

СТОЛКНОВЕНИЕ ДВУХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ В ФЕЙНМАНОВСКОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

*С. В. Шевкунов**

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

Поступила в редакцию 30 марта 2007 г.

Получены фундаментальные соотношения между равновесной кинетической энергией, давлением и вириалом в системах квантовых частиц при конечных температурах. Для смешанных квантовых состояний в терминах интегралов по траекториям Фейнмана развит метод расчета кинетической энергии, свободный от проблемы расходимости дисперсии. Численное тестирование методом Монте-Карло — интегралы по траекториям — выполнено для волновых пакетов электрона и электронной пары с принципиально точным учетом обменной симметрии и спиновых состояний. Количественные результаты сопоставляются с соответствующими характеристиками для классических точечных зарядов.

PACS: 52.65.Pp, 61.20.Ja

1. ВВЕДЕНИЕ

Формулировка квантовой механики в терминах интегралов по траекториям, предложенная Фейнманом в начале шестидесятых годов прошлого столетия [1], позволила распространить на квантовые системы идеи, заложенные в стохастических методах моделирования классических частиц. Пионерская работа по численному моделированию на основе интегралов по траекториям выполнена в конце шестидесятых Фосдиком и Иорданом [2, 3]. Первые попытки применения этого метода к исследованию плазмы относятся к середине семидесятых [4–10]. В более поздних работах возрос интерес к электронным системам: методом интегралов по траекториям исследована термическая устойчивость электронной оболочки атома водорода [11, 12] для двухэлектронной системы сформулирована принципиально точная процедура включения в формализм интегралов по траекториям обменной симметрии с учетом спиновой переменной [13, 14] и распространена на общий случай многоэлектронных систем [15–18]. В работах [19–26] развитый метод применен для моделирования электронной пары в связи с проблемой электридов [19, 20], моделирования рассеяния позитронов на кластерах атомов гелия [21], термического разрушения электронной оболочки иона Be^+ [22], моделирования плотной водородной плазмы [23, 24] и плотного электронного газа [25, 26].

Несмотря на чрезвычайно высокий интерес к методу на основе интегралов Фейнмана и очевидные перспективы его использования в широком круге задач, систематическому применению этого подхода в квантовой статистической механике препятствует ряд трудностей фундаментального характера, среди которых проблема вычисления кинетической энергии [27–29]. В представленной работе анализируется один из возможных путей решения этой проблемы, основанный на теореме о вириале.

2. СТОХАСТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ИНТЕГРАЛА ФЕЙНМАНА В СИСТЕМАХ С ОБМЕНОМ

Равновесные средние в квантовой системе с оператором Гамильтона \hat{H} представляют собой след произведения статистического оператора $\exp(-\beta\hat{H})$, где $\beta \equiv 1/k_B T$ — обратная температура, а k_B — постоянная Больцмана, и оператора усредняемой величины \hat{A} [30]:

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

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

В терминах интегралов по траекториям след оператора записывается в виде континуального интеграла [1],

$$\text{Tr}(\exp(-\beta \hat{H})) = \int \exp(\tilde{S}([R(t)]) DR(t), \quad (2)$$

и выражение (1) принимает вид

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \tilde{A}([R(t)]) \exp(\tilde{S}([R(t)]) DR(t)}{\int \exp(\tilde{S}([R(t)]) DR(t)}, \quad (3)$$

где $R(t)$ — циклическая виртуальная траектория в многомерном координатном пространстве N квантовых частиц,

$$R(t) = (\mathbf{r}^1(t), \mathbf{r}^2(t), \dots, \mathbf{r}^N(t)),$$

а $\tilde{S}([R(t)])$ — функционал действия в мнимом времени $\beta = it/\hbar$. Запись подынтегрального выражения в числителе выражения (3) в виде произведения функционалов, вычисленных на одной и той же траектории, становится возможной благодаря тому, что коротковременные матричные элементы произведения операторов $\hat{A} \exp(-\beta \hat{H})$ распадаются на произведение коротковременных матричных элементов операторов \hat{A} и $\exp(-\beta \hat{H})$. Интеграл в знаменателе выражения (3) представляет собой статистическую сумму системы и одновременно является нормировочным множителем для функции распределения

$$\tilde{\rho}([R(t)]) = \frac{\exp(\tilde{S}([R(t)]))}{\int \exp(\tilde{S}([R(t)]) DR(t)}. \quad (4)$$

Запись квантовомеханической наблюдаемой (3) в форме среднего значения функционала $\tilde{A}([R(t)])$,

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \tilde{A}([R(t)]) \tilde{\rho}([R(t)]) DR(t), \quad (5)$$

с весовым функционалом $\rho([R(t)])$ позволяет построить в пространстве траекторий Фейнмана случайный процесс. Численный расчет величины $\langle \hat{A} \rangle$ методом Монте-Карло сводится к моделированию случайных блужданий в пространстве конфигураций и способов сцепления циклических траекторий [23, 24]. Для моделирования макроскопических свойств на систему накладывают периодические граничные условия. В системе различных частиц траектории аппроксимируются замкнутыми ломаными, состоящими из M звеньев,

$$\tilde{\rho}([R(t)]) = \lim_{M \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^M \langle R_i | \exp\left(-\frac{\beta}{M} \hat{H}\right) | R_{i+1} \rangle, \quad (6)$$

с условием замыкания $R_{M+1} = R_1$. Каждое такое звено символизирует матричный элемент статистического оператора в координатном представлении, высокотемпературная ($\beta/M \rightarrow 0$) асимптотика которого известна [1]:

$$\langle R_i | \exp\left(-\frac{\beta}{M} \hat{H}\right) | R_{i+1} \rangle \approx \left(\frac{m_e M}{2\pi \hbar^2 \beta}\right)^{3N/2} \times \exp\left(-\frac{m_e M}{2\hbar^2 \beta} \sum_{k=1}^N (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \frac{\beta}{M} U(R_i)\right), \quad (7)$$

где $U(R)$ — оператор потенциальной энергии, m_e — масса квантовой частицы. Точный результат получается в пределе $M \rightarrow \infty$. Численный расчет выполняется с конечными, но достаточно большими M . Хотя общего доказательства существования и единственности предела по $M \rightarrow \infty$ для фейнмановского интеграла до сих пор не найдено [31], вероятно, по крайней мере в несингулярных полях, проблем сходимости не существует. В численных расчетах узкие окрестности точек сингулярности исключают из области интегрирования.

Для квантово-неразличимых частиц числитель и знаменатель выражения (3) 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 $R = (\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2, \dots, \mathbf{r}^N)$ [15–17]. Величины коэффициентов линейной комбинации определяются типом симметрии по координатным переменным, которая, будучи дуальной симметрии по спиновым переменным [30], зависит от спинового состояния системы. Полный базис симметризованных ортонормированных функций в системе с обменом строится на основе операторов симметрии Юнга [30, 32]. 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 [32–35]. Любая перестановка \hat{P}_k равносильна сумме циклических перестановок, которые порождают циклы последовательно сцепленных трехмерных траекторий (рис. 1). Любой перестановке \hat{P}_k однозначно соответствует определенное разбиение на циклы $\{\nu_i\} = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N)$, где ν_k — количество циклов длиной в k элементов, однако

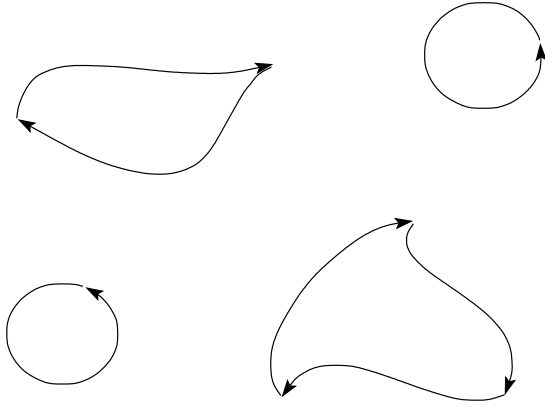


Рис. 1. Пример сцепленных фейнмановских траекторий в структуре обменных интегралов для семи квантово-неразличимых частиц

каждому разбиению $\{\nu_i\}$ отвечает целый класс перестановок \hat{P}_k с одинаковыми разбиениями $\{\nu_i\}$, различающихся только нумерацией траекторий. Все слагаемые с одинаковыми $\{\nu_i\}$ могут быть объединены с весовыми коэффициентами $\omega(\{\nu_i\})$ [15–17]. 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 (3), а расчет комбинаторных коэффициентов $\omega(\{\nu_i\})$ методом блужданий по графам [23, 24] делает возможным выполнить численный расчет величины $\langle \hat{A} \rangle$ (3) практически без ограничений на число частиц в части перестановочной симметрии.

Аппроксимация траекторий ломаными превращает все функционалы, вычисляемые на виртуальных траекториях, в функции положения вершин ломаных, а континуальный интеграл Фейнмана аппроксимируется многомерным интегралом, размерность которого для системы N квантовых частиц равна $3NM$. Запись выражения (5) для конечных M обретает форму среднего функции $3NM$ скалярных переменных $A(R_1, R_2, \dots, R_M)$ — эstimатора:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int A(R_1, R_2, \dots, R_M) \rho(R_1, R_2, \dots, R_M) \times d^N R_1 d^N R_2 \dots d^N R_M, \quad (8)$$

где весовая функция

$$\rho(R_1, R_2, \dots, R_M) = \left(\frac{m_e M}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3NM/2} \times \exp \left\{ - \sum_{i=1}^M \left[\frac{m_e M}{2\hbar^2\beta} \sum_{k=1}^N (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 + \frac{\beta}{M} U(R_i) \right] \right\}, \quad (9)$$

$$R_i \equiv (\mathbf{r}_i^1, \mathbf{r}_i^2, \dots, \mathbf{r}_i^N), \text{ а } d^N R_i = d\mathbf{r}_i^1 d\mathbf{r}_i^2 \dots d\mathbf{r}_i^N.$$

