



Метод Монте-Карло с интегралами по траекториям для расчетов теплофизических свойств квантовых систем частиц

Левашов П.Р., Филинов В.С., Ларкин А.С., Демьянов Г.С.

Объединенный институт высоких температур РАН

Москва, Россия



ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ |
2025

Международная конференция
«XVI Забабахинские научные чтения»
19 – 23 мая 2025 г.

Проблемы моделирования квантовых многочастичных систем

- Для моделирования квантовых многочастичных систем при конечной температуре нужны квантово-статистические подходы
- Модели среднего атома основаны на решении уравнения Шредингера (Дирака) в одночастичном приближении; не учитывают реальную структуру системы (высокие температуры)
- Метод функционала плотности основан на вычислении функции $n(\mathbf{r})$ и является точным (теорема Като), однако все его практические реализации являются приближенными
- Метод Монте-Карло с интегралами по траекториям формально является точным многочастичным методом для моделирования термодинамических свойств; не требует решения уравнения Шредингера

Метод функционала плотности

Функционал Кона-Шэма (кулоновское взаимодействие):

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}} + E_{xc}[n] + E_{II}$$

Кин. энергия невзаимодействующих электронов $T_s[n]$
Внешний потенциал (ионов) $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$
Энергия электрон-электронного взаимодействия E_{Hartree}
Обменно-корреляционная энергия $E_{xc}[n]$
Энергия ион-ионного взаимодействия E_{II}

Минимизация функционала Кона-Шэма дает одночастичные уравнения

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0$$

Кона-Шэма:

Обменно-корреляционный функционал

- Существует обобщение для канонического ансамбля
- Одночастичное приближение, обменно-корреляционная энергия берется из квантовых многочастичных расчетов для электронного газа
- Уравнения решаются только для валентных электронов, остальные электроны включаются в «замороженный» кор
- Используется приближение Борна-Оппенгеймера: электроны мгновенно подстраиваются под текущее расположение ионов

Матрица плотности

Для квантовой системы из N частиц

$$\hat{H}\Psi_l(\mathbf{R}) = E_l\Psi_l(\mathbf{R}), \quad \mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \text{уравнение Шредингера}$$

волновые функции

Гамильтониан:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U}, \quad \hat{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i}$$

кинетическая энергия

Матрица (оператор) плотности:

$$\hat{\rho}(\beta) = \exp(-\beta\hat{H}), \quad \beta = 1/(k_B T) \text{ - обратная температура}$$

Удовлетворяет уравнению Блоха:

$$\frac{d\hat{\rho}(\beta)}{d\beta} = -\hat{H}\hat{\rho}$$

Координатное представление матрицы плотности:

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \langle \mathbf{R} | \hat{\rho}(\beta) | \mathbf{R}' \rangle = \sum_l e^{-\beta E_l} \Psi_l^*(\mathbf{R}) \Psi_l(\mathbf{R}')$$

Статистическая сумма

Статсумма без учета квантовой статистики для частиц (больцманоны)

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \text{Sp} \hat{\rho}(\beta) = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}; \beta)$$

Матрица плотности для невзаимодействующих частиц:

$$\rho_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \prod_{i=1}^N \left[\left(\frac{m_i}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i}{2\hbar^2\beta} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i)^2 \right) \right]$$

Для системы взаимодействующих частиц используется операторное тождество:

$$\exp(-\beta\hat{H}) = \prod_{k=0}^n \exp(-\varepsilon\hat{H}), \quad \varepsilon = \beta/(n+1)$$

n — целое число

высокая температура
низкая температура

Статсумма в координатном представлении:

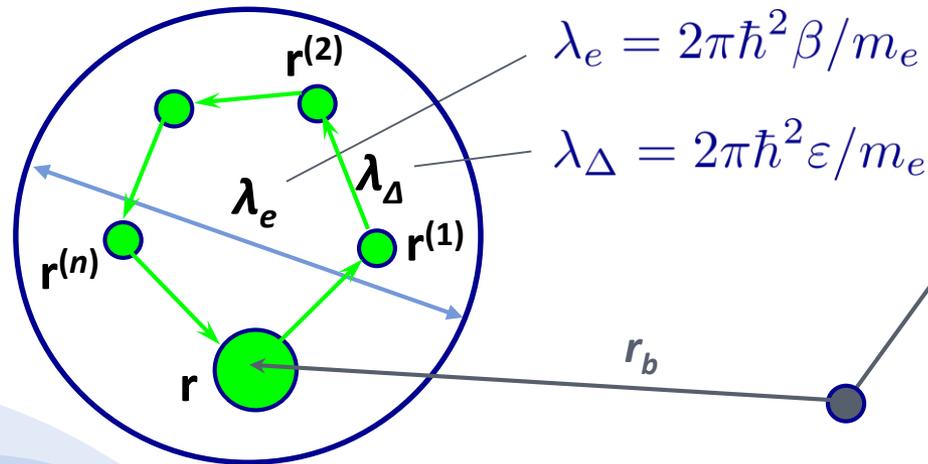
$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \int_{V^N} d\mathbf{R}_0 \int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_n \rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1; \varepsilon) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \varepsilon) \dots \rho(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_0; \varepsilon)$$

матрицы плотности при высокой температуре

$n + 1$ сомножителей, промежуточные координаты

Представление частиц в моделировании

Электрон



Протон

$\lambda_p = \lambda_e \sqrt{m_e/m_p}$

Замена переменных:

