

薛定谔方程的数值方法

刘兆晨 学号: 2015302540110¹

(1. 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

摘 要: 本文简单介绍了数值解薛定谔方程的一些方法, 介绍了如用打靶法、有限差分求矩阵本征值的定态薛定谔方程的解法, 也介绍了求含时薛定谔方程的基于 Cayley 形式的指数展开的演化态的方法。并且计算了一维无限深势阱、谐振子势和 Lennard-Jones 势的能量本征和本征波函数, 也计算高斯波包自由传播以及对势垒的隧穿和反射。

关键词: 定态薛定谔方程; 一维无限深势阱; 矩阵本征值; 含时薛定谔方程

如果说牛顿力学是经典力学的基础, 那么量子力学便是现代物理学的基础。量子力学给出了微观世界的运动规律, 态的演化是根据薛定谔方程 $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$, 而进行演化。由于在量子力学中, 严格可解的问题的数量很少, 因此数值求解薛定谔方程的重要意义不言而喻。但因为定态薛定谔方程是不含时的偏微分方程, 则求解时会相对方便。而对含时薛定谔方程, 由于对时间的微商于对空间坐标的微商的阶次不同, 使得求解变得困难。

我们使用打靶法、有限差分矩阵方法求解了一维无限深势阱、谐振子势, 并且将我们的计算结果于理论结果相比较。而对含时问题, 则求解了高斯波包自由传播与势垒隧穿。

1 定态薛定谔方程

由量子力学可知, 单粒子定态薛定谔方程在坐标表象下的形式为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r})\psi = E\psi \quad (1)$$

其中 \hbar 是约化普朗克常数, m 为粒子质量, 而

$V(\vec{r})$ 是粒子的势能。而在一般的情况下, ψ 是复函数, 而 $\psi^*\psi$ 则是发现粒子在 \vec{r} 的概率密度。因为定态薛定谔是线性方程, 即使 ψ 是复数, 也可以通过 $\psi + \psi^*$ 的方法将其化为实数。因此在计算时, 直接假设 ψ 是实数, 并不会引起矛盾。

由定态薛定谔方程的形式可知, (1) 式为本征方程, 即 $H\psi = E\psi$, 可见, 本征波函数就是哈密顿算符的本征矢, 而能量 E 即为哈密顿算符的本征值。而从束缚态波函数要满足平方可积的条件可知, 对于束缚态的能量一定是分立的。而在一维情况下 (1) 式化为:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (2)$$

在数值计算方程中, 我们需要对方程进行离散化处理, 即将 (2) 式处理为有限差分的形式:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_{n+1} + \psi_{n-1} - 2\psi_n}{(\Delta x)^2} + V_n \psi_n = E\psi_n \quad (3)$$

其中, Δx 为空间离散化的间隔, $\psi_n = \psi(n\Delta x)$, $V_n = V(n\Delta x)$

在方便起见, 我们使 $\hbar = 1$, $m = 1$, 则由 (3)

¹ 刘兆晨, 学号: 2015302540110, 邮箱: liuzc@whu.edu.cn

式可以得到:

$$\psi_{n+1} = 2\psi_n - \psi_{n-1} - 2(\Delta x)^2(E - V_n)\psi_n \quad (4)$$

2 定态薛定谔方程—打靶法

由 (4) 式可以看到, 如果我们知道了 ψ_n 与 ψ_{n-1} 的值时, 就可以通过 (4) 递归得到 ψ_{n+1} 的值, 这可以侧面反映出由于定态薛定谔方程是一个二阶方程, 需要两个初始条件来确定最终的解。我们只需要边界处的波函数的值, 以及在边界处波函数的导数即可, 而由于波函数的可归一性, 导数的值可以任意选取而并不影响归一化的结果, 因此我们选取 $d\psi/dx = 1$, 即 $\psi_0 = 0, \psi_1 = \Delta x$ 。

