

РАСЧЕТ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЛОТНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛОВ ПО ТРАЕКТОРИЯМ ФЕЙНМАНА

*С. В. Шевкунов**

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 20 июня 2004 г.

Разработан метод расчета уравнения состояния системы квантовых частиц при конечных температурах, основанный на фейнмановском представлении квантовой статистики. Найдено общее аналитическое выражение для вириального эстиматора кинетической энергии для системы с жесткими границами и ненулевым давлением. Развита эффективный метод, позволяющий решить проблему нефизической сингулярности электростатического взаимодействия допредельной фейнмановской траектории электрона с протоном. Показано, что «уточнение» разложения квантовомеханического пропагатора добавлением высоких степеней времени не решает, а, наоборот, усугубляет проблему расходимости интеграла Фейнмана. Дана краткая общая характеристика текущего состояния проблемы. Предложенные новые подходы представлены в связи с уже достигнутым прогрессом в этой области. Численные расчеты методом Монте-Карло — интегралы по траекториям — выполнены для неидеальной водородной плазмы с учетом квантовой неразличимости и спиновой переменной электронов в условиях, предшествующих формированию электронных оболочек атомов. Перестановочная симметрия электронов описывается в терминах операторов симметрии Юнга. Показано, что из-за сингулярности кулоновского взаимодействия квантовые эффекты в поведении электронной компоненты в плазме не сводятся к малым поправкам даже в условиях, когда, согласно формальному критерию де Бройля, система должна трактоваться как «классическая». Квантовомеханическая пространственная делокализация электронов вызывает на малых расстояниях существенное ослабление сил отталкивания между электронами по сравнению с протонами. Многочастичные пространственные корреляции приводят при охлаждении плазмы к сложному поведению потенциала средней силы взаимодействия частиц и к формированию на расстояниях порядка пяти ангстрем специфических сил отталкивания между протонами и электронами. Давление в плазме при охлаждении начинает резко уменьшаться одновременно с началом формирования электронных оболочек атомов. Кинетическая энергия электронов при охлаждении плазмы проходит через минимум при температуре около 31000 К. Положение этого минимума относительно слабо зависит от плотности плазмы. Квантовые эффекты приводят к эффективному «разогреву» электронной компоненты задолго до полного захвата электронов в поле протонов.

PACS: 52.65.Pp, 61.20.Ja

1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическим свойствам водородной плазмы придается особое прикладное значение в связи с технологией управляемого термоядерного синтеза. В то же время общая проблема вычисления равновесных характеристик плотной плазмы представля-

ет одно из фундаментальных и наиболее сложных направлений статистической механики.

Последнее время значительные успехи в изучении ионной плазмы достигнуты методами компьютерного моделирования [1, 2]. Гораздо менее исследована ион-электронная плазма. Наличие электронной компоненты делает невозможным применение классической статистики и существенно усложняет описание. Формулировка корректного метода компьютерного моделирования для квантовых систем с

*E-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru

большими числами частиц представляет трудности фундаментального характера, а его численная реализация требует колоссальных вычислительных затрат. Квантовая природа водородной плазмы является определяющим обстоятельством и даже при повышении температуры система не становится более «классической». Это видно уже из того, что система классических противоположных точечных зарядов неустойчива при любых температурах T , а классическая статистическая сумма точечных зарядов расходится в точках сингулярности кулоновского потенциала

$$\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{e^2}{k_B T r}\right) 4\pi r^2 dr = \infty.$$

Сходимость статистической суммы в водородной плазме целиком обусловлена квантовой природой электронной компоненты. Поэтому при любых температурах квантовые вклады здесь не сводятся к малым поправкам. Энергия системы формируется в основном на малых расстояниях между протонами и электронами, где взаимодействие не экранировано. На этих расстояниях квантовый характер движения электронов выражен наиболее сильно.

Трудности последовательного квантостатистического описания многочастичных систем стимулируют попытки создания различных приближенных подходов. Наиболее известным примером является теория функционала плотности (DFT) [3], в которой энергия системы записывается в форме функционала плотности квантовых частиц. Эффекты, связанные с обменом и квантовой делокализацией, выражаются феноменологическими формулами, известными как локальное приближение (LDA) [4] и градиентные поправки на неоднородность пространственного распределения (GDA) [5]. Существует множество различных вариаций этого подхода [6–9], а также родственные теории, в каждой из которых взаимодействие между электронами заменяется взаимодействием с некоторой непрерывной средой — «желе». По существу многочастичная задача заменяется упрощенной моделью, сводящейся к движению одной квантовой частицы в некотором усредненном поле остальных частиц. Одноэлектронное приближение позволяет применять формализм чисел заполнения, однако последовательное описание обмена и спиновой переменной с самого начала оказывается за рамками такого подхода. Одноэлектронное приближение, предполагающее, что многочастичная волновая функция распадается на произведение одночастичных, означает полное отсутствие кулоновских межчастичных корреляций. Как правило, кор-

реляции учитываются в виде поправок. При уменьшении плотности электронного газа от значений, характерных для электронных оболочек, до значений, характерных для межзонного пространства в плазме, кинетическая энергия электронов уменьшается, что отвечает эффективному «охлаждению» электронной подсистемы. Это неизбежно приведет к усилению межэлектронных корреляций в плазме по сравнению с таковыми в электронных оболочках. Поэтому для плазмы особую важность обретает детальное описание межэлектронных корреляций.

Сегодня единственным методом, позволяющим избавиться от одноэлектронного приближения и довести расчет до численных результатов для многочастичных квантовых систем при ненулевых температурах, с явным учетом обмена и спиновой переменной является метод интегралов по траекториям Фейнмана. Вычисление интеграла Фейнмана трансформируется в вычисление обычного интеграла высокой размерности и выполняется численно методом Монте-Карло. Метод случайной существенной выборки позволяет справиться с трудностями, связанными с высокой размерностью пространства интегрирования, и дает возможность выполнить принципиально точный расчет. В этом смысле метод интегралов по траекториям следует отнести к разряду эталонных методов. В то же время расчеты этим методом остаются весьма трудоемкими и занимают десятки и сотни часов компьютерного времени. Остается ряд нерешенных проблем, сдерживающих широкое применение метода, наиболее серьезные из которых обсуждаются в следующем разделе.

2. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Первые попытки построения численного метода расчета термодинамических состояний на основе фейнмановских интегралов по траекториям связываются с работами Фосдика и Джордана [10, 11]. В работах [12–19] метод интегралов по траекториям впервые применен для исследования равновесных свойств водородной плазмы. Перестановочная симметрия описывалась слэтеровскими детерминантами. В [16, 17] предпринята попытка изучить влияние неидеальности плазмы на вырождение электронов. В [18] на основе полученных численных результатов предложены оценки фазовой диаграммы водородной плазмы. В [15] предложен вариант расширения метода интегралов по траекториям на открытый статистический ансамбль. В [19] обсуждается проблема

знакопеременных вкладов в статистическую сумму неразличимых квантовых частиц.

В работе [20] применяется конечномерная аппроксимация функции Грина, позволяющая увеличить длину шага без потери точности вычислений. По существу, предложенная интегральная форма является разновидностью записи коротковременного матричного элемента оператора эволюции с распределенным вдоль траектории взаимодействием. Распределенное взаимодействие впервые применялось при моделировании электронных оболочек методом интегралов по траекториям в [21]. Та же проблема и тем же способом решается в [22]. Авторы предлагают еще одну форму записи матричного элемента квантовомеханического пропагатора в пределе малых промежутков времен в виде распределенного взаимодействия.

Наибольшие трудности для развития метода интегралов по траекториям представляет описание квантовомеханической неразличимости частиц. Проблема включает два аспекта: корректное представление статистической суммы в виде линейной комбинации диаграмм сцепленных фейнмановских траекторий и так называемая проблема «отрицательных знаков». Симметризация по перестановкам частиц превращает волновую функцию в некоторую линейную комбинацию, причем каждому слагаемому отвечает своя диаграмма сцепленных траекторий в матричных элементах операторов. Координатная часть антисимметричной по перестановкам одновременно спиновых и координатных переменных волновой функции не обязательно полностью симметрична или антисимметрична. Различным спиновым состояниям отвечают различные типы перестановочной симметрии координатной части. Статистическая сумма должна рассчитываться в полном наборе линейно независимых волновых функций. Для расчета равновесных средних простая симметризация по перестановкам недостаточна — полнота и линейная независимость базисных функций являются ключевыми требованиями. Хотя принципиально путь построения ортонормированного базиса в пространстве спин-координатных волновых функций известен и осуществляется с помощью операторов Юнга [23, 24], прямая численная реализация этой схемы требует колоссальных вычислительных затрат, растущих с ростом числа частиц быстрее, чем $N!$. Поэтому принципиально точный путь описания перестановочной симметрии, основанный на операторах симметрии Юнга, в численных расчетах почти никогда не применяется. В расчетах чистых квантовых состояний перестановочную сим-

метрию координатной части волновой функции описывают приближенно. Для электронов наиболее часто используется детерминант Слэтера, состоящий из двух блоков размерами N_1 и N_2 . Предполагается, что N_1 электронов находятся в состоянии «спин вверх» и N_2 — в состоянии «спин вниз». В то же время из общей квантовой теории известно [23], что тип перестановочной симметрии спиновой и комплементарной ей координатной частей волновой функции определяется не проекцией спина, а собственным числом оператора квадрата спина. Для фермионов со спином $1/2$ это соответствие однозначное — каждой собственной функции оператора квадрата спина соответствует единственная схема Юнга, задающая конкретный тип перестановочной симметрии. Строго говоря, детерминант Слэтера не совпадает ни с одним из операторов симметрии Юнга, и поэтому задаваемая им волновая функция не является собственной функцией оператора квадрата спина. По всей видимости, он также не представляет и линейную комбинацию таких функций. На это указывает тот факт, что перестановка координатных переменных, принадлежащих разным блокам в детерминанте Слэтера, кардинально нарушает его структуру и не может быть сведена к простому изменению знака полной волновой функции, как этого требует принцип Паули. Таким образом, запись волновой функции в виде детерминанта Слэтера следует отнести к разряду неконтролируемых приближений. Эти функции не обладают свойством полноты и линейной независимости, т. е. не формируют базис, а вычисленный в их представлении след статистического оператора не является статистической суммой в точном смысле.

Построение полного базиса волновых функций для частиц со спином в терминах интегралов по траекториям Фейнмана составляло до последнего времени серьезную проблему. Существующие в литературе работы относятся, как правило, к бозе-частицам с нулевым спином [25–33] или к гипотетическим «бесспиновым фермионам» [26, 27, 34–37]. В этом случае спиновая переменная отсутствует и координатная волновая функция полностью симметрична или антисимметрична по перестановкам. Однако бесспиновых фермионов в природе не существует. Ключевая роль спиновой переменной в устойчивости системы очевидна уже из простейшего примера молекулы водорода, в которой в синглетном спиновом состоянии $S = 0$ атомы водорода связываются в молекулу, а в триплетном состоянии $S = 1$ — расталкиваются.

