

一维量子体系的有限差分求解：(1) 基本概念和无限深势阱

任浩*, 赵文, 戴昉纳, 郭文跃

中国石油大学(华东), 材料科学与工程学院, 山东省智能能源材料重点实验室, 山东 青岛 266580

摘要: 基于Python语言实现了教学代码, 通过数值计算验证了正交归一性、本征能谱、不确定关系等量子力学基本概念, 可用于化学、材料等专业结构化学相关课程的教学或数值实验。本文介绍的方法可扩展至更复杂的一维体系, 如简谐或非谐振动、类氢原子径向波函数求解、双势阱、多势阱等常见的化学问题。近年来在我校材料化学专业的教学实践表明, 多数同学可接受所授内容并独立实现计算代码, 加深了对课程内容的理解。

关键词: 一维量子体系; 数值计算; 有限差分

中图分类号: G64; O6

Finite Difference Solution of One-Dimensional Quantum Systems: (1) Fundamental Concepts and Infinite Square Well

Hao Ren*, Wen Zhao, Fangna Dai, Wenyue Guo

Shandong Key Laboratory of Intelligent Energy Materials, School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong Province, China.

Abstract: A Python-based teaching code has been developed to numerically verify fundamental quantum mechanical concepts, such as orthonormality, eigen spectrum, and uncertainty relations. This tool is applicable for teaching or conducting numerical experiments in structural chemistry courses for students majoring in Chemistry, Materials Science, and related fields. The techniques described can be extended to more complex one-dimensional systems, including harmonic and anharmonic oscillators, the radial wavefunctions of hydrogen-like atoms, and double or multiple potential wells, which are common problems in chemistry. Teaching practices in materials chemistry program at UPC have shown that most students can understand the material and independently implement computational codes, thereby deepening their comprehension of course content.

Key Words: One-dimensional quantum system; Numerical calculations; Finite-difference

在结构化学教学中, 通常使用一维量子问题来介绍量子力学的基本原理。如一维无限深势阱的势函数极为简单, 可以在缺少微分方程前修基础的情况下轻易解析求解, 实际授课中常用来展示微观体系的量子特性。然而, 若将势函数扩展到稍微复杂的形式, 如简谐势、多个方势阱联合等情况, 解析求解的难度便大大增加, 难以在有限学时内进行课堂讲授, 影响教学效果。更进一步, 若考虑化学学科常见的Morse势、Lennard-Jones (L-J)势及其构成的双势阱或多势阱, 则导致难度急剧增大, 甚至无法解析求解。这些问题易引发学生产生无法把握课程内容的情绪, 影响后续内容的学习。

当前计算机相关课程已成为大学理工科低年级的必修科目, 为使用数值方法求解复杂物理问题

收稿: 2024-05-22; 录用: 2024-08-15; 网络发表: 2025-02-12

*通讯作者, Email: renh@upc.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22473114); 山东省自然科学基金(ZR2023MB034); 中国石油大学(华东)研究生课程建设项目课程思政示范课(UPCYKS-2024-05)

提供了知识和技术基础。常见的薛定谔方程数值解法^[1]有有限差分法、有限元法、基组展开法、蒙特卡洛法、数值积分法等。其中有限差分法概念简单，对于一维体系计算复杂度低，且易于编程实现。本文基于Python语言和Jupyter Notebook编程环境^[2]，介绍了有限差分法求解一维量子问题的原理、算法和可视化细节。通过对具体体系的数值求解，一方面可通过具体数值计算细节，深化对物理原理的理解；另一方面，可通过分析计算结果结合可视化，更易构建物理图像。本文代码可访问托管网站<https://gitee.com/renhqc/onedfd>获取。

一维体系的定态薛定谔方程是一个二阶常微分方程，有如下形式：

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

其中， $\hbar = h/2\pi$ 为约化普朗克常数； m 为粒子质量； x 为一维体系坐标； $V(x)$ 为势函数，常用的一维势如图1所示； E 是体系的总能量； $\psi(x)$ 为体系的定态波函数。波函数包含了体系的所有动力学性质，定态波函数 $\psi(x)$ 可用来求算当前状态下体系任意物理学量的期望值。因此，得到 $\psi(x)$ 的完整信息是对量子体系进行描述的前提，这可通过求解薛定谔方程(1)完成。

