对称势场下的定态薛定谔方程的数值计算

摘要：用射击法（shooting method）对一维无限深方势阱、简谐振子、非简谐振子的定态薛定谔方程进行数值计算，计算出近似的波函数和本征能量值。并将计算结果与理论结果比较，分析射击法（shooting method）的可行性以及精确度。
关键词：射击法（shooting method)，数值计算，定态薛定谔方程，方势阱，简谐振子

引言：在量子力学中，对于薛定谔方程，只有少数问题有精确的解析解，如谐振子，一个粒子在方势阱中的运动，氢原子。其他非平凡的量子力学问题，很难获得其解析解或者说没有解析解。基于这个背景下，就很有必要研究薛定谔方程的数值解法。在计算机的计算能力日益强大的今天，用计算机计算薛定谔方程的数值解在各个领域发挥了重要作用。薛定谔方程的数值解法多种多样，在本文中，主要采用射击法（shooting method）对一些简单的问题（有解析解，可以对比理论值与计算值）进行数值计算，计算出本征能量值和相应的波函数。

1　一维方势阱

1.1　一维无限深方势阱的解析解

因为一维方势阱的势场具有如下形式

$$V(x)=\begin{cases} 0 & x<L, x>-L \\ \infty & x\geq L, x\leq -L \end{cases} \quad , \tag{1.1}$$

可以看出该势场不含时。在这种情况下，在势阱中，我们只需要解定态薛定谔方程

$$\frac{-\hbar}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=E\psi \quad , \tag{1.2}$$

上式中，m 为粒子的质量。对于该定态薛定谔方程，有通解

$$\psi=Aexp(ikx) \quad , \tag{1.3}$$

对应的本征能量值为

$$E=\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad . \tag{1.4}$$

则可得波矢为

$$k=\pm\sqrt{2mE}/\hbar \quad . \tag{1.5}$$

由此可得,在势阱中（ $-L<x<L$ ）波函数为

$$\begin{cases} \psi_+=Acos(k_+x) \\ \psi_-=Asin(k_-x) \end{cases} \quad . \tag{1.6}$$

在势场（1.1）下，理论上波函数应有 $\psi(\pm L)=0$ ，则要求波矢 k 应取如下分立的值

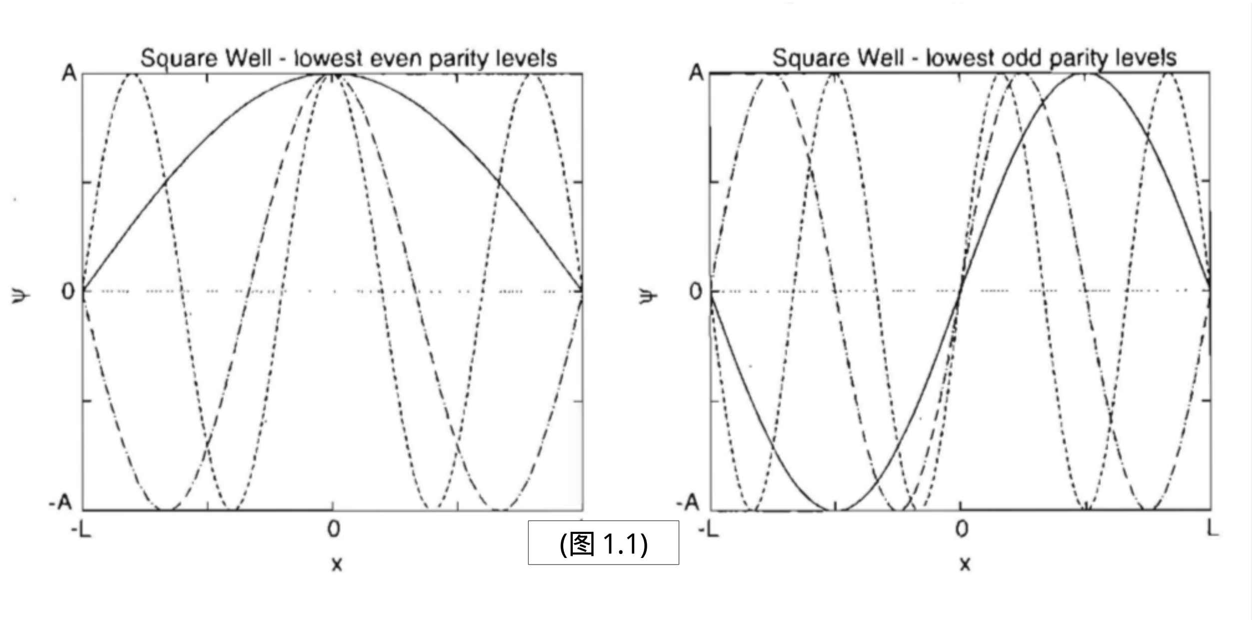
$$k_+=\frac{\pi}{2L},\frac{3\pi}{2L}, \ \ldots \ =\frac{(2n-1)\pi}{2L} \tag{1.7}$$

$$k_-=\frac{\pi}{L},\frac{2\pi}{L}, \ \ldots \ =\frac{n\pi}{L} \quad . \tag{1.8}$$

为了使计算简便，不妨令 $m=1,\hbar=1,L=1$,易得到最低的六个能级的本征能量为

$$E=\frac{\pi^2}{8},\frac{\pi^2}{2},\frac{9\pi^2}{8},2\pi^2,\frac{25\pi^2}{8},\frac{9\pi^2}{2}=1.2337,\ 4.9348,\ 11.1033,\ 19.7392,\ 30.8425,\ 44.4132 \quad . \tag{1.9}$$

波函数如（图 1.1）所示。



(图 1.1)

1.2 计算机数值解法

对于这种对称性的势场，可以使用较为简单的方法——射击法（shooting method）来计算。对于一个对称的势场，其相应的波函数也是对称或反对称的，即偶函数或奇函数，亦即 $\psi(+x)=\psi(-x)$ 或 $\psi(+x)=-\psi(-x)$ 。根据偶函数和奇函数的性质，我们可以知道在 x=0 处有：

当 $\psi(+x)=\psi(-x)$ 时，有 $d\psi/dx=0$ ，假定 $\psi(0)\neq 0$ ；

当 $\psi(+x)=-\psi(-x)$ 时，有 $\psi(0)=0$ ，假定 $d\psi/dx=1$.

