Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Б. Бобров, О статистической теории разреженного газа в кулоновской модели вещества. Адиабатическое приближение и исходные атомы, *ТМФ*, 2014, том 178, номер 3, 433–448

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf8604>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.84.234.179

26 апреля 2023 г., 14:49:31

© 2014 г.

В. Б. Бобров^{*†}

О СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА В КУЛОНОВСКОЙ МОДЕЛИ ВЕЩЕСТВА. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И ИСХОДНЫЕ АТОМЫ

В рамках адиабатического приближения для подсистемы ядер, среднее расстояние между которыми значительно превышает размеры исходного атома, рассмотрена нерелятивистская кулоновская система, состоящая из электронов и ядер одного сорта, для области температур, где можно ограничиться использованием основного состояния для описания электронной подсистемы. Показано, что равновесные свойства такой системы эквивалентны термодинамическим свойствам однокомпонентной системы исходных атомов, которые взаимодействуют между собой посредством короткодействующего потенциала, представляющего собой эффективный потенциал взаимодействия ядер. В рамках применимости статистики Больцмана представлены квантовые групповые разложения для термодинамических свойств химически реагирующего разреженного газа, которые соответствуют методу исходных атомов.

Ключевые слова: кулоновская модель вещества, разреженный газ, исходные атомы, адиабатическое приближение.

DOI: 10.4231/tmf8604

1. ВВЕДЕНИЕ

До настоящего времени в статистической теории разреженного газа имеется нерешенная проблема, связанная с использованием двух подходов (моделей) при описании свойств вещества. Речь идет о так называемых химической и физической моделях [1]. Различие этих моделей обусловлено выбором “элементарных частиц” для статистического описания. В химической модели, основой которой является закон действующих масс (см., например, [2]), в качестве элементарных частиц могут выступать “свободные” электроны, атомы, ионы, молекулы, в то время как в физической модели в нерелятивистском приближении в качестве исходных частиц выступают электроны и ядра. При этом в физической модели атомы, ионы, молекулы

^{*}Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия.
E-mail: vic5907@mail.ru

[†]Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

являются связанными состояниями электронов и ядер, которые образуются в результате их сильного взаимодействия.

Из физических соображений ясно, что при определенных термодинамических параметрах, когда преобладают такие связанные состояния, вещество ведет себя как газ слабо взаимодействующих атомов или молекул (нейтральный газ). Здесь имеется в виду слабость взаимодействия по сравнению с энергией связи составных частиц [1]. С ростом температуры возникает необходимость учета несвязанных состояний электронов (“свободные” электроны) и ионов, что означает переход нейтрального газа в плазменное состояние. Таким образом, атомы, ионы, молекулы, которые являются исходными элементарными частицами в химической модели, выступают разновидностью квазичастиц в физической модели вещества. Такие квазичастицы при определенных термодинамических параметрах могут служить подходящей основой для описания свойств вещества, например, для нейтрального газа или низкотемпературной газовой плазмы. Но при других условиях, которые характеризуются высокой температурой или большой плотностью вещества, эти квазичастицы практически не играют роли, как, например, в газовой высокотемпературной полностью ионизованной плазме или в сильно сжатом плотном веществе [3].

Физическая модель, в рамках которой вещество представляет собой совокупность нерелятивистских электронов и ядер, взаимодействующих по закону Кулона, является наиболее адекватной моделью вещества в очень широкой области термодинамических параметров [4], [5]. Более того, пределы применимости химической модели вещества могут быть найдены на основе результатов, полученных в рамках физической модели. Однако до настоящего времени наибольшее распространение для расчета термодинамических свойств разреженного газа получила химическая модель [2], [3], [6]. Причиной этого, помимо исторического аспекта развития представлений о структуре вещества, является чрезвычайная сложность теоретического исследования свойств кулоновской системы (КС). Это обусловлено необходимостью одновременного учета квантовых эффектов, приводящих к образованию связанных состояний, тождественности частиц, а также экранирования кулоновского взаимодействия [7]. И хотя имеется мощный инструмент для такого исследования, основанный на использовании методов квантовой теории поля (см. [1], [4] и цитированную там литературу), конкретные результаты на этом пути, за исключением точных предельных соотношений для корреляционных функций КС (см. подробнее [8]), в основном ограничены использованием статистики Больцмана [9]–[12]. Для подсистемы ядер использование статистики Больцмана не вызывает сомнений вплоть до очень низких температур. Однако для электронной подсистемы вещества такое приближение может приводить к существенному искажению результатов при относительно низких температурах, когда связанные состояния заряженных частиц играют важную роль, как и эффекты, связанные с тождественностью электронов [13]. Таким образом, имеются основания предполагать, что при определенных термодинамических параметрах химическая и физическая модели могут приводить к различным результатам в условиях, когда их эквивалентность принята априори. При этом в области высоких температур, как следует из сравнения результатов работы [8], основанной на использовании модели Саха, и работы [14], где выполнены расчеты уравнения состояния плазмы с применением квантового метода Монте-Карло, использование химической и физической моделей может давать близкие результаты.

