

## 第三章 有限差分方法

求解常微分方程和偏微分方程是物理学中最常见的问题, 而用数值计算方法求方程的解已经是一个发展得相当成熟的领域, 这样的方法主要有有限差分和有限元方法。除了物理学的问题以外, 数值方法在工程和气象等众多研究领域中也得到广泛应用, 由于数值求解微分方程的课题众多, 本章中只能涉及针对物理学中一些重要内容所采用的主要普适的方法。对一些标准的微分方程形式, 人们已经开发了相应的程序库和软件包。

### §3.1 线性微分方程

#### 3.1.1 微分方程的分类

##### 3.1.1.1 偏微分方程的类型

微分方程是表达物理量、它对其变量的导数以及变量之间的一个关系。只有一个变量的情形是常微分方程, 多个变量下是偏微分方程。如有两个独立变量时, 二阶偏微分方程的一般形式是,

$$a \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + d \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \frac{\partial \phi}{\partial y} + f \phi + g = 0, \quad (3.1.1.1-1)$$

其中的系数  $a, b, c, d, e, f, g$  可以是独立变量  $x$  和  $y$  的函数。如果  $b^2 < 4ac$ , 称为椭圆形偏微分方程,  $b^2 = 4ac$  是抛物线型,  $b^2 > 4ac$  双曲线型。例如, 波动方程

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0, \quad (3.1.1.1-2)$$

是双曲线型, 而二维的Poisson方程,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = -\rho(x, y), \quad (3.1.1.1-3)$$

是椭圆形。抛物线型方程的例子是扩散方程,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + S(x, t). \quad (3.1.1.1-4)$$

在数值计算中, 方程类型之间的差别不是那么重要。

在 (3.1.1.1-1) 式中, 我们假定了系数  $a, b, c, d, e, f, g$  不包含  $\phi$  及其高阶导数 (否则方程就不是二阶的), 这是线性的偏微分方程, 否则就是非线性的偏微分方程。在很大的程度上, 方程的数值解法要视方程的阶数和是否线性而定。

##### 3.1.1.2 初始值和边界值

微分方程还可以用初始值问题和边界值问题进行分类, 对于数值计算来说, 这两类之间的差别最为重要。这是因为, 初始值问题中, 我们是在起始端给定函数值, 然后计算在后续各点的函数值。而在边界值问题中, 我们是给函数加了限

制条件, 要求它在始端和终端必须是一定的值。这些问题中, 物理学中的时间变量和空间变量是等同看待的, 它们的不同是物理含义不同, 但用数学的数值方法处理它们时, 它们的地位是等价的, 因此, 初始值问题不一定就必定是含时的, 而边界值就是指空间问题。我们之所以考虑初始值问题和边界值问题的差异, 主要是它们对解所加的限制条件的区别。某些偏微分方程是混合型的, 即对某个变量是初始值型的, 而对另外的变量则是边界值型的。

例如, 对于谐振子的运动,

$$\frac{d^2\phi}{dt^2} + \omega^2\phi = 0. \quad (3.1.1.2-1)$$

这里只有一个变量, 是时间  $t$ , 我们要找在时间段  $[t_0, t_N]$  的解。因为它是一个二阶微分方程, 需要给定两个初始条件以确定解中的常数。如果指定  $t = t_0$  时的  $\phi$  和一阶导数  $\phi'$  的话, 这就是初始值问题。如果给出的两个条件是  $t = t_0$  和  $t = t_N$  时的  $\phi$  值的话, 它就是边界值问题。

### 3.1.2 初始值问题

#### 3.1.2.1 有限差分

在有限差分法解微分方程的过程中, 独立变量是取离散值的, 我们将连续变量的微分方程化成离散变量网格中的差分方程, 以初始值或边界值确定每个网格点上的函数值。其具体做法是, 首先将微分方程离散化, 然后求解差分方程组。

对于一个变量的常微分方程, 如以步长  $h = \Delta x = (b-a)/N$  将  $x$  轴上的区间  $[a, b]$  等间距分割成  $N$  等分, 则在第  $n$  个格点可以构造差值,  $\phi_{n+1} - \phi_n$ ,  $\phi_n - \phi_{n-1}$  和  $\phi_{n+1} - \phi_{n-1}$ , 分别称为一阶向前、向后和中心差分。由于

$$\phi_{n+1} = \phi_n + h\phi'(x_n) + \frac{h^2}{2!}\phi''(x_n) + \frac{h^3}{3!}\phi^{(3)}(x_n) + \dots; \quad (3.1.2.1-1)$$

$$\phi_{n-1} = \phi_n - h\phi'(x_n) + \frac{h^2}{2!}\phi''(x_n) - \frac{h^3}{3!}\phi^{(3)}(x_n) + \dots, \quad (3.1.2.1-2)$$

两式相减和相加后分别得,

$$\phi'(x_n) \approx \frac{\phi_n - \phi_{n-1}}{h} \approx \frac{\phi_{n+1} - \phi_n}{h} \approx \frac{\phi_{n+1} - \phi_{n-1}}{2h}; \quad (3.1.2.1-3)$$

$$\phi''(x_n) \approx \frac{\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - 2\phi_n}{h^2}. \quad (3.1.2.1-4)$$

将微分的差分表示代换到微分方程中即可得到差分方程。

对于偏微分方程, 我们需要在构造网格面 (二维、2个变量) 或格点阵 (三维), 其构造方式与变量的坐标系或边界形状有关。如对于圆形边界, 自然用极坐标系下的等角度和等径距比较好, 对于方形边界, 则采用等边长正方形分割, 若两个变量分别是时间和坐标的话, 则等时间间隔和等空间间距分割相当于二维平面上的矩形分割。因此, 对于函数  $\phi(x, y)$ , (3.1.2.1-1) - (3.1.2.1-4) 式中的

导数应该换成对  $x$  和对  $y$  的偏微分, 如

$$\begin{aligned}\nabla^2\phi(x, y) &= \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \approx \frac{\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n}}{h^2} + \frac{\phi_{m,n+1} + \phi_{m,n-1} - 2\phi_{m,n}}{h^2} \\ &= (\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} + \phi_{m,n+1} + \phi_{m,n-1} - 4\phi_{m,n})/h^2\end{aligned}\quad (3.1.2.1-5)$$

### 3.1.2.2 Euler 法

求解初始值问题的最简单的方法是 Euler 折线法, 即简单地用 (3.1.2.1-3) - (3.1.2.1-4) 式代换进微分方程即可, 虽然它的精度有限, 因而很少使用, 但这个方法反映了初始值问题的基本思想。例如, 对于常微分方程  $\phi' = f(\phi, x)$ , Euler 折线公式是,

$$\phi_{n+1} \approx \phi_n + hf(\phi_n, x_n) = \phi_n + hf_n, \quad (3.1.2.2-1)$$

它也可以被看成是简单地将微分方程两端进行积分后得到的,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \int_{x_n}^{x_{n+1}} dx f(\phi, x) \approx \phi_n + hf(\phi_n, x_n). \quad (3.1.2.2-2)$$

该式中的  $f$  也可以用  $x_{n+1}$  点处的值, 得到后退的 Euler 公式,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \int_{x_n}^{x_{n+1}} dx f(\phi, x) \approx \phi_n + hf(\phi_{n+1}, x_{n+1}). \quad (3.1.2.2-3)$$

(3.1.2.2-2) 与 (3.1.2.2-3) 式有重要的差别: 因为 (3.1.2.2-2) 式中只有左边有  $\phi_{n+1}$ , 称它为显式的, 即向前差分 Euler 法。而 (3.1.2.2-3) 式左右两边均有  $\phi_{n+1}$ , 称它是隐式的, 即向后差分 Euler 法, 通常必须用迭代的方法求解关于  $\phi_{n+1}$  的非线性方程。隐式法尽管效率很低, 但它比显式法稳定。

例如, 对于谐振子的方程 (3.1.1.2-1) 式, 可得

$$\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - (2 - h^2\omega^2)\phi_n = 0. \quad (3.1.2.2-4)$$

因此由  $\phi_{n-1}$  和  $\phi_n$  可以算出  $\phi_{n+1}$ 。对于它的初始值, 我们给定  $\phi_0 \equiv \phi(t=0) = 1$ , 以及  $\phi'(t=0) = 0$ 。由于第二个条件, 有  $\phi_1 \approx \phi_0 = 1$ , 将此式代入到 (3.1.2.2-4) 式后就得到以后各个时刻的  $\phi_2, \phi_3, \dots$ 。

对于扩散方程 (3.1.1.1-4) 式, 设时间分割间隔为  $\tau$ , 空间间隔为  $h$ , 记  $\phi(x_m, t_n) = \phi_{m,n}$ , 离散化后得

$$\phi_{m,n+1} = \phi_{m,n} + (D\tau/h^2)[\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n}] + \tau S_{m,n}. \quad (3.1.2.2-5)$$

