FBR and DVR

步允霆

2024 年 10 月 29 日

1 有限基组表象(FBR)

在一维问题中，哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V(x) \tag{1}$$

将波函数$\Psi(x)$展开

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x) \tag{2}$$

在量子化学中，基函数通常采用高斯函数，这种基函数是一种不正交也不归一，在FBR下，我们可以选择一组正交归一的完备基，比如在一维势箱问题中，在势箱范围内势能为0，其解的sin型波函数则为动能的本征矢：

$$|\phi_n\rangle = \sqrt{\frac{2}{b-a}}\sin\frac{n\pi(x-a)}{b-a} \tag{3}$$

其中a, b为选择的区间，用此函数展开，我们有(为了书写方便，只采用脚标n, m表示$|\phi_n\rangle$)

$$\begin{aligned} &H|\Psi\rangle = E\Psi\rangle \\ &\sum_n c_n H|n\rangle = \sum_n c_n E|n\rangle \end{aligned} \tag{4}$$

左乘$\langle m|$有

$$\sum_n c_n \langle m|H|n\rangle = \sum_n c_n E\langle m|n\rangle \tag{5}$$

共有m个这种方程，因此可以写作矩阵形式

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \tag{6}$$

对角化后，可以获得本征矢与本征值.

我们研究体系为$m = 1, \omega = 1$的谐振子，势能表达式为

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2 \tag{7}$$

在此例中，势能矩阵元$\langle m|V(x)|n\rangle$是可解析的，但一般情况下，我们无法解析或者很解析表达式很困难，于是我们可以采用高斯积分来计算矩阵元：

$$\int f(x)\rho(x)\mathrm{d}x = \sum_l A_l f(x_l) \tag{8}$$

其中，$\rho(x)$为权重函数，A_l为权重，或者写作w_l，x_l是积分格点，对于我们选择的基函数，权重与格点为

$$w_l = \frac{b-a}{N+1} \tag{9}$$

$$x_l = a + \frac{l(b-a)}{N+1} \tag{10}$$

N为设定的格点数，因此，势能矩阵元为

$$\langle m|V(x)|n\rangle = \sum_l w_l \phi_m^*(x_l) V(x) \phi_n(x_l) \tag{11}$$

由于我们选择的基函数是动能算符的本征矢，因此动能算符是对角的，其值可以简单的计算：

$$\langle m|T|n\rangle = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{b-a}\right)^2 \delta_{mn} \tag{12}$$

最后，在FBR表象下，波函数为

$$|\Psi_i\rangle = \sum_n c_{ni}|\phi_n\rangle \tag{13}$$

2 离散变量表示(FBR)

FBR下计算动能矩阵十分方便，但是我们的难点一直是势能矩阵元的计算，由于我们使用高斯积分计算矩阵元，因此计算每一个矩阵元都要进行一次高斯积分，在势能形式非常复杂的情况下这是十分耗时且不能接受的，而我们的动能算符在不同体系下的形式都是一样的，因此我们可以采取一种表象变换，使得势能矩阵为对角矩阵。

对于势能矩阵元，我们有

$$\langle m|V(x)|n\rangle = \sum_l w_l \phi_m^*(x_l) V(x) \phi_n(x_l) \tag{14}$$

令变换矩阵为

$$B_{nl} = \sqrt{w_l}\phi_m(x_l) \tag{15}$$

此时势能矩阵元转变为

$$V_{mn} = \sum_l B_{nl} V(x_l) B_{ml} \tag{16}$$

写为矩阵形式

$$\mathbf{V} = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{B}^\dagger \tag{17}$$

其中

$$\tilde{V}_{l'l} = V(x_l)\delta_{l'l} \tag{18}$$

这样就实现了势能矩阵的对角化。于是

$$(\mathbf{T} + \mathbf{B}\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{B}^\dagger)\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{C} \tag{19}$$

左乘$\mathbf{B}^\dagger$

$$\begin{aligned} (\mathbf{B}^\dagger\mathbf{T} + \mathbf{B}^\dagger\mathbf{B}\tilde{\mathbf{V}}\mathbf{B}^\dagger)\mathbf{C} &= \mathbf{E}\mathbf{B}^\dagger\mathbf{C} \\ \mathbf{B}^\dagger\mathbf{T}\mathbf{B} + \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{B}^\dagger\mathbf{C} &= \mathbf{E}\mathbf{B}^\dagger\mathbf{C} \end{aligned} \tag{20}$$

令$\mathbf{B}^\dagger\mathbf{T}\mathbf{B} = \tilde{\mathbf{T}}, \mathbf{B}^\dagger\mathbf{C} = \tilde{\mathbf{C}}$，则

$$(\tilde{\mathbf{T}} + \tilde{\mathbf{V}})\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{E}\tilde{\mathbf{C}} \tag{21}$$

动能矩阵元可以解析而得

$$\tilde{T}_{i,j} = \frac{1}{2m}\frac{\pi^2}{2(b-a)^2}(-1)^{i-j}\left[\frac{1}{\sin^2[\pi(i-j)/2(N+1)]} - \frac{1}{\sin^2[\pi(i+j)/2(N+1)]}\right] \quad i \neq j$$

$$\tilde{T}_{i,j} = \frac{1}{2m}\frac{\pi^2}{2(b-a)^2}\left[\frac{2(N+1)^2+1}{3} - \frac{1}{\sin^2[\pi i/(N+1)]}\right] \quad i = j \tag{22}$$

