Ю. Н. Демков

ТЕОРЕМА ВИРИАЛА В ТЕОРИИ СТОЛКНОВЕНИЙ

1. Введение

Теорема вириала в классической механике была впервые доказана Клаузисом для финитных движений, когда координаты системы остаются все время ограниченными. Эта теорема широко применяется в теоретической механике и статистической физике. Сразу же после создания квантовой механики было обнаружено, что теорема вириала легко может быть доказана для связанных стационарных состояний квантовомеханической системы, т. е. для задач дискретного спектра уровней энергии. Требование, что состояние системы должно быть связанным (дискретность спектра), аналогично требованию финитности движения в классической механике. При этом для стационарных состояний в квантовой механике равенство, выражающее теорему вириала, выполняется во все моменты времени, тогда как в классической механике аналогичное равенство получается только после усреднения по достаточно большому промежутку времени.

В 1930 г. В. А. Фок [1] показал, что наиболее естественным путем для вывода теоремы вириала — как в классической, так и в квантовой механике — является использование вариационного принципа и вариации масштаба.

Однако до недавнего времени ни в классической ни в квантовой механике не делалось попыток сформулировать аналог теоремы вириала для инфинитных движений — для задач сплошного спектра в квантовой механике. Только в 1953 г. автору [2] удалось доказать соотношение, аналогичное теореме вириала, для задач теории столкновений, используя сформулированный Хюльтеном и Кооном вариационный принцип [3, 4] и предложенный Фоком метод вариации масштаба. В данной статье мы рассмотрим более подробно различные вопросы, связанные с теоремой вириала в теории столкновений.

2. Формулировка теоремы вириала в простейших случаях

Простейшая формулировка теоремы для одномерной задачи получается, если рассмотреть обычное уравнение для фазы

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\psi(k, r) = 0, \tag{1}$$

$$\psi(k, 0) = 0, \quad \psi \sim \sin\left[kr + \eta_l(k) - \frac{l\pi}{2}\right], \tag{2}$$

где потенциальная энергия V может иметь в нуле полюс не выше первого порядка, а на бесконечности убывает быстрее, чем r^{-2}. Тогда согласно [2] в качестве теоремы вириала получаем следующее соотношение:

$$\int_0^\infty \psi(k, r)\left(2V + r\frac{dV}{dr}\right)\psi(k, r)\,dr = k^2\frac{d\eta_l}{dk}, \tag{3}$$

т. е. явное выражение для производной фазы по волновому числу. Простейший способ доказательства этого соотношения, по существу эквивалентный доказательству, приведенному в [2], заключается в рассмотрении интеграла

$$\int_0^\infty \psi\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2 - V - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r} - k\frac{\partial\psi}{\partial k}\right)dr. \tag{4}$$

Если преобразовать подынтегральное выражение, используя уравнение (1), то получаем левую часть равенства (3). Если же произвести интегрирование по частям и использовать граничные условия (2), то получится правая часть того же равенства.

Для задачи о рассеянии силовым центром

$$[\nabla^2 + k^2 - V(\boldsymbol{r})]\,\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) = 0, \tag{5}$$

$$\psi(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) \sim e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} + f(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{n})\frac{e^{ikr}}{kr}, \quad \boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r} \tag{6}$$

в работе [2] получена следующая формулировка теоремы вириала:

$$\int \psi(\boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{r})\,[2V(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{r}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r})]\,\psi(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{r})\,d\tau = 4\pi\frac{\partial f(\boldsymbol{k}_1, -\boldsymbol{k}_2)}{\partial k}. \tag{7}$$

В этой формуле предполагается, что $|\boldsymbol{k}_1| = |\boldsymbol{k}_2| = k$, и при дифференцировании f по k направления обоих векторов остаются неизменными.

