

одно из этих равенств не выполняется. Итак, возмущение вида

$$q_1(x, y) = \frac{\psi_2}{\psi_1} \sin \gamma(x \pm 1) \cos \gamma' x$$

приводит к исчезновению рассматриваемого собственного значения.

Доказанное позволяет проиллюстрировать неустойчивость вложенных собственных значений к малым вещественным возмущениям заполнения.

В заключении выражаю искреннюю благодарность проф. А.Н. Боголюбову и А.Г. Свешникову за постановку задачи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты

02-01-00271, 00-01-00111) и программы «Университеты России» (грант УР.02.03.010).

**Литература**

1. Боголюбов А.Н., Малых М.Д., Свешников А.Г. // Докл. РАН. 2002. **385**, № 6. С. 744.
2. Малых М.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2002. № 1. С. 61 (Moscow University Phys. Bull. 2002. No. 1. P. 69).
3. Боголюбов А.Н., Делицын А.Л., Малых М.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2001. № 5. С. 23 (Moscow University Phys. Bull. 2001. No. 5. P. 29).

Поступила в редакцию  
10.04.02

УДК 536.75

**О МЕТОДЕ СОКРАЩЕННОГО ОПИСАНИЯ В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ**

**П. Н. Николаев**

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: nikolaev@qs.phys.msu.su

**Получены выражения для термодинамических функций через простейшие статистические операторы. Решена проблема термодинамической совместимости термического и калорического уравнений состояния для квантовых систем.**

До настоящего времени одним из наиболее эффективных методов изучения систем многих частиц является метод сокращенного описания, который в классической статистической физике обычно называют методом функций распределения, а в квантовой статистике — методом статистических операторов комплексов частиц [1].

Для системы  $N$  частиц, находящихся в объеме  $V$  и взаимодействующих посредством центральных сил, характеризуемых парным потенциалом  $\Phi(|q_1 - q_2|)$ , калорическое уравнение состояния выражается через одночастичный и двухчастичный операторы

$$U = \text{Tr}_1 T(1)R_1(1) + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2} \Phi(|q_1 - q_2|)R_2(1, 2). \quad (1)$$

Здесь  $U$  — внутренняя энергия,  $R_s(1, 2, \dots, s)$  —  $s$ -частичный оператор

$$R_s(1, 2, \dots, s) = \frac{N \dots (N - s + 1) \text{Tr}_{s+1, \dots, N} \exp(-H(1, 2, \dots, N)/\theta)}{\text{Tr}_{1, \dots, N} \exp(-H(1, 2, \dots, N)/\theta)}, \quad (2)$$

где  $q_i$  — вектор, определяющий положение  $i$ -й молекулы ( $i = 1, \dots, N$ ) и имеющий компоненты

$q_i^\alpha (\alpha = 1, 2, 3)$ ,

$$H(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N T(i) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \quad (3)$$

— гамильтониан системы,

$$T(i) = \sum_{\alpha=1}^3 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}}$$

— оператор кинетической энергии  $i$ -й частицы,  $\theta = kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура).

Для определения термического уравнения состояния воспользуемся  $\lambda$ -преобразованием: при пропорциональном расширении линейных размеров области

$$p = \frac{\theta}{3VZ} \left\{ \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} \right\}_{\lambda=1},$$

где  $Z(\lambda)$  обозначает статистическую сумму, соответствующую изменению линейных размеров в  $\lambda$  раз

$$Z(\lambda) = \text{Tr}_{1, \dots, N} \exp \left( - \left( \frac{1}{\lambda^2} \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(\lambda|q_i - q_j|) \right) / \theta \right).$$

Отсюда имеем

$$\frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{1}{\theta} \text{Tr}_{1, \dots, N} \left( \frac{2}{\lambda^3} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} |q_i - q_j| \Phi'(\lambda |q_i - q_j|) \right) \times \exp \left( - \left( \frac{1}{\lambda^2} \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(\lambda |q_i - q_j|) \right) / \theta \right)$$

и тогда

$$\left\{ \frac{\partial Z(\lambda)}{\partial \lambda} \right\}_{\lambda=1} = -\frac{1}{\theta} \text{Tr}_{1, \dots, N} \left( 2 \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} |q_i - q_j| \Phi'(|q_i - q_j|) \right) \times \exp \left( - \left( \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial q_i^{\alpha 2}} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \right) / \theta \right).$$

Теперь на основании (2) можно записать

$$p = \frac{2}{3V} \text{Tr}_1 T(1) R_1(1) - \frac{1}{6V} \text{Tr}_{1,2} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) R_2(1, 2). \quad (4)$$

Термодинамическая совместимость уравнений состояния (1) и (2) определяется соотношением

$$\theta \left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + p. \quad (5)$$

Выполнение этого соотношения необходимо с точки зрения получения термодинамически корректных результатов.