2.1 一维无限深势阱

当我们选定 $\psi_0 = 0, \psi_1 = \Delta x$ 后, 即可使用 (4) 式开始递归计算。而此方法称之为打靶法 (Shooting Method) 的原因在于, 我们需要根据末端波函数的值来判断计算结果是否是本征矢。以一维无限深势阱 (在 $x=0$ 到 $x=2$ 间) 为例, $\psi(x=0) = \psi(x=2) = 0$, 由于我们选取的初始条件即为 $\psi(x=0) = 0$, 则我们只需要判断末端, 即 $\psi(x=2)$ 的值即可。这便是这个方法称为打靶法的原因, 其与计算小球抛物运动而让小球命中目标的思路相同。

与抛物运动的区别在于, 抛物运动中可以改变的参数为小球初始速度与出射角度, 而这里我们只需要改变能量 E 的值。

2.1.1 算法分析

自然, 波函数在末端的值 $\psi(x=2)$ 与能量的大小有关, 我们的算法思路即为, 从最小的能量开始计算, 逐步增加能量值, 由 $\psi(x=2)$ 与零的关系来判断是否是本征值。

而对于某一个能级能量 E_i 而言, 当我们计算选取的能量 E 大于 E_i 时, $\psi(x=2)$ 小于零, 而 E 小于 E_i 时, $\psi(x=2)$ 大于零。

于是我们的算法即为:

1) 设置一个尝试 E 值, 由 (4) 式循环迭代出 ψ_N

2) 判断 ψ_N 与零的大小关系:

若 $\psi_N > 0$, 则 $E = E + \Delta E$, 再进行新的迭代。

若 $\psi_N < 0$, 则 $E = E - \Delta E$, 再进行迭代。

若第 i 次计算的 ψ_N 与第 $i+1$ 次 ψ_N 反号, 则令 $\Delta E = \frac{\Delta E}{2}$, 即缩短步长

3) $|\psi_N| < 10^{-6}$ 时, 便可截止, 则认为所得到

的 E 即是本征值。

从上述算法中可以看出, 本征值一般出现在 ψ_N 在两次计算中, 变号的地方, 因此为了找出正确的能级关系, 我们的 ΔE 值, 即每次循环的能量改变值不能太大, 否则会跳过某些能级。

2.1.2 计算结果

对基态, 第一激发态, 第二激发态的计算结果分别如图 1,2,3 所示:

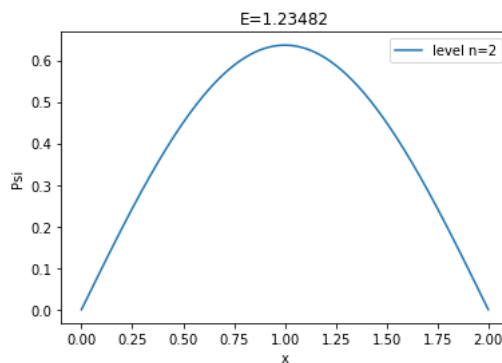


图 1 一维无限深势阱基态

Fig. 1 Ground State of 1-dim Infinite Deep Potential Well

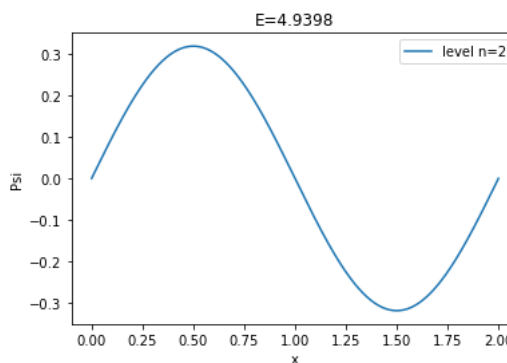


图 2 一维无限深势阱第一激发态

Fig. 2 The First Excited State of 1-dim Infinite Deep Potential Well

可知, 对于 $n=1,2,3$ 的能态, 数值计算能量结果为 1.23482, 4.9398 和 11.11329。而由理论可知, 一维无限深势阱的能量本征值为 $E_n = \frac{\pi^2 n^2}{8}$, 则相对误差为 0.09%, 0.1%, 0.09%。可见, 计算结果还算令人满意。