Чтобы упростить рассмотрение КС, вполне естественно выбрать малый параметр $m_e/m_c \ll 1$, равный отношению масс электрона m_e и ядра m_c , который позволяет применить приближение Борна–Оппенгеймера (адиабатическое приближение) для описания подсистемы ядер, что подтверждается расчетами квантовым методом Монте-Карло [15], [16]. Это приближение успешно используется для исследования многоэлектронных атомов и молекул в квантовой химии (см. [17] и цитированную там литературу) и является основой теории функционала плотности (ТФП) [18]. ТФП активно применяется для исследования электронной структуры атомов и молекул [19], а начиная с работ [20], [21] и для описания термодинамических свойств вещества (см. [22] и цитированную там литературу). Однако, как было отмечено в работах [23], [24], результаты применения ТФП вызывают сомнения в ряде случаев (см. [25]). Более того, в работах [26]–[28] было показано, что одно из утверждений ТФП о существовании универсального функционала плотности не выполняется. Поэтому при использовании адиабатического приближения для подсистемы ядер в КС описание электронной подсистемы может быть проведено в рамках теории функционала матрицы плотности (ТФМП) (см. [29]–[32] и цитированную там литературу). Простейшим вариантом ТФМП является самосогласованное приближение Хартри–Фока в квантовой статистике [33], в рамках которого в работе [34] было показано, что атом в КС можно рассматривать как квазичастицу, представляющую собой ядро с локализованными на нем электронными состояниями.

В настоящей работе при рассмотрении разреженной неупорядоченной КС в рамках адиабатического приближения для подсистемы ядер и основного состояния для подсистемы электронов мы покажем для физической модели вещества возможность перехода к методу исходных атомов [35], который успешно используется при описании разреженных нейтральных газов, в том числе химически реагирующих газов.

2. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ЯДЕР ВЕЩЕСТВА

Рассмотрим адиабатическое приближение для ядер вещества, основанное на использовании малого параметра $m_e/m_c \ll 1$, и будем считать, что в системе имеются ядра только одного сорта (двухкомпонентная КС). Запишем полный гамильтониан $\hat{H}$ такой нерелятивистской системы электронов и ядер, находящейся в состоянии с волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и энергией E , в виде суммы гамильтонианов подсистемы электронов $\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{ee}$, ядер $\hat{H}_c = \hat{K}_c + \hat{V}_{cc}$ и гамильтониана взаимодействия между ними $\hat{H}_{ec} = \hat{V}_{ec}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_c(\mathbf{R}) + \hat{H}_{ec}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1)$$

где $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ обозначают наборы пространственных переменных соответственно для электронов и ядер, V_{ab} – потенциал кулоновского взаимодействия частиц сортов a и b . При этом должно выполняться условие квазинейтральности

$$\sum_a z_a e N_a = 0. \quad (2)$$

Здесь N_a – полное число частиц сорта a , которые характеризуются зарядом $z_a e$. Соотношение (2) является необходимым условием для состояния равновесия КС [4], [5].

Свободная энергия КС, занимающей объем V , определяется равенством

$$F^{\text{Coul}}(T, V, N_c) = -k_B T \ln Z^{\text{Coul}}(T, V, N_c), \quad (3)$$

где каноническая статистическая сумма $Z^{\text{Coul}}(T, V, N_c)$ равна

$$Z^{\text{Coul}}(T, V, N_c) = \text{Tr} e^{-\hat{H}/k_B T} \equiv \sum_n e^{-E_n/k_B T}, \quad (4)$$

E_n – собственные значения гамильтониана $\hat{H}$ КС, которые характеризуются набором квантовых чисел $\{n\}$ и определяются уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (5)$$

T – температура рассматриваемой системы, k_B – постоянная Больцмана.

Адиабатический подход к решению стационарного уравнения Шредингера (5) с гамильтонианом (1) заключается в том, что волновая функция $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, отвечающая энергии системы E , ищется в виде разложения по собственным функциям $\Psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ гамильтониана электронной энергии $\hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_{ec}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ для произвольной конфигурации ядер $\{\mathbf{R}\}$ [36]:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (6)$$

где полная ортонормированная система волновых функций $\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ для электронной подсистемы в статическом поле ядер, которая характеризуется набором квантовых чисел $\{m\}$, определяется уравнением Шредингера

$$[\hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_{ec}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7)$$

При этом функции $\chi_m(\mathbf{R})$, которые описывают поведение подсистемы ядер, определяются из уравнения

$$[\hat{H}_c(\mathbf{R}) + \epsilon_m(\mathbf{R})] \chi_m(\mathbf{R}) + \sum_l (\hat{A}_{ml} + B_{ml}) \chi_l(\mathbf{R}) = E \chi_m(\mathbf{R}), \quad (8)$$

$$\hat{A}_{ml} = \frac{\hbar^2}{m_c} \sum_j \langle \psi_m | \nabla_{\mathbf{R}_j} | \psi_l \rangle \nabla_{\mathbf{R}_j}, \quad B_{ml} = \frac{\hbar^2}{m_c} \sum_j \langle \psi_m | \nabla_{\mathbf{R}_j}^2 | \psi_l \rangle, \quad (9)$$

где $\mathbf{R}_j$ – j -я пространственная переменная для подсистемы ядер.

Обратим внимание, что в волновых функциях ψ_m должна быть надлежащим образом учтена тождественность электронов [13], что подразумевает наличие спинных чисел в наборе квантовых чисел m , которые характеризуют состояние электронной подсистемы.

Система уравнений (8) для подсистемы ядер остается слишком сложной для решения поставленной задачи. Однако из общих соображений можно утверждать, что электронные состояния во “внешнем” поле ядер, которые определяются уравнением (7), делятся на две группы [37], [38]:

а) локализованные состояния, которые характеризуются экспоненциальным пространственным убыванием по мере удаления от центров локализации (к их числу относятся связанные состояния электронов в атомах, молекулах и т. п.);

б) делокализованные состояния, в которых электрон “распространяется” по всей системе (типичным примером таких состояний являются плоские волны).

Мы будем рассматривать далее только так называемые “холодные” газы, т. е. такие неупорядоченные КС, в которых можно пренебречь влиянием возбужденных электронных состояний, в том числе и состояний непрерывного спектра (делокализованных состояний).

