

# 数值求解三维含时 Schrödinger 方程及其应用<sup>\*</sup>

曾思良<sup>1)†</sup> 邹士阳<sup>1)</sup> 王建国<sup>1)</sup> 颜 君<sup>1)‡</sup>

1) 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

2) 北京大学应用物理与技术研究中心, 北京 100871)

(2009 年 2 月 17 日收到, 2009 年 3 月 24 日收到修改稿)

发展了一套高精度、高效率的伪谱方法, 以非微扰的方式求解真实原子三维含时 Schrödinger 方程. 该方法选用二阶劈裂算符作为时间演化算子, 分别选择能谱表象和坐标表象作为含时波函数演化的两个表象. 在坐标表象下波函数的径向部分使用库仑波函数离散变量表象来离散, 角向波函数展开在两维的 Gauss-Legendre-Fourier 格点上. 以 H 原子的光激发和光电离过程为例, 进行了数值计算并和解析解进行了比对. 结果表明二者符合很好. 该方法很好地处理了库仑奇点问题, 还计算了强激光辐照 H 原子的多光子电离过程, 并和其他的数值方案进行了比较. 结果表明, 在计算收敛的前提下本方法计算效率更高.

关键词: 三维含时 Schrödinger 方程, 库仑奇点, 强场, 含时波包传播

PACC: 3115, 3280, 3280K, 3270C

## 1. 引 言

激光与原子、分子相互作用的研究是个非常具有吸引力的领域<sup>[1-4]</sup>. 将强激光聚焦于气体靶上, 观察到了许多新的强场物理现象, 如阈上电离<sup>[5]</sup>、高次谐波发射<sup>[6]</sup>、电离抑制<sup>[7]</sup>等. 面对新的强场原子物理现象, 传统微扰的理论处理方法已不能给出定性的令人满意的结果, 这就需要在理论上谋求新的非微扰方案来处理强场物理问题. 诸如 Floquet 理论<sup>[8]</sup>、S 矩阵理论<sup>[9]</sup>、含时密度泛函理论<sup>[10]</sup>、直接求解含时 Schrödinger 方程 (TDSE)<sup>[11-14]</sup> 等非微扰的理论方法在该领域都得到了广泛的应用.

从理论研究的角度看, 通过直接非微扰求解外场作用下 TDSE, 是研究这些强场物理问题的一种非常直截了当的方法. 其优点在于 (1) 对激光脉冲的形状没有任何限制, 因此可以通过该方法来考察不同的脉冲形状对物理结果的影响, 尤其适合研究超短脉冲与原子相互作用. (2) 从第一性原理出发, 不依赖于具体的动力学机制, 因而该方案具有很强的普适性.

利用直接求解 TDSE 的方法, 人们解释和预测了许多奇特的强场物理现象<sup>[15]</sup>. 不过该方法的缺点

是计算量很大, 尤其是对于真实的三维体系而言. 例如, 为了考虑库仑势长程作用的影响, 需要在很大的坐标空间设置积分的网格点, 而由于存在库仑奇点, 网格点在近核区的分布必须足够密. 为了高精度地描述库仑相互作用, 即使是采用一般的非均匀网格, 所需网格点的数目依然很可观. 直至今日, 即便人们使用强大的超级计算机通过直接数值积分求解多维 TDSE, 也仅能模拟两个电子的真实原子<sup>[16]</sup>. 如何提高求解 TDSE 的精度和效率是当前强场原子物理理论研究的重要方向之一.

在通过直接求解 TDSE 研究强场问题时, 人们经常采用降低空间维数和使用软化库仑势或者其他模型势等方式来减少计算量<sup>[17]</sup>. 该策略侧重点是定性地或半定量地理解强场物理的基本机制和规律. 其优点是显而易见的, 极大地降低了计算难度. 不过真实系统的三维动力学问题并非一维或者二维问题的简单延拓. 另一方面, 不同的软化库仑参数可能导致不同的模拟结果<sup>[18]</sup>. 换言之, 由于维数的降低以及模型势的使用, 损失了部分信息. 所以, 为了精确定量地模拟真实的物理系统, 应当求解全维的 TDSE, 并且正确处理库仑奇点问题<sup>[13, 14, 19]</sup>.

2002 年, Dunseath 等提出了库仑波函数离散变量表象 (CWDVR)<sup>[20]</sup> 方法. 该方法不但继承了一般离

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 30844002, 10734140, 10674021, 10904006) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2005CB724500) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: Zeng\_siliang@iapcm.ac.cn

散变量表象(DVR)方法的优点,大大简化了哈密顿矩阵元的计算,而且还可以自然地处理库仑奇点问题.在此基础上,本文发展了一套高精度、高效率的伪谱方法求解三维 TDSE,选用二阶劈裂算符<sup>[21, 22]</sup>作为时间演化算子,分别选择能谱表象和坐标表象作为含时波函数演化的两个表象.在坐标表象下,波函数的径向部分使用 CWDVR 来离散,角向波函数展开在二维的 Gauss-Legendre-Fourier<sup>[23, 24]</sup>格点上.我们注意到文献 [13] 中也使用了 CWDVR 离散径向波函数.两个方案的差别主要是用于波包时间演化的技术不同和对角向波函数的处理不同.本文使用了劈裂算符技术,文献 [13] 使用了 Arnoldi/Lanczos 方法;本文将角向波函数展开在二维的 Gauss-Legendre-Fourier 格点上,文献 [13] 直接将波函数展开在球谐函数上,当需要考虑较多角向分波的时候,其计算效率将明显下降<sup>[14]</sup>.

为了检验我们的方法在低能极限条件下的数值精度,本文首先将该非微扰求解三维 TDSE 的方法应用于单光子激发与光电离的计算并与解析解进行比较.作为另外一个例子,本文还计算了强激光辐照 H 原子的多光子电离过程,并和其他的数值方案进行了比较.