求解该方程时需要知道初始值  $\phi(x, 0)$ , 即对每个  $m$  值都知道  $\phi_{m,0}$ , 因此可以由方程陆续地求出  $\phi_{m,1}, \phi_{m,2}, \dots$ 。值得注意的是, 当  $2D\tau > h^2$  时, 该算法是不稳定的。

在数字计算时, 误差主要来源于两个方面。一是舍入误差, 初始值问题中的误差会逐渐积累, 特别是对于小  $h$  或大  $N$  值时, 每步中的舍入误差累计后不再是忽略不计的。更重要的误差是截断误差, 这是因为我们在 (3.1.2.1-3) 式中

用两点间的差值近似了导数, 忽略了  $h^2$  以上的高阶项。通常当  $h \rightarrow 0$  时, 这个截断误差是很小的, 但是  $\phi'$  的变化值或  $\phi''$  值较大时可能导致计算结果偏离真值, 这时我们说结果是不稳定的。控制计算误差使其不能恶性增长是计算方法的稳定性理论所考虑的中心问题。

### 3.1.2.3 多步法

为了提高计算的准确性, 应该在近似的公式中包含  $h^2$  项。在 (3.1.2.2-1) 式中,  $\phi_{n+1}$  只依赖于  $\phi_n$ , 这是单步法。将  $f$  作插值

$$f \approx \frac{(x-x_{n-1})}{h} f_n - \frac{(x-x_n)}{h} f_{n-1}, \quad (3.1.2.3-1)$$

代入到积分表达式后得Adams两步法公式,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + h \left( \frac{3}{2} f_n - \frac{1}{2} f_{n-1} \right). \quad (3.1.2.3-2)$$

更一般地在多步法中, 第  $n+k$  点的值是之前的  $k$  个点的函数,

$$\phi_{n+k} = a_0 \phi_n + a_1 \phi_{n+1} + \cdots + a_{k-1} \phi_{n+k-1} + hF(\phi_n, x_n; \phi_{n+1}, x_{n+1}; \cdots; \phi_{n+k}, x_{n+k}), \quad (3.1.2.3-3)$$

其中  $a_0, \cdots, a_{k-1}$  是系数,  $F$  是某一已知的函数。当它用前面  $k$  个格点的值表示出来时是线性多步法

$$F(\phi_n, x_n; \phi_{n+1}, x_{n+1}; \cdots; \phi_{n+k}, x_{n+k}) = \sum_{i=0}^k \beta_i f_{n+i}. \quad (3.1.2.3-4)$$

如果  $\beta_k \neq 0$ , 差分方程式 (3.1.2.2-2) 式右边也包含有  $\phi_{n+k}$  项, 这时方程式是隐式的。

### 3.1.2.4 蛙跳法

Euler法中, 截断误差是  $O(h)$ 。采用更为对称的中心差分 (即蛙跳) 法可使截断误差降为  $O(h^2)$ 。由 (3.1.2.1-3) 式,

$$\phi'(x_n) = \frac{\phi_{n+1} - \phi_{n-1}}{2h} + O(h^2), \quad (3.1.2.4-1)$$

可得

$$\phi_{n+1} = \phi_{n-1} + 2hf(\phi_n, x_n). \quad (3.1.2.4-2)$$

### 3.1.2.5 预报-校正法

对于常微分方程还有其它若干高精度的方法。预报-校正法也是有限差分法, 其最简单形式包含有为“预报”的向前Euler法和随后对预报结果进行修正补值的“校正”方法。它与Verlet算法结合起来就是分子动力学中积分求解运动方程的最常用算法。

第一步是预报步, 由显式Euler公式给出  $\phi$  在  $x_{n+1}$  处的第一个预报值  $\phi_{n+1}^*$ ,

$$\phi_{n+1}^* = \phi_n + hf(\phi_n, x_n). \quad (3.1.2.5-1)$$

第二步是用隐式Euler公式给出  $\phi_{n+1}^*$  进行修正,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + hf(\phi_{n+1}^*, x_{n+1}). \quad (3.1.2.5-2)$$

如果反复多次使用第二步, 则该方法就变成了迭代计算, 它并不改变有限差分法的阶数, 称为迭代预报-校正法:

$$\begin{aligned} & \phi_{n+1}^* = \phi_n + hf(\phi_n, x_n) \\ \text{repeat} \left\{ \begin{aligned} & \phi_{n+1} = \phi_n + hf(\phi_{n+1}^*, x_{n+1}). \\ & \phi_{n+1}^* = \phi_{n+1} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (3.1.2.5-3)$$

### 3.1.2.6 Crank-Nicholson 法

Crank-Nicholson方法是一种二阶有限差分法, 它是对  $x_n$  和  $x_{n+1}$  的  $f$  函数求平均, 即将差分中一点的显式表示用显式和隐式的线性组合表示,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{2}(f_n + f_{n+1}), \quad (3.1.2.6-1)$$

这一方法相当于一半  $x$  间隔在  $x_n$  处确定的导数上, 另一半在  $x_{n+1}$  处确定的导数上, 相当于梯形法则。

如对于扩散方程 (3.1.1.1-4) 式, 取扩散系数  $D$  为常数, 源  $S=0$ , 通常的差分方程是,

$$\phi_{m,n+1} - \phi_{m,n} = D \frac{\tau}{h^2} (\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n}), \quad (3.1.2.6-2)$$

它是显式的, 而按照Crank-Nicholson方法, 差分方程则变为,

$$\phi_{m,n+1} - \phi_{m,n} = D \frac{\tau}{h^2} \left\{ \frac{(\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n})}{2} + \frac{(\phi_{m+1,n+1} + \phi_{m-1,n+1} - 2\phi_{m,n+1})}{2} \right\}. \quad (3.1.2.6-3)$$

Crank-Nicholson方法也可以变为预报-校正法, 其中,  $\phi_{n+1}^*$  的第一个预报值由显式Euler公式给出, 第二个预报值可利用Crank-Nicholson步的平均化得到,

$$\begin{aligned} & \phi_{n+1}^* = \phi_n + hf(\phi_n, x_n) \\ \text{repeat} \left\{ \begin{aligned} & \phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{2} [f(\phi_n, x_n) + f(\phi_{n+1}^*, x_{n+1})]. \\ & \phi_{n+1}^* = \phi_{n+1} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (3.1.2.6-4)$$

### 3.1.2.7 Runge-Kutta 法

由显式Euler方法和Crank-Nicholson方法组合而成的迭代预报-校正法即为Runge-Kutta方法。或者, 也可将上述的Crank-Nicholson法看成是广义Runge-Kutta方法的一种特殊二阶情形, 事实上, 所有以Euler法为基础的方法都归类为推广

的Runge-Kutta方法。

Crank-Nicholson法的二阶Runge-Kutta公式(3.1.2.6-4)式可以改写为,

$$\begin{cases} \phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{2}(F_1 + F_2) \\ F_1 = f(\phi_n, x_n) \\ F_2 = f(\phi_n + hF_1, x_n + h) \end{cases}, \quad (3.1.2.6-4)$$

函数 $F$ 的通式为,

$$F_n = f[\phi_n + h(A_{n1}F_1 + A_{n2}F_2 + \cdots + A_{nm-1}F_{n-1}), x_n + a_n h] \quad (n=1, \dots, \theta), \quad (3.1.2.6-5)$$

其中,  $a$ 和 $A$ 是系数,  $\theta$ 是Runge-Kutta方法的近似阶数。

(3.1.2.6-5)式同Taylor公式相似, 可以把 $\phi_{n+1} - \phi_n$ 按级数展开, 系数 $a$ 和 $A$ 可以通过级数展开式代替其中的函数值而导出, 通过比较两种形式的系数得到一个线性方程组, 再求解该方程组即可。因此, Taylor展开式的阶数即为Runge-Kutta方法的阶数。由此得到常用的四阶Runge-Kutta公式:

$$\begin{cases} \phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{6}(F_1 + 2F_2 + 2F_3 + F_4) \\ F_1 = f(\phi_n, x_n) \\ F_2 = f\left(\phi_n + \frac{h}{2}F_1, x_n + \frac{h}{2}\right) \\ F_3 = f\left(\phi_n + \frac{h}{2}F_2, x_n + \frac{h}{2}\right) \\ F_4 = f(\phi_n + hF_3, x_n + h) \end{cases}. \quad (3.1.2.6-6)$$

Runge-Kutta方法的好处在于步长是可变的, 但其劣势是因为每一步积分都要算四次 $f$ 函数, 如在分子动力学中积分多粒子体系的Newton方程时, 力的计算要占用大量的计算时间, 因此效率较低。

### 3.1.2.8 Verlet 法

Verlet方法是专用于积分如下形式的二阶微分方程的,

$$\ddot{x} = f[x(t), t], \quad (3.1.2.8-1)$$

由于其简单性和稳定性, 常用于分子动力学中(为此目的将变量改写成:  $\phi \rightarrow x$ ,  $x \rightarrow t$ )。它是三阶Stomer算法, 最早由Verlet在分子动力学中采用, 故称为Verlet算法。该方法的步长一定, 每步只需计算一次 $f$ 函数。将 $x$ 在 $t$ 附近作Taylor展开,

