

应用辛格式求解一维定态 Schrödinger 方程*

刘学深, 刘晓艳, 丁培柱

(吉林大学原子分子物理所, 长春 130023)

摘要: 将一维定态 Schrödinger 方程转化为等价的哈密顿正则方程, 并采用辛格式计算了 $^7\text{Li}_2$ 分子的振动能级。

关键词: 一维定态 Schrödinger 方程, 正则方程, 辛格式

中图分类号: O413.1 文献标识码: A

在原子分子物理中经常遇到一维定态 Schrödinger 方程的本征值问题(在适当单位下)

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi = E \psi \quad (1)$$

$$\psi(a) = 0 \quad \psi(b) = 0 \quad (2)$$

一维定态 Schrödinger 方程(1)形式上是一个势函数 $U(x, \psi) = \frac{1}{2} B(x) \psi^2$ 的牛顿方程 $\ddot{\psi} +$

$\frac{\partial U}{\partial \psi} = 0$, 其中 $B(x) = 2[E - V(x)]$, 且质量为 1, 它的 Lagrange 函数 $L(\psi, \dot{\psi}, x) = T -$

$U = \frac{1}{2} \dot{\psi}^2 - \frac{1}{2} B(x) \psi^2$ 是关于 $\dot{\psi}$ 的正定二次形, $L(\psi, \dot{\psi}, x)$ 关于 $\dot{\psi}$ 的 Legendre 变换给出哈

密顿函数 $H(\varphi, \psi, x) = \frac{\varphi^2}{2} + \frac{1}{2} B(x) \psi^2$ (见文献 1), 其中正则坐标为 ψ , 正则动量为 $\varphi =$

$\dot{\psi}$ 。因此一维 Schrödinger 方程(1)可转化为如下哈密顿正则方程组

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = -\frac{\partial H}{\partial \psi} = -B(x) \psi \\ \dot{\psi} = \frac{\partial H}{\partial \varphi} = \varphi \end{cases} \quad (3)$$

它的解从点 x_1 到另一点 x_2 是一个辛变换 $g_{H}^{x_1, x_2} : \begin{pmatrix} \varphi(x_2) \\ \psi(x_2) \end{pmatrix} = g_{H}^{x_1, x_2} \begin{pmatrix} \varphi(x_1) \\ \psi(x_1) \end{pmatrix}$ 。也就是说, 量子系统的空间分布保持辛积守恒, 辛格式是求解正则方程(3)的合理数值方法。取充分大的正

* 收稿日期 2000-02-10。

基金项目 国家自然科学基金(19771041)和国家 973 项目(G1999032802)。

作者简介 刘学深(1967-), 男, 江西南康人, 讲师, 博士生, 主要研究方向: 辛算法在分子动力学及强场物理中的应用。

整数 N , 空间步长 $h = (b - a) / N$, 记 $x_0 = a$, $x_n = x_0 + nh$, $x_N = b$, $B^{n+1/2} = B(x_n + h/2)$, 则一阶显式辛格式为^[2,3]

$$\varphi^{n+1} = \varphi^n - hB^{n+1/2}\psi^n; \quad \psi^{n+1} = \psi^n + h\varphi^{n+1} \quad (4)$$

二阶显式辛格式为

$$\begin{aligned} y &= \varphi^n & x &= \psi^n + \frac{1}{2}hy \\ \varphi^{n+1} &= y - hB^{n+1/2}x & \psi^{n+1} &= x + \frac{1}{2}h\varphi^{n+1} \end{aligned} \quad (5)$$

现在我们用辛格式(4)或(5)离散正则方程(3), 给出求解特征值问题的两种方法。

方法 I: 在辛格式(4)中, 消去 φ^n 和 φ^{n+1} , 并且考虑边界条件 $\psi^0 = 0$, $\psi^N = 0$, 可以得到如下矩阵特征值问题

$$[A - 2h^2EI]\psi = 0$$

这里 I 是单位矩阵, $\psi = (\psi^1, \psi^2, \dots, \psi^{N-1})^T$ 是相应的本征函数; “ T ”表示矩阵转置, A 有形式

$$A = \begin{bmatrix} 2 + 2h^2V^{1+1/2} & -1 & & & \\ -1 & 2 + 2h^2V^{2+1/2} & -1 & & \\ & & \ddots & & \\ & & & -1 & 2 + 2h^2V^{N-2+1/2} & -1 \\ & & & & -1 & 2 + 2h^2V^{N-1+1/2} \end{bmatrix}$$

同理, 在辛格式(5)中, 消去 φ^n 和 φ^{n+1} , 同样可得到矩阵特征值问题, 只是矩阵 A 的对角线元素变为 $2 + h^2(V^{n-1+1/2} + V^{n+1/2})$, $n = 1, 2, \dots, N-1$ 。

