一维薛定谔方程的定态解

西安交通大学 徐彬华

问题描述

对于定态薛定谔方程$\begin{cases}[-\dfrac{d^2}{dx^2}+\dfrac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)]\psi(x)=0\\ \psi(x_{\min})=\psi(x_{\max})=0\end{cases}$，在给定势阱的情况下，求使这个问题有非零解的能量本征值 E 及其相应的波函数。我们给定几种常见的势阱：

（1）无限深平底势阱$V(x)=\begin{cases}\infty, x<-1;\\ 0,-1<x<1;\\ \infty, x>1.\end{cases}$

（2）一维谐振子$V(x)=\begin{cases}\infty,<-1,\\ \dfrac{1}{2}m\omega^2x^2,-1<x<1,\\ \infty, x>1.\end{cases}$

问题分析及算法设计

- 算法描述

我们利用打靶法来求解该本征值问题，打靶法的主要思想如下：

本征值问题$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}=-k^2\phi\\ \phi(0)=\phi(1)=0\end{cases}$相比边值问题，本征值问题多了一个待定参数$k$——本征值。因此，先猜测一个试验本征值$k$，同时任取一个非零参数$\delta$，把微分方程变为初始值问题：

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2}=-k^2\phi \\ \phi(0)=0,\ \ \phi'(0)=\delta\end{cases}$$

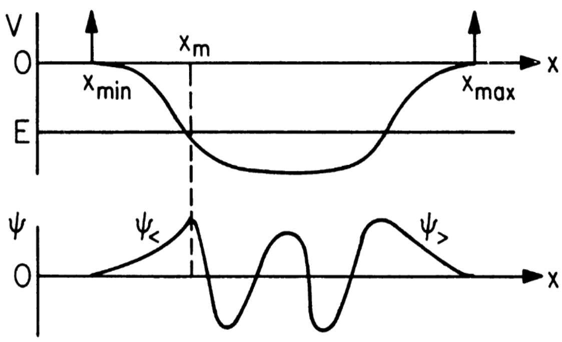
再从 $x = 0$ 向前积分产生一个数值解。如果该数值解在 $x = 1$ 处的值与边条件 $\phi(1)=0$ 在误差范围内不相等，就改变试验本征值的值，再度积分。重复这个过程，直到最终找到本征值和对应的本征函数。

要注意的是，试验本征值 k 是一个可调参数，而由于解的不唯一性，参数 δ 只是一个任意选定的辅助参数，并不影响本征值的求解，一般来说它可以由本征函数的归一化来确定。

而对于本题所要求解的定态薛定谔方程，我们要求的是束缚态解，因此本征值是负数，从 x_{min} 出发向前直接积分，可以产生一个数值解 $\psi_<$。它在经典禁戒的区域内按指数方式增长，并且越过左转折点进入经典容许的区域，在经典容许的区域内振荡。

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}^2\phi(x)}{\mathrm{d}x^2}+k^2(x)\phi(x)=0 \\ \phi(x_{\min})=\phi(x_{\max})=0\end{cases}$$

$$k^2(x)=\frac{2\mathrm{m}}{\hbar^2}[E-V(x)]$$



如果越过右转折点再继续积分下去，那么这个数值解将变得不稳定。因为即使在一个精确的能量本征值上，也可能混入一个不想要的指数增长的成分，这将导致进入经典禁戒区的积分很可能是不准确的。

因此比较明智的做法是，在每一个试验本征值上，由 x_{max} 出发

向后直接积分产生另一个数值解$\psi_>$。为了判断这个试验本征值是不是一个能量本征值,可以在一个接合点 x_m上比较$\psi_<$和$\psi_>$，其中接合点x_m要这样选择，使得两个积分都是准确的。这里接合点 x_m的一个方便的选择是左转折点或右转折点。$\psi_<$和 $\psi_>$的归一化总是可以这样选择，使得两个函数值在 x_m上相等。这时如果它们的微商 x_m上也相等,那么就可以断言这个试验本征值就是能量本征值.

