

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛОВ ПО ТРАЕКТОРИЯМ ФЕЙНМАНА ТЕРМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

*С. В. Шевкунов* \*

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

Поступила в редакцию 27 ноября 2006 г.

Методом интегралов по траекториям Фейнмана исследована термическая ионизация водорода в областях температур  $10^4$ – $10^5$  К и плотностей  $10^{24}$ – $10^{28}$  м<sup>-3</sup>. Метод впервые реализован в условиях статистического ансамбля с флуктуирующим объемом. Компьютерный расчет многомерных интегралов выполнен методом Монте-Карло с предварительным численным тестированием на задаче об основном квантовом состоянии сжатого атома водорода, допускающей аналитическое решение. На  $p$ - $T$ -плоскости состояний плазмы определено положение изолиний постоянства степени ионизации. Рассчитаны пространственные корреляционные функции электронов и ядер, оценены квантовые эффекты в поведении электронной компоненты. Показано, что из-за сильного кулоновского взаимодействия плазма остается существенно квантовой в широкой области термодинамических состояний, где формальное применение критерия вырождения предсказывает классический режим. Развита принципиально точный стохастический метод расчета равновесной кинетической энергии пространственно-ограниченной системы квантовых частиц, свободный от проблемы расходимости дисперсии.

PACS: 52.65.Pp, 61.20.Ja

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В области температур, сравнимых с температурой термической ионизации, энергия водородной плазмы формируется в основном на межчастичных расстояниях порядка тепловой длины волны де Бройля электронов, которая в плазме средней и низкой плотностей может быть значительно меньше среднего расстояния между соседними частицами. В этой области термодинамических состояний водородная плазма демонстрирует существенно квантовое поведение, несмотря на то что формальное применение критериев вырождения электронной компоненты должно свидетельствовать о переходе к классическому режиму. Из-за необходимости явного описания существенно квантового поведения электронной компоненты и сильных межчастичных корреляций область состояний частичной ионизации представляет наибольшие трудности для теоретического исследования. В то же время получение термодина-

мических характеристик водородной плазмы в широком диапазоне условий является одним из определяющих условий в решении ряда ключевых задач энергетики, включая магнито-газодинамические генераторы и проблему управляемого термоядерного синтеза.

Последние десятилетия численный расчет термодинамических и структурных характеристик неупорядоченных систем квантовых частиц в широкой области термодинамических состояний предпринимается различными методами с разной степенью детализации описания межчастичных корреляций. Наиболее распространенными являются методы, основанные на приближении локальной плотности [1], а также диффузионный метод Монте-Карло [2–9], в котором переходом в мнимое время решение уравнения Шредингера для основного квантового состояния сводится к моделированию диффузионного процесса. Для исследования плазмы применяются также методы, основанные на псевдопотенциальных моделях [10], в которых квантовые эффекты учитыва-

\*E-mail: root@svsh.tu.neva.ru

ются эффективно в функциях межчастичных взаимодействий.

Формализм на основе интегралов по траекториям [11, 12] впервые позволил построить численный метод моделирования квантовых систем на том же уровне подробности, как это было сделано двумя десятилетиями раньше для систем классических частиц. Формулировка квантового метода Монте-Карло на основе интегралов по траекториям, явилась, по существу, революционным событием. Однако в начале девяностых годов его развитие приостановилось. Одним из наиболее серьезных препятствий явилась проблема корректного включения в расчетные алгоритмы квантово-механической неразличимости частиц со спином.

Первое применение метода «Монте-Карло – интегралы по траекториям» к моделированию простейшей квантовой системы, состоящей из атомов гелия, осуществлено Фосдиком и Джорданом [13, 14]. В работах [15–18] предпринята первая попытка моделирования электронной компоненты в плазме. Разрабатываемые в дальнейших работах подходы относились к гипотетическим «бесспиновым фермионам» [19–28] или обмен вообще игнорировался [29–31]. Работы последних лет ограничиваются простейшими модельными системами твердых квантовых сфер [32–34], квантовых ленард-джонсовских частиц [35–37] без обмена или системами, в которых обмен заменяется некоторым эффективным потенциалом отталкивания [38], системами бесспиновых частиц [39, 40], в частности  ${}^4\text{He}$  [41–47], гипотетическими «бесспиновыми фермионами» [48], а также задачами о свободном электроны [49, 50] или позитроне [51] в конденсированных средах, одном электроны в кулоновском поле [52, 53] и двухэлектронной задаче без учета обмена [53]. Развитие метода в приложении к многоэлектронным системам сдерживается серьезными трудностями описания обмена, а также низкой эффективностью разработанных до сих пор эстиматоров энергии [54, 55] и давления [56].

В работах [57–60] решена проблема принципиально точного включения в формализм интегралов по траекториям перестановочной симметрии нерелятивистских электронов с учетом спиновой переменной, а в работе [61] проанализирована обусловленная обменом структура статистической суммы системы неразличимых фермионов со спином. Метод апробирован в моделировании электронной оболочки молекулы водорода [62, 63], на задаче о расчете магнитных свойств электронной пары в микрополе [64, 65], в моделировании термически возбужденных состояний электронных оболочек атома лития

и иона бериллия [66] в расчете пространственных корреляционных функций в плотном электронном газе [67]. В работе [56] на основе развитого подхода предпринята первая попытка вычисления уравнения состояния водородной плазмы в области средних плотностей. В представленной работе в терминах интегралов по траекториям Фейнмана разработаны и численно апробированы методики расчета давления и калориметрического уравнения, выполнены расчеты степени ионизации и корреляционных функций в сильнонеидеальной водородной плазме в интервале температур 20000–100000 К.

## 2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ СРЕДНИХ В КВАНТОВЫХ СИСТЕМАХ С ОБМЕНОМ

Рассмотрим общий случай системы, состоящей из взаимодействующих  $N$  электронов и  $N_n$  атомных ядер при температуре  $T$ . Электроны описываются как квантовые частицы, а ядра подчинены классической статистике. В терминах интегралов по траекториям расчет равновесного среднего квантово-механического оператора  $\hat{A}$ ,

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\text{Tr} [\hat{A} \exp(-\beta \hat{H})]}{\text{Tr} [\exp(-\beta \hat{H})]}, \quad (1)$$

в системе с гамильтонианом  $\hat{H}$ , находящейся в смешанном квантовом состоянии, отвечающем обратной температуре  $\beta = 1/k_B T$ , осуществляется усреднением соответствующих функционалов  $\tilde{A}([R(t)])$ , определенных на виртуальных циклических траекториях  $R(t)$ :

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \tilde{A}([R(t)]) \exp(\tilde{S}([R(t)])) DR(t)}{\int \exp(\tilde{S}([R(t)])) DR(t)}, \quad (2)$$

где  $\tilde{S}([R(t)])$  — функционал действия, определенный на многомерной замкнутой траектории  $R(t) = (\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$  в мнимом времени на интервале  $t \in [0, -i\hbar\beta]$ . В допредельной аппроксимации фейнмановских интегралов по траекториям для различных квантовых частиц функции  $R(t)$  представляют замкнутые ( $R_M = R_0$ ) ломаные с  $M$  вершинами  $R_i = R(t_i)$ ,  $i = 1, \dots, M$ , а функционал  $\tilde{A}([R(t)])$  превращается в функцию  $A(\{R_i\})$  пространственного положения  $M$  вершин  $\{R_i\} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$  этой ломаной. Для квантово-неразличимых частиц числитель и знаменатель

выражения (2) являются линейными комбинациями интегралов, вычисленных на сцепленных траекториях с условиями сцепления  $R_M = \hat{P}_k R_1$ , где  $\hat{P}_k$  — оператор  $k$ -й перестановки в ряду аргументов  $R = (\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2, \dots, \mathbf{r}^N)$ . Коэффициенты линейной комбинации определяются типом симметрии по координатным переменным, которая, будучи дуальной симметрии по спиновым переменным [68], зависит от спинового состояния системы, причем расчет по формуле (2) предполагает суммирование по всем спиновым состояниям. Принципиально важным является требование полноты и линейной независимости набора симметризованных функций, по которым производится суммирование. Полный базис симметризованных ортонормированных функций строится на основе операторов симметрии Юнга [68, 69]. Схемы Юнга операторов симметрии, действующих на спиновые и координатные переменные, совпадают для бозонов и взаимно транспонированы для фермионов. Каждая из возможных схем Юнга порождает неприводимое представление группы перестановок и свое подпространство симметризованных функций. Подпространства, отвечающие разным схемам Юнга, взаимно ортогональны, а их объединение исчерпывает все пространство симметризованных спин-координатных волновых функций [70–72]. Для фермионов со спином  $1/2$  (электронов) тип перестановочной симметрии однозначно определяется собственным числом оператора квадрата спина и не зависит от проекции спина. Суммирование по неприводимым представлениям (схемам Юнга) сводится здесь к суммированию по спиновым состояниям  $S$  с учетом  $(2S + 1)$ -вырождения квантовых состояний по собственному значению оператора проекции спина системы нерелятивистских частиц.

Любая перестановка  $\hat{P}_k$  равносильна сумме циклических перестановок в непересекающихся подмножествах нумерованных переменных  $(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2, \dots, \mathbf{r}^N)$ . Каждая такая циклическая перестановка порождает в структуре траекторий  $\{R_i\}$  циклы последовательно сцепленных трехмерных траекторий, в которых конец каждой траектории совпадает с началом другой или той же траектории. Любой перестановке  $\hat{P}_k$  однозначно соответствует определенное разбиение на циклы  $\{\nu_i\} = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$ , где  $\nu_k$  — количество циклов длиной в  $k$  элементов, однако каждому разбиению  $\{\nu_i\}$  отвечает не одна, а целый класс перестановок  $\hat{P}_k$  и соответствующий набор графов сцепленных траекторий с одинаковыми разбиениями  $\{\nu_i\}$ , различающихся только нумерацией траекторий. Поскольку результат вычисления интегралов в

выражении (2) не зависит от нумерации траекторий, все слагаемые с одинаковыми  $\{\nu_i\}$  могут быть объединены с весовыми коэффициентами  $\omega(\{\nu_i\})$  [57, 58]. Каждое слагаемое, полученное таким объединением, характеризуется своим немым (с нумерованными траекториями) графом и оператором-прототипом  $\hat{P}_{\{\nu_i\}}$ , представляющим класс перестановок с одинаковыми наборами  $\{\nu_i\}$ . Редукция к немым графам позволяет резко сократить количество слагаемых в выражении (2), а расчет комбинаторных коэффициентов  $\omega(\{\nu_i\})$  методом блужданий по графам [60] делает возможным выполнить численный расчет (2) практически без ограничений на число частиц в части перестановочной симметрии.

### 3. ФЛУКТУАЦИИ ОБЪЕМА

Для моделирования макроскопических свойств на систему накладываются периодические граничные условия [73]. Вычислительные мощности современных компьютеров позволяют методом интегралов по траекториям, без введения упрощающих приближений, выполнить прямое моделирование систем с  $10^2$ – $10^3$  взаимодействующими квантовыми частицами в ячейке периодичности, однако такие расчеты требуют значительных затрат компьютерного времени и могут быть проведены только для ограниченного количества термодинамических состояний. Экстенсивные расчеты ионизации плазмы в широком диапазоне термодинамических условий требуют применения непрямых методов.

Одним из путей решения проблемы является моделирование ионизации отдельного атома в комбинации с описанием его контакта с плазмой методами статистических ансамблей Гиббса. Наиболее грубой моделью контакта с плазмой является протон-электронная пара, помещенная при температуре  $T$  в сферическую полость фиксированного объема  $V$ , равного среднему объему, приходящемуся на одну пару в плазме. Такие условия отвечают каноническому ( $NVT$ ) статистическому ансамблю [74]. Однако в условиях плазмы эффективный объем  $v$ , доступный для движения протон-электронной пары, флуктуирует с амплитудой, сравнимой со средним значением  $\langle v \rangle$ , и вероятность ионизации  $\langle \alpha(v) \rangle$  должна рассчитываться как равновесное среднее по флуктуациям объема. В силу нелинейной зависимости вероятности термической ионизации от свободного для движения объема имеем  $\langle \alpha(v) \rangle \neq \alpha(\langle v \rangle)$ , поэтому расчет вероятности иони-

зации для протон-электронной пары необходимо выполнять в условиях флуктуирующего объема, отвечающего изотермо-изобарическому ( $NpT$ ) статистическому ансамблю с распределением плотности вероятности [74]

$$\rho_p(V) \propto \exp(-pV/k_B T) Z(V), \quad (3)$$

где  $p$  — давление,  $Z(V)$  — статистическая сумма канонического статистического ансамбля. Распределение Гиббса не обязательно предполагает макроскопичность системы, но справедливо при одновременном выполнении двух условий [75]: макроскопичности среды (термостата) и существования энергетических уровней системы, что возможно только при условии слабых в среднем прямых взаимодействий между частицами системы и среды по сравнению со взаимодействиями внутри системы. Условие слабых прямых взаимодействий с частицами среды может быть обеспечено не только за счет макроскопичности системы, но также за счет сильных различий в частоте столкновений между частицами системы и частиц системы со средой, как это имеет место в случае атомных кластеров в газовой фазе, или за счет существенного экранирования электрического поля среды в случае заряженных частиц.

