VIRIJALNI TEOREM. HELLMANN-FEYNMANOV TEOREM.

Virijalni teorem

Premda u većini kvantnomehaničkih problema ne znamo točan vektor stanja, sama činjenica da on postoji može nam poslužiti za dobivanje određenih informacija o **točnim svojstvima** sustava. Jedno od tih svojstava je i virijalni teorem, koji vrijedi i u klasičnoj mehanici. Taj teorem povezuje prosječnu kinetičku energiju sustava s prosječnom vrijednošću jedne veličine koja ovisi samo o potencijalnoj energiji. Razumije se, definicija je prosječnosti u klasičnoj mehanici različita od one u kvantnoj. Zamisao koja vodi do virijalnog teorema vrlo je jednostavna: postoji točan vektor stanja, koji je vlastiti vektor hamiltonijana. Valna je funkcija toga stanja $\Psi(\vec{r})$ i normirana je na jedinicu. Idemo na neki jednostavan način promijeniti vektor stanja, tj. valnu funkciju, tako da norma ostane ista (zanima nas samo smjer u apstraktnom Hibertovu prostoru) i tako da tu promjenu odredimo što je moguće jednostavnije, naprimjer jednim realnim brojem. Jedan je od takvih načina djelovanje operatora promjene prostorne skale:

$$\Psi(\vec{r};\lambda) \equiv S(\lambda)\Psi(\vec{r}) = \sqrt{\lambda^3}\,\Psi(\lambda\vec{r})$$

Ako je $\Psi(\vec{r})$ vlastita funkcija hamiltonijana, onda je to i funkcija $\Psi(\vec{r};1)$. To znači: ako izračunamo prosječnu vrijednost hamiltonijana s valnom funkcijom $\Psi(\vec{r};\lambda)$ i dobijemo funkciju

$$E(\lambda) = \int \Psi^*(\vec{r};\lambda)\, H\, \Psi(\vec{r};\lambda)\, d^3 r$$

onda mora vrijediti

$$\frac{d}{d\lambda}E(\lambda)\Big|_{\lambda=1}=0$$

zato što je $E(\lambda=1)$ vlastita vrijednost hamiltonijana i zato što je $\Psi(\vec{r};\lambda=1)$ njegova vlastita funkcija. Sada ćemo izračunati funkciju $E(\lambda)$. Imamo

$$E(\lambda)=\int \Psi^*(\vec{r};\lambda)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r};\lambda)\,d^3\vec{r}=$$

$$=\int \Psi^*(\lambda\vec{r})\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V(\vec{r})\right]\Psi(\lambda\vec{r})\lambda^3 d^3\vec{r}=$$

$$=\int \Psi^*(\vec{r})\left[-\lambda^2\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2+V\left(\frac{\vec{r}}{\lambda}\right)\right]\Psi(\vec{r})\,d^3\vec{r}=$$

$$=\lambda^2\langle E_{kin}\rangle+\left\langle V\left(\frac{\vec{r}}{\lambda}\right)\right\rangle$$

Ovdje smo s $\langle ...\rangle$ označili prosječnu vrijednost. Sada je

$$\frac{d}{d\lambda}E(\lambda)\Big|_{\lambda=1}=2\langle E_{kin}\rangle-\langle\vec{r}\cdot\vec{\nabla}V(\vec{r})\rangle=0$$

Iz ovoga slijedi virijalni teorem:

$$\langle\vec{r}\cdot\vec{\nabla}V(\vec{r})\rangle=2\langle E_{kin}\rangle$$

Za centralnosimetrične potencijale imamo jednakost:

$$\vec{r}\cdot\vec{\nabla}V(\vec{r})=r\frac{dV(r)}{dr}$$

Ako je centralnosimetrični potencijal homogena funkcija, tj. ako vrijedi $V(r) \propto r^n$, onda virijalni teorem povezuje prosječnu kinetičku s prosječnom potencijalnom energijom:

$$\langle V(r) \rangle = \frac{2}{n} \langle E_{kin} \rangle$$

Tako za harmonički oscilator (n=2) dobivamo da je prosječna potencijalna energija jednaka prosječnoj kinetičkoj energiji, što poznati rezultat i u klasičnoj mehanici. Također imamo i za kulonski potencijal (n= -1)--prosječna potencijalna energija jednaka je dvostrukoj negativnoj prosječnoj kinetičkoj energiji. Virijalni je teorem očito moguće lako poopćiti i za sustave s više čestica.
U primjeni varijacijskoga računa, dobro je odabrati valnu funkciju tako da bude zadovoljen virijalni teorem.

Primjer:
Uzmemo li za osnovno stanje vodikova atoma probnu valnu funkciju

$$\Psi(r) = N \, \mathrm{e}^{\frac{-\alpha^2 r^2}{2}}$$

gdje je α varijacijski parametar i provedemo li minimizaciju ukupne energije po tom parametru, dobit ćemo za njega istu vrijednost kao i onu koju dobijemo primjenom virijalnog teorema.

Hellmann-Feynmanov teorem

Hamiltonijan određenenog sustava, bilo kojeg i bilo kakvog, ovisi o određenim parametrima. Kada naizgled u njemu ne bi bilo nikakvih parametara, uvijek smo slobodni staviti određene parametre uz određene dijelove hamiltonijana i promatrati kako vlastita energija i vlastite funkcije, odnosno vlastiti vektori, ovise o njima. Dakle, ako hamiltonijan H, koji je operator, ovisi o nekom parametru α, tako da imamo operator $H(\alpha)$ pitanje je što možemo reći o vlastitim vrijednostima toga operatora kao funkcijama istog tog parametra?