## 2. 理论方法

基于单电子近似,在非相对论的框架下采用长度规范描述原子体系和激光场相互作用的三维 TDSE 可以表述如下(如无特殊声明,本文一律采用原子单位):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = [\hat{H}_0(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, t)] \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

其中

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(\mathbf{r}). \quad (2)$$

(2) 式表示无外场作用时,系统不含时部分的零阶哈密顿量.它包括动能算符以及电子和原子实间的具有球对称性的有效势  $V_c(\mathbf{r})$ ,

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = V_a(\mathbf{r}) + V_\epsilon(\mathbf{r}, t). \quad (3)$$

这里  $V_a(\mathbf{r})$  可以用于表示活动电子和原子实间非球对称性的有效势.本文中考虑 H 原子和外场的相互作用,选取  $V_a(\mathbf{r}) = 0$ .  $V_\epsilon(\mathbf{r}, t)$  用于描述激光场和活动电子的相互作用.因为在较大的激光场参数范围内,偶极近似的条件都能得到满足,所以在本文中一律采用偶极近似,

$$V_\epsilon(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{d}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}(t). \quad (4)$$

这里  $\mathbf{d}(\mathbf{r})$  表示偶极矩,  $\boldsymbol{\epsilon}(t)$  表示激光的电场.

假设已知初始时刻的体系波函数  $\psi(t=0)$ , 采用二阶劈裂算符时间演化方法求解方程 (1) 可以得到每一个时间网格点上的波函数为

$$\psi(t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta t/2} e^{-i\hat{V}(\mathbf{r}, t+\Delta t/2) \Delta t} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t/2} \psi(t). \quad (5)$$

这里分别选择能谱表象和坐标表象来演算指数算符  $e^{-i\hat{H}_0 \Delta t/2}$  和  $e^{-i\hat{V}(\mathbf{r}, t+\Delta t/2) \Delta t}$  对波函数的作用.

能谱表象的基函数选为有限个平方可积的、不含时的、系统零阶哈密顿量  $\hat{H}_0$  的本征波函数.含时的波函数  $\psi(t)$  可以展开为

$$\psi(t) = \sum_{nlm} \psi_{nlm}^{\text{SR}}(t) |nlm\rangle. \quad (6)$$

在坐标表象下,将能谱的本征波函数  $|nlm\rangle$  的具体形式表述如下:

$$|nlm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{u_n(r)}{r} P_{lm}(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (7)$$

其中  $P_{lm}(\cos\theta)$  是归一化的连带勒让德函数,  $u_n(r)$  是约化的径向 Schrödinger 方程的本征函数,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_c(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u_n(r) = E_n u_n(r). \quad (8)$$

所以

$$e^{-i\hat{H}_0 \Delta t/2} \psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{nlm} e^{-iE_n \Delta t/2} \psi_{nlm}^{\text{SR}}(t) |nlm\rangle. \quad (9)$$

在坐标表象中,将波函数展开在三维格点上

$$\psi(t) = \sum_{\alpha\beta\gamma} \psi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{CR}}(t) |\alpha\rangle |\beta\rangle |\gamma\rangle. \quad (10)$$

这里  $|\alpha\rangle$ ,  $|\beta\rangle$  和  $|\gamma\rangle$  分别是坐标  $r$ ,  $\theta$  和  $\phi$  的本征函数,相应的本征值为  $r_\alpha$ ,  $\theta_\beta$  和  $\phi_\gamma$ . 所以

$$e^{-i\hat{V}(\mathbf{r}, t+\Delta t/2) \Delta t} \psi(t) = \sum_{\alpha\beta\gamma} e^{-iV_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{r}, t+\Delta t/2) \Delta t} \psi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{CR}}(t) |\alpha\rangle |\beta\rangle |\gamma\rangle. \quad (11)$$

这里利用了坐标表象下相互作用  $\hat{V}(\mathbf{r}, t)$  是对角矩阵的性质,矩阵元  $V_{\alpha\beta\gamma}(t) = V(r_\alpha, \theta_\beta, \phi_\gamma, t)$ . 同文献 [21, 22] 一样,方位角  $\phi$  的运动可以展开在基函数  $|m\rangle = e^{im\phi} / \sqrt{2\pi}$  上. 那么坐标表象和能谱表象间相应的转换矩阵元  $\Phi_{\gamma m}$  可以定义如下:

$$\Phi_{\gamma m} = \frac{1}{\sqrt{N_\phi}} e^{im\phi_\gamma}.$$

这里  $N_\phi$  是方位角的网格点数目,  $\phi_\gamma = 2\gamma\pi/N_\phi$ ,  $\gamma = 0, 1, 2, \dots, N_\phi - 1$ .

同样,极角  $\theta$  的运动可以展开在谱的基函数  $|P_{lm}\rangle$  上. 相应的谱的重叠积分  $\langle P_{lm} | P_{l'm'} \rangle$  可以通过 Gauss-Legendre 积分来计算,即

$$P_{lm} | P_{l'm} = \sum_{\beta=1}^{N_\theta} \bar{\omega}_\beta P_{lm}(\cos\theta_\beta) P_{l'm}(\cos\theta_\beta) \quad (12)$$

这里,  $N_\theta$  是极角  $\theta$  的网格点数目;  $\cos\theta_\beta$  和  $\bar{\omega}_\beta$  分别是 Gauss-Legendre 积分的网格点和积分权重. 那么坐标表象和能谱表象间相应的转换矩阵元  $\Theta_{\beta l}^m$  可以定义如下:

$$\Theta_{\beta l}^m = \sqrt{\bar{\omega}_\beta} P_{lm}(\cos\theta_\beta). \quad (13)$$

为了精确而且有效地描述库仑长程相互作用, 本文使用正能的库仑波函数  $v(r)$  来构造 DVR 表象<sup>[14,20]</sup>.  $v(r)$  满足如下方程:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] v(r) = \epsilon v(r) \quad (14)$$

这里,  $\epsilon$ ,  $Z$  和  $l$  分别表示参考体系的能量、核电荷数和角动量. 实际上, 针对不同  $V_c(r)$ , 需要调节不同的  $\epsilon$ ,  $Z$  和  $l$  值, 使得构造的 DVR 基矢为最优.  $\epsilon$  决定了远区网格点的分布和所能表示的最大的能量范围.  $Z$  影响近核区网格点的分布密度. 在我们的计算中, 取  $l=0$ .