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{1}{2}h^2\ddot{x}(t) + \frac{1}{3!}h^3\ddot{\ddot{x}}(t) + O(h^4); \quad (3.1.2.8-2)$$

$$x(t-h) = x(t) - h\dot{x}(t) + \frac{1}{2}h^2\ddot{x}(t) - \frac{1}{3!}h^3\ddot{\ddot{x}}(t) + O(h^4). \quad (3.1.2.8-3)$$

相加后得,

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2 f(x, t) + O(h^4), \quad (3.1.2.8-3)$$

因此, 只要知道前两个点  $x(t-h)$  和  $x(t)$  的坐标, 即可得到后一点  $x(t+h)$  的坐标。如果已知初始位置  $x(0)$  和初始速度  $v(0)$ , 则第二个坐标点可以近似为

$$x(h) = x(0) + v(0)h + \frac{h^2}{2} f[x(0), 0] + O(h^3). \quad (3.1.2.8-4)$$

例如, 用 Verlet 方法求解谐振子运动方程  $\ddot{x} = -Cx$ :

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) - h^2 Cx(t), \quad (3.1.2.8-5)$$

该式的解析解 (非微分方程的严格解) 可以写成  $x(t) = \exp(i\omega t)$  的形式,  $\omega$  需要满足条件

$$2 - 2\cos(\omega h) = h^2 C, \quad (3.1.2.8-6)$$

如果  $h^2 C > 4$ ,  $\omega$  是虚数, 则解是不稳定的。虽然实际计算时我们采用的步长  $h$  通常足够小不至于出现这种情况, 但是这里还是有必要提醒注意稳定度问题, 特别是积分二阶常微分方程时通常都可化为一组耦合的谐振方程。

### 3.1.2.9 Numerov 法

Numerov 方法是专用于积分如下形式的二阶微分方程的,

$$\ddot{x} = f(t)x(t), \quad (3.1.2.9-1)$$

定态 Shrodinger 方程即为一例。Numerov 方法利用该方程的特殊形式使得四阶项相消, 这和 Verlet 法类似 (由此我们仍采用 Verlet 法中变量的写法), 不过得到的算法精确至  $O(h^6)$ 。和 Verlet 方法中类似, 将  $x$  展开至  $h^6$  阶, 有

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2 f(x, t) + \frac{1}{12} h^4 x^{(4)}(t) + \frac{1}{360} h^6 x^{(6)}(t) + O(h^8), \quad (3.1.2.9-2)$$

由于高阶导数  $x^{(4)}$  和  $x^{(6)}$  未知, 因此还不能直接使用该方程。现在作一变量代换,  $y(t) = [1 - h^2 f(t)/12]x(t)$ , 该方程化为

$$y(t+h) = 2y(t) - y(t-h) + h^2 f(x, t)x + O(h^6), \quad (3.1.2.9-3)$$

通过对  $y$  的积分, 即用前两点计算后一点的方法, 可以得到准确至  $O(h^6)$  的  $x$ 。

## 3.1.3 Schrodinger 方程

### 3.1.3.1 量子力学的差分方程

现在我们应用有限差分方法于量子力学中的粒子在时空中的传播问题。空间中有一势场  $V(\mathbf{r})$ , 粒子从一起始位置以波包的形式开始运动, 当波包运动至势场附近, 波包将产生分离, 部分穿过势场, 部分被反射回来。这是一个求解含时的 Schrodinger 方程的问题, 为讨论简便, 我们只考虑一维情形,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) + V(x) \Psi(x,t). \quad (3.1.3.1-1)$$

在  $t$  时刻, 波函数的形式解为

$$\Psi(x,t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(x,0), \quad (3.1.3.1-2)$$

它很难计算, 但由此说明在每一小段时间间隔  $\tau$  内有,

$$\Psi(x,t+\tau) = e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} \Psi(x,t). \quad (3.1.3.1-3)$$

该式与 (3.1.3.1-2) 式比较, 其优点是对很小的  $\tau$  值, 指数中可以进行展开, 并只取到一阶项,

$$\Psi(x,t+\tau) \approx \left(1 - i\hat{H}\tau/\hbar\right) \Psi(x,t) = \left\{1 + \tau \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \tau \frac{i}{\hbar} V(x)\right\} \Psi(x,t). \quad (3.1.3.1-4)$$

而如要用 (3.1.3.1-2) 式对时间进行展开的话, 则必须取高阶项, 则 Hamilton 算符中的高阶微分和动能算符与势能不可对易性将使得数值计算公式很难写出。将时空离散化,  $x$  轴以步长  $h$  分割, 时间  $t$  以  $\tau$  分割, 记  $\Psi_{m,n} = \Psi(mh, n\tau)$ , 则 (3.1.3.1-1) 或 (3.1.3.1-4) 式的差分方程为,

$$\Psi_{m,n+1} = \Psi_{m,n} + \tau \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n} + \Psi_{m-1,n} - 2\Psi_{m,n}}{h^2} - \tau \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n}. \quad (3.1.3.1-5)$$

对空间中每一点给定了初始值  $\Psi_{m,0}$ , 原则上可以陆续地计算出  $\Psi_{m,1}, \Psi_{m,2}, \dots$ 。但是, 由于忽略了  $\tau$  的高阶项, 该差分方程是不稳定的。

奇妙的是, 如果将 (3.1.3.1-3) 式按时光倒流的方式写出的话,

$$\Psi(x,t) = e^{i\hat{H}\tau/\hbar} \Psi(x,t+\tau), \quad (3.1.3.1-6)$$

由此得到的差分方程式,

$$\Psi_{m,n} = \Psi_{m,n+1} - \tau \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} - 2\Psi_{m,n+1}}{h^2} + \tau \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n+1}, \quad (3.1.3.1-7)$$

则是稳定的。但不幸的是, 它是一个隐式的方程, 不易简单地由  $\Psi_{m,n}$  得到  $\Psi_{m,n+1}$ , 必须通过矩阵才能反解出  $\Psi_{m,n+1}$ 。更为重要的一个问题是, (3.1.3.1-5) 式和 (3.1.3.1-7) 式都不能保证在每一时刻波函数的归一化要求,

$$\int dx |\Psi(x,t)|^2 = \sum_m |\Psi_{m,n}|^2 h = 1. \quad (3.1.3.1-8)$$

因此, 必须设计满足归一化要求的差分方程。

将 (3.1.3.1-3) 式中的指数算符写成 Cayley 形式,

$$\exp(-i\tau \hat{H}/\hbar) \approx \frac{1 - i\hat{H}\tau/2\hbar}{1 + i\hat{H}\tau/2\hbar}. \quad (3.1.3.1-9)$$

它是酉正算符 ( $U^+U = 1$ ), 可以保证任意时间下波函数的归一性,



$$\int dx |\Psi(x, t + \tau)|^2 = \int dx \Psi^*(x, t) \frac{1 + i\hat{H}\tau/2\hbar}{1 - i\hat{H}\tau/2\hbar} \frac{1 - i\hat{H}\tau/2\hbar}{1 + i\hat{H}\tau/2\hbar} \Psi(x, t) = \int dx |\Psi(x, t)|^2 = 1.$$

(3.1.3.1-10)

因此有,

$$(1 + i\hat{H}\tau/2\hbar)\Psi(x, t + \tau) = (1 - i\hat{H}\tau/2\hbar)\Psi(x, t).$$

(3.1.3.1-11)

将其中涉及的空间微分算符写成差分形式后得,

$$\Psi_{m,n+1} - \frac{\tau}{2} \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} - 2\Psi_{m,n+1}}{h^2} + \frac{\tau}{2} \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n+1} = \Psi_{m,n} + \frac{\tau}{2} \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n} + \Psi_{m-1,n} - 2\Psi_{m,n}}{h^2} - \frac{\tau}{2} \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n}.$$

(3.1.3.1-12)

取单位制 ( $\hbar = 1, m = 1$ ), 将方程两边整理后得,

$$\Psi_{m+1,n+1} + 2\{(i2\tau^{-1} - V_m)h^2 - 1\}\Psi_{m,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} = -\Psi_{m+1,n} + 2\{(i2\tau^{-1} + V_m)h^2 + 1\}\Psi_{m,n} - \Psi_{m-1,n},$$

(3.1.3.1-13)

该方程不再是简单的由  $\Psi_{m,n}$  决定  $\Psi_{m,n+1}$  的公式, 因此需要求解联立方程组。在计算矩阵时, 困难性在于矩阵的维数可能相当大, 如果  $x$  轴分割成 1000 等分的话, 矩阵则是  $10^6$  维的, 而且是对每一时刻都要解矩阵的对角化问题。幸运的是, 矩阵中的许多元素为 0, 每一行只有 3 个元素不为 0, 这个矩阵是三对角的。