射击算法充分利用了波函数的这个特点获得了波函数的一个初值，从而推算出其他位置的波函数。

对于取定的步长 Δx ，则有 $x=n\Delta x$ ，记 $\psi_n\equiv\psi(n\Delta x)$ ， $V_n\equiv V(n\Delta x)$ 。因此，波函数对位置的二阶导可以近似地写成如下形式：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}\approx\frac{\psi_{n+1}+\psi_{n-1}-2\psi_n}{(\Delta x)^2} \quad . \tag{1.10}$$

了为简便，同样地取 $m=1,\hbar=1,L=1$ ，可以得到

$$\psi_{n+1}=2\psi_n-\psi_{n-1}-2(\Delta x)^2(E-V_n)\psi_n \quad . \tag{1.11}$$

式（1.11）是射击法最基本的计算式。要计算出下一个位置的波函数，我们需要知道当前的波函数，和上一个位置的波函数。因为定态薛定谔方程是线性方程，其解乘上一个常数后仍是方程的解，所以可以取初值为：

偶函数解： $\psi_0=\psi_{-1}=1$ ；

奇函数解： $\psi_0=0,\ \psi_{-1}=-\Delta x$ 。

对于一个本征能量 E 可以用式（1.11）计算出一个满足一定势场下定态薛定谔方程的波函数。对于一个估计的本征能量 E，若 E 不是本征能量，则波函数会发散，当能量比本征能量小时，波函数向正无穷发散；当能量比本征能量大时，波函数向负无穷发散。根据这个规律，我们可以知道，如果逐步增加能量 ΔE ，当波函数的发散方向变化时，我们可以确能能量本征值应该在 $E\sim E+\Delta E$ 之间。这时如果减小 ΔE 的值，并按增量 ΔE 减小 E 的值，即 $E=E-\Delta E$ ，当发散再次反向时，可以确定能量本征值在 $E\sim E-\Delta E$ 之间。重得计算多次，可得到一个较精确能量本征值 E。

因为波函数是偶函数或者奇函数，所以只需要计算 $x\geq 0$ 即可。在此原理下可以编写程序计算能量本征值和波函数。用 python 编写的程序的核心代码如（图 1.2），完整代码见最后代码附录。

```python
E,dE,accE=(1.0,0.01,0.00001)
N,dx,b,sign=(100000,0.0001,2.0,1.0)
while(abs(dE)>=accE):
    psip=1.
    psi=1.
    psin=1.
    psi_list=[]
    x_list=[]
    for i in range(N):
        x_list.append(i*dx)
        psi_list.append(psi)
        psin=2*psi-psip-2*(E-vsw(i*dx))*dx**2*psi
        psip=psi
        psi=psin
        if abs(psi)>b:
            if sign*psi<0.:
                dE=-0.1*dE
                sign=psi
            E=E+dE
            break
print "E=%.5f"%E

def vsw(x):
    if abs(x)<1.:
        v=0.
    else:
        v=1000.
    return v
```

(图 1.2)

1.3 数值计算

说明：计算出的波函数**未归一化**。在这里，对波函数归一化没有实质上的探究意义，所以没有进行波函数的归一化。**图表中横坐标均为 x,纵坐标为** ψ 。

1.31 计算结果精度与势阱壁硬度的关系

理论上的势阱壁硬度是无限硬的，即阱外的势为无穷大，但是具体的数值计算过程中我们必须取某个具体的值，而不是无穷大，这个取值的大小会影响到计算结果的精度。现在取步长 $\Delta x=0.0001$,势阱外的势分别为 $V=1000,\ 10000,\ 100000,\ 1000000$,计算基态本征能量，并与理论值 $E_0=1.2337$ 对比。

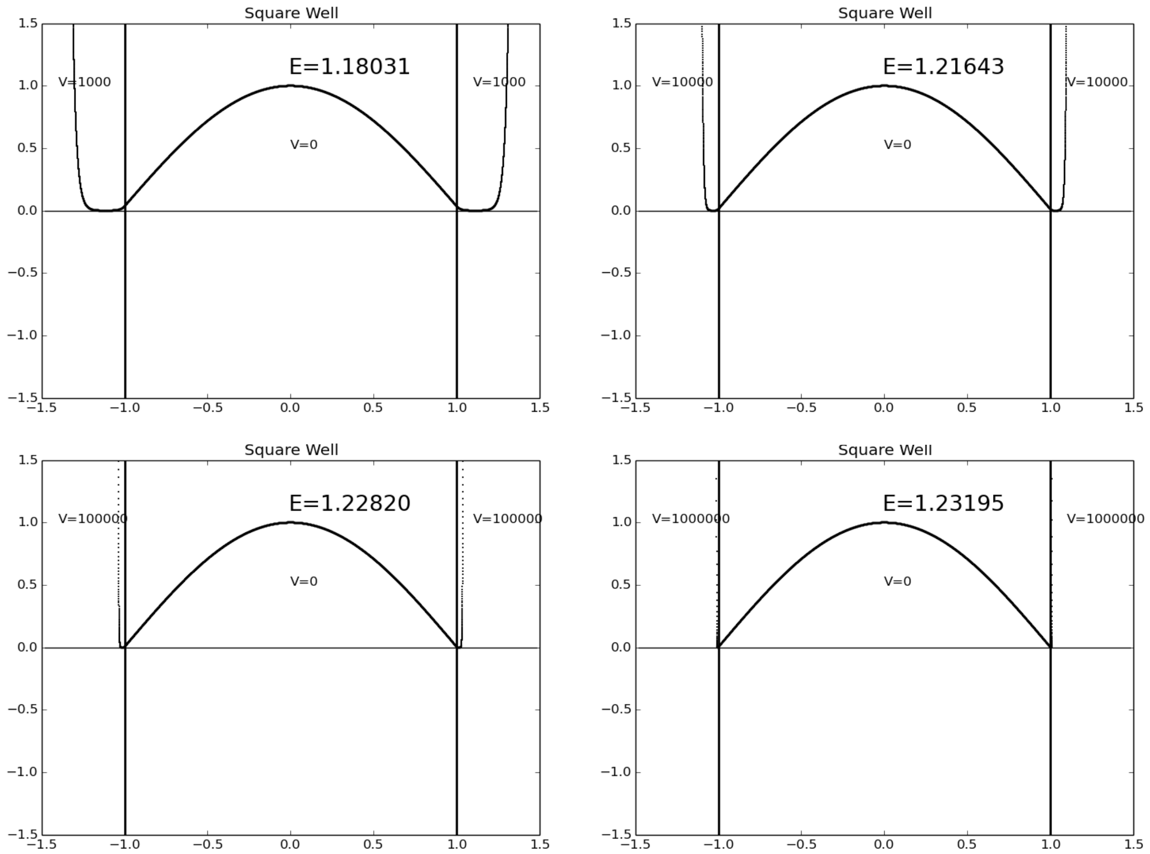
由（图 1.3）可以看出，当阱外势越大时，计算出的基态本征能量越精确，这个结果是我们意料之中的，也是符合物理规律的。当 V=1000000 时，E=1.23195，与理论值 $E_0=1.2337$ 相比，相对误差为