В рамках традиционного подхода это означает, что рассмотрение ограничено условием $k_B T \ll I_{\text{ion}}$, где I_{ion} – потенциал ионизации атомов. Поэтому далее мы будем считать, что рассматриваемая КС представляет собой нейтральный газ [39]. При этом электронная подсистема находится в основном состоянии, когда электроны локализованы около ядер [40].

Необходимо отметить, что для плотной КС в основном состоянии электроны могут быть делокализованы, как это имеет место, например, в жидких металлах. В холодном газе локализация электронов около ядер связана с малостью параметра $\gamma = R_a / \langle R_c \rangle \ll 1$, где R_a – размер атома, величина которого определяется распределением неоднородной электронной плотности около ядра, $\langle R_c \rangle \sim \bar{n}_c^{-1/3}$ – среднее расстояние между ядрами, $\bar{n}_c = N_c / V$ – средняя плотность ядер в объеме V .

Для локализованных электронных состояний слагаемые A_{ml} и B_{ml} в соотношении (8) не дают вклада [40], и мы получаем две независимые подсистемы: электронную подсистему в статическом поле ядер, которая описывается уравнением (3), и подсистему ядер, состояние которой определяется уравнением

$$[H_c(\mathbf{R}) + \epsilon_0(\mathbf{R})]\chi_0(\mathbf{R}) = E\chi_0(\mathbf{R}). \quad (10)$$

Здесь в состав потенциальной энергии, определяющей взаимодействие ядер между собой, входит величина $\epsilon_0(\mathbf{R})$ – энергия основного состояния электронной подсистемы в заданном статическом поле ядер:

$$\epsilon_0(\mathbf{R}) = \left\langle H_e(\mathbf{r}) + \sum_j V_{ec}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\rangle_0, \quad (11)$$

где $\sum_j V_{ec}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов и ядер, а $\langle \cdot \rangle_0$ означает усреднение с волновой функцией основного состояния $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.

Таким образом, в адиабатическом приближении состояние исходной системы электронов и ядер холодного газа зависит от основного состояния электронной подсистемы в статическом поле ядер.

В свою очередь, основное состояние электронной подсистемы полностью определяется ее энергией ϵ_0 , спиновыми квантовыми числами электронов σ_e , а также некоторыми параметрами, которые характеризуют центры локализации электронов. Очевидно, общее количество центров локализации не может превышать суммарное число ядер N_c в рассматриваемой системе.

Далее обратим внимание, что величина $\epsilon_0(\mathbf{R})$ при бесконечном удалении ядер друг от друга ($|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \rightarrow \infty$) стремится не к нулю, а к некоторой величине $\epsilon_0(\infty)$, которая соответствует энергии системы из N_e электронов в статическом поле N_c ядер, расположенных бесконечно далеко друг от друга. Так как мы рассматриваем только локализованные электронные состояния, то вполне естественно считать, что, когда ядра бесконечно удалены друг от друга, мы получим систему “исходных” атомов, каждый из которых представляет собой ядро с локализованными на

нем электронными состояниями, отвечающими числу электронов, равному заряду ядра z_c .

Значение энергии всех электронных состояний $\varepsilon_j^{(0)}$, локализованных на одном ядре и образующих вместе с ядром исходный атом, который бесконечно удален от других атомов, не зависит от индекса j центра локализации, однако соответствующее электронное состояние характеризуется индексом j (см. подробнее [34]). Следовательно, величину $\epsilon_0^{(\infty)}$ можно представить в виде суммы значений $\varepsilon_j^{(0)}$ по индексу j :

$$\epsilon_0^{(\infty)} = \sum_{j=1}^{N_c} \varepsilon_j^{(0)} = N_c \varepsilon^{(0)}, \quad (12)$$

где величина $\varepsilon^{(0)}$ определяет энергию основного состояния z_c электронов, локализованных на одном ядре. При этом значение величины $\varepsilon^{(0)}$ не зависит от термодинамических параметров.

В результате энергия рассматриваемой системы электронов и ядер E_n (5) в адиабатическом приближении для подсистемы ядер холодного газа может быть представлена в виде

$$E_n = \varepsilon_0^{(\infty)} + E^{(n)}, \quad (13)$$

где энергетический уровень $E^{(n)}$ является собственным значением уравнения Шредингера:

$$\hat{H}_c^{\text{eff}}(\mathbf{R})\chi_n(\mathbf{R}) = E^{(n)}\chi_n(\mathbf{R}), \quad \hat{H}_c^{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \hat{K}_c(\mathbf{R}) + \hat{V}_{cc}^{\text{eff}}(\mathbf{R}). \quad (14)$$

Здесь $\hat{K}_c(\mathbf{R})$ – оператор кинетической энергии подсистемы ядер, $\hat{V}_{cc}^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ – эффективный потенциал взаимодействия ядер между собой:

$$\hat{V}_{cc}^{\text{eff}}(\mathbf{R}) = \hat{V}_{cc}^{\text{Coul}}(\mathbf{R}) + \epsilon_0(\mathbf{R}) - \epsilon_0^{(\infty)}, \quad (15)$$

$\hat{V}_{cc}^{\text{Coul}}(\mathbf{R})$ – оператор кулоновского взаимодействия ядер. При этом эффективный потенциал $V_{cc}^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ стремится к нулю при бесконечном удалении ядер друг от друга и является короткодействующим, в отличие от исходного дальнедействующего кулоновского потенциала взаимодействия.