### 3.1.3.2 Crank-Nicholson 法

(3.1.3.1-5) 式是 Schrodinger 方程的显式差分方程, (3.1.3.1-7) 式是隐式方程, 而 (3.1.3.1-13) 式就是 Crank-Nicholson 方法下的显隐式组合后的方程。现在我们利用矩阵元素多为 0 的特点来解 (3.1.3.1-13) 式, 定义它的右边为,

$$A_{m,n} = -\Psi_{m+1,n} + 2\{(i2\tau^{-1} + V_m)h^2 + 1\}\Psi_{m,n} - \Psi_{m-1,n},$$

(3.1.3.2-1)

即 (3.1.3.1-13) 式写成,

$$\Psi_{m+1,n+1} + 2\{(i2\tau^{-1} - V_m)h^2 - 1\}\Psi_{m,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} = A_{m,n}.$$

(3.1.3.2-2)

数值计算上, 我们希望将  $\Psi_{m+1,n+1}$  用  $\Psi_{m,n+1}$  的函数表示, 即如果有

$$\Psi_{m+1,n+1} = B_{m,n} \Psi_{m,n+1} + C_{m,n},$$

(3.1.3.2-3)

我们就可以用  $\Psi_{m,n+1}$  直接计算出  $\Psi_{m+1,n+1}$ 。将 (3.1.3.2-3) 代入到 (3.1.3.2-2) 中得,

$$B_{m,n} = -2\{(i2\tau^{-1} - V_m)h^2 - 1\} - 1/B_{m-1,n},$$

(3.1.3.2-4)

$$C_{m,n} = A_{m,n} + C_{m-1,n}/B_{m-1,n}$$

因此, 这里的问题是, 仔细选择因子  $B$  和  $C$  的话, 有可能将隐式转化成显式。

(3.1.3.2-4) 式只适用于空间中的内部区域, 在边界点上, 我们有

$\Psi_{0,n} = \Psi_{M,n} = 0$ , 从  $m=0$  处的边界条件, 可得 (3.1.3.2-4) 式中当  $m=1$  时成立的方程,

$$\begin{aligned} B_{1,n} &= -2\{(i2\tau^{-1} - V_1)h^2 - 1\} \\ C_{1,n} &= A_{1,n} \end{aligned} \quad (3.1.3.2-5)$$

对于初始时间  $n=0$ , 可以由初始波函数  $\Psi_{m,0}$  得到  $A_{1,0}, B_{1,0}, C_{1,0}$ 。由 (3.1.3.2-4) 式可陆续得到  $B_{2,0}, C_{2,0}$  直至  $B_{M,0}, C_{M,0}$ , 因此对  $n=0$  的所有空间坐标格点都可以求得波函数关联的系数  $B$  和  $C$ 。

边界条件  $m=0$  已用于推导方程 (3.1.3.2-5) 式, 我们现在再利用另外一个边界条件, 即  $m=M$  处的边界条件, 将 (3.1.3.2-3) 式写成,

$$\Psi_{m,n+1} = (\Psi_{m+1,n+1} - C_{m,n}) / B_{m,n}, \quad (3.1.3.2-6)$$

代入  $m=M$  处的边界条件得,

$$\Psi_{M-1,n+1} = (\Psi_{M,n+1} - C_{M-1,n}) / B_{M-1,n} = -C_{M-1,n} / B_{M-1,n}, \quad (3.1.3.2-7)$$

代入 (3.1.3.2-6) 式后可陆续得到  $n+1$  时刻所有空间坐标格点  $m=M-2, M-3, \dots, 1$  处的波函数值。

因此, 我们将算法总结如下: 1、选择初始波函数  $\Psi_{m,0}$ ; 2、由 (3.1.3.2-5) 式计算  $m=1$  再由 (3.1.3.2-4) 式计算  $m$  取值升至  $M$  时的系数  $B_{m,0}$  和  $C_{m,0}$ ; 3、由 (3.1.3.2-7) 式计算  $m=M-1$  再由 (3.1.3.2-6) 式计算  $m$  取值降至 1 时的波函数  $\Psi_{m,1}$ ; 4、对  $n=1$  重复上面的步骤求得  $\Psi_{m,2}$ , 继而继续重复直至得到所有时刻  $n$  时的波函数值。

### 3.1.3.3 波包的运动

对于在一维中运动的粒子, 它的初始波函数形式可用 Gauss 波包表示,

$$\Psi(x, t=0) \sim \exp\left[-(x-x_0)^2 / \sigma^2\right], \quad (3.1.3.3-1)$$

波包的中心在  $x_0$ , 宽度为  $\sigma$ 。波包运动时它会展宽, 其原因是, 波包本身可以看成是由一系列形式为  $e^{ikx}$  的平面波组成, 其权重就是 Fourier 展开系数。每个在空间中传播的平面波有不同的波矢  $k$  或不同的速度, 并且一半是沿  $+x$  方向, 另一半是沿  $-x$  方向, 因此每个分量的运动导致波包展宽。Heisenberg 测不准原理也经常用于解释波包的展宽。当上式乘以平面波因子  $e^{ik_0x}$  后, 波函数变成复函数,

$$\Psi(x, t=0) \sim \exp\left[ik_0x - (x-x_0)^2 / \sigma^2\right], \quad (3.1.3.3-2)$$

且波包的中心是在  $k_0$ , 因此波包以平均速度  $v_0 = \hbar k_0 / m$  行进。图 3.1.3.3-1 显示该函数的实部和虚部, 以及  $|\Psi|^2$ , 其中的振荡是由于平面波因子  $e^{ik_0x}$  形成的。

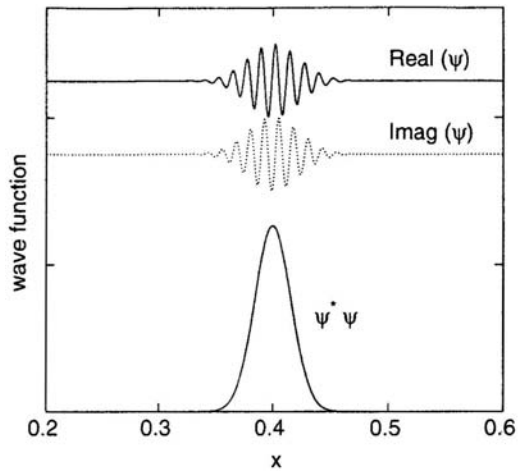


图3.1.3.3-1 波包的实部和虚部及模平方。

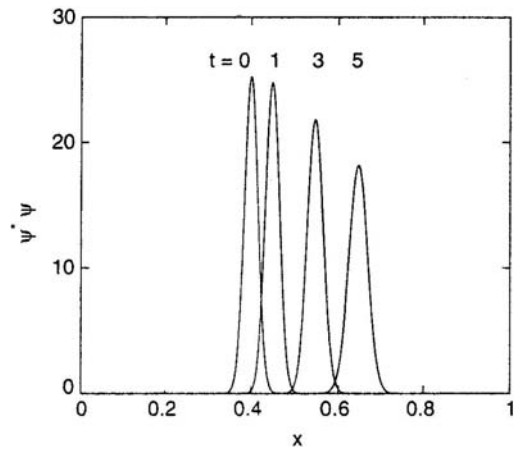


图3.1.3.3-2 自由空间中波包的运动。计算中采用的常数为  $h=5 \times 10^{-4}$ ,  $\tau=5 \times 10^{-7}$ , 图中的时间值应乘以  $10^{-4}$ 。

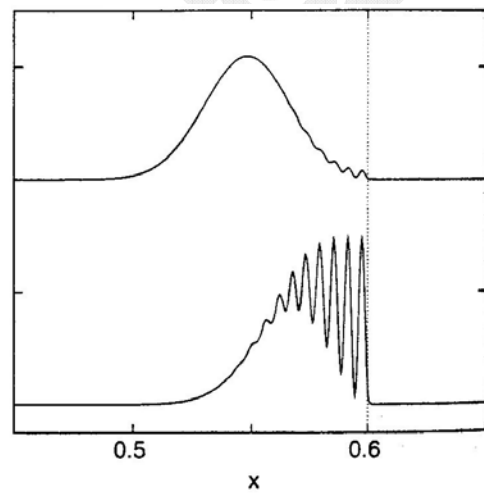
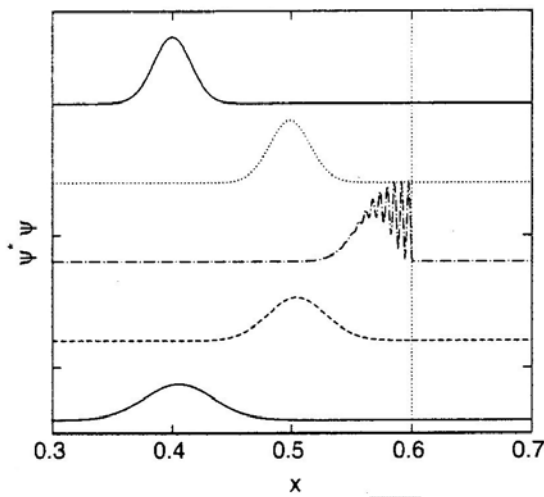


