arXiv:2603.09350v1 [physics.atom-ph] 10 Mar 2026

奇异势的高阶矩阵 Numerov 方法

Nir Barnea*The Racah Institute of Physics, The Hebrew University, 91904, Jerusalem, Israel*(日期：2026年3月11日)

矩阵 Numerov 方法为求解定态薛定谔方程提供了一种高效框架，可将其转化为矩阵特征值问题。然而，对于库仑相互作用等奇异势，由于势在原点附近的行为，低角动量情况下预期的四阶收敛会变差。我们表明，这种精度损失源于标准表述中的隐含边界假设。通过将近原点的解析信息纳入离散哈密顿量，我们推导出简单的边界修正，使四阶收敛得以恢复，甚至能使 s 波和 p 波的能量达到更高的收敛阶。所得方案保留了原方法的简洁性和计算效率，同时显著提高了其在奇异势问题上的精度。

I. 引言

定态薛定谔方程¨在量子力学中发挥着核心作用，但只有少数模型势存在解析解 [1, 2]。因此，对于一般相互作用，数值方法不可或缺。在有限差分方法中，Numerov 方法尤其具有吸引力，因为它具有四阶精度，而且在应用于不含一阶导数项的二阶微分方程时形式简单 [3, 4]。凭借其高效性和精度，该方法已成为许多量子力学应用中的标准工具。

Pillai、Goglio 和 Walker [5], 提出的矩阵 Numerov（MN）方法，将传统的 Numerov 格式改写为广义矩阵特征值问题。这种表示方式既保留了四阶收敛，又能利用标准线性代数程序计算束缚态谱。该方法形式紧凑、易于实现，非常适合教学和研究应用，参见例如 [6–8]。

然而，正如我们在尝试将该方法用作本科量子力学课程的教学辅助工具时所注意到的，当它应用于奇异势——尤其是库仑相互作用

$$V(r) = -\frac{Z}{r}, \tag{1}$$

时，预期的四阶收敛并不能在所有情况下实现。特别是对于类氢系统，s-波的收敛阶会降至二阶，p-波则降至三阶；只有当角动量为 $\ell \geq 2$ 时，才会恢复预期的四阶收敛。这种缓慢收敛现象已在文献 [5], 中指出，其中氢原子被视为最具挑战性的例子。

本文指出，收敛性降低源于标准矩阵 Numerov 推导中的一个隐含边界假设。具体而言，该公式实际上假设有效势项在原点附近的行为是正则的，这与库仑相互作用的 $1/r$ 奇异性和离心项的 $1/r^2$ 奇异性不相容，也与径向波函数在原点附近的相应结构不相容。

通过将波函数在 $r = 0$ 附近的解析信息直接纳入离散化的哈密顿量，我们推导出简单的边界修正，使 $\ell = 0$ 和 $\ell = 1$ 能谱恢复四阶收敛，甚至可能实现更高阶的收敛。所得方案在提高精度的同时，保留了原始矩阵 Numerov 方法在概念和计算上的简洁性。

为求完整，我们先简要回顾有限差分和 Numerov 表述，然后介绍改进的边界处理并给出数值结果。

II. 有限差分方法

我们考虑具有角动量 ℓ 、在中心势 $V(r)$ 中运动的粒子的定态径向薛定谔方程。在自然单位制下，方程写作

$$-\frac{1}{2}u''(r) + W(r)u(r) = \varepsilon u(r), \tag{2}$$

其中

$$W(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}, \tag{3}$$

为有效势。

我们在间距为 Δ 的均匀网格上离散径向坐标，使得 $r_k = k\Delta$，且 k =0，1，2，.....，N。我们记作 $u_k = u(r_k)$，类似地记作$W_k = W(r_k)$。

使用泰勒展开

$$\frac{1}{2}\Big[u(r+\Delta) + u(r-\Delta)\Big] = u(r) + \frac{\Delta^2}{2!}u''(r) + \frac{\Delta^4}{4!}u^{(4)}(r) + \ldots \tag{4}$$

由此得到标准的二阶导数近似——
式

$$u_k'' = \frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\Delta^2} + \mathcal{O}(\Delta^2). \quad (5)$$

代入方程（2）得到代数方程

$$-\frac{1}{2}\frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\Delta^2} + W_k u_k = \varepsilon u_k, \quad (6)$$