3. ВИРИАЛ

Естественным обобщением вириала [36] на системы квантовых частиц является функционал, определенный на виртуальной траектории $R(t) = \mathbf{r}^1(t), \mathbf{r}^2(t), \dots, \mathbf{r}^N(t)$:

$$\frac{1}{2\beta} \int_0^\beta r_\alpha^k(t) \frac{\partial U^{tot}(R(t))}{\partial r_\alpha^k(t)} dt = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M r_{\alpha,i}^k \frac{\partial U^{tot}(R_i)}{\partial r_{\alpha,i}^k}, \quad (10)$$

где $r_{\alpha,i}^k$ — декартова компонента ($\alpha = 1, 2, 3$) вектора \mathbf{r}_i^k , а потенциальная энергия $U^{tot} = U + U_w$ включает все взаимодействия между частицами, U , и частиц со стенками сосуда, U_w . Выражение для среднего значения вириала имеет вид

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta r_\alpha^k(t) \frac{\partial U^{tot}(R(t))}{\partial r_\alpha^k(t)} dt \right\rangle_{NVT} &= \\ &= \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{ZN_n!} \left(\frac{h^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \times \\ &\times \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\ &\times \int_V \dots \int_V \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M r_{\alpha,i}^k \frac{\partial U^{tot}(R_i)}{\partial r_{\alpha,i}^k} \times \\ &\times \exp \left[- \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M U^{tot}(R_i) \right] \times \\ &\times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^{N_n} \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^{N_n} = \\ &= - \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{ZN_n!} \left(\frac{h^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \times \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\
 & \times \left\{ \int_V \dots \int_V \frac{1}{2\beta} \sum_{i=1}^M r_{\alpha,i}^k \frac{\partial}{\partial r_{\alpha,i}^k} \times \right. \\
 & \times \exp \left[- \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M U^{tot}(R_i) \right] \times \\
 & \times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^N \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^N + \\
 & + \int_V \dots \int_V \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2\hbar^2} (r_{\alpha,i+1}^k - r_{\alpha,i}^k)^2 \times \\
 & \times \exp \left[- \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M U^{tot}(R_i) \right] \times \\
 & \left. \times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^N \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \right\} = \\
 & = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{ZN_n!} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \times \\
 & \times \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\
 & \times \int_V \dots \int_V \left[\frac{M}{2\beta} - \sum_{i=1}^M \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta^2\hbar^2} \right)^2 (r_{\alpha,i+1}^k - r_{\alpha,i}^k)^2 \right] \times \\
 & \times \exp \left[- \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\
 & \quad \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M U^{tot}(R_i) \right] \times \\
 & \times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^N \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^N, \quad (11)
 \end{aligned}$$

где $Z = \text{Tr}(\exp(-\beta\hat{H}))$ — статистическая сумма канонического ансамбля. Последнее выражение в (11) получено применением к первому интегралу в фигурных скобках интегрирования по частям с учетом нулевого значения поверхностного члена при $r_{\alpha,i}^k \rightarrow \pm\infty$ и может быть в соответствие с (9) переписано в терминах равновесных средних канонического (NVT) статистического ансамбля в виде

$$\left\langle \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta r_\alpha^k(t) \frac{\partial U^{tot}(R(t))}{\partial r_\alpha^k(t)} dt \right\rangle_{NVT} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left\langle \frac{M}{2\beta} - \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2\hbar^2} (r_{\alpha,i+1}^k - r_{\alpha,i}^k)^2 \right\rangle_{NVT}. \quad (12)$$

С учетом выражения для кинетической энергии в форме термодинамического эстиматора [29],

$$K_{th}^e(M) = \frac{3}{2} M N k_B T - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2, \quad (13)$$

равенство (12) для изотропных условий принимает форму

$$\left\langle \frac{1}{2\beta} \int_0^\beta r_\alpha^k(t) \frac{\partial U^{tot}(R(t))}{\partial r_\alpha^k(t)} dt \right\rangle_{NVT} = \frac{1}{3N} \langle K_{th}^e \rangle_{NVT}, \quad (14)$$

где

$$\langle K_{th}^e \rangle_{NVT} = \lim_{M \rightarrow \infty} \langle K_{th}^e(M) \rangle_{NVT}.$$

Равенство (12), а для изотропных условий равенство (14) являются обобщением теоремы о вириале на системы квантовых частиц. Действительно, в классическом пределе ведущие вклады в равновесные средние концентрируются на траекториях $R(t)$, коллапсирующих в точку $r_\alpha^k(t) \rightarrow r_\alpha^k$, а интеграл в (14) вырождается в равновесное среднее вириала сил для классических частиц,

$$\left\langle r_\alpha^k \frac{\partial U^{tot}}{\partial r_\alpha^k} \right\rangle_{NVT}.$$

При этом в правой части выражения (14) средняя кинетическая энергия выходит на свой классический предел $3Nk_B T/2$. Таким образом, в квантовой версии теоремы средний вириал остается равным средней кинетической энергии квантовой частицы, приходящейся на одну из декартовых степеней свободы, однако эта энергия не равна $k_B T/2$, как в случае классических частиц, а в квантовой анизотропной системе может зависеть и от направления движения. В частности, движение вдоль одной из декартовых осей в зависимости от степени неоднородности поля может быть квантованным, в то время как вдоль другой может носить классический характер. Равенство (12) является универсальным, а равенство (14) справедливо только в изотропном случае.

4. РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Для кинетической энергии существуют по крайней мере несколько эstimаторов, имеющих одно и то же математическое ожидание, но различающихся дисперсией. Термодинамический эstimатор (13) представляет собой разность двух близких величин, одна из которых флуктуирует, что является причиной относительно высокой флуктуационной погрешности рассчитываемой энергии. Детализация описания виртуальных траекторий (увеличение M) влечет примерно линейное увеличение абсолютных величин обоих членов в равенстве (13) — дисперсия растет почти линейно по M , делая расчеты с большими M фактически невозможными. Для получения корректных результатов расчеты электронной компоненты в сильнонеоднородных электрических полях ядер при температурах в области неполной ионизации атомов должны выполняться со значениями M не ниже 10^2 – 10^3 , а в области комнатных температур — порядка 10^4 .

Вириальный эstimатор [29]

$$K_{vir}(M) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \nabla \Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k}^N |\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k| \varepsilon'_{lk}(|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l| \xi'_{lk}(|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|) \right] + \frac{1}{2} \times \left[\sum_{k=1}^{N_n} \mathbf{r}^k \nabla \Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k}^{N_n} |\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k| E'_{lk}(|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|) \right], \quad (15)$$

где $\varepsilon_{lk}(r)$ — оператор взаимодействия l -й и k -й квантовых частиц, $E_{lk}^{cl}(r)$ — оператор взаимодействия l -й и k -й классических частиц, $\xi_{lk}(r)$ — 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 классические частицы, а штрихи означают дифференцирование по расстояниям между частицами, лишен недостатков термодинамического эstimатора, однако его применение ограничено условиями отсутствия границ. В то же время при ненулевой температуре любая система частиц, взаимодействующих с убывающими на больших расстояниях силами, в отсутствие границ неустойчива. Неустойчивость следует из расходимости соответствующих статистических сумм. Покажем, что в пространственно-ограниченной системе вириальный эstimатор мо-

жет быть применен для расчета кинетической энергии квантовых частиц, если известно давление.

Давление p_v в условиях канонического статистического ансамбля выражается через его статистическую сумму [37]:

$$p_v = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \quad (16)$$

Применительно к плазме, записывая зависящую от объема часть статистической суммы N нерелятивистских электронов, а также N_n ядер массой m_n , несущих заряд ze (e — элементарный заряд) и описываемых как классические частицы, в допредельной форме интеграла Фейнмана, получаем

$$\begin{aligned} \tilde{Z} = & \frac{1}{N_n!} \left(\frac{h^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \times \\ & \times \frac{1}{N!} \left(\frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3MN/2} \sum_{\{\nu_i\}} \omega(\{\nu_i\}) \times \\ & \times \int_V \dots \int_V \exp \left\{ - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^M \frac{m_e M}{2\pi\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\ & \left. - \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M \left[- \sum_{k=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i^k) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^i|} \right] - \right. \\ & \left. - \beta \left[\sum_{k=1}^{N_n} ze\varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right\} \times \\ & \times d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_1^N \dots d\mathbf{r}_M^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \quad (17) \end{aligned}$$

с условием сцепления траекторий

$$\{\mathbf{r}_1^k\} = \hat{\Pi}_{\{\nu_i\}} \{\mathbf{r}_{M+1}^k\}.$$

Здесь

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

— весовые коэффициенты различных вариантов сцепления нумерованных траекторий после суммирования по спиновым состояниям [16, 23, 24], $\varphi(\mathbf{r})$ — потенциал внешнего электрического поля, \mathbf{r}^k — координата k -го ядра.

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 $V \rightarrow \gamma^3 V$ и

$$\begin{aligned}
 p_v &= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{3V\beta Z} \left. \frac{\partial Z}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=1} = \\
 &= \frac{N_n k_B T}{V} + \frac{MN k_B T}{V} + \frac{1}{3V} \frac{1}{Z} \times \\
 &\times \left\{ \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{N_n!} \left(\frac{h^2}{2\pi m_n k_B T} \right)^{-3N_n/2} \times \right. \\
 &\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 \left[- \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\
 &- \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(- \sum_{k=1}^N e \mathbf{r}_i^k \nabla \varphi(\mathbf{r}_i^k) + \right. \\
 &+ \sum_{l < k=1}^N |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_l^k| \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_l^k|} \right)' - \\
 &- \left. \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l| \left(\frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right)' \right) - \\
 &- \left. \sum_{k=1}^{N_n} z e \mathbf{r}^k \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) - \sum_{l < k=1}^{N_n} |\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l| \left(\frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right)' \right] \times \\
 &\times \exp \left[\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta\hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\
 &- \frac{\beta}{M} \sum_{i=1}^M \left(- \sum_{k=1}^N e \varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_l^k|} - \right. \\
 &- \left. \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right) - \\
 &- \left. \beta \left(\sum_{k=1}^{N_n} z e \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right) \right] \times \\
 &\times \left. d\mathbf{r}^1 \dots d\mathbf{r}^{N_n} d\mathbf{r}_1^1 \dots d\mathbf{r}_M^N \right\} = \\
 &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left\{ \frac{N_n k_B T}{V} + \frac{MN k_B T}{V} + \right. \\
 &+ \frac{1}{3V} \left\langle - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 - \right. \\
 &- \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[- \sum_{k=1}^N e \mathbf{r}_i^k \nabla \varphi(\mathbf{r}_i^k) - \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_l^k|} + \right. \\
 &+ \left. \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right] - \\
 &- \left. \sum_{k=1}^{N_n} z e \mathbf{r}^k \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right\rangle_{NVT} \left. \right\}, \quad (18)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \rho(\{\mathbf{r}_i^k\}, \{\mathbf{r}^l\}, \{\nu_i\}, \beta, M) &\propto \\
 &\propto \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_{i+1}^k - \mathbf{r}_i^k)^2 + \right. \right. \\
 &+ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(- \sum_{k=1}^N e \varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_l^k|} - \right. \\
 &- \left. \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right) + \\
 &+ \left. \left. \sum_{k=1}^{N_n} z e \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right\} \omega(\{\nu_i\}). \quad (19)
 \end{aligned}$$