因此，判定条件的数学表达式如下：

$$\frac{d\psi_<}{dx} | x_m = \frac{d\psi_>}{dx} | x_m$$

$$f \equiv \frac{1}{\psi}[\psi_<(x_m - h) - \psi_>(x_m + h)] = 0$$

- 具体问题分析

综上所述，应先将 Schro¨dinger 方程做无量纲处理，可以写成

$$[-\frac{d^2}{dx^2} + \nu(x) - \varepsilon]\phi(x) = 0$$

按照打靶法的思路，实现数值计算的具体步骤为：首先取一个试验本征值 **ε**, 求解方程 $\nu(x) - \varepsilon = 0$，一般来说它有两个零点，通过解方程 V(x)= E_k 可以得到，这里我们选择左面的交点为接合点x_m。其次从 x_{min} 出发 向前直接积分到 x_m，得到数值解 $\psi<$ ，它可以通过求解下列问题得到

$$\begin{cases} [-\frac{d^2}{dx^2} + \nu(x) - \varepsilon]\phi(x) = 0 \\ \phi(x_{\min}) = 0 \end{cases}$$

再从 x_{max} 出发向后直接积分到 x_m，得到一个数值解 $\psi_>$ ，它

可以通过求解下列问题得到 $\begin{cases}[-\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\nu(x)-\varepsilon]\phi(x)=0\\ \phi(x_{\max})=0\end{cases}$

然后通过对 $\psi_>$ 乘以一个常数因子来实现数值解 $\psi_<$ 和 $\psi_>$ 在接合点上相等。最后通过判断微商是否相等来搜索能量本征值.

$$\frac{\mathrm{d}\psi_<}{\mathrm{d}x}\,|\,x_m=\frac{\mathrm{d}\psi_>}{\mathrm{d}x}\,|\,x_m$$

程序求解

（1）对于无限深平底势阱 $V(x)=\begin{cases}\infty,x<-1;\\0,-1<x<1;\\\infty,x>1.\end{cases}$ 这个势阱比较简单，势函数在 $-1<x<1$ 恒为 0，在其他点位无穷大。本征值问题变为边值问题：$\begin{cases}[\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\dfrac{\pi^2}{4}\mathrm{k}]\phi(x)=0\\ \phi(x_{\max})=0,\phi(x_{\min})=0\end{cases}$ 只要用单向打靶法就可以了，对于试验值 E_k，任选一个 $\dfrac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x}\,|\,x_{\min}=t_1$，从-1 向 1 积分，看 $\left|\psi_<(t_1,1)-0\right|\le\sigma$，是否成立就可以了，若成立则说明 E_k 是一个能量本征值，其中 σ 是用来控制精度要求的。并且此处无需用到转折点处波函数的一阶导数值，因此用 Numerov 算法解该问题。由于 Schro¨dinger 方程已经进行无量纲处理，估由程序求出的本征值

$\mathrm{k}=\dfrac{2\mathrm{m}}{\hbar^2}\dfrac{4}{\pi^2}E_k$（无量纲），其中 E_k' 为实际能量值，其量纲是能量的量纲。

在 matlab 中写入下列程序：

```
for k=1:0.01:1000
y=Numerov(k);
if abs(y(1001))<0.00001
k
end
end
```

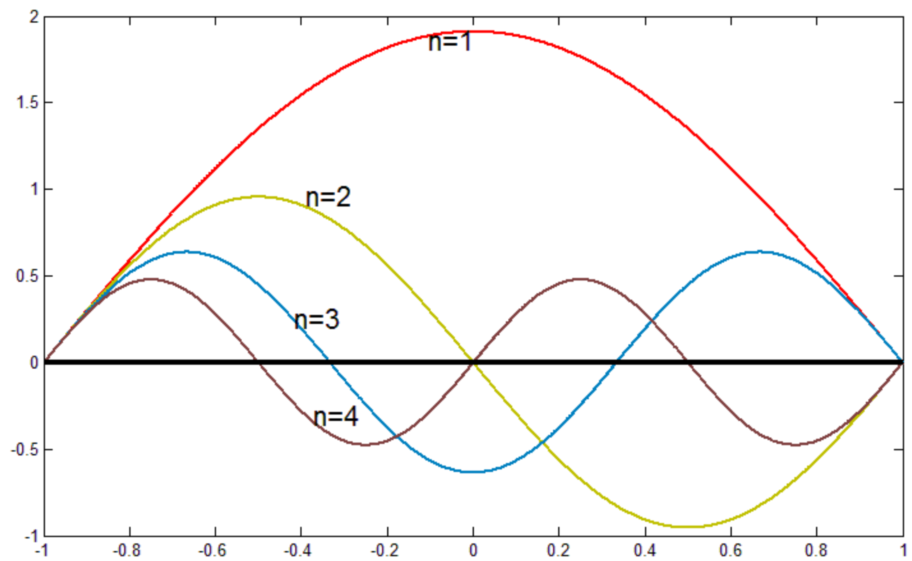
其中函数 Numerov 为求解二阶常微分方程初值问题程序，具体代码见文件夹里头相应程序。得到 1-1000 以内的本征值为：