#### 4. РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В КВАНТОВОЙ СИСТЕМЕ С ФЛУКТУИРУЮЩИМИ ГРАНИЦАМИ

На основе кинетической энергии электронов удастся сформулировать эффективный в численных расчетах критерий, позволяющий идентифицировать ионизированные состояния, однако расчет именно кинетической энергии представляет в методе интегралов по траекториям наибольшие трудности. Термодинамический эстиматор кинетической энергии квантовых частиц имеет вид [52, 54, 58, 60, 62, 76]

$$K_{th}^e = \frac{3}{2} M N k_B T - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2, \quad (4)$$

где  $\mathbf{r}_i^k$  —  $i$ -я вершина ломаной, представляющей  $k$ -ю траекторию  $\mathbf{r}_k(t)$  в трехмерном пространстве,  $m_e$  — масса электрона. В силу структуры выражения (4), представляющего разность двух близких величин, одна из которых флуктуирует, термодинамический эстиматор может иметь относительно высокую дисперсию. Альтернативой выражению (4) является вириальный эстиматор [76], однако применение вириального эстиматора в его исходном виде ограничивается условием отсутствия границ. В то же время никакая система частиц при конечных температурах

в отсутствие границ не может находиться в состоянии равновесия только за счет кулоновских или других убывающих на больших расстояниях взаимодействий. Неустойчивость следует из расходимости соответствующих статистических сумм.

В работе [56] на основе вириального эстиматора

$$K_{vir} = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[ \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \cdot \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k}^N |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l| \xi'_{lk} (|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|) \right] + \frac{1}{2} \left[ \sum_{k=1}^{N_n} \mathbf{r}^k \cdot \nabla \Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k}^{N_n} |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k| (E_{lk}^{cl}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|))' \right], \quad (5)$$

где  $\varepsilon_{lk}(\mathbf{r})$  — оператор взаимодействия  $l$ -й и  $k$ -й квантовых частиц,  $E_{lk}^{cl}(\mathbf{r})$  — оператор взаимодействия  $l$ -й и  $k$ -й классических частиц,  $\xi_{lk}(\mathbf{r})$  — оператор взаимодействия  $l$ -й классической и  $k$ -й квантовой частиц,  $\Phi_k(\mathbf{r})$  и  $\Phi_n^{cl}(\mathbf{r})$  — операторы внешнего поля, действующие соответственно на  $k$ -ю квантовую и на  $n$ -ю классическую частицы, а штрихи означают дифференцирование, получено выражение для полной равновесной кинетической энергии системы с неподвижными границами:

$$\langle K^{tot} \rangle_v \equiv \langle K_{th}^e \rangle_v + \frac{3}{2} N_n k_B T = \langle K_{vir} \rangle_v + \frac{3}{2} p_v V, \quad (6)$$

где  $\langle \dots \rangle_v$  означает усреднение, а  $p_v$  — давление в каноническом статистическом ансамбле. В частности, из комбинации выражений (6) и (4) вытекает способ расчета давления в квантовой системе в каноническом статистическом ансамбле:

$$p_v = \frac{2}{3V} (\langle K_{th}^e \rangle_v - \langle K_{vir} \rangle_v) + \frac{1}{V} N_n k_B T, \quad (7)$$

при условии, что статистическая погрешность рассчитанной в конечных выборках величины  $\langle K_{th}^e \rangle_v$  достаточно мала.

Уравнение (6) является обобщением известной теоремы о вириале на квантовые системы, а выражение (5) — вириалом для системы, состоящей из классических и квантовых частиц в допредельном представлении интегралов Фейнмана. В частном случае электронов, несущих заряд  $-e$ , и ядер, несущих заряд  $+ze$ , во внешнем электрическом поле с потенциалом  $\varphi(\mathbf{r})$  вириальный эстиматор (5) принимает вид

$$K_{vir} = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[ - \sum_{k=1}^N e\mathbf{r}_i^k \cdot \nabla\varphi(\mathbf{r}_i^k) - \sum_{l<k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] + \frac{1}{2} \left[ \sum_{k=1}^{N_n} ze\mathbf{r}^k \cdot \nabla\varphi(\mathbf{r}^k) - \sum_{l<k=1}^{N_n} \frac{z^2e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right]. \quad (8)$$

В отсутствие внешних полей из выражения (8) следует  $K_{vir} = -U/2$ , где эстиматор потенциальной энергии

$$U = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[ \sum_{l<k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] + \sum_{l<k=1}^{N_n} \frac{z^2e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|}, \quad (9)$$

а уравнение (6) в этом частном случае, который охватывает широкий круг задач, относящихся к плазме и электронным оболочкам атомов, принимает вид

$$\langle K^{tot} \rangle_v = -\frac{1}{2} \langle U \rangle_v + \frac{3}{2} p_v V. \quad (10)$$

В отсутствие границ ( $p_v = 0$ ) для систем заряженных частиц, устойчивых в этих условиях, в пределе  $T \rightarrow 0$  имеем

$$\langle K^{tot} \rangle_v = -\frac{1}{2} \langle U \rangle_v. \quad (11)$$

Вириальный эстиматор (5) свободен от недостатка, присущего термодинамическому эстиматору кинетической энергии (4), и расчет кинетической энергии по формуле (6) можно было бы считать решением проблемы, если бы не необходимость располагать для этого известным значением давления  $p_v$ , вычисление которого представляет отдельную задачу. В работе [56] предложен способ расчета давления в системе квантовых частиц через профиль локальной плотности частиц у стенки, однако численная реализация такого метода сравнительно трудоемка, а расчетный алгоритм не прямой и плохо поддается универсализации.

Идея, которая развивается в представленной работе, основана на переносе расчета по формуле (6) из канонического ( $NVT$ ) статистического ансамбля, отвечающего условиям фиксированных границ, в изотермо-изобарический ( $NpT$ ) ансамбль, отвечающий подвижным границам. В изотермо-изобарическом ансамбле давление является входным параметром и вычислять его не требуется, однако прямому применению в этих целях соотношения (6) препятствует проблема неэквивалентности ансамблей.

Усреднение в выражении (6) с функцией распределения изотермо-изобарического ансамбля дает

$$\langle p_v \rangle_{NpT} = \frac{2}{3} \left( \left\langle \frac{K^{tot}}{V} \right\rangle_{NpT} - \left\langle \frac{K_{vir}}{V} \right\rangle_{NpT} \right). \quad (12)$$

Однако хорошо известно [74], что равновесные средние, рассчитанные в различных статистических ансамблях, тождественны только в макроскопическом пределе. Различие является отражением действительной зависимости средних от граничных условий в малых системах и обусловлено конечными относительными флуктуациями в них. В частности, усредненное «каноническое» давление  $\langle p_v \rangle_{NpT}$  (12) и давление  $p$  в функции распределения изотермо-изобарического ансамбля, пропорциональной  $\exp(-pV/k_B T)$  в малых системах, вообще говоря, не тождественны. Поскольку в компьютерных расчетах всегда приходится иметь дело с ограниченным числом частиц, расчет кинетической энергии из соотношения (12) простой заменой  $\langle p_v \rangle_{NpT}$  на  $p$  невозможен и аналог формулы (6) для условий подвижных границ требует независимого вывода.

Для получения исходного тождества проведем замену переменной интегрирования по объему  $V = \lambda v$  в статистической сумме изотермо-изобарического ансамбля, считая  $\lambda$  безразмерным варьируемым параметром:

$$\Xi(N, N_n, p, T) = \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) \times Z(N, N_n, V, T) = \frac{\lambda}{V_0} \int_0^\infty dv \exp\left(-\frac{p\lambda v}{k_B T}\right) Z(N, N_n, \lambda v, T), \quad (13)$$

где  $V_0$  — нормирующий множитель, имеющий размерность объема.

Из независимости  $\Xi$  от  $V$  следует

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} = \frac{V}{\lambda} \frac{\partial \Xi}{\partial V} = 0.$$

В частности, в точке  $\lambda = 1$  получаем

$$\left. \left( \frac{\lambda}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda} \right) \right|_{\lambda=1} = 0 = 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_p + \left\langle V \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z(N, N_n, V, T)) \right\rangle_p, \quad (14)$$

где  $\langle \dots \rangle_p$  означает усреднение по флуктуациям объема с равновесной функцией распределения

$$\rho_p(V) \propto \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) Z(N, N_n, V, T). \quad (15)$$

В допредельной ( $M < \infty$ ) форме интегралов по траекториям статистическая сумма канонического статистического ансамбля для системы взаимодействующих  $N$  электронов и  $N_n$  ядер имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{Z}(N, N_n, V, T; M) = & \frac{1}{N_n!} \left( \frac{h^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \times \\ & \times \frac{1}{N!} \left( \frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\ & \times \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^N \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \times \\ & \times \exp \left\{ - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 - \frac{\beta}{M} \times \right. \\ & \times \sum_{i=1}^M \left[ - \sum_{k=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \right. \\ & \quad \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] - \\ & \quad \left. - \beta \left[ \sum_{k=1}^{N_n} ze\varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

с условием сцепления виртуальных траекторий  $\{\mathbf{r}_0^k\} = \hat{\Pi}_{\{\nu_i\}} \{\mathbf{r}_M^k\}$ . В формуле (16)

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

— весовые коэффициенты различных вариантов сцепления нумерованных траекторий после суммирования по спиновым состояниям [57, 58],  $\varphi(\mathbf{r})$  — потенциал внешнего электрического поля,  $\mathbf{r}^k$  — координата  $k$ -го ядра,  $m_n$  — его масса. Суммирование в (16) проводится по всем наборам  $\{\nu_i\}$  с условием

$$\sum_{i=1}^N i\nu_i = N.$$

В записи (16) из статистической суммы исключено интегрирование по импульсному подпространству ядер, так как эта часть не зависит от объема и поэтому не дает вклада в давление.

В статистической сумме  $Z = \lim_{M \rightarrow \infty} \tilde{Z}$  проведем 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

$$V \rightarrow \gamma^3 V, \quad \frac{\partial}{\partial V} = \frac{\gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma} \Big|_{\gamma=1}.$$

Подстановка соотношения (16) в (14) дает

$$\begin{aligned} 0 = 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_p + \left\langle \frac{V}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \right\rangle_{NpT} = 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_p + \\ + \int_0^\infty dV \exp \left( - \frac{pV}{k_B T} \right) \times \\ \times \left\{ N_n + \lim_{M \rightarrow \infty} \left\{ MN + \frac{1}{3k_B T \Xi} \times \right. \right. \\ \times \frac{1}{N_n!} \left( \frac{h^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \frac{1}{N!} \left( \frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \times \\ \times \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \times \\ \times \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 \cdot \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_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] - \sum_{k=1}^{N_n} ze\mathbf{r}^k \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) + \right. \\ \quad \left. \left. + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 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. \right. \\ \quad \left. \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. \right. \\ \quad \left. \left. \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right] \right\} = \\ = 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_{NpT} + \lim_{M \rightarrow \infty} \left\langle N_n + MN + \frac{1}{3k_B T} \times \right. \\ \times \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. \\ \left. + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[ \sum_{k=1}^N e\mathbf{r}_i^k \cdot \nabla \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_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] - \right. \\ \left. \left. - \sum_{k=1}^{N_n} ze\mathbf{r}^k \cdot \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right\} \right\rangle_{NpT}, \quad (17) \end{aligned}$$

где  $\langle \dots \rangle_{NpT}$  означает усреднение в пространстве координат ядер  $\{\mathbf{r}^l\}$ , виртуальных траекторий электронов  $\{\mathbf{r}_i^k\}$  и различных способов их сцепления  $\{\nu_i\}$ , а также по флуктуациям объема системы с

функцией распределения изотермо-изобарического ( $NpT$ ) статистического ансамбля в виде

$$\begin{aligned} \rho(\{\mathbf{r}_i^k\}, \{\mathbf{r}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p) \propto & \\ \propto \exp\left(-\beta\left\{pV + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 + \right. \right. & \\ + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[ -\sum_{k=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \right. & \\ \left. \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] + \right. & \\ \left. + \sum_{k=1}^{N_n} ze\varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right\} \omega(\{\nu_i\}) \quad (18) & \end{aligned}$$

с теми же условиями сцепления траекторий, что и в (16). Выражение (17) справедливо для системы, в которой нет фиксированных в пространстве частиц, так как переход от дифференцирования по объему к дифференцированию по масштабному параметру  $\gamma$  в межчастичных расстояниях возможен только для пространственных координат, по которым выполняется интегрирование. Исключение составляет случай наличия в системе только одной неподвижной классической частицы. В этих условиях в системе координат с началом, совпадающим с положением этой частицы, все межчастичные расстояния пропорциональны  $\gamma$  и справедливость соотношения (17) сохраняется; при этом слагаемое под знаком предела в (17) должно быть уменьшено на единицу. Таким образом, формула (17) остается справедливой и для атома с фиксированным ядром.

С учетом выражения (4) для эstimатора кинетической энергии квантовых частиц и выражений (5) и (8) для вириального эstimатора  $K_{vir}$ , а также очевидного тождества  $\langle V \rangle_p = \langle V \rangle_{NpT}$  из соотношения (17) в условиях изотермо-изобарического ансамбля вытекают следующие выражения в терминах вириального эstimатора для суммарной равновесной кинетической энергии квантовых и классических частиц:

$$\begin{aligned} \langle K^{tot} \rangle_{NpT} = \langle K_{vir} \rangle_{NpT} + & \\ + \frac{3}{2} (p \langle V \rangle_{NpT} - k_B T) \equiv \langle K_{vir}^{tot} \rangle_{NpT} \quad (19) & \end{aligned}$$

и для кинетической энергии только квантовых частиц:

$$\begin{aligned} \langle K_{vir}^e \rangle_{NpT} = \langle K_{vir}^{tot} \rangle_{NpT} - \frac{3}{2} N_n k_B T = & \\ = \langle K_{vir} \rangle_{NpT} + \frac{3}{2} (p \langle V \rangle_{NpT} - k_B T) - \frac{3}{2} N_n k_B T. \quad (20) & \end{aligned}$$

Выражение (19) является обобщением выражения (6) для кинетической энергии квантовой системы на условия с флуктуирующим объемом.