Приближение детерминантов Слэтера использу-

ется в [38] для исследования явления ферромагнитной поляризации электронного газа при низких температурах. Гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{r_s^2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{2}{r_s} \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \text{const},$$

где $r_s = a/a_0$ — параметр плотности, $4\pi\rho a^3/3 = 1$, ρ — плотность электронного газа, a_0 — радиус Бора. Для малых r_s (большая плотность) в гамильтониане превалирует кинетическая энергия и электроны ведут себя как идеальный газ. Наоборот, в пределе больших r_s при достаточно низких температурах электроны упорядочиваются в кристалл Вигнера [39]. Фазовый переход первого рода ожидается при $r_s \approx 100$. Перед кристаллизацией возможно ферромагнитное упорядочение спинов электронов, вследствие того что наиболее низкая энергия может отвечать ненулевому значению спина системы. В [38] поиск состояния с самой низкой энергией осуществляется вариациями в классе волновых функций в форме детерминантов Слэтера. Варьируются размеры блоков N_1 (спин вверх) и N_2 (спин вниз). Получено, что полностью поляризованное состояние ($N_2 = 0$) оказывается наиболее стабильным при $r_s > 60$. Из представленных расчетов трудно оценить погрешность, связанную с приближенным описанием перестановочной симметрии, которая в данном случае имеет определяющее значение.

Проблема построения точной процедуры включения спиновой переменной в статистическое описание неразличимых фермионов со спином $1/2$ методом интегралов по траекториям решается в работах [21, 40–47]. На основе операторов симметрии Юнга получен полный базис симметризованных волновых функций и соответствующий им набор диаграмм сцепленных фейнмановских траекторий. В [45] проведена классификация диаграмм и рассчитаны их комбинаторные весовые коэффициенты. Прямой расчет оказывается возможным только для систем с малым числом частиц ($N < 10$), так как объем необходимых вычислений растет быстрее, чем $N!$. В [46] снято ограничение на число частиц. Задача решена распространением метода случайной выборки на вычисление самих комбинаторных весовых коэффициентов диаграмм путем блуждания по диаграммам. Выполнены тестовые численные расчеты и анализируется механизм формирования спинового состояния в неупорядоченных системах с обменом при ненулевых температурах. В [21] метод тестируется на моделировании термически возбужденных состояний электронных оболочек простейших ионов, в [41, 43] воспроизведено основное состояние

электронной оболочки молекулы водорода, в [46] выполнены расчеты корреляционных функций в плотной водородной плазме.

Трудности, связанные с описанием перестановочной симметрии, стимулируют поиск различных приближенных схем. В работе [48] предпринята попытка построить некоторый комбинированный подход на основе идей формализма теории функционала плотности (DFT) и интегралов по траекториям. В приближении DFT система взаимодействующих частиц заменяется системой невзаимодействующих, но двигающихся в некотором усредненном поле остальных частиц с гамильтонианом, функционально зависящим от плотности ρ системы:

$$\mathcal{H} = T([\rho]) + V_{ion}([\rho]) + V_H([\rho]) + V_{XC}([\rho]),$$

где $T([\rho])$ — кинетическая энергия, а $V_{XC}([\rho])$ — обменно-корреляционная энергия, для которых используются некоторые эмпирические формулы; $V_{ion}([\rho])$ и $V_H([\rho])$ — соответственно взаимодействие с ионами и кулоновское взаимодействие электронов. В записи матричных элементов статистического оператора невзаимодействующих фермионов используется выражение для чисел заполнения в координатном представлении:

$$\rho(x, x'; \beta) = \langle x | \frac{1}{\exp[\beta(\hat{H} - \mu) + 1]} | x' \rangle,$$

где β — обратная температура. Величина химического потенциала μ рассчитывается итерационной процедурой из предыдущей формулы для диагонального матричного элемента $\rho = \rho(x, x; \beta)$. Для недиагональных матричных элементов $\rho(x, x'; \beta)$ используют свойство мероморфных функций и переходят к комплексным температурам, где применяют представление в терминах интегралов по траекториям. Таким образом, через процедуру самосогласования величины μ предполагается избавиться от необходимости суммировать диаграммы сцепленных траекторий, как этого требует точная теория. Несмотря на подкупающую простоту такого подхода, его нельзя рассматривать как принципиальное решение проблемы обмена. Введение приближения функционала плотности с эмпирическими формулами для обменно-корреляционной энергии принципиально понижает статус метода. Информация о межчастичных корреляциях оказывается потерянной, что делает малооправданными последующие трудоемкие вычисления интегралов по траекториям, претендующие на эталонную точность. Приближение невзаимодействующих частиц, которое делает возможным

применять к одночастичным квантовым состояниям распределение Гиббса, предполагает слабость обменно-корреляционных эффектов, что принципиально сужает границы применимости метода до области, где работают обычные приближения теории среднего поля.

3. ПРОБЛЕМА НЕИНТЕГРИРУЕМОЙ СИНГУЛЯРНОСТИ КУЛОНОВСКОГО ПОЛЯ

Интеграл по траекториям определяется как предел многомерного интеграла, полученного заменой виртуальной траектории $\tilde{R}(t)$, соединяющей точки R_a и R_b в многомерном координатном пространстве многочастичной системы $R = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ некоторой ломаной линией $R_a, R(1), \dots, R(M-1), R_b$. В частности, матричный элемент оператора эволюции в координатном представлении имеет вид [49]

$$\begin{aligned} \langle R_a | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) | R_b \rangle &= \\ &= \int_{R_a}^{R_b} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S\left([\tilde{R}(t)]\right)\right) D\tilde{R}(t) = \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{Mm_0}{2\pi i \hbar}\right)^{3NM/2} \int dR(1) \dots dR(M-1) \times \\ &\quad \times \exp\left[\frac{i}{\hbar} S\left(R_a, R(1), \dots, R(M-1), R_b\right)\right], \quad (1) \end{aligned}$$

где $S(R_a, R(1), \dots, R(M-1), R_b)$ — функционал действия, вычисленный на ломаной траектории, а m_0 — масса частицы. Аналогичное выражение для матрицы плотности оператора $\exp(-\beta \hat{H})$ получается из выражения (1) формальной заменой времени на обратную температуру, $t \rightarrow -i\hbar\beta$.

Пока не найдено общего доказательства существования и единственности этого предела, а значит, и самого континуального интеграла [50]. По всей видимости, в случае достаточно гладкого потенциала взаимодействия проблем с существованием предела нет. Случай сингулярного поля, к которому относится кулоновское взаимодействие, требует специального рассмотрения. Наличие кулоновского центра притяжения на атомном ядре создает нефизическую сингулярность в допредельной ($M < \infty$) аппроксимации континуальных интегралов для электронов, а сам интеграл расходится. Эта сингулярность представляет серьезную проблему для численного моделирования, так как наиболее представительные виртуальные электронные траектории оказываются «втянутыми» в кулоновское поле ядра и

коллапсируют там в точку. Введение твердого кора устраняет неинтегрируемую сингулярность, но одновременно исключает из интеграла вклады от траекторий, пересекающих окрестность ядра, что влечет систематическую погрешность, тем большую, чем больше радиус кора. Поскольку в этом случае радиус кора должен превышать характерную длину одного звена ломаной траектории, наличие сингулярности вынуждает увеличивать число звеньев в траекториях, что, в свою очередь, увеличивает объем необходимых вычислений и обедняет накапливаемую статистику. Таким образом, систематическая погрешность просто заменяется статистической погрешностью.

Сингулярность образуется вследствие отбрасывания в допредельной аппроксимации функционала действия той части, которая не исчезает даже в высокотемпературном пределе. Нефизическая сингулярность функционала может быть аннулирована, если применить более точное допредельное представление функционала действия, не сводящееся к простому добавлению высших степеней по t/M .

Асимптотика маловременных ($\tau = t/M$, $M \rightarrow \infty$) матричных элементов оператора эволюции может быть представлена в виде ряда по степеням τ [51]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \tau \hat{H}\right) | \mathbf{r}_0 \rangle &= \\ &= \tau^{-3N/2} \exp\left[\frac{i}{\hbar \tau} \sum_{n=0} \tau^n W_n(\mathbf{r})\right]. \quad (2) \end{aligned}$$

Первые два члена ряда, W_0 и W_1 , составляют матричные элементы оператора эволюции свободной частицы, удовлетворяющие уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \rho_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \rho_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau) \quad (3)$$

с решением [52]

$$\rho_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}, \tau) = \left(\frac{m_0}{2\pi i \hbar \tau}\right)^{3N/2} \exp\left(i \frac{m_0}{2\hbar \tau} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2\right). \quad (4)$$

Остальные члены W_n ищутся подстановкой выражения (2) в операторное уравнение Блоха

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) - i\hbar \frac{\partial}{\partial \tau}\right] = 0,$$

где $U(\mathbf{r})$ — оператор взаимодействий частиц, и приравниванием коэффициентов при одинаковых степенях τ . Для W_2 получается замкнутое уравнение, а для высших членов W_n — цепочка зацепляющихся уравнений:

$$(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\nabla W_n + (n-1)W_n = \begin{cases} -U(\mathbf{r}), & n=2, \\ \frac{i\hbar}{2m_0}\nabla^2 W_{n-1}, & n\geq 3 \end{cases} \quad (5)$$

с решением для $n=2$

$$W_2(\mathbf{r}) = -\int_0^1 d\xi U(\mathbf{r}_0 + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\xi), \quad (6)$$

а для остальных n

$$W_n(\mathbf{r}) = \frac{i\hbar}{2m_0} \int_0^1 d\xi \xi^{n-2} \nabla^2 W_{n-1}(\mathbf{r}_0 + (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)\xi). \quad (7)$$

Аналогичные формулы с точностью до замены $\varepsilon = i\tau/\hbar$ получаются для высокотемпературной ($\varepsilon = \beta/M$, $M \rightarrow \infty$) асимптотики матричных элементов статистического оператора $\exp(-\beta\hat{H})$. Последовательное решение уравнений (6), (7) в пределе $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_0$ дает величины $W_n(\mathbf{r})$ для расчета диагональных элементов. В одномерном случае

$$\langle r | \exp(-\varepsilon\hat{H}) | r \rangle = \left(\frac{m_0}{2\pi\hbar^2\varepsilon}\right)^{1/2} \times \exp\left[-\varepsilon U(r) - \frac{\hbar^2\varepsilon^2}{12m_0}U''(r) + \frac{\hbar^2\varepsilon^3}{24m_0}\left(U'^2(r) - \frac{\hbar}{10m_0}U'''(r)\right) + O(\varepsilon^4)\right]. \quad (8)$$

Если матричные элементы заменить их высокотемпературной асимптотикой, то сходимость допредельного фейнмановского интеграла по $\varepsilon = \beta/M \rightarrow 0$ будет обеспечена, если остаточный член асимптотики будет не ниже чем $O(\varepsilon^2)$. В показателе экспоненты в выражении (8) достаточно удержать только линейный член $\varepsilon U(r)$, что, как правило, делается при написании не только диагональных, но и недиагональных матричных элементов [26–52], однако из приведенных ниже уравнений (14)–(19) видно, что для недиагональных элементов член $\varepsilon U(r)$ должен быть заменен на интегральное выражение (6). В литературе часто высказывается предположение, что продолжение разложений в форме (8) дополнением их высшими порядками по ε уточняет теорию, однако это справедливо только для несингулярного потенциала $U(r)$, так как высшие производные от $U(r)$, содержащиеся в этих членах, еще более сингулярны и только усугубляют проблему расходимости. Разложения типа (8) для недиагональных матричных элементов предполагают разложение $U(r)$ вокруг точек, через которые проходит траектория. Точки сингулярности выпадают из этой схемы, так как соответствующие ряды расходятся. Так, например, для

кулоновского потенциала $U(r) \propto -(r - r_0)^{-1}$ уже первый член разложения порождает экспоненциальную сингулярность матричного элемента, пропорционального $\exp(\kappa(r - r_0)^{-1})$, где κ — некоторый размерный коэффициент, а учет следующих членов разложения только усиливает ее. Поэтому бессмысленно уточнять разложения высшими членами по ε , если речь идет о сингулярном потенциале — интегральная форма (6), (7) должна быть сохранена даже в асимптотике. Интегральный член (6) соответствует равномерному распределению заряда электрона по звену ломаной траектории. Для прямолинейного отрезка и кулоновского потенциала $U(r)$ интеграл (6) можно вычислить аналитически, что приводит к слабосингулярной логарифмической зависимости члена $W_2(r)$, а также всех высших членов $W_n(r)$ от расстояния до источника кулоновского поля. Коротковременной (высокотемпературный) матричный элемент (2) получает в этой точке интегрируемую особенность типа $(r - r_0)^{-1}$, и допредельный интеграл для матричных элементов статистического оператора сходится. Подстановка выражения (6) в высокотемпературные матричные элементы приводит к слабосингулярному допредельному функционалу $S(R_a, R(1), R(2), \dots, R(M-1), R_b)$. Формально этот функционал отличается от обычно используемого выражения заменой кулоновского взаимодействия с точечными зарядами на взаимодействие с равномерно заряженными звеньями ломаной траектории.