图3.1.3.3-3 波包的势垒壁散射。对于  $x \geq 0.6$ , 有一势垒  $V=1 \times 10^6$ , 粒子的动能为  $1.25 \times 10^5$ 。右图是放大的部分。

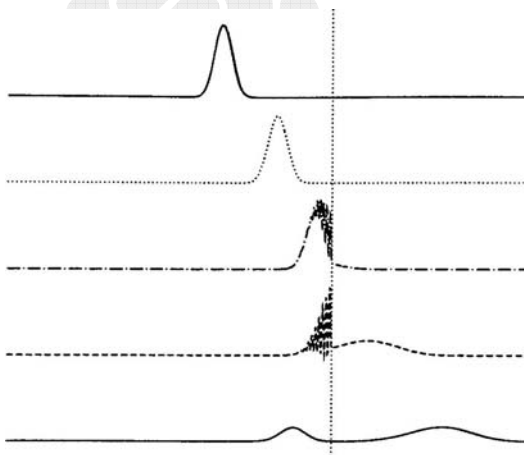


图3.1.3.3-4 波包的势阱壁散射。势垒高度与动能相同,  $V=1.25 \times 10^5$ 。

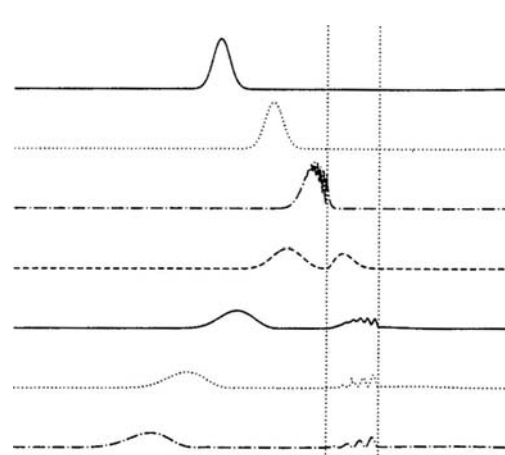


图3.1.3.3-5 波包的方势垒散射。除了势能是正的以外, 其余同图3.1.3.3-4。

对于自由粒子  $V=0$ ，由上述计算得到的波函数随时间的传播为图3.1.3.3-2所示。可以看出，波包的高度随时间的增加而降低，宽度增大，但全空间中的总几率是守恒的，即  $\int dx |\Psi|^2 = 1$ 。当粒子运动速度较快时，对应的  $k_0$  值较大，因为波包的展宽速率是一定的，因此相对来说，在它走过的一段路程中波包可以保持原来的幅度。

用波包的传播运动可以研究一大类包含粒子的反射、透射和隧穿等现象的问题。首先考虑反射壁问题，设在给定的空间  $x \geq a$  中有高为  $V_0$  的势垒，让波包从自由空间向此壁运动。设势垒的高度远大于粒子的动能， $V_0 \gg \hbar^2 k_0^2 / 2m$ ，则计算结果显示（图3.1.3.3-3），当粒子波包在势垒壁上被反射回来时， $|\Psi|^2$  有明显的振荡行为，这是典型的量子效应。反之，对于势阱壁的情形，即在空间  $x \geq a$  中有深为  $V_0$  的势阱时，部分波包被反射回来，部分会持续向前传播（图3.1.3.3-4）。而对于有限宽度的势垒情形，部分波包会穿透势垒，形成粒子的隧穿效应（图3.1.3.3-5） - （图3.1.3.3-6）。

### 3.1.3 边界值问题

#### 3.1.3.1 打靶法

一般来说，边界值问题比初始值问题更难于求解，因为限制条件不是在一点给定的，这样，没有足够的信息将计算逐点进行下去。但如果我们可以估计损失的信息的话，就可以将计算化成初始值问题。至于这种估计是否正确，要看计算的结果而定，即得到的解在另一段边界处是否满足边界条件。一般来说，需要通过逐步改进估计值的过程才能达到使得两端的边界条件均可满足的要求。这就好比是射击打靶时，需要根据弹着点调整标尺，使得弹道的轨迹终点落在靶心上，

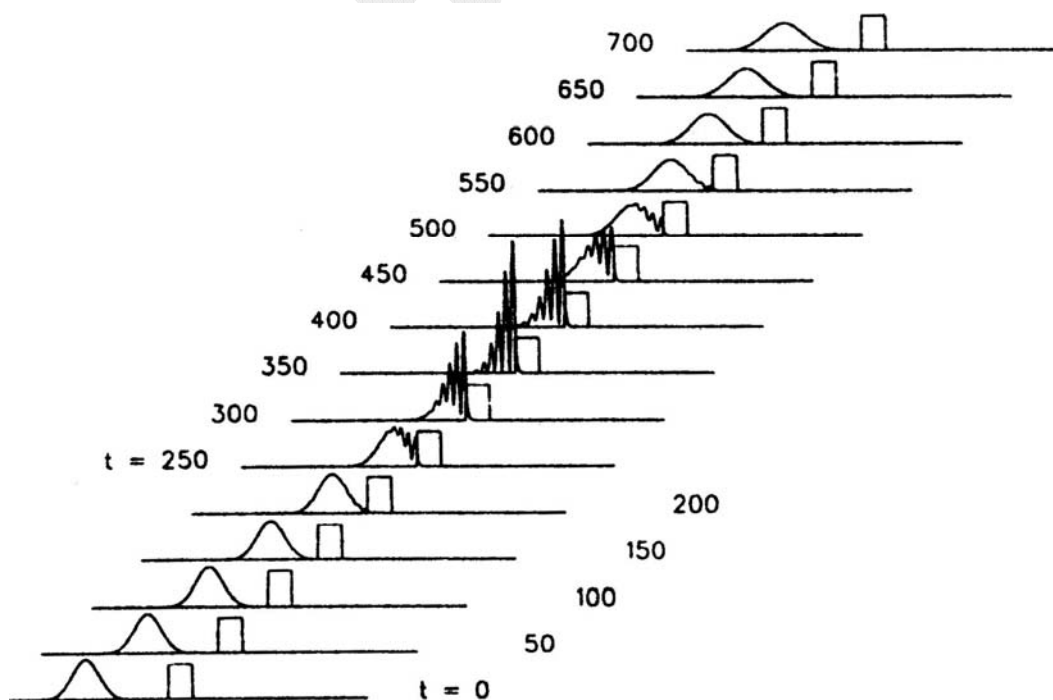


图3.1.3.3-6 当波包的动能较小，势垒较宽时，刚穿过势垒的波包部分仍将被散射回来。

故这种思路下的解法称为打靶法(shooting method)。

现在考虑不含时的定态Schrodinger方程，

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (3.1.3.1-1)$$

并且只考虑一维下的运动时，可以将对空间的微分算符写成

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \frac{\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} - 2\Psi_n}{h^2}, \quad (3.1.3.1-2)$$

由此得到差分方程

$$\Psi_{n+1} = -\Psi_{n-1} + 2\left[1 - \frac{h^2}{2m} (E - V_n)\right] \Psi_n. \quad (3.1.3.1-3)$$

因此，我们只要知道起始边界处波函数的两个值，就可以求出后面的所有空间点处的值。

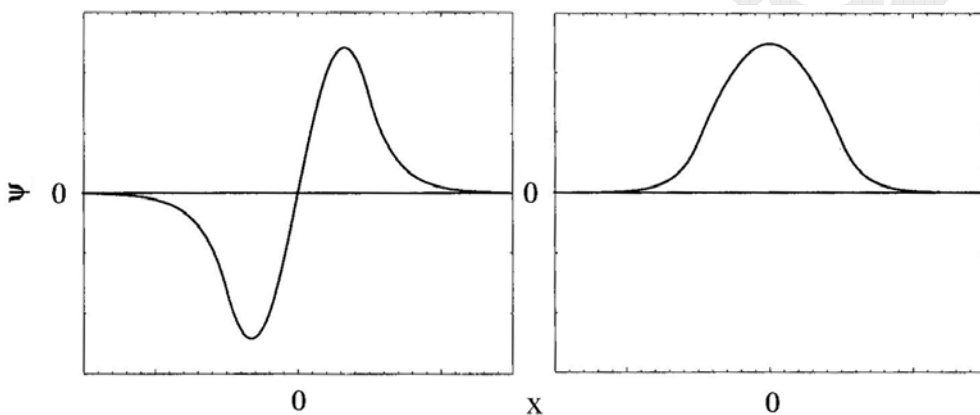


图3.1.3.1-1 左：奇宇称波函数，量子阱中的第一激发态。右：偶宇称波函数，量子阱中的基态。

现在我们只考虑势能是对称的情形，即  $V(x) = V(-x)$ ，(3.1.3.1-1) 式中的波函数要么是对称的  $\Psi(x) = \Psi(-x)$  (偶宇称)，要么是反对称的， $\Psi(x) = -\Psi(-x)$  (奇宇称)(图3.1.3.1-1)。对于偶宇称， $\Psi(0) \neq 0$ ， $\Psi'(0) = 0$ 。为了开始运算，可以假定  $\Psi(0) = 1$ 。因为差分方程 (3.1.3.1-3) 式是线性的，起始点的具体数值大小是无关紧要的，后续所有计算出来的值都与它成正比，而在计算结束时，我们要对波函数进行归一化。因此，对应的初始值是  $\Psi_0 = \Psi_1 = 1$ ，由 (3.1.3.1-3) 式算出  $\Psi_2, \Psi_3 \dots$ 。