Сравнивая выражение (18) с (13) и (15), приходим к универсальному соотношению

$$p_v = \frac{N_n k_B T}{V} + \frac{2}{3V} (\langle K_{th}^e \rangle_{NVT} - \langle K_{vir} \rangle_{NVT}), \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned}
 \langle K_{vir} \rangle_{NVT} &\equiv \lim_{M \rightarrow \infty} \langle K_{vir}(M) \rangle_{NVT} = \\
 &= \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta} \sum_{k=1}^N \int_0^\beta \mathbf{r}^k(t) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}^k(t)} dt + \right. \right. \\
 &+ \left. \left. \sum_{l=1}^N \mathbf{r}^l \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}^l} \right) \right\rangle_{NVT}. \quad (21)
 \end{aligned}$$

Очевидно, соотношение (16) остается справедливым и в общем случае некулоновских взаимодействий между частицами. Уравнение (20), переписанное для полной кинетической энергии системы

$$\langle K^{tot} \rangle_{NVT} = \frac{3}{2} N_n k_B T + \langle K_{th}^e \rangle_{NVT}$$

в виде

$$\langle K^{tot} \rangle_{NVT} = \langle K_{vir} \rangle_{NVT} + \frac{3}{2} p_v V, \quad (22)$$

наряду с выражением (14) является обобщением теоремы о вириале на смешанные системы квантовых и классических частиц. Действительно, стандартными преобразованиями от дифференцирования по расстояниям между частицами к дифференцированию по их декартовым координатам выражение (15)

может быть приведено к традиционной форме записи вириала:

$$K_{vir}(M) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^N \mathbf{r}_i^k \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i^k} \left(\Phi_k(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \varepsilon_{lk} (|\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_i^k|) + \sum_{l=1}^{N_n} \xi_{lk} (|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|) \right) + \sum_{l=1}^{N_n} \mathbf{r}^l \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^l} \sum_{k=1}^N \xi_{lk} (|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|) \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \mathbf{r}^k \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^k} \left(\Phi_k^{cl}(\mathbf{r}^k) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_n} E_{lk}^{cl} (|\mathbf{r}^l - \mathbf{r}^k|) \right), \quad (23)$$

или, в предельной форме ($M \rightarrow \infty$),

$$K_{vir} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta} \sum_{k=1}^N \int_0^\beta \mathbf{r}^k(t) \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}^k(t)} dt + \sum_{l=1}^{N_n} \mathbf{r}^l \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}^l} \right). \quad (24)$$

В классическом пределе, когда кинетическая энергия электронов выходит на значение $3Nk_B T/2$, левая часть выражения (22) становится равной $3(N_n + N)k_B T/2$. В правой же части в классическом пределе ведущие вклады в статистическую сумму концентрируются около траекторий, коллапсирующих в точку, — зависимость производных от индекса i в (23) и соответствующая ей зависимость от параметра t в (24) фактически аннулируются, а правая часть становится равной сумме $3(N_n + N)$ слагаемых вида $(1/2)r_\alpha^k \partial U / \partial r_\alpha^k$:

$$\frac{3}{2}(N_n + N)k_B T = \sum_{k=1}^{N_n+N} \sum_{\alpha=1}^3 \left\langle \frac{1}{2} r_\alpha^k \frac{\partial U}{\partial r_\alpha^k} \right\rangle_{NVT} + p_v V. \quad (25)$$

Если, как этого требуют условия теоремы о вириале, рассматривать стенки не как источник внешних сил, а как часть системы, то взаимодействие U_w со стенками должно быть включено в гамильтониан взаимодействий $U^{tot} = U + U_w$, а выкладки (18) следует повторить в условиях отсутствия пространственных ограничений, т. е. при $p_v = 0$ в левой части. Результатом будет равенство

$$\frac{3}{2}(N_n + N)k_B T = \sum_{k=1}^{N_n+N} \sum_{\alpha=1}^3 \left\langle \frac{1}{2} r_\alpha^k \frac{\partial U^{tot}}{\partial r_\alpha^k} \right\rangle_{NVT}, \quad (26)$$

которое является выражением известной теоремы о вириале в классической статистической механике [37]:

$$\frac{1}{2} k_B T = \left\langle \frac{1}{2} r_\alpha^k \frac{\partial U^{tot}}{\partial r_\alpha^k} \right\rangle_{NVT}. \quad (27)$$

Соотношение (22), переписанное в форме

$$\langle K_{th}^e \rangle_{NVT} = \langle K_{vir} \rangle_{NVT} - \frac{3}{2} N_n k_B T + \frac{3}{2} p_v V, \quad (28)$$

может быть использовано для расчета кинетической энергии квантовых частиц через вириальный эстиматор в пространственно-ограниченной системе, однако для этого необходимо предварительно рассчитать давление.

Расчет давления в смешанном квантовом состоянии представляет отдельную проблему. В работе [24] разработан способ расчета давления через профиль распределения квантовых частиц в потенциальном поле у стенки, однако этот метод применим только для пространственно-однородных систем, требует сравнительно много затрат в вычислительном отношении, относится к непрямому методу и плохо поддается автоматизации. Идея, которая развивается в данной работе, состоит в перенесении расчета кинетической энергии из условий канонического (NVT) статистического ансамбля в условия изотермо-изобарического (NpT) ансамбля. В NpT -ансамбле давление является входным параметром, и его расчет не требуется [37]. В то же время формальное применение формулы (28) для компьютерных расчетов в условиях NpT -ансамбля было бы некорректно из-за неэквивалентности статистических ансамблей для систем, состоящих из конечного числа частиц.

В отсутствие термодинамического предела аналог соотношения (28) для NpT -ансамбля может быть получен следующим образом. Проведем замену переменной интегрирования по объему V в статистической сумме Ξ NpT -ансамбля [37], $V = \lambda v$, считая λ безразмерным варьируемым параметром:

$$\begin{aligned} \Xi(N, N_n, p, T) &= \\ &= \frac{1}{V_0} \int_0^\infty dV \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) Z(N, N_n, V, T) = \\ &= \frac{\lambda}{V_0} \int_0^\infty dv \exp\left(-\frac{p\lambda v}{k_B T}\right) Z(N, N_n, \lambda v, T), \quad (29) \end{aligned}$$

где V_0 — имеющий размерность объема нормирующий множитель. Из независимости Ξ от переменной интегрирования V следует, что

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

В частности, в точке $\lambda = 1$ после умножения и деления на Z в последнем слагаемом под знаком интеграла получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\lambda}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=1} &= 0 = 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_p + \\ &+ \left\langle V \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z(N, N_n, V, T)) \right\rangle_p, \quad (30) \end{aligned}$$

где $\langle \dots \rangle_p$ означает усреднение по значениям объема с весовой функцией

$$\rho_p(V) \propto \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) Z(N, N_n, V, T). \quad (31)$$

Проведем замену переменных в выражении (17):

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

Тогда

$$V \rightarrow \gamma^3 V, \quad \frac{\partial}{\partial V} = \left(\frac{\gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=1}.$$

Подстановка (17) в (30) дает

$$\begin{aligned} 0 &= 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_p + \left\langle \left(\frac{1}{3Z} \frac{\partial Z}{\partial \gamma}\right)_{\gamma=1} \right\rangle_{NpT} = \\ &= 1 - \frac{p}{k_B T} \langle V \rangle_{NpT} + \lim_{M \rightarrow \infty} \left\langle N_n + MN + \frac{1}{3k_B T} \times \right. \\ &\quad \times \left\{ - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 + \right. \\ &\quad + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left[\sum_{k=1}^N e \mathbf{r}_i^k \nabla \varphi(\mathbf{r}_i^k) - \right. \\ &\quad - \sum_{l < k=1}^N |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l| \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} \right)' + \\ &\quad + \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l| \left(\frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right)' \left. \right] - \\ &\quad - \sum_{k=1}^{N_n} ze \mathbf{r}^k \nabla \varphi(\mathbf{r}^k) - \\ &\quad \left. - \sum_{l < k=1}^{N_n} |\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l| \left(\frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right)' \right\} \right\rangle_{NpT}, \quad (32) \end{aligned}$$

где штрихи означают дифференцирование по расстояниям, стоящим в знаменателях, а $\langle \dots \rangle_{NpT}$ — усреднение с функцией распределения статистического NpT -ансамбля

$$\begin{aligned} \rho(\{\mathbf{r}_i^k\}, \{\mathbf{r}^l\}, V, \{\nu_i\}, \beta, p, M) &\propto \\ &\propto \exp \left\{ -\beta \left[pV + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{m_e M}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_{i-1}^k)^2 + \right. \right. \\ &\quad + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(- \sum_{k=1}^N e \varphi(\mathbf{r}_i^k) + \sum_{l < k=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^l|} - \right. \\ &\quad \left. \left. - \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_n} \frac{ze^2}{|\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}^l|} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{k=1}^{N_n} ze \varphi(\mathbf{r}^k) + \sum_{l < k=1}^{N_n} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{r}^k - \mathbf{r}^l|} \right] \right\} \omega(\{\nu_i\}). \quad (33) \end{aligned}$$

Из сравнения соотношений (32) и (15) вытекают следующие выражения в терминах вириального эстиматора для суммарной равновесной кинетической энергии квантовых и классических частиц:

$$\begin{aligned} \langle K^{tot} \rangle_{NpT} &= \langle K_{vir} \rangle_{NpT} + \frac{3}{2} (p \langle V \rangle_{NpT} - k_B T) \equiv \\ &\equiv \langle K_{vir}^{tot} \rangle_{NpT}, \quad (34) \end{aligned}$$

а также для кинетической энергии только квантовых частиц

$$\begin{aligned} \langle K_{vir}^e \rangle_{NpT} &= \langle K^{tot} \rangle_{NpT} - \frac{3}{2} N_n k_B T = \\ &= \langle K_{vir} \rangle_{NpT} + \frac{3}{2} (p \langle V \rangle_{NpT} - k_B T) - \\ &\quad - \frac{3}{2} N_n k_B T. \end{aligned} \quad (35)$$

Выражение (34) является обобщением выражения (28) для кинетической энергии квантовых частиц на условия с флуктуирующим объемом.