С целью контроля самосогласованности вычислительной процедуры формула (19) может быть обращена с заменой  $\langle K_{vir}^{tot} \rangle_{NpT}$  на равную ей величину  $\langle K^{tot} \rangle_{NpT}$  и использована для численного расчета давления. Численное совпадение рассчитанного в конечных выборках по формуле

$$\begin{aligned} p_{NpT} \equiv \frac{2}{3} \frac{1}{\langle V \rangle_{NpT}} \times & \\ \times \left( \langle K^{tot} \rangle_{NpT} - \langle K_{vir} \rangle_{NpT} + \frac{3}{2} k_B T \right) \quad (21) & \end{aligned}$$

давления с величиной давления  $p$ , задаваемого как параметр  $NpT$ -ансамбля, является одним из критериев достаточности накапливаемой статистики. В то же время разница между  $p$  и усредненным «каноническим» давлением (12) является мерой неэквивалентности статистических ансамблей. Как видно из сравнения выражений (12) и (21), неэквивалентность при вычислении давления обусловлена корреляциями между эstimатором энергии и валовой плотностью системы, а также слагаемым  $k_B T / \langle V \rangle_{NpT}$ , относительные вклады которых в макроскопическом пределе аннулируются вследствие уменьшения относительных флуктуаций и роста объема системы.

## 5. МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОДВИЖНЫХ ГРАНИЦ

В численном моделировании изотермо-изобарического статистического ансамбля флуктуации объема осуществляются специальными марковскими шагами, в которых проводятся попытки сдвига границ системы (или ячейки периодичности) в сторону увеличения или уменьшения объема на случайную величину, равномерно распределенную в интервале  $(-\Delta V, +\Delta V)$ . Экспоненциальная зависимость функции распределения (18) от объема  $V$  «разыгрывается» с помощью генератора случайных чисел аналогично шагам по сдвигу частиц [73]. Прямое моделирование изотермо-изобарического ансамбля в исходных координатах частиц и траекторий неэффективно, так как попытки смещения границ системы без смещения частиц отвечают маловероятным переходам в микросостояния с пустотами в приграничном слое. Проблема решается переходом из пространства переменных

$$\mathcal{R} = (\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^{N_n}, \mathbf{r}_1^1, \dots, \mathbf{r}_1^N, \dots, \mathbf{r}_M^1, \dots, \mathbf{r}_M^N, V)$$

в пространство переменных

$$\begin{aligned} \chi &= \\ &= (\mathbf{x}^1, \dots, \mathbf{x}^{N_n}, \mathbf{x}_1^1, \dots, \mathbf{x}_1^N, \dots, \mathbf{x}_M^1, \dots, \mathbf{x}_M^N, V) \equiv \\ &\equiv \left( \frac{\mathbf{r}^1}{V^{1/3}}, \dots, \frac{\mathbf{r}^{N_n}}{V^{1/3}}, \frac{\mathbf{r}_1^1}{V^{1/3}}, \dots, \frac{\mathbf{r}_1^N}{V^{1/3}}, \dots, \right. \\ &\quad \left. \frac{\mathbf{r}_M^1}{V^{1/3}}, \dots, \frac{\mathbf{r}_M^N}{V^{1/3}}, V \right). \end{aligned}$$

В  $\chi$ -пространстве функция распределения (18) принимает вид

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p) &= \\ &= V^{N_n+MN} \rho(\{\mathbf{r}_i^k\}, \{\mathbf{r}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p) = \\ &= \exp\{-\beta [pV + \Phi(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p)]\}, \quad (22) \end{aligned}$$

где множитель  $V^{N_n+MN}$  является якобианом перехода из  $\mathcal{R}$ -пространства в  $\chi$ -пространство, а функция  $\Phi(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p)$ , играющая ту же роль, что и энергия в функции распределения классической системы, для квантовой системы заряженных частиц в отсутствие внешних полей записывается как

$$\begin{aligned} \Phi(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p) &\equiv \\ &\equiv V^{2/3} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{x}_i^k - \mathbf{x}_{i-1}^k)^2 - \\ &\quad - (N_n + MN)\beta^{-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \\ &\quad + V^{-1/3} \left\{ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[ \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i^k - \mathbf{x}_i^l|} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{x}_i^k - \mathbf{x}^l|} \right] + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{x}^k - \mathbf{x}^l|} \right\} \equiv \\ &\equiv V^{2/3} Q(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\nu_i\}; \beta) - (N_n + MN) \times \\ &\quad \times \beta^{-1} \ln(V/V_0) + V^{-1/3} U(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}), \quad (23) \end{aligned}$$

где  $Q$  — статистическая сумма. В численном моделировании марковского случайного процесса изменение объема системы  $V_a \rightarrow V_b$  за один шаг разгравается с вероятностью

$$W(V_a, V_b) = \min \frac{\tilde{\rho}(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V_b, \{\nu_i\}; \beta, p)}{\tilde{\rho}(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V_a, \{\nu_i\}; \beta, p, 1)},$$

для расчета которой требуется вычислить разность значений выражения (23) для двух значений объема:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= (V_b^{2/3} - V_a^{2/3})Q(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\nu_i\}; \beta) - \\ &\quad - (N_n + MN)\beta^{-1} \ln(V_b/V_a) + \\ &\quad + (V_b^{-1/3} - V_a^{-1/3})U(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}). \quad (24) \end{aligned}$$

Как видно из выражения (24), вследствие однородности функций  $Q(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\nu_i\}, \beta)$  и  $U(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\})$  относительно пространственных переменных, численный расчет вероятностей перехода  $W(V_a, V_b)$  для известных текущих значений этих функций не требует перебора всех частиц и сводится к минимальному количеству математических операций. В то же время шаг по изменению объема при фиксированных  $\mathbf{x}^1, \dots, \mathbf{x}^{N_n}, \mathbf{x}_1^1, \dots, \mathbf{x}_1^N, \dots, \mathbf{x}_M^1, \dots, \mathbf{x}_M^N$  фактически означает масштабное преобразование координат всех частиц и виртуальных траекторий в  $(V_b/V_a)^{1/3}$  раз.

Функция  $\Phi(\{\mathbf{x}_i^k\}, \{\mathbf{x}^l\}, V, \{\nu_i\}; \beta, p)$  в выражении (22) содержит неинтегрируемые особенности в точках  $\mathbf{x}_i^k - \mathbf{x}^l = 0$  сингулярности кулоновского поля ядер. Эти особенности являются следствием дискретизации фейнмановских траекторий и в численном моделировании приводят к втягиванию последних в поле ядер с последующим коллапсом в точку. В непрерывном пределе им соответствуют интегрируемые особенности логарифмического типа. В численных вычислениях не имеющие физического смысла сингулярные вклады исключаются «обрезанием» кулоновского потенциала

$$q(|\mathbf{x}_i^k - \mathbf{x}^l|) = -\frac{ze^2}{|\mathbf{x}_i^k - \mathbf{x}^l|}$$

на достаточно малых расстояниях от ядра. В представленных расчетах используется следующая функциональная зависимость для взаимодействий ядер с электронами:

$$\tilde{q}(r) \equiv \begin{cases} q(r), & r > r_c, \\ q(r_c), & r \leq r_c \end{cases} \quad (25)$$

с радиусом обрезания  $r_c = 0.01 \text{ \AA}$ . Пороговое значение  $r_c$ , ниже которого происходит коллапс дискретизированных траекторий, уменьшается при увеличении количества звеньев  $M$  в них, однако расчеты с неоправданно большими  $M$  влекут избыточные затраты компьютерного времени.

Марковский процесс для элемента статистического ансамбля численно моделируется последовательностью шагов, переводящих систему из одной конфигурации виртуальных траекторий и ядер в другую с переходными вероятностями, гарантирующими равновесное предельное распределение [73].



Один макрошаг состоит из попытки пространственного сдвига случайным образом выбранного ядра (в режиме с нефиксированными ядрами),  $M$  попыток сдвига всех вершин случайным образом выбранной траектории, многократных попыток сцепления и расщепления траекторий по алгоритму, описанному в работе [56], повороту и сдвигу как целое сцепленных траекторий, а также из  $M \times N_n$  попыток изменить объем системы. Оптимальные количества попыток сцепления/расщепления траекторий и максимальные пространственные длины шагов [73] определялись компьютерной программой на этапе термализации с условием, чтобы процент принятых попыток составлял около 60%. На этапе термализации системы использовалась процедура последовательного размножения вершин [38, 41], ускоряющая вычисления на два-три порядка. На этом этапе расчет выполняется с относительно малыми  $M$ . Чтобы предотвратить коллапс траекторий, на начальном сегменте этапа термализации применялось предложенное в работах [52, 66] допредельное представление фейнмановского функционала с линейно распределенным зарядом в звеньях.

## 6. ЧИСЛЕННОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

Численный расчет континуального интеграла сводится к вычислению многомерного интеграла, размерность которого определяется числом звеньев  $M$  в ломаной, аппроксимирующей фейнмановскую траекторию. Заниженные значения  $M$  приводят к систематической погрешности. Наоборот, избыточно большие  $M$  увеличивают необходимые объемы компьютерного времени. С понижением температуры характерная длина траекторий растет и оптимальные значения  $M$  увеличиваются. Метод интегралов по траекториям предназначен для моделирования смешанных квантовых состояний и эффективен для достаточно высоких температур. В то же время простейшие аналитические решения квантовых задач существуют для чистых (как правило, основных) квантовых состояний и отвечают нулевой температуре. Поэтому обеспечение возможности сравнения решений требует выполнения расчетов методом интегралов по траекториям при температурах, значительно меньших энергетического зазора между основным и первым возбужденным квантовыми состояниями, где эффективность метода относительно низка.

Тестовые расчеты для уточнения оптимальной величины  $M$  можно выполнить, например, для ато-

ма водорода, однако при конечных температурах атом водорода устойчив только в полости конечного объема. Размер полости должен быть достаточно мал, чтобы вытеснить все энергетические уровни возбужденных состояний вверх и обеспечить величину энергетического зазора между основным квантовым состоянием и первым возбужденным, существенно превышающую  $k_B T$ . Только в этом случае расчеты методом интегралов по траекториям можно сопоставить с аналитическим решением для основного квантового состояния. Чем меньше размер полости, тем больше энергетический зазор и выше температура, при которой можно выполнить расчет методом интегралов по траекториям, и, соответственно, менее жесткие требования на величину  $M$ . В то же время уменьшение размера полости сопровождается усилением искажений основного состояния относительно свободного атома водорода.

Для сопоставления с численным решением необходимо располагать аналитическим решением, справедливым в области относительно сильных сжатий. Этому требованию не удовлетворяет решение, полученное в работе [77] для атома водорода в сферической полости, так как малым параметром разложения там является величина  $(L^*)^{-1}|E^*|^{1/2}$ , где  $L^*$  — радиус полости, выраженный в боровских радиусах, а  $E^*$  — энергия в ридбергах. Полученные в работе [77] ряды сходятся только для слабodeформированных состояний (для  $L^* \gg 1$  и недостаточны для сравнения с расчетами методом интегралов по траекториям при реалистических значениях  $M$ ).

В работе [52] найдено аналитическое решение уравнения Шредингера для основного квантового состояния атома водорода в сферической полости радиуса  $L$ , позволяющее существенно дальше продвинуться в область сильных сжатий. Решение записывается в виде ряда по степеням малого параметра, связанного со сдвигом  $\delta A$  энергетического уровня относительно свободного атома водорода,

$$\delta A = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m_e}{2|E_1|}} - 1 > 0, \quad (26)$$

где  $E_1$  — энергия основного состояния системы. Этот ряд получается из «затравочного» ряда для радиальной части волновой функции основного состояния электрона,

$$\psi_1(r) \propto \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \sum_{s=0}^{\infty} a_s x^s, \quad (27)$$

где  $r$  — расстояние до ядра,  $x = 2r/a$ ,  $a = \hbar/\sqrt{2m_e|E_1|}$ , с рекуррентным соотношением для коэффициентов [52]

$$a_{s+1} = \frac{s - \delta A}{(s+1)(s+2)} a_s. \quad (28)$$

В главном порядке по  $\delta A$  радиальная часть волновой функции основного квантового состояния имеет вид

$$\psi_1(r) \propto \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \left(1 - F^{-1}(x)\delta A + \dots\right), \quad (29)$$

где

$$F(x) = \left[ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{x^s}{(s+1)!s} \right]^{-1} \quad (30)$$

— быстро сходящийся ряд.

В ведущем порядке по  $\delta A$  из граничного условия на сфере,  $\psi_1(2L/a) = 0$ , получается  $\delta A = F(2L/a)$  со следующей асимптотикой на больших  $2L/a$ :

$$\delta A \sim (2L/a)^2 \exp(-2L/a). \quad (31)$$

Радиус равномерной сходимости ряда (29) оценивается величиной [52]

$$\delta A < \frac{2}{\ln(2L/a)}. \quad (32)$$

Причина устойчивой сходимости ряда (27) при сильных деформациях основного состояния состоит, как это видно из соотношения (28), в ускоряющемся уменьшении коэффициентов  $a_s$  с большими номерами  $s$  при увеличении  $\delta A$ .

После вычисления в главном порядке по  $\delta A$  нормировочной константы в выражении (29) для волновой функции атома в полости получается следующее выражение [52]:

$$\begin{aligned} \psi_1(r) = & \left\{ \pi r_0 \left[ 1 - \frac{2L}{r_0} F\left(\frac{2L}{r_0}\right) \right] \right\}^{-1/2} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \left[ 1 + \frac{r}{r_0} F\left(\frac{2L}{r_0}\right) \right] \times \\ & \times \left[ 1 - F\left(\frac{2L}{r_0}\right) F^{-1}\left(\frac{2r}{r_0}\right) \right], \quad (33) \end{aligned}$$

а для энергии основного состояния —

$$E_1 = -\frac{e^4 m_e}{2\hbar^2} [1 - 2F(l)] = R_0 [1 - 2F(l)], \quad (34)$$

где  $l = 2L/r_0$ ,  $R_0 = e^4 m_e / 2\hbar^2$  — постоянная Ридберга, а  $r_0 = \hbar^2 / m_e e^2 = 0.529171 \text{ \AA}$  — радиус Бора.