满足边界条件 $u_0 = u_{N+1} = 0$。

这可以写成矩阵特征值问题

$$H\mathbf{u} = \varepsilon\mathbf{u}, \quad (7)$$

with

$$H = -\frac{1}{2\Delta^2}\left(\mathbf{I}_{+1} - 2\mathbf{I}_0 + \mathbf{I}_{-1}\right) + \mathbf{W}\ . \quad (8)$$

这里 $\mathbf{W} = \mathrm{diag}(W_1, \ldots W_k, \ldots W_N)$ 是有效势矩阵，而 $\mathbf{I}_p$ 表示一个仅在第 p条对角线上为 1、其余位置为 0 的矩阵。如式（5）所示，该方法的预期精度为 $\mathcal{O}(\Delta^2)$。

III. NUMEROV 方法

Numerov 方法通过纳入高阶项提高了有限差分法的精度。利用泰勒展开的二阶导数（4），

$$\frac{1}{2}\Big[u''(r+\Delta) + u''(r-\Delta)\Big] = \\ = u''(r) + \frac{\Delta^2}{2!}u^{(4)}(r) + \frac{\Delta^4}{4!}u^{(6)}(r) + \ldots \quad (9)$$

我们消去四阶项 $\Delta^4 u^{(4)}$ 并得到

$$\frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{\Delta^2} = \\ = \frac{1}{12}\left(u''_{k+1} + 10u''_k + u''_{k-1}\right) + \mathcal{O}(\Delta^4). \quad (10)$$

现在，利用薛定谔方程 $u''(r) = 2\left[W(r) - \varepsilon\right]u(r)$，我们可以写出

$$\frac{u_{k+1} - 2u_k + u_{k-1}}{2\Delta^2} = \\ = \frac{1}{12}\left[W_{k+1}u_{k+1} + 10W_k u_k + W_{k-1}u_{k-1}\right] \\ - \frac{\varepsilon}{12}\left[u_{k+1} + 10u_k + u_{k-1}\right]. \quad (11)$$

这可以写成矩阵形式

$$H\mathbf{u} = \varepsilon B\mathbf{u}, \quad (12)$$

or

$$B^{-1}H\mathbf{u} = \varepsilon\mathbf{u}, \quad (13)$$

with

$$H = -\frac{1}{2\Delta^2}\left(\mathbf{I}_{+1} - 2\mathbf{I}_0 + \mathbf{I}_{-1}\right) + B\mathbf{W}, \quad (14)$$

and

$$B = \frac{1}{12}\left(\mathbf{I}_{+1} + 10\mathbf{I}_0 + \mathbf{I}_{-1}\right). \quad (15)$$

消除主导 $\mathcal{O}(\Delta^2)$ 误差项后，式（10）中，Numerov 方法的预期精度为 $\mathcal{O}(\Delta^4)$。

IV. 原点处的奇点

Numerov 方法的推导中隐藏着一个微妙的假设。从式（10）到（11）时，隐含地假设了 $W_0 u_0 = 0$。回想一下，当 $r \to 0$ 波函数 $u \propto r^{l+1}$呈渐近形式时，对于 s-波（$\ell = 0$），若势包含类库仑 $1/r$ 奇点，这一假设显然不成立；对于 p-波（$\ell = 1$），则是由于离心 $\ell(\ell+1)/2r^2$项所致。

有了这一观察，我们明白必须在原点修改哈密顿矩阵。考察方程（10）和（11）后，我们得出结论：这相当于按以下方式改变哈密顿矩阵的第一行：

$$H_{k,k'} \longrightarrow H_{k,k'} + \frac{1}{24}\delta_{k1}\, a_{k'}. \quad (16)$$

这里$\mathbf{a}$ 应视为一个原始向量，其中包含 u'' 在原点处的数值表示，即 $u_0'' = \mathbf{a}\cdot\mathbf{u}$。

在接下来的小节中，我们将推导不同分波 ℓ 对应的$\mathbf{a}$值。为此，我们假设势包含库仑型奇点，并且在原点附近可展开为

$$V(r) \approx -\frac{Z}{r} + V_0 + V_1 r + \ldots\ . \quad (17)$$

A. $\ell = 0$ 的情形

对于 $\ell = 0$，原点附近的波函数展开形式为

$$u(r) = u_0' r + \frac{1}{2}u_0'' r^2 + \frac{1}{3!}u_0^{(3)} r^3 + \cdots \quad (18)$$