Формула (35) может быть обращена заменой величины $\langle K_{vir}^{tot} \rangle_{NpT}$ на равную ей величину $\langle K^{tot} \rangle_{NpT}$ и использована для численного расчета давления, если величина флуктуаций $\langle K^{tot} \rangle_{NpT}$ позволяет выполнить такой расчет. Численное совпадение рассчитанного в конечных выборках по формуле

$$\begin{aligned} p_{NpT} &= \frac{2}{3} \frac{1}{\langle V \rangle_{NpT}} \times \\ &\times \left(\langle K^{tot} \rangle_{NpT} - \langle K_{vir} \rangle_{NpT} + \frac{3}{2} k_B T \right) \end{aligned} \quad (36)$$

давления с величиной давления p , задаваемого как параметр NpT -ансамбля, является критерием достаточности накапливаемой статистики. В то же время разница между задаваемым в NpT -ансамбле давлением p и средним «каноническим» давлением

$$\langle p_v \rangle_{NpT} = \frac{2}{3} \left(\left\langle \frac{K^{tot}}{V} \right\rangle_{NpT} - \left\langle \frac{K_{vir}}{V} \right\rangle_{NpT} \right), \quad (37)$$

полученным усреднением давления p_v из формулы (22), является мерой неэквивалентности статистических ансамблей. Как видно из сравнения выражений (36) и (37), неэквивалентность ансамблей при вычислении давления обусловлена корреляциями между эстиматорами энергии и валовой плотностью системы, а также слагаемым $k_B T / \langle V \rangle_{NpT}$, относительные вклады которых в макроскопическом пределе аннулируются вследствие общего уменьшения относительных флуктуаций и роста объема системы.

5. ЧИСЛЕННОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

4.1. Сжимаемость волнового пакета термализованного электрона

В смешанном квантовом состоянии, отвечающем конечной температуре, пространственно-делокализованный электрон представляет собой суперпозицию монохроматических волн — волновой пакет, пространственные размеры которого определяются температурой и давлением в системе. В преде-

ле сильно разреженной системы коллективное движение электронов носит квазиклассический характер, равновесная кинетическая энергия электрона выходит на свой классический предел $3k_B T/2$, а пространственные размеры волнового пакета одного электрона оцениваются тепловой длиной волны де Бройля [30, 36, 37]

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_e k_B T}}. \quad (38)$$

При изотермическом сжатии, когда среднее расстояние между ближайшими взаимодействующими частицами становится сравнимым с Λ , пространственные размеры волнового пакета уменьшаются, кинетическая энергия электронов растет и их движение становится существенно квантовым. В зависимости от температуры сжатие волнового пакета при увеличении давления может происходить преимущественно за счет электростатических сил или обменных эффектов [25]. Метод статистических ансамблей Гиббса позволяет, не вдаваясь в природу этих сил, исследовать переход делокализованных электронов от квазиклассического к квантовому режиму как функцию давления в системе. Взаимодействие волнового пакета с частицами среды описывается в терминах давления p .

В представленных расчетах смешанное квантовое состояние электрона при температуре 50000 К моделируется в статистическом NpT -ансамбле [38] методом Монте-Карло — интегралами по траекториям с уровнем дискретизации $M = 80$. Тепловая длина волны де Бройля электрона при указанной температуре составляет $\Lambda = 3.33 \text{ \AA}$, а среднеквадратичная длина звена свободной траектории —

$$\delta r \approx \frac{h}{\sqrt{M m_e k_B T}} = \frac{1}{\sqrt{3\pi M}} \Lambda \approx 0.12 \text{ \AA},$$

что по крайней мере на порядок меньше, чем минимальные пространственные размеры волнового пакета при наибольшей степени сжатия, исследованной в данной серии. Электрон помещался в сферическую полость с флуктуирующим в соответствии с равновесной функцией распределения объемом. Усреднение проводилось по $2 \cdot 10^9$ конфигурациям траектории, термализация продолжалась $5 \cdot 10^8$ марковских шагов [38]. Применялась процедура последовательного размножения вершин траекторий и монотонного наращивания давления от одного термодинамического состояния к другому [23–25]. Изотермическая сжимаемость волнового пакета рассчитывалась по флуктуационной теореме [37]:

$$\kappa_T = -\frac{1}{\langle V \rangle_p} \left(\frac{\partial \langle V \rangle_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{\langle V^2 \rangle_p - \langle V \rangle_p^2}{\langle V \rangle_p k_B T}. \quad (39)$$

Сжимаемость идеального газа классических частиц при том же давлении равна $\kappa_T^0 = 1/p$ и

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = -\frac{\partial \langle V \rangle_p}{\partial p} \left(\frac{\langle V \rangle_p}{p} \right)^{-1}.$$

Для анализа численных результатов необходимо выделить эффекты, обусловленные неэквивалентностью статистических ансамблей. В частности, N невзаимодействующих классических частиц в NpT -ансамбле занимают равновесный объем, равный

$$\begin{aligned} \langle V \rangle_p &= \frac{1}{\Xi(N, p, T) V_0} \times \\ &\times \int_0^\infty dV V \exp\left(-\frac{pV}{k_B T}\right) Z(N, V, T) = \\ &= \frac{\int_0^\infty dV V^{N+1} \exp(-pV/k_B T)}{\int_0^\infty dV V^N \exp(-pV/k_B T)} = (N+1) \frac{k_B T}{p} \end{aligned} \quad (40)$$

с фактором сжимаемости

$$\frac{p \langle V \rangle_p}{N k_B T} = \frac{N+1}{N}, \quad (41)$$

где для невзаимодействующих классических частиц

$$Z(N, V, T) = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \Omega^N(T),$$

$\Omega(T)$ — вращательная часть статистической суммы, а последнее равенство в (40) получено интегрированием по частям. В то же время давление p_v в статистическом NVT -ансамбле для той же системы равно [37]

$$p_v = k_B T \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \quad (42)$$

с фактором сжимаемости

$$\frac{p_v V}{N k_B T} = 1, \quad (43)$$

а среднее этого давления в NpT -ансамбле для невзаимодействующих частиц совпадает с давлением NpT -ансамбля:

$$\langle p_v \rangle_{NpT} = N k_B T \frac{\int_0^\infty V^{N-1} \exp(-pV/k_B T) dV}{\int_0^\infty V^N \exp(-pV/k_B T) dV} = p. \quad (44)$$

Фактор сжимаемости можно определить через среднее значение плотности системы $\langle \rho \rangle_p = N \langle 1/V \rangle_p$. В этом случае в NpT -ансамбле

$$\langle \rho \rangle_p = \frac{\int_0^\infty dV V^{N-1} \exp(-pV/k_B T)}{\int_0^\infty dV V^N \exp(-pV/k_B T)} = \frac{p}{k_B T} \quad (45)$$

с фактором сжимаемости

$$\frac{p}{\langle \rho \rangle_p k_B T} = 1. \quad (46)$$

Таким образом, в системах невзаимодействующих частиц неэквивалентность статистических ансамблей проявляется в величине фактора сжимаемости, если усреднять объем, но не отражается на нем, если усреднять плотность. Обусловленная неэквивалентностью ансамблей разница между давлением NpT -ансамбля и усредненным давлением NVT -ансамбля возникает только в случае взаимодействующих или квантовых частиц.

Согласно соотношению (41), в экстремально малой системе с $N = 1$ фактор сжимаемости в условиях NpT -ансамбля в классическом пределе ($\langle V \rangle_p / \Lambda^3 \rightarrow \infty$ при $p \rightarrow 0$) равен

$$\frac{p \langle V \rangle_p}{N k_B T} = 2,$$

т. е. в два раза больше, чем в NVT -ансамбле, однако в макроскопическом пределе $N \rightarrow \infty$ разница нивелируется.

В частном случае одного электрона формула (35) для кинетической энергии упрощается до

$$\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT} = \frac{3}{2} (p \langle V \rangle_p - k_B T), \quad (47)$$

откуда видно, что флуктуационные погрешности при расчете математического ожидания величины K_{vir}^e определяются флуктуациями объема V . Поэтому для обеспечения высокой точности расчета равновесной энергии необходимо увеличивать объем накапливаемой статистики по флуктуациям объема. В представленных расчетах примерно четверть марковских шагов сопровождается изменениями объема систем. Относительное среднеквадратичное отклонение V , согласно (39), определяется сжимаемостью волнового пакета:

$$\delta V = \frac{\sqrt{\langle V^2 \rangle_p - \langle V \rangle_p^2}}{\langle V \rangle_p} = \sqrt{\frac{\kappa_T}{N \tilde{\kappa}_T^0}}, \quad (48)$$

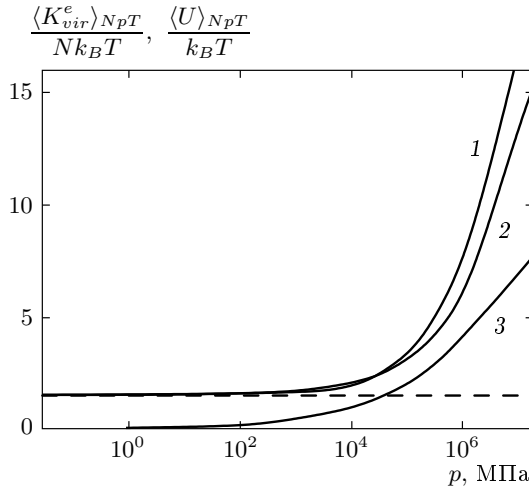


Рис. 2. Рассчитанные усреднением вириального эстиматора при температуре 50000 К кинетическая энергия в расчете на одну частицу электронной пары (1) и волнового пакета отдельного электрона (2), а также равновесная средняя энергия электростатического взаимодействия электронов в электронной паре (3). Штрихи — классический предел кинетической энергии, отвечающий нулевому давлению

где $\tilde{\kappa}_T^0 = \langle V \rangle_p / Nk_B T$ — сжимаемость идеального газа классических частиц в состоянии с плотностью $\rho^0 = N / \langle V \rangle_p$. В пределе $\langle V \rangle_p \rightarrow \infty$ для $N = 1$ имеем

$$\tilde{\kappa}_T^0 / \kappa_T = \langle V \rangle_p \langle \rho \rangle_p = 2$$

и относительные флуктуации объема волнового пакета при $p \rightarrow 0$ выходят на предельное значение $\delta V = 1/\sqrt{2}$. Из выражения (48) видно, что величина флуктуаций объема волнового пакета сравнима со средним значением объема.