Хотя запись функционала взаимодействий в виде (6) устраняет неинтегрируемую сингулярность, эта форма записи неэффективна в численных расчетах, так как на каждом шаге процедуры Монте-Карло приходится вычислять взаимодействие равномерно заряженного звена траектории с электрическим полем ядра, что требует выполнения сравнительно большого количества арифметических операций. Вычисления значительно упрощаются, если заменить это взаимодействие на взаимодействие с отрезком, имеющим длину, равную средней тепловой длине звена, $\delta = \hbar\sqrt{\beta/Mm_0}$, и ориентированным перпендикулярно лучу, соединяющему вершину траектории и ядро. Так как при увеличении числа звеньев в траектории распределенный по звену заряд сжимается в точку, оба взаимодействия имеют на конечных расстояниях от ядра одну и ту же асимптотику при $M \rightarrow \infty$. В этом случае взаимодействие звена виртуальной электронной траектории с ядром, несущим заряд e , на расстоянии r принимает вид

$$u(r) = -\frac{e^2}{M\delta} \ln \left(\frac{\sqrt{\delta^2 + 4r^2} + \delta}{\sqrt{\delta^2 + 4r^2} - \delta} \right). \quad (9)$$

Тестовые расчеты с функционалом (9) выполнены в [21, 41–44] для атома и молекулы водорода. Даже в наиболее трудном для расчетов случае низких температур получено блестящее согласие с решением для основных квантовых состояний. Форму (9) мы используем и в расчетах, представленных ниже.

4. РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

4.1. Теоретические основания

Равновесное среднее квантовомеханического оператора \hat{A} в системе N различных квантовых частиц с обратной температурой $\beta = 1/k_B T$,

$$\bar{F} = \frac{\text{Tr} [\hat{A} \exp(-\beta \hat{H})]}{\text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H})]}, \quad (10)$$

в представлении матричных элементов в форме интегралов по траекториям Фейнмана [49] имеет следующую структуру:

$$\bar{A} = \frac{\int \tilde{A}([R_1(t; a, b)]) \exp(\tilde{S}([R_2(t; b, a)])) DR_1(t) DR_2(t)}{\int \exp(\tilde{S}([R(t; a, a)])) DR(t)}, \quad (11)$$

где $\tilde{S}([R(t)])$ — функционал действия, вычисленный на траектории $R(t)$ в мнимом времени $t = -i\beta\hbar$, $\tilde{A}([R(t)])$ — некоторый функционал, вычисленный на траектории $R(t)$ в координатном пространстве системы квантовых частиц $R\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$. Траектория $R(t; a, b)$ начинается в точке a и заканчивается в точке b . Диагональным матричным элементам в (10) отвечают замкнутые (циклические) траектории $R(t; a, a)$. В общем случае в числителе выражения (11) присутствуют траектории $R(t; a, b)$, начинающиеся в точке a , заканчивающиеся в точке b и сцепленные с траекториями $R(t; b, a)$, которые соединяют те же точки в обратном направлении. Как правило, удается найти такую форму функционала $\tilde{A}([R(t)])$, для которой отличные от нуля вклады в интеграл в числителе выражения (11) дают только совпадающие, а значит, замкнутые ($a = b$) траектории R_1 и R_2 :

$$R_1(t; a, b) = R_2(t; b, a) \equiv R(t; a, a).$$

В допредельной аппроксимации фейнмановских интегралов траекториям $R(t; a, a)$ отвечают замкнутые ломаные с M вершинами, а функционал $\tilde{A}([R(t)])$ превращается в функцию $A(\{R_i\})$ пространственного положения тех же M вершин замкнутой ломаной $\{R_i\}$, что и для функции $S(\{R_i\})$, отвечающей функционалу $\tilde{S}([R(t)])$. В этом случае функция $A(\{R_i\})$ называется эстиматором квантовомеханической наблюдаемой оператора \hat{A} . Иногда для одной и той же квантовомеханической наблюдаемой можно построить множество эстиматоров, различающихся функциональным видом и величиной дис-

персии при их расчетах стохастическими методами. Примером могут служить эстиматоры кинетической энергии [53–57].

Для компьютерного моделирования макроскопической фазы применяются периодические граничные условия. Пространство разбивается на одинаковые кубические ячейки. Положение частиц во всех ячейках повторяет их положение в основной ячейке [19]. Текущие координаты частиц основной ячейки хранятся в памяти компьютера. В методе ближайшего образа явно учитываются все взаимодействия частицы с другими частицами, располагающимися в собственной ячейке данной частицы. В дополнение к методу ближайшего образа взаимодействие с частицами, находящимися за пределами собственной ячейки, заменяется взаимодействиями со всеми их образами. В таком описании все точки пространства равнозначны и краевые эффекты отсутствуют. Проблема эквивалентности различных эстиматоров в системе с периодическими граничными условиями требует специального рассмотрения.

Для расчета уравнения состояния необходимы эстиматоры давления и энергии. Рассмотрим систему с гамильтонианом \hat{H} в объеме V , состоящую из N_p протонов с массой m_p , которые описываются в рамках классической статистики, и N электронов с массой m_e , которые описываются как неразличимые квантовые частицы. Давление p в системе выражается через свободную энергию F и статистическую сумму $Z = \text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H})]$ канонического статистического ансамбля:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (12)$$

Записывая статистическую сумму в виде континуального интеграла Фейнмана и переходя к его предельной форме, получаем [45, 49]

$$\begin{aligned} Z = & \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{N_p!} \left(\frac{h^2}{2\pi m_p k_B T} \right)^{-3N_p/2} \times \\ & \times \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\ & \times \int_V \dots \int_V \exp \left(-\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M \left[-\sum_{k=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i^k) + \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] - \right. \\ & \quad \left. - \beta \left[\sum_{k=1}^{N_p} e\varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right) \times \\ & \times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_p} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^N \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \quad (13) \end{aligned}$$

с условием $\mathbf{r}_0^k = \tilde{\mathbf{r}}_M^k$ сцепления траекторий Фейнмана, где $\{\tilde{\mathbf{r}}_M^k\} = \hat{\Pi}_{\{\nu_i\}}\{\mathbf{r}_M^k\}$, а оператор $\hat{\Pi}_{\{\nu_i\}}$ проводит перестановку в ряду N упорядоченных элементов $\{\mathbf{r}_M^k\} \equiv \mathbf{r}_M^1, \mathbf{r}_M^2, \dots, \mathbf{r}_M^N$. $\{\nu_i\} \equiv \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N$ — многомерный индекс, задающий разбиение N траекторий на циклы сцепленных траекторий, ν_i — количество циклов, состоящих из i сцепленных траекторий,

$$\omega(\{\nu_i\}) = \sum_S (2S + 1) \omega_S(\{\nu_i\})$$

— весовые коэффициенты различных вариантов сцепления нумерованных траекторий после суммирования по спиновым состояниям [45], e — элементарный заряд, $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал внешнего электрического поля, M — количество звеньев ломаной, представляющей фейнмановскую траекторию электрона в допредельной аппроксимации континуального интеграла, \mathbf{r}_i^k — координата i -й вершины k -й траектории, \mathbf{r}^k — координата k -го протона. Суммирование в (13) проводится по всем наборам $\{\nu_i\}$ с условием $\sum_{i=1}^N i\nu_i = N$, т.е. по всем вариантам сцепления нумерованных траекторий. При записи выражения (13) из статистической суммы исключено интегрирование по импульсному подпространству протонов, так как эта часть не зависит от объема системы и поэтому не дает вклада в давление.

Чтобы при подстановке выражения (13) в (12) избавиться от необходимости дифференцировать по пределам интегрирования, проведем в нем замену переменных:

$$\mathbf{r}_i^k \rightarrow \gamma \mathbf{r}_i^k, \quad \mathbf{r}^k \rightarrow \gamma \mathbf{r}^k \quad (0 < \gamma \leq 1).$$

Тогда

$$V \rightarrow \gamma^3 V, \quad \frac{\partial}{\partial V} = \frac{\gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma}.$$

Давление в системе, согласно (12), равно

$$\begin{aligned} p = & \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{3V\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \gamma} \Big|_{\gamma=1} = \\ = & \frac{N_p k_B T}{V} + \frac{MN k_B T}{V} + \frac{1}{3VZ} \times \\ & \times \left\{ \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{N_p!} \left(\frac{h^2}{2\pi m_p k_B T} \right)^{-3N_p/2} \times \right. \\ & \quad \times \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \times \\ & \quad \times \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \int_V \dots \int_V \left[-\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 - \right. \\ & \quad \left. - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(-\sum_{k=1}^N e\mathbf{r}_i^k \nabla \varphi(\mathbf{r}_i^k) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \sum_{k=1}^{N_p} e\mathbf{r}^k \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) + \right. \\ & \quad \left. + \sum_{l < k=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right] \exp \left[-\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M \left(-\sum_{k=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \beta \left(\sum_{k=1}^{N_p} e\varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right) \right] \times \\ & \quad \left. \times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_p} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \right\} = \\ = & \lim_{M \rightarrow \infty} \left\{ \frac{N_p k_B T}{V} + \frac{MN k_B T}{V} + \frac{1}{3V} \times \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \left\langle - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 - \right. \\ & - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[- \sum_{k=1}^N e \mathbf{r}_i^k \nabla \varphi(\mathbf{r}_i^k) - \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} + \right. \\ & \quad \left. + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} \right] - \\ & \left. - \sum_{k=1}^{N_p} e \mathbf{r}^k \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right\rangle, \quad (14) \end{aligned}$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение в пространстве координат $\{\mathbf{r}^l\}$ протонов, фейнмановских траекторий $\{\mathbf{r}_i^k\}$ электронов и различных способов их сцепления $\{\nu_i\}$ с пространственной функцией распределения

$$\begin{aligned} \rho(\{\mathbf{r}_i^k\}, \{\mathbf{r}^l\}, \{\nu_i\}; \beta) & \propto \\ & \propto \exp \left[- \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 - \right. \\ & - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{k=1}^N e \varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \right. \\ & \quad \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} \right) - \\ & \left. - \beta \left(\sum_{k=1}^{N_p} e \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right) \right] \quad (15) \end{aligned}$$

и с теми же условиями сцепления траекторий, что и в (13).

