

DVR(Discrete Variable Representation)

大島・山崎研究室 D1 佐々木徹

2024.02.23執筆

本資料の対象と目的

対象

研究室内のB4およびM1を対象とする.
学部レベルの量子力学の知識を前提とする.
今回の話はややニッチなので必要ないかもしれない.

目的

- 大島研に所属する上で知っておくとうれしい知識
- かつ作者(佐々木)の研究周辺の概念
に興味を持ってもらうことを目的とする.

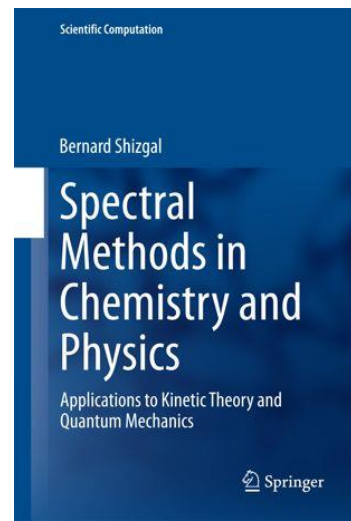
本資料のコンセプト

- だいたい10ページくらい, 10分程度で目を通せるボリューム
- 多めの図で構成して視覚的にイメージしやすい資料

目次

- 概要
- イントロダクション
- Grid Basis
- 調和振動子基底との対応
- 具体的な手順
- まとめ

この資料はIAMS所属のQian-Rui Huangさんから頂いた資料を多分に引用しています。
推奨されていた資料→



概要

DVR(Discrete Variable Representation)

- Schrodinger方程式を数値的に解きたくなったとき(厳密にはHamiltonianを行列で表現したくなったとき)に有用な方法.
- 通常は固有状態を基底 \leftrightarrow DVRはある位置を基底: “Grid basis”
- 厳密性は損なわれない.
- 解析的ポテンシャル関数が**なくとも**行列要素を計算できる.
→量子化学計算と極めて相性がよい.

キーワード

行列要素の数値計算, Gauss求積, Fourier変換

イントロダクション

量子化学計算と実験値の対応

量子化学計算で得られるエネルギー：ポテンシャル上の1点

実験で観測されるエネルギー：固有値間のエネルギー差



計算と実験とのギャップを埋める必要がある.

→Schrodinger方程式を解く.

Ex.2原子分子の分子振動

例えば,

基底：調和振動子基底： $\{|v\rangle\}$

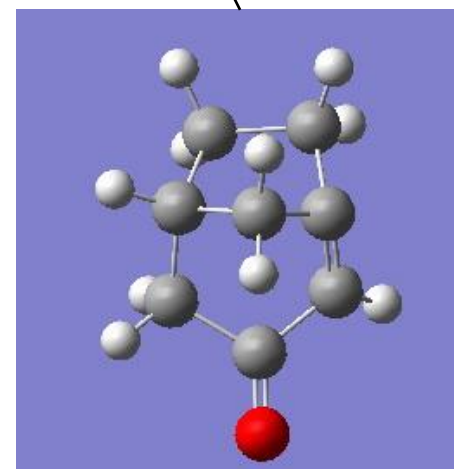
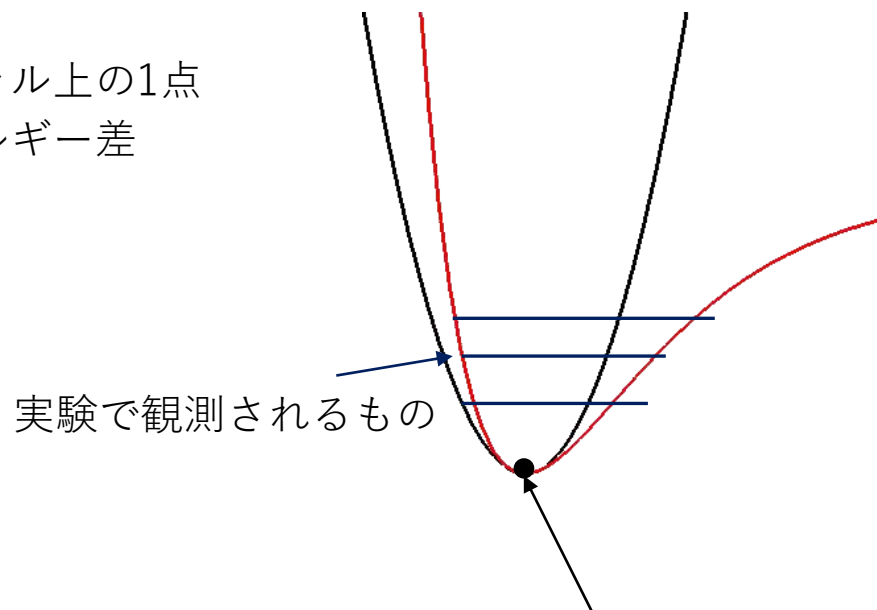
ポテンシャル：Morseポテンシャル