Численные значения, полученные для волнового пакета электрона, представлены в табл. 1, 2, а аппроксимационная кривая для кинетической энергии — на рис. 2. Наблюдается отличное совпадение рассчитанного давления p_{NpT} с задаваемым давлением p : флуктуационные отклонения ограничиваются четвертой значащей цифрой; систематического сдвига нет. Разница между давлением p_{NpT} -ансамбля и усредненным давлением $\langle p_v \rangle_{NVT}$ канонического NVT -ансамбля находится в пределах флуктуационных погрешностей и свидетельствует о малом влиянии эффектов, обусловленных неэквивалентностью ансамблей, на давление. Неэквивалентность ансамблей оказывает влияние на уравнение состояния волнового пакета, главным образом, через его объем. Конечные относительные флуктуа-

ции объема δV и несимметричное распределение по объемам являются причиной несовпадения среднего и наиболее вероятного значений, что, согласно общей статистической теории [37], приводит к неэквивалентности статистических ансамблей. Однако с увеличением давления относительные флуктуации объема уменьшаются; вместе с ними нивелируется и разница в величинах фактора сжимаемости

$$\frac{p}{\langle \rho \rangle_p k_B T} \quad \text{и} \quad \frac{p \langle V \rangle_p}{k_B T}.$$

Наоборот, при $p \rightarrow 0$ относительные флуктуации объема выходят на свой предельный уровень $1/\sqrt{2}$. На границе вырождения электронного газа $\delta V \approx 0.5$.

Кинетическая энергия, рассчитанная усреднением термодинамического эстиматора $\langle K_{th}^e \rangle_{NpT}$, с точностью до флуктуационных погрешностей совпадает с расчетами усреднением вириального эстиматора $\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}$ (см. табл. 1). Систематического сдвига не наблюдается, и при $p \rightarrow 0$ оба значения выходят на свой классический предел $3k_B T/2$ (см. рис. 2). На границе вырождения ($\langle V \rangle_p = \Lambda^3$) кинетическая энергия электрона отличается от классического предела примерно в два раза.

Сжимаемость волнового пакета меньше сжимаемости идеального газа, однако различие относительно невелико: в состоянии, когда факторы сжимаемости различаются на порядок, сжимаемость волнового пакета только на 34 % меньше сжимаемости идеального газа, а в состояниях, предшествующих вырождению электронного газа ($\langle V \rangle_p / \Lambda^3 > 1$), разница не превышает 15 %. Близкие значения сжимаемостей означают, что сжатие электронного газа сопровождается почти пропорциональным уменьшением фактических размеров волнового пакета по сравнению с оценкой Λ , справедливой в условиях вакуума. Эффект сжатия волнового пакета в системах с кулоновским взаимодействием примерно на порядок сдвигает границу вырождения в сторону более высоких плотностей.

4.2. Электронная пара

Метод интегралов по траекториям обеспечивает принципиально точное описание межчастичных пространственных корреляций. Моделирование пары взаимодействующих электронов в статистическом NpT -ансамбле при температуре 50000 К выполнено с уровнем дискретизации траекторий $M = 160$. Кулоновские и обменные взаимодействия, а также зависимость перестановочной симметрии частиц от

Таблица 1. Рассчитанные различными способами методом интегралов по траекториям давление и равновесная кинетическая энергия в волновом пакете электрона при температуре 50000 К как функции задаваемого давления p (содержание последней строки — теоретический предел)

p , МПа	p_{NpT} , МПа	$\langle p_v \rangle_{NpT}$, МПа	$\langle K_{th}^e \rangle_{NpT}$, $k_B T$	$\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}$, $k_B T$
$6.400 \cdot 10^6$	$6.400 \cdot 10^6$	$6.401 \cdot 10^6$	14.50	14.503
$3.200 \cdot 10^6$	$3.201 \cdot 10^6$	$3.201 \cdot 10^6$	11.25	11.250
$1.600 \cdot 10^6$	$1.600 \cdot 10^6$	$1.600 \cdot 10^6$	8.72	8.721
$8.000 \cdot 10^5$	$7.987 \cdot 10^5$	$7.990 \cdot 10^5$	6.73	6.739
$4.000 \cdot 10^5$	$4.008 \cdot 10^5$	$3.999 \cdot 10^5$	5.20	5.187
$2.000 \cdot 10^5$	$1.995 \cdot 10^5$	$2.000 \cdot 10^5$	4.07	4.084
$1.000 \cdot 10^5$	$0.996 \cdot 10^5$	$0.999 \cdot 10^5$	3.23	3.248
$5.000 \cdot 10^4$	$4.994 \cdot 10^4$	$5.000 \cdot 10^4$	2.72	2.720
$2.500 \cdot 10^4$	$2.502 \cdot 10^4$	$2.495 \cdot 10^4$	2.39	2.389
$1.250 \cdot 10^4$	$1.248 \cdot 10^4$	$1.250 \cdot 10^4$	2.05	2.051
$0.625 \cdot 10^4$	$0.626 \cdot 10^4$	$0.629 \cdot 10^4$	2.03	2.022
$3.125 \cdot 10^3$	$3.124 \cdot 10^3$	$3.126 \cdot 10^3$	1.86	1.863
$1.563 \cdot 10^3$	$1.564 \cdot 10^3$	$1.566 \cdot 10^3$	1.76	1.759
$0.781 \cdot 10^3$	$0.783 \cdot 10^3$	$0.793 \cdot 10^3$	1.70	1.687
$3.906 \cdot 10^2$	$3.905 \cdot 10^2$	$3.918 \cdot 10^2$	1.64	1.636
$1.953 \cdot 10^2$	$1.956 \cdot 10^2$	$1.945 \cdot 10^2$	1.61	1.605
$0.977 \cdot 10^2$	$0.978 \cdot 10^2$	$0.971 \cdot 10^2$	1.59	1.600
$4.883 \cdot 10^1$	$4.884 \cdot 10^1$	$4.898 \cdot 10^1$	1.60	1.599
$2.441 \cdot 10^1$	$2.437 \cdot 10^1$	$2.443 \cdot 10^1$	1.60	1.598
$1.221 \cdot 10^1$	$1.215 \cdot 10^1$	$1.222 \cdot 10^1$	1.60	1.597
$0.610 \cdot 10^1$	$0.610 \cdot 10^1$	$0.612 \cdot 10^1$	1.59	1.592
1.526	1.528	1.527	1.55	1.546
$0.954 \cdot 10^{-1}$	$0.950 \cdot 10^{-1}$	$0.951 \cdot 10^{-1}$	1.51	1.516
0	0	0	1.5	1.5

спинового состояния учитывались явным образом. Комбинаторные весовые коэффициенты диаграмм фейнмановских траекторий представлены в работах [14, 19, 20], а алгоритм блуждания по диаграммам — в работах [23, 24]. Усреднение проводилось по $4 \cdot 10^9$ конфигурациям. Термализация в комбинации с процедурой последовательного размножения вершин траекторий продолжалась 10^9 марков-

ских шагов. Один шаг состоял в попытке сдвинуть в случайном направлении на случайную величину одну случайным образом выбранную вершину фейнмановской траектории. Вероятности переходов к новой конфигурации разыгрывались с помощью генератора случайных чисел в соответствии с условием детального баланса [38], гарантирующим гиббсовское предельное равновесное распределение в систе-

Таблица 2. Равновесный объем, относительные флуктуации объема, фактор сжимаемости и изотермическая сжимаемость волнового пакета термализованного электрона в зависимости от давления при температуре 50000 К

p , МПа	$\langle V \rangle_p$, Å ³	δV	$\frac{p}{\langle \rho \rangle_p k_B T}$	$\frac{p \langle V \rangle_p}{k_B T}$	$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0}$
$6.400 \cdot 10^6$	1.15	0.25	10.01	10.67	0.66
$3.200 \cdot 10^6$	1.83	0.28	7.85	8.50	0.67
$1.600 \cdot 10^6$	2.94	0.32	6.17	6.81	0.68
$8.000 \cdot 10^5$	4.74	0.36	4.83	5.49	0.70
$4.000 \cdot 10^5$	7.69	0.40	3.79	4.46	0.72
$2.000 \cdot 10^5$	12.9	0.45	3.04	3.72	0.75
$1.000 \cdot 10^5$	21.9	0.51	2.43	3.17	0.81
$5.000 \cdot 10^4$	38.8	0.55	2.04	2.81	0.85
$2.500 \cdot 10^4$	71.6	0.59	1.77	2.60	0.89
$1.250 \cdot 10^4$	131	0.63	1.53	2.37	0.93
$0.625 \cdot 10^4$	259	0.64	1.44	2.35	0.96
$3.125 \cdot 10^3$	495	0.65	1.33	2.24	0.98
$1.563 \cdot 10^3$	959	0.66	1.23	2.17	0.98
$0.781 \cdot 10^3$	$1.88 \cdot 10^3$	0.67	1.21	2.13	0.98
$3.906 \cdot 10^2$	$3.70 \cdot 10^3$	0.68	1.20	2.09	0.99
$1.953 \cdot 10^2$	$7.31 \cdot 10^3$	0.68	1.16	2.07	0.99
$0.977 \cdot 10^2$	$1.46 \cdot 10^4$	0.70	1.14	2.07	1.00
$0.488 \cdot 10^2$	$2.93 \cdot 10^4$	0.70	1.13	2.07	1.00
$2.441 \cdot 10^1$	$5.86 \cdot 10^4$	0.70	1.12	2.07	1.00
$1.221 \cdot 10^1$	$1.16 \cdot 10^5$	0.69	1.11	2.06	0.99
$0.610 \cdot 10^1$	$2.33 \cdot 10^5$	0.70	1.09	2.06	1.00
1.526	$9.18 \cdot 10^5$	0.69	1.05	2.03	1.00
$0.954 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^7$	0.70	1.02	2.01	1.00
0	∞	0.70711 . . .	1.00	2.00	1.00

ме. Шаги по сдвигу вершин чередовались с попытками сдвинуть или повернуть в пространстве траекторию (или две сцепленные траектории), а также шаги по сцеплению и расцеплению траекторий. Вероятности переходов последнего типа представляют комбинацию гиббсовских и комбинаторных вероятностей, реализующих статистику Ферми–Дирака в системах со спином 1/2 [15–17]. Использовались за-

ранее вычисленные управляющие таблицы комбинаторных переходных вероятностей [17].

