# Kvantová věta o viriálu

Označíme-li kinetickou energii soustavy částic $T$ a potenciální energii $V(\vec{x}_i), i = 1..N$, platí v klasické mechanice tato rovnost:

$$\sum_{j=1}^{n} \overline{\vec{x}_j \frac{\partial V}{\partial \vec{x}_j}} = 2\overline{T}$$

Levá strana této rovnice se nazývá viriál.

Je-li potenciální energie homogenní funkcí $s$. řádu, tj. když $V(k\vec{x}_i) = k^s V(\vec{x}_i)$, pak platí

$$s\overline{V} = 2\overline{T}$$

Například u harmonického osciáloru je potenciální energie rovna $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ a $x(t) = A \sin \omega t$, pak střední hodnota činí $\overline{V} = \frac{A^2}{4}m\omega^2$. Potenciální energie je zároveň homogenní funkcí 2. řádu ($s = 2$). Kinetická energie je rovna $T(t) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2$, střední hodnota činí rovněž $\overline{T} = \frac{A^2}{4}m\omega^2$. Věta o viriálu tedy platí pro klasický harmonický oscilátor.

V kvantové mechanice je tato věta také, ale vztahuje se jen na stacionární stavy. Pro tyto stavy $|\psi\rangle$, jim příslušný hamiltonián $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$ a nějaký další operátor $\hat{A}$ platí

$$\langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle = 0$$

Jde o stavy stacionární, tj. $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ a $\langle\psi|\hat{H} = \langle\psi|E$, tedy platí

$$\langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}\hat{H}|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{H}\hat{A}|\psi\rangle = E\left(\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle\right) = 0$$

Pokud dosadíme operátor $\hat{A} = \sum_{j=1}^{n} \hat{x}_j \hat{p}_j$, vyjde nejprve tento komutátor:

$$[\hat{A}, \hat{H}] = \left[\sum_{j=1}^{n} \hat{x}_j \hat{p}_j, \sum_{k=1}^{n} \frac{\hat{p}_k^2}{2m} + \hat{V}\right] = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}[\hat{x}_j\hat{p}_j, \hat{p}_k^2] + \sum_{j=1}^{n}[\hat{x}_j\hat{p}_j, \hat{V}]$$

K dalším úpravám je třeba využít nějaké další komutační vztahy:

$$\begin{array}{rcll}
[\hat{p}_i, \hat{p}_j] & = & 0 & \ldots\text{ze záměny parciálních derivací} \\
[\hat{x}_i, \hat{V}] & = & 0 & \ldots\text{komutativita násobení reálných čísel} \\
[\hat{x}_i, \hat{p}_j] & = & \mathrm{i}\hbar\delta_{ij} & \ldots\text{ukáže se působením na obecný stav } |\psi\rangle \\
[\hat{p}_i, \hat{V}] & = & -\mathrm{i}\hbar\nabla_i V & \ldots -||-
\end{array}$$

Z nich lze odvodit toto

$$[\hat{x}_j\hat{p}_j, \hat{p}_k\hat{p}_j k] = 2\mathrm{i}\hbar\hat{p}_k\hat{p}_k$$

Po dosazení vyjde

$$[\hat{A}, \hat{H}] = \sum_{k=1}^{n} \frac{2\mathrm{i}\hbar p_k^2}{2m} - \sum_{j=1}^{n} \mathrm{i}\hbar\nabla_j V = \mathrm{i}\hbar\left[2\hat{T} - \sum_{j=1}^{n}\hat{x}_j\nabla_j V\right]$$

Po dosazení do výše odvozeného vztahu pro střední hodnotu komutátoru ve stavu $|\psi\rangle$ se objeví vztah pro kvantový viriál

$$0 = \langle\psi|[\hat{A}, \hat{H}]|\psi\rangle = 2\mathrm{i}\hbar\langle\psi|\hat{T}|\psi\rangle - \mathrm{i}\hbar\sum_{j=1}^{n}\langle\psi|\hat{x}_j\nabla_j V|\psi\rangle$$

Jinak to lze přepsat takto:

$$2\langle\hat{T}\rangle = \sum_{j=1}^{n}\langle\hat{x}_j\nabla_j V\rangle$$

Pro homogenní funkce $s$. řádu pak platí obdobně

$$2\langle\hat{T}\rangle = s\langle\hat{V}\rangle$$

Tento výsledek se může objevit i při jiné příležitosti. Nechť má hamiltonián tento tvar:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}; \quad \hat{T} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m}; \quad \hat{V} = \frac{1}{2}\sum\sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Potom pro funkci $\Phi_\eta(r_i) = \Phi_0(\eta r_i)$ vyjde z variačního principu určitý vztah. Variační parametr je zde $\eta$.

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\langle|\Phi_\eta|\hat{H}|\Phi_\eta\rangle}{\langle\Phi_\eta|\Phi_\eta\rangle} = 0$$

Počítejme nyní jednotlivé členy.

$$\begin{aligned}
\langle\Phi_\eta|\hat{T}|\Phi_\eta\rangle &= \langle\Phi_\eta|\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i|\Phi_\eta\rangle = \int \mathrm{d}\vec{r}_1\mathrm{d}\vec{r}_2\cdots\mathrm{d}\vec{r}_N \sum_i \Phi_\eta^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\right)\Delta_i\Phi_\eta = \\
&= \left|\begin{array}{rcl} \vec{r}_i &=& \eta\vec{r}_i \\ \mathrm{d}\vec{r}'_i &=& \eta^3\mathrm{d}\vec{r}_i \\ \frac{\partial}{\partial x_i^2} &=& \eta^2\frac{\partial}{\partial x'^2_i} \end{array}\right| = \int \mathrm{d}\vec{r}'_1\cdots\mathrm{d}\vec{r}'_N\Phi_0(\vec{r}'_i)\sum_i\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\right)\Delta_i\eta^2\Phi_0(\vec{r}'_i)\frac{1}{\eta^{3N}} = \\
&= \frac{\eta^2}{\eta^{3N}}\langle\Phi_0|\hat{T}|\Phi_0\rangle
\end{aligned}$$

Obdobně se upraví člen s potenciálem.

$$\langle\Phi_\eta|\hat{V}|\Phi_\eta\rangle = \langle\Phi_\eta|\sum\sum_{i\neq j}\frac{q_iq_j}{4\pi\varepsilon|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}|\Phi_\eta\rangle = \left|\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{\eta}{|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|}\right| = \frac{\eta}{\eta^{3N}}\langle\Phi_0|\hat{V}|\Phi_0\rangle$$

Pro normu zřejmě bude platit toto:

$$\langle\Phi_\eta|\Phi_\eta\rangle = \frac{1}{\eta^{3N}}$$

Po dosazení vyjde:

$$0 = \frac{\partial}{\partial\eta}\frac{\langle|\Phi_\eta|\hat{H}|\Phi_\eta\rangle}{\langle\Phi_\eta|\Phi_\eta\rangle} = \frac{\partial}{\partial\eta}\left[\eta^2\langle\Phi_0|\hat{T}|\Phi_0\rangle + \eta\langle\Phi_0|\hat{V}|\Phi_0\rangle\right] \Rightarrow \eta_0 = -\frac{1}{2}\frac{\langle\Phi_0|\hat{V}|\Phi_0\rangle}{\langle\Phi_0|\hat{T}|\Phi_0\rangle}$$