2.2 一维谐振子势

与一维无限深势阱相同的是, 势能的最大值都是正无穷, 且束缚态能量都为正。而由波函数的 WKB 近似可知, $E < V(x)$ 的地方即为经典区域, 此区域中的波函数会反复震荡, 而 $E > V(x)$ 的区域为非经典区域, 此处波函数呈指数衰减的

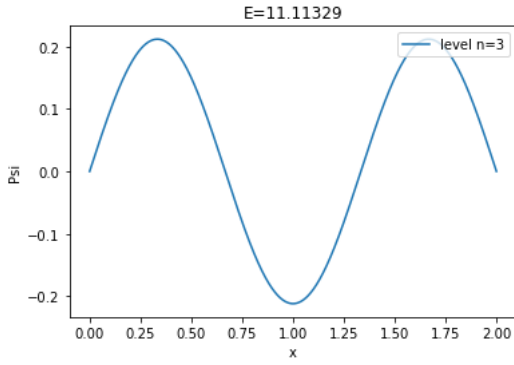


图3 一维无限深势阱第二激发态

Fig. 3 The Second Existed State of 1-dim Infinite Deep Potential Well

形式。由于存在临界点，即 $E = V(x_m)$ ，在 2.1 节中，所给出的算法直接算会造成数值上的不稳定，所以我们不能把波函数直接从区域的左边算到右边，再利用边界条件判断是否是本征值。一个有效的方法是，从左边和右边同时算起，算到交界点处，通过判断导数是否连续来将不同的区域的波函数接在一起。

即判断， $\frac{d\psi_R}{dx} - \frac{d\psi_L}{dx}$ 的正负号。该式离散化之后，可以得到一个等效的判断系数：

$$f = \frac{\psi_R(i-1) - \psi_L(i-1)}{\psi_R(i)} \quad (5)$$

其中 $\psi(i)$ ，即为 $E = V(x)$ 的点。

2.2.1 算法分析

计算方法与算一维无限深方势阱的思路是相同的，区别在于，我们需要判断的是 (5) 式中 f 的值。我们从能量最小的可能值往上搜索，则本征值出现在 f 改变正负号的地方。在改变正负号的附近，我们只需要减小改变能量的步长，即可获得更精确的能量值。

算法即为：

1) 设置一个尝试 E 值，由 (4) 式，从两端同时循环迭代，并求出 $f = \frac{\psi_R(i-1) - \psi_L(i-1)}{\psi_R(i)}$

2) 判断 f 与零的大小关系：

若第 i 次计算的 ψ_N 与第 $i+1$ 次 ψ_N 反号，则令 $\Delta E = -\frac{\Delta E}{2}$

3) 改变能量值 $E = E + \Delta E$ 后，进行新的循环。

4) $|\psi_N| < 10^{-6}$ 时，便可截止，则认为所得到的 E 即是本征值。

2.2.2 计算结果

我们用这个方法计算一维谐振子的本征态。结果如图 4, 5, 6 所示。(波函数的计算未归一化)