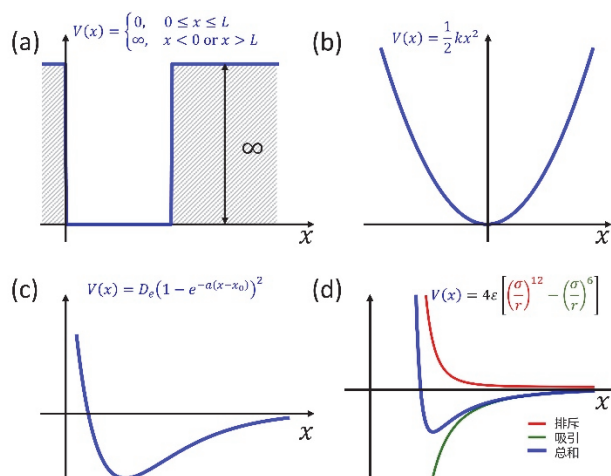


图1 常见的一维势

(a) 无限深势阱；(b) 简谐势；(c) Morse势；(d) L-J势

实际计算通常针对微观体系进行，此时体系的时间、长度和能量尺度以及式(1)中的各个常数相比于国际单位制极小，不易于计算，且由于现代计算机的浮点数表示方法对极大或极小的数字进行舍入，易导致较大的数值误差。为解决这一问题，实际计算中可采用原子单位(a.u.)，即将玻尔半径、电子质量、电子电量、约化普朗克常数分别作为长度、质量、电量和作用量(或角动量)的基本单位^[3,4]。在原子单位制下，可将一维体系的薛定谔方程写作：

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

此时，所得能量 E 以Hartree (Ha)为单位：1 a.u. = 1 Ha \approx 27.2 eV \approx 5.17 \times 10⁻¹⁵ J。若处理一维体系中的电子问题，式(2)中 $m = 1$ 。

1 薛定谔方程的离散化及其矩阵表示

1.1 函数的离散化表示

化学问题中通常涉及束缚态的波函数，在定义域内满足连续性、光滑性、单值性及平方可积性，即品优函数。除用解析形式描述外，还可将品优函数离散化，用数值形式描述。离散化的描述在实

验测量中更为常见,也更为直观。如考虑自由落体运动,可以通过观测记录不同时刻的位置和速度对物理问题进行描述。此时,实验观测得到的信息是一系列离散的时间点及对应的位置及速度值。由牛顿运动定律,可将测量数据抽象为 $v(t) = gt$ 以及 $x(t) = gt^2/2$ 的形式,进一步与实验数据点对比(回归),得到此地的重力加速度。可见无论是连续的解析形式还是离散的数值形式,都可以在一定程度上描述客观运动规律。与此类似,波函数也可采用离散形式表述:若将位置作为自变量,则可将波函数表述为一系列位置(x_i)对应的波函数取值($\psi(x_i)$)。因此,只需得到一系列特定位置(或格点 $\{x_i; i = 0, \dots, N-1\}$)上波函数的取值 $\{\psi(x_i); i = 0, \dots, N-1\}$,即可有效描述对应的量子态。

1.2 动能算符的有限差分近似

薛定谔方程(2)左侧第一项为系统的动能项,包含一个二阶微分算符。微分操作可由有限差分实现:对一维函数 $f(x)$,在其定义域内某处 x' 的一阶微分(或导数)可近似为:

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x'} \approx \frac{f\left(x' + \frac{\Delta x}{2}\right) - f\left(x' - \frac{\Delta x}{2}\right)}{\Delta x} \quad (3)$$

其中 Δx 是步长,为一小量。由微分的定义可知,当 $\Delta x \rightarrow 0$ 时,上式右侧的极限即为微分的精确值。对一阶微分再一次进行数值差分,可得:

$$\left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_x \approx \frac{f(x'+\Delta x) - 2f(x') + f(x'-\Delta x)}{(\Delta x)^2} \quad (4)$$

即为二阶微分算符的离散形式。可见,在有限差分表示中, x' 处的二阶微分只与函数本身在前一步($x' - \Delta x$)和后一步($x' + \Delta x$)处的取值有关。

1.3 哈密顿算符的离散化表示和薛定谔方程的矩阵形式

薛定谔方程(2)左侧第二项为势能项,常见的势函数 $V(x)$ 是一个局域函数,势能值只与粒子当前所处位置相关,如图1所示。结合式(4),在 x' 处,方程(2)可写作:

$$-\frac{1}{2m} \frac{\psi(x'-\Delta x) - 2\psi(x') + \psi(x'+\Delta x)}{(\Delta x)^2} + V(x')\psi(x') = E\psi(x') \quad (5)$$

