

显式与隐式方法求解含时薛定谔方程及误差分析

郑纾寒 潘超钰 陈保义

(天津大学理学院, 天津 100875)

摘要 含时薛定谔方程是量子力学最重要的方程之一, 它可以给出不同相互作用势下体系波函数的演化。相互作用势的复杂形式使得薛定谔方程一般没有解析解。如何较准确地数值求解含时薛定谔方程, 对许多物理问题有着重要意义。本文采用显式与隐式的方法求解薛定谔方程。从结果可以发现, 隐式的方法得到的波函数精度远高于显式方法, 且误差具有收敛性。为了进一步探索隐式格式的可行性, 本文还采用有限温度下的屏蔽势, 利用隐式方法具体求解氘核偶素的波函数演化。

关键词 含时薛定谔方程; 偏微分方程数值求解; 显隐式格式稳定性分析

EXPLICIT AND IMPLICIT NUMERICAL METHODS FOR TIME-DEPENDENT SCHRÖDINGER EQUATION AND ERROR ANALYSIS

ZHENG Shuhan PAN Chaoyu CHEN Baoyi

(School of Science, Tianjin University, Tianjin 100875)

Abstract As one of the most significant equations in Quantum Mechanics, time-dependent Schrodinger equation can describe the evolution of wave function in different interaction potential. The complicated forms of interaction potential make it generally impossible to find an analytical solution to the Schrödinger equation. Therefore, how to accurately numerically solve the time-dependent Schrödinger equation is of great significance for many physical problems. In this paper, emphasis is placed on how to solve Schrödinger equation with both explicit and implicit numerical methods, where the conclusion can be drawn that the wave function obtained by implicit method is more accurate than that of the explicit method based on the outcome of calculation. What's more, the deviation of implicit method can be proven to be convergent. In order to further explore the feasibility of the implicit scheme, this paper also adopts the screened potential at finite temperature and uses the implicit method to specifically solve the wave function evolution of charmonium.

Key words time-dependent Schrödinger equation; numerical solution of partial differential equation; stability analysis for explicit and implicit numerical methods

在经典物理中, 牛顿运动定律给出了物体的状态在受力情形下的改变规律, 而在量子力学中, 薛定谔方程给出了物体的波函数在相互作用势下的改变。在课本中, 相互作用势的形式一般比较

收稿日期: 2023-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(12175165)。

通讯作者: 陈保义, 天津大学理学院副教授, baoyi.chen@tju.edu.cn。

引文格式: 郑纾寒, 潘超钰, 陈保义. 显式与隐式方法求解含时薛定谔方程及误差分析[J]. 物理与工程, 2024, 34(1): 57-61.

Cite this article: ZHENG S H, PAN C Y, CHEN B Y. Explicit and implicit numerical methods for time-dependent Schrödinger equation and error analysis[J]. Physics and Engineering, 2024, 34(1): 57-61. (in Chinese)

简单,所以含时薛定谔方程可以有解析的解。但在绝大部分真实相互作用下,相互作用势的形式较复杂,如何数值求解含时薛定谔方程,并得到准确的波函数演化,值得深入探讨。

本文将重点讨论采用隐式的方法,通过矩阵求逆,来得到波函数的时间演化。通过与显式的数值方法及一维谐振子模型之下的解析解进行对比,可以发现这种隐式方法的精度很高。为了进一步理解波函数的误差演化,本文利用格点 QCD 模型计算在有限温度的屏蔽势下,波函数随着时间的演化。

1 含时薛定谔方程的求解

首先考虑完整的含时薛定谔方程,先讨论一维的简单情形。薛定谔方程写为如下的形式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right] \psi(x, t) \quad (1)$$

其中, x 为一维空间坐标, t 为时间, $\psi(x, t)$ 为波函数, m 为谐振子的质量, $\hbar$ 为约化普朗克常数。为了考虑一般的情形,可以认为哈密顿量中的相互作用势 $V(x, t)$ 是依赖于时间的。

对于三维情形的含时薛定谔方程,如果相互作用势是中心势场,则薛定谔方程可以分离成半径和角度部分两个方程。而在中心势场中,不同角动量的量子态之间不会发生相互跃迁。所以可以得到径向部分的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial u(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi(r, t) + \left[V(r, t) + \frac{L(L+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u(r, t) \quad (2)$$

其中, r 是半径, $u=rR(r)$ 为半径与径向波函数的乘积。 L 是轨道角动量,对于自旋角动量 S , 它的取值为 0。对于以上两种情况的偏微分方程,本文将采用显式和隐式的数值方法求解,并对比两者的误差。