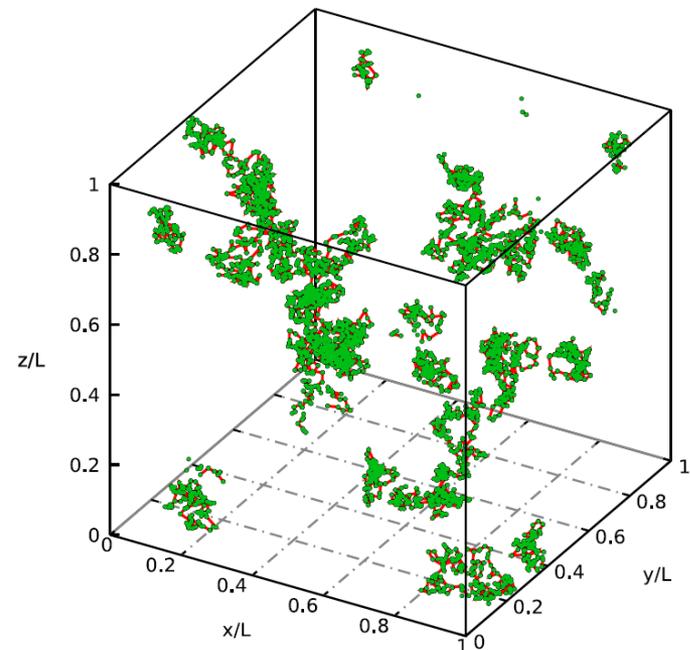
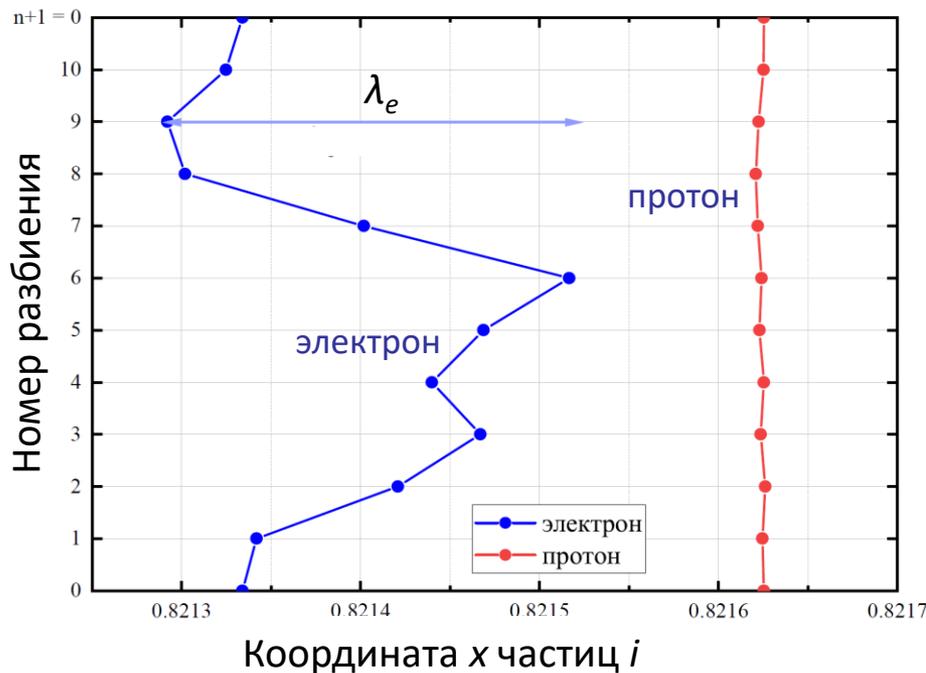
$\eta_{i,k} = (r_{i,k} - r_{i,k-1})/\lambda_e$

$(\eta_{1,k}, \dots, \eta_{N,k}) = \mathbf{H}_k = (\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k-1})/\lambda_e$

q_a

r_b

Электроны в ячейке Монте-Карло



Матрица плотности при высокой температуре, псевдопотенциалы

Для неограниченных снизу потенциалов (кулоновский) разработан общий метод решения уравнения Блоха для матрицы плотности по теории возмущений (Г. Кельбг):

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta) = \underbrace{\rho_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \beta)}_{\text{Матрица плотности не взаимодействующих частиц}} \exp(-\beta U_0) \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{j \neq i} q_j \underbrace{\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta)}_{\text{Функционал Кельбга}}\right)$$

Постоянное слагаемое в потенциале
Функционал Кельбга

Функционал Кельбга:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^1 d\alpha \int \underbrace{\phi(\mathbf{k})}_{\text{преобразование Фурье потенциала}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{ij}(\alpha)} \exp(-\alpha(1-\alpha)\lambda_{ij}^2(\beta)k^2) d\mathbf{k}$$

$$\mathbf{d}_{ij}(\alpha) = \alpha \mathbf{r}_{ij} + (1-\alpha)\mathbf{r}'_{ij}$$

Для кулоновского потенциала получаем **псевдопотенциал Кельбга**:

$$\Phi \rightarrow \Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{d_{ij}(\alpha)} \operatorname{erf}\left(\frac{d_{ij}(\alpha)/\lambda_{ij}(\beta)}{2\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}\right)$$

При малых \mathbf{r}, \mathbf{r}' псевдопотенциал конечен, при больших \mathbf{r}, \mathbf{r}' совпадает с кулоновским