DVR下，波函数为

$$|\Psi_i\rangle = \sum_l \tilde{c}_{li}|x_l\rangle \tag{23}$$

其中

$$\tilde{c}_{li} = \langle x_l|\Psi_i\rangle = \sqrt{w_l}\Psi(x_l) \tag{24}$$

代入可以发现，DVR下的波函数矩阵就是系数矩阵。做出谐振子$n=0, n=1, n=2, n=15$四个能级的波函数如图

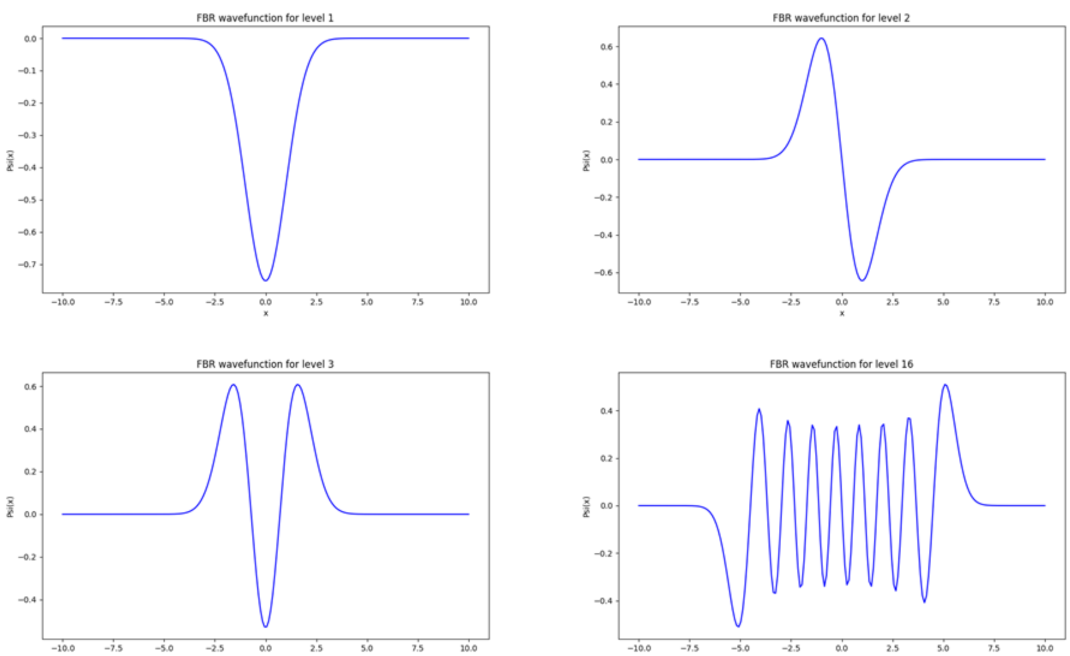

图 1: FBR波函数

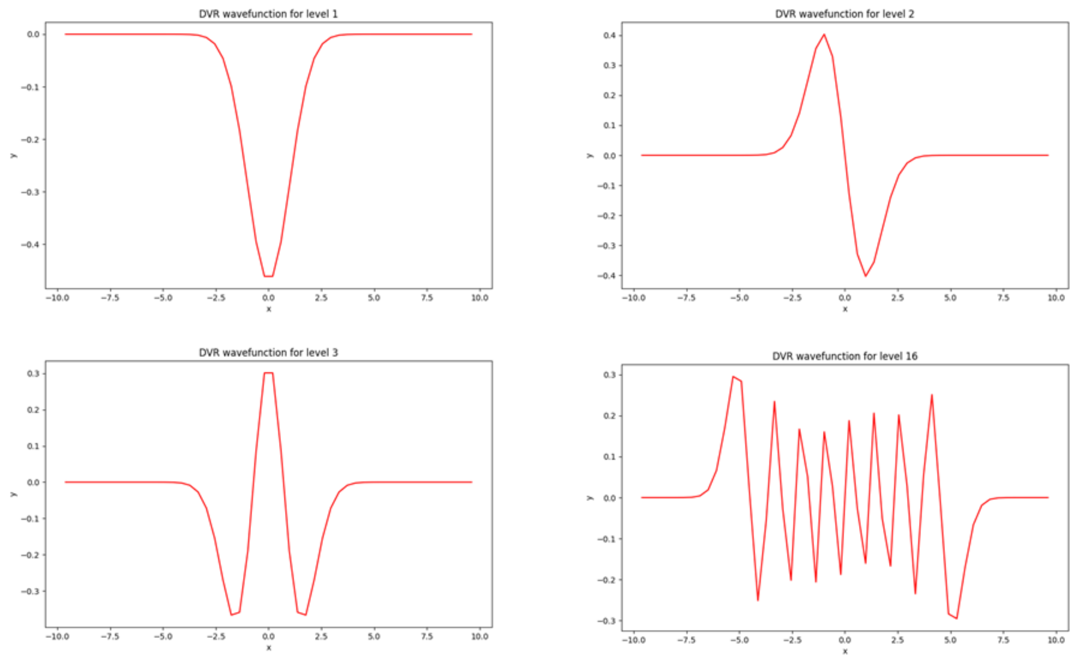

图 2: DVR波函数

3 变换矩阵与坐标矩阵

变换矩阵有两种求法，第一种是直接解析

$$B_{nl} = \langle n|x_l\rangle = \sqrt{\frac{2}{N+1}}\sin\left(\frac{nl\pi}{N+1}\right) \tag{25}$$

另一种是对角化坐标矩阵$\langle m|X|n\rangle$，其本征矢为B_{nl}，本征矢为x_l，如果使用高斯积分求解，两者数值相等，如果使用解析求解，会有一定的差异，笔者计算的解析积分为:

$$X_{nn} = \frac{1}{2}(a^2 - b^2) \qquad m = n \tag{26}$$

$$X_{mn} = 4mn(b-a)\frac{-1+\cos(m\pi)\cos(n\pi)}{(m^2-n^2)^2\pi^2} \qquad m \neq n \tag{27}$$

读者可以自行验证其正确性。