$$\frac{|E-E_0|}{E_0}\times 100\%=0.14\%$$ 。

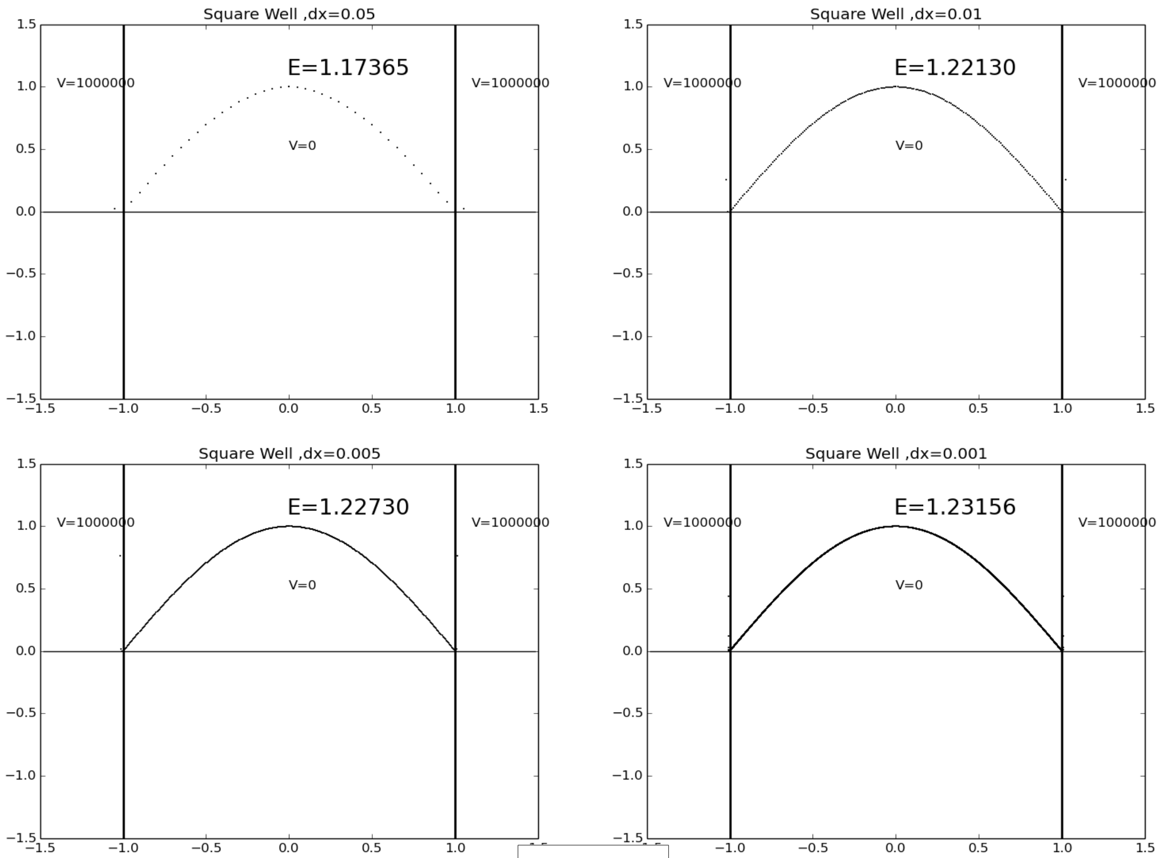
这个误差已经非常小，计算结果比较理想。为保证计算的精度，在以下的计算中，均取 V=1000000。

1.3.2 计算结果精度与步长 Δx 的关系

势阱外势的具体取值会影响到计算结果的精度，同样的，步长的取值也会影响到计算精度。现分别取步长 $\Delta x=0.05,\ 0.01,\ 0.005,\ 0.001$ ，可计算出如（图 1.4)的结果。计算结果表明，步长越小，计算越精确，当 $\Delta x=0.001$ 时可计算出比较理想的基态能量本征值 $E=1.23156$ 。当然，步长越小，意味着计算量就越大，在满足精度要求的前提下适当取步长即可。为保证计算精度，在以下的计算中，均取步长 $\Delta x=0.0001$ 。


Square Well
E=1.18031
V=1000
V=1000
V=0
Square Well
E=1.21643
V=10000
V=10000
V=0
Square Well
E=1.22820
V=100000
V=100000
V=0
Square Well
E=1.23195
V=1000000
V=1000000
V=0

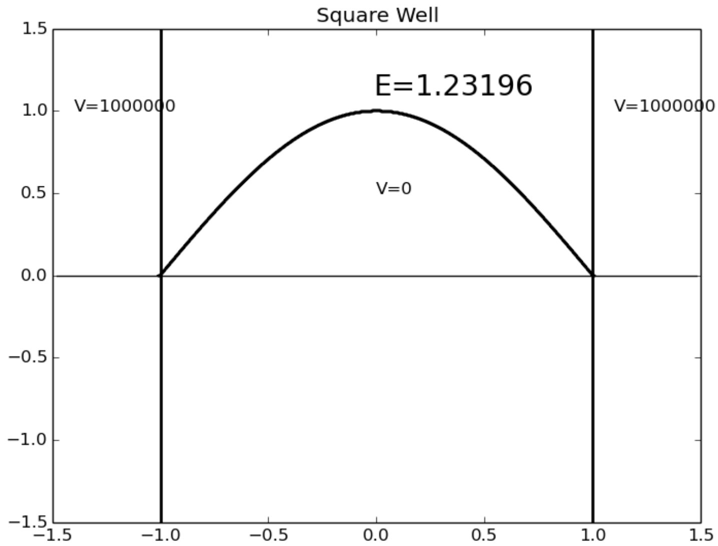
(图 1.3)

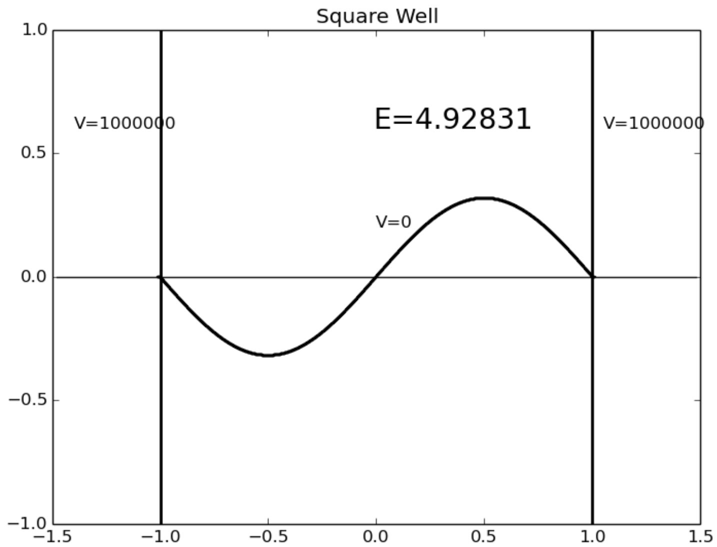

Square Well ,dx=0.05
E=1.17365
V=1000000
V=1000000
V=0
Square Well ,dx=0.01
E=1.22130
V=1000000
V=1000000
V=0
Square Well ,dx=0.005
E=1.22730
V=1000000
V=1000000
V=0
Square Well ,dx=0.001
E=1.23156
V=1000000
V=1000000
V=0