在坐标表象下, 径向波函数的 DVR 基矢可以通过库仑波函数构造如下:

$$|\alpha(r)\rangle = \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha}} \frac{1}{v'(r_\alpha)} \frac{v(r)}{r-r_\alpha}. \quad (15)$$

这里  $\omega_\alpha = \pi/a_\alpha^2$ ,  $r_\alpha$  是  $v(r)$  的第  $\alpha$  个简单零点,  $\alpha_\alpha \equiv v'(r)|_{r=r_\alpha}$ .

在 CWDVR 中, 方程(8)约化的径向哈密顿矩阵元可以简化为

$$H_{0\alpha\alpha'}^l = \delta_{\alpha\alpha'} \left\{ -\frac{C_\alpha}{6a_\alpha} + V_c^l(r_\alpha) \right\} + (-1)^{\alpha+\alpha'} (1 - \delta_{\alpha\alpha'}) \frac{1}{(r_\alpha - r_{\alpha'})^2}. \quad (16)$$

这里

$$V_c^l(r) = V_c(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}.$$

将 CWDVR 下的哈密顿矩阵对角化, 得到的本征值定义成伪谱的能量, 相应的本征矢量  $R_{\alpha n}^l$  定义成 CWDVR 和能谱表象间相应的转换矩阵

$$u_n(r) = \sum_\alpha R_{\alpha n}^l |\alpha\rangle. \quad (17)$$

在实际的计算中, 方程(5)可以表示成如下的形式:

$$\psi^{\text{SR}}(t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta t/2} \mathbf{L}^+ e^{-i\hat{t}(\mathbf{t} + \Delta t/2)\Delta t} \mathbf{L} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t/2} \psi^{\text{SR}}(t). \quad (18)$$

这里  $\mathbf{L}_{\alpha\beta\gamma}^l = \Phi_{\gamma m} \Theta_{\beta l}^m R_{\alpha n}^l$  是能谱表象到坐标表象的三

维变换矩阵. 两个表象的变换是整个求解过程中最耗时部分. 在我们的方案中, 总的计算量近似正比于  $N_r N_\theta N_\phi (N_r + N_\theta + \ln N_\phi)$ .

### 3. 结果与分析

#### 3.1. CWDVR 网格点的分布以及空间三维波函数的精度

根据不同的应用目的, 优化 CWDVR 非均匀网格点, 可以使计算效率得以提高. CWDVR 网格点的分布可以通过  $\kappa = \sqrt{2\epsilon}$  和  $\eta = Z/\kappa$  两个参数进行调节.  $\kappa$  决定了远区 CWDVR 网格点的分布和该网格所能表示的最大能量.  $\eta$  影响近核区的网格点分布密度. 表 1 比较了不同的库仑波函数参数下, CWDVR 网格点的分布情况. 表 1 中最大的网格点的值  $r_{\max} \approx 200$ , 参数  $\kappa$  的取值范围为 0.5—4.0;  $\eta$  的取值为 -16 和 -25. 由此可以看到,  $\eta$  值的大小决定了近核区网格点的分布情况.  $\eta$  越大, 第一个网格点  $r_1$  的值越小, 即近核区的网格点分布越密; 但随着  $\kappa$  的增大,  $r_1$  的值基本不变.  $\kappa$  的值主要决定了远区网格点的分布情况. 随着  $\kappa$  的增大, 远区的网格点分布趋于密集且趋于等步长分布.

表 1 不同的库仑波函数参数下 CWDVR 网格点分布的比较

	$\kappa$	0.5	1.0	2.0	4.0
$\eta = -16$	$N$	50	86	153	283
	$r_1$	0.22913	0.11457	0.05728	0.02864
	$r_N$	200.450	202.637	201.221	200.002
	$\Delta r(1)$	0.83782	0.56555	0.353636	0.27379
	$\Delta r(15)$	2.63755	1.75866	1.0982	0.632807
	$\Delta r(50)$	4.12318	2.44594	1.36529	0.729518
$\eta = -25$	$N$	57	94	163	296
	$r_1$	0.146748	0.07337	0.03669	0.01834
	$r_N$	200.110	200.271	200.217	200.324
	$\Delta r(1)$	0.54007	0.46196	0.32355	0.205828
	$\Delta r(15)$	2.28695	1.53677	0.95826	0.57909
	$\Delta r(50)$	3.66966	2.22667	1.28538	0.702081
$\Delta r(200)$	5.11961	2.80832	1.48074	0.761942	

注:  $\Delta r(r)$  代表最接近  $r$  点处两个网格点的差值

通过计算物理上感兴趣的多极矩矩阵元, 可以严格测试波函数表示在格点上的精度. 表 2 给出了 H 原子的能量本征值以及期望值  $r^k$  与解析解比较

的相对偏差.这里选取的库仑参数为  $\eta = -25$ ,  $\kappa = 4$ . 径向网格点数目为 250 ( $r_{\max} \approx 165.37$ ). 以下用于计算 H 原子多光子电离速率的参数基本与此相当. 在这组参数下, 能量本征值的数值结果与解析值的偏差随着  $n$  的增大而增加. 当  $n < 6$  时两者的偏差小于  $3.7 \times 10^{-14}$ , 基本接近双精度的机器精度. 类似地, 多极矩数值结果与解析值的偏差也随着  $n$  的增大而增加. 相比较而言,  $r^{k=\pm 2}$  的偏差大于  $r^{k=\pm 1}$  的偏差;  $r^{k=\pm 1}$  的偏差又大于能量本征值  $E_{nl}$  的偏差. 当  $n < 5$  时两者的偏差小于  $4.2 \times 10^{-14}$ . 如果保持  $\eta, \kappa$  的取值不变, 将径向网格点数目增加为 500 ( $r_{\max} \approx 356.98$ ), 所有的数值结果与解析值的偏差均有不同程度的减小. 当  $n < 8$  时能量本征值的偏差均小于  $2.8 \times 10^{-14}$ , 多极矩的偏差均小于  $8 \times 10^{-14}$ . 这说明保持库仑参数不变, 随着网格点的增加, 数值

的结果单调逼近解析值.