Согласно соотношению (41), в пределе бесконечно разреженной системы, отвечающем $p \rightarrow 0$, для $N = 2$ фактор сжимаемости равен

$$\frac{p \langle V \rangle_p}{N k_B T} = 1.5,$$

а относительные флуктуации объема в этом пределе составляют

$$\begin{aligned} \delta V &= \sqrt{\frac{\kappa_T}{N\kappa_T^0}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0}} \sqrt{\frac{\kappa_T^0}{\kappa_T}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0}} \frac{Nk_B T}{p\langle V \rangle_p} = \frac{1}{\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (49)$$

Численные значения, полученные при компьютерном моделировании двух взаимодействующих волновых пакетов электрона, представлены в табл. 3, 4, а соответствующие аппроксимационные кривые для энергии, фактора сжимаемости и изотермической сжимаемости, построенные методом сплайнов, — на рис. 2–4. В отличие от случая одного электрона, вириальный эстиматор в системе двух электронов включает слагаемое, обусловленное кулоновским взаимодействием. Флуктуации этого слагаемого заметно не увеличили погрешность расчета давления, которая осталась на уровне четвертой значащей цифры. Оценки методом частичных средних [38] показали, что флуктуационные погрешности расчета кинетической энергии $\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}$ и равновесной энергии взаимодействия $\langle U \rangle_{NpT}$ измеряются сотыми долями процента. Кинетическая энергия электронов при температуре 50000 К во всем диапазоне давлений превышает энергию взаимодействий не менее чем в три раза или, в расчете на одну частицу, приблизительно на $1.5k_B T$ (см. рис. 2) в области низких давлений за счет ослабления взаимодействий, а в области высоких давлений за счет роста кинетической энергии электронов. Таким образом, квантовые эффекты, ответственные за рост кинетической энергии электронов при сжатии, делают при этой температуре параметр неидеальности

$$\gamma = \frac{\langle U \rangle_{NpT}}{2\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}}$$

меньшим единицы во всем диапазоне плотностей. Однако это не означает, что поведение системы становится ближе к поведению идеального газа, поскольку вероятности различных макрособытий выражаются через отношение энергии взаимодействий к $k_B T$, а не к кинетической энергии как таковой.

При одних и тех же давлениях равновесная средняя кинетическая энергия в электронной паре в расчете на один электрон немного ниже кинетической энергии в изолированном волновом пакете электрона (см. рис. 2). Вероятно, этот эффект обусловлен менее жесткими условиями на геометрию волнового пакета каждого из электронов в случае электронной пары по сравнению с разделением пары на два

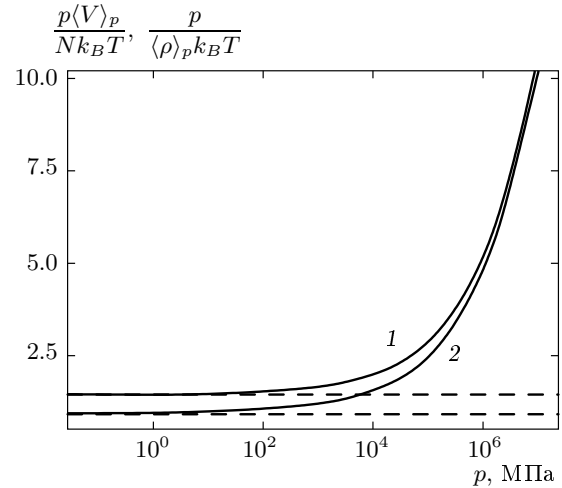


Рис. 3. Рассчитанные через усреднение объема $p\langle V \rangle_p / Nk_B T$ (1) и плотности $p / \langle \rho \rangle_p k_B T$ (2) факторы сжимаемости электронной пары при температуре 50000 К. Штрихи — предельные значения при нулевом давлении

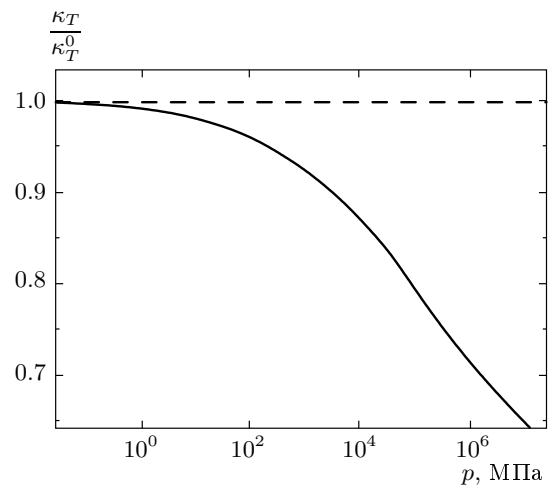


Рис. 4. Отношение изотермической сжимаемости электронной пары к изотермической сжимаемости идеального газа классических частиц при одном и том же давлении и температуре 50000 К. Штрихи — предельное значение при нулевом давлении

электрона. Факторы сжимаемости, рассчитанные через среднюю плотность и средний объем, при уменьшении давления выходят каждый на свой теоретический предел, а при увеличении давления относительная разница между ними плавно уменьшается (рис. 3). Эта разница является результатом неэквивалентности статистических ансамблей для систем с ограниченным числом частиц и, как следует из полу-

Таблица 3. Давление (задаваемое p и рассчитанные усреднением вириала p_{NpT} , $\langle p_v \rangle_{NpT}$), равновесные кинетическая энергия и энергия взаимодействия $\langle U \rangle_{NpT}$ в электронной паре при температуре 50000 К (в последней строке приведены предельные значения)

p , МПа	p_{NpT} , МПа	$\langle p_v \rangle_{NpT}$, МПа	$\langle K_{th}^e \rangle_{NpT}$, $k_B T$	$\langle K_{vir}^e \rangle_{NpT}$, $k_B T$	$\langle U \rangle_{NpT}$, $k_B T$
$6.400 \cdot 10^6$	$6.407 \cdot 10^6$	$6.402 \cdot 10^6$	23.3	23.24	6.366
$3.200 \cdot 10^6$	$3.204 \cdot 10^6$	$3.199 \cdot 10^6$	17.9	17.90	5.451
$1.600 \cdot 10^6$	$1.600 \cdot 10^6$	$1.600 \cdot 10^6$	13.9	13.85	4.621
$8.000 \cdot 10^5$	$8.019 \cdot 10^5$	$7.988 \cdot 10^5$	10.9	10.85	3.847
$4.000 \cdot 10^5$	$3.996 \cdot 10^5$	$3.997 \cdot 10^5$	8.90	8.910	3.095
$2.000 \cdot 10^5$	$1.997 \cdot 10^5$	$2.001 \cdot 10^5$	7.41	7.419	2.474
$1.000 \cdot 10^5$	$1.001 \cdot 10^5$	$1.001 \cdot 10^5$	6.10	6.091	2.005
$5.000 \cdot 10^4$	$5.011 \cdot 10^4$	$5.002 \cdot 10^4$	5.27	5.254	1.626
$2.500 \cdot 10^4$	$2.503 \cdot 10^4$	$2.495 \cdot 10^4$	4.55	4.541	1.325
$1.250 \cdot 10^4$	$1.249 \cdot 10^4$	$1.249 \cdot 10^4$	4.06	4.065	1.053
$0.625 \cdot 10^4$	$0.626 \cdot 10^4$	$0.624 \cdot 10^4$	3.64	3.630	0.880
$3.125 \cdot 10^3$	$3.120 \cdot 10^3$	$3.119 \cdot 10^3$	3.53	3.539	0.699
$1.563 \cdot 10^3$	$1.559 \cdot 10^3$	$1.560 \cdot 10^3$	3.41	3.422	0.564
$0.781 \cdot 10^3$	$0.738 \cdot 10^3$	$0.779 \cdot 10^3$	3.36	3.360	0.461
$3.906 \cdot 10^2$	$3.893 \cdot 10^2$	$3.900 \cdot 10^2$	3.33	3.324	0.360
$1.953 \cdot 10^2$	$1.950 \cdot 10^2$	$1.956 \cdot 10^2$	3.30	3.298	0.290
$0.977 \cdot 10^2$	$0.976 \cdot 10^2$	$0.973 \cdot 10^2$	3.20	3.207	0.227
$0.488 \cdot 10^2$	$0.490 \cdot 10^2$	$0.488 \cdot 10^2$	3.13	3.130	0.189
$2.441 \cdot 10^1$	$2.439 \cdot 10^1$	$2.434 \cdot 10^1$	3.07	3.100	0.151
$1.221 \cdot 10^1$	$1.271 \cdot 10^1$	$1.262 \cdot 10^1$	3.08	3.076	0.124
$0.610 \cdot 10^1$	$0.610 \cdot 10^1$	$0.614 \cdot 10^1$	3.06	3.059	0.096
1.526	1.526	1.519	3.05	3.048	0.062
$0.954 \cdot 10^{-1}$	$0.978 \cdot 10^{-1}$	$0.977 \cdot 10^{-1}$	3.01	3.018	0.025
0	0	0	3.0	3.0	0

ченных результатов, нивелируется при увеличении давления. Поскольку, как хорошо известно из общей статистической теории [37], формальной причиной неэквивалентности ансамблей являются конечные относительные флуктуации, это вполне согласуется с уменьшением δV при увеличении давления, как это видно из данных, приведенных в табл. 4. Изотермическая сжимаемость электронной пары мень-

ше сжимаемости идеального газа (табл. 4) и непрерывно уменьшается с ростом давления в области 10^2 – 10^7 МПа примерно на 5% при изменении давления на порядок (рис. 4).