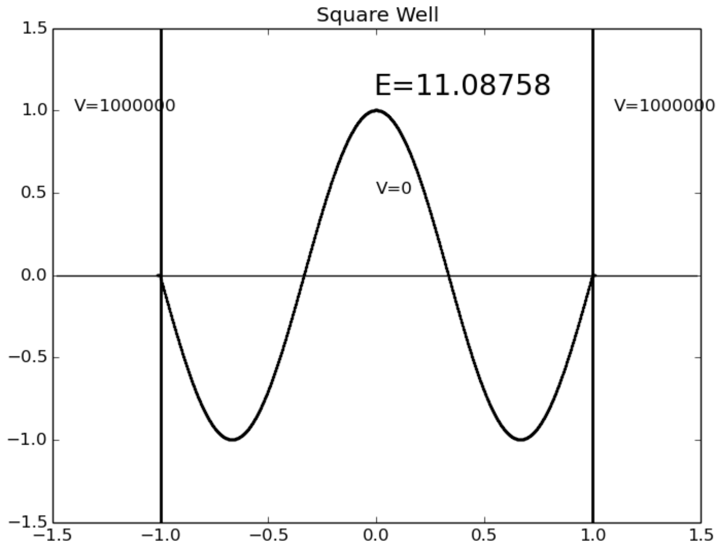
(图 1.4)

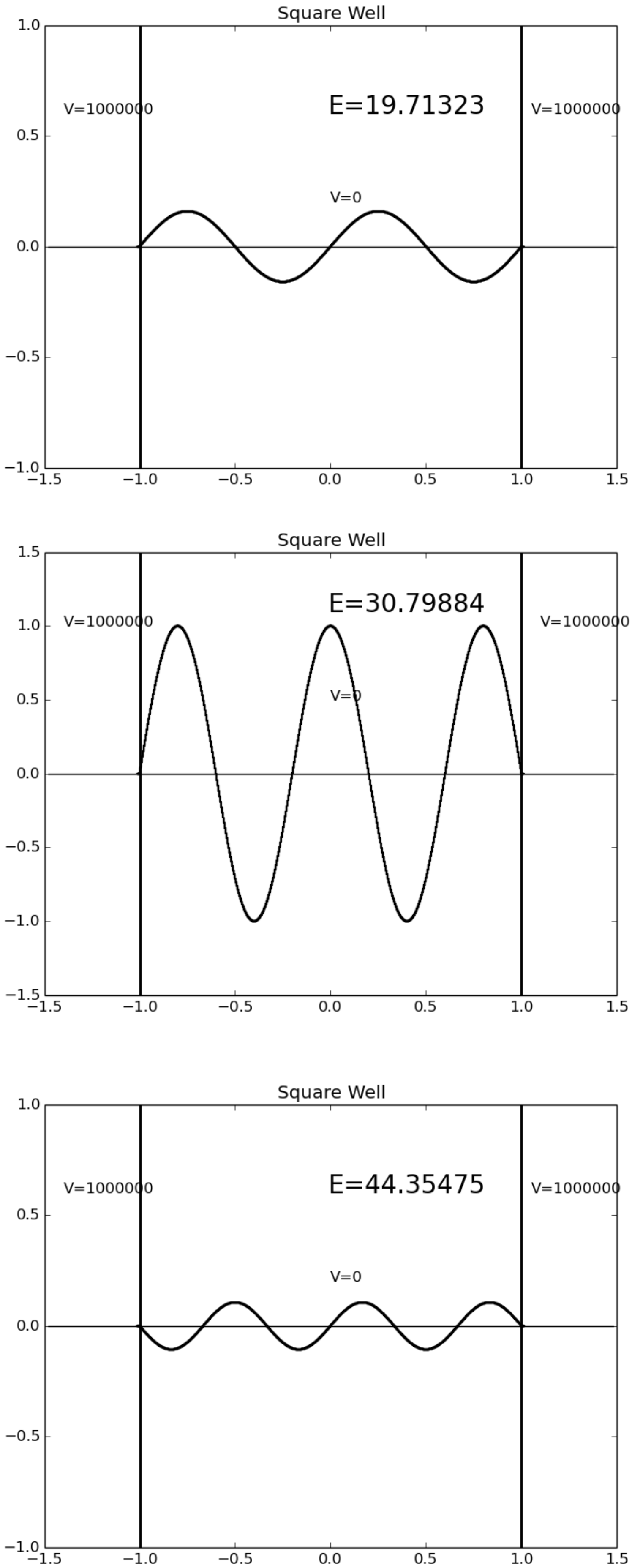
1.3.3 前六个能级的本征能量值和本征函数的数值解

前六个能级的本征能量和波函数（未归一化）如(图 1.5)所示：








Square Well
E=19.71323
V=1000000
V=1000000
V=0
Square Well
E=30.79884
V=1000000
V=1000000
V=0
Square Well
E=44.35475
V=1000000
V=1000000
V=0

(图 1.5)

一维无限深方势阱的前六个能级的本征能量的计算值和理论值分别为：

计算值： $E=1.2320,\ 4.9283,\ 11.0876,\ 19.7132,\ 30.7988,\ 44.3548$

理论值： $E=1.2337,\ 4.9348,\ 11.1033,\ 19.7392,\ 30.8425,\ 44.4132$

从对比的数据来看，这六个能级的本征能量计算值都比较理想。

（图 1.5）的波函数的形式跟（图 1.1）相比较，形状上基本一致。由于没有归一化，这里不能进行详细的比较。

2 简谐振子

2.1 简谐振子的解析解

简谐振子的势场为

$$V=\frac{1}{2}Kx^2\quad, \tag{2.1}$$

式中 x 为振子偏离平衡位置的位移，K 为弹性系数，在这里不妨取 K=1。

在此势场下，可以由相应的定态薛定谔方程解出本征能量为

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\qquad n=0,1,2,3,\ldots\quad, \tag{2.2}$$