Таким образом, свободную энергию для холодного газа в адиабатическом приближении для подсистемы ядер можно записать как

$$F^{\text{Coul}}(T, V, N_c) \approx N_c \varepsilon^{(0)} - k_B T \ln \text{Tr} e^{-\hat{H}_c^{\text{eff}}/k_B T}. \quad (16)$$

В отличие от соотношения (3) для свободной энергии исходной КС, в выражении (16) процедура взятия следа оператора относится только к подсистеме ядер, которая описывается эффективным гамильтонианом $\hat{H}_c^{\text{eff}}$. При этом ядра взаимодействуют между собой не только непосредственно (по закону Кулона), но и посредством электронов, локализованных около ядер, что обеспечивает в итоге короткодействующий характер такого взаимодействия.

Первое слагаемое в правой части соотношения (16), которое определяет энергию основного состояния электронной подсистемы в поле бесконечно удаленных друг от друга ядер, не влияет на значения измеримых термодинамических величин рассматриваемой системы. Поэтому выражение (16) для свободной энергии КС с точностью

до слагаемого $N_c \varepsilon^{(0)}$ эквивалентно величине свободной энергии однокомпонентной системы исходных атомов

$$F^{\text{atom}}(T, V, N_a) = -k_B T \ln Z^{\text{atom}}(T, V, N_a), \quad Z^{\text{atom}}(T, V, N_a) = \text{Tr} e^{-\hat{H}_a/k_B T}, \quad (17)$$

если считать, что атомы взаимодействуют посредством потенциала $V_{aa}(\mathbf{R}) = V_{cc}^{\text{eff}}(\mathbf{R})$ (15). Здесь $\hat{H}_a = \hat{H}_c^{\text{eff}}$ – гамильтониан системы исходных атомов, число которых, очевидно, равно числу ядер: $N_c = N_a$. При этом масса исходного атома m_a практически равна массе ядра m_c : $m_a = m_c$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что при использовании адиабатического приближения для подсистемы ядер термодинамические свойства нерелятивистской двухкомпонентной КС эквивалентны свойствам холодного разреженного газа, рассматриваемого как система взаимодействующих исходных атомов, при выполнении условий

$$k_B T \ll I_{\text{ion}}, \quad \gamma = \frac{R_a}{\langle R_c \rangle} \ll 1. \quad (18)$$

Однако имеется существенное ограничение при использовании адиабатического приближения для ядер, связанное с тем, что в этом приближении мы не имеем возможности последовательно учесть тождественность ядер, т.е. эффекты квантовой статистики для подсистемы ядер. Действительно, в ходе представленного выше рассмотрения мы считали, что для описания ядер используются только пространственные переменные, в то время как при корректном рассмотрении необходимо учитывать и спиновые переменные ядер. Но при использовании адиабатического приближения в этом случае энергию основного состояния электронной подсистемы следует рассматривать как функционал от неоднородной плотности подсистемы ядер:

$$\epsilon_0 = \epsilon_0[n_c], \quad n_c(\boldsymbol{\rho}) = \sum_j \delta(\boldsymbol{\rho} - \mathbf{R}_j). \quad (19)$$

Такая формулировка задачи по смыслу близка ТФП и ТФМП, но ее решение, как уже было отмечено в разделе 1, в настоящее время еще далеко от завершения. При этом последовательный учет эффектов квантовой статистики для подсистемы электронов может быть осуществлен с использованием метода вторичного квантования (см. подробнее [34], [38]).

Отметим, что проблема учета тождественности частиц характерна не только для теории разреженного газа, но имеет место и в теории твердого тела, в рамках которой предполагается, что частицы образуют решетку, занимая равновесные положения в пространстве. Однако с точки зрения квантовой теории судить о пространственной решетке можно только по распределению неоднородной плотности частиц (см. (19)). При этом узлы такой решетки вовсе не являются пространственными координатами отдельных частиц, а определяются их коллективным поведением, так что число таких узлов может и не совпадать с числом частиц [39]. Поэтому даже с учетом квантования колебаний решетки используемая модель твердого тела не описывает квантовый кристалл [39].

Аналогично, проведенное выше рассмотрение позволяет учитывать квантовый характер поведения ядер (исходных атомов), но только в рамках статистики Больцмана с точки зрения их тождественности. Это означает, что к условиям применимости

полученных выше результатов (18) необходимо добавить ограничение, обусловленное применением статистики Больцмана:

$$k_B T \gg \frac{\hbar^2 \bar{n}_c^{2/3}}{m_a}. \quad (20)$$

Фактически условие (20) означает, что рассматриваемые результаты применимы к холодному газу, но не могут быть использованы для описания газов при сверхнизких температурах.

3. КВАНТОВОЕ ГРУППОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ СИСТЕМЫ ИСХОДНЫХ АТОМОВ

Если в выражениях (16), (17) для свободной энергии холодного газа пренебречь взаимодействием между исходными атомами, то мы приходим к описанию идеального газа атомов. В свою очередь, взаимодействие между ними согласно методу исходных атомов [35] приводит не только к так называемым эффектам неидеальности, но и к образованию связанных состояний атомов (молекул). Чтобы учесть подобные эффекты, необходимо использовать квантовое описание системы исходных атомов.

Следуя работе [41] и учитывая (14), представим каноническую статистическую сумму (17) в виде

$$Z^{\text{atom}}(T, V, N_a) = \int \sum_n \chi_n^*(1, \dots, N_a) e^{-\hat{H}_a/k_B T} \chi_n(1, \dots, N_a) d^{3N_a} R, \quad (21)$$

где χ_n – полная система ортонормированных волновых функций для гамильтониана рассматриваемой системы $\hat{H}_a$, обозначение $(1, \dots, N_a)$ соответствует набору пространственных переменных $\mathbf{R}$. При этом тождественность исходных атомов (ядер) в волновых функциях χ_n учитывается тем, что квантовые числа n включают в себя спиновые переменные ядер σ_s , так что функции χ_n удовлетворяют условиям симметрии по отношению к перестановкам пар своих пространственно-спиновых переменных.

