(r) = D_e \left[\frac{A}{\sinh^2(\alpha x)} - \frac{B}{\cosh^2(\alpha x)} \right], \quad (22)$$

式中各参变量的意义同前. 此势函数的吸引部分文献中称为修正 PT 势, 它被人们用于 KdV 孤子问题的研究^[7,8]; 当 $B \propto N(N-1)$, N 为正整数时, 此吸引部分被称为无反射势^[3,4], 因为平面波通过此势阱不发生反射而得名. 文献[1]中用超几何级数已求出修正 PT 势的能量本征值公式, 但其所用的变量变换不能得出归一化的本征波函数. 鉴于应用上的重要性, 对于修正 PT 势和无反射势的研究最近又受到相当的重视, 文献[3—5]应用 associated-Legendre 多项式严格求解了其相应的 Schrödinger 方程, 但其求解过程和解的

形式都相当复杂. 此处我们提出一个新的变量变换关系, 直接对包含排斥部分的普遍势函数(22)式严格求解, 得到的归一化波函数用超几何级数表达, 求解过程和解的形式都得到简化, 为实际应用提供了方便.

对于双原子分子的情形, 此势函数同样应满足前面的条件. 由条件(3)式可以定出系数

$$A = \sinh^4 \alpha, \quad B = \cosh^4 \alpha. \quad (23)$$

与(5)式相应, 可以得到决定第三参数 α 的条件,

$$U''(r_e) = \frac{8 D_e \alpha^2}{r_e^2} = \mu \omega_e^2. \quad (24)$$

将势函数(22)式代入方程(6), 采用如下变量变换关系:

$$y = \operatorname{sech}^2(\alpha x), \quad (25)$$

只考虑束缚态, 并引进下列无量纲参量:

$$\beta^2 = -\frac{\mu E r_e^2}{2 \hbar^2 \alpha^2} > 0, \quad \gamma^2 = \frac{\mu D_e r_e^2 A}{2 \hbar^2 \alpha^2}, \quad \delta^2 = \frac{\mu D_e r_e^2 B}{2 \hbar^2 \alpha^2}. \quad (26)$$

可以证明, 方程(6)将化为如下的超几何方程:

$$y(1-y)\chi'' + \left(1 - \frac{3}{2}y\right)\chi' + \left(-\frac{\beta^2}{y} - \frac{\gamma^2}{1-y} + \delta^2\right)\chi = 0. \quad (27)$$

求解此方程的边界条件与(9), (10)式相同. 令

$$\chi = y^\beta (1-y)^m \omega(y), \quad (28)$$

$$m = \frac{1}{4} + \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{16}}, \quad (29)$$

代入方程(27), 可以将其化为关于 ω 的超几何方程的标准形式

$$y(1-y)\omega'' + \left[(2\beta+1) - \left(2m+2\beta+\frac{3}{2}\right)y\right]\omega' - \left[(m+\beta)^2 + \frac{1}{2}(m+\beta) - \delta^2\right]\omega = 0. \quad (30)$$

同前, 得到满足边界条件(9)式的解为

$$\omega(y) = A {}_2F_1(a, b, c; y), \quad (31)$$

其中

$$\begin{aligned} a &= \beta + m + \frac{1}{4} + \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{16}}, \\ b &= \beta + m + \frac{1}{4} - \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{16}}, \\ c &= 2\beta + 1. \end{aligned} \quad (32)$$

本征值条件与(16)式相同, 由(32)式可得到

$$\beta = \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{16}} - m - n - \frac{1}{4} > 0. \quad (33)$$

由此定出 n 的最大取值范围为

$$n < \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{16}} - \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{16}} - \frac{1}{2}.$$

(34)

将(26)式代入(33)式,得出能量本征值公式为

$$E_n = -2 \frac{\hbar^2 \alpha^2}{\mu r_e^2} \left[\sqrt{\delta^2 + \frac{1}{16}} - \sqrt{\gamma^2 + \frac{1}{16}} - n - \frac{1}{2} \right]^2.$$

(35)

相应的本征波函数形式与(17)式相同,只是其中各参量应取此处所给出的值.

4 讨 论

在表 1 和表 2 中,我们给出了本文势函数对两个典型双原子分子应用的结果,作为对照,表中同时列出了实验数据和 Morse 势^[1,9]的结果.所需的实验分子常数包括离解能 D_e ,平衡距离 r_e ,分子在平衡位置附近振动的角频率 ω_e 及 RKR 势函数,均见文献[11, 12].RKR 势是由双原子分子的一组实验振动能级值用数值方法倒推出来的势能值,其

表 1 势函数计算值与 RKR 势 U_{RKR} 的偏差 U_{M} , Morse 势;
 U_{PT} , 双曲 PT 势; U_{N} , 新势函数; $\Delta U_i = U_i - U_{\text{RKR}}$

分子态	n	r/nm	$U_{\text{RKR}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta U_{\text{M}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta U_{\text{PT}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta U_{\text{N}}/\text{cm}^{-1}$
Cs_2 $X' \Sigma_g^+$	137	0.34923	3629.099	1805.615	1854.287	2219.044
	120	0.35088	3512.575	1700.383	1745.575	2087.172
	80	0.36151	2772.466	1174.203	1201.828	1422.401
	40	0.38422	1559.92	459.78	468.397	545.75
	0	0.45408	20.981	0.54	0.547	0.62
	0	0.47607	20.981	-0.543	-0.544	-0.613
	40	0.59781	1559.92	-243.14	-244.173	-269.12
	80	0.70072	2772.466	-414.982	-416.199	-459.86
	120	0.89633	3512.575	-224.993	-225.513	-259.889
	137	1.15322	3629.099	-42.395	-42.495	-54.4
ICl $A' ^3\Pi_2$	38	0.2306	4803.73	1130.463	1130.871	1163.975
	30	0.2312	4539.68	1118.388	1118.768	1149.489
	20	0.234	3664.63	830.888	831.143	852.576
	10	0.2404	2134.22	371.574	371.611	380.278
	0	0.2596	111.85	3.195	3.201	3.271
	0	0.2744	111.85	-0.795	-0.76	-0.859
	10	0.3145	2134.22	-199.546	-199.562	-202.94
	20	0.3533	3664.63	-270.953	-270.961	-276.283
	30	0.4257	4539.68	-18.221	-18.227	-21.559
	38	0.5551	4803.73	47.084	47.084	46.576