3. Теорема вириала для столкновения сложных систем и обобщение вариационного принципа

Легко обобщить приведенные формулировки и на более сложные задачи. Рассмотрим, например, задачу о рассеянии электронов атомами водорода. Уравнение Шредингера в атомных единицах имеет в этом случае вид

$$L\Psi = \left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{2}{r_{12}} + 2E\right]\Psi(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = 0, \tag{8}$$

а волновая функция Ψ, если пренебречь симметрией относительно перестановки электронов, имеет асимптотический вид

$$\Psi \sim \begin{cases} e^{i\boldsymbol{k}_i\cdot\boldsymbol{r}_1}\psi_i(\boldsymbol{r}_2) + \sum\limits_j f_{ij}(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{n}_1)\,\psi_j(\boldsymbol{r}_2)\dfrac{e^{ik_jr_1}}{k_jr_1}, & r_1 \to \infty, \\ \sum\limits_j g_{ij}(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{n}_2)\,\psi_j(\boldsymbol{r}_1)\dfrac{e^{ik_jr_2}}{k_jr_2}, & r_2 \to \infty. \end{cases} \tag{9}$$

Здесь f_{ij} и g_{ij} — соответственно безобменные и обменные амплитуды рассеяния, атомные функции ψ_i удовлетворяют уравнениям

$$\left(\nabla^2 + \frac{2}{r} + 2E_i\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = 0, \tag{10}$$

волновые числа k_i удовлетворяют закону сохранения энергии

$$\frac{k_i^2}{2} + E_i = E, \tag{11}$$

а суммирование производится по всем состояниям, для которых $E - E_i > 0$ (мы предполагаем, для простоты, что число таких состояний конечно, т. е. что энергия налетающих электронов недостаточна для ионизации).

Теорема вириала может быть получена из рассмотрения функционала

$$\iint \widetilde{\Psi}(\boldsymbol{k}_j, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) L \Psi(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 = I(\widetilde{\Psi}_j, \widetilde{\Psi}_i), \tag{12}$$

для которого легко сформулировать следующий вариационный принцип:

$$\begin{aligned} \delta I [\Psi(\boldsymbol{k}_j, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2), \Psi(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)] &= -\frac{4\pi}{k_1} \delta f_{ij}(\boldsymbol{k}_i, -\boldsymbol{k}_j), \\ \delta I [\Psi(\boldsymbol{k}_j, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2), \Psi(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)] &= -\frac{4\pi}{k_j} \delta g_{ij}(\boldsymbol{k}_i, -\boldsymbol{k}_j), \end{aligned} \tag{13}$$

при этом предполагается, что класс функций, в котором справедливы эти равенства, помимо обычных условий непрерывности, конечности и т. п., должен удовлетворять условию (9), в котором все амплитуды $\widetilde{f}_{ij}$, $\widetilde{g}_{ij}$ считаются произвольными функциями, а значения k_i, k_j и ψ_i, ψ_j фиксированы и определяются уравнениями (10), (11). Для простоты мы считаем все функции ψ_i вещественными.

Вариационный принцип в такой форме не может быть использован для доказательства теоремы вириала, поскольку при выводе вариацию масштаба необходимо проводить одновременно для обоих электронов. Это приводит к тому, что в асимптотическом виде (9) будут варьироваться также и атомные волновые функции ψ_i. При подстановке таких варьированных функций $\widetilde{\Psi}$ в I мы не получим сходящегося выражения. Эту трудность можно обойти, если изменить формулировку вариационного принципа, расширив класс варьируемых функций. Будем считать, что класс функций, которые можно подставлять в функционал, по-прежнему определяется асимптотическим видом (9), но функции ψ_i, входящие в это выражение, уже не обязаны быть точными атомными функциями, необходимо только, чтобы они по-прежнему были ортогональны и нормированы. Если при этом значения величин k_i выбираются такими, чтобы удовлетворялось условие

$$\frac{\widetilde{k}_i^2}{2} + \int \widetilde{\Psi}_i \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}\right) \widetilde{\Psi}_i \, d\tau = E, \tag{14}$$

то при подстановке таких функций в функционал мы получим вновь сходящееся выражение. Если воспользоваться далее вариационным принципом для связанных состояний электрона в атоме водорода, то оказывается, что форма вариационного принципа остается без изменений и уравнения (13) остаются справедливыми для более широкого класса вариаций волновых функций Ψ.