Для реализации этого требования можно либо исходить из выражения для свободной энергии, либо из точных соотношений (1) и (4). В первом случае для определения уравнений состояния нам необходимо дифференцировать функцию свободной энергии  $F$ , найденную, как правило, приближенно. Во втором случае мы определяем  $U$  и  $p$  с погрешностью, которая приводит к невыполнению соотношения (5), если производные  $(\frac{\partial p}{\partial \theta})_V$  и  $(\frac{\partial U}{\partial V})_\theta$  определяются на основе дифференцирования функций  $p$  и  $U$ , найденных приближенно.

Для решения этой задачи найдем производные, входящие в (5), на основе точных соотношений. Так, из (4) получим

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \frac{2}{3V} \text{Tr}_1 T(1) \left( \frac{\partial R_1(1)}{\partial \theta} \right)_V - \frac{1}{6V} \text{Tr}_{1,2} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) \left( \frac{\partial R_2(1, 2)}{\partial \theta} \right)_V. \quad (6)$$

Из соотношения (2) видим, что

$$\left( \frac{\partial R_1(1)}{\partial \theta} \right)_V = \frac{1}{\theta^2} \left( T(1) R_1(1) + \text{Tr}_2 T(2) (R_2(1, 2) - R_1(1) R_1(2)) + \text{Tr}_2 \Phi(|q_1 - q_2|) R_2(1, 2) + \right. \quad (7)$$

$$\left. + \frac{1}{2} \text{Tr}_{2,3} \Phi(|q_2 - q_3|) (R_3(1, 2, 3) - R_1(1) R_2(2, 3)) \right), \left( \frac{\partial R_2(1, 2)}{\partial \theta} \right)_V = \frac{1}{\theta^2} \left( H(1, 2) R_2(1, 2) + \text{Tr}_3 T(3) (R_3(1, 2, 3) - R_2(1, 2) R_1(3)) + \text{Tr}_3 (\Phi(|q_1 - q_3|) + \Phi(|q_2 - q_3|)) R_3(1, 2, 3) + \frac{1}{2} \text{Tr}_{3,4} \Phi(|q_3 - q_4|) (R_4(1, 2, 3, 4) - R_2(1, 2) R_2(3, 4)) \right). \quad (8)$$

Подставляя (7) и (8) в (6), получаем

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \frac{2}{3V\theta^2} \left( \text{Tr}_1 T^2(1) R_1(1) + \text{Tr}_{1,2} T(1) T(2) (R_2(1, 2) - R_1(1) R_1(2)) + \text{Tr}_{1,2} T(1) \Phi(|q_1 - q_2|) R_2(1, 2) + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3} T(1) \Phi(|q_2 - q_3|) (R_3(1, 2, 3) - R_1(1) R_2(2, 3)) - \frac{1}{6V\theta^2} \left( \text{Tr}_{1,2} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) H(1, 2) R_2(1, 2) + \text{Tr}_{1,2,3} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) T(3) \times (R_3(1, 2, 3) - R_2(1, 2) R_1(3)) + 2 \text{Tr}_{1,2,3} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) \Phi(|q_2 - q_3|) R_3(1, 2, 3) + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3,4} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) \Phi(|q_3 - q_4|) \times (R_4(1, 2, 3, 4) - R_2(1, 2) R_2(3, 4)) \right) \right). \quad (9)$$

Определим теперь производную от внутренней энергии  $U$  по объему  $V$  при постоянной температуре. Для этого, как и при нахождении выражения для давления  $p$ , используем  $\lambda$ -преобразование:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = \frac{1}{3V} \left\{ \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\}_{\lambda=1}.$$

В результате из (1) с учетом (2) и (3) имеем

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = -\frac{2}{3V} \text{Tr}_1 T(1) R_1(1) + \frac{1}{6V} \text{Tr}_{1,2} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) R_2(1, 2) + \frac{2}{3V\theta} \left( \text{Tr}_1 T^2(1) R_1(1) + \text{Tr}_{1,2} T(1) T(2) \times (R_2(1, 2) - R_1(1) R_1(2)) + \text{Tr}_{1,2} T(1) \Phi(|q_1 - q_2|) R_2(1, 2) + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3} T(1) \Phi(|q_2 - q_3|) (R_3(1, 2, 3) - R_1(1) R_2(2, 3)) \right) -$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{6V\theta} \left( \text{Tr}_{1,2} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) H(1, 2) R_2(1, 2) + \right. \\
 & + \text{Tr}_{1,2,3} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) T(3) \times \\
 & \quad \times (R_3(1, 2, 3) - R_2(1, 2) R_1(3)) + \\
 & + 2 \text{Tr}_{1,2,3} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) \Phi(|q_2 - q_3|) R_3(1, 2, 3) + \\
 & + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3,4} |q_1 - q_2| \Phi'(|q_1 - q_2|) \Phi(|q_3 - q_4|) \times \\
 & \quad \left. \times (R_4(1, 2, 3, 4) - R_2(1, 2) R_2(3, 4)) \right). \quad (10)
 \end{aligned}$$