同理，对于奇宇称，在  $x=0$  处， $\Psi(0) = 0$ ， $\Psi'(0) \neq 0$ ，可以取  $\Psi'(0) = 1$ ，对应的初始值是  $\Psi_0 = 0, \Psi_1 = 1$ 。

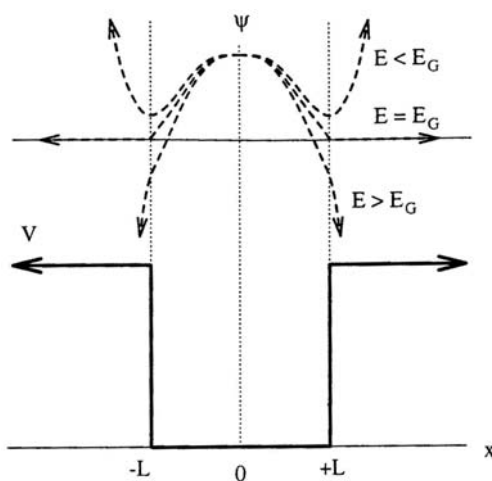


图3.1.3.1-2 对于下方所示的势阱，基态的偶宇称波函数在基态能附近的变化行为。

3.1.3.2 本征值与本征态

波函数的真正边界条件是，

$$\Psi(x = \pm L) = 0. \tag{3.1.3.2-1}$$

其中  $L$  是系统的边界。上式中，我们并没有指明能量  $E$  的取值，因此，由上述打靶法得到的波函数实际上是能量的函数， $\Psi(x, E)$ 。对任意的  $E$  都可以计算出  $\Psi$ ，但不是所有的  $\Psi$  都满足边界条件 (3.1.3.2-1) 式。因此，参数  $E$  就是打靶法中待调整的标尺。

以图3.1.3.2-1中的无限高势阱为例，在基态能附近反复调整参数  $E$  时，得到的波函数一般都是偏离边界条件要求的。只有在  $E$  的取值等于基态能时，才能得到物理上合理的波函数。当然  $E$  可取的数值不止一个，对于  $n=1, 2, \dots$  都可以类似地得到  $E_n$  (按取值大小排列) 和  $\Psi_n(x) = \Psi(x, E_n)$ ，这就是用打靶法计算能量的本征值和本征态的原理。

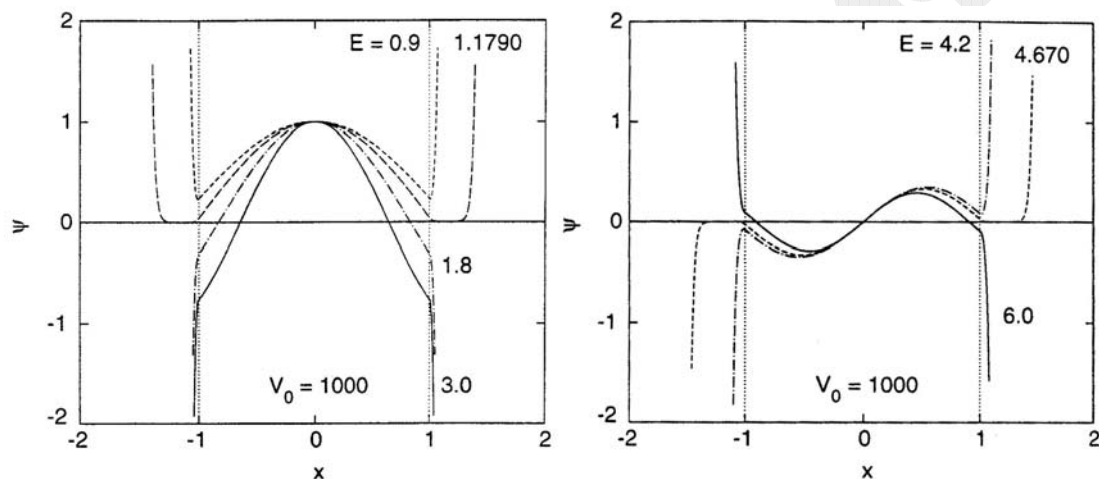


图3.1.3.2-2 用打靶法求方势阱中的偶宇称基态波函数(左)和奇宇称激发态波函数(右)。波函数的取值是由  $x=0$  处的初始值决定的，没有经过归一化。

具体计算时，先选择一个估计的能量值，从  $x=0$  点向  $x$  增加的方向计算波函数 (由于对称性，反向可同时得到：偶宇称时相同，奇宇称时符号相反)。如果能量是大于基态能的，则当  $x$  足够大时  $\Psi \rightarrow -\infty$ 。对于无限高的势阱，在势阱边界上应有(3.1.3.2-1)式，当  $x \geq L$  时  $\Psi = 0$ 。因此应该减小能量值重复上面的计算，如果在边界之外  $\Psi$  反向趋于  $+\infty$  的话，说明能量减少得过分了，仍然趋于  $-\infty$  的话说明减少得还不够。如此逐步调整能量，直至使得在越来越远

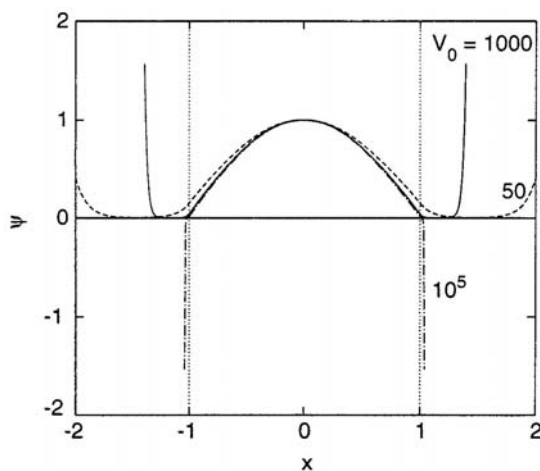


图3.1.3.2-3 对于有限深的势阱，用打靶法求得的基态波函数随势阱深度的变化。

的  $x$  处仍然有  $\Psi = 0$ ，以此来逼近能量和波函数（图3.1.3.2-2）。在得到一个本征能量和相应的本征态之后，将能量作大幅度的改动后，再尝试用同样的方法求高能量的激发态，在得到若干个相继的能量本征值后，可以估计出后续的能量取值的趋势。

对于有限高度的势，在边界  $L$  处的波函数不为0，实际上（3.1.3.2-1）式中的  $L$  应该理解成系统势能为0的足够远处。这时的模拟方法是一样的，只不过对于越小的势阱深度，有效边界应扩展得越远（图3.1.3.2-3）。实际上，由于计算精度的限制，尽管能量可能已经足够逼近了本征值，但在非常远处，波函数仍然是发散的。因此，在作波函数的归一化计算时，只能在有效的边界内部对波函数的模求和。

### 3.1.3.3 特殊的量子阱

现在考虑某些特殊形状的量子阱。经典力学和量子力学中的一个典型的势能是谐振子， $V = m\omega^2 x^2/2$ ，它的能量本征值和本征态有严格解，能量值为

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.1.3.3-1)$$

在半导体多层材料如  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  中，浓度  $X(x)$  沿  $x$  轴的变化可以用有限深度的抛物线势进行近似（图3.1.3.3-1），电子所受的势场也是有限深度的。材料物理学中关心的是能级的间隔，在用打靶法进行计算后，可以发现，当  $n$  较小时，与（3.1.3.3-1）式吻合。但对于高激发态， $E_n/E_1 < n+1/2$ ，这是因为能量与势阱边缘高度可以比较，因此出现有限势阱深度的效应。

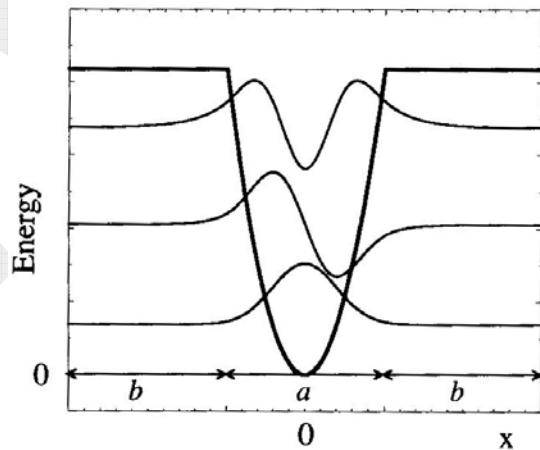


图3.1.3.3-1 有限深的抛物线势阱中，能量较低的最初3个波函数。

另外一个称为Poschl-Teller势洞的势能是

$$V = -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \frac{\lambda(\lambda-1)}{\cosh^2 \alpha x} \quad (3.1.3.3-2)$$