式中， $\omega=\sqrt{K/m}=1$,这里已经取 K=1, m=1。因此前 6 个能级的本征能量为

$$E=0.5,\ 1.5,\ 2.5,\ 3.5,\ 4.5,\ 5.5\quad. \tag{2.3}$$

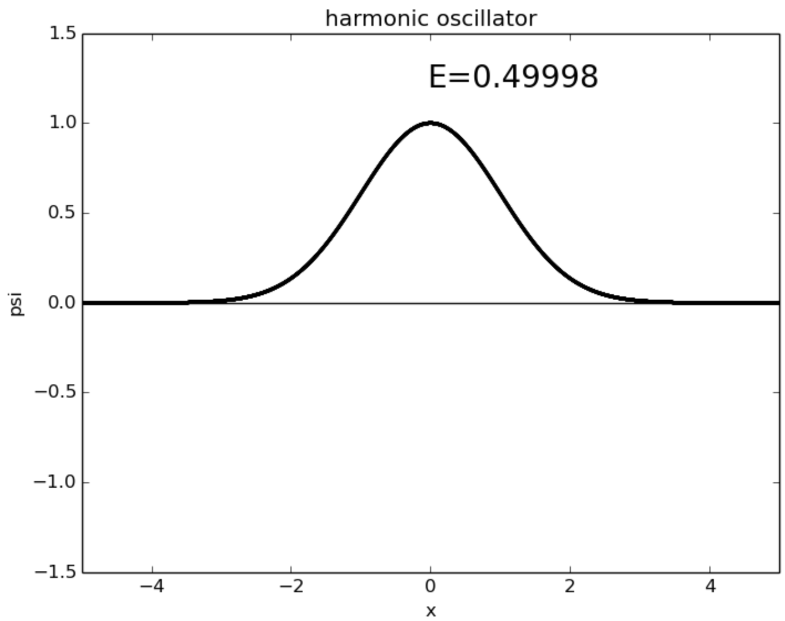
波函数较复杂，这里不列出。

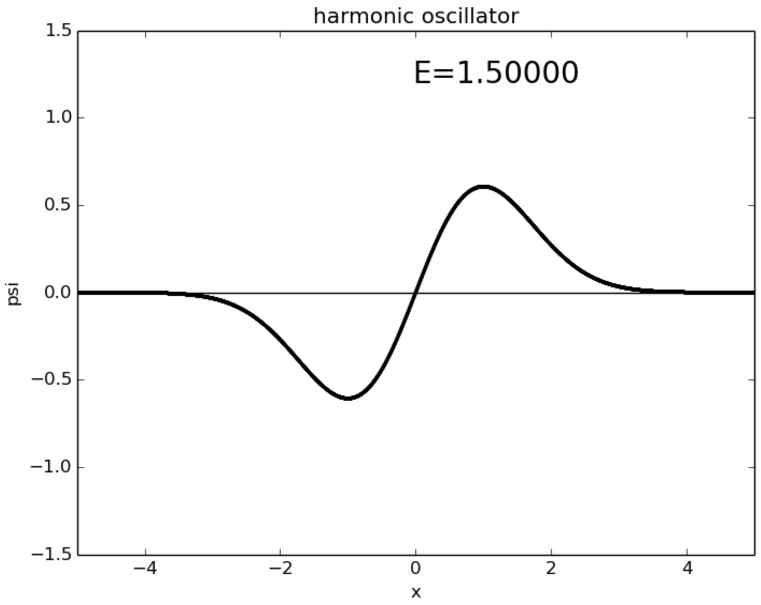
2.2 简谐振子的计算机数值解法

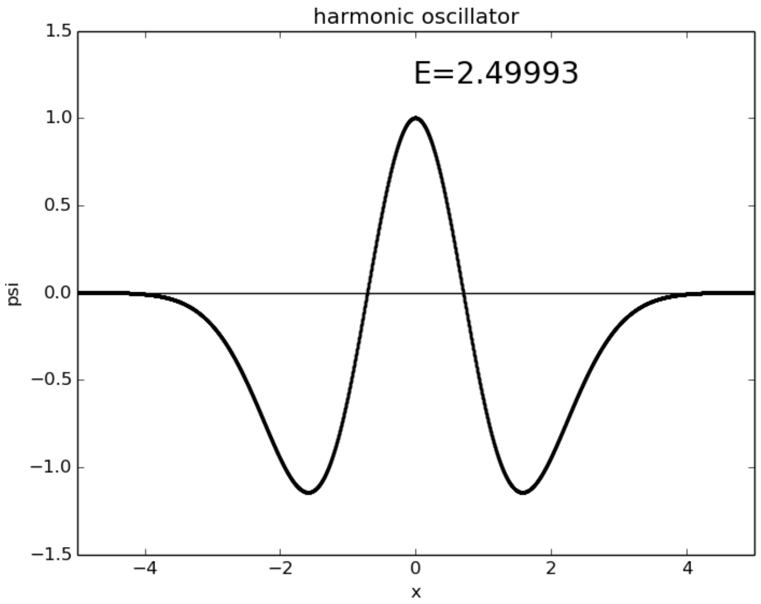
计算的方法仍采用射击法，所以计算方法跟第 1 小节中的方势阱的计算方法类似，只需要把之前的势场改为谐振子的势场即可。