В отсутствие внешнего поля давление в системе, содержащей квантовые частицы с кулоновским взаимодействием, непосредственно выражается через равновесные средние значения кинетической $\langle K \rangle$ и потенциальной $\langle U \rangle$ энергий. Действительно, основной эстиматор кинетической энергии квантовых частиц имеет вид [53–56]

$$\begin{aligned} \langle K \rangle & = \frac{3}{2} M N k_B T - \\ & - \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 \right\rangle, \quad (16) \end{aligned}$$

а эстиматор потенциальной энергии всей системы при $\varphi(\mathbf{r}) = 0$ —

$$\begin{aligned} \langle U \rangle & = \\ & = \left\langle \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} \right) + \right. \\ & \quad \left. + \sum_{l < k=1}^{N_p} \frac{e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right\rangle. \quad (17) \end{aligned}$$

Сравнение выражений (16) и (17) с (14) при $\varphi(\mathbf{r}) = 0$ приводит к следующему результату:

$$p = \frac{N_p k_B T}{V} + \frac{2}{3V} \left(\langle K \rangle + \frac{1}{2} \langle U \rangle \right). \quad (18)$$

Выражение (18) справедливо для системы, содержащей в объеме V квантовые и классические частицы с кулоновским взаимодействием в отсутствие внешних полей. Если в системе присутствует только одна классическая частица и она фиксирована в пространстве, то первое слагаемое в (18) отсутствует. В таких пространственно-неограниченных системах в квантовых состояниях, устойчивость которых обеспечивается только за счет взаимодействий частиц, вариации объема в (14) не влияют на свободную энергию системы и $p = 0$. В этих состояниях

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \langle U \rangle. \quad (19)$$

В частности, равенство (19) выполняется для электронных оболочек атомов в вакууме в состояниях, отвечающих дискретному спектру. Важно отметить, что это равенство не выполняется в случае, когда в системе присутствует более одной фиксированной в пространстве заряженной частицы, так как в этом случае дифференцирование по γ в (14) приведет к результату, который не сводится к выражению (17), и запись давления (14) в форме (18) невозможна. В общем случае произвольного потенциала $\varepsilon_{lk}(r)$ взаимодействия l -й и k -й квантовых частиц, потенциала $E_{lk}^{cl}(r)$ взаимодействия l -й и k -й классических частиц, потенциала $\xi_{lk}(r)$ взаимодействия l -й классической и k -й квантовой частицы, а также наличия внешних полей $\Phi_k(\mathbf{r})$ для k -й квантовой частицы и $\Phi_n^{cl}(\mathbf{r})$ для n -й классической частицы вместо выражения (18) тем же путем получается более общее соотношение:

$$p = \frac{N_p k_B T}{V} + \frac{2}{3V} (\langle K \rangle - \langle K_{vir} \rangle), \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned}
K_{vir} = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \right. \\
+ \sum_{l < k}^N |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk}(|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \\
+ \left. \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l| \xi'_{lk}(|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|) \right] + \\
+ \frac{1}{2} \left[\sum_{k=1}^{N_p} \mathbf{r}^k \nabla \Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) + \right. \\
+ \left. \sum_{l < k}^{N_p} |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k| E_{lk}^{cl}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|) \right], \quad (21)
\end{aligned}$$

где штрихи означают производные по координатам. В отсутствие границ, если в системе нет свободных классических частиц, вместо равенства (19) получаем

$$\langle K \rangle = \langle \tilde{K}_{vir} \rangle,$$

где

$$\begin{aligned}
\tilde{K}_{vir} = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \right. \\
+ \left. \sum_{l < k}^N |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk}(|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) \right] \quad (22)
\end{aligned}$$

— известный частный случай вириального эstimатора кинетической энергии квантовых частиц [53–56], обычно используемый в численных расчетах. Таким образом, расчет кинетической энергии по формуле (22) справедлив только в отсутствие границ; в общем случае, включающем и периодические граничные условия, следует пользоваться формулами (20), (21).

В численных расчетах стохастическими методами применение вириального эstimатора (21) вместо основного эstimатора (16) предпочтительнее, так как с ростом M амплитуда флуктуаций выражения (21) уменьшается примерно как $1/\sqrt{M}$, в то время как амплитуда флуктуаций выражения (16), наоборот, растет примерно как \sqrt{M} . При достаточно больших M статистическая погрешность среднего значения эstimатора (16), вычисленного в конечных выборках, может оказаться того же порядка, что и само среднее значение, что делает применение основного эstimатора K бессмысленным. Те же проблемы с применением основного эstimатора возникают и при попытке вычислить давление по формуле (20) — такой путь оказывается реалистичным только в наи-

более интересных случаях слишком высоких температур. В то же время замена основного эstimатора вириальным, что часто делается в численных расчетах методом интегралов по траекториям [53–56], возможна, как это следует из (20), только в системах с нулевым давлением. При конечных температурах условие нулевого давления можно реализовать только в модельных задачах, когда устойчивость в отсутствие границ достигается за счет неограниченного роста потенциальной энергии с увеличением межчастичных расстояний. В таких системах отсутствует сплошной спектр уровней. Наоборот, все реалистические потенциалы межчастичных взаимодействий на больших расстояниях стремятся к нулю вместе со своими производными, и поэтому такие системы при конечных температурах устойчивы только при наличии ограничивающих стенок. Давление в них всегда отлично от нуля, и простая замена основного эstimатора вириальным невозможна. То же относится и к системе с периодическими граничными условиями. В системах, подчиняющихся классической статистике, этих проблем не возникает, так как в классическом аналоге формулы (20) на месте члена $\langle K \rangle$, присутствует константа $(3/2)Nk_B T$ и расходимости дисперсии вычисляемого давления нет.

Расходимость дисперсии основного эstimатора кинетической энергии представляет серьезное препятствие применению метода интегралов по траекториям. Проблема вычисления энергии была бы решена, если бы удалось каким-либо независимым способом рассчитать давление, подставить его в уравнение (20) и таким образом обратить уравнение относительно $\langle K \rangle$. Независимый расчет давления можно осуществить через взаимодействие частиц со стенками. Будем считать, что это взаимодействие описывается функциями $\Phi_k(\mathbf{r})$ и $\Phi_k^{cl}(\mathbf{r})$, которые представляют потенциальный барьер, удерживающий систему в объеме V . В этом случае любые твердые стенки, установленные за пределами этого объема, не влияют на состояние системы, что означает нулевое давление на твердую стенку в левой части цепочки равенств (14). Тогда уравнение (20) с учетом (21) можно переписать в виде

$$\begin{aligned}
\frac{1}{3V} \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{k=1}^{N_p} \mathbf{r}^k \nabla \Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) \right) = \\
= \frac{N_p k_B T}{V} + \frac{2}{3V} (\langle K \rangle - \langle K_{vir}^0 \rangle), \quad (23)
\end{aligned}$$

где

$$K_{vir}^0 \equiv \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[\sum_{l < k}^N |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l| \zeta'_{lk} (|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|) \right] + \frac{1}{2} \sum_{l < k}^{N_p} |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k| E'_{lk} (|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|).$$

Согласно (20), в той же системе, но без пристеночного барьера $\Phi_k(\mathbf{r})$, $\Phi_k^{cl}(\mathbf{r})$ на твердую стенку действует давление

$$p = \frac{N_p k_B T}{V} + \frac{2}{3V} (\langle K \rangle - \langle K_{vir}^0 \rangle). \quad (24)$$

Сравнивая выражения (23) и (24), приходим к заключению, что

$$p = \frac{1}{3V} \times \left(\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{k=1}^{N_p} \mathbf{r}^k \nabla \Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) \right). \quad (25)$$

Используя выражения для эстиматоров пространственного распределения квантовых

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \delta(\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}) \right\rangle$$

и классических

$$\rho_p(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{k=1}^{N_p} \delta(\mathbf{r}^k - \mathbf{r}) \right\rangle$$

частиц [46], мы можем переписать выражение (25) для водородной плазмы в виде

$$p = \frac{1}{3V} \int_V \mathbf{r} \cdot (\nabla \Phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \nabla \Phi_p(\mathbf{r}) \rho_p(\mathbf{r})) dV, \quad (26)$$

где $\nabla \Phi(\mathbf{r})$ и $\nabla \Phi_p(\mathbf{r})$ — силы, действующие со стороны потенциального барьера соответственно на электроны и протоны. Хотя основной вклад в интеграл (26) дает узкий пристеночный слой, приведение объемного интеграла (26) к поверхностному целесообразно только для классических частиц, так как на таком пути пришлось бы ввести разрывную на границе системы функцию $\Phi(\mathbf{r})$. Для квантовых частиц предельный переход к разрывной функции $\Phi(\mathbf{r})$ должен проводиться после предельного перехода $M \rightarrow \infty$, что делает невозможным численный расчет давления таким способом. В то же время в

предельном случае $M \rightarrow \infty$ плотность $\rho(\mathbf{r})$ квантовых частиц на границе с твердой стенкой всегда равна нулю, что следует непосредственно из уравнения Шредингера.

Рассмотрим макроскопическую систему, заключенную в сосуд кубической формы с длиной ребра d и площадью грани $S = d^2$. Потенциальный барьер на расстоянии b от граней куба удерживает частицы от контакта со стенками. Из-за переходного слоя толщиной σ наличие мягкого барьера вместо твердой стенки вносит в величину объема $V = S(d - b) = Sa$ неопределенность δV . Формула (26) для давления применима в пределе $\delta V/V \rightarrow 0$, т. е. при $\sigma/a \rightarrow 0$. Условие макроскопичности системы означает, что ее линейные размеры много больше радиуса корреляций частиц. Выражение (26) предполагает, что все взаимодействия частиц со стенками сосуда описываются функциями $\Phi(\mathbf{r})$ и $\Phi_p(\mathbf{r})$. В то же время никаких ограничений на их конкретный функциональный вид не накладывается. Наиболее экономный алгоритм численного расчета отвечает такой функции $\Phi(\mathbf{r})$, для которой $\mathbf{r} \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}) = \text{const}$ в области локализации барьера:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(x) + \Phi(y) + \Phi(z),$$

где

$$\Phi(x) = \begin{cases} \frac{k_B T a}{\sigma} \ln \left(-\frac{x}{a} \right), & x < -a, \\ 0, & -a \leq x \leq a, \\ \frac{k_B T a}{\sigma} \ln \left(\frac{x}{a} \right), & x > a. \end{cases} \quad (27)$$

Функция $\Phi_p(\mathbf{r})$ для классических частиц имеет аналогичный вид. Отношение $k_B T/\sigma$, входящее в (27), имеет смысл силы, действующей на частицу на границе барьера. Плотность вероятности проникновения частиц в слой на глубину $x - a$ в первом приближении может быть оценена как

$$\exp \left(-\frac{\Phi}{k_B T} \right) = \left(\frac{a}{x} \right)^{a/\sigma}.$$

Из последнего выражения видно, что плотность частиц в слое убывает с глубиной проникновения, примерно как степенная функция. Характерным расстоянием, на котором плотность уменьшается в e раз, является

$$x - a = a(e^{\sigma/a} - 1) \approx \sigma.$$

Величина b устанавливается достаточно большой, чтобы обеспечить малость характерного радиуса

взаимодействия с барьером по сравнению с расстоянием до стенки, $\sigma \ll b$, что гарантирует исчезающе малую плотность частиц у твердой стенки и применимость соотношений (25), (26).