Если использовать в качестве производных  $(\frac{\partial p}{\partial \theta})_V$  и  $(\frac{\partial U}{\partial V})_\theta$  соотношения (9) и (10) соответственно, то с учетом (1) и (4) непосредственно видно, что соотношение (5) выполняется.

Отсюда следует термодинамически согласованный метод построения уравнений состояния с использованием частичных матриц плотности: производные по термодинамическим переменным находятся с использованием точных соотношений и в этом случае в каждом порядке теории возмущений полученные характеристики будут термодинамически согласованы.

Данным методом можно найти выражения для наиболее часто используемых термодинамических функций. Так, для теплоемкости при постоянном объеме имеем

$$\begin{aligned}
 C_V = & \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V = \text{Tr}_1 T(1) \left( \frac{\partial R_1(1)}{\partial \theta} \right)_V + \\
 & + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2} \Phi(|q_1 - q_2|) \left( \frac{\partial R_2(1, 2)}{\partial \theta} \right)_V. \quad (11)
 \end{aligned}$$

Подставляя (7) и (8) в (11), окончательно найдем

$$\begin{aligned}
 C_V = & \frac{1}{\theta^2} \left( \text{Tr}_1 T^2(1) R_1(1) + \right. \\
 & + \text{Tr}_{1,2} T(1) T(2) (R_2(1, 2) - R_1(1) R_1(2)) + \\
 & + \text{Tr}_{1,2} T(1) \Phi(|q_1 - q_2|) R_2(1, 2) + \\
 & + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3} T(1) \Phi(|q_2 - q_3|) (R_3(1, 2, 3) - R_1(1) R_2(2, 3)) + \\
 & + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2} \Phi(|q_1 - q_2|) H(1, 2) R_2(1, 2) + \\
 & + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3} \Phi(|q_1 - q_2|) T(3) (R_3(1, 2, 3) - R_2(1, 2) R_1(3)) + \\
 & + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2,3} \Phi(|q_1 - q_2|) (\Phi(|q_1 - q_3|) + \Phi(|q_2 - q_3|)) \times \\
 & \quad \times R_3(1, 2, 3) + \\
 & + \frac{1}{4} \text{Tr}_{1,2,3,4} \Phi(|q_1 - q_2|) \Phi(|q_3 - q_4|) \times \\
 & \quad \left. \times (R_4(1, 2, 3, 4) - R_2(1, 2) R_2(3, 4)) \right). \quad (12)
 \end{aligned}$$

В статистической термодинамике матрицу плотности при высоких температурах обычно находят по термодинамической теории возмущений, которая хорошо разработана для координатного представления. Рост интереса к макроскопическим квантовым эф-

фектам в последние годы привел к появлению работ, развивающих термодинамическую теорию возмущений для матрицы плотности в представлении вторичного квантования [2]. В общем виде ее свойства исследуются исходя из определения [3]. При этом в основном приближении выбирается некоторый модельный гамильтониан, для которого возможен эффективный расчет одного из термодинамических потенциалов, и проблемы термодинамической согласованности теории не возникает. Однако существенной становится задача сходимости рядов теории возмущений, особенно после их дифференцирования, и определение на этой основе таких характеристик, как теплоемкость, модули упругости и т. д.

В подходе сокращенного описания то или иное приближение вводится после взятия производных по термодинамическим переменным, поэтому можно ожидать лучшей сходимости для рядов теории возмущений, а проблема термодинамической согласованности теории выполняется в каждом порядке теории возмущений.

В ряде случаев ограничиваются некоторым приближением, например приближением самосогласованного (среднего) поля, или его частным случаем — приближением Эйнштейна [4]. Можно оценить степень термодинамической «рассогласованности» таких подходов. Для приближения среднего поля в случае двухчастичного потенциала взаимодействия для термического и калорического уравнения состояния она будет характеризоваться оператором двухчастичных корреляций  $G_2(1, 2)$

$$G_2(1, 2) = R_2(1, 2) - R_1(1) R_1(2),$$

в то время как для теплоемкости — уже трех- и четырехчастичными корреляциями, т. е.  $G_3(1, 2, 3)$  и  $G_4(1, 2, 3, 4)$ .