将此展开式代入薛定谔方程（2），我们在 $r = 0$

$$u_0'' = -2Zu_0'. \quad (19)$$

利用泰勒展开（18），我们可以将 u_k ——网格点 k 处的波函数——与其在原点处的导数联系起来。具体而言，对于前三个网格点，我们可以写出

$$u_1 = u_0'\Delta + \frac{1}{2}u_0''\Delta^2 + \frac{1}{3!}u_0^{(3)}\Delta^3 + \cdots,$$
$$u_2 = 2u_0'\Delta + 2u_0''\Delta^2 + \frac{8}{3!}u_0^{(3)}\Delta^3 + \cdots.$$
$$u_3 = 3u_0'\Delta + \frac{9}{2}u_0''\Delta^2 + \ldots. \tag{20}$$

利用这些关系，我们可以在各阶近似 u_0' 。

一阶近似 - 仅使用 u_1，我们便可推导出 u_0'的一阶近似，

$$u_0' = \frac{u_1}{\Delta} + \mathcal{O}(\Delta) \tag{21}$$

这意味着

$$u_0'' = -2Z\frac{u_1}{\Delta} + \mathcal{O}(\Delta). \tag{22}$$

这一结果表明，对哈密顿量矩阵的一阶修正应按如下方式包含对 H_{11} 矩阵元的修正

$$H_{11} \to H_{11}^{(1)} = H_{11} - \frac{1}{12}\frac{Z}{\Delta}. \tag{23}$$

二阶近似 - 若同时使用 u_1和 u_2 以消去二阶项，便可得到更好的近似。在这种情况下，我们得到

$$u_0' = \frac{4u_1 - u_2}{2\Delta} + \mathcal{O}(\Delta^2). \tag{24}$$

因此，

$$u_0'' = -\frac{4Z}{\Delta}u_1 + \frac{Z}{\Delta}u_2 + \mathcal{O}(\Delta^2). \tag{25}$$

由此得到的哈密顿矩阵元二阶修正为

$$H_{11} \to H_{11}^{(2)} = H_{11} - \frac{1}{24}\frac{4Z}{\Delta}, \tag{26}$$
$$\tag{27}$$
$$H_{12} \to H_{12}^{(2)} = H_{12} + \frac{1}{24}\frac{Z}{\Delta}. \tag{28}$$

三阶近似 - 通过同时考虑第三个点 u_3，我们可以进一步提高 u_0'' 的近似精度。从 u_1的三个方程中提取 u_0' ， u_2， u_3 ，可得到哈密顿矩阵元的如下修正

$$H_{11}^{(3)} = H_{11} - \frac{1}{12}\frac{3Z}{\Delta},$$
$$H_{12}^{(3)} = H_{12} + \frac{1}{12}\frac{3Z}{2\Delta},$$
$$H_{13}^{(3)} = H_{13} - \frac{1}{12}\frac{Z}{3\Delta}. \tag{29}$$

B. The $\ell = 1$ Case

对于 $\ell = 1$，离心项 $\ell(\ell+1)/(2r^2)$主导着有效势在原点 $r \to 0$处的奇异行为。因此，径向波函数在原点附近的行为为

$$u(r) = \frac{1}{2}u_0''r^2 + \frac{1}{3!}u_0^{(3)}r^3 + \cdots. \tag{30}$$

在第一个网格点 $r_1 = \Delta$ 处计算此展开，得到

$$u_1 = \frac{1}{2}u_0''\Delta^2 + \frac{1}{3!}u_0^{(3)}\Delta^3 + \cdots. \tag{31}$$

仅保留主导贡献，得到

$$u_0'' = \frac{2u_1}{\Delta^2} + \mathcal{O}(\Delta). \tag{32}$$

将此结果代入边界修正项，得到修正后的哈密顿矩阵元

$$H_{11} \to H_{11}^{(1)} = H_{11} + \frac{1}{12}\frac{1}{\Delta^2}. \tag{33}$$

二阶近似 - 与 ℓ =0 情形类似，我们还可以通过考虑第二个点 u_2 进一步提高精度。在此阶估算 u_0''，得到

$$u_0'' = \frac{4u_1}{\Delta^2} - \frac{u_1}{2\Delta^2} + \mathcal{O}(\Delta^2). \tag{34}$$