Давление, оказываемое электроном на стенки сферической полости, получается дифференцированием выражения (34) по объему:

$$p_a = -\frac{1}{4\pi L^2} \frac{dE_1}{dL} = \frac{R_0}{r_0^3} \frac{4}{\pi l^4} F^2(l) (e^l - l - 1). \quad (35)$$

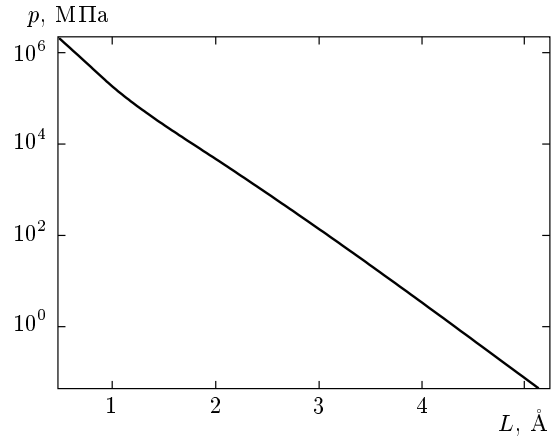


Рис. 1. Давление электронной оболочки атома водорода в основном квантовом состоянии на стенки сферической полости радиуса  $L$ . Расчет по формуле (35)

При получении выражения (35) использовано следующее свойство функции  $F(x)$ :

$$\frac{dF(x)}{dx} = -F^2(x) \left( \frac{e^x}{x^2} - \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right). \quad (36)$$

Сжимаемость  $\kappa$  электронной оболочки выражается через вторую производную энергии (34). Аналитический расчет дает

$$\begin{aligned} \kappa_a \equiv -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} &= -\frac{1}{V} \left( \frac{1}{4\pi L^2} \frac{dp}{dL} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{V} \left( \frac{1}{16\pi^2 L^4} \frac{d^2 E_1}{dL^2} \right)^{-1} = \\ &= \frac{r_0^3}{R_0} \frac{3\pi}{4} l^4 \left\{ F^2(l) [(4-l)e^l - 3l - 4] + \right. \\ & \quad \left. + 2F^3(l) l^{-1} (e^l - l - 1)^2 \right\}^{-1}. \quad (37) \end{aligned}$$

Результаты численных расчетов уравнения состояния, энергии и сжимаемости электронной оболочки атома представлены на рис. 1–4. При уменьшении расстояния до ядра давление электронной оболочки растет примерно по экспоненциальному закону  $\exp(-L/L_0)$  с характерным расстоянием  $L_0 \approx 0.3 \text{ \AA}$  (рис. 1). Если на расстоянии десяти боровских радиусов давление имеет порядок величины, отвечающей нормальным условиям ( $10^5 \text{ Па}$ ), то на расстоянии трех боровских радиусов оно измеряется сотнями тысяч атмосфер. Сжимаемость электронной оболочки несколько меньше изотермической сжимаемости  $\kappa_0 = 1/p$  классического идеального газа, однако, хотя по

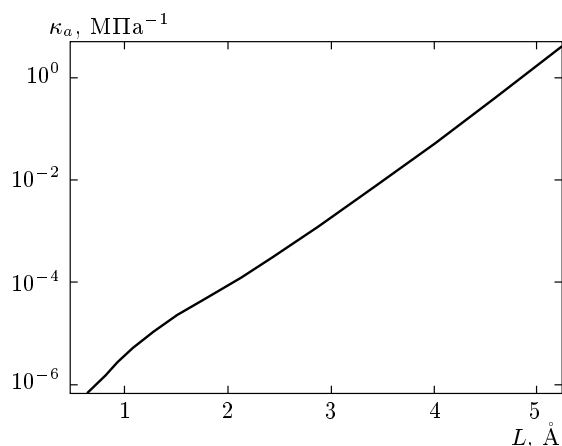


Рис. 2. Сжимаемость электронной оболочки атома водорода в основном квантовом состоянии в сферической полости радиуса  $L$ . Расчет по формуле (37)

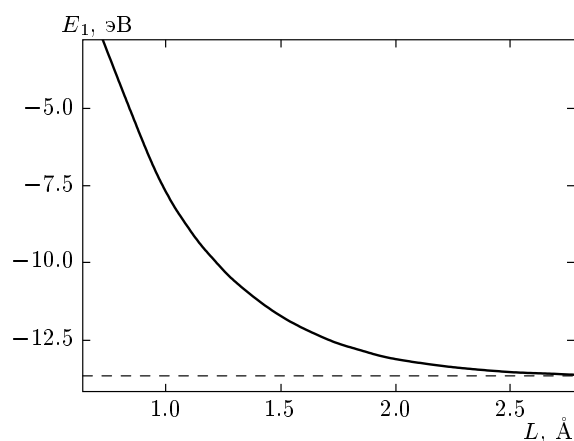


Рис. 4. Энергия основного квантового состояния атома водорода в сферической полости радиуса  $L$ . Штрихи — энергия  $-13.6055$  эВ основного состояния пространственно-неограниченного атома водорода

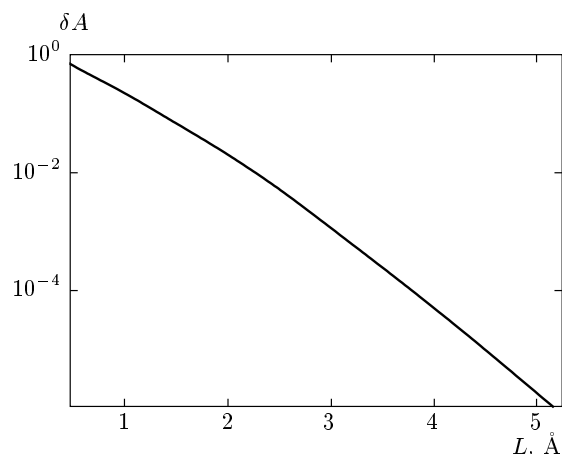


Рис. 3. Изменение величины малого параметра разложения (26) для основного состояния пространственно-ограниченного атома водорода при изменении радиуса  $L$  сферической полости

абсолютной величине сжимаемость электронной оболочки уменьшается с ростом давления, отношение  $\kappa_a/\kappa_0$  монотонно растет от 0.162 при давлении в  $10^5$  Па до 0.737 при давлении в  $10^{12}$  Па (рис. 2).

Величина малого параметра  $\delta A$  (рис. 3) растет примерно пропорционально давлению, однако в области больших давлений увеличивается радиус сходимости, обеспечивая устойчивую сходимость рядов и в области сильных сжатий. Причина такого поведения рядов состоит в том, что при увеличении давления происходит уменьшение абсолютного значения энергии  $|E_1|$  (рис. 4), что приводит к росту  $a$ .

За счет увеличивающегося параметра  $a$  происходит масштабирование переменной  $x$  в разложении (27) к меньшим значениям, что улучшает сходимость ряда. Например, при давлении  $10^{10}$  Па имеем параметр разложений  $\delta A = 0.037$ , а радиус сходимости разложений составляет  $2/\ln(2L/a) \approx 1$ . При давлении  $10^{12}$  Па параметр разложений вырастает до  $\delta A \approx 0.5$ , но при этом радиус сходимости разложений увеличивается примерно до семи.

В табл. 1 приведены результаты расчетов методом интегралов по траекториям для электронной оболочки сжатого атома водорода в условиях фиксированных ( $NVT$ -ансамбль) и флуктуирующих ( $NpT$ -ансамбль) сферических границ. Во втором случае ядро атома оставалось в центре сферической полости, радиус  $L$  и объем  $V$  которой флуктуировали в соответствии с функцией распределения изотермо-изобарического статистического ансамбля. Статистические погрешности оценены по флуктуациям частичных средних.

Расчеты в  $NVT$ -ансамбле в полости радиуса  $L = 2.2 \text{\AA}$  выполнены для оценки оптимального количества звеньев  $M$  в допредельной фейнмановской траектории. Их результаты представлены в первых восьми содержащих численные данные строках табл. 1, а соответствующие значения, полученные аналитически для основного квантового состояния, представлены в следующей, девятой, строке. Результаты для 30000 К получены усреднением по  $1.6 \cdot 10^9$  шагам, охватывающим примерно  $10^9$  пространственных конфигураций виртуальной траекто-

**Таблица 1.** Результаты расчетов аналитическим и численными методами: энергии  $E$ , радиального распределения вероятности  $w(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$  и сжимаемости  $\kappa$  электронной оболочки сжатого атома водорода с неподвижным ядром

Метод расчета	$p$ , Па	$\langle p_v \rangle_{NpT}$ , $p_v, p_a$ , Па	$T$ , К	$L$ , Å	$M$	$-\langle E \rangle$ , эВ $-E_1$ , эВ	$w_{max}$ , Å <sup>-1</sup>	$\kappa, \kappa_a$ , Па <sup>-1</sup>
<i>NVT</i>	—	2.8 · 10 <sup>9</sup>	30000	2.200	160	14.1 ± 0.1	1.11	—
		2.0 · 10 <sup>9</sup>			320	13.7 ± 0.2	1.10	
		1.7 · 10 <sup>9</sup>	3000		2560	13.8 ± 0.2	1.10	
		2.1 · 10 <sup>9</sup>			5120	13.3 ± 0.2	1.09	
		2.5 · 10 <sup>9</sup>	1000		10240	13.4 ± 0.1	1.10	
		3.0 · 10 <sup>9</sup>			20480	13.2 ± 0.2	1.10	
		2.6 · 10 <sup>9</sup>	300		40960	13.4 ± 0.1	1.10	
		3.9 · 10 <sup>9</sup>			81920	13.0 ± 0.3	1.11	
Анал.	—	2.33 · 10 <sup>9</sup>	0	—	—	13.28	1.12	1.71 · 10 <sup>-10</sup>
<i>NpT</i>	1.00 · 10 <sup>9</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>	2500	—	5120	13.8 ± 0.3	1.12	5.6 · 10 <sup>10</sup>
<i>NpT</i>		1.03 · 10 <sup>9</sup>	300		40960	13.6 ± 0.1	1.07	1.4 · 10 <sup>-10</sup>
<i>NVT</i>	—	1.5 · 10 <sup>9</sup>	2500	2.446	5120	13.1 ± 0.2	1.07	—
Анал.		—	1.00 · 10 <sup>9</sup>		0	—	13.44	1.08
<i>NpT</i>	5.00 · 10 <sup>9</sup>	5.07 · 10 <sup>9</sup>	1000	—	10240	13.2 ± 0.1	1.13	9.6 · 10 <sup>-11</sup>
Анал.	—	5.00 · 10 <sup>9</sup>	0	1.976	—	13.01	1.20	8.99 · 10 <sup>-11</sup>

*Примечание.* Анал. — решение уравнения Шредингера для основного квантового состояния в линейном по  $\delta A$  порядке, *NVT* — расчет методом интегралов по траекториям смешанного состояния в статистическом ансамбле с фиксированными границами и различными числами вершин  $M$  в ломаной фейнмановской траектории, *NpT* — то же с подвижными границами. В *NpT*-ансамбле давление  $p_v$  усреднено по флуктуациям объема. Статистическая погрешность энергии определена по флуктуациям частичных средних.

рии электрона, для 3000 К объем накопленной статистики составил  $3 \cdot 10^9$  конфигураций, для 1000 К —  $2 \cdot 10^{10}$  конфигураций, а для 300 К —  $3 \cdot 10^{10}$  конфигураций. Термализация системы продолжалась в течение  $(3-10) \cdot 10^6$  макрошагов.

Для самой высокой из представленных в табл. 1 температуре (30000 К) энергетический зазор  $\Delta E$  между основным квантовым состоянием сжатого атома и первым возбужденным превышает 150000 К, а относительный вклад возбужденных состояний по порядку величины не превышает  $\exp(-\Delta E/k_B T) \approx 10^{-2}$  и при понижении температуры экспоненциально быстро убывает. При температурах, приведенных в табл. 1, вклад термически возбужденных квантовых состояний меньше статистических погрешностей и система находится в основном квантовом состоянии, что позволяет провести сопоставление с аналитическим расчетом.

Сравнение с контрольными расчетами, не пред-

ставленными в табл. 1, показали, что занижение величины  $M$  приводит к занижению рассчитанных потенциальной и полной энергий. Увеличение  $M$  влечет увеличение статистической погрешности термодинамического эстиматора кинетической энергии (4). Для компенсации этого эффекта в расчетах с термодинамическим эстиматором необходимо сопровождать увеличение  $M$  увеличением объема накапливаемой статистики. Понижение температуры приводит к существенному уменьшению флуктуаций термодинамического эстиматора, что делает возможным расчеты энергии с этим эстиматором и, в частности, расчеты давления по формуле (7).