方法 II: 取初值 $\psi^0 = 0$ 及任意 $\varphi^0 \neq 0$, 采用辛格式(4)或(5), 再应用打靶法求解一维 Schrödinger 方程的本征值及对应的本征函数, 于此, 任意 $\varphi^0 \neq 0$ 对应的本征函数是非归一化的。在数值计算中, 取充分小的步长 $\Delta E > 0$, 变动参数 E , 采用辛格式积分正则方程(3); 算得的右端点函数值随特征值 E 连续变化。因为右边界条件为 $\psi(b) = 0$, 故可找到区间 $(E, E + \Delta E)$ 使算得的 ψ 在右端点的值变号, 此区间内必有 ψ 的零点, 可用二分法或弦位法找零点, 而得到近似的本征值和本征函数。

在 B—O 近似下研究双原子分子的振动和转动能量, 归结为求解原子核相对运动径向 Schrödinger 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R(r) = E_v R(r)$$

在边界条件 $R(0) = 0$ 和 $R(\infty) = 0$ 下的本征值问题。作为例子, 我们采用辛格式计算了 ${}^7\text{Li}_2$ 分子 $X^1\Sigma_g^+$ 和 $A^1\Sigma_u^+$ 态 $l = 0$ 的振动能级 E_{vm} 。采用 Morse 型电子势函数 $V(r) = D[e^{-2\alpha(r-r_e)} - 2e^{-\alpha(r-r_e)}]$ 和 Ley-Koo 等^[4] 给出的参数值。表 1 和表 2 是用方法 II 算得的振动能量本征值 ($N = 5000$)。此方法所需计算时间和内存少, 并且能找到预见的某区间的本征值, 是求解此类问题的好方法。表 3 是随节点数增多 E_{vm} 的变化, 从中看出, 我们的算法是

稳定和收敛的。

Table 1 Energy eigenvalues $E_{\nu n}$ for ${}^7\text{Li}_2$ in the $A^1\Sigma_u^+$ state

n	Ley-Koo	this work
0	-34.498 785	-34.498 199
1	-33.513 072	-33.511 134
2	-32.541 646	-32.538 810
3	-31.584 507	-31.580 596
4	-30.641 655	-30.636 703
5	-29.713 089	-29.707 134
6	-28.798 811	-28.791 881
7	-27.898 820	-27.890 949
8	-27.013 115	-27.004 337

Table 2 Energy eigenvalues $E_{\nu n}$ for ${}^7\text{Li}_2$ in the $X^1\Sigma_g^+$ state

n	Ley-Koo	this work
0	-23.805 571	-23.805 004
1	-22.826 145	-22.824 493
2	-21.867 292	-21.864 601
3	-20.929 013	-20.925 327
4	-20.011 307	-20.006 675
5	-19.114 175	-19.108 642
6	-18.237 617	-18.231 231
7	-17.381 632	-17.374 439
8	-16.546 221	-16.538 269

Table 3 Vibrational Energy for ${}^7\text{Li}_2$ in the $A^1\Sigma_u^+$ state

N	$E_{\nu 0}$	$E_{\nu 1}$
800	-34.498 06	-33.511 21
1 000	-34.498 12	-33.511 26
1 200	-34.498 14	-33.511 29
1 400	-34.498 16	-33.511 30
2 000	-34.498 18	-33.511 32
4 000	-34.498 19	-33.511 34
6 000	-34.498 19	-33.511 34
8 000	-34.498 20	-33.511 34
10 000	-34.498 21	-33.511 35

参考文献

- [1] V. I. Arnold. Mathematical method of classical mechanics[M]. New York, Springer, Verlag, 1978, Chapt.3 pp61~65.
- [2] Feng Kang, Qin Mengzhao. Hamiltonian algorithms for hamiltonian systems and a comparative numerical study[J]. Comput. Phys. Comm., 1991, 65:173.
- [3] 石爱民等. 时间相关外场中量子系统时间演化的辛格式[J]. 计算物理, 1998, 15(2):153.
- [4] E. Ley-koo, et al. Vibrational levels and Frank-Condon factors of diatomic molecules via Morse potentials in a Box[M]. Intern. J. Quantum Chem., 1996, 58(1):23

Computing one-dimensional stationary state Schrödinger equation by Symplectic schemes

LIU Xue-shen, LIU Xiao-yan, DING Pei-zhu

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: In this paper, one-dimensional stationary state Schrödinger equation is transformed to Hamiltonian canonical equation by Legendre transformation, and compute the energy eigenvalues of Morse potential for ${}^7\text{Li}_2$ molecules by symplectic schemes.

Keywords: Stationary state Schrödinger equation; Canonical equation; Symplectic scheme