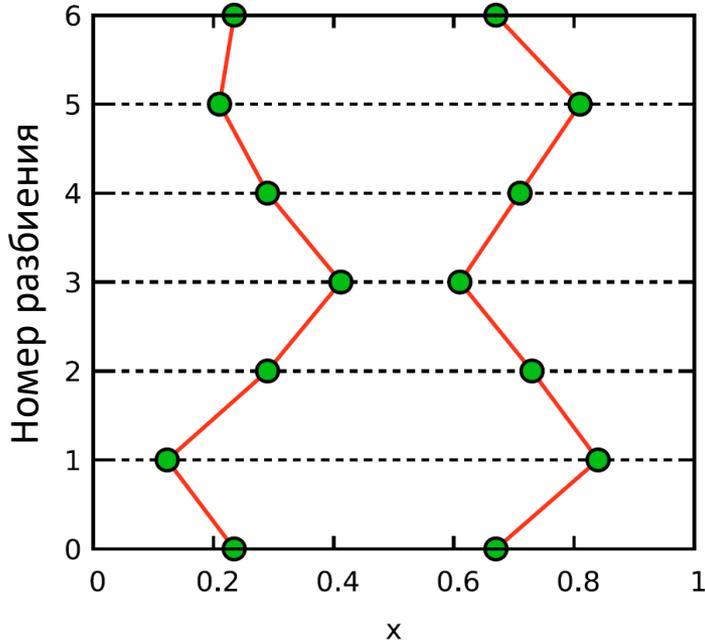
Статсумма для системы фермионов (бозонов) со спином:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^{\kappa_P} \int_{V^N} d\mathbf{R}_0 \int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_n \times \rho(\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1; \varepsilon) \rho(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2; \varepsilon) \dots \rho(\mathbf{R}_n, \hat{P}\mathbf{R}_0; \varepsilon) S(\sigma, \hat{P}\sigma)$$

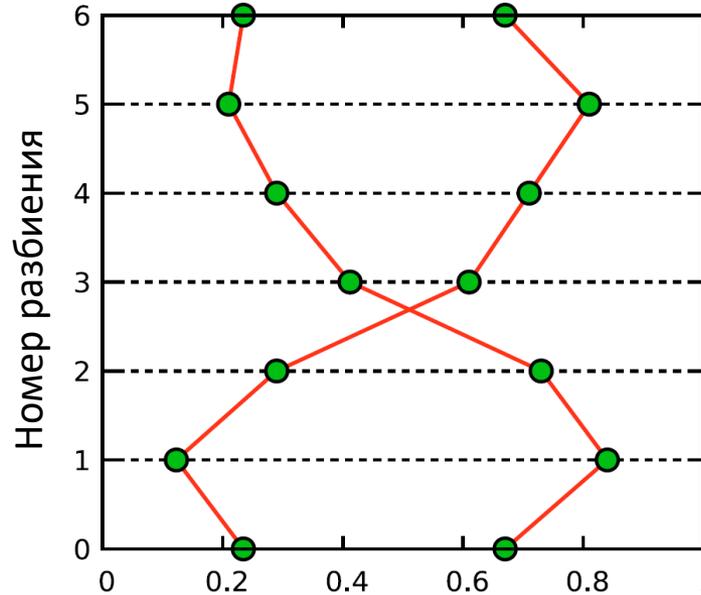
Четность перестановки

оператор перестановки спиновая матрица

Перестановки не учитываются



Перестановка при $k = 3$



$\det A$ может быть отрицательным!
(проблема знаков)

обменная матрица

$$Z(\beta) = \frac{(n+1)^{3N(n+1)/2}}{N!} \lambda_e^{-3N} \int_{V^N} d\mathbf{R}_0 \int d\mathbf{H}_1 \dots \mathbf{H}_n e^{-\frac{\varepsilon}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N q_i q_j \Phi(\varepsilon)} e^{-\pi(n+1) \sum_{k=1}^n \mathbf{H}_k^2} \det A(\beta)$$