После этого формулировка теоремы вириала для этой задачи не вызывает затруднений. Проводя вариацию масштаба и учитывая, что потенциальная энергия системы есть однородная функция порядка -1, приходим к формулам:

$$\iint \Psi(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\left(\frac{2}{r_{12}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}\right)\Psi(\boldsymbol{k}_j, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\tau_1 d\tau_2 = \frac{4\pi}{k_j}\,\frac{\partial f_{ij}(\boldsymbol{k}_i, -\boldsymbol{k}_j)}{\partial k_i},$$

$$\iint \Psi(\boldsymbol{k}_j, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\left(\frac{2}{r_{12}} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}\right)\Psi(\boldsymbol{k}_i, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1)\, d\tau_1 d\tau_2 = \frac{4\pi}{k_j}\,\frac{\partial g_{ij}(\boldsymbol{k}_i, -\boldsymbol{k}_j)}{\partial k_i}. \tag{15}$$

Здесь, а также в формуле (13) предполагается, что амплитуды $f_{ij}(\boldsymbol{k}_i, -\boldsymbol{k}_j)$, $g_{ij}(\boldsymbol{k}_i, -\boldsymbol{k}_j)$ зависят только от направления второго аргумента $-\boldsymbol{k}_j$, но не от его величины. Вывод теоремы вириала для более сложных задач проводится аналогичным путем и не представляет принципиальных затруднений.

Отметим, что сформулированная выше более общая формулировка вариационного принципа особенно удобна при рассмотрении сложных задач, когда атомные волновые функции неизвестны точно. В этих случаях вариационный принцип Коона без указанного обобщения было невозможно использовать для прямых расчетов фаз и амплитуд рассеяния, поскольку невозможно было построить пробные функции с правильным асимптотическим видом. В полученной здесь обобщенной форме вариационного принципа Коона эта трудность устраняется, и мы можем использовать в асимптотическом виде приближенные атомные функции.

4. Поле, имеющее кулоновский характер на бесконечности

Пусть в уравнении (1) потенциал $V(r)$ содержит кулоновский член

$$V(r) = \frac{c}{r} + v(r), \tag{16}$$

где $v(r)$ убывает на бесконечности быстрее, чем r^{-2}, и положим для простоты $l=0$. Тогда при заданных c и k решение уравнения будет иметь асимптотический вид

$$\psi(k, c, r) \sim \sin\left[kr - \frac{c}{2k}\ln kr + \eta(k, c)\right]. \tag{17}$$

Если рассматривать функционал

$$I_{k,c}(\psi) = \int_0^\infty \tilde{\psi}(k, c, r)\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + k^2 - \frac{c}{r} - v\right)\tilde{\psi}(k, c, r)\, dr, \tag{18}$$

считая, что функции $\tilde{\psi}$, которые подставляются в него, имеют асимптотический вид (17), но с произвольной фазой $\tilde{\eta}$, то для этого случая легко получить обычную формулировку вариационного принципа

$$\delta I = -k\delta\eta. \tag{19}$$

После вариации масштаба в функции ψ, т. е. после замены r на $r + \varepsilon r$, функционал (18) расходится, и его можно сделать вновь сходящимся, лишь заменив k на $k + \varepsilon k$ и c на $c + \varepsilon c$, т. е. рассматривать выражение

$$I_{k+\varepsilon k,\, c+\varepsilon c}[\psi(k, c, r + \varepsilon r)]. \tag{20}$$

Действуя далее так же, как в работе [2], приходим к формуле

$$\int_0^\infty \psi(k, c, r)\left(2v + r\frac{dv}{dr}\right)\psi(k, c, r)\, dr = kc\frac{\partial\eta}{\partial c} + k^2\frac{\partial\eta}{\partial k}. \tag{21}$$

По сравнению с (3) эта формула менее приспособлена для практических расчетов, так как в нее входит величина $\partial\eta/\partial c$, представляющая значительно меньший интерес, чем $\partial\eta/\partial k$.

Отметим, что для связанных состояний наличие кулоновских членов в потенциальной энергии не меняет формулировку теоремы вириала, так как при этом не меняется существенно асимптотический вид волновой функции на больших расстояниях от ядра.