其中，参数  $\alpha$  描述洞的宽度， $\lambda$  是深度参数。对于  $0 < \lambda < 1$ ，是势垒， $\lambda > 1$  是势阱。该势洞描写了一个扩散的量子阱，但其优点和无限大抛物线势一样，在于它有解析解，能量本征值为

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} (\lambda - 1 - n)^2 \quad (3.1.3.3-3)$$

该势洞没有明显的边界，计算时需要取

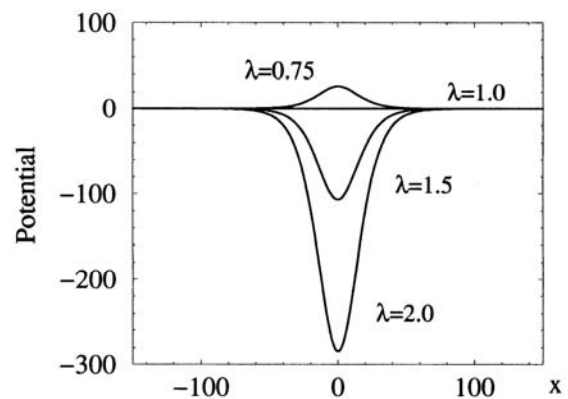


图3.1.3.3-2 Poschl-Teller 势洞的形状。

足够大的  $x$  作为边界。可以通过比较数值解和解析解是否一致的手段，来确认所编的一维下的一般性程序具有足够的收敛性和准确性。

### 3.1.3.4 匹配法

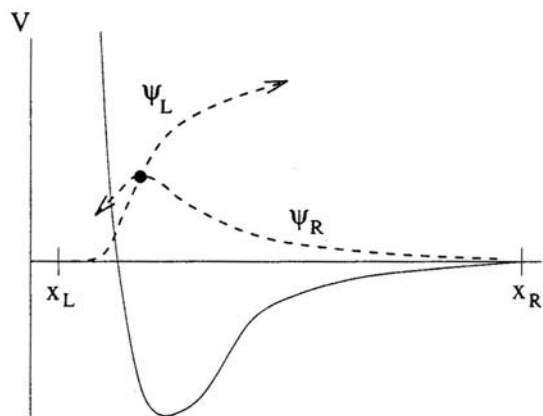


图3.1.3.4-1 匹配法求解波函数的示意图。实线是势能，虚线是由两端开始积分得到的波函数，要求相交时是光滑连接的。

打靶法是解决一维边界值问题的一个很好的方法，但它需要知道某一点处的  $\Psi$  和  $d\Psi/dx$ 。在上面的对称势场下，我们通过波函数的对称性确定了  $x=0$  点的初始条件，但在一般情形下，势场是不对称的，不能得到波函数和它的导数值，因此我们需要另一种方法来计算，这就是匹配法(matching method)。

以一维Lennard-Jones势为例，束缚态应该局域在势能为极小值的附近，因此波函数的值在  $x$  趋向  $+\infty$  和  $-\infty$  的两端都应该很小。设我们仍然用差分方程

(3.1.3.1-3) 式，计算由两端开始向中间靠拢。左(L)右(R)两端的边界条件是： $\Psi_{L,R} = 0$ ， $\Psi'_{L,R} = \pm\delta$ ，而  $\delta$  是一个自设的小量。显然，正确的波函数是要求两端起始算出的波函数在整个  $x$  轴区间是重合的，特别是当它们会师时是光滑连接的，即有  $\Psi_L = \Psi_R$ ， $\Psi'_L = \Psi'_R$ ，否则需要调整参数即能量值以使得波函数相匹配。因此该方法也称为双向打靶法，好比是决斗双方射击时，双方约定同时调整弹道使得子弹正面相碰而皆大欢喜(图3.1.3.4-1)。

图3.1.3.4-2显示对Lennard-Jones势实际计算后得到的两种匹配情况。计算一维LJ势的潜在优点在于，球对称的3维势场可以化成有效的一维势场，其变量是径向距离，势场的形态(如对氢原子)和LJ势相似，因此该计算实际上可以应用于3维情形。

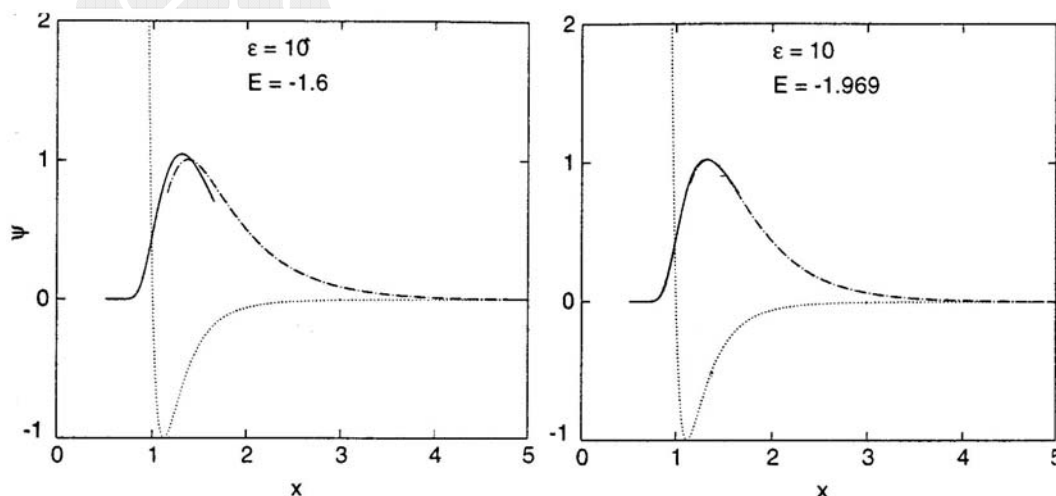


图3.1.3.4-2 对于参数  $\epsilon=10, \sigma=1$  的 Lennard-Jones 势所计算的基态波函数。起始端分别是  $x_L=0.5$  和  $x_R=5$ 。左图中的能量值过小，使得波函数不匹配，右图是匹配较好的基态波函数。



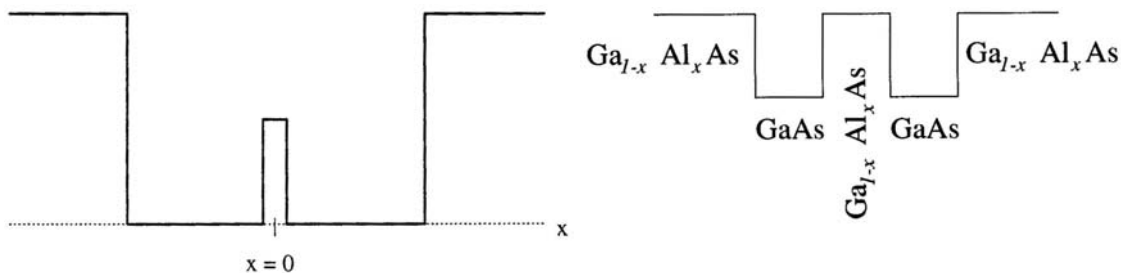


图3.1.3.5-1 双量子阱的示意图，右边为半导体材料的双量子阱构成。

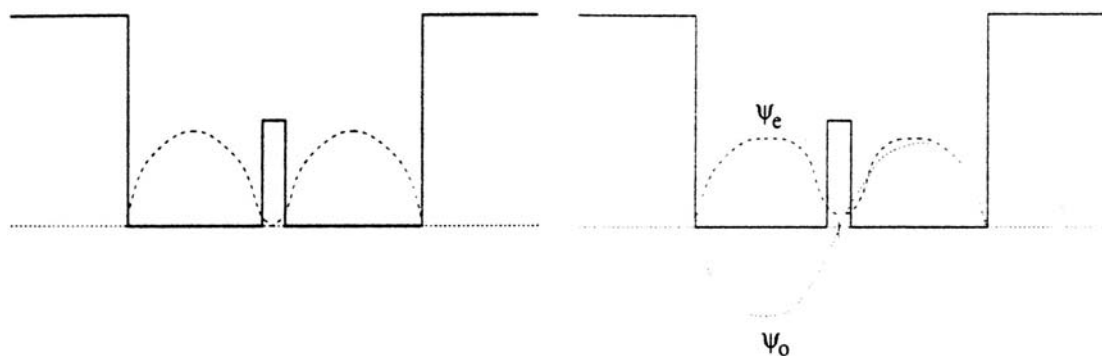


图3.1.3.5-2 双量子阱的波函数。左图表示，势垒较宽时，系统的波函数为单个势阱中的未微扰的独立波函数之叠加。右图表示，系统的波函数近似为未微扰的波函数的对称或反对称组合。