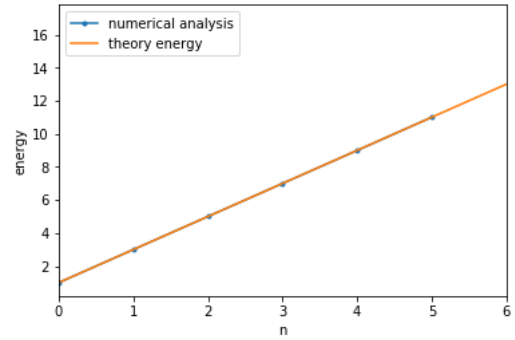


图4 一维谐振子势能量

Fig. 4 Energy of Harmonic Potential

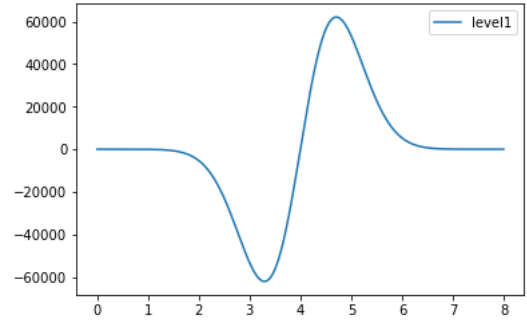


图5 一维谐振子基态

Fig. 5 The Ground State of Harmonic Potential

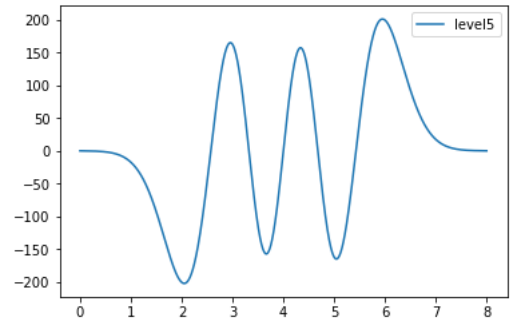


图6 一维谐振子第五激发态

Fig. 6 The Fifth State of Harmonic Potential

由图 4 可得，我们计算的数值与理论值差距十分接近。而由图 6，即 $n=5$ 的波函数可以看到，当 n (主量子数) 越高，波函数在经典区域的震荡也越多。随这 n 的增大，震荡区域也会随着增大，即经典区域与非经典区域的临界点在向外扩散，所以对于更高的激发态的计算，需要扩大计

算范围。

由于算法的原因，在 f 变号时，并不能表示一定有本征值，在计算中会出现反复多次变号使得能量步长变得很小，而此时 f 值几乎不动。因此我们需要在计算时注意当 f 变号时， f 的绝对值也在减小，否则应剔除这个结果。

3 有限差分矩阵法

由 2 节中的算法可以看出，计算能量本征值的手段即为搜索法，从最小值开始，逐渐搜索。但是这样的方法有个缺点，随着能量的升高，能级间隔有可能随之增大或者减小，对于前者若计算步长不变，则在高激发态的时候计算效率很低，而对于后者，若步长太大，那么在高激发态处，会因为步长太大而越过某些态。因此随着 n 的增大，打靶法不会是一个很有效的方法。

若将 (4) 式改写为：

$$-\frac{\psi_{n+1} - (2 + 2(\Delta x)^2 V_n)\psi_n + \psi_{n-1}}{2(\Delta x)^2} = E\psi_n \quad (6)$$

可以看到这个即为 N 个放方程组的一个方程，将这个方程组写成矩阵的形式即为：

$$H = \frac{1}{2(\Delta x)^2} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 2+2V(n)\Delta x^2 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ -1 & 2+2V(n)\Delta x^2 & -1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & -1 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 2+2V(n)\Delta x^2 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & -1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$H\psi = E\psi \quad (8)$$

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_0 \\ \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_N \end{bmatrix} \quad (9)$$

则，求能量本征值的问题即可以化为求矩阵 H 的本征值。

3.1 计算结果

矩阵本征值使用的是 SciPy 中的 `scipy.sparse.linalg` 模块进行求解。计算了一维无限深势阱和谐振子势阱的能量以及 Leonard-Jones 势的基态波函数。

由图 8，图 10 可以看到，随着量子数的增加，能量本征值的相对误差也在随之增大。误差增大

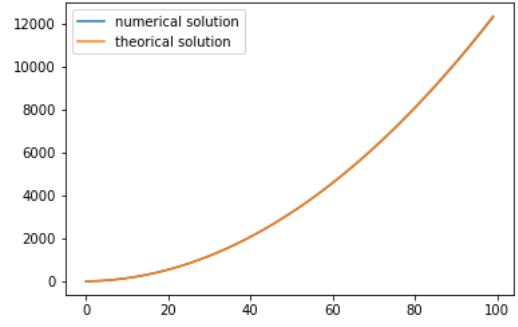


图 7 一维无限深势阱能量

Fig. 7 The Energy of 1-dim Infinite Deep Potential Well

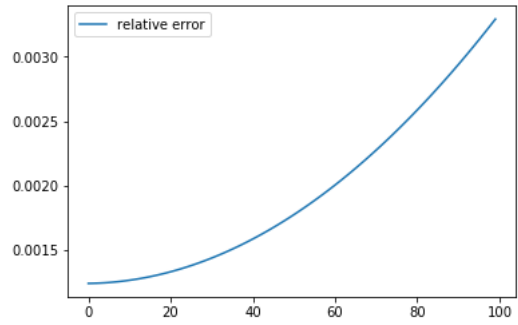


图 8 一维无限深势阱能量相对误差

Fig. 8 The Relative Error of Energy of 1-dim Infinite Deep Potential Well

的原因与打靶法是相同的，由于 n 的正大，波函数震荡的次数变多，为了计算的更精确，需要减小空间离散的间隔。如果将空间分为 N 等分，那么可以估计 $N/10$ 个基态的计算误差不会很大。