由此得到的哈密顿矩阵元修正为

$$H_{11}^{(2)} = H_{11} + \frac{1}{12}\frac{2}{\Delta^2},$$
$$H_{12}^{(2)} = H_{12} - \frac{1}{12}\frac{1}{4\Delta^2}. \tag{35}$$

C. The $\ell \geq 2$ Case

对于 $\ell \geq 2$ ，哈密顿矩阵无需进行修正。在这些情况下，波函数在原点处的 $u \propto r^{l+1}$ 行为足以消除有效势中的奇点。

V. 数值结果

为验证修正矩阵 Numerov 格式，我们考虑两个基准问题：在谐振子势中运动的粒子和氢原子。对于每个系统，我们研究与径向量子数 n 和角动量 ℓ相关的能级 $E_{n\ell}$ 的收敛性，以及相应的半径$R_{n\ell}$ ，其定义为

$$R_{n\ell}^2 = \int_0^\infty dr\, u_{n\ell}^2(r)\, r^2. \tag{36}$$

为量化数值解的收敛性，我们引入绝对偏差

$$\Delta E_{n\ell}(N) = |E_{n\ell}(N) - E_{n\ell}^{\mathrm{Theo}}|, \tag{37}$$

$$\Delta R_{n\ell}(N) = |R_{n\ell}(N) - R_{n\ell}^{\mathrm{Theo}}|, \tag{38}$$

其中， N 为网格点数， $E_{n\ell}^{\mathrm{Theo}}$和 $R_{n\ell}^{\mathrm{Theo}}$表示精确值。

数值结果拟合为标度形式

$$\Delta E_{n\ell}(N) = CN^{-q}, \tag{39}$$

半径也同理。因此，指数 q 衡量了该方法的有效收敛阶。对于标准有限差分离散化，我们预期 $q \approx 2$；而 Numerov 方法应表现出 $q \approx 4$ ，前提是其四阶精度得以保持。

A. 谐振子

作为第一个测试，我们考虑一个在三维谐振子势中运动的粒子

$$V(r) = \frac{1}{2}r^2. \tag{40}$$

由于该势在原点处是正则的，因此它为评估奇异势中观察到的收敛性降低究竟源于势本身还是离散化过程提供了一个有用的基准。

精确能级及其对应的半径（以自然单位表示）为

$$E_{n\ell} = 2n + \ell + \frac{3}{2}, \quad R_{n\ell} = \sqrt{2n + \ell + \frac{3}{2}}, \tag{41}$$

对于整数 n， $\ell \geq 0$。

表I 汇总了所提取的收敛指数 q （四舍五入至最接近的整数），针对态 $n = 0$、 ℓ =0、1、2 的能量和半径。如预期，有限差分法对所有计算量均表现出二阶收敛。标准矩阵 Numerov 方法在大多数情况下重现了预期的四阶收敛，但 $\ell = 1$ 能量除外，其观测到的收敛速率为 $q = 3$。

纳入针对 $\ell = 1$ 情形、在第 IVB 节中引入的一阶边界修正，可显著改善能量收敛性，并恢复四阶行为。该效应如图 1所示。

B. 氢原子

接下来我们考虑氢原子，其中电子在吸引性的库仑势中运动。

$$V(r) = -\frac{1}{r}. \tag{42}$$

表 I. 谐振子——$n = 0$、 $\ell = 0$、1、2 态的能量 E与半径 R的收敛指数 q（取整）。

	$\ell = 0$		$\ell = 1$		$\ell = 2$	
	E	R	E	R	E	R
有限差分	2	2	2	2	2	2
MN - 标准	4	4	3	4	4	4
MN 1st-四阶		4	4	4	–	–

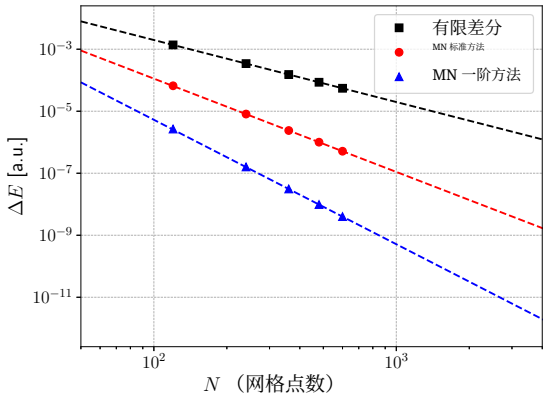

图 1. 谐振子能级的收敛速率 $n = 0$， $\ell = 1$ 随网格点数量变化的关系。红色圆圈——标准矩阵 Numerov 方法 [5], 蓝色三角形——带一阶修正的矩阵 Numerov，黑色方块——有限差分法。虚线——对方程（39）的拟合。