Для потенциального барьера вида (27) подынтегральное выражение в (26) отлично от нуля только в пристеночном слое толщиной порядка σ . В силу макроскопичности системы плотность частиц в пристеночном слое зависит только от расстояния до стенки — переменные интегрирования разделяются, и трехмерный интеграл (26) распадается в сумму трех одинаковых одномерных интегралов вида

$$\begin{aligned} I_x &= I_y = I_z = \\ &= \frac{S}{3V} \lim_{\sigma/a \rightarrow 0} \int_{-(a+b)}^{a+b} x \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x} \rho(x) + \frac{\partial \Phi_p}{\partial x} \rho_p(x) \right] dx = \\ &= \frac{1}{3a} \lim_{\sigma/a \rightarrow 0} \int_a^{a+b} x \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x} \rho(x) + \frac{\partial \Phi_p}{\partial x} \rho_p(x) \right] dx. \quad (28) \end{aligned}$$

Предпоследнее равенство в (28) справедливо для четных функций $\Phi(x)$. Четность $\Phi(x)$ влечет четность произведения $x \partial \Phi / \partial x$. Подставляя выражение (27) в (28), для давления получаем

$$\begin{aligned} p &= 3I_x = k_B T \int_a^{a+b} \left(\frac{\rho(x)}{\sigma} + \frac{\rho_p(x)}{\sigma_p} \right) dx = \\ &= \frac{k_B T}{S} \left(\frac{\langle \Delta N \rangle}{\sigma} + \frac{\langle \Delta N_p \rangle}{\sigma_p} \right), \quad (29) \end{aligned}$$

где $\langle \Delta N \rangle$ и $\langle \Delta N_p \rangle$ — средние числа классических и квантовых частиц в области $[a, a+b]$ (под барьером). В пределе $\sigma/a \rightarrow 0$ под интегралом (28) «выживает» только главный по $x'/a = (x-a)/a$ порядок в $\Phi(x)$. Предельный переход $\sigma/a \rightarrow 0$ равносителен замене функции $\Phi(x)$ под интегралом (28) на ее асимптотику при $x'/a \rightarrow 0$:

$$\tilde{\Phi}(x') = \begin{cases} -\frac{k_B T x'}{\sigma}, & x < -a, \\ 0, & -a \leq x \leq a, \\ \frac{k_B T x'}{\sigma}, & x > a. \end{cases} \quad (30)$$

Таким образом, расчет давления сводится к простому усреднению с функцией распределения (15) числа частиц под барьером, заданным функцией (30). Такое усреднение может быть выполнено численно методом Монте-Карло.

Для моделирования макроскопических систем применяются периодические граничные условия, отвечающие отсутствию границ. С другой стороны, при вычислении давления, задаваемого уравнением (26), необходимо наличие поверхности. Проблема решается наложением периодических граничных условий только в плоскости yz и их отсутствием вдоль оси x . Численный расчет давления с помощью уравнения (29) методом Монте-Карло осуществляется в пределах ячейки периодичности. Поскольку вклад в (29) дают только частицы в области барьера, для расчета достаточно моделировать только поверхностный слой. В представленных компьютерных расчетах численно моделируется фрагмент поверхностного слоя в области $x \in [c, a+b]$. В плоскости yz наложены периодические граничные условия. Твердая плоская стенка при $x=c$ обеспечивает заданную плотность частиц в предбарьерной области $[c, a]$. Толщина слоя $a-c$ устанавливается много большей радиуса корреляций частиц, так что возмущающее действие твердой стенки не сказывается на статистическом поведении частиц в подбарьерной области.

Слой $[c, a]$, внутри которого $\nabla \Phi(\mathbf{r}) = 0$, служит для изоляции подбарьерного слоя $[a, a+b]$ от возмущений, вносимых плоской границей при $x=c$. Затухание этих возмущений на расстоянии $a-c$ от стенки контролируется вычислением соответствующих корреляционных функций. В представленных численных расчетах $b = a-c$. Характерный радиус $\sigma = b/15$ гарантирует уменьшение плотности частиц у твердой стенки за барьером в $e^{15} \approx 3 \cdot 10^6$ раз; при этом под барьером содержится в среднем примерно 7% всех частиц.

Выражение (29) по своему внешнему виду напоминает выражение для парциальных давлений в идеальном газе, однако это сходство только внешнее, так как величины $\langle \Delta N \rangle$ и $\langle \Delta N_p \rangle$ не являются средними числами частиц и не являются независимыми.

Комбинируя выражения (20) и (26), получаем выражение для кинетической энергии электронов в системе с ненулевым давлением:

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &\equiv \langle K_{vir}^p \rangle = \frac{3}{2} (pV - N_p k_B T) + \langle K_{vir} \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \int_V \mathbf{r} \cdot (\nabla \Phi(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \nabla \Phi_p(\mathbf{r}) \rho_p(\mathbf{r})) dV - \\ &\quad - \frac{3}{2} N_p k_B T + \langle K_{vir} \rangle. \quad (31) \end{aligned}$$

Из соотношения (31) следует, что в общем случае виртуальным эстиматором кинетической энергии в сме-

си с ненулевым давлением, состоящей из N квантовых и N_p классических частиц, является величина

$$K_{vir}^p = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{l < k} |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \cdot \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^{N_p} |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}^k| \xi'_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}^k|) + \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \cdot \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) \right) + \frac{1}{2} \left(\sum_{l < k} |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k| E'_{lk} (|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|) + \sum_{k=1}^{N_p} \mathbf{r}^k \cdot \nabla \Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) + \sum_{k=1}^{N_p} \mathbf{r}^k \cdot \nabla \Phi_p(\mathbf{r}^k) \right) - \frac{3}{2} N_p k_B T, \quad (32)$$

где функции $\Phi(\mathbf{r})$ и $\Phi_p(\mathbf{r})$ описывают взаимодействия со стенкой соответственно квантовых и классических частиц. В случае частиц, взаимодействующих по закону Кулона в отсутствие других внешних полей кроме пристеночного барьера, выражение (31) упрощается:

$$K_{vir}^p = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \cdot \nabla \Phi(\mathbf{r}_i^k) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_p} \mathbf{r}^k \cdot \nabla \Phi_p(\mathbf{r}^k) - \frac{1}{2} U - \frac{3}{2} N_p k_B T, \quad (33)$$

где U — эстиматор потенциальной энергии, определенный в (17). В частном случае системы между двумя плоскостями на расстоянии $2b$ с барьерной функцией (27) получаем

$$K_{vir}^p = \frac{3}{2} k_B T b \left(\frac{\Delta N}{\sigma} + \frac{\Delta N_p}{\sigma_p} \right) + \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{l < k} |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^{N_p} |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}^k| \xi'_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}^k|) \right) + \frac{1}{2} \left(\sum_{l < k} |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k| E'_{lk} (|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|) \right) - \frac{3}{2} N_p k_B T. \quad (34)$$

В системе частиц с кулоновским взаимодействием

формула (34) принимает вид

$$\langle K_{vir}^p \rangle = \frac{3}{2} k_B T b \left(\frac{\langle \Delta N \rangle}{\sigma} + \frac{\langle \Delta N_p \rangle}{\sigma_p} \right) - \frac{1}{2} \langle U \rangle - \frac{3}{2} N_p k_B T. \quad (35)$$

Каждая из формул (31)–(35) состоит из поверхностных (содержащих функции $\Phi(\mathbf{r})$, $\Phi_p(\mathbf{r})$ или величины ΔN , ΔN_p) и объемных слагаемых. Только в макроскопическом пределе наличие поверхности не влияет на объемные слагаемые. В системе с периодическими граничными условиями одновременный расчет поверхностных и объемных слагаемых невозможен. Поэтому они вычисляются раздельно: моделируется объемная система с периодическими граничными условиями, и рассчитывается величина $\langle U \rangle / 2$, затем моделируется система с периодическими условиями только в плоскости yz , и оцениваются поверхностные вклады в расчете на один протон в макроскопической системе с той же валовой объемной плотностью ρ :

$$\frac{\langle K_{vir}^p \rangle - \langle K_{vir} \rangle}{N_p} = \frac{3}{2} \left(\frac{p}{\rho} - k_B T \right) = \frac{3}{2} k_B T \left[\frac{1}{S \rho} \left(\frac{\langle \Delta N \rangle}{\sigma} + \frac{\langle \Delta N_p \rangle}{\sigma_p} \right) - 1 \right]. \quad (36)$$

Для вычисления кинетической энергии квантовых частиц в расчете на одну частицу правая часть уравнения (36) добавляется к отношению $\langle K_{vir} \rangle / N_p$, рассчитанному в объемной системе. При оценке поверхностных вкладов объемная плотность частиц за пределами барьера заранее неизвестна и рассчитывается усреднением в области $[c + \delta, c + a - \delta]$. Варьированием величины δ контролируется отсутствие возмущений плотности, связанных с близостью границы. Заданная величина плотности и электронейтральность в предбарьерной области достигаются варьированием размеров ячейки периодичности и параметров σ , σ_p на начальном сегменте случайного марковского процесса. Этот сегмент исключается из расчета средних. Специальная система обратных связей, заложенных в алгоритм компьютерной программы, автоматически обрабатывает заданное значение плотности. Для вычисления давления достаточно выполнить только моделирование фрагмента поверхностного слоя. Для расчета энергии необходимо выполнить моделирование еще и объемной системы.

4.2. Численные результаты

Численные расчеты методом Монте-Карло для плотной водородной плазмы выполнены на компьютере с процессором PENTIUM IV 3.2 GHz. Расчет одного термодинамического состояния занимал примерно 20 ч. Применены периодические граничные условия. Ячейка периодичности содержала 1000 протонов и 1000 электронов. Электростатические взаимодействия между частицами рассчитывались методом ближайшего образа [19]. Протоны описывались как классические частицы, а электроны — как квантовые. Фейнмановская траектория каждого электрона представлена замкнутой ломаной, состоящей из $M = 20$ звеньев. В отдельных расчетах при относительно низких температурах в системе с одним и двумя электронами число вершин составляло $M = 320$. При расчете электростатического взаимодействия электронов с протонами применен описанный выше метод распределенного заряда квантовой частицы, позволяющий уменьшить количество звеньев в фейнмановской траектории примерно на порядок. Квантовомеханическая неразличимость (обмен) электронов описывалась явным образом с учетом спиновой переменной. Расчет комбинаторных весовых коэффициентов диаграмм сцепленных фейнмановских траекторий проводился методом случайной выборки одновременно с совершением марковских шагов. Расчет квантовомеханических наблюдаемых выполнен усреднением соответствующих эстиматоров по конфигурациям частиц и фейнмановских траекторий, распределенных по Гиббсу. Последовательности конфигураций получены численно с помощью случайного марковского процесса. Один макрошаг процесса состоял из попытки пространственного сдвига и поворота случайным образом выбранной фейнмановской траектории электрона, M попыток сдвига одной из вершин этой траектории и пространственного сдвига случайным образом выбранного протона. Такие макрошаги чередовались с попытками сцепления и расщепления фейнмановских траекторий в соответствии с комбинаторными весовыми коэффициентами формирующихся диаграмм и гиббсовскими весами микросостояний. Применена процедура последовательного охлаждения системы, в которой в качестве начальной конфигурации для расчета следующего термодинамического состояния выбиралась последняя конфигурация частиц, полученная при расчете предыдущего состояния. Начальный сегмент марковского процесса («термализация») исключался из расчета равновесных средних. При моделиро-

вании серии термодинамических состояний в первом из них на этапе термализации применялась процедура последовательного размножения вершин фейнмановских траекторий, что позволяло существенно ускорить достижение термодинамического равновесия, особенно при расчетах с большими количествами вершин. При моделировании последующих термодинамических состояний длина сегмента термализации уменьшалась в пять раз. Длина марковского процесса при расчете одного термодинамического состояния составляла 10^6 макрошагов, что соответствует случайной выборке, состоящей примерно из $1.2 \cdot 10^7$ конфигураций; при этом первые 200 тысяч макрошагов исключались из вычислений средних. В расчетах в системе с одним и двумя электронами выполнялось $2 \cdot 10^7$ макрошагов, охватывающих примерно $2 \cdot 10^9$ конфигураций. Величины статистических погрешностей оценивались по флуктуациям частичных средних. Для этого марковский процесс разбивался на десять равных сегментов, на которых рассчитывались соответствующие средние значения эстиматоров.