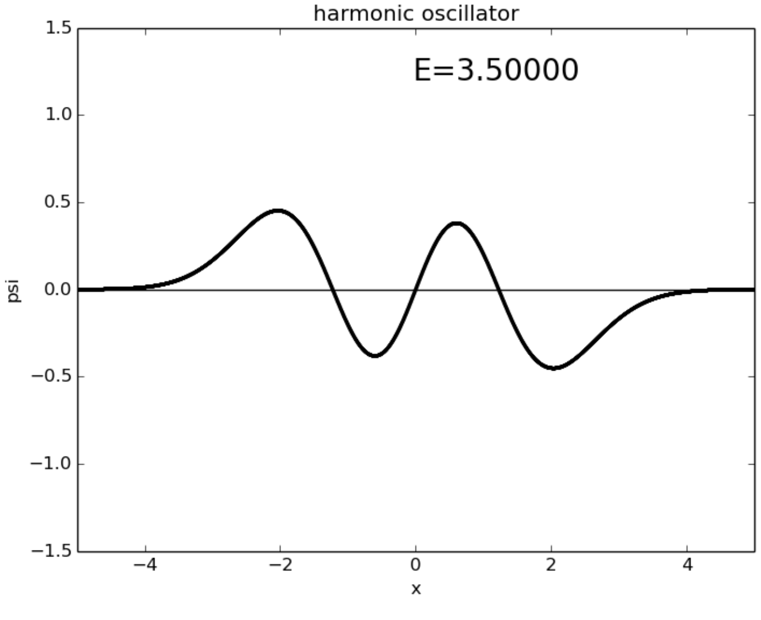
2.3 简谐振子的前六个能级的本征能量和波函数的数值解

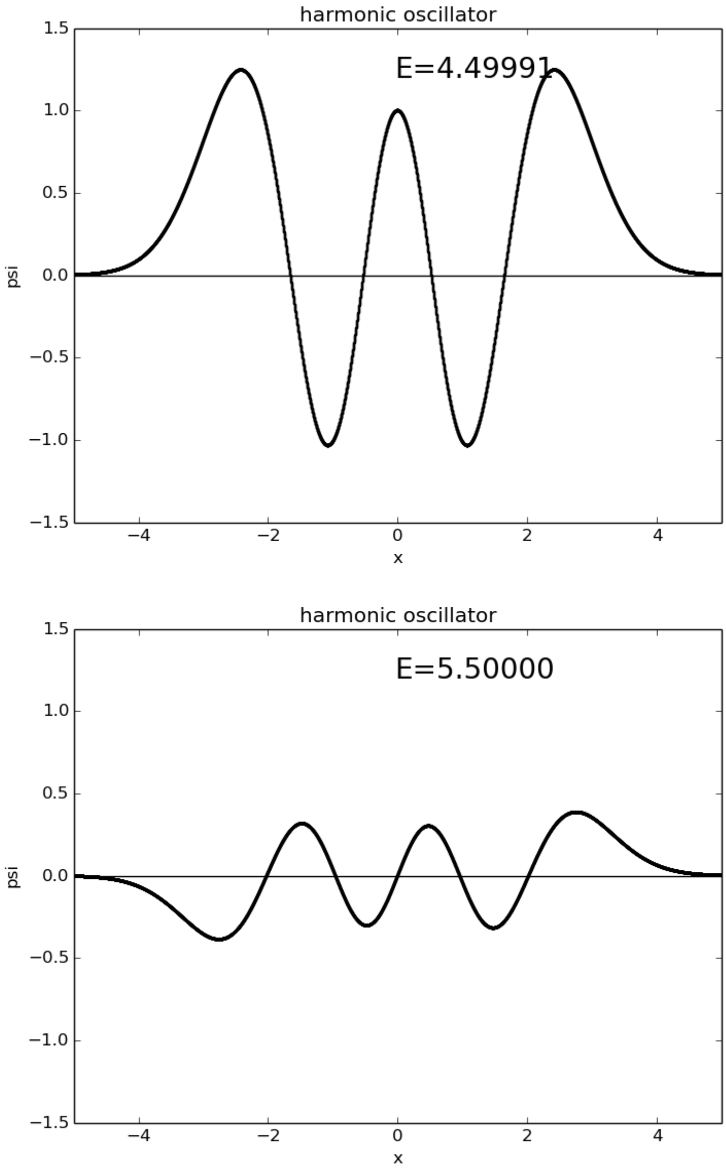
用程序计算出谐振子的前六个能级的本征能量和波函数，具体计算结果如（图 2.1）所示：




harmonic oscillator
E=1.50000
psi
x
1.5
1.0
0.5
0.0
−0.5
−1.0
−1.5
−4
−2
0
2
4


harmonic oscillator
E=2.49993
psi
x
1.5
1.0
0.5
0.0
−0.5
−1.0
−1.5
−4
−2
0
2
4


harmonic oscillator
E=3.50000
psi
x
1.5
1.0
0.5
0.0
−0.5
−1.0
−1.5
−4
−2
0
2
4



(图 2.1)

计算出的本征能量为 $E=0.49998, 1.50000, 2.49993, 3.50000, 4.49991, 5.50000$.可见，用射击法对简谐振子的计算，计算出来本征能量达到了极高的精度，效果非常理想！！！

3 非简谐振子

3.1 非简谐振子的数值计算方法

非简谐振子可以看成是对简谐振子的扰动，若取对称的非简谐振子势场为

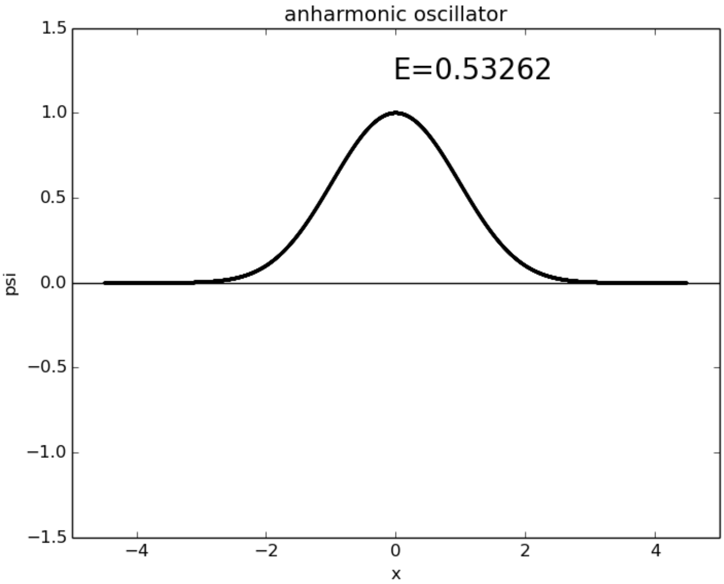
$$V=\frac{1}{2}\left(k_1x^2+k_2x^4\right) \quad , \tag{3.1}$$

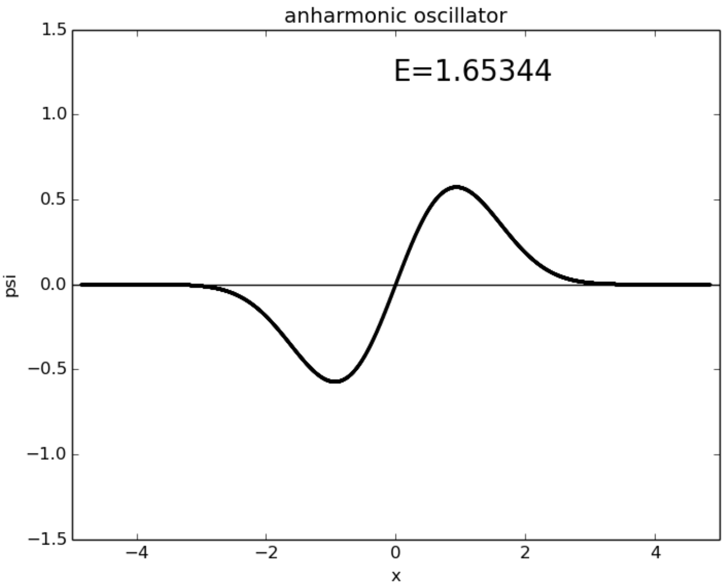
为了使非简谐项不太大，这里取 $k_1=1, k_2=0.1$ 。从该势场的形式可以看出，当 x 较小时，由简谐项支配；当 x 较大时则由非简谐项支配。由此可以猜测，该势场形式下的非简谐振子只在离 x=0 处较远时，波函数才会有可观的变化。