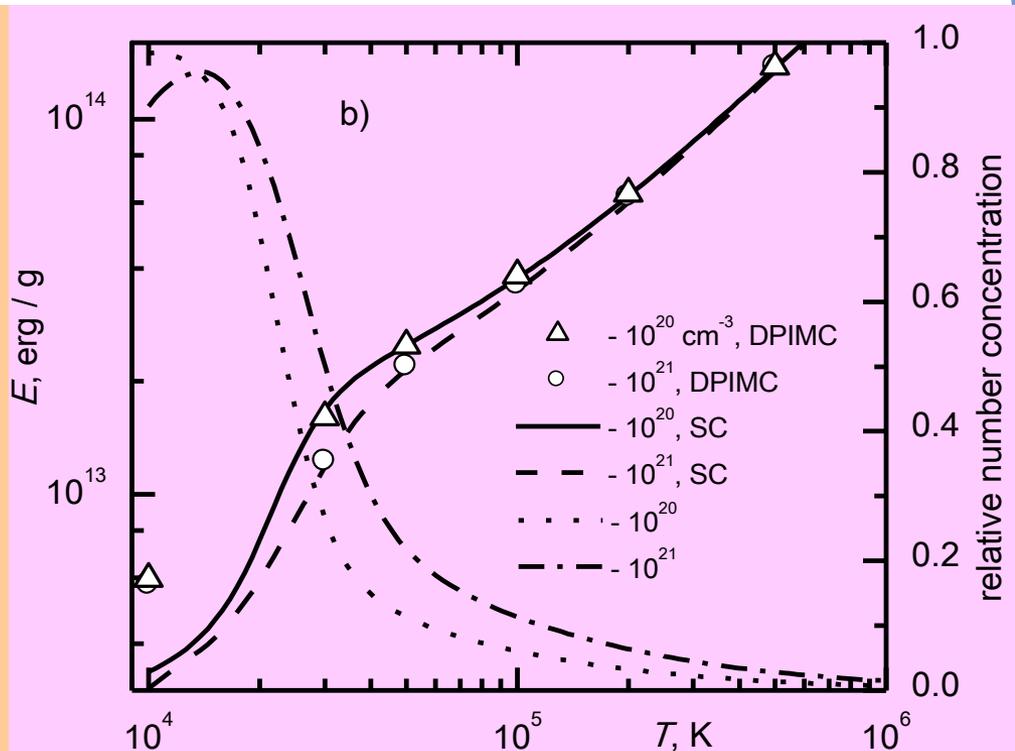
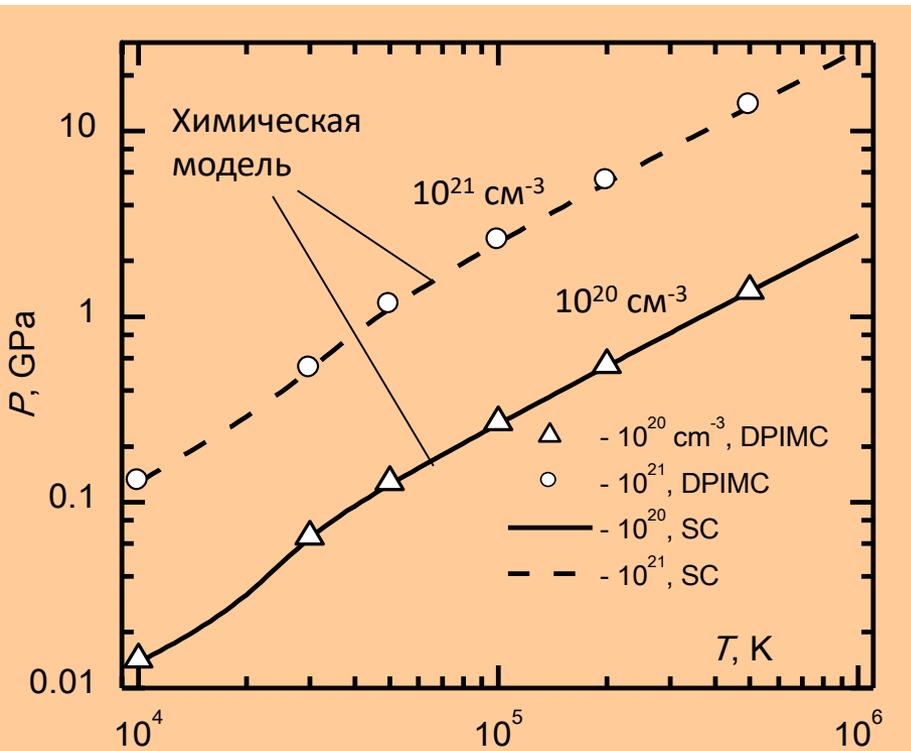
потенциальная часть

кинетическая часть

$$n_e = 10^{20}, 10^{21} \text{ см}^{-3}$$

Давление, $\beta P = \left(\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial V} \right)_\beta$

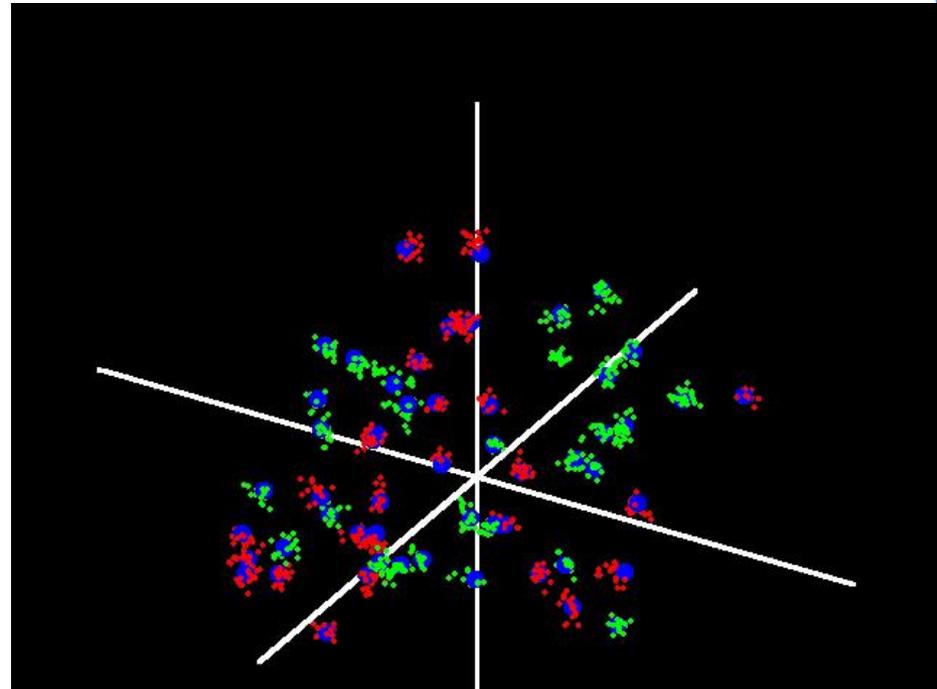
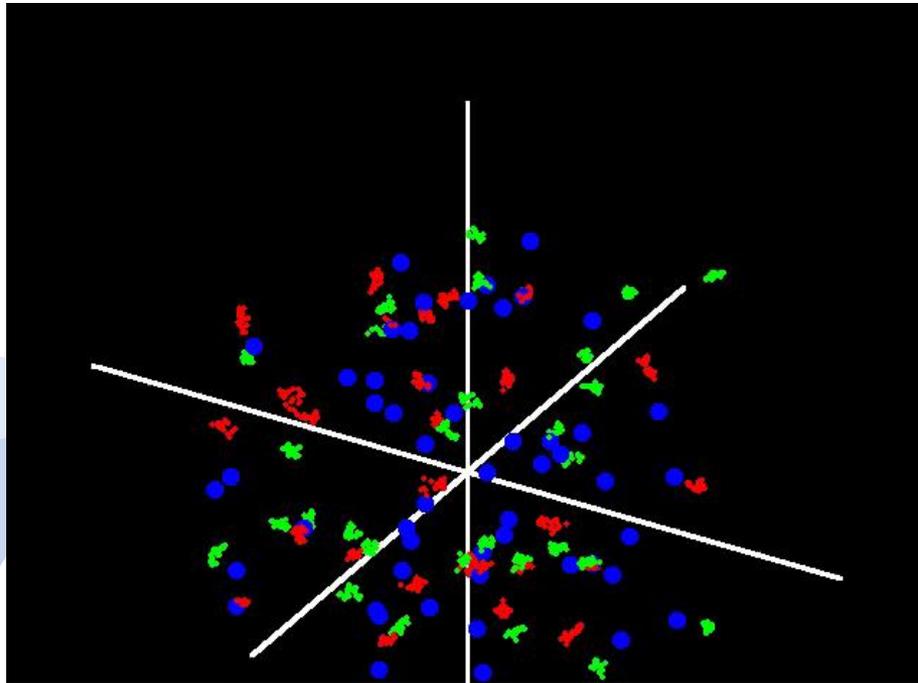
Энергия, $E = - \left(\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \right)_V$