在量子力学之中,我们考虑波函数为若干本征态的线性组合^[1]

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n C_n \psi_{E_n}(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

我们可以通过正交归一化条件求出本征函数的系

数 C_n , 由于 $|C_n|^2$ 表示的物理意义为 ψ 态部分地处于其本征态的相对几率,我们将利用这一物理背景来检验并且分析含时薛定谔方程的数值求解结果。

1.1 显式方法数值求解含时薛定谔方程

将原径向含时薛定谔方程改写为用于数值计算的差分形式^[2,3]

$$i\hbar \frac{\psi_j^{n+1} - \psi_j^n}{\Delta t} = H_j^n \psi_j^n \quad (4)$$

其中, Δt 代表时间步长, ψ_j^n 与 H_j^n 的下标 j 代表 r_j (j 对应半径的变化), 上标 n 代表 t_n (n 对应时间的变化)。同时,将哈密顿量 H_j^n 写为

$$H_j^n = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r, t) \quad (5)$$

利用差分公式替代哈密顿量中的二阶偏商

$$\frac{\partial^2 \psi(r, t)}{\partial r^2} = \frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{\Delta r^2} \quad (6)$$

其中, Δr 代表空间演化的步长,在后续的计算过程之中采取自然单位制,取约化普朗克常数 $\hbar$ 为 1,将上述公式代入径向含时薛定谔方程

$$i \frac{\psi_j^{n+1} - \psi_j^n}{\Delta t} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{\Delta r^2} + V_j^n \psi_j^n \quad (7)$$

1.2 隐式方法数值求解含时薛定谔方程

在显式方法的情况之下,由于利用中心差商的近似公式去替代二阶偏商的计算过程不是绝对稳定的,这一点将在后须的计算分析中给出详细解释。为了实现在绝对稳定域内的求解,需要引入利用隐式方法去数值求解含时薛定谔方程:

$$i \frac{\psi_j^{n+1} - \psi_j^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} (H_j^n \psi_j^n + H_{j+1}^n \psi_{j+1}^n) \quad (8)$$

将上述方程展开,可以得到两个时间层次(见图 1)的隐式差分方程

$$\begin{aligned} & i \frac{\psi_j^{n+1} - \psi_j^n}{\Delta t} \\ &= \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\psi_{j+1}^n - 2\psi_j^n + \psi_{j-1}^n}{\Delta r^2} + V_j^n \psi_j^n \right) + \\ & \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2\mu} \frac{\psi_{j+1}^{n+1} - 2\psi_j^{n+1} + \psi_{j-1}^{n+1}}{\Delta r^2} + V_j^{n+1} \psi_j^{n+1} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

为了便于编程计算,我们将上述方程进一步整理并化简为以下的形式

$$\begin{aligned} & -a\psi_{j-1}^{n+1} + (2+2a+bV_j^{n+1})\psi_j^{n+1} + a\psi_{j+1}^{n+1} \\ &= a\psi_{j-1}^n + (2-2a-bV_j^n)\psi_j^n + a\psi_{j+1}^n \end{aligned} \quad (10)$$

其中,系数 $a = \frac{i\Delta t}{2\mu\Delta r^2}$, $b = i\Delta t$ 。观察上式且结合差分方程的节点(见图1),我们可知在该种情形之下,有限差分格式在新的时间层 t_{n+1} 和旧的时间层 t_n 各自包含有多个节点,所以需要借助线性代数方程组来完成求解。令波函数写成

$$\Psi^n = (\phi_1^n, \phi_2^n, \dots, \phi_{j-1}^n)^T \quad (11)$$

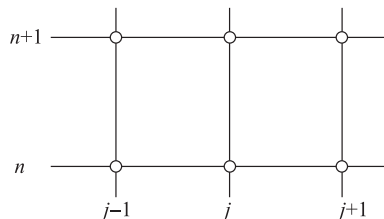


图1 隐式差分格式的节点表示

则可以把隐式差分格式用如下线性代数方程组的形式表示^[3,6]