### 3.1.3.5 双量子阱

上面所述的匹配法是对非对称势场引进的，显然对于对称势场也是适用的。一个特别有趣的例子是如图3.1.3.5-1所示的双量子阱势，势阱中有一个势垒，其高度和宽度可以根据具体的半导体材料的设计而变。这是一个对称的势场，因此可将对称中心设为  $x$  轴的原点从而用打靶法计算。但是该势场可以有其它多种变形，如将势垒的位置移开以偏离中心（不等宽势阱），或者让势场大小随  $x$  值而变（外加电压），这些情况下势场就变成非对称的了，当研究势场的变化过程（如逐步加上电压）时就需要用匹配法。

由于双量子阱是由左右两个量子阱构成的，因此当其中的势垒非常高或非常

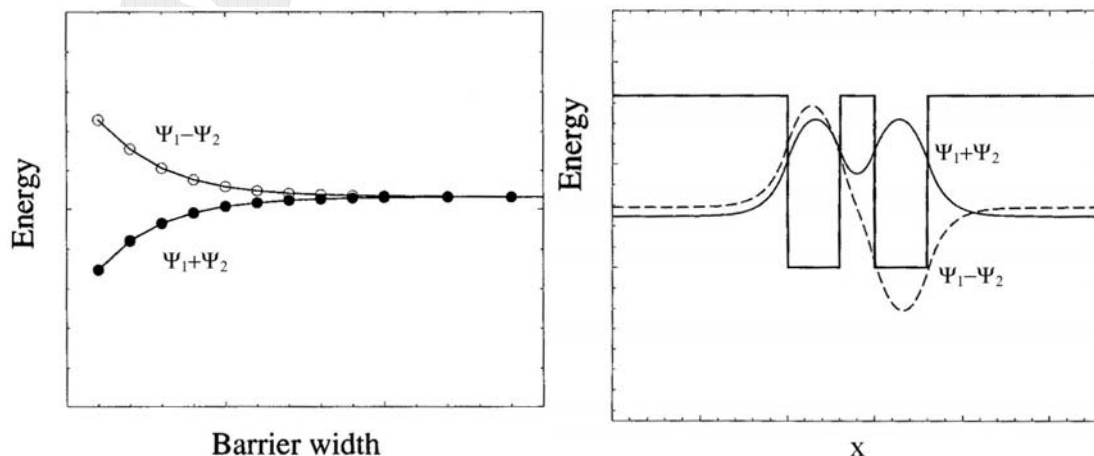


图3.1.3.5-3 双量子阱的能级分裂示意图。右图表示，用未微扰波函数的对称或反对称组合构成系统的波函数，左图则是对应的能级随势垒宽度的变化。

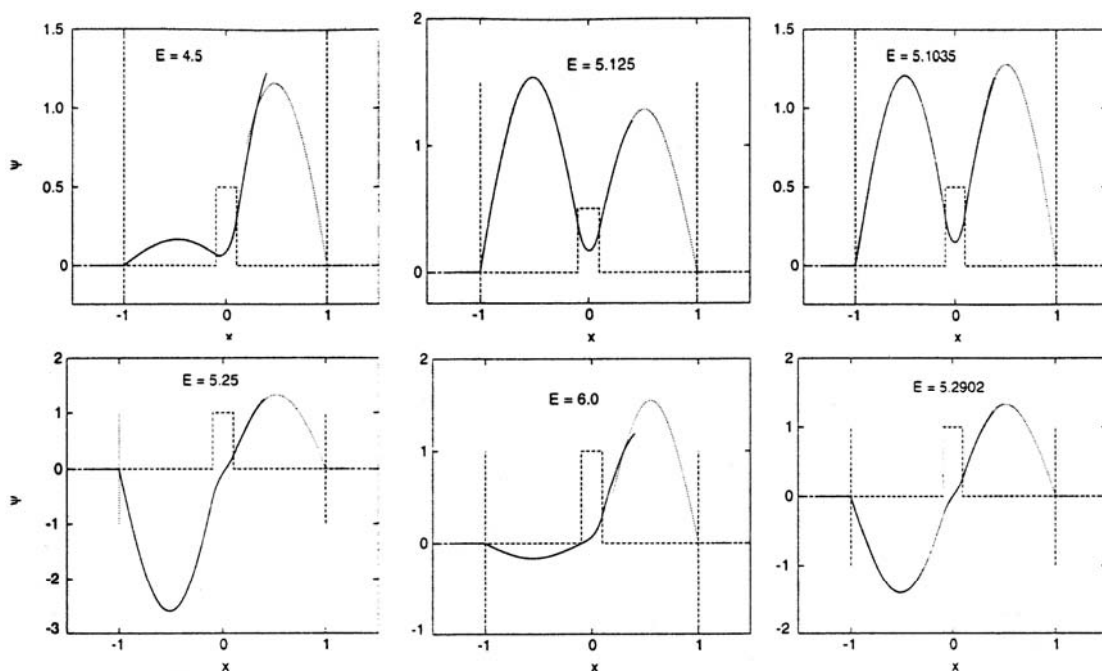


图3.1.3.5-4 用匹配法计算出的双量子阱的对称(上)或反对称(下)波函数,当能量太小(左)或太大(中)时,波函数不能匹配,峰形也不对称。只有在本征能量下(右)才能匹配,显然对称的波函数较反对称的波函数有较小的本征能量。计算所用的参数是:  $V = 10^5$ ,  $|x| > 1$  时,  $V = 10^2$ ,  $|x| > 0.1$  时,  $h = 5 \times 10^{-4}$ , 起始点为  $\pm 1.3$ , 终点为  $0.3$ 。

宽时,每个量子阱中的束缚波函数不受旁边量子阱中的波函数的干扰和影响,基态波函数也就是两个独立的基态波函数之和,  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$ , 其中的  $\Psi_1$  和  $\Psi_2$  分别为每个量子阱中的波函数。但是,当双量子阱中的势垒不足以分开两个波函数时,其中一个势阱中的波函数会穿过势垒与另一个势阱中的波函数衔接(图3.1.3.5-2),总的波函数近似为,  $\Psi_s \sim \Psi_1 + \Psi_2$  (对称组合) 或  $\Psi_a \sim \Psi_1 - \Psi_2$  (反对称组合)。这样,两个势阱中的能级由于波函数间的相互作用而分裂,能量增高的对应于  $\Psi_s$ , 降低的对应于  $\Psi_a$  (图3.1.3.5-3)。这样的成键图像和两个氢原子结合成氢分子的分子轨道时相似,即两个氢原子的电子落在能量降低的  $\Psi_a$  分子轨道中有利于形成能量更低的化学键。这时,按照Pauli原理,两个电子的自旋应该反平行,类似地,两个势阱中的电子也应该是自旋反平行的。

这一点可以用匹配法加以验证,在图3.1.3.5-4中,基态是偶宇称的,当我们设定的基态能太大或太小时,从两端分别开始计算得到的两个势阱中的波函数不能很好的匹配,特别是明显地有峰高的不对称性,因此可以从对称性角度判断匹配时的能量。计算的误差主要原因是,匹配法中是从两端开始积分直到跨过势垒的,但在经典力学禁止的  $V > E$  区域,波函数有发散的趋势(图3.1.3.2-2)-(图3.1.3.2-3),

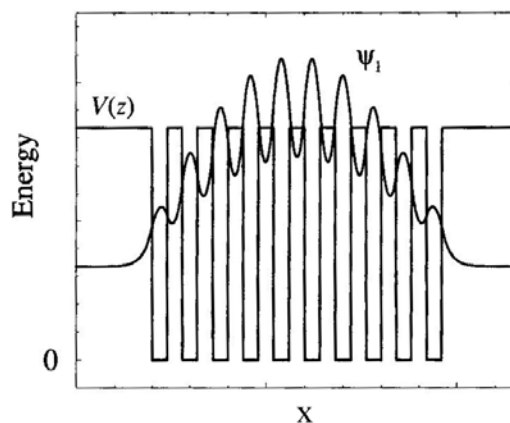


图3.1.3.5-5 多量子阱的一种波函数。

因此当跨过势垒时由于计算误差就可能导致适配。和打靶法不同的是，通常用匹配法时，都是由经典禁止区域开始直到进入经典允许区域的。尽管也可以从经典允许区域开始，但是误差会更大，问题也更多。

更一般地，可以设计有限数目的量子阱，实际应用的半导体超晶格材料中的层数也是有限的。对于它的基态，可以比照双量子阱的情况，按类似的思路构造对称的波函数，其能级也要分裂成多条。在量子阱数目趋于无穷的情况下，势场就是周期势，变成Kronig-Penny模型，它的解是固体物理中熟知的Bloch波函数，分裂的能级数目有无限条，形成能带结构。

### 参考文献