$$k=n^2, n=1,2,3\ldots,31$$

因此能量的本征值为

$$E_k=\frac{1}{2\mathrm{m}}\frac{\pi^2\hbar^2}{4}n^2, n=1,2,3\ldots,31$$

作出前 4 个图形如下：



与理论结果符合情况良好。

（2）对于一维谐振子 $V(x)=\begin{cases}\infty, < -1,\\ \frac{1}{2}m\omega^2x^2, -1<x<1,\\ \infty, x>1.\end{cases}$ 先取一个试验本征值 **ε**，求解方程 $v(x)-\varepsilon=0$，取其较小的零点作为 x_m，再利用（1）

中方法从两端点向 x_m 积分，得到数值解 $\psi_<$ 和 $\psi_>$，然后通过对 $\psi_>$ 乘以一个常数因子来实现数值解 $\psi_<$ 和 $\psi_>$ 在接合点 x_m 上相等。最后通过判断微商是否相等来搜索能量本征值. 对薛定谔方程进行无量纲化处理：

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-V(x)]\phi(x)=0 \Leftrightarrow \frac{d^2\phi}{d\xi^2}+[\lambda-\xi^2]\phi=0$$

通过

$$\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega},\xi=\frac{x}{x_0}=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x \Rightarrow E=\frac{\hbar\omega}{2}\lambda$$

求解本征值便 λ 可以求得能量的本征值 $E=\frac{\hbar\omega}{2}\lambda$

对于电子，此时 $\frac{1}{2}m\omega^2=1$，可算得 ω，进而可算得特征长度

$$x_0=\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}=0.2nm$$

也就是说在 $|x|>0.2nm$，波函数能很快的趋于 0。而我们这里取 $|x|=5x_0$，即 $|\xi|=5$ 处波函数 $\phi=0$ 作为一维谐振子模型的近似。

因此该问题转化成求解二阶常微分方程本征值问题

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2}+[\lambda-\xi^2]\phi=0$$
$$\phi(50)=\phi(-50)=0$$

第一步，取定一个试验值 λ，求解方程 $\lambda-\xi^2=0$，解出 ξ_m（取较小的零点），因此 我们只能求出满足 $\lambda<\xi^2\le 25$ 范围内 的本征值

第二步，用 numerov 算法分别从两端向 x_m 积分求得 $\psi_<$ 和 $\psi_>$，然后通过对 $\psi_>$ 乘以一个常数因子来实现数值解 $\psi_<$ 和 $\psi_>$ 在接合点 x_m 上相等。最后通过判断微商是否相等来搜索能量本征值. 即

$$\frac{d\psi_{<}}{d\xi}|\zeta_{m} = \frac{d\psi_{>}}{d\xi}|\zeta_{m}$$

$$f \equiv \frac{1}{\psi(\xi_{m})}[\psi_{<}(\xi_{m} - h) - \psi_{>}(\xi_{m} + h) = 0$$