若在 x 的定义域内以 Δx 为步长均匀取格点,得到 N 个位置取值 $\{x_i = x_0 + i\Delta x; i = 0, 1, \dots, N-1\}$,则对其中每一个位置 x_i ,方程(5)具有如下形式:

$$-\frac{1}{2m} \frac{\psi(x_{i-1}) - 2\psi(x_i) + \psi(x_{i+1}))}{(\Delta x)^2} + V(x_i)\psi(x_i) = E\psi(x_i) \quad (6)$$

上式中的 i 取值范围为 $0, \dots, N-1$ 。式(6)可写为矩阵方程:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (7)$$

其中, \mathbf{H} 为哈密顿矩阵,具有如下形式:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{2}{\delta} + V(x_0) & -\frac{1}{\delta} & & & & \\ -\frac{1}{\delta} & \frac{2}{\delta} + V(x_1) & -\frac{1}{\delta} & & & \\ & -\frac{1}{\delta} & \frac{2}{\delta} + V(x_2) & -\frac{1}{\delta} & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & -\frac{1}{\delta} & \frac{2}{\delta} + V(x_{N-1}) & \end{bmatrix} \quad (8)$$

上式中 $\delta = 2m(\Delta x)^2$, ψ 为定态波函数的矢量形式:

$$\Psi = [\psi(x_0) \psi(x_1) \psi(x_2) \cdots \psi(x_{N-1})]^T \quad (9)$$

其中上标 T 表示矩阵转置。

1.4 对角化求解薛定谔方程

方程(7)是一个本征值问题，可对哈密顿矩阵(8)对角化求解。此处的哈密顿矩阵是维度为 N 的对称阵，对角化后可得 N 个正交归一的本征矢量及对应本征值，分别记作 \mathbf{c}^α 和 E_α ，其中 $\alpha = 0, 1, \dots, N-1$ 。通常将本征值按升序排列，即有 $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_{N-1}$ 。此时，如下关系成立：

$$\mathbf{H}\mathbf{c}^\alpha = E_\alpha \mathbf{c}^\alpha \quad (10)$$

以及

$$(\mathbf{c}^\alpha)^\dagger \mathbf{c}^\beta = \sum_i c_i^\alpha c_i^\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (11)$$

上式为本征矢量的正交归一关系，其中 $\delta_{\alpha\beta}$ 为Kronecker Delta符号。按照惯例，本文将本征矢量写为列矢量，则其转置共轭(用上标dagger符号 \dagger 表示)为行矢量：

$$(\mathbf{c}^\alpha)^\dagger = [(c_0^\alpha)^* \quad (c_1^\alpha)^* \quad \dots \quad (c_{N-1}^\alpha)^*] \quad (12)$$

此处的每个列矢量 \mathbf{c}^α 就是所要求的第 α 个定态波函数 ψ_α ，而 \mathbf{c}^α 的 N 个元素分别为 ψ_α 在 N 个位置 x_0, x_1, \dots, x_{N-1} 处的取值。

矩阵对角化有多种成熟、高效的算法^[5]，广泛应用于各类科学和工程问题。多个数值计算库都实现了高效的对角化算法，本文使用NumPy库^[6]作为前端进行矩阵对角化操作。NumPy是一个开源、免费的Python数值计算库，原生支持多维数组和相关的数据结构，并可在底层调用高效算法进行常见的数学运算。使用NumPy进行矩阵对角化非常简单：若 A 为维度为 M 的厄米矩阵，则通过如下代码即可对其进行对角化：

```
import numpy as np
E, C = np.linalg.eig(A)
```

以上代码调用了NumPy库linalg子模块中的eig函数，返回值包含矩阵的本征值和本征矢，此处分别赋值给变量 E 和 C 。其中 E 是维度为 M 的一维矢量， C 为维度 M 的方阵，每一列是对应 E 的本征矢。eig返回的本征值和本征矢一一对应但并未排序，本文中能级顺序涉及对体系物理性质的分析，可通过以下代码实现升序排列：

```
idx = np.argsort(E)
E = E[idx]
C = C[:, idx]
```

2 实例与讨论：一维无限深势阱

2.1 问题描述和求解

一维无限深势阱是最简单的束缚体系，其势函数如图1a所示，其中 L 是势阱宽度，势阱内势能为零，势阱外势能为无穷大。所谓束缚态，可简单理解为势阱内粒子的能量低于势阱壁，在经典意义上，粒子被束缚于势阱内部。其波函数为：