Бинарная корреляционная функция электронов

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; n, S, V) \rangle_{NpT}$$

является результатом усреднения корреляционной

Таблица 4. Равновесный объем, относительные флуктуации объема, фактор сжимаемости и изотермическая сжимаемость электронной пары в зависимости от задаваемого давления при температуре 50000 К

p , МПа	$\langle V \rangle_p$, Å ³	δV	$\frac{p}{\langle \rho \rangle_p k_B T}$	$\frac{p \langle V \rangle_p}{2k_B T}$	$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0}$
$6.400 \cdot 10^6$	2.01	0.19	8.99	9.31	0.66
$3.200 \cdot 10^6$	3.18	0.21	7.04	7.37	0.67
$1.600 \cdot 10^6$	5.08	0.24	5.56	5.89	0.68
$8.000 \cdot 10^5$	8.21	0.27	4.41	4.76	0.71
$4.000 \cdot 10^5$	13.8	0.31	3.62	3.99	0.75
$2.000 \cdot 10^5$	23.4	0.34	3.02	3.39	0.77
$1.000 \cdot 10^5$	39.6	0.37	2.50	2.87	0.77
$5.000 \cdot 10^4$	69.6	0.40	2.13	2.52	0.83
$2.500 \cdot 10^4$	123	0.44	1.83	2.23	0.85
$1.250 \cdot 10^4$	239	0.46	1.70	2.16	0.91
$0.625 \cdot 10^4$	410	0.49	1.42	1.86	0.91
$3.125 \cdot 10^3$	808	0.51	1.38	1.83	0.93
$1.563 \cdot 10^3$	$1.56 \cdot 10^3$	0.51	1.29	1.77	0.93
$0.781 \cdot 10^3$	$2.94 \cdot 10^3$	0.53	1.24	1.66	0.94
$3.906 \cdot 10^2$	$5.76 \cdot 10^3$	0.53	1.22	1.70	0.96
$1.953 \cdot 10^2$	$1.13 \cdot 10^4$	0.55	1.19	1.61	0.97
$0.977 \cdot 10^2$	$2.25 \cdot 10^4$	0.56	1.15	1.59	0.98
$0.488 \cdot 10^2$	$4.43 \cdot 10^4$	0.56	1.12	1.57	0.98
$2.441 \cdot 10^1$	$8.76 \cdot 10^4$	0.57	1.09	1.55	0.99
$1.221 \cdot 10^1$	$1.75 \cdot 10^5$	0.57	1.07	1.54	1.00
$0.610 \cdot 10^1$	$3.46 \cdot 10^5$	0.57	1.06	1.53	1.00
1.526	$1.38 \cdot 10^6$	0.57	1.04	1.52	0.99
$0.954 \cdot 10^{-1}$	$2.19 \cdot 10^7$	0.58	1.03	1.51	1.00
0	∞	0.57735...	1.00	1.50	1.00

функции чистого квантового состояния

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; n, S, V) = \langle n, S | \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{x}_2 - \mathbf{r}_2) | n, S \rangle,$$

описываемого волновой функцией $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; n, m, S, V)$, отвечающей энергетическому уровню n , а также спиновым числам m и S операторов проекции и квадрата спина системы, где $\delta(\mathbf{r})$ — функция Дирака. Процедура построения эстиматора для расчета

$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в системах с обменом в терминах интегралов по траекториям содержится в работе [23]. На рис. 5 представлены результаты компьютерного расчета бинарной корреляционной функции

$$\rho_2(|\mathbf{r}|) = \int F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \quad (50)$$

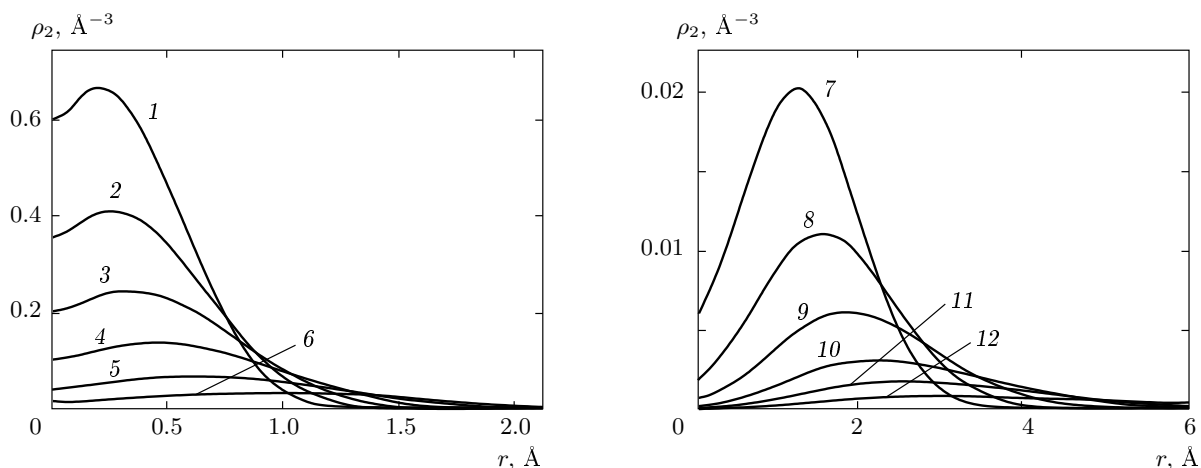


Рис. 5. Бинарная корреляционная функция в электронной паре при температуре 50000 К и различных давлениях (в МПа): 1 — $6.4 \cdot 10^6$; 2 — $3.2 \cdot 10^6$; 3 — $1.6 \cdot 10^6$; 4 — $8 \cdot 10^5$; 5 — $4 \cdot 10^5$; 6 — $2 \cdot 10^5$; 7 — 10^5 ; 8 — $5 \cdot 10^4$; 9 — $2.5 \cdot 10^4$; 10 — $1.25 \cdot 10^4$; 11 — $6.125 \cdot 10^3$; 12 — $3.063 \cdot 10^3$

с нормировкой

$$\int_0^\infty \rho_2(r) 4\pi r^2 dr = 1.$$

Величина $\rho_2(r)$ имеет смысл плотности вероятности в расчете на единичный объем обнаружить второй электрон на расстоянии r от первого, усредненной по положению первого электрона, а $4\pi r^2 \rho_2(r)$ — то же в расчете на единицу расстояния.

На рис. 6 корреляционные функции для электронов в смешанных квантовых состояниях сравниваются с аналогичными функциями для двух таких же классических точечных зарядов. Классическое поведение воспроизведено повторением тех же расчетов, но для гипотетических частиц, масса которых на восемь порядков больше массы электрона. Увеличение массы привело к коллапсу волновых пакетов до размеров порядка 10^{-4} Å, результатом которого стало существенное изменение формы корреляционных функций. Главным различием являются конечные значения корреляционных функций квантовых частиц в точке $r = 0$, причем при сжатии системы до размеров порядка тепловой длины волны де Бройля (для этой температуры при $p > 10^5$ МПа) взаимное проникновение волновых пакетов быстро нарастает. Наоборот, при уменьшении давления отношение величины корреляционной функции в точке $r = 0$ к ее величине в максимуме уменьшается до нуля, а форма функций приближается к классической.

Квантовый характер движения приводит к уменьшению сжимаемости электронной пары по

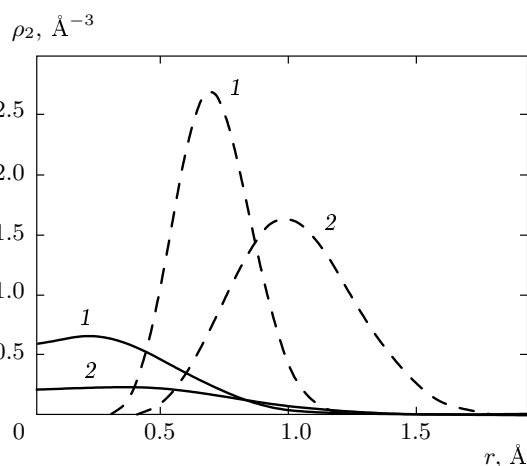


Рис. 6. Бинарные корреляционные функции в электронной паре (сплошные линии) и в системе из двух классических точечных элементарных зарядов (штриховые) при температуре 50000 К и давлениях $6.4 \cdot 10^3$ МПа (1) и $1.6 \cdot 10^3$ МПа (2)

сравнению с парой классических частиц, причем эффект нарастает при увеличении давления: на границе вырождения разница составляет около 15 %, а при увеличении давления на порядок увеличивается еще примерно на 10 % (рис. 7). В соответствии с меньшей сжимаемостью электронной пары ее объем на границе вырождения примерно в полтора раза превышает объем, занимаемый парой классических частиц, а после увеличения давления на два порядка — в четыре раза (рис. 8). Из-за более

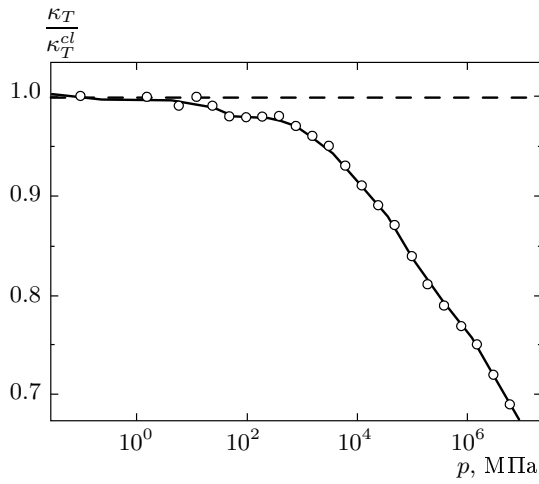


Рис. 7. Отношение изотермической сжимаемости электронной пары к изотермической сжимаемости пары классических частиц, несущих одинаковый заряд, при одном и том же давлении и температуре 50000 К. Штрихи — предельное значение при нулевом давлении