Величины максимальных пространственных сдвигов и поворотов на этапе термализации корректировались компьютерной программой автоматически и зависели от конкретных условий моделирования. Например, при температуре $T = 18200$ К и плотности $\rho = 0.370 \cdot 10^{20}$ см⁻³ максимальная величина пространственного сдвига траектории составляла $\Delta r_{max}^e = 0.1$ Å для электрона и $\Delta r_{max}^p = 0.08$ Å для протона, максимальный угол поворота траектории $\Delta \varphi_{max} = 62^\circ$, максимальный пространственный сдвиг вершины траектории $\Delta r_{max}^v = 0.33$ Å. Вероятности принятия новых конфигураций составили соответственно 60.3, 63.9, 61.9 и 59.4%. При расчете этого термодинамического состояния совершалось $4.71 \cdot 10^5$ попыток сцепления и расщепления фейнмановских траекторий; при этом в 270-и из них новые конфигурации были приняты. Поиск близких пар вершин на каждом макрошаге проводился среди 20-и случайным образом выбранных претендентов. Попытка сцепления или расщепления проводилась, если расстояние между двумя вершинами было меньше 3.8 Å. Применялась описанная в [46] процедура равномерного растяжения траектории при их сцеплениях и расщеплениях. С учетом диаграмм с отрицательными комбинаторными коэффициентами средний относительный статистический вес конфигурации в этих условиях составил 0.94 от такового в отсутствие обмена. Эти параметры сильно зависят от условий расчета. Например, при той же плотности, но при темпера-

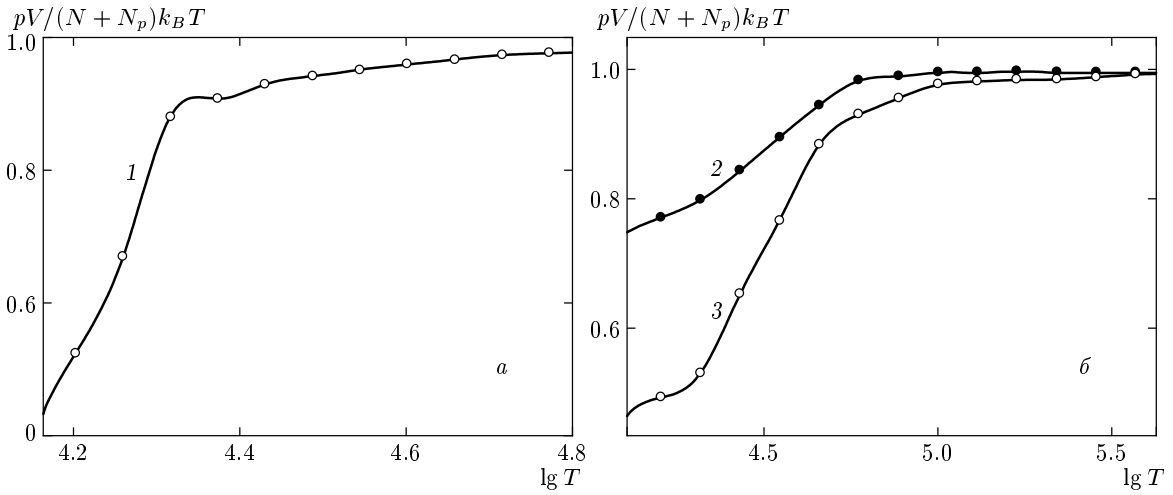


Рис. 1. Температурные зависимости фактора сжимаемости водородной плазмы вдоль изохоры, отвечающей плотностям $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1), $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2), $1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (3)

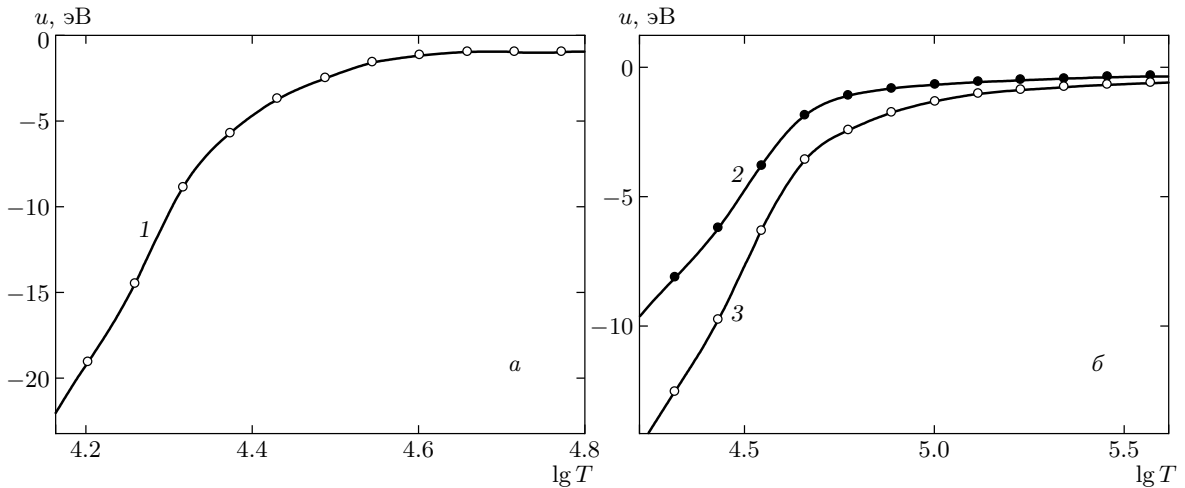


Рис. 2. Температурные зависимости средней потенциальной энергии u электрона в водородной плазме вдоль изохоры, отвечающей плотностям $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1), $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2), $1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (3)

туре 30700 К оптимальными оказались значения $\Delta r_{max}^e = 75 \text{ \AA}$ и $\Delta r_{max}^p = 150 \text{ \AA}$, но $\Delta r_{max}^v = 0.30 \text{ \AA}$. С повышением температуры быстро растет вес несвязанных состояний электронов и пространственные смещения частиц на большие расстояния становятся более вероятными.

На рис. 1а представлен результат расчета уравнения состояния водородной плазмы вдоль изохоры, отвечающей плотности $\rho = 0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С повышением температуры фактор сжимаемости асимптотически приближается к единице, что отвечает случаю идеального газа. При температуре ниже 20000 К зависимость резко отклоняется в сторону низких значений. Быстрое уменьшение давле-

ния обусловлено здесь ростом статистических весов связанных состояний электронов. В пределе низких температур из пар электрон-протон формируются электронейтральные атомы водорода и количество несвязанных частиц эффективно уменьшается. Наряду с этим усиление корреляций между протонами и электронами смещает равновесие в сторону сил притяжения, что также способствует уменьшению давления в системе. Аналогичные зависимости получены для более плотной плазмы с плотностями $\rho = 0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $\rho = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1б). Резкое отклонение от высокотемпературной ветви наблюдается соответственно при температурах около 45000 К и 90000 К. Формирование

связанных состояний протон–электрон как причина резкого уменьшения давления при этих температурах подтверждается и анализом поведения средней потенциальной энергии электрона (рис. 2), хотя соответствующий излом на зависимости здесь менее выражен. Резкое убывание потенциальной энергии обусловлено усилением взаимодействий между протонами и электронами, что свидетельствует об усилении корреляций между ними. Качественные изменения в системе в этих температурных точках следует интерпретировать как начало формирования электронных оболочек атомов, а состояния за пределами этих границ — как состояния полной ионизации. Это подтверждается и анализом корреляционных функций протон–электрон.

На рис. 3 представлены радиальные распределения плотности вероятности обнаружить электрон на заданном расстоянии R от протона:

$$D(R) = 4\pi R^2 \rho(R),$$

где $\rho(R)$ — локальная плотность электронов. Кривая 1 отвечает температуре выше граничной (состояние полной ионизации), кривая 2 получена при граничной температуре, а кривая 3 — при температуре ниже граничной. Образующийся максимум на зависимости $D(R)$ в районе боровского радиуса ($a_B \approx 0.5 \text{ \AA}$) отражает формирование электронной оболочки атома. Положение максимума отвечает основному квантовому состоянию атома. Высота максимума на кривой 3 на рис. 3 почти в пять раз меньше, чем в основном квантовом состоянии атома водорода. Вклады ближайших возбужденных квантовых состояний практически не влияют на положении этого максимума. Такой результат вполне естествен, если учесть, что энергетический зазор между первым и вторым квантовыми состояниями атома водорода составляет примерно 10 эВ, в то время как температура, при которой получена кривая 3 на рис. 3, только немного превышает 2 эВ. В этих условиях статистический вес первого возбужденного состояния электронной оболочки на два порядка меньше основного, а высшие возбужденные состояния вследствие взаимодействия с соседними частицами вырождаются в коллективные электронные состояния электронного газа. С повышением температуры до 50000–80000 К вклады ближайших возбужденных состояний электронной оболочки становятся сравнимыми со вкладом основного, однако при таких температурах статистические веса, отвечающие формированию индивидуальных электронных оболочек протонов, становятся исчезающе малыми по

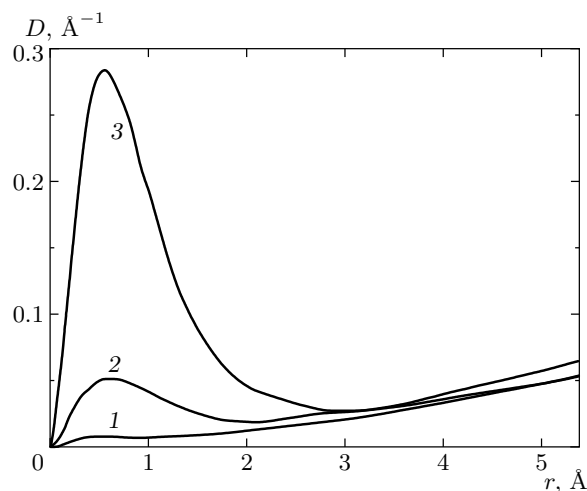


Рис. 3. Радиальные распределения плотности вероятности обнаружения электронов около протона в водородной плазме с плотностью $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и различными значениями температуры: 1 — 100000 К; 2 — 45500 К; 3 — 26900 К

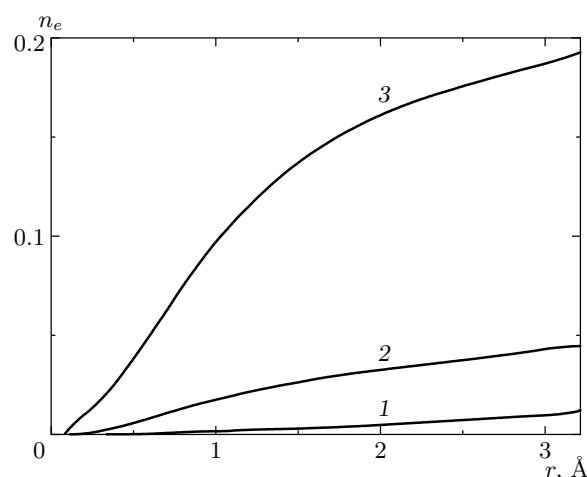


Рис. 4. Среднее количество электронов на расстояниях, меньших чем R , в водородной плазме с плотностью $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и различными значениями температуры: 1 — 100000 К; 2 — 45500 К; 3 — 26900 К

сравнению с состояниями, отвечающими электронному газу.