表 2 计算能级与实验能级 E_{exp} (从零点能计起) 的偏差
 E_M , Morse 势; E_{PT} , 双曲 PT 势; E_N , 新势函数; $\Delta E_i = E_i - E_{\text{exp}}$

分子态	n	$E_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_M/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{PT}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_N/\text{cm}^{-1}$
CS_2 $X' \Sigma_g^+$	14	570.78	-7.896	-7.986	-9.038
	28	1107.62	-29.267	-29.267	-33.28
	42	1608.09	-61.683	-61.685	-69.722
	56	2068.76	-101.712	-101.714	-114.37
	70	2484.92	-144.647	-144.679	-161.96
	84	2850.22	-184.136	-184.137	-205.602
	98	3156.28	-211.799	-211.801	-236.381
	112	3392.52	-217.057	-217.058	-243.194
	125	3539.14	-191.649	-191.65	-217.385
	137	3608.12	-138.12	-138.121	-161.55
ICl $A' {}^3\Pi_2$	3	650.62	-7.941	-7.938	-8.062
	7	1461.06	-33.884	-33.877	-34.391
	10	2022.37	-61.127	-61.115	-62.038
	14	2701.95	-101.022	-101.001	-102.552
	17	3154.57	-128.185	-128.167	-130.182
	21	3672.49	-151.235	-151.213	-153.785
	25	4081.08	-147.707	-147.68	-150.64
	30	4427.83	-95.677	-95.644	-98.704
	34	4593.69	-35.607	-35.571	-38.284
	38	4691.88	9.381	9.421	7.536

具体计算方法在分子光谱学的书中都可找到. 一般所说的实验双原子分子势函数就是指用 RKR 方法推算出来的关于 $U(r)$ 的数值结果. 由表中可见, 这几个势函数对双原子分子 RKR 势函数曲线和实验振动能级的描述精度, 新势函数稍差, 双曲 PT 分子势和 Morse 势相近, 在一般情况下可作为能互相替换的势函数使用, 这对研究某些问题是很方便的.

特别是本文势函数的求解没有作任何近似, 即使在只考虑势函数吸引部分的情况下, 本文的所有公式和结果都能成立. 文献中关于 Hulthén 势^[1] 和修正 PT 势及无反射势^[1-8] 的结果都作为特例包含在本文更一般的结论之中, 也就是说, 本文的势函数可以应用于双原子分子以外的其它场合. Hulthén 势曾被用于描述碱性卤化物 F 色心的电子性质^[13], 修正 PT 势则在 KdV 孤子理论问题的研究中起十分重要的作用^[7,8], 文献[3]还指出了将无反射势应用于光波导理论设计计算中的可能性. 本文将这两种势函数扩展到包含排斥部分的普遍情形, 并得出用超几何级数表达的形式简洁的严格解, 将大大增强其应用价值. 研究和探讨本文势函数对其它问题的应用, 将是很有意义的工作. 同时有关散射态的工作也正在进行之中, 结果将另文发表.

感谢北京大学计算中心对本工作的支持.

- [1] S. Flügge 著, 周康巍、胡志雄、王慧素译, 应用量子力学(四川教育出版社, 成都, 1987).
- [2] G. Pöschl, E. Teller, *Zs. Phys.*, **83**(1933), 143.
- [3] 周光辉, 物理学报, **42**(1993), 173.
- [4] 周光辉、文根旺, 物理学报, **42**(1993), 345.
- [5] 陈昌远、胡嗣柱, 物理学报, **44**(1995), 9.
- [6] 朗 道著, 严 肃译, 量子力学(非相对论理论, 上册)(人民教育出版社, 北京, 1980).
- [7] G. L. Lamb, Jr., *Elements of Soliton Theory* (John Wiley and Sons, New York, 1986), p. 33.
- [8] G. S. Gradner *et al.*, *Commun. Pure and Appl. Math.*, **27**(1974). 93.
- [9] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**(1929). 57.
- [10] 王竹溪、郭敦仁著, 特殊函数概论(科学出版社, 北京, 1979).
- [11] W. Weickenmeier *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 5354.
- [12] J. C. D. Brand, D. Bussieres and A. R. Hoy, *J. Mol. Spectrosc.*, **113**(1985), 388.
- [13] 胡嗣柱、苏汝铿, 物理学报, **40**(1991), 1201.

TWO EXACTLY SOLVABLE POTENTIALS FOR DIATOMIC MOLECULES

SUN JIU-XUN ZHANG LI-YUAN

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

(Received 5 June 1995; revised manuscript received 31 August 1995)

ABSTRACT

We present a new potential function with an exactly solvable Schrödinger equation. At the same time, we propose a new variable transformation to show that the hyperbolic Pöschl-Teller molecular potential is also exactly solvable. The form of the solutions is not only closed, but also very simple. The normalized wave functions are expressed by the hypergeometric series. All the results of the Hulthén potential and the modified Pöschl-Teller potential as well as the reflectionless potential in the existing literature are contained in the more general conclusions of this paper as special cases. Finally, practical applications of the potentials in this paper to diatomic molecules are discussed.

PACC: 0365; 3115; 3310