$$\mathbf{T}\Psi^{n+1} = \mathbf{I}\Psi^n \quad (12)$$

系数矩阵 $\mathbf{T}$ 和 $\mathbf{I}$ 皆为三对角矩阵,各自的矩阵元素分别写为

$$\mathbf{T}_{j,j+1} = -a \quad (13)$$

$$\mathbf{T}_{j,j} = 2 + 2a + b\mathbf{V}_j^{n+1} \quad (14)$$

$$\mathbf{T}_{j,j-1} = -a \quad (15)$$

$$\mathbf{I}_{j,j+1} = a \quad (16)$$

$$\mathbf{I}_{j,j} = 2 - 2a - b\mathbf{V}_j^n \quad (17)$$

$$\mathbf{I}_{j,j-1} = a \quad (18)$$

借助上述的线性代数方程组,我们便可以实现隐式方法的计算:在不同时刻,对矩阵求逆,便可以计算出下一时刻的波函数。以上算法又称为 Crank-Nicolson 方法,该算法将会广泛地运用于后续的计算分析中。

1.3 两种方法求解结果的分析

为了检验显示的数值方法的精确度,本文不再选取将 Cornell 势代入模型检验中,而是改为检验一维谐振子模型的波函数分布。首先在一维谐振子模型这一极为特殊的物理模型之下,含时薛定谔方程有如下的形式

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\right]\psi(x,t) \quad (19)$$

其中, x 为一维空间坐标, t 为时间, $\psi(x,t)$ 为波函数, m 为粒子质量, ω 为谐振子的角频率, $\hbar$ 为约化普朗克常数。这一形式之下的波函数存在解

析解^[7]

$$\Psi_n(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} + i\frac{2n+1}{2}\omega t} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \quad (20)$$

为了准确且直观地观察波函数的误差,此处以基态为例,分析基态之下一维谐振子本征态的概率分布。取上式中主量子数 n 为 0,得到基态的波函数表达式如下

$$\Psi_0(x,t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar} + i\frac{1}{2}\omega t} \quad (21)$$

其对应的概率时空分布写为

$$|\Psi_0(x,t)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega x^2}{\hbar}} \quad (22)$$

这一解析解是 Gauss 波包的形式,且具有固定的空间位型。从理论上来说,如果数值求解的精度较好,这一概率分布不会随着时间变化而变化。

为了方便数值计算,选用自然单位制,同时为进一步简化不必要的参数运算,我们取 $m=\omega=1$,同时取时间步长 $\Delta t=0.001$ (暂时忽略单位的严格选取),空间步长 $\Delta r=0.1$,接下来将分别讨论显示方法和隐式方法的结果。

从图2中,我们可以很明显地看到在显式格式的求解之下,随着时间迭代的增加,数值计算的结果会逐渐地偏离解析解给出的高斯分布。同时,时间因子的累积会导致由具有明确物理意义的连续的概率密度分布,变为不具有实际物理意义的不良好数值解。

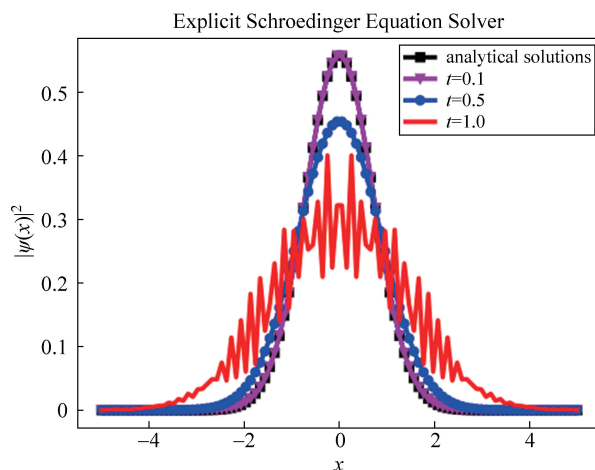


图2 显式方法之下一维谐振子模型基态的概率密度分布,空间步长取为 $\Delta x=0.1$,时间步长取为 $\Delta t=0.01$ (为了计算的简便和分析、讨论之便,此处暂时不考虑单位)

采用同样的参数,我们用隐式方法求解含时薛定谔方程,得到的结果如图3所示。由于下一时刻的波函数信息,不仅依赖于上一时刻的波函数,还依赖于下一时刻波函数的信息,所以所得到的计算结果和解析解的结果基本符合,且偏离幅度在计入舍入误差和截断误差之后是可以被合理地忽略不计的。