Согласие по давлению при всех температурах, по энергии нет согласия при низких T

Водород, МКИТ, $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

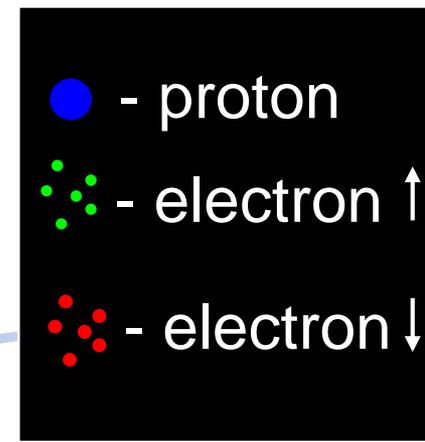
$$N_e = N_i = 56, n = 20$$



$T = 50 \text{ kK}$
 $\rho = 1.67 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
 $\Gamma = 0.54$
 $n\lambda^3 = 3.7 \times 10^{-2}$



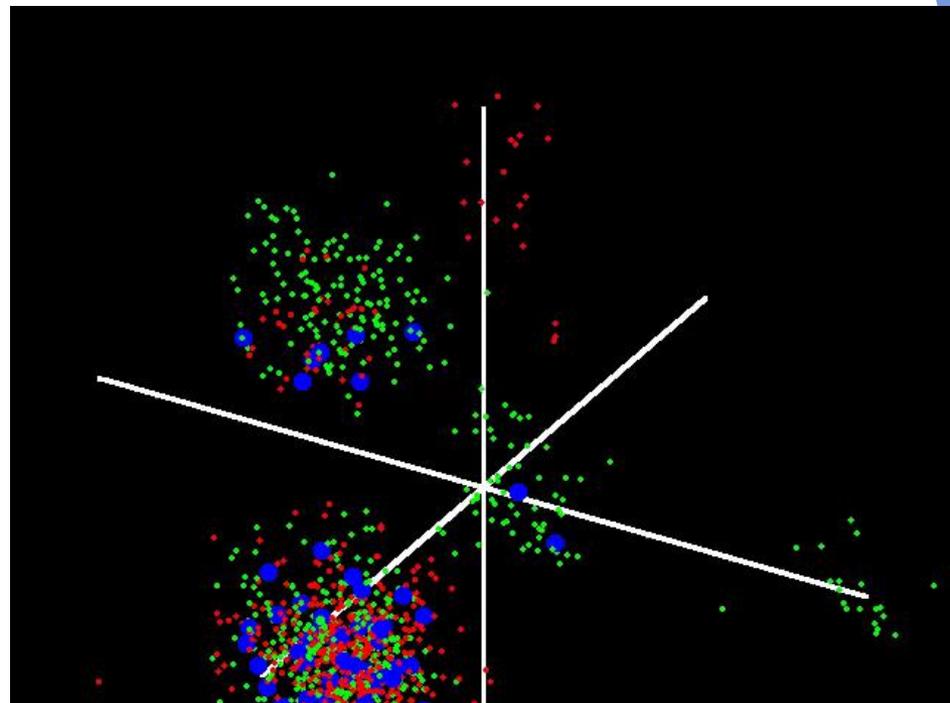
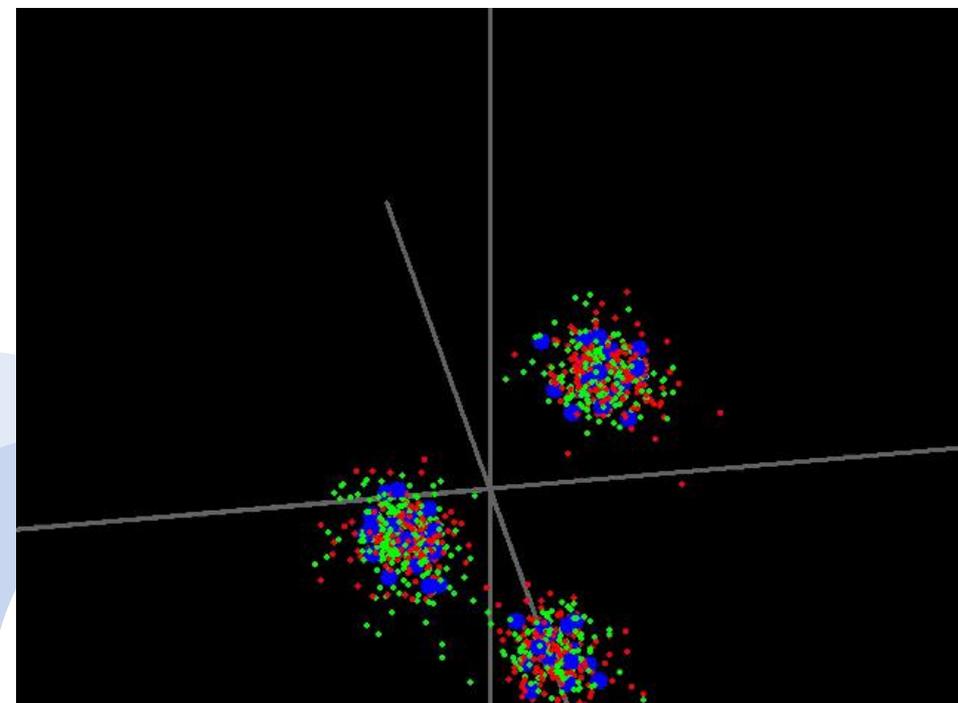
$T = 10 \text{ kK}$
 $\Gamma = 2.7$
 $n\lambda^3 = 0.41$