Как видно из сравнения содержания второй строки в табл. 1 с девятой, величина  $M = 320$  при температуре 30000 К близка к оптимальной. То же можно сказать о величине  $M = 2560$  для температуры 3000 К, однако полное совпадение с аналитическим расчетом по энергии достигнуто для

этой температуры при  $M = 5120$  (четвертая строка в табл. 1). Хотя рассчитанное давление  $p_v$  на 10 % занижено по сравнению с аналитическим расчетом, разница лежит в пределах статистической погрешности расчета этой величины в каноническом ансамбле. Погрешность расчета давления  $\langle p_v \rangle_{NpT}$  в изотермо-изобарическом ансамбле на 1–3 порядка меньше, что объясняется возможностью накопления больших объемов статистики и обходов эргодических барьеров за счет флуктуаций объема. При температуре 1000 К для получения корректных значений энергии число звеньев в траекториях пришлось увеличить до  $M = 20480$ , а при 300 К — до  $M = 40960$ – $81920$ . Контрольные расчеты при той же температуре с еще большими значениями  $M$  показали, что слишком короткие звенья, отвечающие таким  $M$ , навязывают слишком короткие сдвиги вершин ломаной траектории, что замедляет скорость релаксации траекторий к равновесным состояниям и сокращает объем накопленной статистики.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что оптимальное количество звеньев меняется примерно обратно пропорционально температуре. При этом оптимальная средняя длина одного звена траектории при моделировании электронных оболочек имеет порядок 0.1 Å. Анализ представленных и полученных ранее результатов позволяет предложить следующую оценку оптимальной величины  $M$  для электронов в поле однозарядных ядер:

$$M \sim (1-2) \cdot 10^7 / T.$$

Выражение (37) дает явную зависимость сжимаемости от радиуса  $L$  полости. Метод Монте-Карло в статистическом ансамбле с флуктуирующим объемом позволяет выполнить независимый расчет сжимаемости по флуктуационной теореме [55]:

$$\kappa = \frac{\langle V^2 \rangle_{NpT} - \langle V \rangle_{NpT}^2}{\langle V \rangle_{NpT} k_B T}, \quad (38)$$

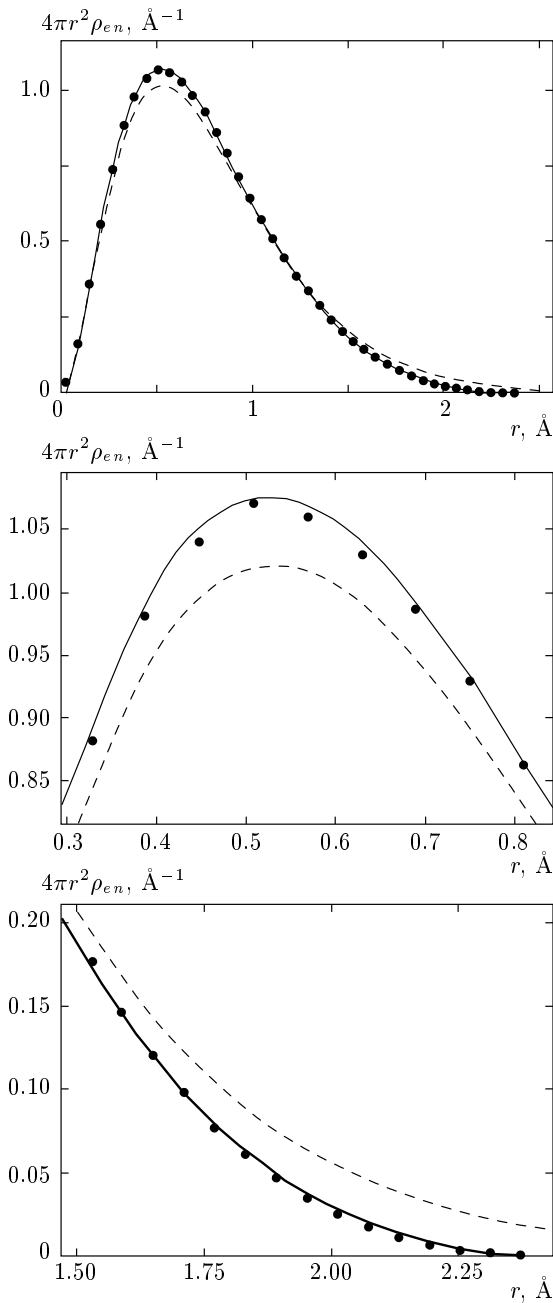
где  $\langle \dots \rangle_{NpT}$  означает усреднение с равновесной функцией распределения изотермо-изобарического статистического ансамбля. В расчетах методом Монте-Карло сжимаемость получается как функция давления, в то время как аналитический расчет по формуле (37) дает сжимаемость как функцию размеров полости. Для сопоставления результатов необходимо располагать зависимостями величин  $E_1$  и  $\kappa_a$  от давления  $p_a$ . Для этого при заданных  $p_a = p$  уравнение (35) решалось относительно  $l$  численно методом «вилки». После подстановки в выражение (37) полученные значения энергии  $E_1(p_a)$  и сжимаемости  $\kappa_a(p_a)$  сопоставлялись с соответствующими

значениями  $E(p)$  и  $\kappa(p)$ , рассчитанными в изотермо-изобарическом ансамбле методом интегралов по траекториям.

Из сравнения данных табл. 1, полученных методом интегралов по траекториям в  $NpT$ -ансамбле с объемами накопленной статистики  $4 \cdot 10^9$  конфигураций для 2500 К (десятая строка) и  $3 \cdot 10^{10}$  конфигураций для 300 К (одиннадцатая строка), с аналитическим расчетом (тринадцатая строка) при  $p = p_a = 10^9$  Па, видно, что энергия, полученная методом интегралов по траекториям, хорошо согласуется с результатом аналитического расчета. В условиях с флуктуирующим объемом можно различить тенденцию к несколько более низкой энергии по сравнению с результатом, полученным в  $NVT$ -ансамбле (двенадцатая строка таблицы), которая объясняется неэквивалентностью ансамблей. Неэквивалентность статистических ансамблей гораздо сильнее отражается на рассчитанном для  $NVT$ -ансамбля давлении  $p_v$ , которое существенно выше соответствующего давления  $p$  для  $NpT$ -ансамбля при том же среднем объеме системы. Рассчитанное для  $NpT$ -ансамбля по формуле (21) давление  $p_{NpT}$  (в табл. 1 не приводится) практически совпало с задаваемым в том же ансамбле давлением  $p$ . Незначительное превышение  $\langle p_v \rangle_{NpT}$  над  $p$ , связанное с неэквивалентностью ансамблей, сохранялось и в других расчетах и, несмотря на экстремально малые размеры системы, едва различимо на фоне статистической погрешности. Наблюдается хорошее согласие между распределениями электронной плотности  $\rho_{en}$  сжатого атома, полученными аналитическим решением и методом интегралов по траекториям при 300 К (рис. 5).

В области низких температур статистическая погрешность термодинамического эстиматора (4) оказывается низкой и того же порядка, что и для вириального эстиматора (7). В табл. 1 приводятся данные только для энергии, полученной усреднением термодинамического эстиматора, так как вириальный эстиматор дает здесь те же значения и примерно с той же статистической погрешностью. Термодинамический эстиматор в области низких температур оказывается столь же эффективным, как и вириальный.

Рассчитанная для основного квантового состояния величина сжимаемости  $\kappa_a(p_a)$  лежит между значениями  $\kappa(p)$ , полученными при температурах 2500 и 300 К в  $NpT$ -ансамбле. Этот разброс в численных значениях следует классифицировать как удовлетворительный, поскольку, с одной стороны, расчет термических коэффициентов через флук-



**Рис. 5.** Радиальные распределения плотности вероятности обнаружить электрон на расстоянии  $r$  от ядра в сжатом и свободном атомах водорода: точки — расчет методом интегралов по траекториям с  $M = 40960$  в условиях с фиксированным ядром и подвижными сферическими границами в состоянии, близком к основному, при температуре 300 К и давлении 1 ГПа на электронную оболочку; сплошные кривые — аналитическое решение уравнения Шредингера для основного квантового состояния в сферической полости фиксированного радиуса  $L = 2.446$  Å, отвечающего тому же давлению 1 ГПа, штриховые кривые — основное квантовое состояние пространственно-неограниченного атома водорода

туации сопровождается повышенными статистическими погрешностями, а с другой стороны, термические коэффициенты демонстрируют повышенную чувствительность к условиям моделирования. Причина заниженного относительно аналитического расчета значения  $1.4 \cdot 10^{-10}$  Па $^{-1}$ , полученного в  $NpT$ -ансамбле при температуре 300 К, кроме флуктуационных погрешностей состоит также и в недостаточно большом  $M$  для этой температуры.

С позиций фундаментальной статистической теории источником возможных различий в значениях сжимаемостей  $\kappa_a(p_a)$  и  $\kappa(p)$  является также неэквивалентность статистических ансамблей. Расчеты показывают, что относительные флуктуации объема в рассматриваемом диапазоне условий существенны и достигают 10–20%. В области низких давлений сжимаемость и флуктуации объема экспоненциально быстро растут, что приводит к увеличению расхождений между  $\kappa_a(p_a)$  и  $\kappa(p)$ . В частности, при более высоком давлении  $p = 5 \cdot 10^9$  Па (четырнадцатая и пятнадцатая строки в табл. 1) согласие между результатами, полученными в  $NpT$ -ансамбле, и аналитическим расчетом для величины сжимаемости существенно лучше. В то же время при слишком сильных сжатиях электронной оболочки скорость сходимости ряда по степеням  $\delta A$  для энергии уменьшается и можно ожидать ухудшения точности линейного приближения (34).

### 7. ПРОБЛЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ ИОНИЗИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ

Однозначная идентификация ионизированных состояний возможна только в пределе бесконечно разреженной плазмы. Ионизация сводится к пространственной делокализации электронов относительно ядер. В системе конечной плотности все квантовые состояния электронов являются в большей или меньшей степени коллективизированными и, значит, частично делокализованными. С повышением плотности граница между ионизированными и неионизированными состояниями становится все более условной, зависящей от конкретного квантово-механического представления. После однозначного разделения квантовых состояний на ионизированные и неионизированные в каком-либо одном квантово-механическом представлении волновые функции другого представления, являющиеся линейной комбинацией состояний исходного представления, дают ненулевые вклады одновременно в ионизированные и неионизированные состояния.

С повышением температуры степень пространственной делокализации меняется непрерывно от полной локализации электрона в основном состоянии электронной оболочки атома до предельного случая свободного движения, отвечающего полной пространственной делокализации. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга, кинетическая энергия электрона непосредственно связана с размерами области, доступной для движения электрона, и при варьировании температуры меняется со степенью его пространственной локализации от энергии основного состояния атома водорода  $R_0/2$  до классического предела  $3k_B T/2$ . В плазме экстремально низкой плотности ведущими являются только эти два крайних состояния, и вероятность ионизации  $\alpha$  в таких условиях может быть оценена из равновесной кинетической энергии  $\langle K^e \rangle$  электрона с помощью уравнения баланса

$$\alpha \frac{3}{2} k_B T + (1 - \alpha) \frac{1}{2} R_0 = \langle K^e \rangle \quad (39)$$

с решением

$$\alpha = \frac{R_0 - 2\langle K^e \rangle}{R_0 - 3k_B T}. \quad (40)$$

Критерий, выраженный уравнением (39), предполагает проецирование всех квантовых состояний электронов в энергетическом представлении на волновые функции плоских волн, отвечающих свободному движению (состояние ионизации), и волновую функцию основного состояния атома водорода. В плазме средней плотности могут реализоваться также промежуточные состояния, классификация которых неоднозначна. В этих условиях критерий (40) устанавливает условную границу ионизированных состояний, а оценка степени ионизации сводится к расчету равновесной кинетической энергии электронов, которая может быть проведена методом интегралов по траекториям.

## 8. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО КОНТАКТА АТОМА С ПЛАЗМОЙ В ЯВНОМ ВИДЕ

Компьютерные расчеты для водородной плазмы выполнены методом интегралов по траекториям для системы с периодическими граничными условиями [73] в изотермо-изобарическом статистическом ансамбле при температуре 50000 К и давлении 390.6 МПа. Количество электронов и ядер  $N = N_n$  в ячейке периодичности варьировалось от 2 до 128 с уровнем дискретизации  $M = 320$  фейнмановских

траекторий электронов. Расчет равновесных характеристик проведен усреднением по  $10^{10}$  пространственным конфигурациям виртуальных траекторий электронов, положениям ядер и значениям флуктуирующего объема. Обменная симметрия с учетом спиновых состояний электронной компоненты описывалась явным образом блужданием по диаграммам сцепленных траекторий [56, 58, 60]. Равновесная потенциальная энергия электрона рассчитывалась по формуле

$$\langle u^e \rangle_{NpT} = \left\langle \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \left[ 2 \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right\rangle_{NpT}. \quad (41)$$

Для ядра аналогично имеем

$$\langle u^n \rangle_{NpT} = \left\langle \frac{1}{N_n} \left( 2 \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right) \right\rangle_{NpT}. \quad (42)$$

Электрическая поляризуемость в расчете на один атом рассчитывалась по флуктуационной теореме [55]

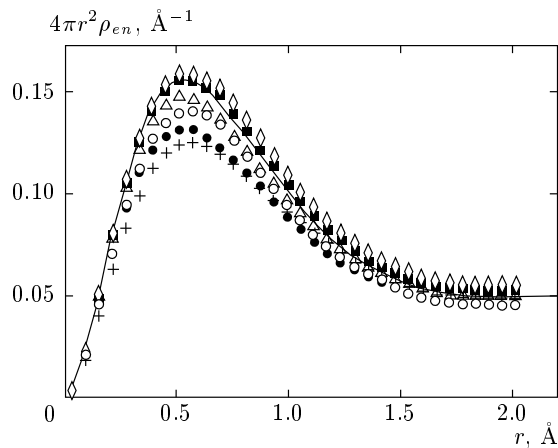
$$\alpha_E = \frac{\langle |\mathbf{P}|^2 \rangle_{NpT}}{3k_B T N}, \quad (43)$$

где  $\mathbf{P}$  — вектор дипольного момента ячейки периодичности.