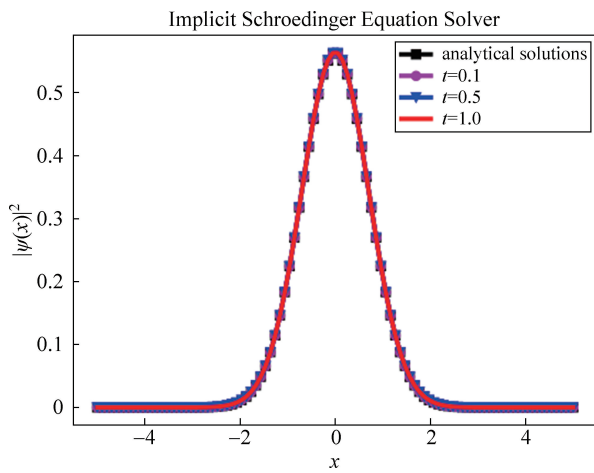


图3 隐式方法之下一维谐振子模型基态的概率密度分布,空间步长取为 $\Delta x=0.1$,时间步长取为 $\Delta t=0.01$ (为了计算的简便和分析、讨论之便,此处暂时不考虑单位)

至此,上述工作既证明了显式方法在求解薛定谔方程时的不稳定性,也表明隐式格式所得计算所得的结果具有很好的稳定性和精确度。数值解的结果和解析解的结果相符合,表明隐式方法求解含时薛定谔方程这一做法,是合理的且值得被推广的。

2 两种计算方法稳定性的讨论

由于所研究的含时薛定谔方程的系数不为常数,故讨论差分格式的稳定性时不便于直接借助 Von Neumann 条件来进行判断。考虑到含时薛定谔方程在复数域上属于抛物型方程^[4],在此我们选用矩阵方法(又称为直接方法)来对显式和隐式两种情况进行讨论。

按照前文隐式方法构造线性代数方程组的思路,我们同样也可对显式方法构造一个线性代数方程组

$$\Psi^{n+1} = A\Psi^n \quad (23)$$

其中,系数矩阵 A 为一个严格对角占优的三对角

矩阵,其矩阵元素可以写为

$$A_{j,j+1} = a \quad (24)$$

$$A_{j,j} = 1 - 2a - bV_j^n \quad (25)$$

$$A_{j,j-1} = a \quad (26)$$

对于稳定性条件的讨论,我们可以参照线性常系数方程稳定性判别的思路,利用谱半径条件给出相应的判断

$$\rho(A) \leq 1 + M\tau \quad (27)$$

其中, $\rho(A)$ 为系数矩阵 A 的谱半径,它的取值为矩阵 A 所有特征值的模的最大值。而 M 为任意的非负常数, τ 为时间维度的步长。如果上述谱半径条件成立,可以近似地认为该种差分格式是稳定的。将谱半径条件应用于显式差分格式之中,空间步长取为 $\Delta x=0.1$,时间步长取为 $\Delta t=0.01$ 时,算得谱半径的大小已经远远超过 1,不满足谱半径条件的要求。

同理,我们对于隐式方法中的线性代数方程组进行一个变形

$$\Psi^{n+1} = B\Psi^n \quad (28)$$

系数矩阵 B 记为 $B=T^{-1}T$, 矩阵 T 和矩阵 T 皆为严格对角占优矩阵,其非奇异的性质保证该种操作的可行性。为了计算的方便,参数的选取与显式方法相同,并且可以求得矩阵 B 的谱半径与 1 非常地接近,考虑舍入误差的影响可以认为此时 $\rho(B) \leq 1$ 。同样的模型之下,选取不同组参数计算的结果最终都能够证明隐式方法是稳定的。

3 实际应用举例

在上一部分,我们为了分析算法的稳定性,利用一维谐振子进行相关的计算。这一势能模型的模型是极为特殊且理想化的,所以有必要将势能函数 $V=V(r,t)$ 进行拓展并且演化。在考虑时间演化之外,还要考虑其他参量对系统的影响。此处考虑的是体系温度 T 对于势能的影响。

将利用格点 QCD 模型计算得到的势能 $V(r,t;T)$ 代入实际计算^[5]

$$V(r,t;T) = -\frac{\alpha}{r} e^{-\mu r} - \frac{\sigma}{2^{3/4} \Gamma(3/4)} \left(\frac{r}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} K_{\frac{1}{4}}[(\mu r)^2] \quad (29)$$

其中, $\mu = mu$ ($\bar{T}$) 称为屏蔽质量, $\bar{T} = T/T_c$

($T_c = 165 \text{ MeV}$), $\Gamma(3/4)$, $K_{\frac{1}{4}}[(\mu r)^2]$ 分别为 Γ 函数和贝塞尔多项式。