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), & 0 < x < L \\ 0, & x \leq 0 \text{ 或 } x \geq L \end{cases} \quad (13)$$

对应的能量本征值为：

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14)$$

上式中， n 为量子数，其来源为波函数在势阱右壁($x=L$)处必须连续，导致势阱宽度须为波函数波长

的半整数倍。若 $n=0$ ，则波函数在全定义域内为零，不符合物理约束；若 n 取值负整数，相当于当前波函数乘 -1 ，对应于完全相同的物理可观测量。因此，习惯上将 n 取值限于自然数。

作为示例，考虑一个束缚于一维势阱的电子，这在实验上可通过纳米管、纳米线或长直链状聚合物来实现。数值计算中需将体系相关参数表达为真实数字，可通过量纲重整化解决^[7]，或直接采用体系真实值。如设势阱宽度 $L=1\text{ nm}$ ，相当于6-7个碳-碳单键键长。使用有限差分方法计算，需要先对空间均匀取点进行离散化，可通过点的间隔(Δx)或点的个数(N)来控制，这两个参数满足关系 $\Delta x = L/(N-1)$ 。此处点的个数对应问题的维度，即所需构造的哈密顿矩阵维度为 $(N \times N)$ ，将其对角化可得 N 对对应的本征值和本征矢。 N 的取值对计算精度有较大影响： Δx 可看做空间分辨率， N 越大， Δx 越小，对问题的描述越精确，这对方势阱这种存在急变势函数($x=0$ 或 $x=L$ 处)的问题尤为重要。然而，矩阵对角化的算法复杂度为 $O(N^3)$ ， N 越大所需计算资源越多。本文撰写期间，主流的个人计算机能够轻易完成维度为 1000×1000 的矩阵对角化，也能达到足够计算精度。

势阱外波函数取值为零，只需对势阱内部求解。可通过式(8)构造体系的哈密顿矩阵：势阱内部粒子所受势为零，显然有 $V(x_1) = V(x_2) = \dots = V(x_{N-2}) = 0$ ；根据边界条件，在势阱边界处应有 $V(0) = V(L) = +\infty$ ，计算中可用一个很高的势能值 V_h 近似，本文中 $V_h = 10^{20}\text{ Ha}$ 。观察式(8)，哈密顿矩阵元取值与格点密度 Δx 相关，如一维无限深势阱，有：

$$(\mathbf{H})_{ij} = H_{ij} = \begin{cases} \frac{2}{\delta} + V(x_i), & i=j \\ -\frac{1}{\delta}, & i=j \pm 1 \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (15)$$

可将格点数组以及势函数 V 作为参数传递至哈密顿构建函数Hamiltonian中，通过图2(a)中代码即可构造哈密顿量矩阵 \mathbf{H} 。

对角化 \mathbf{H} 后，可利用得到的本征能量和对应本征波函数的矢量表示进行下一步计算和分析，如求期望值等。图2(b)展示了所得的具有最低能量的四个本征函数，可与解析解对比。