Если теперь определить функцию

$$W_{N_a}(1, \dots, N_a) = N_a! \Lambda_a^{3N_a} \sum_n \chi_n^*(1, \dots, N_a) e^{-\hat{H}_a/k_B T} \chi_n(1, \dots, N_a), \quad (22)$$

то величина (21) может быть записана в виде, который подобен выражению для квазиклассической статистической суммы:

$$Z^{\text{atom}}(T, V, N_a) = \frac{1}{N_a! \Lambda_a^{3N_a}} \int W_{N_a}(1, \dots, N_a) d^{3N_a} R, \quad (23)$$

где $\Lambda_a = (2\pi\hbar^2/m_a k_B T)^{1/2}$ – тепловая длина волны де Бройля. Очевидно, что величина $W_{N_a}(1, \dots, N_a)$ является симметричной функцией своих аргументов.

Дальнейшие преобразования выражения (23) основаны на использовании так называемых групповых функций $S_l(1, \dots, l)$, которые задаются системой уравнений так, что l -е уравнение является определением для функции S_l (см. подробнее [42]):

$$\begin{aligned} W_1(1) &= S_1(1) = 1, & W_2(1, 2) &= S_1(1)S_1(2) + S_2(1, 2), \\ W_3(1, 2, 3) &= S_1(1)S_1(2)S_1(3), & \dots \end{aligned} \quad (24)$$

Из (24) непосредственно следует, что

$$\begin{aligned} S_1(1) &= W_1(1) = 1, & S_2(1, 2) &= W_1(1, 2) - W_1(1)W_1(2), \\ S_3(1, 2, 3) &= W_3(1, 2, 3) - W_2(1, 2)W_1(3) - W_2(1, 3)W_1(2) - \\ &\quad - W_2(2, 3)W_1(1) + 2W_1(1)W_1(2)W_1(3), & \dots \end{aligned} \quad (25)$$

Тем самым величина $S_l(1, \dots, l)$ также является симметричной функцией своих аргументов.

В результате можно показать [41], [42], что статистическая сумма (23) может быть записана как

$$Z^{\text{atom}}(T, V, N_a) = \sum_{\{n_l\}} \prod_{l=1}^{N_a} \frac{1}{n_l!} \left(\frac{V}{\Lambda_a^3} b_l \right)^{n_l}, \quad (26)$$

где b_l – так называемые групповые интегралы, которые задаются формулой

$$b_l(T, V) = \frac{1}{l! \Lambda_a^{3l-3} V} \int S_l(1, \dots, l) d^3 R_1 \dots d^3 R_l, \quad (27)$$

а наборы целых чисел $\{n_l\}$ определяются из условия

$$\sum_{l=1}^{N_a} l n_l = N_a. \quad (28)$$

Из определения (27) следует, что групповые интегралы являются безразмерными величинами. Очевидно, что, даже если функции b_l были бы известны, вычисление статистической суммы (26) не было бы возможно. Однако ситуация радикальным образом изменяется, если использовать большое каноническое распределение. С учетом (26) большая статистическая сумма имеет вид [41], [42]

$$\begin{aligned} \mathbb{Z}^{\text{atom}}(T, V, \mu) &\equiv \sum_{N_a=0}^{\infty} Z^{\text{atom}}(T, V, N_a) \xi^{N_a} = \exp \left(\frac{V}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l \xi^l \right), \\ \xi &= e^{\mu/k_B T}, \end{aligned} \quad (29)$$

где μ – химический потенциал исходных атомов.

Используя связь большой статистической суммы с термодинамическим потенциалом Гиббса $\Omega = -k_B T \ln \mathbb{Z}^{\text{atom}} = -PV$, получаем из (29) групповые разложения для давления P и средней плотности числа атомов $\rho \equiv \langle N_a \rangle / V = (\partial P / \partial \mu)_{T, V}$:

$$P(T, V, \mu) = \frac{k_B T}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l \xi^l, \quad \rho(T, V, \mu) = \frac{1}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \xi^l. \quad (30)$$

Таким образом, задача определения термодинамических свойств разреженного холодного газа сводится к вычислению групповых интегралов (27).

4. СТРУКТУРА КВАНТОВЫХ ГРУППОВЫХ ИНТЕГРАЛОВ

Так как соотношения (30) следует рассматривать в термодинамическом пределе, наиболее существенным является вопрос о сходимости групповых интегралов в пределе $V \rightarrow \infty$. При этом необходимо иметь в виду, что, в отличие от классического случая, групповые интегралы (27) при $l > 1$ не равны нулю, даже если пренебречь взаимодействием атомов, что обусловлено эффектами квантовой статистики.

Будем считать, что первое равенство в (30) эквивалентно разложению по степеням параметра ξ (29) точного выражения для термодинамического потенциала Гиббса идеального квантового газа исходных атомов, т. е. групповые интегралы такого газа равны (см., например, [42])

$$b_l^{(0)} = \frac{\theta^{l+1}}{l^{5/2}}, \quad (31)$$

где параметр $\theta = +1$ для бозонов и $\theta = -1$ для фермионов (доказательство этого утверждения будет дано в отдельной публикации). Тогда соотношения (30) можно переписать в виде

$$P - P^{(0)} = \frac{k_B T}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l^{(\text{int})} \xi^l, \quad \rho - \rho^{(0)} = \frac{1}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l^{(\text{int})} \xi^l. \quad (32)$$

Здесь индекс (0) означает, что соответствующая функция относится к идеальному квантовому газу:

$$b_l^{(\text{int})}(T, V) = \frac{1}{l! \Lambda_a^{3l-3} V} \int S_l^{(\text{int})}(1, \dots, l) d^3 R_1 \dots d^3 R_l, \quad S_l^{(\text{int})} = S_l - S_l^{(0)}. \quad (33)$$