先前我们分析了显式方法和隐式方法的稳定性,得到了隐式算法更加稳定的结论,故我们这里只采用隐式格式的方法来完成相关的计算。代入实际数据,并且另取隐式格式的步长为 $\Delta t = 0.001 \text{ fm}$, $\Delta r = 0.00158 \text{ fm}$ 。可以计算得到不同温度之下,波函数在不同本征态(这里以 1S 态和 2S 态为例)的概率分布演化结果,如图 4 和图 5 所示。这里我们分别取温度为 $1.1T_c$ 和 $1.5T_c$ 。

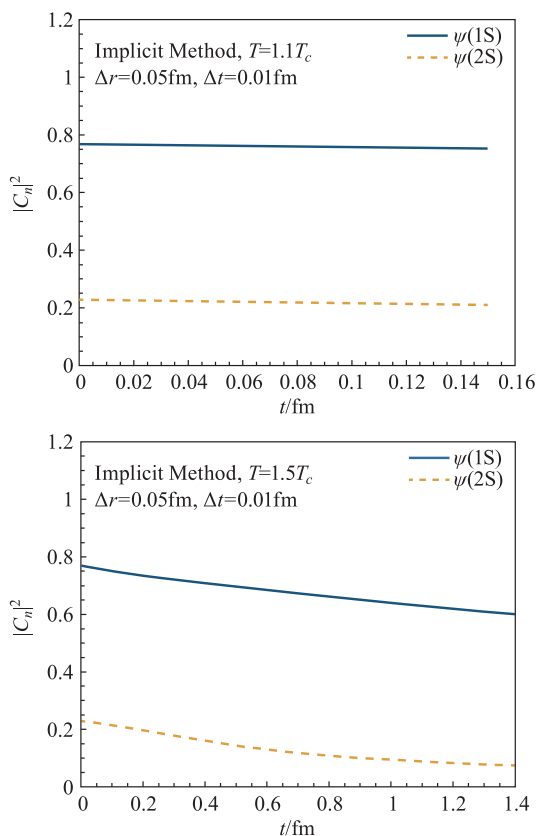


图4 考虑温度对实际模型的影响,波函数中的 1S 态和 2S 态的比例随着时间的演化。其中实线代表 1S 态,虚线代表 2S 态。两张图中温度选取分别为 $1.1T_c$ 与 $1.5T_c$

(a) 温度为 $1.1T_c$; (b) 温度为 $1.5T_c$

改变了所选用的势能模型之后,我们便可以观察到 1S 和 2S 态的概率分布随着时间发生了变化。其中 T 取为 $1.1T_c$ 的变化程度小于 T 取 $1.5T_c$ 的变化程度。且在该种势能模型之下,1S 态和 2S

态的几率分布都随着时间的增加而逐渐地减小。

此外,我们对比这两幅图,可以明显地发现体系的温度越高,几率分布随着时间减小的速度也就越快,这一计算结果与温度越高解离速率越快的事实相适应。

4 结语

本文采用显式和隐式的方法,求解含时薛定谔方程。本文通过讨论一维谐振子势模型之下数值解和已知解析解的吻合程度,对显式和隐式两种算法进行相应的讨论,判断其是否具有可行性;所得的数值结果表明二者差别巨大,且隐式方法的精度和稳定性都很高,值得进一步被推广。

此外,本文利用分析系数矩阵谱半径的思路对两种数值方法的稳定性作了进一步分析,发现此隐式方法(又称为 Crank-Nicolson 方法)具有很好的稳定性。

在隐式格式具有稳定性的结论之上,本文对所研究的模型进行了相应的拓展,引入与体系温度相关的势函数进行计算。通过分析在不同温度之下波函数在 1S、2S 本征态之下各自概率分布演化,验证了隐式方法应用于实际问题的可行性。

致谢: 感谢天津大学理学院刘云朋教授在本文撰写过程之中提出的宝贵建议。

参 考 文 献

- [1] 钱伯初. 量子力学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 张平文,李铁军. 数值分析[M]. 北京:北京大学出版社,2007.
- [3] 陆金甫,关治. 偏微分方程数值解法[M]. 3 版. 北京:清华大学出版社,2016.
- [4] 梁昆淼. 数学物理方法[M]. 5 版. 北京:高等教育出版社,2020.
- [5] 黄卓然. 高能重离子碰撞导论[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.
- [6] 谢启鸿,姚慕生. 高等代数学[M]. 4 版. 上海:复旦大学出版社,2022.
- [7] GRIFFITHS D J. Introduction to Quantum Mechanics[M]. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2004.