如果选取的库仑参数为  $\eta = -25$ ,  $\kappa = 1.0$ , 径向的网格点数目为 250 ( $r_{\max} \approx 661.50$ ), 则当  $n = 13$  时能量本征值的偏差均小于  $1.9 \times 10^{-14}$ , 多极矩的偏差均小于  $7.2 \times 10^{-14}$ , 但所能表示的最大能量缩减为 1.0. 一般而言, 描述同样大小的空间范围, CWDVR 的网格点数目是均匀的有限差分网格点目数的 1/3—1/10. 例如, 使用均匀网格描述库仑势, 空间范围取 200, 网格点数取 16394. 由于库仑奇点,  $1s$  的能级位置的精度仅为  $10^{-6}$ .

综上所述, 仅需较少的网格点波函数便可以在 CWDVR 基矢上高精度地表示出来. 由于构造 CWDVR 时使用了正能态的库仑波函数, 所以库仑奇点问题得到了自然的描述. 此外, 根据不同的应用目的灵活地优化 CWDVR 的参数, 可以提高计算效率.

表 2 不同的  $n$  和  $l$ , 数值能量本征值  $E_{nl}$  以及  $r^k$  的期望值  $\langle r^k \rangle$  与解析值的相对偏差

$n$	$l$	$\Delta E_{nl}$	$\Delta \langle r^{-2} \rangle$	$\Delta \langle r^{-1} \rangle$	$\Delta \langle r \rangle$	$\Delta \langle r^2 \rangle$
1	0	$-9.55 \times 10^{-15}$	$1.20 \times 10^{-14}$	$6.66 \times 10^{-15}$	$-5.92 \times 10^{-15}$	$-1.27 \times 10^{-14}$
2	0	$7.88 \times 10^{-15}$	$2.31 \times 10^{-14}$	$1.24 \times 10^{-14}$	$-1.10 \times 10^{-14}$	$-2.00 \times 10^{-14}$
3	0	$-1.16 \times 10^{-14}$	$-3.32 \times 10^{-14}$	$-1.32 \times 10^{-14}$	$7.24 \times 10^{-15}$	$1.59 \times 10^{-14}$
4	0	$-3.31 \times 10^{-14}$	$1.89 \times 10^{-14}$	$1.95 \times 10^{-14}$	$-1.94 \times 10^{-14}$	$-4.16 \times 10^{-14}$
5	0	$3.64 \times 10^{-14}$	$-4.54 \times 10^{-12}$	$-2.53 \times 10^{-14}$	$-7.48 \times 10^{-14}$	$-3.00 \times 10^{-13}$
6	0	$6.64 \times 10^{-10}$	$2.32 \times 10^{-8}$	$1.32 \times 10^{-8}$	$-2.06 \times 10^{-8}$	$-5.88 \times 10^{-8}$
7	0	$4.69 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-4}$	$6.63 \times 10^{-5}$	$-7.55 \times 10^{-5}$	$-1.79 \times 10^{-4}$
2	1	$-1.84 \times 10^{-14}$	$-2.00 \times 10^{-15}$	$1.33 \times 10^{-15}$	$-7.64 \times 10^{-15}$	$-1.82 \times 10^{-14}$
3	1	$-1.05 \times 10^{-14}$	$-3.39 \times 10^{-14}$	$-1.22 \times 10^{-14}$	$1.42 \times 10^{-15}$	$-2.68 \times 10^{-15}$
4	1	$-2.35 \times 10^{-14}$	$-4.33 \times 10^{-15}$	$1.13 \times 10^{-14}$	$-2.19 \times 10^{-14}$	$-4.66 \times 10^{-14}$
5	1	$-1.39 \times 10^{-15}$	$-1.88 \times 10^{-13}$	$-7.91 \times 10^{-14}$	$-1.09 \times 10^{-14}$	$-1.54 \times 10^{-13}$
6	1	$5.15 \times 10^{-10}$	$1.55 \times 10^{-8}$	$1.02 \times 10^{-8}$	$-1.65 \times 10^{-8}$	$-4.75 \times 10^{-8}$
7	1	$3.90 \times 10^{-6}$	$9.16 \times 10^{-5}$	$5.54 \times 10^{-5}$	$-6.48 \times 10^{-5}$	$-1.54 \times 10^{-4}$
3	2	$1.24 \times 10^{-14}$	$-4.53 \times 10^{-14}$	$-2.46 \times 10^{-14}$	$2.61 \times 10^{-14}$	$5.00 \times 10^{-14}$
4	2	$3.18 \times 10^{-14}$	$8.80 \times 10^{-14}$	$3.93 \times 10^{-14}$	$-2.10 \times 10^{-14}$	$-2.76 \times 10^{-14}$
5	2	$-9.71 \times 10^{-15}$	$-3.79 \times 10^{-15}$	$-7.11 \times 10^{-15}$	$-1.87 \times 10^{-14}$	$-1.15 \times 10^{-13}$
6	2	$3.04 \times 10^{-10}$	$9.03 \times 10^{-9}$	$6.06 \times 10^{-9}$	$-1.04 \times 10^{-8}$	$-3.05 \times 10^{-8}$
7	2	$2.66 \times 10^{-6}$	$6.18 \times 10^{-5}$	$3.82 \times 10^{-5}$	$-4.71 \times 10^{-5}$	$-1.13 \times 10^{-4}$
4	3	$-4.93 \times 10^{-14}$	$5.19 \times 10^{-14}$	$3.46 \times 10^{-14}$	$-4.86 \times 10^{-14}$	$-1.08 \times 10^{-13}$
5	3	$1.42 \times 10^{-14}$	$-1.61 \times 10^{-14}$	$1.09 \times 10^{-14}$	$-5.54 \times 10^{-14}$	$-1.59 \times 10^{-13}$
6	3	$1.30 \times 10^{-10}$	$3.82 \times 10^{-9}$	$2.61 \times 10^{-9}$	$-4.93 \times 10^{-9}$	$-1.49 \times 10^{-8}$
7	3	$1.45 \times 10^{-6}$	$3.35 \times 10^{-5}$	$2.11 \times 10^{-5}$	$-2.81 \times 10^{-5}$	$-6.89 \times 10^{-5}$
5	4	$-4.74 \times 10^{-14}$	$1.39 \times 10^{-13}$	$7.18 \times 10^{-14}$	$-7.22 \times 10^{-14}$	$-1.45 \times 10^{-13}$
6	4	$3.60 \times 10^{-11}$	$1.06 \times 10^{-9}$	$7.31 \times 10^{-10}$	$-1.58 \times 10^{-9}$	$-5.11 \times 10^{-9}$
7	4	$5.95 \times 10^{-7}$	$1.38 \times 10^{-5}$	$8.81 \times 10^{-6}$	$-1.31 \times 10^{-5}$	$-3.33 \times 10^{-5}$
6	5	$4.92 \times 10^{-12}$	$1.44 \times 10^{-10}$	$1.01 \times 10^{-10}$	$-2.60 \times 10^{-10}$	$-9.61 \times 10^{-10}$
7	5	$1.65 \times 10^{-7}$	$3.85 \times 10^{-6}$	$2.49 \times 10^{-6}$	$-4.25 \times 10^{-6}$	$-1.15 \times 10^{-5}$
7	6	$2.33 \times 10^{-8}$	$5.48 \times 10^{-7}$	$3.60 \times 10^{-7}$	$-7.28 \times 10^{-7}$	$-2.24 \times 10^{-6}$