Водород, МКИТ, $n = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

$$N_e = N_i = 56, n = 20$$



$n = 3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
 $\rho = 0.05 \text{ g/cm}^3$
 $\Gamma = 8.4$
 $n\lambda^3 = 12.4$



$n = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
 $\rho = 0.167 \text{ g/cm}^3$
 $\Gamma = 12.5$
 $n\lambda^3 = 41$

-  - proton
-  - electron \uparrow
-  - electron \downarrow

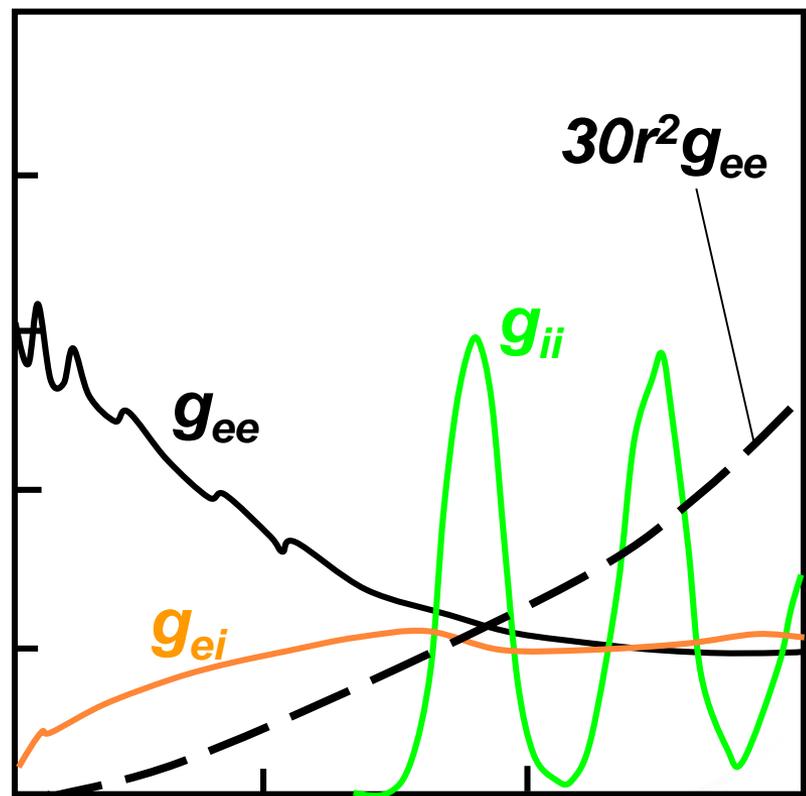
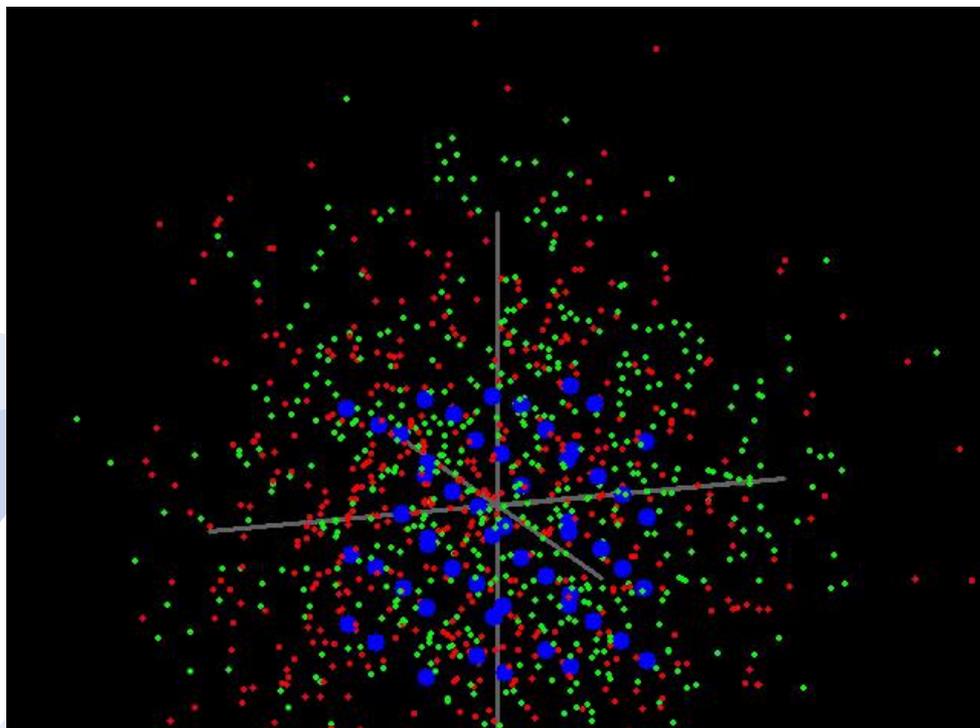