行列要素は

$$\langle v' | (1 - e^{-ax})^2 | v \rangle$$

しかし、行列要素の計算に困ってしまう…

→そこで、量子化学計算と親和性の高い基底を使う



構造最適化で得られる構造

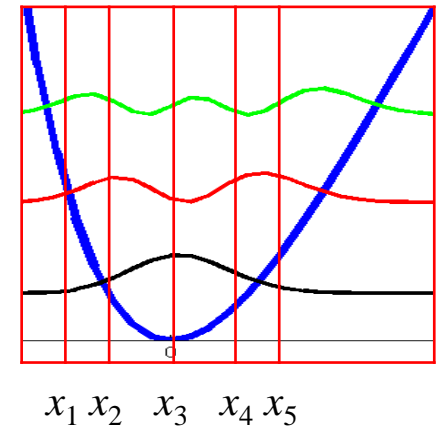
Grid Basis

“Grid Basis”：異なる基底を用いる

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \begin{bmatrix} V(x_1) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & V(x_2) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & V(x_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}$$

- グリッド点 x_i に対して対角的な行列要素
- 各 $V(x_i)$ は量子化学計算から得られる.
- ただし, この基底では T の表現が非自明

→ $\{|v\rangle\}$ と Grid Basis の対応関係が知りたい.



調和振動子基底との対応関係

スペースの問題と知識不足により非常に端折って述べるが、
☆グリッド x_1, x_2, x_3, \dots を適切に選ぶことで2つの基底の間に極めてよい関係性が得られる。

グリッドを **Gauss求積点** にとる。

→固有関数基底 $\{|v\rangle\}$ と位置基底 $\{|x\rangle\}$ は **離散Fourier変換** の関係で結ばれる。

この関係を用いることで

1. 量子化学計算の結果に基づいて $V(x_i)$ を $\{|x\rangle\}$ 基底でDVRで表現する。
2. ユニタリー変換によって行列 $V(x_i)$ を $\{|v\rangle\}$ 基底で表現しなおす。
3. **Hamiltonian** を対角化する。

という $\{|v\rangle\}$ 基底に基づく手順によって計算することができる。

逆に、

1. 量子化学計算の結果に基づいて $V(x_i)$ を $\{|x\rangle\}$ 基底で表現する。
2. ユニタリー変換によって運動エネルギー項を $\{|x\rangle\}$ 基底で表現しなおす。
3. **Hamiltonian** を対角化する。

という $\{|x\rangle\}$ 基底に基づく手順によって計算することもできる。

DVRを用いることで任意のポテンシャル形状の行列要素を求めることができる。

※調和振動子基底以外でも利用可能な直交多項式はいくつかある。

具体的な手順(表記ゆれごめんなさい)

モチベーション

振動子基底だと取り扱いが厄介な $V(R)$ の表現を容易にしたい。

ポイント

- ・ 離散的な位置基底 $\{|R_i\rangle\}_N$ もまた正規直交系をなしていること。
- ・ $\{|v_i\rangle\}_N$ と $\{|R_i\rangle\}_N$ による表現が同型であること。
- ・ Gauss求積と対応

流れ

厄介な $V(R)$ を離散的な位置基底 $\{|R_i\rangle\}_N$ で処理したのち、ユニタリー変換によって振動子基底 $\{|v_i\rangle\}_N$ に戻す。

1. 離散的な位置固有状態を求める：有限次元空間での位置演算子の固有状態

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger) \text{ の対角化 } \rightarrow R|R_i\rangle = R_i|R_i\rangle$$

2. 固有状態が形成するユニタリー行列を使ってユニタリー変換

$$>>> O_{\text{new}} = \mathbf{U}^\dagger O_{\text{old}} \mathbf{U}$$

$$\langle v_\nu | V(R) | v_\mu \rangle = \sum_i \sum_j \langle v_\nu | R_i \rangle \langle R_i | V(R) | R_j \rangle \langle R_j | v_\mu \rangle = \sum_i V(R_i) \underbrace{\langle v_\nu | R_i \rangle}_{\text{ユニタリー行列}} \underbrace{\langle R_i | v_\mu \rangle}_{\text{(位置固有状態を並べて作れる)}}$$

$\{|v_i\rangle\}_N$ と $\{|R_i\rangle\}_N$ の関係は位置と運動量のFTの関係と類似

Grid Basisにおける運動エネルギー一項の表現

Grid basis $\{|x\rangle\}$ を使って Hamiltonian を表現したい.