С учетом (25) очевидно, что $b_1^{(\text{int})}(T, V) = 0$. При этом функция $S_l^{(\text{int})}(1, \dots, l)$ обладает групповым свойством: если хотя бы одна из пространственных переменных этой функции находится на бесконечном расстоянии от других переменных, величина $S_l^{(\text{int})}$ обращается в нуль. Действительно, в этом случае для вычисления функции $S_l^{(\text{int})}$ мы можем использовать теорию возмущений по потенциалу взаимодействия “удаленной” частицы с остальными частицами и учесть, что такой потенциал является короткодействующим. В свою очередь, из группового свойства функции $S_l^{(\text{int})}$ следует равенство

$$b_l^{(\text{int})}(T) = \lim_{V \rightarrow \infty} b_l^{(\text{int})}(T, V), \quad (34)$$

т. е. групповые интегралы (33) зависят только от температуры, пока “собственный объем” соответствующей группы, состоящей из l частиц, мал по сравнению с объемом всей системы: $l R_{\text{int}}^3 \ll V$, где R_{int} – так называемый радиус взаимодействия. Доказательство этого утверждения проводится по аналогии со случаем классического рассмотрения системы атомов (см., например, [43]).

Отметим, что справедливость представленных результатов не ограничена использованием только парных потенциалов взаимодействия, что также может быть показано по аналогии с доказательством для классической системы [44].

Следующий шаг заключается в учете того обстоятельства, что при вычислении групповых интегралов $b_l^{(\text{int})}$ мы можем представить их величину в виде суммы вкладов, соответствующих связанным состояниям и состояниям рассеяния группы, состоящей из l частиц.

В этой связи введем специальные обозначения, в частности, для пары частиц вклад в групповой интеграл $b_2^{(\text{int})}$ от связанных состояний обозначим индексом $|2|$, а вклад от состояний рассеяния двух частиц – индексом $|1|1|$ [1]. Аналогичным образом для группы, состоящей из трех частиц, вклады от состояний тримера, пары димера и мономера и трех мономеров обозначим соответственно индексами $|3|$, $|2|1|$ и $|1|1|1|$:

$$b_2^{(\text{int})}(T) = b_{|2|}^{(\text{int})}(T) + b_{|1|1|}^{(\text{int})}(T), \quad b_3^{(\text{int})} = b_{|3|}^{(\text{int})} + b_{|2|1|}^{(\text{int})} + b_{|1|1|1|}^{(\text{int})}, \quad \dots \quad (35)$$

Основной причиной такого разделения является положительность вклада $b_{|l|}^{(\text{int})}(T)$ от связанных состояний группы, состоящей из l частиц, в групповой интеграл $b_l^{(\text{int})}$:

$$b_{|l|}^{(\text{int})}(T) = \lim_{V \rightarrow \infty} b_{|l|}^{(\text{int})}(T, V) \sim \sum_{n_{|l|}} e^{\varepsilon_{n_{|l|}}/k_B T} > 0, \quad (36)$$

где $\varepsilon_{n_{|l|}}$ – собственное значение энергии для связанного состояния группы из l частиц, которое характеризуется набором квантовых чисел $n_{|l|}$. При этом условие (36) выполняется при произвольных температурах, в то время как другие вклады в групповой интеграл $b_l^{(\text{int})}$ являются в общем случае знакопеременными функциями температуры рассматриваемой системы.

Наличие связанных атомарных комплексов определяется потенциалом взаимодействия исходных атомов. В частности, принято считать, что атомы инертных газов не образуют молекул, т. е. для таких газов $b_{|l|}^{(\text{int})}(T) = 0$. В этом случае вместо групповых разложений (30) для давления P и средней плотности числа атомов ρ можно использовать вириальное разложение (см. подробнее [42]):

$$\frac{P}{\rho k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} B_l (\rho \Lambda_a^3)^l. \quad (37)$$

Выражения для вириальных коэффициентов $B_l(T)$ через групповые интегралы b_l (27) нетрудно установить на основе соотношений (31)–(33). Вириальное разложение (37) достаточно успешно применяется для определения термодинамических свойств холодных инертных газов (см. [45] и цитированную там литературу).

5. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩЕГО ГАЗА

Однако наибольший интерес представляют так называемые химически реагирующие газы, в которых могут образовываться связанные состояния исходных атомов (молекулы). В большинстве случаев подобные системы рассматриваются как смесь исходных “элементов” (атомов, молекул и т. п.), состав которых зависит от параметров состояния и однозначно определяется уравнениями химического равновесия (см. [2] и цитированную там литературу). При этом подавляющее большинство работ, посвященных расчету термодинамических свойств химически реагирующих газов, выполняется в предположении, что соответствующая система представляет собой смесь идеальных газов атомов, молекул и других подобных исходных элементов. Это обстоятельство обусловлено, прежде всего, не столько сложностью расчетов, сколько методическими проблемами в определении групповых интегралов

или вириальных коэффициентов для подобной смеси исходных элементов (см. [46] и цитированную там литературу).

Наиболее последовательный подход к определению равновесных свойств химически реагирующих газов, на наш взгляд, может быть реализован на основе метода исходных атомов [35]. Суть этого метода предельно проста. Для рассматриваемой КС, в состав которой входят ядра одного сорта, иными словами, для химически реагирующего газа, состоящего из атомов одного химического элемента, исходные атомы A согласно закону действующих масс могут образовывать молекулы A_2 , A_3 и т. д. по схеме

$$jA \leftrightarrow A_j. \quad (38)$$

Согласно проведенному выше рассмотрению очевидно, что как эффекты неидеальности, которые обусловлены взаимодействием атомов и молекул между собой, так и сам процесс образования молекул (38) являются в конечном счете результатом взаимодействия исходных атомов.