精确能谱为

$$E_{n\ell} = -\frac{1}{2(n+\ell)^2}, \tag{43}$$

其中 $n \geq 1$。相应的半径为

$$R_{n\ell} = \sqrt{\frac{(n+\ell)^2}{2}\,[5(n+\ell)^2 + 1 - 3\ell(\ell+1)]}. \tag{44}$$

表II 给出了所提取的收敛指数 q 对氢原子而言。标准矩阵 Numerov 方法仅对角动量 $\ell \geq 2$ 再现了预期的四阶收敛。对于 $\ell = 1$ ，收敛降至三阶，而对于 $\ell = 0$ 则降至二阶。该行为与第 IV 节中给出的分析完全一致。

采用一阶边界修正显著提升了能量和半径的收敛性，使 $\ell = 0$ 的收敛阶提高到 $q = 3$ ，并使 $\ell = 1$恢复四阶收敛。更高阶的边界修正进一步改善了 s波的收敛性。对于 $\ell = 0$ ，二阶修正使其达到$q = 4$；而令人意外的是，三阶修正将收敛率提高到 $q \approx 5$。

表 II. 氢原子——$n = 1$、 $\ell = 0$，1，2 态的能量 E 与半径 R 的收敛指数 q（四舍五入）。

	$\ell = 0$		$\ell = 1$		$\ell = 2$	
	E	R	E	R	E	R
有限差分	2	2	2	2	2	2
MN - 标准	2	2	3	3	4	4
MN 1^{st}阶	3	3	4	4	–	–
MN 2nd 阶	4	4	4	4	–	–
MN 3rd 阶	5	5	–	–	–	–

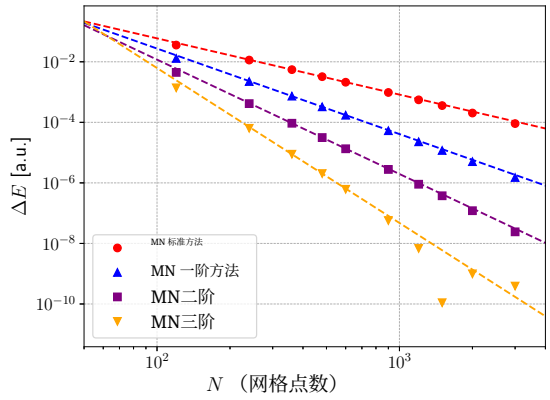

图 2. 氢基态能量的收敛速率 $n = 1$， $\ell = 0$ 随网格点数量的变化。红色圆圈表示原始矩阵 Numerov 方法 [5]，；蓝色三角形表示采用一阶修正的矩阵 Numerov 方法，紫色方块表示采用二阶修正的方法，橙色三角形表示采用三阶修正的方法。虚线表示对方程（39）的拟合。

图2展示了这一收敛模式，其中包括氢基态（$n = 1$， $\ell = 0$）和图3 所示的激发态（$n = 3$，$\ell = 0$）。双对数图的斜率清楚地展示了收敛性从标准矩阵 Numerov 方法的二阶收敛转变为纳入三阶解析边界处理后的五阶标度。图3 进一步表明，表II 中总结的收敛率同样适用于激发态。