### 3.2. 弱场下单光子过程的跃迁矩阵元以及光电离截面

下面讨论在偶极近似下使用含时波包传播方法计算单光子过程的跃迁矩阵元以及光电离截面. 所谓的含时波包传播方法是指通过直接求解 TDSE 的方式得到量子波包在时间、空间演化的所有信息, 然后通过 Fourier 变换从中提取相关物理信息的计算方法. 该方法是一种非微扰的方法, 不但适合处理强场问题也能处理弱场问题. 另外, 该方法还能在一次时间演化计算中把整个通道的所有跃迁都计算出来.

单光子激发截面  $\sigma_{\text{PEXC}}$  正比于偶极跃迁矩阵元的模方  $|D_{i,f}|^2$

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{PEXC}} &\propto |D_{i,f}|^2 = \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_{(s)} \rangle \langle \psi_{(s)} | \mathbf{r} | \psi_i \rangle \\ &= \langle \psi_i | \mathbf{r} \chi(E - \hat{H}) \mathbf{r} | \psi_i \rangle, \quad (19) \end{aligned}$$

这里  $\psi_i$  表示初态,  $\psi_{(s)}$  表示态归一的束缚态. 利用  $\delta$  函数的 Fourier 积分表示

$$\chi(E - \hat{H}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(E - \hat{H})t} dt.$$

根据 (19) 式有

$$\begin{aligned} |D_{i,f}|^2 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \psi_i | \mathbf{r} e^{i(E - \hat{H})t} \mathbf{r} | \psi_i \rangle dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{2\pi T} \text{Re} \int_0^T e^{iEt} \langle \psi(\mathbf{r}, t=0) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle dt \right]. \quad (20) \end{aligned}$$

这里  $\langle \psi(\mathbf{r}, t=0) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_{1s} \rangle$  表示  $t=0$  时刻的波包  $\langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, 0) \rangle$  满足三维的 TDSE,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, 0) \rangle = \hat{H}_{\text{H}}(\mathbf{r}) \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, 0) \rangle,$$

其中  $\hat{H}_{\text{H}}(\mathbf{r})$  是 H 原子体系的哈密顿量.  $\langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, 0) \rangle$  是自关联函数, 通过求解三维 TDSE 得到.

考虑计算 H 原子从基态  $1s$  跃迁到  $p$  通道 ( $l=1$ ) 的所有末态 (包括束缚态和连续态) 的跃迁过程. 这里选取了比较多的计算网格点,  $r$  的网格点个数为 1000; 总的演化时间为  $10^6$ , 时间格点取 262144 步. 选取的库仑参数为  $\eta = -200$ ,  $\mu = 1.0$ . 在这组参数设置下  $r_{\text{max}} \approx 2306.4$ , 当  $n < 30$  时能量本征值的偏差均小于  $1.3 \times 10^{-9}$ , 多极矩的偏差均小于  $9.9 \times 10^{-8}$ .

图 1 展示了自关联函数  $\langle \psi(\mathbf{r}, 0) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle$  的 Fourier 变换振幅谱. 横坐标的值对应末态的能量  $E_{\text{ep}}$ , 纵坐标是偶极跃迁矩阵元的模方  $|D_{1s, \text{ep}}|^2$ .  $E_{\text{ep}} < 0$  对应着束缚态-束缚态间的跃迁矩阵元;  $E_{\text{ep}} > 0$

对应着束缚态-连续态间的跃迁矩阵元. 图 1(b) 将阈值附近的区域进行了放大, 从这里可以看到偶极跃迁矩阵元的模方从阈值处光滑过渡. 这点和量子亏损理论给出的物理图像是一致的.