因此，对于高激发态而言，想要算的更精确，便需要更细分空间。由于我们的矩阵 H 是个稀疏矩阵，只有在对角元以及临近位置存在非零项，使用解矩阵本征值的方法计算效率要比打靶法这种从能量最低开始逐步搜索要快了不少。

4 含时薛定谔方程

对于含时薛定谔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (10)$$

可以将 $\psi(x, t)$ 写为 $\psi(x, t) = U(t) = \psi(x, 0)$ ，代入上式可以解出：

$$\psi(t) = \exp(-\frac{iHt}{\hbar})\psi(x, 0) \quad (11)$$

为了解决对初态的演化问题，我们可以将 (11) 式中的 e 指数进行泰勒展开：

$$\exp(-\frac{iHt}{\hbar})\psi = (1 - \frac{it}{\hbar}H - \frac{t^2}{2\hbar^2}H^2 \cdots)\psi \quad (12)$$

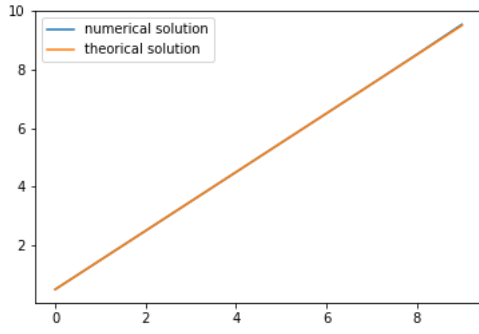


图 9 一维谐振子势能量
Fig. 9 Energy of Harmonic Potential

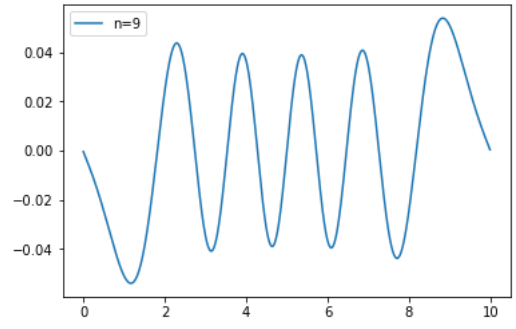


图 11 一维谐振子势第九激发态
Fig. 11 The Ninth Exicted State of Harmonic Potential

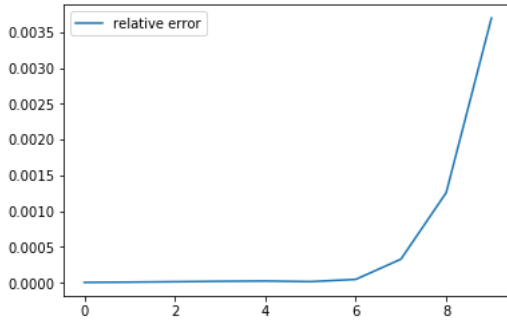


图 10 一维谐振子势能量相对误差
Fig. 10 The Relative Error of Energy of Harmonic Potential

这样，我们把 t 取的很小，再将 t 的高阶项略去，用剩下的项近似计算。这样进行演化的问题在于，随着演化时间的增长，略去的高阶项的重要性越来越多，使得长时间演化的误差增高。另一个问题在于 $U(t)$ 是酉矩阵，而 $1 - \frac{it}{\hbar}H$ 没有体现出么正性。

一个有效的方法是：

$$\psi(t) = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)\psi(x,0) \approx \frac{1 - i\Delta t H/2\hbar}{1 + i\Delta t H/2\hbar}\psi(x,0) \quad (13)$$