В табл. 2 представлены полученные равновесные средние в зависимости от количества частиц в ячейке периодичности. Наблюдается хорошее совпадение рассчитанного давления  $p_{NpT}$  с задаваемым давлением  $p$ . Флуктуационные различия даже несколько меньше, чем соответствующие флуктуационные погрешности вириального и термодинамического эстиматоров, через разность которых (21) вычисляется  $p_{NpT}$ . Частичная компенсация погрешностей происходит вследствие скоррелированности флуктуаций термодинамического и вириального эстиматоров. Различия в численных значениях между  $\langle p_v \rangle_{NpT}$  и  $p$ , которые служат мерой неэквивалентностей канонического и изотермо-изобарического ансамблей, даже для экстремально малого числа частиц в ячейке периодичности ( $N = 2$ ) лежит в пределах флуктуационных погрешностей. Значения кинетической энергии электронов, полученные усреднением термодинамического  $K_{th}^e$  и вириального  $K_{vir}^e$  эстиматоров, различаются в третьей значащей цифре; си-

**Таблица 2.** Рассчитанное давление  $p_{NpT}$  в изотермо-изобарическом статистическом ансамбле, давление  $\langle p_v \rangle_{NpT}$  канонического ансамбля, рассчитанное усреднением по флуктуациям объема, кинетическая энергия электрона, рассчитанная усреднением термодинамического  $\langle K^e \rangle_{NpT}$  и вириального  $\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}$  эстиматоров, равновесные потенциальные энергии электрона  $\langle u^e \rangle_{NpT}$  и ядра  $\langle u^n \rangle_{NpT}$ , удельная электрическая поляризуемость  $\alpha_E$  и средний удельный объем  $\langle V \rangle_{NpT}/N$ , полученные моделированием водородной плазмы в  $NpT$ -ансамбле при температуре 50000 К и заданном давлении  $p = 390.6$  МПа в системе с периодическими граничными условиями для различных чисел частиц  $N = N_n$  в ячейке периодичности

$N$	$p_{NpT}$ , МПа	$\langle p_v \rangle_{NpT}$ , МПа	$\frac{\langle K^e \rangle_{NpT}}{N}$ , эВ	$\frac{\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}}{N}$ , эВ	$-\langle u^e \rangle_{NpT}$ , эВ	$-\langle u^n \rangle_{NpT}$ , эВ	$\alpha_E$ , $10^2 \text{ \AA}^3$	$\frac{\langle V \rangle_{NpT}}{N}$ , $10^3 \text{ \AA}^3$
2	391.4	391.5	7.54	7.51	5.71	5.71	1.6	3.93
4	392.6	391.6	8.22	8.16	5.42	5.43	2.3	3.70
8	390.6	391.1	7.51	7.51	5.17	5.17	3.1	3.34
16	389.9	391.4	6.47	6.49	6.03	6.03	3.9	2.83
32	390.8	391.2	6.48	6.48	5.88	5.88	5.3	2.79
64	391.1	390.6	7.40	7.39	5.63	5.63	7.9	3.04
128	390.3	390.9	7.32	7.33	5.84	5.84	10.4	3.00



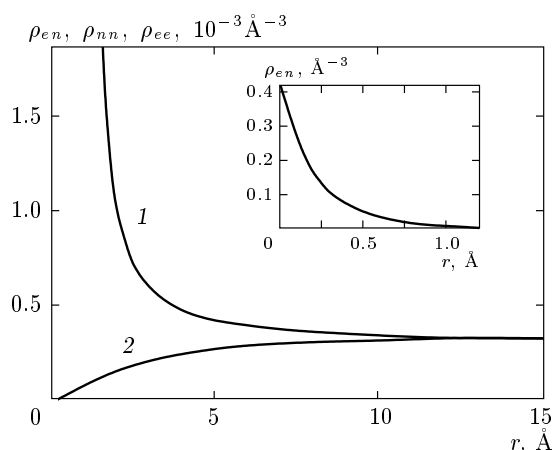
**Рис. 6.** Радиальные распределения плотности вероятности обнаружить электрон на расстоянии  $r$  от ядра в водородной плазме при температуре 50000 К и давлении 390.6 МПа, рассчитанные с различными числами электронов и ядер в ячейке периодичности:  $N = N_n = 2$  ( $\circ$ ), 4 ( $\bullet$ ), 8 ( $+$ ), 16 ( $\diamond$ ), 32 ( $\blacksquare$ ), 64 ( $\triangle$ ), сплошная линия —  $N = N_n = 128$

стематического сдвига нет. В то же время электрическая поляризуемость сильно зависит от размеров ячейки периодичности, что свидетельствует о важности крупномасштабных флуктуаций для корректного расчета этой величины.

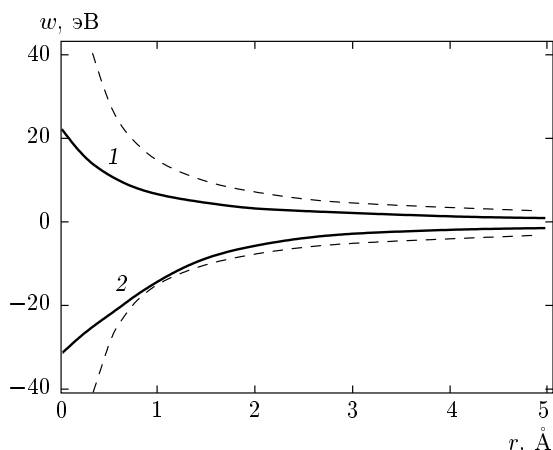
Пространственные корреляционные функции на расстояниях порядка боровского радиуса гораздо менее чувствительны к вариациям числа частиц в ячейке, чем в аналогичных условиях в случае классических частиц, что, вероятно, связано с сильной пространственной делокализацией квантовых частиц на этих расстояниях. На рис. 6 представлены радиальные распределения электронной плотности около ядер, полученные в расчетах с различными числами частиц в ячейке периодичности: расхождения для  $N = 32, 64, 128$  имеют порядок флуктуационных погрешностей.

Энергии взаимодействия с плазмой для электрона и ядра с точностью до флуктуационных погрешностей совпадают, что объясняется превышением среднего расстояния между ближайшими электронами над величиной тепловой длины волны де Бройля ( $\Lambda = 3.33 \text{ \AA}$ ). Относительное движение ядер на малых расстояниях сильно скоррелировано с движением электронов. Следствием этого является совпадение профилей корреляционных функций электрон-электрон и ядро-ядро на рис. 7а (кривая 2). В то же время максимальные значения электронной плотности локализованы на расстояниях от ядер, меньших тепловой длины волны де Бройля, причем движение электронов относительно ядер носит здесь ярко выраженный квантовый характер, рис. 7. Формальное применение критерия вырождения да-





**Рис. 7.** Корреляционные функции электрон–ядро (кривая 1), а также электрон–электрон и ядро–ядро (кривая 2) в водородной плазме при температуре 50000 К и давлении 390.6 МПа. На вставке — сегмент кривой 1 на малых расстояниях. Расчет при  $N = N_n = 128$  в условиях с флуктуирующим объемом



**Рис. 8.** Потенциалы средней силы для взаимодействий электрон–электрон и ядро–ядро (кривая 1), а также электрон–ядро (2) в тех же условиях, что и на рис. 7. Штрихи — энергия взаимодействия двух элементарных точечных зарядов одинаковых и противоположных знаков в вакууме

ет для этого термодинамического состояния значение, большее единицы,  $(\langle V \rangle_{NpT}/N)/\Lambda \approx 4.3$ , однако классического режима нет, так как из-за неполной ионизации, движение электронов относительно ядер остается сильно квантованным и отражается на относительном движении ядер.

Характер относительного движения частиц в плотной плазме формируется в результате действия

трех факторов: прямых взаимодействий, эффектов квантово-механической пространственной делокализации и опосредованных корреляций через третьи частицы. Относительные вклады этих факторов в формирование потенциала средней силы можно оценить из зависимостей, представленных на рис. 8. Потенциал средней силы для пары частиц сортов  $a$  и  $b$  как функция расстояния  $r$  между ними,

$$w_{ab}(r) \equiv -k_B T \ln [\rho_{ab}(r)] + \text{const}, \quad (44)$$

имеет смысл взаимодействия, которое приведет к такому же характеру относительного движения соответствующих классических частиц в вакууме, как и данных двух квантовых частиц в среде. Зависимости  $w_{ee}$  и  $w_{nn}$  практически совпадают не только на больших расстояниях, но и на расстояниях, сравнимых с  $\Lambda$ , что объясняется сильной скоррелированностью пространственных положений электронов и ядер на этих межъядерных расстояниях. Существенное (на рис. 8  $1 \text{ эВ} \approx 0.23k_B T$ ) отклонение  $w_{ee}$  на расстояниях, меньших чем  $\Lambda$ , от потенциала взаимодействия двух точечных классических зарядов обусловлено пространственной делокализацией волновых функций электронов, в то время как физическая причина примерно такого же ослабления потенциала  $w_{nn}$  состоит в экранировании электронами. Ослабление потенциала  $w_{en}$  по сравнению с кулоновским потенциалом на расстояниях порядка боровского радиуса связано с флуктуационными образованиями и распадами электронной оболочки атома водорода.

### 9. МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО КОНТАКТА МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Сокращенное описание механического контакта атома с плазмой методом статистического ансамбля позволяет существенно сократить объем необходимых вычислений и распространить систематические расчеты на широкую область термодинамических состояний. В представленной серии компьютерных расчетов термический и механический контакты с плазмой моделировались методом изотермо-изобарического статистического ансамбля. Кинетическая энергия электронов, необходимая для расчетов по формуле (40), рассчитывалась усреднением вириального эстиматора (19). Атом помещался в сферическую полость с подвижными стенками. Ядро атома (протон) фиксировалось в центре полости. Объем полости флуктуировал в соответствии с

функцией распределения  $NpT$ -ансамбля для заданных значений температуры  $T$  и давления  $p^*$ . Давление  $p^*$  в этих условиях пересчитывалось к давлению в плазме в условиях нефиксированных ядер по формуле

$$p = p^* + k_B T / \langle V \rangle_{NpT},$$

которая получается следующим образом. В модели плазмы, представляющей собой идеальный газ протон-электронных пар с неявным описанием их взаимодействия методом статистических ансамблей, разница в свободной энергии Гельмгольца между макроскопическими системами, состоящими из  $N_m$  невзаимодействующих протон-электронных пар в объеме  $V_m$  с нефиксированными и фиксированными ядрами, выражается через статистическую сумму

$$Q_H = \left( \frac{V_m}{N_m! \Lambda_H^3} \right)^{N_m}$$

движения пар:

$$\begin{aligned} \Delta F(N_m, V_m, T) &= -k_B T \ln Q_H = \\ &= -N_m k_B T \ln \left( \frac{V_m}{N_m! \Lambda_H^3} \right), \end{aligned} \quad (45)$$

где

$$\Lambda_H = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_H k_B T}}$$

— тепловая длина волны де Бройля пары как целое,  $m_H$  — ее масса. В соответствии с выражением (45) дополнительное давление в макроскопической системе, обусловленное движением ядер, равно

$$\begin{aligned} p - p^* &= - \frac{\partial \Delta F(N_m, V_m, T)}{\partial V_m} = \\ &= \frac{N_m k_B T}{V_m} = k_B T \frac{1}{\langle V \rangle_{NpT}}, \end{aligned} \quad (46)$$

где  $\langle V \rangle_{NpT}$  — средний объем, занимаемый одной протон-электронной парой в изотермо-изобарическом статистическом ансамбле. Соотношение  $V_m/N_m = \langle V \rangle_{NpT}$ , использованное в (46), следует из аддитивности объема невзаимодействующих протон-электронных пар в  $NpT$ -ансамбле и эквивалентности в макроскопическом пределе канонического и изотермо-изобарического ансамблей,  $V_m = \langle V_m \rangle_{NpT}$ .

На рис. 9 результат расчета радиального распределения электронной плотности около ядра, полученный методом явного описания механического контакта с плазмой, сравнивается с аналогичными распределениями, полученными моделированием механического контакта с плазмой методом статистического ансамбля. В первом случае расчет выполнен для системы с периодическими граничными

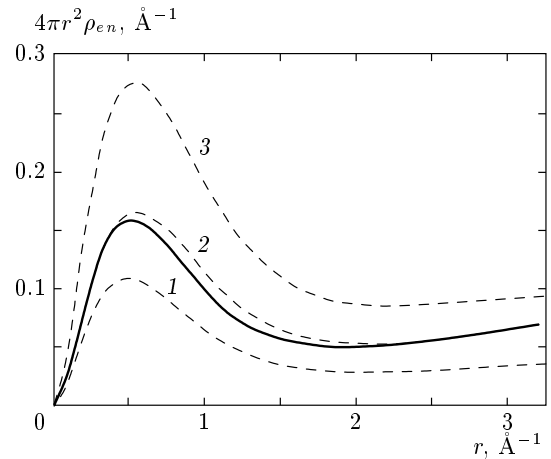


Рис. 9. Радиальные распределения плотности вероятности обнаружить электрон на расстоянии  $r$  от ядра в водородной плазме при температуре 50000 К, рассчитанные в системе с периодическими граничными условиями при  $N = N_n = 128$  в условиях флуктуирующего объема при давлении 390.6 МПа (сплошная линия) и при описании механического контакта пары электрон-ядро с плазмой методом изотермо-изобарического статистического ансамбля (штриховые кривые при давлении 208.3 МПа (1), 390.6 МПа (2) и 658.7 МПа (3))

условиями при  $N = N_n = 128$ , а во втором — для пары электрон-ядро в сферической полости флуктуирующего объема. Несмотря на сильную зависимость высоты максимума радиального распределения и кинетической энергии электронов от давления в области частичной ионизации, переход к менее детальному описанию механического контакта с плазмой отразился на этих характеристиках весьма умеренно (разница составила соответственно 7 и 10%). Из данных, приведенных на рис. 9 для различных давлений, и сравнения соответствующих значений кинетической энергии электронов следует, что погрешность в определении величины давления за счет сокращенного описания механического контакта с плазмой для заданных значений этих характеристик в логарифмическом масштабе оценивается величиной  $\delta \lg p < 0.05$ . Такая степень точности вполне достаточна для определения положения изолиний термического возбуждения и ионизации на  $p$ - $T$ -диаграмме плазмы.