对于 $\ell = 1$，加入二阶修正不会改变渐近收敛指数 q，但仍能提高整体数值精度。图4展示了这一现象。

综合来看，这些数值结果表明，标准矩阵 Numerov 方法对库仑势的收敛性降低几乎完全源于原点附近的离散化。引入解析边界信息可显著提高该方法的精度，同时保持其简

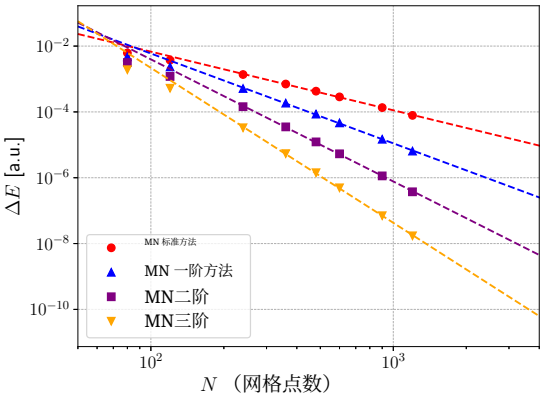

图 3. 氢能级 $n = 3$的 $\ell = 0$ 收敛速率随网格点数量的变化。红色圆圈表示原始矩阵 Numerov 方法 [5]，；蓝色三角形表示采用一阶修正的矩阵 Numerov 方法，紫色方块表示采用二阶修正的方法，橙色三角形表示采用三阶修正的方法。虚线表示对方程（39）的拟合。

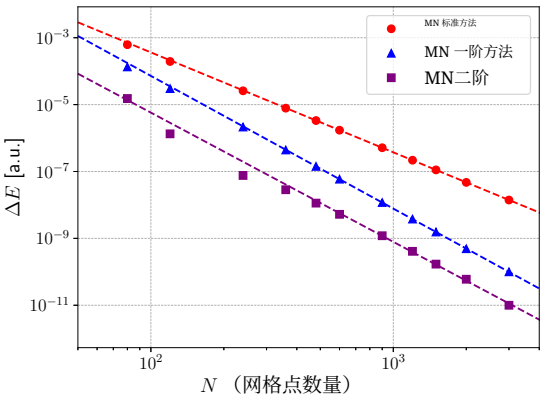

图 4. 氢原子能级的收敛率 $n = 1$， $\ell = 1$ 随网格点数量的变化。红色圆圈——原始矩阵 Numerov 方法 [5]，蓝色三角形——采用一阶修正的矩阵 Numerov 方法，紫色方块——采用二阶修正的方法。虚线——对方程（39）的拟合。

洁性与计算效率。

VI. 结论

我们分析了在存在库仑奇异性和离心奇异性时，矩阵 Numerov 方法失去四阶收敛性的现象，并指出其根源在于原点处的隐含边界假设。对于正则势以及角动量为 $\ell \geq 2$ 的情形，标准形式可达到预期的 $O(\Delta^4)$ 精度；但在存在 $1/r$ 相互作用时， s 波的收敛阶会降至二阶，

而对于 p 波，无论势的形式如何，收敛阶都会降至三阶。

通过将径向波函数在原点附近的解析信息直接纳入离散哈密顿量，我们推导出了简单的边界修正，从而提高了 $\ell = 0$ 和 $\ell = 1$的渐近收敛速率。该修正仅影响哈密顿矩阵的第一行，因此保留了原始矩阵 Numerov 格式的结构和计算效率。

所得方法为在矩阵 Numerov 框架内处理库仑型奇异性与离心奇异性提供了一种透明且系统的途径。因此，该方法非常适合类氢系统的高精度计算，并可直接推广到具有类似奇异行为的其他中心势。

生成式人工智能

声明：在本工作的撰写过程中，作者使用 ChatGPT 5.2 作为文本与语言编辑工具。在使用该工具/服务之后，作者根据需要对内容进行了审阅和修改，并对已发表文章的内容承担全部责任。

致谢

本研究获以色列科学基金会资助，项目编号为 ISF 2441/24。

[1] L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* 3 ，第版，《理论物理学教程》，第 3 卷（培格曼出版社，牛津，1977）。[2] D. J. Griffiths 和 D. F. Schroeter, *Introduction to Quantum Mechanics* 3 ，第版。（剑桥大学出版社，剑桥，2018）。[3] J. M. Blatt, 《计算物理学杂志》**1**，382 1967( )。[4] B. R. Johnson, 《化学物理学杂志》**67**，4086（1977）。[5] M. Pillai、J. Goglio 和 T. G. Walker, 《美国物理学杂志》**80**，1017（2012）。[6] S. Awasthi、O. S. K. S. Sastri、A. Sharma 和 S. Gora, 《跨学科研究、报告与评论研究生期刊》**2**，63–75（2024）。[7] A. Ba˘gcı 和 Z. G¨une¸s（学术出版社，2023），第35–55页。[8] R. Kaushal 和 Bhaghyesh, 《欧洲物理学杂志 C》**85**，814（2025）。