则离散化后， $\psi(m,n) = \psi(m\Delta x, n\Delta t)$ ，得到：

$$\begin{aligned} \psi(m+1, n+1) + [2i\lambda - 2(\Delta x)^2 V(m) - 2]\psi(m, n+1) \\ + \psi(m-1, n+1) = -\psi(m+1, n) + [2i\lambda \\ + 2(\Delta x)^2 V(m) + 2]\psi(m, n) - \psi(m-1, n) \end{aligned} \quad (14)$$

其中， $\lambda = 2(\Delta)^2/\Delta t$ 。由于该方程并不是形如 (4) 式的显式方程，则我们需要做的是计算由 (14) 式组成的线性方程组的解，其解即为第 n 次的波函数，并且循环计算，一步步解出下一步的值。

4.1 高斯波包的传播

对于高斯波包， $\psi(x, t=0) = C \exp[-(x-x_0)^2/\Delta] \exp(ik_0 x)$ 的行波因子的存在，随着时间演化，波包中心也会随之移动。对于自由演化的

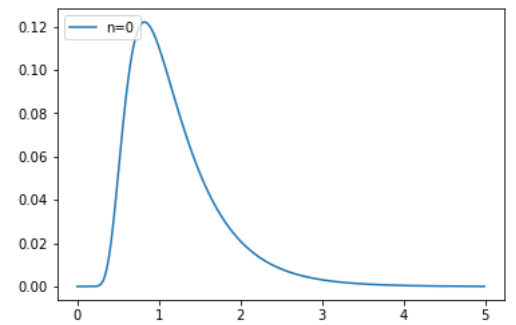


图 12 一维 Lennard-Jones 势基态
Fig. 12 The Ground State of Lennard-Jones

截取的图如图 13 和图 14，

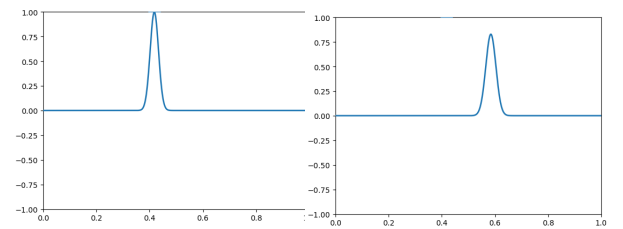


图 13 自由高斯波包 No.1 图 14 自由高斯波包 No.2
Fig. 13 The Free Gauss Wave Packet Fig. 14 The Free Gauss Wave Packet

而若在 $0.6 < x < 0.65$ 处存在一个高为 10^4 的势垒时，存在隧穿效应与反射的情况如图 15，16，17，18 和图 19：

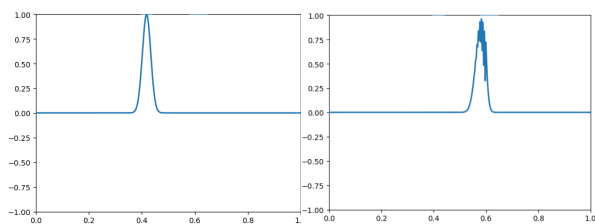


图 15 自由高斯波包隧穿

No.1

图 16 自由高斯波包隧穿

No.2

Fig. 15 The Tunneling Effect of Free Guass Wave Packet Fig. 16 The Tunneling Effect of Free Guass Wave Packet

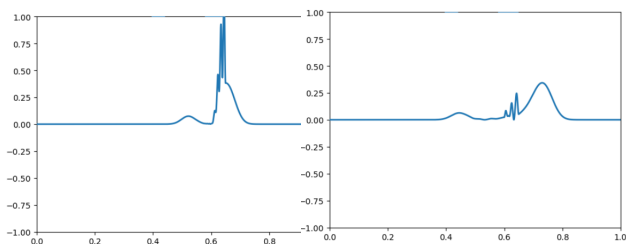


图 17 自由高斯波包隧穿

No.3

图 18 自由高斯波包隧穿

No.4

Fig. 17 The Tunneling Effect of Free Guass Wave Packet Fig. 18 The Tunneling Effect of Free Guass Wave Packet