Водород, МКИТ

$$N_e = N_i = 56, n = 20$$

упорядочивание протонов

- - proton
- - electron ↑
- - electron ↓



$T = 10000 \text{ K},$
 $n = 3 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3},$
 $\rho = 50.2 \text{ g/cm}^3$
 $\Gamma = 84$
 $n\lambda^3 = 12400$

1. Учет дальнодействия

Усредненный по углам потенциал Эвальда:

$$\tilde{\varphi}(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} \left[1 + \frac{1}{2} (r/r_m) ((r/r_m)^2 - 3) \right], & r \leq r_m \\ 0, & r > r_m. \end{cases}$$

Это кулоновский потенциал с квадратичной добавкой, с конечным радиусом взаимодействия $r_m = (3/(4\pi))^{1/3}$. Для него можно найти псевдопотенциал в первом порядке теории возмущений:

$$\Phi(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta) = \Phi_0(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; \beta) + \Phi_1(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}'_{ij}; r_m, \beta)$$

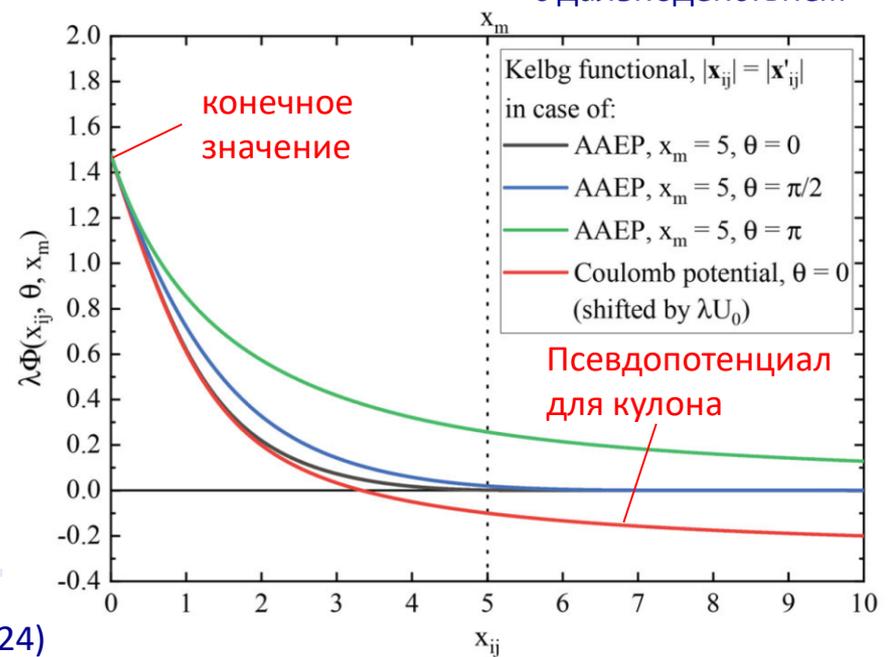
Псевдопотенциал Кельбга (соответствует Кулоновскому потенциалу)

Учет эффектов дальнодействия

Диагональный псевдопотенциал с дальнодействием

Новый псевдопотенциал:

1. Конечен на малых расстояниях
2. Экспоненциально убывает на больших расстояниях
3. Согласуется с псевдопотенциалом Кельбга



2. Замена переменных для ослабления проблемы знаков

Сделаем замену переменных $\mathbf{r}_{i,k} \rightarrow \mathbf{q}_{i,k}$:

$$\mathbf{r}_{i,k} = (\hat{P}\mathbf{r}_{i,0} - \mathbf{r}_{i,0}) \frac{k}{n+1} + \mathbf{r}_{i,0} + \mathbf{q}_{i,k}$$

Эта замена в математике называется «броуновский мост» и приводит к тому, что траектории для частиц в новых координатах $\mathbf{q}_{i,k}$ начинаются и заканчиваются в точке 0.

В результате этой замены перестановки остаются только на нулевом слое, что приводит к матрице Грама, детерминант которой неотрицателен. Таким образом, для идеального ферми-газа проблема знаков решается:

$$Z(\beta) = \frac{1}{N!} ((n+1)\kappa^2)^{\frac{3N}{2}(n+1)} \times$$

$$\times \int_{V^N} d\mathbf{R}_0 \det \left\| e^{-\pi\kappa^2(\mathbf{r}_{i,0} - \mathbf{r}_{j,0})^2} \right\| \int d\mathbf{Q}_1 \dots d\mathbf{Q}_n e^{-\pi(n+1)\kappa^2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=0}^n (\mathbf{q}_{i,k+1} - \mathbf{q}_{i,k})^2}$$

детерминант
неотрицателен!