Как показали тестовые расчеты, получение количественных результатов в исследуемой области термодинамических состояний сопряжено с необходимостью выполнять вычисления с достаточно большими числами звеньев  $M$  в дискретизированных

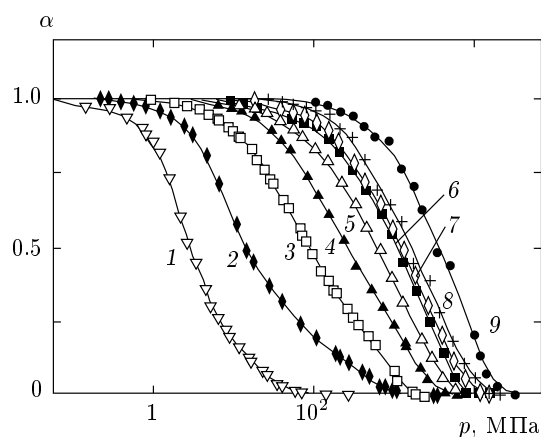


Рис. 10. Степень ионизации водородной плазмы при различных температурах: 1 — 20000 К; 2 — 25000 К; 3 — 30000 К; 4 — 35000 К; 5 — 40000 К; 6 — 45000 К; 7 — 50000 К; 8 — 60000 К; 9 — 80000 К

траекториях, что накладывает повышенные требования на объемы вычислений. Расчеты выполнены со степенью дискретизации  $M = 160$  при температуре 100000 К,  $M = 320$  при 80000, 60000, 50000, 45000, 40000, 35000 К и  $M = 640$  при 30000, 25000, 20000 К. В расчете изотерм применялась процедура последовательного уменьшения давления с использованием последнего микросостояния предыдущей марковской цепи в качестве исходной для расчета следующей  $pT$ -точки. Представительность используемой для расчетов выборки микросостояний контролировалась сравнением задаваемого давления  $p$  с рассчитанным по формуле (21) давлением  $p_{NpT}$  — флуктуационные различия не превышали сотых долей процента, систематический сдвиг отсутствовал.

Вычисление равновесных средних в каждом из 243 рассчитанных  $pT$ -состояний системы проводилось усреднением примерно по  $10^{11}$  конфигурациям электронной траектории и  $10^{10}$  значениям объема  $V$ . Термализация проводилась в течение  $10^7$  макрошагов.

На рис. 10 представлены результаты расчетов степени ионизации в водородной плазме обработкой данных компьютерного моделирования по формуле (40), а на рис. 11 на  $p$ - $T$ -диаграмме системы изображены изолинии, отвечающие различным степеням ионизации плазмы по данным, представленным на рис. 10. На изолиниях различаются две ветви с различным наклоном в логарифмической шкале: в области высоких давлений и температур (правее и выше штриховой линии на рис. 11) зависимость  $T(p)$  более резкая, чем в области низких значений. Фор-

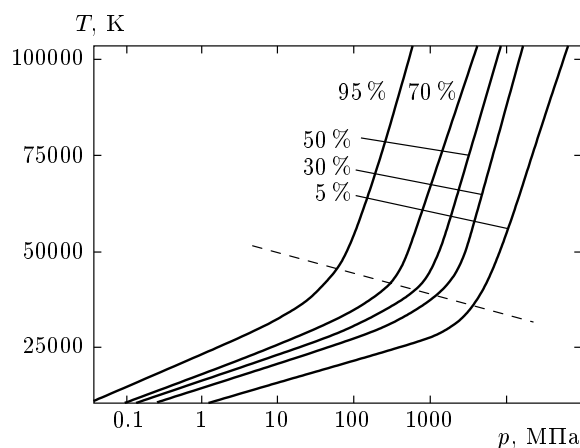


Рис. 11. Изолинии, отвечающие различным степеням ионизации на  $p$ - $T$ -диаграмме водородной плазмы. Степень ионизации  $\alpha$  указана в процентах

мирование этой ветви связано с экспоненциально быстрым нарастанием доли частично ионизированных состояний по мере продвижения в область высоких плотностей и означает смену режима ионизации. С повышением плотности плазмы зависимость степени ионизации от температуры становится слабой, а зависимость от давления и плотности усиливается. В плазме экстремально высокой плотности термическая ионизация переходит в режим ионизации сжатием — коллективизации электронов, происходящей уже на низких энергетических уровнях за счет малых межъядерных расстояний.

## 10. ПРЕДЫОНИЗАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Электроны могут находиться в возбужденных, но связанных с ядрами квантовых состояниях или в пространственно-делокализованных состояниях, отвечающих ионизации. В предельном случае бесконечно разреженной низкотемпературной плазмы первым соответствует весь дискретный спектр возбужденных состояний атома, а вторым — непрерывный. В энергетическом представлении ионизированные состояния в плазме характеризуются сильной пространственной делокализацией, превышающей тепловую длину волны де Бройля, и расстояниями между энергетическими уровнями  $\Delta E \ll k_B T$ . С повышением температуры часть дискретного спектра, которая удовлетворяет этому условию, увеличивается, пополняя множество ионизированных состояний. В то же время пограничные состояния с пространственной делокализацией, сравнимой с тепловой длиной волны де Бройля и с расстояниями

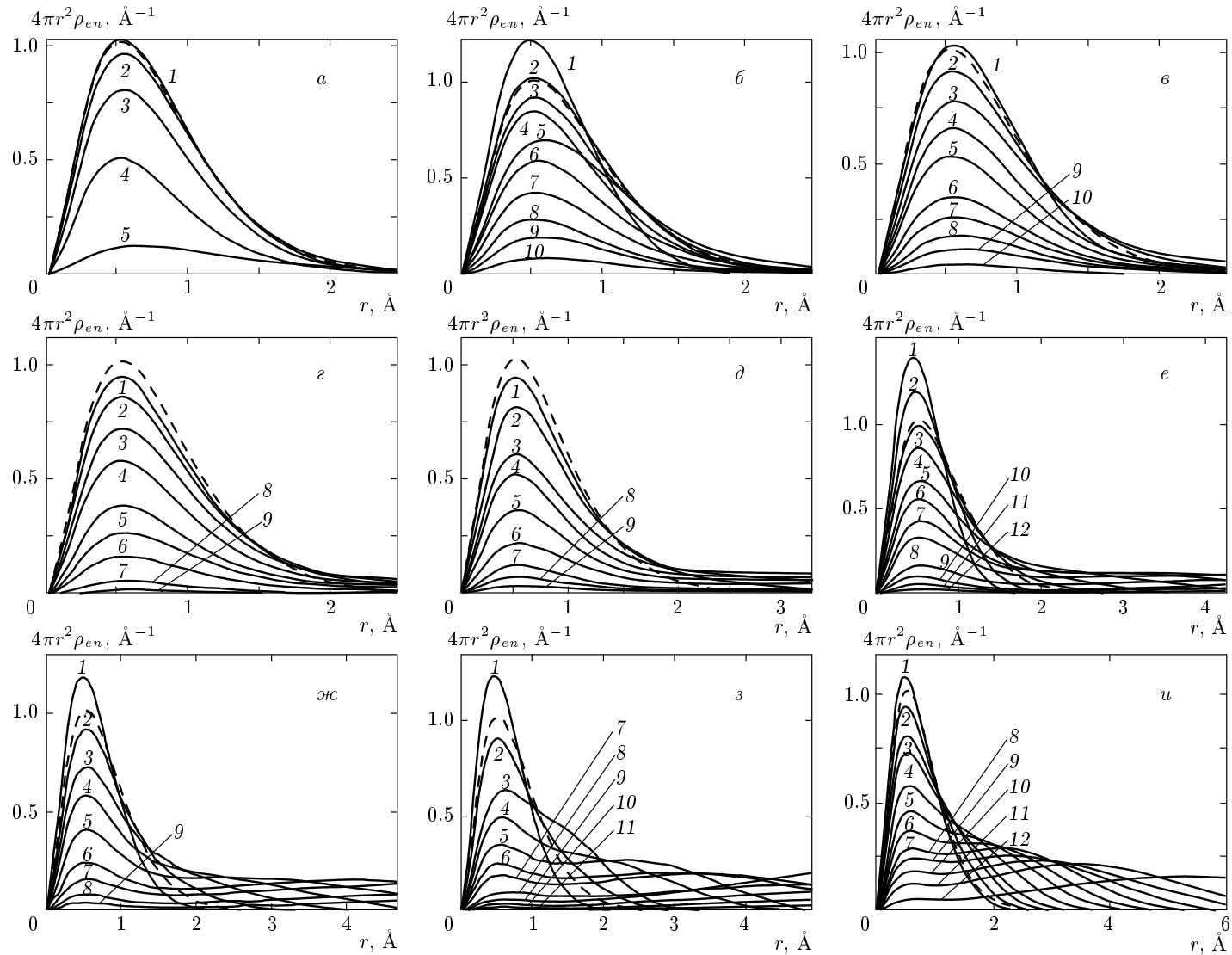


Рис. 12. Рассчитанные с описанием взаимодействий протон-электронных пар с плазмой методом статистического ансамбля с флуктуирующим объемом плотности вероятности обнаружить электрон на расстоянии  $r$  от ядра при различных температурах и давлениях, приведенных в табл. 3. Штрихи — основное квантовое состояние пространственно-неограниченного атома водорода

**Таблица 3.** Список термодинамических состояний ( $pT$ -точек) водородной плазмы, для которых методом интегралов по траекториям выполнены расчеты радиальных распределений электронной плотности относительно ядра. Представлены приведенные к режиму нефиксированных ядер значения давления  $p = p^* + k_B T / \langle V \rangle_{NpT}$ , выраженные в ГПа. В первом столбце указаны номера соответствующих кривых на рис. 12

Номер кривой	20000 К рис. 12а	25000 К рис. 12б	30000 К рис. 12в	35000 К рис. 12г	40000 К рис. 12д	50000 К рис. 12е	60000 К рис. 12ж	80000 К рис. 12з	100000 К рис. 12и
1	26.4	36.7	4.15	4.15	7.82	144.0	80.3	155.0	156.0
2	24.9	7.94	1.81	2.11	2.95	57.1	29.7	57.3	111.0
3	15.2	0.409	0.970	0.967	1.28	22.6	14.7	38.5	79.2
4	8.78	0.108	0.191	0.333	0.648	11.3	7.37	18.6	58.3
5	1.18	0.0429	0.0940	0.152	0.315	5.40	3.56	10.0	40.0
6	—	0.0149	0.0468	0.0804	0.150	2.68	1.72	4.84	27.7
7	—	0.0108	0.0282	0.0392	0.0733	1.81	0.882	3.45	19.7
8	—	0.00649	0.0163	0.0183	0.0381	0.929	0.422	2.15	13.9
9	—	0.00466	0.0117	0.00654	0.0183	0.435	0.207	1.22	9.86
10	—	0.00122	0.00276	—	—	0.208	—	0.583	6.82
11	—	—	—	—	—	0.107	—	0.295	4.78
12	—	—	—	—	—	0.0538	—	—	1.68

между уровнями  $\Delta E \sim k_B T$ , могут быть отнесены, в зависимости от применяемого критерия, как к ионизированным, так и к неионизированным. Доля таких состояний с увеличением плотности плазмы растет, а идентификация ионизированных состояний становится существенно неоднозначной. В данном разделе проводится оценка статистического веса пограничных (частично делокализованных) состояний ( $\tilde{\alpha}$ ) из разности между вероятностями всех термически возбужденных состояний ( $\alpha + \tilde{\alpha}$ ) и состояний ионизации ( $\alpha$ ).

В водородной плазме низкой и средней плотности радиальное распределение ближайшего к ядру электрона подобно по форме распределению электронной плотности в основном квантовом состоянии атома водорода с характерным максимумом на расстоянии боровского радиуса (рис. 12). В исследованном диапазоне температур ( $2 \cdot 10^4 - 10^5$  К) и плотностей ( $10^{24} - 10^{28}$  м<sup>-3</sup>) плазмы этот максимум сохраняет свое устойчивое положение и допускает уверенную идентификацию вклада основного квантового состояния с последующей оценкой величины  $\tilde{\alpha} + \alpha$  из уравнения

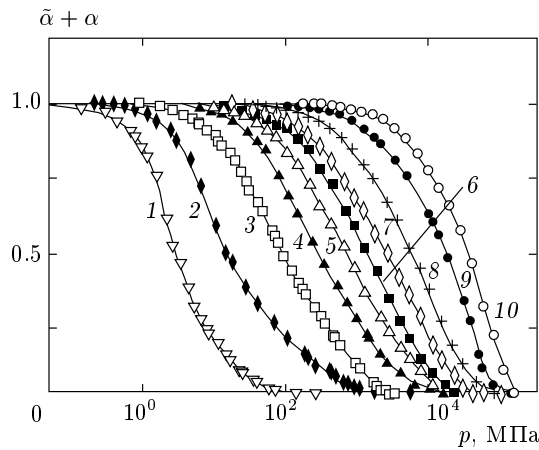
$$\frac{\tilde{\alpha} + \alpha}{\langle V \rangle_{NpT}} + (1 - \tilde{\alpha} - \alpha) \rho_0(r_0) = \rho(r_0) \quad (47)$$

с решением

$$\tilde{\alpha} + \alpha = \frac{D_0(r_0) - D(r_0)}{D_0(r_0) - \frac{4\pi r_0^2}{\langle V \rangle_{NpT}}}, \quad (48)$$

где  $D(r) \equiv 4\pi r^2 \rho(r)$  — радиальное распределение электронной плотности относительно ядра в смешанном состоянии. Первое слагаемое в левой части уравнения (47) содержит вклады в максимум всех, кроме основного, квантовых состояний электрона в приближении равномерного распределения электронной плотности в объеме  $\langle V \rangle_{NpT}$ , второе — вклад с весовым коэффициентом  $1 - \tilde{\alpha} - \alpha$  только основного квантового состояния атома водорода, где радиальное распределение  $D_0(r) \equiv 4\pi r^2 \rho_0(r)$  электронной плотности в основном квантовом состоянии достигает своего максимума на расстоянии боровского радиуса  $r_0$  от ядра,  $D_0(r_0) = 1.0230 \text{ \AA}^{-1}$ .