С ростом порядка производной возрастает и порядок неучитываемых корреляционных членов. Априорно их величину можно оценить только по сравнению теоретических и экспериментальных данных, либо в рамках той или иной теории возмущений по величине отбрасываемых корреляционных членов. Для всей фазовой диаграммы сделать оценки практически невозможно, так же как построить единую теорию возмущений, одинаково хорошо сходящуюся для различных плотностей и давлений: теории возмущений при высоких давлениях [5] в окрестности критической точки [6, 7] и при малых плотностях [1] существенно различны. Сказанное относится к количественным теориям, так как качественно поведение термодинамических функций можно описать в рамках единой теории.

Выше были рассмотрены простые вещества, т. е. вещества, состоящие из одного типа молекул, при этом мы ограничились лишь двухчастичным потенциалом взаимодействия между частицами. При наличии частиц различных типов даже при учете лишь двухчастичных взаимодействий появятся как

матрицы плотности, так и корреляционные матрицы различных видов. Для молекулярных систем это допускает тривиальное обобщение: матрицы плотности будут иметь дополнительные индексы, отражающие принадлежность к той или иной группе молекул, а интегрирование необходимо дополнить суммированием по всем типам молекул.

Учет многочастичных взаимодействий упрощается тем, что даже трехчастичные взаимодействия существенно слабее двухчастичных. Но в ряде случаев, например при описании фазовых переходов, важна не столько величина вклада, сколько относительный вклад в различные модификации. Следует отметить, что многочастичные взаимодействия предполагают и использование частичных матриц плотности более высокого порядка: для термического и калорического уравнений состояния при  $k$ -частичном взаимодействии это будут  $R_k(1, \dots, k)$ , а для теплоемкости и модулей упругости порядок матрицы плотности достигает  $2k$ .

Нетрудно учесть внутренние степени свободы молекул [8, 9], так как наличие информации о связанном расположении группы атомов упрощает описание однородной фазы при известной структуре неоднородной. Определение структуры составляет здесь основную сложность [10].

Более сложным является случай, когда система состоит из частиц, потенциал взаимодействия между которыми существенно отличается, например молекулярная система, имеющая электронную подсистему. Тогда удобно использовать представление вторичного квантования, однако это налагает ограничения на тип рассматриваемого потенциала. Этих ограничений можно избежать в координатном

представлении, которое, в свою очередь, имеет не до конца решенные вопросы с асимптотическим поведением матриц плотности [11]. Оптимальное решение проблем в рамках данных подходов и составляет основную задачу.

Таким образом, метод сокращенного описания не только решает проблему термодинамической совместности термического и калорического уравнений состояния, но и дает способ практического решения проблемы статистического описания поведения систем многих частиц различных классов в широкой области изменения термодинамических параметров.

#### Литература

1. Боголюбов Н.Н. Собр. соч. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1970.
2. Аринштейн Э.А. // Теор. и матем. физ. 2002. **130**, № 1. С. 54.
3. Lowdin P.O. // Phys. Rev. 1955. **97**. P. 1474.
4. Смирнов М.Б., Hinka J. // ФТТ. 2000. **42B**, № 12. С. 2219.
5. Скрипов С.М. // УФН. 2001. **171**. № 3. С. 299.
6. Новиков И.И. // Теплофиз. высоких температур. 2001. **39**. № 1. С. 47.
7. Мартынов Г.А. // ДАН. 2001. **378**. № 2. С. 173.
8. Zivny O.C. // J. Chem. Phys. Lett. 1999. **308**. P. 165.
9. Piecuch P., Kucharski S.A., Spirko V. // J. Chem. Phys. 1999. **111**. P. 6679.
10. Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. М.: Наука, 1978.
11. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. Holt, Rinehart and Winston, N. Y., 1976.

Поступила в редакцию  
28.06.02

## АТОМНАЯ И ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 539.186.22, 539.19

### ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В СИЛЬНОМ ЛАЗЕРНОМ ПОЛЕ В УСЛОВИЯХ МАЛОЙ ДИССОЦИАЦИИ

М. С. Молоденский, О. В. Тихонова

(НИИЯФ)

E-mail: ovt@mics.msu.su

**В модели жесткого ротатора исследована вращательная динамика двумерного молекулярного иона водорода. Обнаружен эффект динамической ориентации ядерного волнового пакета вдоль и поперек направления поляризации поля лазера при значениях параметров лазера, для которых вероятность диссоциации мала.**

#### Введение

Одним из проявлений взаимодействия лазерного излучения с веществом является ориентирование молекул [1]. Основным принцип экспериментов по ориентации молекул таков: вещество мишени сна-

чала взаимодействует с импульсом лазера длительностью в несколько десятков фемтосекунд. После взаимодействия изначально неупорядоченных и хаотично расположенных молекул с электромагнитным полем предварительного импульса молекулы оказы-