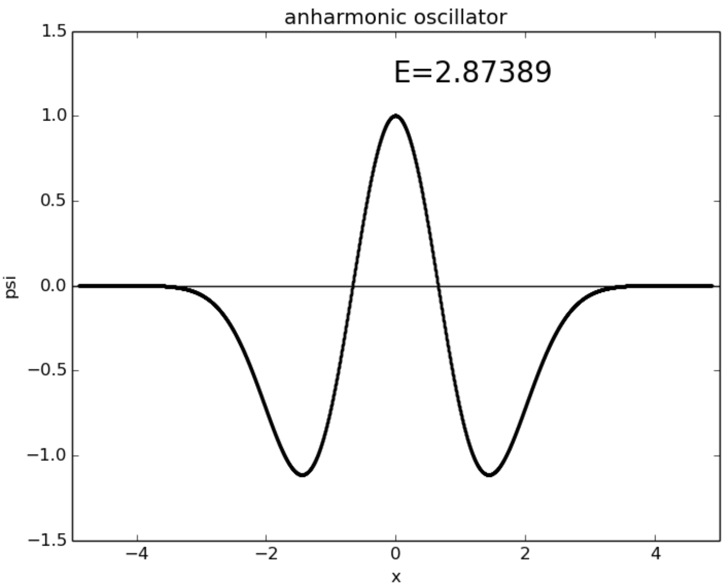
计算方法跟第 2 小节中简谐振子的计算方法一样，只需修改一下势场即可。

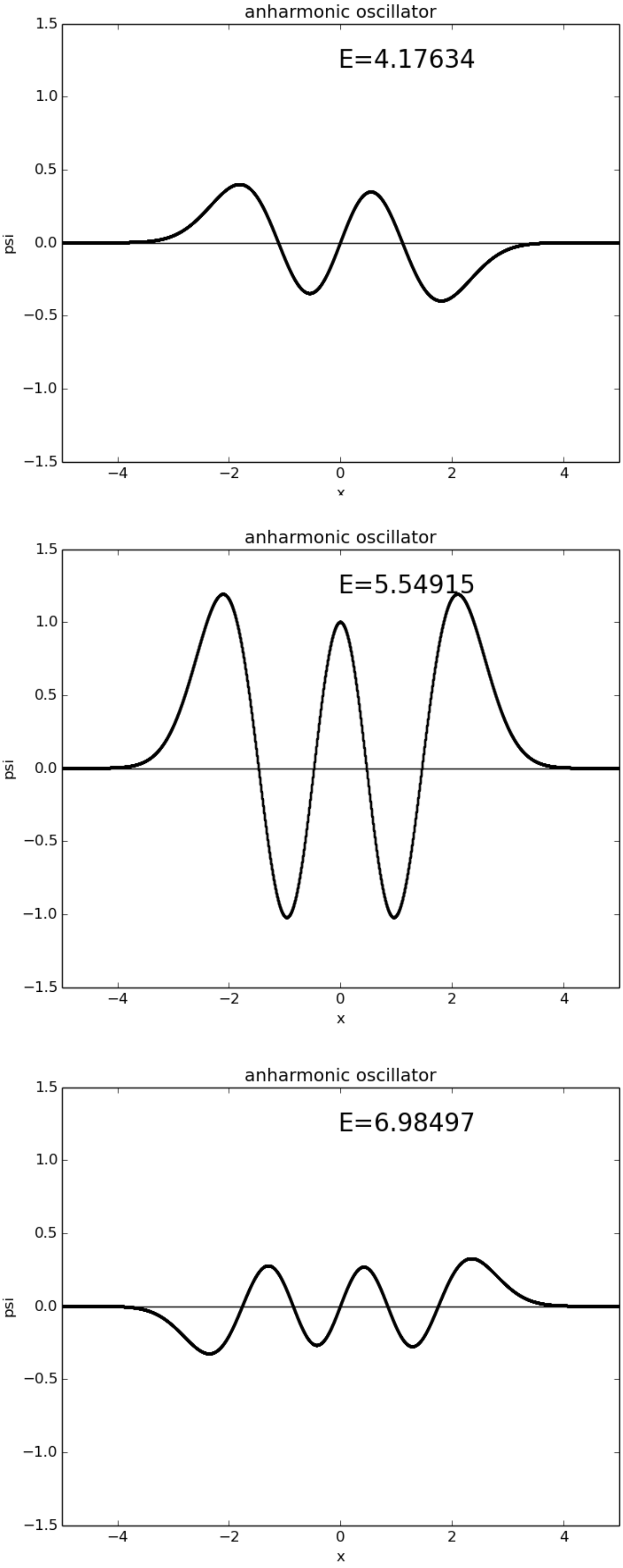
3.2 非简谐振子前六个能级的本征能量和波函数的数值解

计算出前六个能级的本征能量和波函数，如（图 3.1）所示：





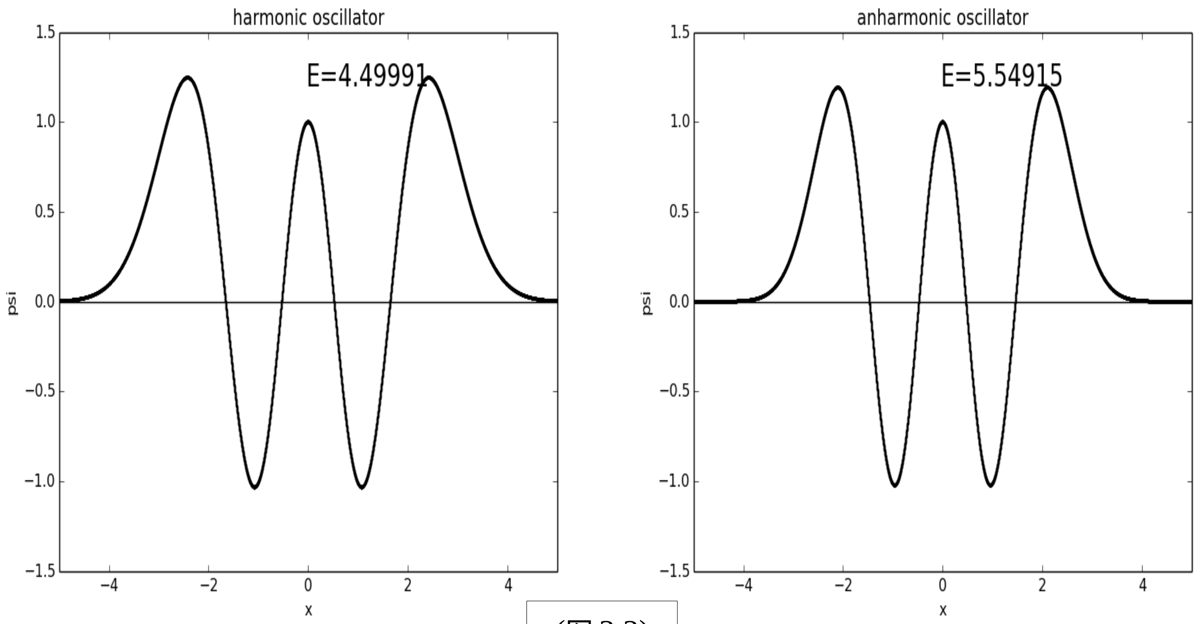



anharmonic oscillator
E=4.17634
psi
x
anharmonic oscillator
E=5.54915
psi
x
anharmonic oscillator
E=6.98497
psi
x

(图 3.1)

由以上计算结果可以看出，非简谐振子的对应同一能级的本征能量要稍高于简谐振子的本征能量。前六个能级的本征能量分别为 $E = 0.53262, 1.65344, 2.87389, 4.17634, 5.54915, 6.98497$ 。