Предположим, что для получения уравнения состояния разреженного газа, отвечающего смеси идеальных газов свободных атомов и всевозможных молекул из схемы (38), мы должны будем учесть в групповых интегралах $b_l^{(\text{int})}(T)$ (33) только вклады от связанных состояний $b_{|l|}^{(\text{int})}$ (36):

$$P = \frac{k_B T}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} (b_l^{(0)} + b_{|l|}^{(\text{int})}) \xi^l, \quad \rho = \frac{1}{\Lambda_a^3} \sum_{l=1}^{\infty} l (b_l^{(0)} + b_{|l|}^{(\text{int})}) \xi^l, \quad (39)$$

Остальные вклады в групповые интегралы отвечают за эффекты неидеальности, обусловленные взаимодействием свободных атомов и молекул, не приводящим к образованию связанных комплексов.

С учетом условия применимости статистики Больцмана (20) можно считать, что $b_{l>1}^{(0)} = 0$, поэтому, принимая во внимание, что $b_{|1|}^{\text{int}} = 0$ (см. (33)), соотношения (39) принимают вид

$$P = P_1 + \frac{k_B T}{\Lambda_a^3} \sum_{l=2}^{\infty} b_{|l|}^{(\text{int})} \xi^l, \quad \rho = \rho_1 + \frac{1}{\Lambda_a^3} \sum_{l=2}^{\infty} l b_{|l|}^{(\text{int})} \xi^l, \quad (40)$$

где P_1 и ρ_1 представляют собой соответственно давление и плотность числа частиц в квазиклассическом идеальном газе “свободных” атомов с химическим потенциалом $\mu_1 \equiv \mu$:

$$P_1 = \frac{k_B T}{\Lambda_1^3} e^{\mu_1/k_B T}, \quad \rho_1 = \frac{1}{\Lambda_1^3} e^{\mu_1/k_B T}, \quad \Lambda_1 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_1 k_B T} \right)^{1/2}, \quad m_1 \equiv m_a. \quad (41)$$

Из соотношений (41) непосредственно следует уравнение состояния квазиклассического идеального газа $P_1 = \rho_1 k_B T$, а также равенство $(\partial P_1 / \partial \mu_1)_T = \rho_1$. Аналогичные соотношения должны выполняться и для вкладов от молекул, чтобы в результате соотношения (40) можно было записать в виде, характерном для смеси идеальных газов:

$$P = \sum_{l=1}^{\infty} P_l, \quad \rho = \sum_{l=1}^{\infty} l \rho_l. \quad (42)$$

Первое равенство в (42), где P_l – парциальное давление идеального газа, состоящего из молекул A_l , представляет собой выражение для давления смеси классических идеальных газов. В свою очередь, второе равенство в (42), где ρ_l – среднее число молекул A_l в единице объема, выражает закон сохранения количества исходных атомов, причем масса молекулы A_l , очевидно, равна

$$m_l = lm_1 \equiv lm_a. \quad (43)$$

Сравнивая выражения (40)–(43) и принимая во внимание положительность величины $b_{|l|}^{(\text{int})}$ (36), приходим к выводу, что

$$P_l = \frac{k_B T}{\Lambda_1^3} b_{|l|}^{(\text{int})} e^{l\mu/k_B T}, \quad \rho_l = \frac{b_{|l|}^{(\text{int})}}{\Lambda_1^3} e^{l\mu/k_B T}. \quad (44)$$

При этом выполняется равенство

$$\frac{\rho_l}{\rho_1^l} = \Lambda_1^{3l-3} b_{|l|}^{(\text{int})}(T). \quad (45)$$

Чтобы убедиться в эквивалентности этих результатов закону действующих масс, рассмотрим простейший случай, когда в смеси идеальных газов могут присутствовать только атомы и двухатомные молекулы. В этом случае нам достаточно учесть только величину $b_{|2l|}^{(\text{int})}$, значение которой, как следует из точного выражения для второго группового интеграла [47], равно

$$b_{|2l|}^{(\text{int})}(T) = 2\sqrt{2} \sum_{n_2} e^{\varepsilon_{n_2}/k_B T}, \quad (46)$$

где ε_{n_2} – собственные значения энергии для внутренних степеней свободы двухатомной молекулы, которые определяются набором квантовых чисел n_2 и соответствуют гамильтониану “частицы” с приведенной массой, равной массе атома, во “внешнем” поле с потенциалом (15) для двух исходных атомов.

Подставляя (46) в (45), приходим к известному равенству (см., например, [1], [2]):

$$\frac{\rho_2}{\rho_1^2} = K_2(T), \quad K_2(T) = \Lambda_1^3 b_{|2|}^{(\text{int})}, \quad (47)$$

где $K_2(T)$ – постоянная химического равновесия для обратимой химической реакции образования двухатомных молекул по схеме (38).

С учетом (42) уравнение состояния для такой смеси идеальных газов принимает вид

$$\frac{P}{\rho k_B T} = \frac{1}{2} + \frac{(1 + 8K_2\rho)^{1/2} - 1}{8K_2\rho}, \quad (48)$$

и мы приходим к выводу, что результаты применения закона действующих масс действительно соответствуют учету в групповых интегралах $b_l^{(\text{int})}(T)$ (33) только вкладов от связанных состояний $b_{|l|}^{(\text{int})}$ (36).