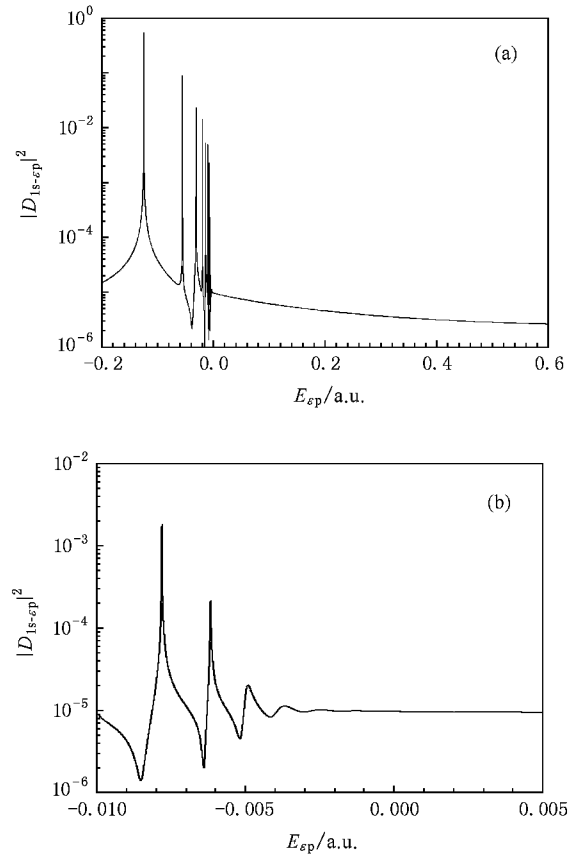


图 1 自关联函数  $\langle \psi(\mathbf{r}, 0) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle$  的 Fourier 变换振幅谱 (b) 为 (a) 的局部放大

图 1 中第一个信号峰的位置在  $E_{\text{ep}} = -0.1249977$ , 幅值  $|D_{1s, 2p}|^2 = 0.5393788$ . 解析的结果等于 0.554933. 由图 1 可知, 信号峰不是真正的  $\delta$  函数, 包括了一定谱线宽度, 这个宽度由总的演化时间长度来决定. 总的演化时间越长, 谱线的宽度越窄, 其结果越接近真正的  $\delta$  函数. 这里谱线的半高宽大约为  $10^{-6}$ . 图 1 中, 我们采用快速 Fourier 变换 (FFT) 算法提取含时波包里面的信息. 而 FFT 的网格点是均匀网格, 不能任意调整, 所以一般情况下用于 FFT 的能量网格点和末态的本征值都会存在一定的数值偏差. 当谱线的宽度很小时, 信号峰的幅值对这个偏差较为敏感, 这是导致数值计算结果和解析结果差异的主要原因. 类似地, 图 1 中  $E_{\text{ep}} < 0$  的区间至少还可以观察到 20 个信号峰, 最小的信号峰的幅值在  $10^{-5}$  附近. 对于本算例, 采用 Fourier 变换代替 FFT

来提取信息.对 20 个信号峰,令其  $E_{\text{ep}}$  等于末态的本征值,数值结果和解析解的差异均不大于  $2 \times 10^{-6}$ .

对于光电离截面为

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{PI}}(\nu) &= \frac{2\pi^2 \nu}{c} |D_{if}|^2 \\ &= \frac{2\pi^2 \nu}{c} \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_{(E)} \rangle \langle \psi_{(E)} | \mathbf{r} | \psi_i \rangle, \end{aligned} \quad (21)$$

也可以通过波包传播的方法计算.和(19)式不同之处在于这里的末态  $\psi_{(E)}$  使用能量归一.同理,有

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{PI}} &= \frac{2\pi(E - E_{1s})}{c} \\ &\times \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle e^{iEt} dt. \end{aligned} \quad (22)$$

当光子的能量为 0.7 时,数值结果  $\sigma_{\text{PI}} = 0.101$ ,解析  $\sigma_{\text{PI}} = 0.103$ .

从这个例子可以看到,在低能极限条件下,非微扰的波包传播方法依然保持着较高的计算精度.此外,该方法还非常适合研究复杂的外场对原子过程的影响.对此,我们将另文阐述.

### 3.3. H 原子的多光子电离速率

作为另外一个例子,计算强激光场下 H 原子的多光子电离速率.电离概率可以定义为  $P_i(t) = 1 - \sum_{nlm} P_{nlm} = 1 - \sum_{nlm} |\psi_{nlm}^{\text{SR}}|^2$ ,  $P_{nlm}$  是束缚态  $|nlm\rangle$  上的布居.假设图 2 中激光的电场强度  $E = 0.0141$ , 频率  $\omega = 0.55$ , 激光的包络函数具有如下的形式:

$$f(t) = \begin{cases} [1 - \cos(\pi t/\tau_1)]^2 & (0 \leq t \leq \tau_1), \\ 1 & (\tau_1 \leq t \leq \tau_1 + \tau_2). \end{cases}$$

这里,  $\tau_1$  取 5 个光学周期  $T_L$ ,  $\tau_2 = 50 T_L$ . 为了避免波函数在边界上的反射,我们在  $r \geq 150$  处设置了吸收势,其形式同文献 [25, 26].

图 2 给出了激光场辐照下 H 原子基态以及几个低激发态的布居随着时间的变化.从图 2 可以观察到总的束缚态布居随时间呈  $\sum_{nlm} |\psi_{nlm}^{\text{SR}}|^2 = \exp(-\Gamma t)$  衰变.基于上述的观察,可以半经验地将  $\Gamma$  定义为多光子电离速率.