虽然能量产生了可观的变化，但是波函数的变化却比较小，看不出太大的差别。现取简谐振子和非简谐振子的第 5 能级的波函数进行对比，如（图 3.2）所示：

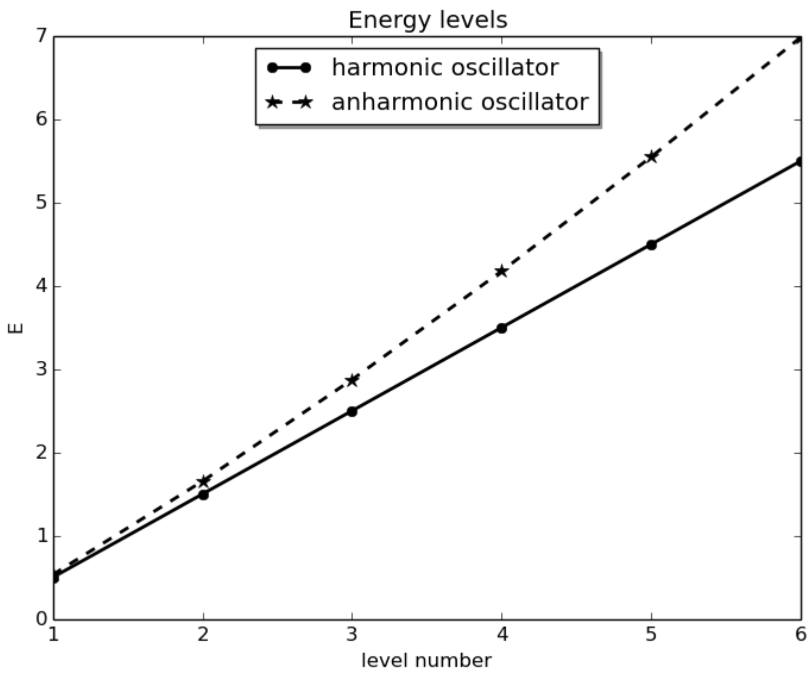


(图 3.2)

通过仔细对比可以看出，第 5 能级的波函数只在 x=4 附近有细微的差别，简谐振子的波函数延伸得稍微远一些。这是因为 x^4 项的存在，导致在远处势场更强，从而使非简谐振子的波函数减小得比较快。这个变化跟我们的物理直觉想像中的一样。

3.3 简谐振子与非简谐振子的本征能量与能级关系

作本重能量与能级的关系曲线，如（图 3.3）所示：



(图 3.3)

总结：

1、本文采用了射击法（shooting method）对一维无限深方势阱、简谐振子、非简谐振子的定态薛定谔方程进行数值计算，计算出了近似的波函数和本征能量值。

2、研究了方势阱的阱壁硬度（势阱外势场强度）对计算结果精确度的影响，计算结果表明，势阱外势场越强，计算结果越接近无限深方势阱的理论值。

3、研究了步长对计算结果精确度的影响。计算表明，步长越小，计算精度越高。

4、计算结果表明，在相同的能级下，非简谐振子的本征能量高于简谐振子的能量；但它们的波函数只有细微的差别。

5、通过对数值解与理论解的比较，得知数值计算的结果比较精确。说明对于对称性势场下的定态薛定谔方程，射击法（shooting method）是一种行之有效而且比较精确的算法。

参考文献：

1、Nicholas.Giordano, Hisao Nakanishi, Computational Physics(2ED)

代码附录

```python
#!/usr/bin/python
#-*- coding:utf-8 -*-
#对称势场下的定态薛定谔议程的数值计算

#一维无限深方势阱势函数
def vsw(x):
    if abs(x)<1.:
        v=0.
    else:
        v=1000.
    return v

#简谐振子势函数
def vho(x):
    return 0.5*x**2

#非简谐振子势函数
def vao(x):
    return 0.5*(x**2+0.1*x**4)

E=1.
dE=0.01
dx=0.0001
accE=0.00001  #本征能量要求的精度
N=100000
b=2.      #截断参数
sign=1.   #波函数发散方向

#输入一个能量估计值
print "input E:"
E=input()

#输入一个正实数或都负实数，推荐+1.或-1.
#正负数分别对应着不同能级的解
print "input sign:"
sign=input()
```

```

#计算的核心代码
while(abs(dE)>=accE):
    #初值，psi为当前位置值，psip为前一个位置的值，psin为下一个位置的值
    #偶函数解的初值
    psip=1.
    psi=1.
    psin=1.

    #奇函数解的初值
    '''
    psip=-dx
    psi=0.
    psin=0.
    '''

    psi_list=[]
    x_list=[]
    for i in range(N):
        x_list.append(i*dx)
        psi_list.append(psi)
        #只需改变势函数即可计算方势阱，振子的波函数和本征能量
        psin=2*psi-psip-2*(E-vsw(i*dx))*dx**2*psi
        psip=psi
        psi=psin

        #当发散方向变化时，反转增量
        if abs(psi)>b:
            if sign*psi<0.:
                dE=-0.1*dE
                sign=psi
            E=E+dE
            break
print "E=%.5f"%E

#加入这段代码可以去掉波波函数发散的部分
'''
lenp=len(psi_list)
for i in range(lenp):
    if abs(psi_list[lenp-1-i])>0.001:
        psi_list[lenp-1-i]=0.
    else:
        break
'''

#用x>=0的解产生x<0的解
tp=psi_list[:]
tx=x_list[:]
for i in range(len(tp)):
    tx[i]=-tx[i]
    #tp[i]=-tp[i]  #求偶函数解时注释掉该行代码
x_list=x_list+tx
psi_list=psi_list+tp

```

```
#作图代码
#一维无限深方势阱波函数图
import matplotlib.pyplot as plt
ax=plt.subplot()
ax.plot(x_list,psi_list,"ko",ms=1.)
ax.plot([1.,1.],[10.,-10.],"K",lw=2)
ax.plot([-1.,-1.],[10.,-10.],"K",lw=2)
ax.plot([6.,-6.],[0.,0.],"k")

ax.text(0.,1.2,"E=%.5f"%E,size=20)
ax.text(0.,0.5,"V="+str(vsw(0.)))
ax.text(1.1,0.5,"V="+str(vsw(2.)))
ax.text(-1.4,0.5,"V="+str(vsw(2.)))

ax.set_title("square well")
ax.set_xlabel("x")
ax.set_ylabel("psi")

ax.set_ylim(-1.5,1.5)
ax.set_xlim(-1.5,1.5)
plt.show()

#振子波函数图
'''
import matplotlib.pyplot as plt
ax=plt.subplot()
ax.plot(x_list,psi_list,"ko",ms=1.)
ax.plot([6.,-6.],[0.,0.],"k")

ax.text(0.,1.2,"E=%.5f"%E,size=20)
ax.set_title("harmonic oscillator")
ax.set_xlabel("x")
ax.set_ylabel("psi")

ax.set_ylim(-1.5,1.5)
ax.set_xlim(-5.,5.)
plt.show()
'''
```