运行程序 task_1.m 得到如下结果：

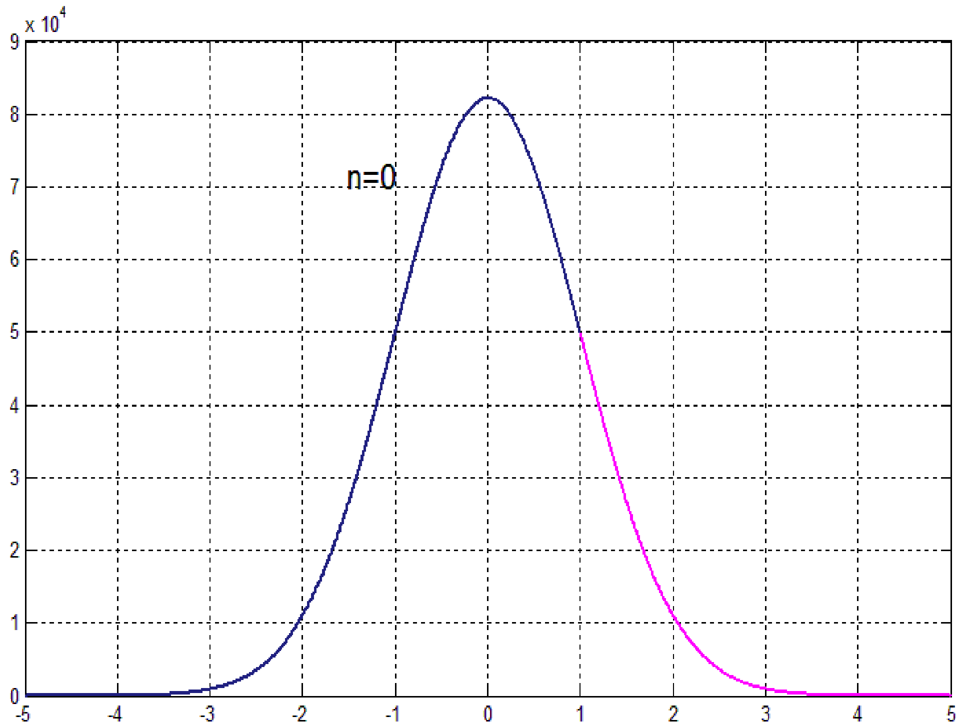
K=1, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17.0, 19.1, 21.2, 23.4

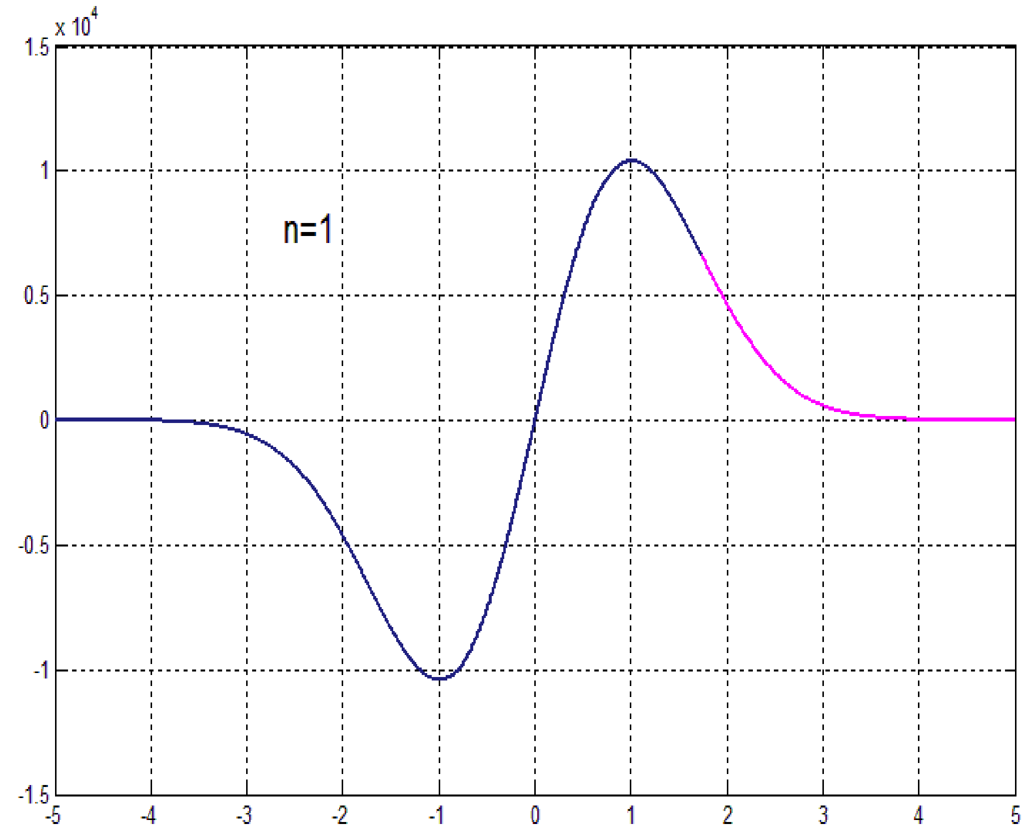
与精确结果 k=2(n-1), n=0, 1, 2…比较可以发现 k=3 这项没有求出来，应该是精度设置的问题。另外，随着 k 的增大，误差逐渐增大，说明不稳定。