Для взаимодействующей системы можно пренебречь перестановками в потенциальной части. Тогда в предельных случаях идеального бoльцмановского и фермиевского газа статсумму можно вычислить точно. Это также позволяет существенно увеличить число частиц в моделировании.

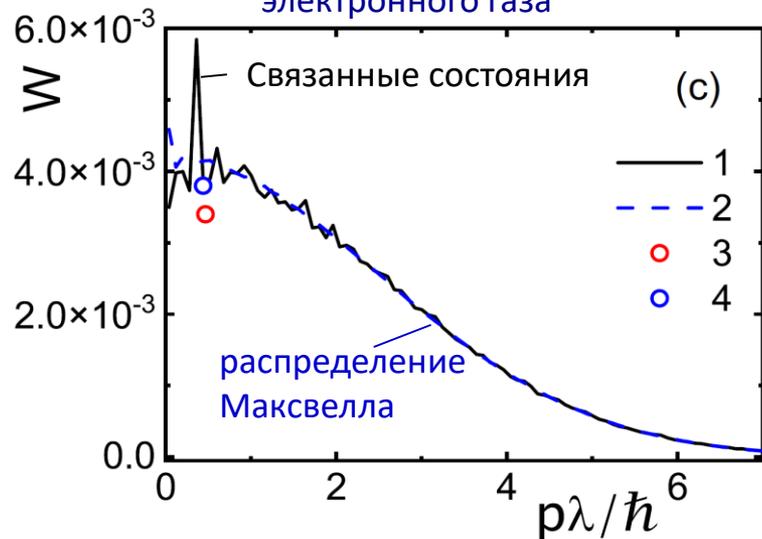
3. Функция Вигнера, распределение по импульсам, плотность состояний

Функция Вигнера является аналогом функции распределения в классической физике, но может принимать отрицательные значения:

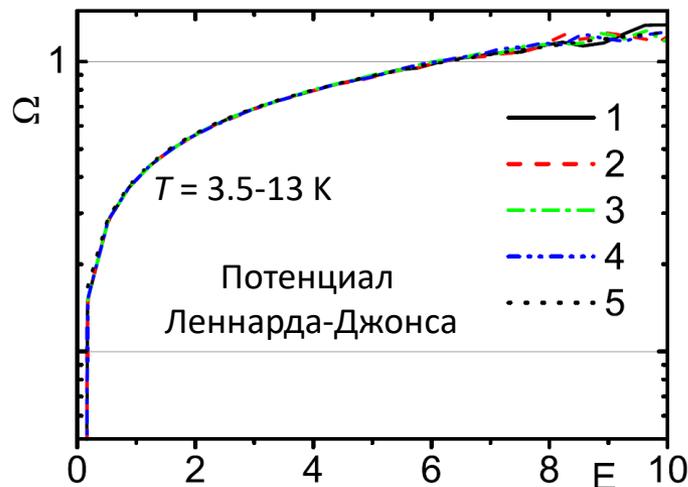
$$W(\mathbf{P}, \mathbf{R}; \beta) = \frac{1}{Z(N, V; \beta) N! \lambda^{3N}} \sum_{\tilde{\sigma}} \sum_P (-1)^{\kappa_P} \mathcal{S}(\tilde{\sigma}, \hat{P}\tilde{\sigma}')|_{\tilde{\sigma}'=\tilde{\sigma}} \int d\Xi e^{i\langle \Xi | \mathbf{P} \rangle / \hbar} \langle \mathbf{R} - \Xi / 2 | e^{-\beta \hat{H}} | \mathbf{R} + \Xi / 2 \rangle$$

$$\approx \frac{1}{Z(\beta) N! \lambda^{3N}} \sum_{\tilde{\sigma}} \sum_P (-1)^{\kappa_P} \mathcal{S}(\tilde{\sigma}, \hat{P}\tilde{\sigma}')|_{\tilde{\sigma}'=\tilde{\sigma}} \int d\Xi e^{i\langle \Xi | \mathbf{P} \rangle / \hbar} \langle \mathbf{R} - \Xi / 2 | \prod_{m=0}^{M-1} e^{-\epsilon \hat{U}_m} e^{-\epsilon \hat{K}_m} | \hat{P}(\mathbf{R} + \mathbf{Xi} / 2) \rangle$$

Функция Вигнера однородного электронного газа



Плотность состояний для жидкого гелия-3 (низкая плотность)



В настоящее время ведутся работы по вычислению функции отклика и транспортных свойств

Filinov V.S. et al. *Phys. Rev. E* **108**, 024136 (2023)

Filinov V.S. et al. *Mol. Phys.* e2323645 (2024)

Filinov V.S. et al. *Phys. Lett. A* **548**, 130542 (2025)

Выводы

- Квантовый метод Монте-Карло с интегралами по траекториям (МКИТ) в настоящее время является единственным точным методом вычисления термодинамических свойств квантовых многочастичных систем при конечной температуре
- Основная проблема метода – фермионная проблема знаков, на решение которой направлены усилия теоретиков во всем мире
- В последние 5 лет произошел значительный прогресс в методе МКИТ:
 - существенно «ослаблена» проблема знаков
 - вычислена функция распределения по импульсам
 - произведен учет эффектов дальнего действия для кулоновских систем
 - вычислен динамический структурный фактор квантовых многочастичных систем
 - ведется работа по расчету плотности состояний и транспортных свойств
- Есть надежда, что метод МКИТ войдет в практику расчетов различных свойств сильно взаимодействующих квантовых систем