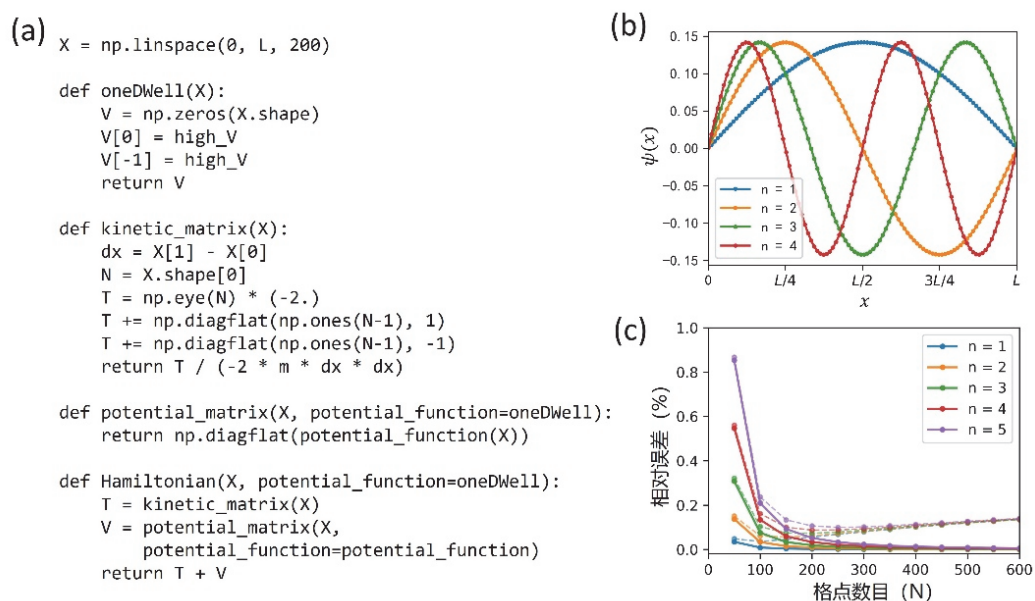


图2 有限差分计算代码及结果

(a) 基于一维格点构建哈密顿矩阵；(b) 计算得到的前4个波函数图示；(c) 前5个本征能量相对误差随格点数目的变化；

实线， $V_h = 10^{20}\text{ Ha}$ ；虚线， $V_h = 200\text{ Ha}$

2.2 结果分析

2.2.1 本征能量和误差分析

采用有限差分法求解哈密顿量本征值问题时，随格点密度增大，对物理体系的刻画更为准确，计算得到的本征能量和波函数也更为精确。但也无需无限增加格点密度，否则，一方面将导致更大计算量；此外，现代计算机存储浮点数容许一定范围的数值误差，当格点密度增大至一定程度后，计算误差将落入容许范围，继续增加格点不会进一步提高计算精度。

可通过数值实验检查格点密度的收敛性。表1列出了格点数 $N = 100$ 时前述示例中前5个本征能量的计算误差，表2对比了这些本征态物理量期望值和精确值，并列出了位置与动量的不确定度。可以看到计算误差随 n 增大，这是因为随量子数升高，波函数节点增多，曲率变大，需要更多格点对其进行精确描述。图2(c)中实线展示了直接对角化 \mathbf{H} 得到的前5个本征能量误差随格点数目的变化：当格点数目增大到300以后，前5个本征能量的误差几乎相同，且不再随格点数目增加而降低，表明无法仅通过增大格点密度提高精度。为方便对比，图中虚线展示了使用 $V_h = 200$ Ha 近似边界处势能的结果，可以看到，此时本征能量误差均比 $V_h = 10^{20}$ Ha (实现) 大，且误差未随格点数目增大而单调减小，这是对边界处势能突变得近似描述不够所致。也可强行设定 $x = 0$ 和 $x = L$ 处的波函数取值为0，这样可避免使用有限值来近似 $V(0)$ 和 $V(L)$ ，其结果与图中实线类似，此部分细节详见本文代码(可访问代码托管网站 <https://gitee.com/renhq/onedfd> 获取)。

表1 $N = 100$ 时，最低5个本征能量的误差

n	$E[n]/\text{Ha}$	解析能量/Ha	$E[n]/E[0]$	n^2	误差/%
1	0.013818	0.013819	1.00	1	0.01
2	0.055257	0.055275	4.00	4	0.03
3	0.124276	0.124370	8.99	9	0.08
4	0.220805	0.221102	15.98	16	0.13
5	0.344747	0.345471	24.95	25	0.21

表2 最低5个本征态中粒子位置、动量期望值及不确定关系

n	$\langle x \rangle/L$		$\langle x^2 \rangle/L^2$		$\langle p \rangle L/\hbar$		$\langle p^2 \rangle L^2/\hbar^2$		$\Delta x \Delta p/\hbar$	
	数值解	精确解	数值解	精确解	数值解	精确解	数值解	精确解	数值解	精确解
1	0.5	0.5	0.2828	0.2827	0	0	9.8408	9.8696	0.5678	0.5679
2	0.5	0.5	0.3209	0.3207	0	0	39.3236	39.4784	1.6692	1.6703
3	0.5	0.5	0.3279	0.3277	0	0	88.3305	88.8264	2.6232	2.6272
4	0.5	0.5	0.3304	0.3302	0	0	156.6651	157.9137	3.5485	3.5580
5	0.5	0.5	0.3315	0.3313	0	0	244.0536	246.7401	4.4603	4.4790