表 3 给出了本文计算的多光子电离速率  $\Gamma$  和其他高精度计算结果的比较.从图 3 可以看出,在很宽的激光参数范围内结果符合很好,尤其是激光的频率比较高、场强相对较小的情况下符合更好.如  $\omega = 0.55$  时,各组的数据均有两位以上有效数字的一致.从图 2 ( $\omega = 0.55, I_0 = 7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ) 的结果看,

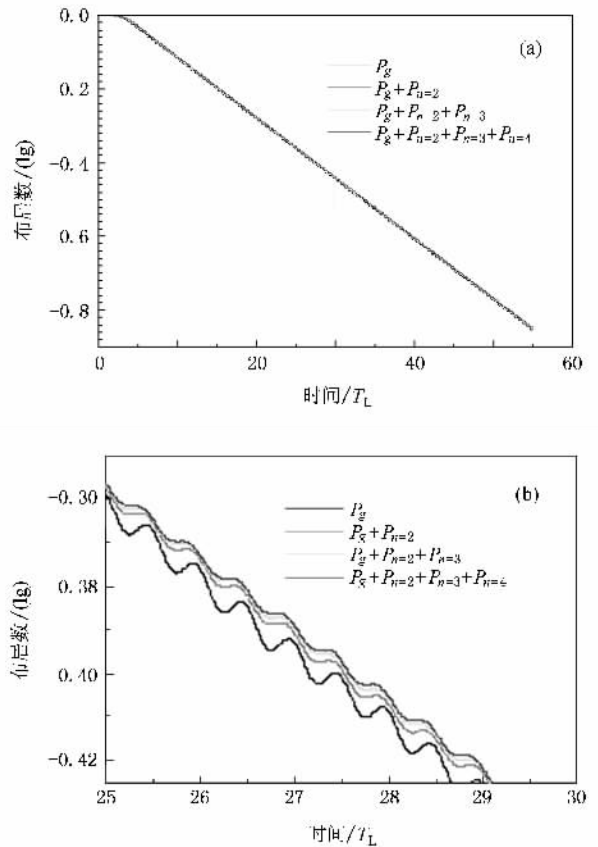


图 2 当激光的参数  $\omega = 0.55, E = 0.0141, I_0 = 7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  时, H 原子在线偏振激光场作用下各个束缚态布居随时间的变化 (b)为(a)的局部放大

只考虑基态布居随时间的变化便可以准确地确定其电离速率  $\Gamma = 1.43 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . 这种情形下,单光子的能量很高,可以将电子从  $1s$  基态直接电离.是否考虑更多束缚态的贡献,对结果影响不大.此外,由于激光的频率较高、场强相对较小,束缚态上的布居随激光场振动的幅值较小,也减小了误差.对于高频而且场强比较大的情形,由于束缚态的布居在很短的时间内几乎耗尽,其变化规律不再符合幂指数衰减的规律,这种半经验确定  $\Gamma$  的方式不再成立.

对于低频情况,对应相同的激光场强,低频的  $\Gamma$  要比高频的  $\Gamma$  小很多.场强同为  $I_0 = 7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , 频率  $\omega = 0.55$  比频率  $\omega = 0.28$  的电离速率大了将近 2 个量级.当激光频率较低的时候,各组的数据有一位以上有效数字的一致,符合的程度不如高频的情况.图 3 为激光的参数  $\omega = 0.2, I_0 = 4.375 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  时, H 原子在线偏振激光场作用下各束缚态布居随时间的变化.从图 3 的结果看,如果只考虑基态

布居随时间的变化不能准确地确定  $\Gamma$ . 这种情形下, 单光子的能量不足以将电子从  $1s$  基态直接电离. 实际上, 在外场的作用下处于基态的波包有相当大的概

率被激发到各个激发态和连续态. 随着所考虑束缚态数目的增加, 结果逐渐收敛. 此外, 束缚态上的布居随激光场振动的幅值较大, 也增加了误差.

表 3 不同光强、频率线偏振激光辐照下 H 原子的电离速率  $\Gamma$  (单位为  $s^{-1}$ )

$\omega$	$I_0/W \cdot cm^{-2}$	本文	文献 [13]	文献 [27]	文献 [28]	文献 [29]
0.55	7.00(12)	1.43(13)	1.43(13)	1.43(13)	1.43(13)	1.4(13)
0.28	7.00(12)	3.84(11)	3.73(11)	3.73(11)	4.0(11)	3.3(11)
	4.38(13)	1.33(13)	1.33(13)	1.33(13)	1.35(13)	1.3(13)
0.20	4.38(13)	3.76(12)	3.74(12)	3.86(12)	4.0(12)	2.8(12)
	1.75(14)	2.7(14)	2.63(14)	2.89(14)	2.7(14)	4.0(14)
	3.94(14)	5.9(14)	6.14(14)	5.63(14)	5.0(14)	7.0(14)

注: 表中数值形式  $p(q)$  表示  $p \times 10^q$

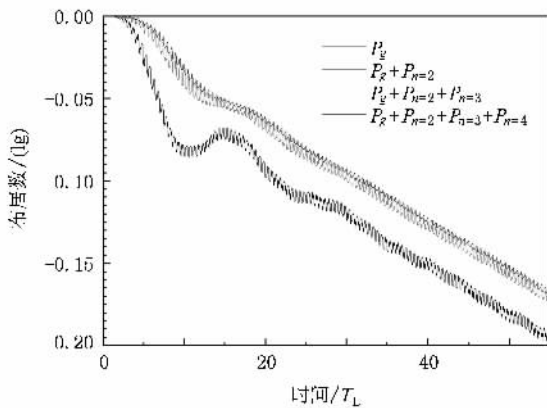


图 3 当激光的参数  $\omega = 0.2$ ,  $I_0 = 4.375 \times 10^{13} W/cm^2$  时, H 原子在线偏振激光场作用下各个束缚态布居随时间的变化

在表 3 中文献[13]也将径向波函数表示在 CWDVR 基矢上, 与它的主要区别在于本文发展的方法将角向波函数展开在具有直积形式二维 Gauss-Legendre-Fourier 格点上, 计算量近似正比于  $N_r N_\theta N_\phi$  ( $N_r + N_\phi + \ln N_\phi$ ). 文献 [13] 直接将角向波函数展开在球谐函数上, 计算量近似正比于  $(N_r N_\theta N_\phi)^3/2$ . 当考虑的分波较多时, 在本文的方法计算的效率上更具有优越性. 文献 [27] 是使用 Floquet 理论计算得到的结果, 仅适用于长脉冲的激光, 没有考虑激光的包

络对结果的影响. 对于一定强度的激光, 为了精确地计算其电离速率, 激光的包络应当有一个缓慢的上升, 即近似绝热的过程, 然后在一个较长时间内保持其强度不变<sup>[13]</sup>. 本文的算例中, 均假设激光的包络有 5 个周期的上升沿, 有 50 个周期激光的强度保持不变. 文献 [28] 在求解 TDSE 的时候使用了复杂的 Sturmian 基矢. 文献 [29] 使用均匀网格有限差分的方法求解 TDSE. 相对于 CWDVR 方法而言, 需要更多的计算网格点. 换言之, 计算的效率较低. 总之, 本文发展的伪谱方法在保证计算精度的同时, 具有很高的计算效率.