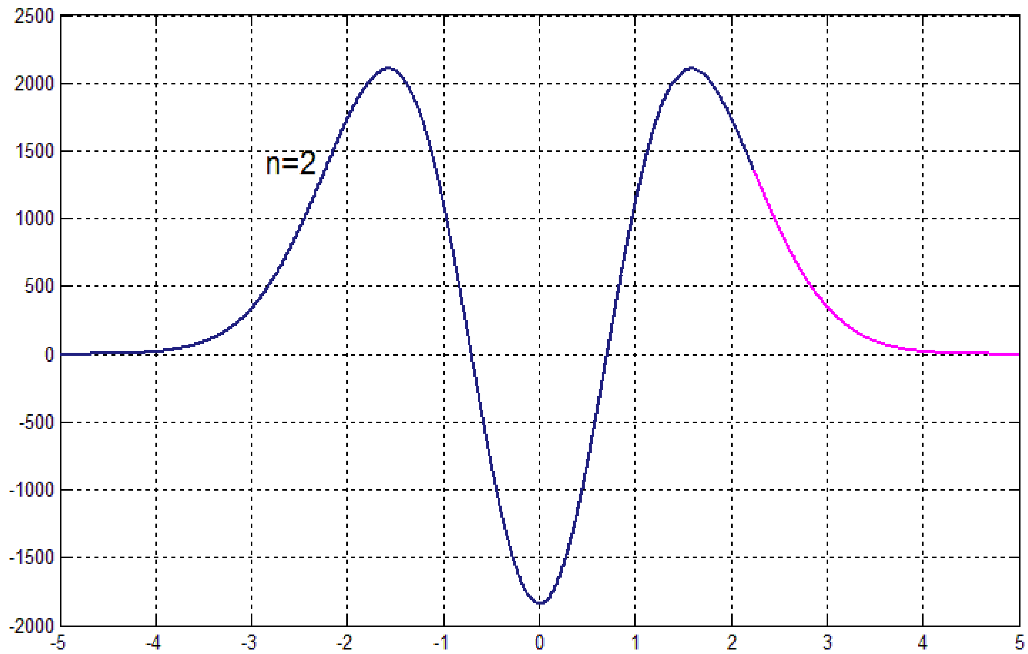
但由结果还是可以分析出，本征值为 k=2(n+1), n=1, 2, 3…, 因此能量本征值

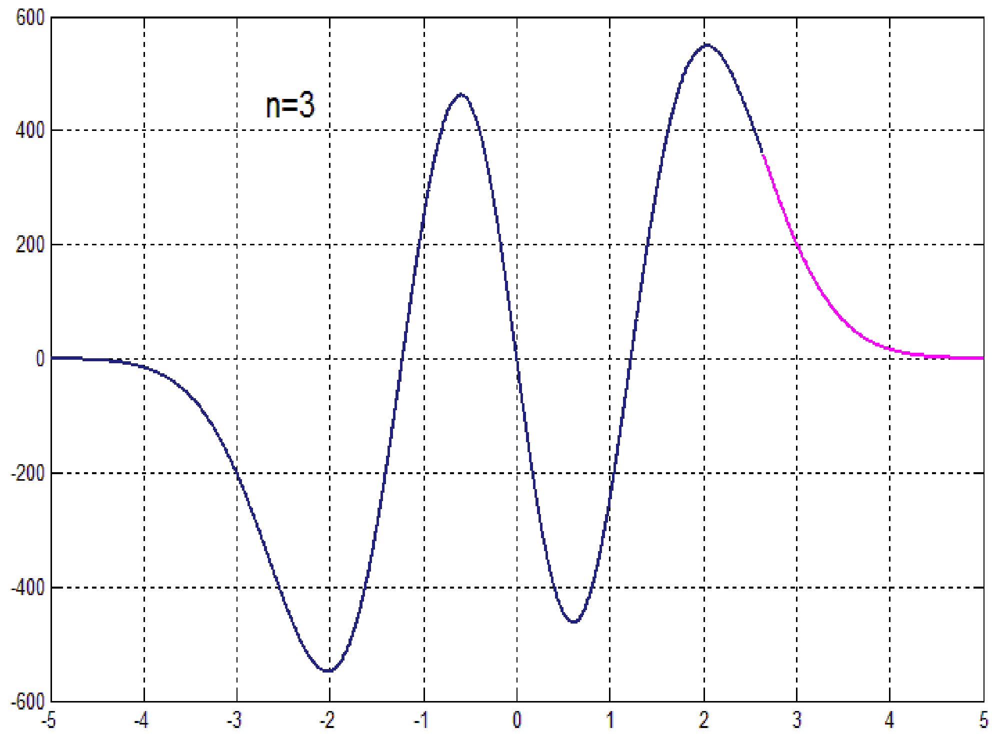
$$E = \frac{\hbar\omega}{2}k = \frac{n+1}{2}\hbar\omega$$