5. Некоторые тождества, связанные с теоремой вириала

Допустим, что уравнение (1) имеет конечное число решений, убывающих на бесконечности и соответствующих связанным состояниям

$$\left(\frac{d^2}{dr^2}+\lambda_n-V-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\psi_n(r)=0,\ n=1,\ 2,\dots,\ N\ \psi_n(0)=0,$$
$$\int\psi_n^2(r)\,dr=1, \tag{22}$$

где $\lambda_n<0$. Теорема вириала для этих связанных состояний может быть написана в виде

$$\int_0^\infty \psi_n\left(2V+r\frac{dV}{dr}\right)\psi_n\,dr=2\lambda_n. \tag{23}$$

Если теперь поделить равенство (3) на $\pi k^2/2$ и проинтегрировать по k, поделить равенство (23) на λ_n, просуммировать по всем n и сложить полученные уравнения, то получаем

$$\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{\lambda_n}\int_0^\infty\psi_n\left(2V+r\frac{dV}{dr}\right)\psi_n\,dr+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{dk}{k^2}\int_0^\infty\psi\left(2V+r\frac{dV}{dr}\right)\psi\,dr=$$
$$=\frac{2}{\pi}\left[N\pi+\eta(\infty)-\eta(0)\right]. \tag{24}$$

Меняя порядок интегрирования и суммирования, имеем:

$$\int_0^\infty\left(2V+r\frac{dV}{dr}\right)\left[\sum_{n=1}^{N}\frac{\psi_n^2(r)}{\lambda_n}+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\psi^2(k,\ r)\frac{dk}{k^2}\right]dr=0. \tag{25}$$

Здесь принят во внимание известный результат, что разность значений фазы при $k=0$ и $k=\infty$ равна умноженному на π числу связанных состояний N. Выражение, стоящее в квадратных скобках в уравнении (25), непосредственно связано с функцией Грина для оператора $d^2/dr^2-V-l(l+1)/r^2$

$$G(r,\ r')=\sum_{n=1}^{N}\frac{\psi_n(r)\,\psi_n(r')}{\lambda_n}+\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\psi(k,\ r)\,\psi(k,\ r')\frac{dk}{k^2}. \tag{26}$$

Таким образом получаем окончательно

$$\int_0^\infty\left(2V+r\frac{dV}{dr}\right)G(r,\ r)\,dr=0. \tag{27}$$

Производя суммирование формул (3) и (23) несколько иначе, можно получить второе тождество, связывающее значение потенциала

V при $r=0$ с интегралом $\int\limits_0^\infty k\eta(k)\,dk$. Аналогичная формула была получена впервые Гельфандом и Левитаном [5] для соответствующей задачи дискретного спектра. Для задачи сплошного спектра эта формула была получена Р. Ньютоном [6] и более строго обоснована Л. Фаддеевым [7]. Поэтому мы лишь наметим ход рассуждений, позволяющих получить ее из теоремы вириала. Для простоты рассмотрим случай $l=0$.

Умножим уравнение (3) на $2/\pi$, проинтегрируем по k и сложим со всеми уравнениями (23) при $n=1, 2, \ldots, N$. Получаем

$$\frac{2}{\pi}\int\limits_0^\infty dk\int\limits_0^\infty \psi^2(k,\ r)(2V+rV')\,dr+\sum_{n=1}^{N}\int\limits_0^\infty \psi_n^2(r)(2V+rV')\,dr=$$
$$=-\frac{4}{\pi}\int\limits_0^\infty k\eta(k)\,dk+\sum_{n=1}^{N}2\lambda_n, \tag{28}$$

причем в первой части произведено интегрирование по частям. Для фазы η нетрудно получить следующую оценку (рассматривая, например, борновское приближение)

$$\eta=-\frac{1}{2k}\int\limits_0^\infty V(r)\,dr+O(k^{-3}), \tag{29}$$

откуда видно, что интеграл в правой части сходится, если только выполнено условие

$$\int\limits_0^\infty V(r)\,dr=\int\limits_0^\infty\left(2V+r\frac{dV}{dr}\right)dr=0. \tag{30}$$

Рассмотрим далее два разложения для δ-функции

$$\begin{aligned}\delta(r-r')&=\frac{2}{\pi}\int\limits_0^\infty \psi(k,\ r)\,\psi(k,\ r')\,dk+\sum_{n=1}^{N}\psi_n(r)\,\psi_n(r');\\ \delta(r-r')&=\frac{2}{\pi}\int\limits_0^\infty \sin kr\sin kr'\,dk.\end{aligned} \tag{31}$$