Связывание электронов в электронные оболочки является главной причиной резкого уменьшения давления при охлаждении плазмы. На рис. 4 представлены зависимости среднего количества электронов в сферической окрестности радиуса R около протона. При температуре 27000 К примерно 20 %

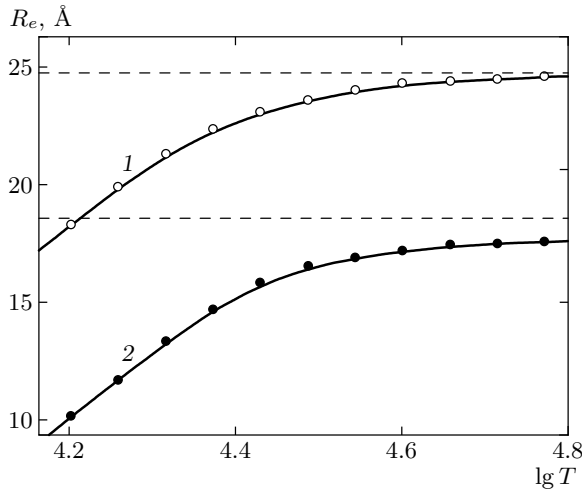


Рис. 5. Температурные зависимости радиуса сферы, описанной вокруг протона и содержащей в среднем один электрон, в плазме различной плотности: 1 — $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 2 — $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

электронов связаны в электронные оболочки протонов, т. е. общее количество несвязанных частиц в системе эффективно уменьшается на 10%. Примерно на такую же величину уменьшается и фактор сжимаемости по сравнению с граничной температурой 45000 К, ниже которой он начинает резко убывать (см. рис. 16).

На рис. 5 изображены зависимости $R_e(T)$ радиуса сферической окрестности протона, содержащей в среднем один электрон. Средняя плотность системы, при которой получена кривая 1, отвечает объему 64000 \AA^3 в расчете на один электрон. Сфера такого объема имеет радиус $R_e^\infty = 24.8 \text{ \AA}$. Для кривой 2 соответствующая величина равна $R_e^\infty = 18.6 \text{ \AA}$. В отсутствие пространственных корреляций в сфере радиуса R_e^∞ около протона содержится в среднем один электрон. Величина отклонения величины $R_e(T)$ от R_e^∞ дает представление о степени развитости пространственных корреляций между протонами и флуктуациями электронной плотности в плазме. Из сравнения зависимостей на рис. 5 видно, что с ростом плотности корреляции усиливаются.

На рис. 6а, в представлены температурные зависимости кинетической энергии электронов, полученные усреднением основного эstimатора по формуле (16), а на рис. 6б, г — вириального эstimатора по формуле (35). Видно хорошее совпадение результатов, полученных обоими методами, что свидетельствует не только о корректности расчета кинетической энергии, но также и уравнения состояния, так как расчет энергии с вириальным эstimатором

включает и расчет давления. Расчет с вириальным эstimатором сопровождается меньшими статистическими погрешностями, что видно из меньшего разброса точек относительно аппроксимационной кривой. Кинетическая энергия электронов при охлаждении плазмы сначала уменьшается, а затем растет. Положение минимума энергии на температурной оси, $T_{min} \approx 31000 \text{ К}$, слабо зависит от плотности плазмы и при уменьшении плотности на порядок смещается к низким температурам примерно на 5%. Рост кинетической энергии электронов при охлаждении является исключительно квантовым эффектом и объясняется ростом статистических весов квантовых состояний электронов, пространственно локализованных около протона. Главный вклад здесь дает основное квантовое состояние электронной оболочки атома водорода с кинетической энергией 13.6 эВ. Средняя кинетическая энергия приближается к этому значению задолго до окончательного формирования электронных оболочек, так как тепловое движение в пространственно-делокализованных квантовых состояниях вносит в общий баланс свой вклад порядка 3–4 эВ в расчете на один электрон. Существенное отклонение кинетической энергии электронов от классического предела $3k_B T/2$ наблюдается при температуре ниже 40000 К (рис. 7). Уже при температуре плазмы 16000 К кинетическая энергия электронов соответствует кинетической энергии классических частиц при температуре 100000 К. Таким образом, квантовые эффекты приводят к эффективному «разогреву» электронной подсистемы: средняя энергия электрона выше средней энергии иона, причем разница растет при охлаждении плазмы и достигает нескольких электронвольт (рис. 8). Энергии частиц на приведенных на рис. 8 зависимостях меняют знак с положительного на отрицательный (т. е. плазма становится сильно неидеальной) при температуре около 30000 К — почти одновременно с переходом в режим квантового поведения электронной компоненты. Для корректного описания неидеальной водородной плазмы к электронной компоненте должна применяться квантовая статистика.

На основе полученных данных можно заключить, что в плазме с плотностью $\rho \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ граничная температура, разделяющая квантовый и классический режимы в кинетике электронов, составляет примерно 40000 К. Если при определении границы квантового поведения электронов использовать традиционный критерий, основанный на сравнении тепловой длины волны де Бройля $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_e k_B T}$ со средним расстоянием ρ^{-3} меж-

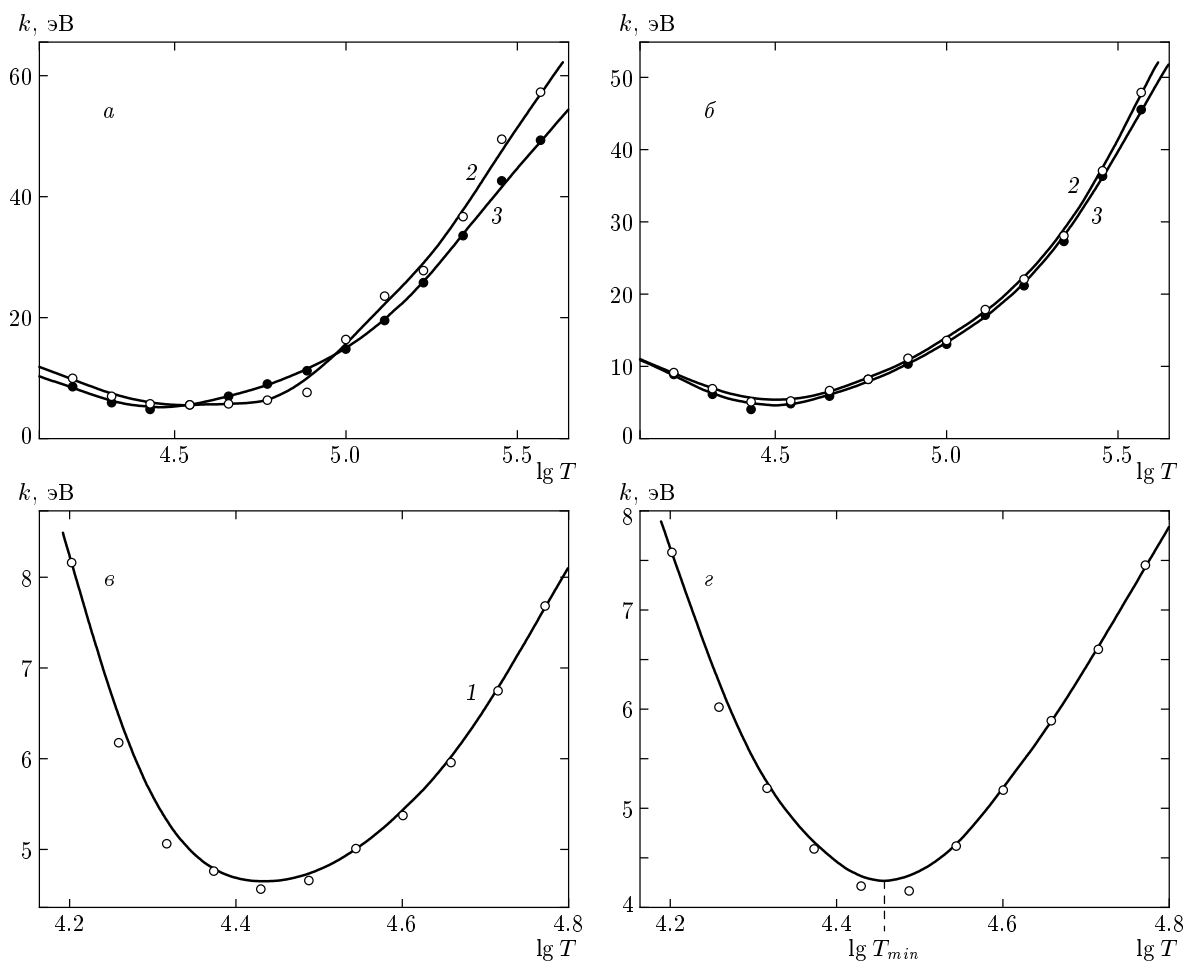


Рис. 6. Температурные зависимости средней кинетической энергии k электрона в водородной плазме с плотностью $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1), $1.25 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2), $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (3). Расчеты выполнены усреднением основного эстиматора (16) — а, в и усреднением вириального эстиматора (35) — б, г

ду соседними частицами, то при $\rho = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ этот критерий приводит к граничной температуре 12000 К. Как видно из зависимости, приведенной на рис. 7, при такой температуре кинетическая энергия электронов отличается от своего классического предела в несколько десятков раз. Неприменимость критерия де Бройля в этих условиях происходит из-за того, что он не принимает во внимание сильных кулоновских корреляций между частицами. С другой стороны, система классических точечных заряженных частиц в принципе неустойчива, так как ее статистическая сумма расходится в точках сингулярности кулоновского потенциала при любых конечных температурах. Сходимость статистической суммы и равновесных средних в водородной плазме обеспечивается за счет квантовомеханической пространственной делокализации электронов. Независимо от

применяемых критериев можно только в условном смысле говорить о «классическом поведении» электронной подсистемы, так как само существование плазмы при любых температурах обеспечено как раз квантовым поведением электронов.

Экранирование электростатических сил и квантовомеханическая пространственная делокализация электронов являются специфическими условиями, в которых формируются взаимодействия частиц и давление в водородной плазме. На рис. 9 показан типичный пример потенциала средней силы

$$W(R) = -k_B T \ln [g(R)] + \text{const},$$

где $g(R)$ — соответствующая корреляционная функция, для взаимодействий электрон–электрон и протон–протон в сравнении с кулоновским взаимодействием в вакууме двух элементарных точечных за-

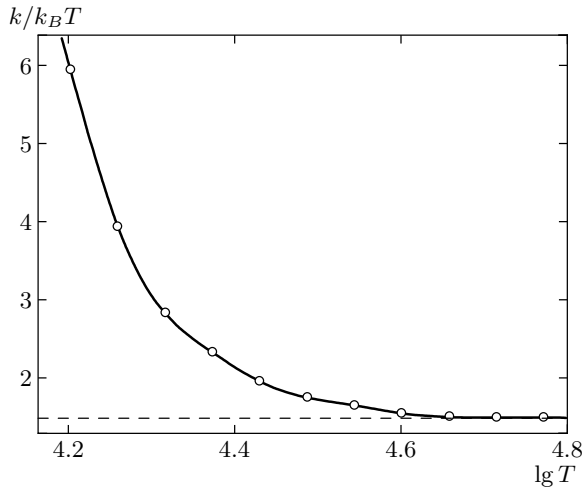


Рис. 7. Температурная зависимость средней кинетической энергии электрона (в единицах $k_B T$) в водородной плазме с плотностью $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Расчет выполнен усреднением основного эстиматора по формуле (16)