2.2.2 波函数正交归一性

通过对角化哈密顿矩阵得到的本征矢量是粒子波函数的离散化描述，满足归一化条件。可从对角化所得的本征矢量中随机选取若干个考察其正交归一性，即：

$$\int_0^L \psi_n^*(x) \psi_m(x) dx = \delta_{nm} \quad (16)$$

图3中的代码随机选择了8个本征函数，通过计算内积计算了波函数之间的重叠积分。显然重叠积分为单位矩阵，验证了所求得的波函数的正交归一性。

```

n_sel = 8
rng = np.random.default_rng()
idx_sel = rng.choice(N, size=n_sel, replace=False)
idx_sel.sort()
print("Selected dimensions: ", idx_sel)
S = np.zeros([n_sel, n_sel])
for i in range(n_sel):
    for j in range(i, n_sel):
        S[i,j] = np.dot(C[:,idx_sel[i]], C[:,idx_sel[j]])
        S[j,i] = S[i,j]
print("The overlap matrix of selected eigenstates:")
print(S)

```

Selected dimensions: [13 15 30 46 50 60 69 89]
The overlap matrix of selected eigenstates:

[1.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	0.00	-0.00]
[-0.00	1.00	-0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.00	-0.00]
[-0.00	-0.00	1.00	0.00	0.00	-0.00	-0.00	0.00]
[-0.00	0.00	0.00	1.00	-0.00	0.00	-0.00	0.00]
[-0.00	0.00	0.00	-0.00	1.00	-0.00	-0.00	-0.00]
[0.00	-0.00	-0.00	0.00	-0.00	1.00	0.00	0.00]
[0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	1.00	-0.00]
[-0.00	-0.00	0.00	0.00	-0.00	0.00	-0.00	1.00]]

图3 随机选择8个本征矢量，求其重叠矩阵，验证正交归一性

3 结论与展望

本文介绍了一维量子力学问题的有限差分解法，并以一维无限深方势阱为例详细介绍了其编程实现，是使用有限差分方法处理一维量子体系系列文章的首篇。后续我们将介绍如何扩展到更为复杂的体系，如一维有限深方势阱、一维方势垒及量子隧穿、一维简谐势、Morse势等化学中常见的问题；以及构建多势阱体系，作为教学模型讨论双原子间成键、氢键体系中的质子转移、一维原子链能带形成等问题。此外，本文通过对求解过程中重要参数的选取，讨论了数值计算中误差的定量描述和控制方法，有利于学生在后续计算化学相关课程中接受计算参数优化的思维方式。

需要注意的是，有限差分解法的精度对空间分辨率的依赖较高，尤其对含有急变势的体系，通常需选取较高的格点密度才能达到预期精度。对于一维体系可通过简单减小步长增加格点实现，但对于二维或三维体系，简单减小步长会使整个体系的格点数目快速增大，使计算量超出可处理范围。此时可采用动态适应的网格优化(adaptive mesh refinement)算法降低势能平滑处的格点密度，从而减少计算开销；对规模较大的体系也可以使用并行计算或迭代对角化算法等加速计算。当前也有一些第一性原理计算软件包使用了有限差分方法求解，如Octopus^[8]、PARSEC^[9]等；其它一些常见软件包中也针对特定问题实现了有限差分方法。在使用这些软件包进行实际计算时，调整计算精度、控制数值误差、优化计算参数等环节在原理上与本文介绍的简单情形互通。

致谢：作者任浩感谢山东大学张冬菊教授对本文写作的指导。

参 考 文 献

- [1] Thijssen, J. M. *Computational Physics*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2007.
- [2] Kluyver, T.; Ragan-Kelley, B.; Pérez, F.; Granger, B.; Bussonnier, M.; Frederic, J.; Kelley, K.; Hamrick, J.; Grout, J.; Corlay, S.; *et al.* *Positioning and Power in Academic Publishing: Players, Agents and Agendas*. IOS Press: Amsterdam, the Netherlands, 2016: 87–90.
- [3] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学——基本原理和从头计算法. 北京: 科学出版社, 2007.

- [4] 刘成卜. 量子化学. 北京: 科学出版社, 2020.
- [5] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*, 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, USA, 2007.
- [6] Harris, C. R.; Millman, K. J.; van der Walt, S. J.; Gommers, R.; Virtanen, P.; Cournapeau, D.; Wieser, E.; Taylor, J.; Berg, S.; Smith, N. J.; *et al.* *Nature* **2020**, *585*, 357.
- [7] 赵凯华. 定性与半定量物理学. 北京: 高等教育出版社, 2008.
- [8] Marques, M. A. L.; Castro, A.; Bertsch, G. F.; Rubio, A. *Comput. Phys. Commun.* **2003**, *151*, 60.
- [9] Kronik, L.; Makmal, A.; Tiago, M. L.; Alemany, M. M. G.; Jain, M.; Huang, X.; Saad, Y.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 1063.