Prvo, jasno je da će i vlastiti vektori ovisiti o parametru, tako da imamo vlastite vektore $|\psi(\alpha)\rangle$ i vlastite energije

$$E(\alpha)=\langle\psi(\alpha)|H(\alpha)|\psi(\alpha)\rangle$$

$$\langle\psi(\alpha)|\psi(\alpha)\rangle=1$$

Drugo, jasno je da će uvjet normiranosti biti neovisan o parametru. Ako uvedemo oznaku

$$|\psi'(\alpha)\rangle=\frac{d}{d\alpha}|\psi(\alpha)\rangle$$

onda to znači da vrijedi

$$\langle\psi(\alpha)|\psi'(\alpha)\rangle+\langle\psi'(\alpha)|\psi(\alpha)\rangle=0$$

Treće, sada možemo izračunati derivaciju vlastite energije po parametru

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} \equiv E'(\alpha) = \langle \psi'(\alpha) | H(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle + \langle \psi(\alpha) | H(\alpha) | \psi'(\alpha) \rangle +$$

$$+ \left\langle \psi(\alpha) \left| \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} \right| \psi(\alpha) \right\rangle =$$

$$= E(\alpha) \left[\langle \psi'(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle + \langle \psi(\alpha) | \psi'(\alpha) \rangle \right] + \left\langle \psi(\alpha) \left| \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} \right| \psi(\alpha) \right\rangle =$$

$$= \left\langle \psi(\alpha) \left| \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} \right| \psi(\alpha) \right\rangle$$

Dobili smo vrlo važan i zanimljiv rezultat, kojega možemo ovako izreći:
Da bismo izračunali promjenu energije pri maloj promjeni **bilo kojeg** parametra u hamiltonijanu, dovoljno nam je izračunati samo promjenu hamiltonijana, a promjena vektora stanja je nebitna.
Ili drugačije: prva derivacija vlastite energije po parametru jednaka je prosječnoj vrijednosti derivacije hamiltonijana po tom istom parametru u **nepromijenjenom** stanju.

To je Hellmann-Feynmanov teorem. Možemo ga ilustrirati na svakom i bilo kojem poznatom hamiltonijanu, za kojega znamo točne vlastite vektore i točne vlastite energije.

Primjer 1.

Uzmimo hamiltonijan jednodimenzijskog harmoničkog oscilatora:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2$$

Možemo promatrati ovaj hamiltonijan kao funkciju triju parametara: $\hbar, m, \omega$.
Osim toga, idemo primijeniti i virijalni teorem i Hellman-Feynmanov teorem. Iz prvoga znamo da je prosječna kinetička energija jednaka prosječnoj potencijalnoj energiji, tj. da je i jedna i druga prosječna energija jednaka polovici ukupne energije. Kad smo uzeli u obzir taj podatak idemo primijeniti Hellmann-Feynmanov teorem. Pa tako imamo

$$\frac{dE}{d\hbar}=\frac{2}{\hbar}\langle E_{kin}\rangle=\frac{E}{\hbar}$$

odakle slijedi $E=\hbar f(m,\omega)$. Nadalje imamo

$$\frac{dE}{dm}=-\frac{\langle E_{kin}\rangle}{m}+\frac{\langle V\rangle}{m}=0$$

odakle slijedi da ukupna energija ne ovisi o masi, dakle da je

$$f(m,\omega)\equiv f(\omega)$$

Još nam preostaje

$$\frac{dE}{d\omega}=\hbar f'(\omega)=\frac{2}{\omega}\langle V\rangle=\frac{E}{\omega}=\hbar\frac{f(\omega)}{\omega}$$

odakle slijedi $f(\omega)=\omega\lambda$, gdje je λ neki proizvoljni realni broj. Dakle, primjenom oba teorema dobili smo rezultat da je ukupna energija harmoničkog oscilatora oblika

$$E=\hbar\omega\lambda$$

I još možemo zaključiti da λ mora biti pozitivan broj. Razumije se da primjenom ovih teorema ne ćemo dobiti kvantizaciju toga broja.

Primjer 2.
Vodikoliki atomi (ioni). Hamiltonijan je

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2-\frac{\alpha}{r}\quad,\quad\alpha=Zke^2$$

Primjenom virijalnog teorema dobivamo:

$$\langle E_{kin}\rangle=-E\quad,\quad\langle V\rangle=2E$$

Primjenom Hellmann-Feynmanovog teorema dobivamo:

$$\frac{dE}{d\alpha}=\frac{\langle V\rangle}{\alpha}=\frac{2E}{\alpha}\quad\Rightarrow\quad E=\alpha^2 f(m,\hbar)$$

$$\frac{dE}{d\hbar}=\frac{2\langle E_{kin}\rangle}{\hbar}=-\frac{2E}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad f(m,\hbar)=\frac{g(m)}{\hbar^2}$$

$$\frac{dE}{dm}=-\frac{\langle E_{kin}\rangle}{m}=\frac{E}{m} \quad , \quad \Rightarrow g(m)=m\lambda$$

$$E=m\left(\frac{\alpha}{\hbar}\right)^2\lambda=m Z^2\frac{\left(k e^2\right)^2}{\hbar^2}\lambda$$

Veza Hellmann-Feynmanovog teorema s računom smetnje

U poglavlju o računu smetnje uveli smo jedan formalni parametar, po kojem smo u Taylorov red razvili i vektor stanja i energiju. Nema nikakvog razloga da Hellmann-Feynmanov teorem ne primijenimo i na to. Dakle, imamo

$$H(\alpha)=H_0+\alpha V$$

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha}=\langle\psi(\alpha)|V|\psi(\alpha)\rangle$$

$$\langle\psi(\alpha)|\psi'(\alpha)\rangle+\langle\psi'(\alpha)|\psi(\alpha)\rangle=0$$

Odavde je vrlo jednostavno izvući rezultat za prvi red računa smetnje.