

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

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

将波函数 $\Psi(x)$ 展开

$$\Psi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x) \quad (2)$$

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：

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

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 $|\phi_n\rangle$)

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

左乘 $\langle m|$ 有

$$\sum_n c_n \langle m|H|n\rangle = \sum_n c_n E \langle m|n\rangle \quad (5)$$

共有 m 个这种方程，因此可以写作矩阵形式

$$\mathbf{HC} = \mathbf{EC} \quad (6)$$

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

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

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：

$$\int f(x)\rho(x)dx = \sum_l A_l f(x_l) \quad (8)$$

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

$$w_l = \frac{b-a}{N+1} \quad (9)$$

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

N 为设定的格点数，因此，势能矩阵元为

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

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：

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

最后，在FBR表象下，波函数为

$$|\Psi_i\rangle = \sum_n c_{ni} |\phi_n\rangle \quad (13)$$

2 离散变量表示(DVR)

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

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

令变换矩阵为

$$B_{nl} = \sqrt{w_l} \phi_n(x_l) \quad (15)$$

此时势能矩阵元转变为

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

写为矩阵形式

$$\mathbf{V} = \mathbf{B} \tilde{\mathbf{V}} \mathbf{B}^\dagger \quad (17)$$

其中

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

这样就实现了势能矩阵的对角化。于是

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

左乘 \mathbf{B}^\dagger

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

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

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

动能矩阵元可以解析而得

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

DVR下, 波函数为

$$|\Psi_i\rangle = \sum_l \tilde{c}_{li} |x_l\rangle \quad (23)$$

其中

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

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

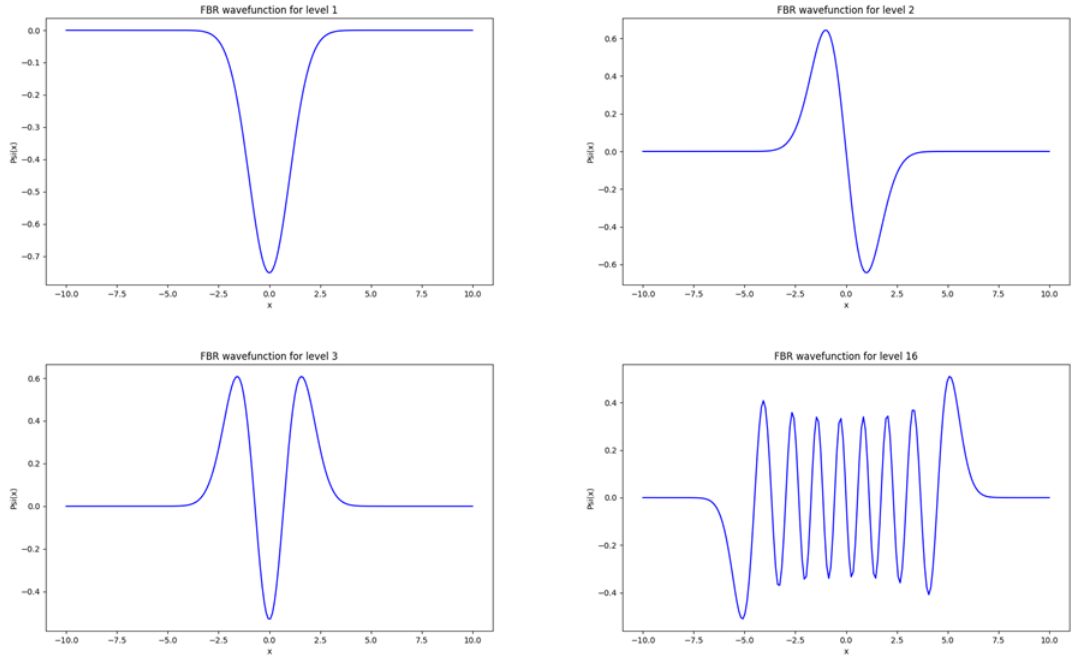


图 1: FBR波函数

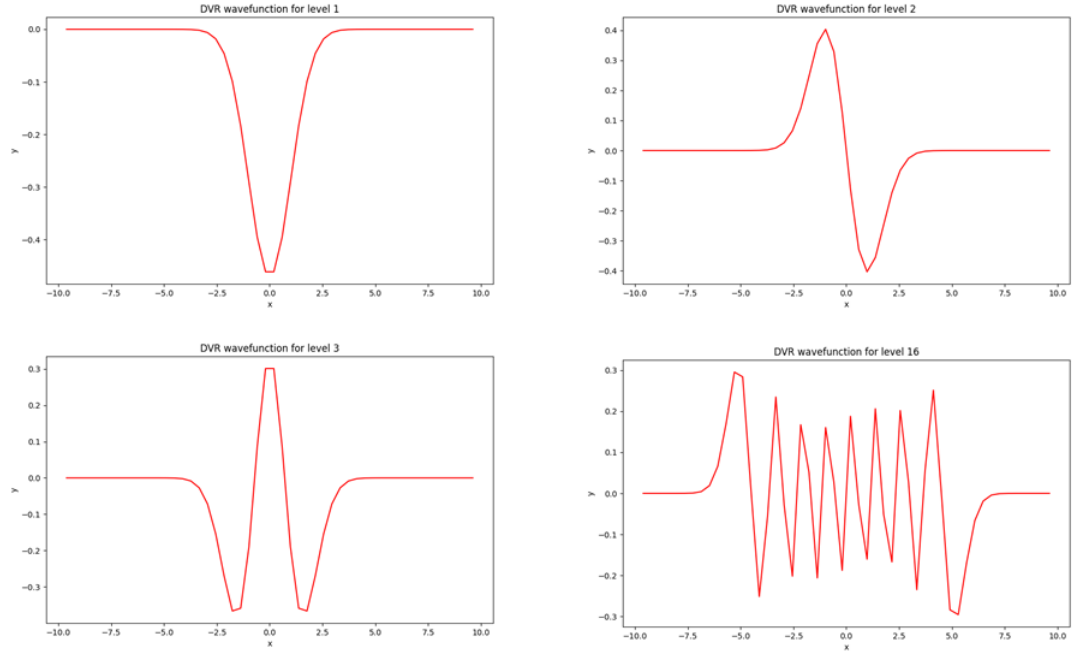


图 2: DVR波函数

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

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

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：

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

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

读者可以自行验证其正确性。