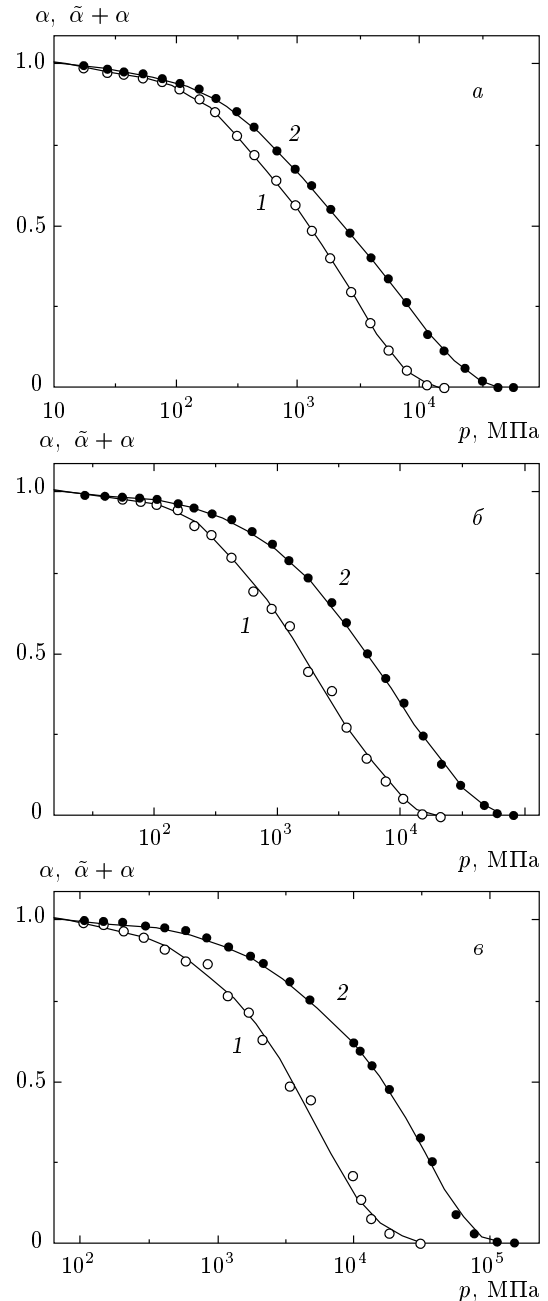
На рис. 13 представлены зависимости суммарного коэффициента термического возбуждения электронных состояний в плазме, полученные обработкой данных компьютерного моделирования по фор-



**Рис. 13.** Суммарная степень термического возбуждения электронных состояний в водородной плазме, включающая вероятности неионизированных возбужденных состояний атома водорода ( $\tilde{\alpha}$ ) и ионизированных состояний ( $\alpha$ ) при различных температурах: 1 — 20000 К; 2 — 25000 К; 3 — 30000 К; 4 — 35000 К; 5 — 40000 К; 6 — 45000 К; 7 — 50000 К; 8 — 60000 К; 9 — 80000 К; 10 — 100000 К

муде (48). Переход электронов в возбужденные состояния при температурах 20000–100000 К происходит в плазме с плотностью  $10^{24}$ – $10^{28}$  м<sup>-3</sup> в диапазоне давлений 1– $10^5$  МПа. При фиксированной температуре полный переход электронов из невозбужденных в возбужденные состояния происходит при изменении давления примерно на один порядок величины. Уменьшение давления способствует термическому возбуждению электронной компоненты. Такая зависимость от давления качественно отличается от режима в плазме высокой плотности (более  $10^{29}$  м<sup>-3</sup>), где увеличение давления заканчивается переходом в ионизированные состояния (ионизация сжатием).

На рис. 14 суммарный коэффициент термического возбуждения сравнивается со степенью ионизации в плазме. Разность двух зависимостей дает оценку вкладов термически возбужденных, но остающихся пространственно-связанными с ядром состояний электронов. Доля термически возбужденных, но неионизированных состояний резко увеличивается при температурах выше примерно 50000 К. Например, при 80000 К интервал давлений, в котором все термически возбужденные состояния электронов остаются сильно пространственно-скоррелированными с ядрами, составляет почти один порядок величины.



**Рис. 14.** Степень ионизации  $\alpha$  (кривые 1) и суммарная степень термического возбуждения  $\alpha + \tilde{\alpha}$  электронных состояний (кривые 2) в водородной плазме при различных температурах: а — 50000 К; б — 60000 К; в — 80000 К

### 11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты стохастическими методами в области частичной ионизации затруднены наличием существенного барьера свободной энергии, разделяющего ионизированные и неионизированные состояния.

Интегрирование в конфигурационном пространстве системы сопряжено с многократными пересечениями этого барьера через относительно узкие каналы, отвечающие сильным деформациям виртуальных траекторий и, как следствие, сильным флуктуациям рассчитываемых характеристик. Для получения корректных результатов необходима достаточно высокая степень подробности описания фейнмановских траекторий. В исследованной области температур количество звеньев в фейнмановской траектории должно быть не менее нескольких сотен, а средняя длина звена — не более десятой доли ангстрема. Короткие звенья навязывают в пространстве траекторий мелкомасштабные релаксационные движения, что существенно увеличивает объем необходимых расчетов и усугубляет существующие трудности, преодоление которых требует применения специальных методов оптимизации.

Вероятность ионизации определяется межчастичными корреляциями на расстояниях порядка боровского радиуса. На этих расстояниях в области низких и средних плотностей двухчастичные корреляции электрон-ядро являются ведущими, а многочастичные корреляции существенны только на больших расстояниях, где они ослаблены экранированием. Это позволяет при исследовании ионизации атома применить сокращенное описание взаимодействия протон-электронной пары с плазмой. Метод изотермо-изобарического статистического ансамбля для описания механического контакта с плазмой позволяет на порядки сократить объем необходимых компьютерных расчетов и выполнить экстенсивное исследование механизма отрыва электронов методом интегралов по траекториям в наиболее проблематичной для расчетов области термодинамических состояний.

В области относительно низких температур (существенно ниже 50000 К) смешанное квантовое состояние водородной плазмы представляет суперпозицию, главным образом, основного и ионизированного состояний атома водорода, относительные вклады которых зависят от плотности. С ростом температуры картина усложняется: при температурах выше 50000 К в предьонизационной области экспоненциально резко нарастает доля термически возбужденных, но неионизированных состояний электронов, что отражается на форме линий постоянства степени ионизации в виде резкого изменения их наклона. При увеличении температуры плотность плазмы, при которой происходит ионизация, увеличивается, причем зависимость температуры ионизации от давления в области высоких давлений ослабе-

вает. В плазме высокой плотности следует ожидать непрерывного перехода в режим ионизации сжатием с исчезающе слабой зависимостью от температуры.

В области частичной ионизации водородная плазма демонстрирует существенно квантовое поведение, хотя результат формального применения критерия вырождения электронной компоненты может отвечать здесь классическому режиму. Этот эффект является следствием кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами, приводящего к сильной пространственной локализации волновых функций электронов на расстояниях порядка боровского радиуса. С повышением температуры тепловая длина волны де Бройля становится меньше боровского радиуса, однако при одновременном увеличении плотности плазмы роль обменных корреляций, по сравнению с кулоновскими, в области ионизации растет, что накладывает повышенные требования на детальность описания перестановочной симметрии и спиновых состояний электронной компоненты. Таким образом, в области частичной ионизации водородная плазма остается существенно квантовой системой в широком диапазоне термодинамических состояний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. P. Desjarlais, Phys. Rev. B **68**, 064204 (2003).
2. J. Jakowski, G. Chatasinski, J. Gallegos et al., J. Chem. Phys. **118**, 2748 (2003).
3. S. Chiesa, M. Mella, G. Morosi, and D. Bressanini, J. Chem. Phys. **119**, 5601 (2003).
4. K. E. Riley and J. B. Anderson, J. Chem. Phys. **118**, 3437 (2003).
5. M. Casalegno, M. Mella, and A. M. Rappe, J. Chem. Phys. **118**, 7183 (2003).
6. A. Sarsa, J. Boronat, and J. Casulleras, J. Chem. Phys. **116**, 5956 (2002).
7. S. Manten and A. Luchow, J. Chem. Phys. **119**, 1307 (2003).
8. F. Schautz and H.-Ju. Flad, J. Chem. Phys. **116**, 7389 (2002).
9. J. B. Anderson, J. Chem. Phys. **115**, 4546 (2001).
10. М. Бониц, Б. Б. Зеленер, Б. В. Зеленер и др., ЖЭТФ **125**, 821 (2004).
11. Р. П. Фейнман, А. Р. Хиббс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва (1968).

12. Ф. А. Березин, *Метод вторичного квантования*, Наука, Москва (1986).
13. L. D. Fosdick and H. F. Jordan, *Phys. Rev.* **143**, 58 (1966).
14. H. F. Jordan and L. D. Fosdick, *Phys. Rev.* **171**, 128 (1968).
15. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, *Ж. вычислит. матем. и матем. физ.* **13**, 408 (1973).
16. В. С. Филинов, *ТВТ* **11**, 871 (1973); **13**, 251 (1975); **14**, 245 (1976).
17. V. S. Filinov, *Phys. Lett.* **54 A**, 259 (1975).
18. V. S. Filinov and G. E. Norman, *Phys. Lett.* **55 A**, 219 (1975).
19. K. S. Schweizer, R. M. Stratt, D. Chandler, and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **75**, 1347 (1981).
20. D. Chandler and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4078 (1981).
21. M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2861 (1984).
22. H. Q. Lin and J. E. Hirsch, *Phys. Rev. B* **34**, 1964 (1986).
23. S. R. White and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **37**, 5024 (1988).
24. Ch. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **99**, 8038 (1993).
25. P.-N. Roy and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **110**, 3647 (1999).
26. P.-N. Roy, S. Jang, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **111**, 5303 (1999).
27. P. Beran, *Phys. Rev. B* **59**, 9725 (1999).
28. M. Skorobogatiy and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **60**, 1433 (1999).
29. L. M. Sese and R. Ledesma, *J. Chem. Phys.* **102**, 3776 (1995).
30. C. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **102**, 956 (1995).
31. Y. J. Wong and G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **37**, 9590 (1988).
32. L. M. Sese, *J. Chem. Phys.* **121**, 3702 (2004).
33. L. M. Sese, *J. Chem. Phys.* **114**, 1732 (2001).
34. L. E. Bailey and L. M. Sese, *J. Chem. Phys.* **115**, 6557 (2001).
35. Ch. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **123**, 024104 (2005).
36. C. Predescu, D. Sabo, J. D. Doll, and D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **119**, 12119 (2003).
37. Ch. Chakravarty, *J. Chem. Phys.* **116**, 8938 (2002).
38. Sh. Miura and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **115**, 5353 (2001).
39. N. V. Blinov, P. N. Roy, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **115**, 4484 (2001).
40. D. M. Ceperley and E. Manousakis, *J. Chem. Phys.* **115**, 10111 (2001).
41. L. Brualla, K. Sakkos, J. Boronat, and J. Casulleras, *J. Chem. Phys.* **121**, 636 (2004).
42. Sh. Miura and J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **120**, 2160 (2004).
43. N. Blinov, X. G. Song, and P. N. Roy, *J. Chem. Phys.* **120**, 5916 (2004).
44. J. E. Cuervo, P. N. Roy, and M. Boninsegni, *J. Chem. Phys.* **122**, 114504 (2005).
45. J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **119**, 11335 (2003).
46. A. Nakayama and K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **114**, 780 (2001).
47. J. A. Poulsen and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **115**, 8024 (2001).
48. N. Blinov and P. N. Roy, *J. Chem. Phys.* **115**, 7822 (2001).
49. T. Sumi and H. Sekino, *J. Chem. Phys.* **120**, 8157 (2004).
50. S. Jang, S. Jang, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **115**, 7832 (2001).
51. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, *Mol. Simulations* **7**, 205 (1991).
52. С. В. Шевкунов, *ТВТ* **28**, 1 (1990).
53. S. D. Ivanov and A. P. Lyubartsev, *J. Chem. Phys.* **123**, 034105 (2005).
54. K. R. Glaesemann and L. E. Fried, *J. Chem. Phys.* **116**, 5951 (2002).
55. C. Predescu, D. Sabo, J. D. Doll, and D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **119**, 10475 (2003).
56. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **127**, 696 (2005).
57. С. В. Шевкунов, *Деп. в ВИНТИИ*, № 6370-В87 (1987).
58. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **118**, 36 (2000).



59. С. В. Шевкунов, ДАН **382**, 615 (2002).
60. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **121**, 1098 (2002).
61. С. В. Шевкунов, Ж. вычислит. матем. и матем. физ. **43**, 1825 (2003).
62. С. В. Шевкунов, ДАН **369**, 43 (1999).
63. С. В. Шевкунов в сб. *Современные проблемы статистической физики*, т. 1, под ред. И. Р. Юхновского, Наукова думка, Киев (1989), с. 379.
64. С. В. Шевкунов, Матем. моделирование **2**, 3 (1990).
65. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, Mol. Simulations **7**, 249 (1991).
66. С. В. Шевкунов, ТВТ **29**, 45 (1991).
67. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **130**, 105 (2006).
68. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).
69. Г. Вейль, *Теория групп и квантовая механика*, Мир, Москва (1986).
70. Ж. Серр, *Линейные представления конечных групп*, Мир, Москва (1970).
71. А. А. Кириллов, *Элементы теории представлений*, Наука, Москва (1978).
72. В. Д. Ляховский, А. А. Болохов, *Группы симметрии и элементарные частицы*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1983).
73. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
74. T. L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, New-York (1956).
75. Ч. Киттель, *Статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1977).
76. D. Scharf, G. J. Martyna, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **99**, 8997 (1993).
77. А. Ю. Савукинас, А. Р. Чижюнас, Литовский физ. сб. **13**, 489 (1973).