对于自由高斯波包在无限深势阱的端面反射的情况如图 19 到 23。

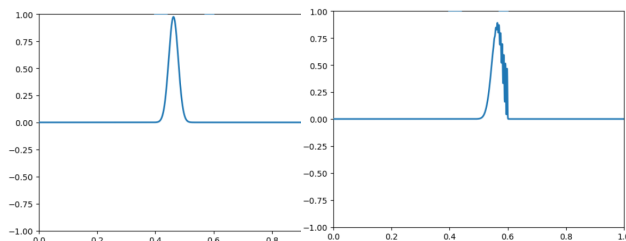


图 19 自由高斯波包势垒反

射 No1

图 20 自由高斯波包势垒反

射 No.2

Fig. 19 The Reflection of Free Guass Wave Packet From Potential Wall Fig. 20 The Reflection of Free Guass Wave Packet From Potential Wall

从高斯波包的传播模式可以看出，使用 (13) 式进行含时演化的结果与理论上高斯波包的传播形式相同。而从计算的算法中可以看出，计算耗时的地方主要在于计算线性方程组时消耗了时间，在我们的计算中 $\Delta x = 0.005$ ，即矩阵是 2000×2000 的矩阵，为了加速计算，应该着手于加速解线性方程。在我们的计算中使用的是 SciPy 中的 `scipy.linalg.solve` 方法进行计算。

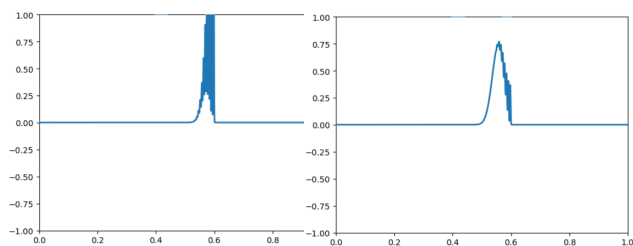


图 21 自由高斯波包势垒反

射 No.3

图 22 自由高斯波包势垒反

射 No.4

Fig. 21 The Reflection of Free Guass Wave Packet From Potential Wall Fig. 22 The Reflection of Free Guass Wave Packet From Potential Wall

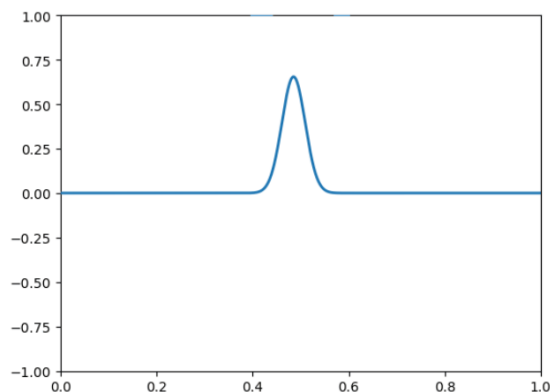


图 23 自由高斯波包势垒反射 No.5

Fig. 23 The Reflection of Free Guass Wave Packet From Potential Wall

5 致谢

[1]Nicholas J.Giordano,Hisao Nakanishi 计算物理 (第二版), 清华大学出版社 p303-p344.

[2] 关于 (5) 式 f 的具体形式的思路参考了尹璋琦老师的豆瓣文章: <https://www.douban.com/note/162335796/> 一维定态薛定谔方程本征值的数值解法

Numerical Method of Schrodinger Equation

LIU Zhaochen¹

(1. School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China);

Abstract: In this paper ,we introduced some methods to solve the schrodinger equation numerically, such as shooting and matching method for time-independenct schrodinger equation , the matrix method with finite difference form. We also introduced the exponent expansion method to solve time-dependent schrodinger equation which is based on Cayley form. We calculated the eigenvectors of 1-dim Infinite deep potential well , harmonic potential and Leanard-Jones potential. And the different propagation situtations of gauss wave packets.

Key words:Finite Difference Form; Time-Dependent Schrodinger Equation;Time-Independent Schrodinger Equatiom;Eigenvector; Linear Equations; Potential Tunneling; Propagation of Gauss Wave Packet; Numercial Analysis