分别取 n=0,1,2,3 做出波函数的图形如下：




x 10^4
n=1
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
-5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5


n=2
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
-5 -4 -3 -2 -1 0 1 2 3 4 5



程序源代码

Numerov.m

```
%本题用 numerov 算法计算二阶常微分方程的初值问题
function y=Numerov(k)
%k 为能量本征值

%给出 x,h 和初值点 y(1),y'(1)，求出 y(2)
a= 1;
n = 1000;h =2*a/n;
x = -a:h:a;
y=ones(size(x));
y(1) = 0;
%起始点处的导数任意
dy = 3;
%y(2)=y(1)+hy'(1)+h^2/2*y''(1)+h^3/6y'''(1)=h*dy-h^3*
pi^2/6*k*dy;
```

```
y(2)=h*dy-h^3*pi^2/6*k*dy;
%主程序
for i=3:n+1
y(i)=2*(1-5*h^2/12*pi^2/4*k)*y(i-1)/(1+h^2/12*pi^2/4*k)-y(i-2);
end
end
```

Numerov_1.m

```
%向前积分 numerov 算法
function y=Numerov_1(k)
%k 为能量本征值
%主程序
    xm=sqrt(k);
    h=0.001;
    x = -5:h:-xm;
    y=ones(size(x));
    n=length(x);
    y(1) = 0;
     %起始点处的导数任意
    dy = 3;
%y(2)=y(1)+hy'(1)+h^2/2*y''(1)+h^3/6y'''(1)=h*dy1-h^3/6*(k-x(1)^2)*dy;
    y(2)=h*dy+h^3/6*(k-x(1)^2)*dy;
for i=3:n
y(i)=(2*(1-5*h^2/12*(k-x(i-1)^2))*y(i-1)-(1+h^2/12*(k-x(i-2)^2))*y(i-2)) /(1+h^2/12*(k-x(i)^2));
end
end
```

Numerov_2.m

```
%向后积分 numerov 算法
function y=Numerov_2(k)
```

```
   xm=sqrt(k);
    h=0.001;
    x = -xm:h:5;
    y=ones(size(x));
    n=length(x);
    y(n) = 0;
     %起始点处的导数任意
    dy = -3;
%y(n-1)=y(n)-hy'(n)+h^2/2*y''(n)-h^3/6*y'''(n)=h*dy-h^3/6*(k-x(n)^2)*dy;
     y(n-1)=-h*dy-h^3/6*(k-x(n)^2)*dy;
for i=n-2:-1:1

y(i)=(2*(1-5*h^2/12*(k-x(i+1)^2))*y(i+1)-(1+h^2/12*(k-x(i+2)^2))*y(i+2))/(1+h^2/12*(k-x(i)^2));

end
end
```

task1.m

```
clear
clc
for k=0.1:0.1:25-0.1
  %---------------------------------
    xm=sqrt(k);
    h=0.001;
    x1= -5:h:-xm;
    y1=ones(size(x1));
    n1=length(x1);
    x2= -xm:h:5;
    y2=ones(size(x2));
    n2=length(x2);
  %-------------------------------------------
   y1=Numerov_1(k);
   y2=Numerov_2(k);
   if y2(1)*y1(n1)~=0
       y2=(y1(n1)/y2(1))*y2;
   else
       error '有错误！'
```

```
        return
    end
    if abs((y1(n1-1)+y2(2))-(y1(n1)+y2(1)))<0.001
        k
    end

end
```