○ポテンシャル項 $V(x)$ は対角的.

×運動エネルギー一項 T の形は非自明.

→前スライドのユニタリ一行列 $\langle v_\nu | x_i \rangle$ を使って $T = p^2/2m$ の行列要素を計算する.

$$\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar\omega}{4} [a^{\dagger 2} + a^2 - 2a^{\dagger}a - 1] = -\frac{m\omega^2}{2}x^2 + \frac{\hbar\omega}{4}(2a^{\dagger}a + 1)$$

$$\sum_{\nu,\mu} \langle x_i | v_\nu \rangle \left\langle v_\nu \left| \frac{p^2}{2m} \right| v_\mu \right\rangle \langle v_\mu | x_j \rangle = -\frac{m\omega^2}{2}x_i^2\delta_{i,j} + \frac{\hbar\omega}{4}(2v_\nu+1)\delta_{\nu,\mu} \langle x_i | v_\nu \rangle \langle v_\mu | x_j \rangle$$

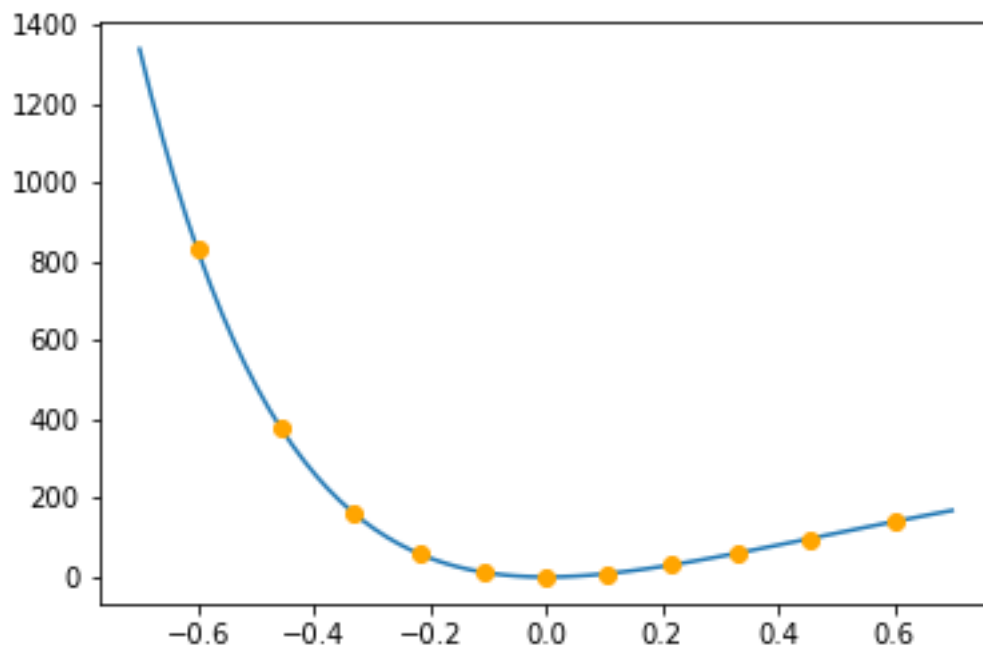
つまり、これが Grid basis における運動エネルギー一項の表現行列.

コード例

コード：/mnt/raid10/fs1/sasaki/IntroductionToBeginner/DVR/1D-DVR_test.py

Morseポテンシャルと対応するGauss求積点

- 点数が増えるほど厳密に計算できるが行列の次元が大きくなる.
- このプログラムは先に解析的な関数を与えているが，量子化学計算のみからエネルギー点を与えてももちろん計算できる.



まとめ

DVR(Discrete Variable Representation)

- Schrodinger方程式を数値的に解きたくなったとき(厳密にはHamiltonianを行列で表現したくなったとき)に有用な方法
- グリッド(特定の分子配向)を基底とした表現
→ 量子化学計算と極めて親和性が高い.

初学者向けの課題

1. 上述したMorseポテンシャルのプログラムで, 点数を増やすと点の配置と固有値は土囊王に変化していくかを調べる.
2. $V(x) = k_{xx}x^2 + k_{xxx}x^3$ の場合に $\{|v\rangle\}$ 基底と $\{|x\rangle\}$ 基底で計算するプログラムをそれぞれ組み, 行列サイズを大きくするにしたがって固有値がどのように変化するかを調べる.
3. 極座標の積分について $\cos\theta$ に対して Gauss-Legendre 求積, $\cos\varphi$ に対して Gauss-Tchebychev 求積を用いて DVR を実装する(これはぼくがしてほしい).