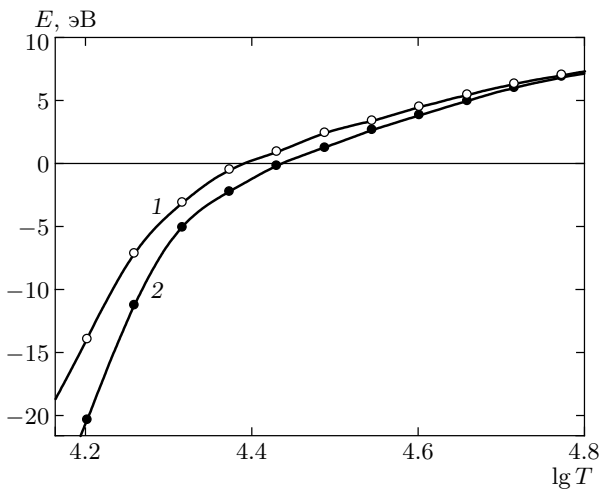


Рис. 8. Температурные зависимости полных равновесных средних энергий электрона (1) и протона (2) в водородной плазме с плотностью $0.156 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

рядов. На расстояниях, больших чем 18 \AA , все кулоновские взаимодействия практически полностью экранированы. Квантовая делокализация проявляется на расстояниях, меньших чем 3 \AA , в виде существенного ослабления взаимодействия электронов по сравнению с протонами. Потенциал W средней силы взаимодействия электронов с протонами имеет ярко выраженный максимум на расстояниях $3\text{--}5 \text{ \AA}$ (рис. 10). Для выяснения природы этого максиму-

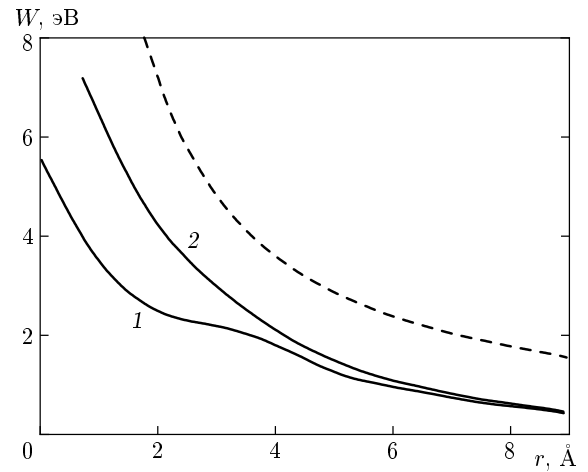


Рис. 9. Потенциалы средней силы взаимодействий электрон-электрон (1) и протон-электрон (2) в водородной плазме с плотностью $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при температуре 30700 К. Штрихи — кулоновское взаимодействие двух точечных элементарных зарядов в вакууме

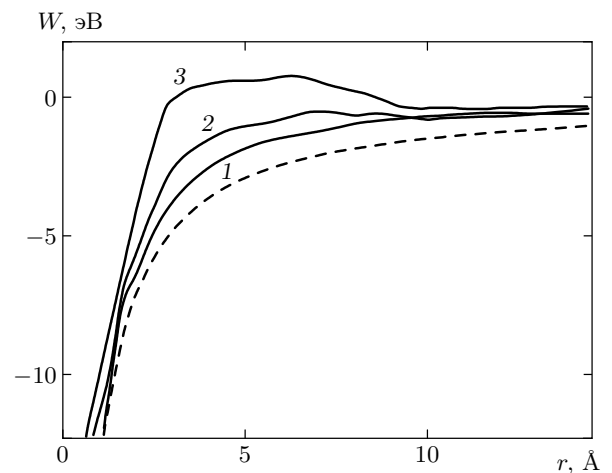


Рис. 10. Потенциалы средней силы взаимодействия протонов с электронами в водородной плазме с плотностью $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при температурах 39900 К (1), 23600 К (2), 18200 К (3). Штрихи — кулоновское взаимодействие двух противоположных точечных элементарных зарядов в вакууме

ма выполнены детальные исследования корреляций изолированной пары протон-электрон, а также в присутствии третьей (электрона) и четвертой (протона) частиц. В первом случае единственный протон фиксировался в центре сферической полости радиуса 18.6 \AA . Объем такой полости соответствует плот-

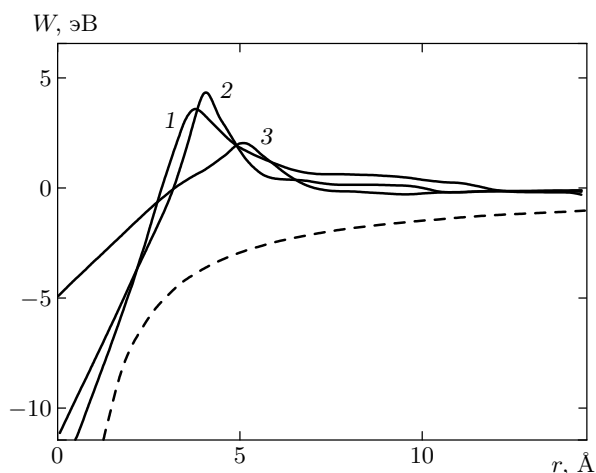


Рис. 11. То же, что на рис. 10, в системе из двух протонов и двух электронов в сферической полости радиуса 23.45 \AA при температурах 14000 K (1), 11000 K (2), 4900 K (3)

ности $0.370 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в макросистеме. Электрон свободно двигался в кулоновском поле протона в пределах этой полости. Генерировались длинные марковские процессы с различной степенью дискретизации фейнмановской траектории электрона — от 40 до 320 звеньев. Во всех сеансах на зависимости потенциала средней силы не обнаружено максимума, подобного тому, который наблюдается на рис. 10 в многочастичной системе, — зависимость монотонная, хотя и существенно отличающаяся от кулоновской для точечных зарядов. Очевидно, максимумы на кривых на рис. 10 обусловлены многочастичными корреляциями. Для определения минимального числа частиц, участвующих в формировании этих максимумов, выполнено моделирование системы, состоящей из двух протонов и двух электронов. Протон фиксировался в центре сферы радиуса 23.45 \AA , отвечающей той же средней плотности, что и в первом случае. Один из протонов фиксировался в центре сферической полости. Рассчитывался потенциал средней силы взаимодействия этого протона с электронами. Результат расчета представлен на рис. 11: как и в макросистеме, здесь образуются максимумы примерно той же высоты, хотя и более узкие. Для выяснения роли второго протона в формировании этого максимума выполнена дополнительная серия расчетов в полости того же объема, но состоящей из одного протона и двух электронов. В этом случае максимум на зависимости потенциала средней силы опять исчезает. На основе полученных данных следует заключить, что для формирования

максимума на зависимости потенциала средней силы взаимодействия протонов с электронами, $W(r)$, необходимо присутствие второго протона. Удаление второго протона делает зависимость $W(r)$ монотонной. Анализ пространственных расположений протонов и электронных траекторий в ходе моделирования приводит к следующему механизму, объясняющему форму кривой $W(r)$. С понижением температуры каждый из электронов оказывается достаточно сильно пространственно связанным с одним из протонов. С усилением корреляций электронное облако в значительной степени следует за перемещением одного из протонов. Поэтому с понижением температуры на корреляции протон–электрон накладывается влияние корреляций протон–протон. На расстояниях, превышающих примерно 5 \AA , взаимодействие протонов сильно экранировано и меньше $k_B T$ (см. рис. 9). Наоборот, на расстояниях, меньших 5 \AA , протоны расталкиваются. Таким образом, увлекая с собой электроны, два протона препятствуют сближению протона и электрона, втянутого в поле другого протона на расстояния порядка 5 \AA . Эти многочастичные корреляции приводят к эффекту дополнительного отталкивания между протоном и электроном на этих расстояниях. На меньших расстояниях эффект нивелируется на фоне высокой электронной плотности за счет уже втянутого в поле протона первого электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Caillol, J. Chem. Phys. **111**, 6528, 6538 (1999).
2. R. Rousseau and D. Marx, J. Chem. Phys. **111**, 5091 (1999).
3. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
4. S. Fahy, X. W. Wang, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **61**, 1631 (1988).
5. D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
6. X.-G. Zhang and D. M. C. Nicholson, Phys. Rev. B **60**, 4551 (1999).
7. Sh. Liu, P. W. Ayers, and R. G. Parr, J. Chem. Phys. **111**, 6197 (1999).
8. R. D. Muino and A. Salin, Phys. Rev. B **60**, 2074 (1999).
9. M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **111**, 911 (1999).

10. L. D. Fosdick and H. F. Jordan, *Phys. Rev.* **143**, 58 (1966).
11. H. F. Jordan and L. D. Fosdick, *Phys. Rev.* **171**, 128 (1968).
12. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, *Ж. вычислит. матем. и матем. физики* **13**, 408 (1973).
13. В. С. Филинов, *ТВТ* **11**, 871 (1973).
14. В. С. Филинов, *ТВТ* **13**, 251 (1975).
15. В. С. Филинов, *ТВТ* **13**, 1146 (1975).
16. В. С. Филинов, *ТВТ* **14**, 245 (1976).
17. V. S. Filinov, *Phys. Lett.* **54A**, 259 (1975).
18. V. S. Filinov, *Phys. Lett.* **55A**, 219 (1975).
19. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
20. M. Mella, G. Morosi, and D. Bressanini, *Phys. Rev. E* **61**, 2050 (2000).
21. С. В. Шевкунов, *ТВТ* **29**, 45 (1991).
22. J. S. Kole and H. De Raedt, *Phys. Rev. E* **64**, 16704 (2001).
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).
24. Г. Вейль, *Теория групп и квантовая механика*, Мир, Москва (1983).
25. M. C. Gordillo, *Phys. Rev. B* **60**, 6790 (1999).
26. P.-N. Roy and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **110**, 3647 (1999).
27. N. V. Blinov and P.-N. Roy, *J. Chem. Phys.* **116**, 4808 (2002).
28. E. L. Pollock and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **30**, 2555 (1984).
29. D. M. Ceperley and E. L. Pollock, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 351 (1986).
30. E. L. Pollock and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **36**, 8343 (1987).
31. D. M. Ceperley and E. L. Pollock, *Phys. Rev. B* **39**, 2084 (1989).
32. N. V. Blinov, P.-N. Roy, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **115**, 4484 (2001).
33. D. M. Ceperley and E. Manousakis, *J. Chem. Phys.* **115**, 10111 (2001).
34. P.-N. Roy, S. Jang, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **111**, 5303 (1999).
35. Sh. Miuza and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **115**, 5353 (2001).
36. Ch. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **99**, 8038 (1993).
37. P. Beran, *Phys. Rev. B* **59**, 9725 (1999).
38. F. H. Zong, C. Lin, and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. E* **66**, 36703 (2002).
39. E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
40. С. В. Шевкунов, Рукопись деп. в ВИНТИ, № 6370-B87 (1987).
41. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, *Molecular Simulation* **7**, 249 (1991).
42. С. В. Шевкунов, в сб. *Современные проблемы статистической физики*, под ред. И. Р. Юхновского, Наукова думка, Киев (1989), т. 1, с. 379.
43. С. В. Шевкунов, *Математическое моделирование* **2**, 3 (1990).
44. С. В. Шевкунов, *ДАН* **369**, 43 (1999).
45. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **118**, 36 (2000).
46. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **121**, 1098 (2002).
47. С. В. Шевкунов, *ДАН* **382**, 615 (2002).
48. M. Skorobogatiy and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **60**, 1433 (1999).
49. Р. П. Фейнман, А. Р. Хибс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва (1968).
50. Ф. А. Березин, *Метод вторичного квантования*, Наука, Москва (1986).
51. N. Marki and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **90**, 904 (1989).
52. Р. П. Фейнман, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1978).
53. M. F. Herman, E. J. Bruskin, and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **76**, 5150 (1982).
54. M. Takahashi and M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 963 (1983).
55. M. Parinello and A. Rahman, *J. Chem. Phys.* **80**, 860 (1984).
56. J. D. Doll and D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **83**, 768 (1985).
57. S. Jang and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **115**, 7832 (2001).