## 4. 结 论

本文发展了一套高精度的伪谱方法, 以求解三维 TDSE. 该理论方案较好地解决了如何自然地描述库仑奇点的问题, 并且有较高的计算效率. 为求解更高维多电子的 TDSE 奠定了基础. 另外, 在单电子近似下, 许多强场物理过程 (如阈上电离、高次谐波、原子的电离动力学稳定等) 均可以使用该方法进行研究. 含时波包传播方法还可以研究复杂外场中的光激发和光电离等碰撞过程, 对此我们将另文阐述.

[1] Winterfeldt C, Spielmann C, Gerber G 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 117  
 [2] Krausz F 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 163  
 [3] Zou S Y, Ren Q, Balint-Kurti G G, Manby F R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 243003

[4] Balint-Kurti G G, Zou S Y, Brown A 2008 *Adv. Chem. Phys.* **138** 43  
 [5] Agostini P, Fabre F, Mainfray G, Petite G, Rahman N K 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1127

- [ 6 ] Ferray M , Huillier A L , Li X F , Lompore L A , Mainfray G , Manus C 1988 *J. Phys. B* **21** L31
- [ 7 ] Gersten J I , Mittleman M H 1976 *J. Phys. B* **9** 2561
- [ 8 ] Chu S I , Telnov D A 2004 *Phys. Rep.* **390** 1
- [ 9 ] Becker A , Faisa F H M 2005 *J. Phys. B* **38** R1
- [ 10 ] Marques M A L , Gross E K U 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 427
- [ 11 ] Kulander K C 1987 *Phys. Rev. A* **35** 445
- [ 12 ] Bauer D , Koval P 2006 *Comput. Phys. Commun.* **174** 396
- [ 13 ] Peng L Y , Starace A F 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 154311
- [ 14 ] Zeng S L , Zou S Y , Yan J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 053202
- [ 15 ] Brabec T , Krausz F 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 545
- [ 16 ] Meharg K J , Parker J S , Taylor K T 2005 *J. Phys. B* **38** 237
- [ 17 ] Qu S , Eberly J H 1991 *Phys. Rev. A* **44** 5997
- [ 18 ] Steeg G L V , Bartschat K , Bray I 2003 *J. Phys. B* **36** 3325
- [ 19 ] Schneider B I , Nygaard N 2004 *Phys. Rev. E* **70** 056706
- [ 20 ] Dunseath K , Launary J , Terao-Dunseath M , Mouret L 2002 *J. Phys. B* **35** 3539
- [ 21 ] Feit M , Fleck J A Jr 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 301
- [ 22 ] Feit M , Fleck J A Jr , Steiger A 1982 *J. Comp. Phys.* **47** 412
- [ 23 ] Corey G C , Lemoine D 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 4115
- [ 24 ] Corey G C , Tromp J W 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 1812
- [ 25 ] Gonzalez-Lezana T , Rackham E J , Manolopoulos D E 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 2247
- [ 26 ] Manolopoulos D E 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 9552
- [ 27 ] Chu S I , Cooper J 1985 *Phys. Rev. A* **32** 2769
- [ 28 ] Pont M , Proulx D , Shakeshaft R 1991 *Phys. Rev. A* **44** 4486
- [ 29 ] Kulander K C 1987 *Phys. Rev. A* **35** 445

## Numerical solution of the three-dimensional time-dependent Schrödinger equation and its application<sup>\*</sup>

Zeng Si-Liang<sup>1)†</sup> Zou Shi-Yang<sup>1)</sup> Wang Jian-Guo<sup>1)</sup> Yan Jun<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup> Institute of Applied Physics and Computational Mathematics , Beijing 100088 , China )

<sup>2)</sup> Center for Applied Physics and Technology , Peking University , Beijing 100871 , China )

( Received 17 February 2009 ; revised manuscript received 24 March 2009 )

### Abstract

We present an accurate and effective pseudospectral method for solving the three-dimensional time-dependent Schrödinger equation involving the Coulomb potential. In this method, the Hamiltonian is evaluated by exploiting the two representations of the wave function. One is a grid representation, in which the angular dependence of the wave function is expanded in a two-dimensional Gauss-Legendre-Fourier grid in the coordinate space of polar and azimuthal angles. The radial coordinate is discretized using a discrete variable representation constructed from the Coulomb wave function (CWDVR). The other is a spectral representation, in which the wave function is expanded in a set of square integrable functions chosen as the eigenfunctions of a zero-order Hamiltonian. The time of propagation of the wave function is calculated using the well-known second-order split-operator method implemented through the transform between the grid and spectral representations. Calculations on the photo-absorption strength of hydrogen atom are presented to demonstrate the accuracy of present method in low energy limit by the time-dependent wave-packet propagation method. As another example, the present method is applied to multiphoton ionization of H atom. For a wide range of field parameters, ionization rates calculated using the present method are in excellent agreement with those from other accurate numerical calculations. The new algorithm will be found more efficient than the close coupled wave packet method using CWDVR and/or methods based on evenly spaced grids.

**Keywords :** three-dimensional time-dependent Schrödinger equation , Coulomb singularity , intense laser field , time-dependent wave-packet propagation

**PACC :** 3115 , 3280 , 3280K , 3270C

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10844002 , 10734140 , 10674021 , 10904006 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2005CB724500 ).

<sup>†</sup> E-mail : zeng\_siliang@iapcm.ac.cn