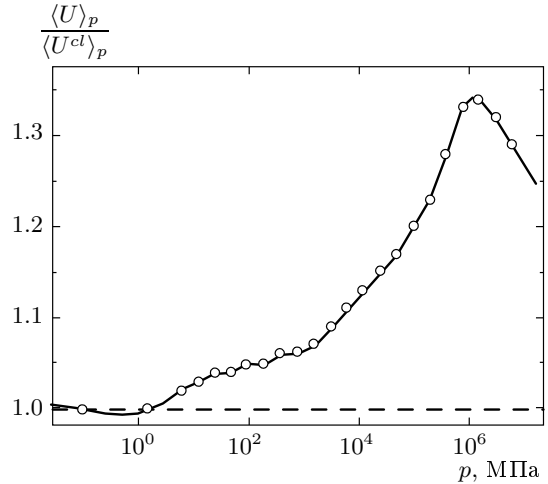


Рис. 9. Отношение равновесных средних энергии электростатического взаимодействия для пары электронов и пары классических частиц, несущих одинаковый заряд, при одном и том же давлении и температуре 50000 К. Штрихи — предельное значение при нулевом давлении

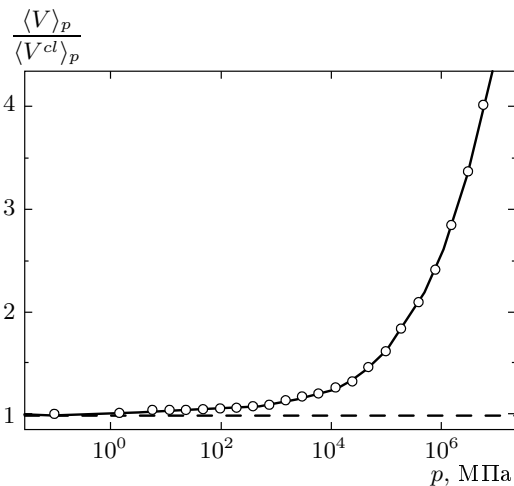


Рис. 8. Отношение равновесных средних объемов, занимаемых электронной парой и парой классических частиц, несущих одинаковый заряд, при одном и том же давлении и температуре 50000 К. Штрихи — предельное значение при нулевом давлении

низкой сжимаемости квантовой системы отношение энергий взаимодействия электронов и классических зарядов при давлении $p \approx 1.6 \cdot 10^6$ МПа (примерно на порядок больше, чем на границе вырождения) проходит через максимум (рис. 9), обусловленный отставанием в уменьшении среднего расстояния между квантовыми частицами при сжатии.

Расчет вириала в системе неразличимых квантовых частиц предполагает корректное описание обменных эффектов, которые непосредственным образом связаны со спином системы. Перестановочная симметрия спиновой части волновой функции электронов однозначно определяется собственным числом $S(S + 1)$ оператора квадрата спина и не зависит от проекции спина [30]. Энергия системы нерелятивистских электронов зависит от ее спинового состояния через перестановочную симметрию координатной части волновой функции, которая дуальна перестановочной симметрии спиновой части [30, 32]. Сжатие электронной пары делает энергию состояния с $S = 0$, отвечающего симметричной координатной части волновой функции, более низкой, чем состояния с $S = 1$, соответствующего антисимметричной координатной части.

Квантовое состояние системы неразличимых частиц описывается многочастичной волновой функцией, разделение которой на множители, отвечающие отдельным частицам, в общем случае невозможно. Строго говоря, имеет смысл многочастичная волновая функция, описывающая состояние системы в целом, а ее факторизация всегда является приближением. Тем не менее в целях наглядности переход в энергетически выгодное состояние с $S = 0$ удобно интерпретировать как «спаривание» спинов отдельных электронов. В то же время формализм интегралов по траекториям свободен от одноэлектронно-

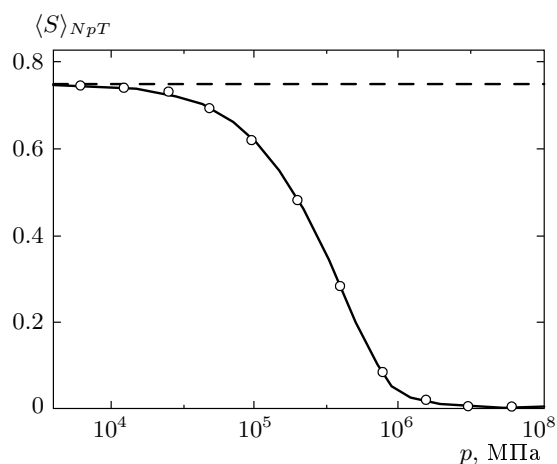


Рис. 10. Зависимость равновесного среднего значения спинового числа оператора квадрата спина электронной пары от давления при температуре 50000 К. Штрихи — предельное значение $\langle S \rangle_{NpT} = 3/4$

го приближения, рассматривающего спин системы как результат «сложения» спинов отдельных электронов, поэтому, как этого и требует строгий подход, наглядный образ, основанный на концепции «спаривания» спинов, следует понимать здесь в условном смысле.

Результаты компьютерного моделирования спинового состояния электронной пары методом интегралов по траекториям представлены на рис. 10. Методика расчета подробно описана в работах [14, 19, 20], а структура интегралов Фейнмана для неразличимых частиц со спином проанализирована в работе [18]. В смешанном квантовом состоянии при увеличении давления наблюдается непрерывное уменьшение равновесного среднего значения спинового числа $\langle S \rangle_{NpT}$ электронной пары от максимального значения

$$\frac{\sum_{S=0}^1 (2S+1)S}{\sum_{S=0}^1 (2S+1)} = \frac{3}{4},$$

отвечающего равновероятному распределению по спиновым состояниям при $\langle V \rangle_p / \Lambda^3 \gg 1$, к предельному значению $\langle S \rangle_{NpT} = 0$, отвечающему «спариванию» спинов. Спин электронной пары меняется от максимального значения к минимальному при изменении давления примерно на порядок. В соответствии с принципом Паули, непрерывный пере-

ход в спиновое состояние $S = 0$ при сжатии электронной пары обеспечивает взаимное проникновение волновых пакетов электронов и высокие значения корреляционной функции в окрестности точки $r = 0$ на рис. 5. На вириале «спаривание» спинов отражается в виде более высокого значения слагаемого $\langle K_{vir} \rangle_{NpT}$ и более низкого значения слагаемого $3p\langle V \rangle_{NpT}/2$ при вычислении кинетической энергии (35) — влияние корреляций на малых расстояниях в формировании кинетической энергии повышается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Фейнман, А. Р. Хиббс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, Москва (1968).
2. L. D. Fosdick and H. F. Jordan, *Phys. Rev.* **143**, 58 (1966).
3. H. F. Jordan and L. D. Fosdick, *Phys. Rev.* **171**, 128 (1968).
4. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, *Ж. вычислит. матем. и матем. физ.* **13**, 408 (1973).
5. В. С. Филинов, *ТВТ* **11**, 871 (1973).
6. В. С. Филинов, *ТВТ* **13**, 251 (1975).
7. В. С. Филинов, *ТВТ* **13**, 1146 (1975).
8. В. С. Филинов, *ТВТ* **14**, 245 (1976).
9. V. S. Filinov, *Phys. Lett.* **54A**, 259 (1975).
10. V. S. Filinov and G. E. Norman, *Phys. Lett.* **55A**, 219 (1975).
11. С. В. Шевкунов, П. Н. Воронцов-Вельяминов, О. М. Рощиненко, в сб. *Современные проблемы статистической физики*, т. 1, под ред. И. Р. Юхновского, Наукова думка, Киев (1989), с. 292.
12. С. В. Шевкунов, *ТВТ* **28**, 1 (1990).
13. С. В. Шевкунов, в сб. *Современные проблемы статистической физики*, т. 1, под ред. И. Р. Юхновского, Наукова думка, Киев (1989), с. 379.
14. С. В. Шевкунов, *ДАН* **369**, 43 (1999).
15. С. В. Шевкунов, *Проблема неразличимости в формализме континуальных интегралов для нерелятивистских электронов в термостате*, Деп. в ВИНТИ, № 6370-В87 (1987).
16. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **118**, 36 (2000).
17. С. В. Шевкунов, *ДАН* **382**, 615 (2002).

18. С. В. Шевкунов, Ж. вычислит. матем. и матем. физ. **43**, 1825 (2003).
19. С. В. Шевкунов, Матем. моделирование **2**, 3 (1990).
20. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, Mol. Simulations **7**, 249 (1991).
21. S. V. Shevkunov and P. N. Vorontsov-Velyaminov, Mol. Simulations **7**, 205 (1991).
22. С. В. Шевкунов, ТВТ **29**, 45 (1991).
23. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **121**, 1098 (2002).
24. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **127**, 696 (2005).
25. С. В. Шевкунов, ЖЭТФ **130**, 105 (2006).
26. С. В. Шевкунов, ДАН **409**, 176 (2006).
27. K. R. Glaesemann and L. E. Fried, J. Chem. Phys. **116**, 5951 (2003).
28. C. Predescu, D. Sabo, J. D. Doll, and D. L. Freeman, J. Chem. Phys. **119**, 10475 (2003).
29. D. Scharf, G. J. Martyna, and M. L. Klein, J. Chem. Phys. **99**, 8997 (1993).
30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1974).
31. Ф. А. Березин, *Метод вторичного квантования*, Наука, Москва (1986).
32. Г. Вейль, *Теория групп и квантовая механика*, Мир, Москва (1986).
33. Ж. Серр, *Линейные представления конечных групп*, Мир, Москва (1970).
34. А. А. Кириллов, *Элементы теории представлений*, Наука, Москва (1978).
35. В. Д. Ляховский, А. А. Болохов, *Группы симметрии и элементарные частицы*, Изд-во Ленингр. ун-та, Ленинград (1983).
36. Я. П. Терлецкий, *Статистическая физика*, Высшая школа, Москва (1966).
37. T. L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, New York (1956).
38. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).