Производя формальную подстановку в формуле (28), получаем *

$$\frac{2}{\pi}\int\limits_0^\infty dk\int\limits_0^\infty \sin^2 kr\,(2V+rV')\,dr=-\frac{4}{\pi}\int\limits_0^\infty k\eta(k)\,dk+\sum_{n=1}^{N}2\lambda_n. \tag{32}$$

---

* Для того чтобы обосновать законность такой подстановки, нужно было бы доказать равенство

$$\lim_{K\to\infty}\int\limits_0^\infty \varphi(r)\left[\int\limits_0^k(\psi^2(k,\ r)-\sin^2 kr)\,dk+\frac{\pi}{2}\sum_{n=1}^{N}\psi_n^2(r)\right]dr=0,$$

которое справедливо для достаточно широкого класса функций $\varphi(r)$.

Теперь левая часть формулы (32) легко вычисляется, и мы имеем окончательно

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\infty k\eta(k)\,dk = \frac{1}{4}\,V(0) + \sum_{n=1}^{N}\lambda_n. \tag{33}$$

В случае, если интеграл от $V(r)$ отличен от нуля, легко получить аналогичную формулу

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\infty k\left[\eta(k) + \frac{1}{2k}\int_0^\infty V(r)\,dr\right]dk = \frac{1}{4}\,V(0) + \sum_{n=1}^{N}\lambda_n. \tag{34}$$

Нетрудно также получить соответствующие формулы для $l \neq 0$. Они имеются в работе (6).

Тем же путем можно получить формулы, связывающие высшие моменты фазы с производными от потенциала V в нуле.

6. Заключение

Из рассмотренных здесь примеров видно, что теорема вириала может быть сформулирована для любой задачи теории столкновений. Она позволяет представить производную матричного элемента оператора рассеяния по энергии при некотором значении энергии в виде матричного элемента, содержащего волновые функции с тем же значением энергии. Так, например, формулировка теоремы вириала для рассеяния релятивистских электронов (уравнение Дирака) и для задач квантовой теории поля была дана Ю. В. Новожиловым [8].

Поскольку при выводе теоремы использовался лишь вариационный принцип и вариация масштаба, то теорема вириала должна выполняться во всех тех случаях, когда фазы, амплитуды рассеяния и волновые функции определяются прямыми методами в некотором ограниченном классе функций, если только в этом классе допустима вариация масштаба. Это утверждение справедливо, например, по отношению к расчетам фаз по методу самосогласованного поля, когда волновая функция многоэлектронной задачи представляется в виде произведения одноэлектронных функций, а уравнения для этих функций получаются из вариационного принципа. Легко проверить также, что теорема вириала справедлива в рамках метода Борна.

Теорема вириала тесно связана с вариационными методами исследования уравнений теории столкновений, как это видно из самого ее доказательства. С другой стороны, как видно из результатов § 5, она связана также и с аналитическими методами исследования этих уравнений (тождество Ньютона, связь между фазой и числом связанных состояний и т. п.), рассматривающих волновую функцию и фазу как функции комплексной переменной k. Такое промежуточное положение позволяет предположить, что эта теорема может быть использована не только для численных расчетов (подобно тому, как это делается для связанных состояний, например при расчете энергии основного состояния гелия), но также и для вывода новых принципиальных результатов.

Summary

It is shown that for any problem in the quantum theory of collisions using Fock's method of scaling it is possible to deduce the virial theorem for the derivation of phase or amplitude of scattering with respect to energy. A generalized variational principle for the collisions of compound systems is given. The correspondence of the formulations of the virial theorem for the bound states and for the continuous spectrum is considered.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Фок. Zs. f. Phys., **63**, 855, 1930.
   В. А. Фок, Ю. А. Крутков. Sow. Phys., **1**, 756, 1932.
2. Ю. Н. Демков. ДАН, **89**, 249, 1953.
3. L. Hulthèn. Kungl. Fys. Säll. Lund Forh., **14**, 2, 1944.
4. W. Kohn. Phys., Rev., **74**, 1763, 1948.
5. И. М. Гельфанд, Б. М. Левитан. ДАН СССР, **88**, 593, 1953.
6. R. Newton. Phys. Rev., **101**, 1588, 1956.
7. Л. Д. Фаддеев. ДАН, **115**, 878, 1957.
8. Ю. В. Новожилов. Вестник ЛГУ, № 4, 5, 1957.