С этой точки зрения использование квантовых групповых разложений (30) позволяет в принципе ответить на вопрос о пределах применимости закона действующих

масс в области термодинамических параметров, удовлетворяющих условиям (18), (20). Однако решение такого вопроса определяется возможностями вычисления квантовых групповых интегралов. Среди имеющихся способов расчета в настоящее время наиболее перспективным представляется использование интегралов по траекториям Фейнмана и метода Монте-Карло (см. [48] и цитированную там литературу). Не менее важным является также развитие методов вычисления эффективного потенциала взаимодействия исходных атомов (15), где, на наш взгляд, наибольший интерес представляет ТФМП [29]–[31].

Таким образом, в рамках метода исходных атомов мы имеем возможность для последовательного определения термодинамических функций разреженного газа с учетом образования молекул. При этом следует иметь в виду, что для химически реагирующего газа построение уравнения состояния в виде вириального разложения (37) практически не имеет смысла, исключение составляет лишь область параметров, где состав рассматриваемого газа с высокой вероятностью определяется молекулами одного вида, например двухатомными молекулами. Более того, как видно из проведенного рассмотрения, сама процедура введения понятия о молекулах носит достаточно условный характер, поэтому так называемый состав химически реагирующего газа, т. е. количество атомов и различных молекул, не может быть непосредственно экспериментально определен. По этой причине обработка экспериментальных результатов с привлечением химической модели может служить источником систематической ошибки.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено рассмотрение равновесной нерелятивистской КС, состоящей из электронов и ядер одного сорта, с использованием адиабатического приближения для подсистемы ядер, среднее расстояние между которыми значительно превышает размеры исходного атома, для области температур, в которой для описания электронной подсистемы можно ограничиться использованием основного состояния.

Показано, что такая КС с точки зрения ее термодинамических свойств эквивалентна однокомпонентной системе исходных атомов, которые взаимодействуют между собой посредством короткодействующего потенциала, представляющего собой эффективный потенциал взаимодействия ядер. На этой основе может быть проведено исследование термодинамических свойств разреженного холодного газа в рамках применимости статистики Больцмана с использованием квантовых групповых разложений. Установлено, что такое рассмотрение полностью соответствует методу исходных атомов, который позволяет последовательно определять термодинамические свойства химически реагирующих газов.

В этой связи особую актуальность приобретают экспериментальные и теоретические исследования термодинамических свойств газообразного водорода в области температур перехода в атомарное состояние. Это обусловлено тем, что газообразный водород представляет собой идеальный объект для применения представленных выше теоретических методов, прежде всего с точки зрения корректного определения потенциала взаимодействия атомов. Однако согласно результатам, представленным в обзоре [49], в настоящее время отсутствуют достоверные экспериментальные данные в интересующей нас области температур.

В результате проведенного рассмотрения получил разрешение вопрос о том, каким образом получить описание разреженного, “нейтрального” газа исходя из кулоновской модели вещества и в принципе решить вопрос об определении потенциала взаимодействия исходных атомов. Решение этого вопроса имеет существенное значение для вычисления термодинамических свойств разреженных нейтральных газов.

Благодарности. Автор выражает благодарность А. М. Семенову и С. А. Триггеру за внимание и интерес к работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-08-00822_a).

Список литературы

- [1] W. Ebeling, W. D. Kraeft, D. Kremp, *Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids*, Akademie, Berlin, 1976.
- [2] A. B. Kudryavtsev, R. F. Jameson, W. Linert, *The Law of Mass Action*, Springer, Berlin, 2001.
- [3] В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов, *Физика неидеальной плазмы*, Физматлит, М., 2010.
- [4] W. D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, G. Ropke, *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*, Plenum, New York, 1986.
- [5] E. H. Lieb, R. Seiringer, *The Stability of Matter in Quantum Mechanics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2009.
- [6] V. K. Gryaznov, I. L. Iosilevskiy, V. E. Fortov, A. N. Starostin, V. K. Roerich, V. A. Baturin, S. V. Ayukov, *Contrib. Plasma Phys.*, **53**:4–5 (2013), 392–396.
- [7] R. Redmer, G. Ropke, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**:10 (2010), 970–985.
- [8] В. Б. Бобров, С. А. Триггер, *Теплофизика высоких температур*, **49**:4 (2011), 513–523.
- [9] А. Н. Старостин, В. К. Рерих, *ЖЭТФ*, **127**:1 (2005), 186–219.
- [10] A. Alastuey, V. Ballenegger, F. Cornu, Ph. A. Martin, *J. Stat. Phys.*, **130**:6 (2008), 1119–1176.
- [11] A. Alastuey, V. Ballenegger, *Contrib. Plasma Phys.*, **50**:1 (2010), 46–53.
- [12] Y. A. Omarbakiyeva, C. Fortmann, T. S. Ramazanov, G. Röpke, *Phys. Rev. E*, **82**:2 (2010), 026407, 14 pp.
- [13] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, W. Ebeling, *Europhys. Lett.*, **95**:2 (2011), 25001, 5 pp.
- [14] A. Alastuey, V. Ballenegger, *Contrib. Plasma Phys.*, **52**:1 (2012), 95–99.
- [15] J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni, D. M. Ceperley, *Rev. Modern Phys.*, **84**:4 (2012), 1607–1653.
- [16] M. A. Morales, J. M. McMahon, C. Pierleoni, D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.*, **110**:6 (2013), 065702, 6 pp., arXiv: 1303.6671.
- [17] C. A. Jiménez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **136**:16 (2012), 164109, 14 pp.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**:3 (1964), B864–B871.
- [19] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- [20] M. W. C. Dharma-Wardana, F. Perrot, *Phys. Rev. A*, **26**:4 (1982), 2096–2104.
- [21] F. Perrot, M. W. C. Dharma-Wardana, *Phys. Rev. A*, **29**:3 (1984), 1378–1390.
- [22] M. W. C. Dharma-Wardana, *Phys. Rev. Lett.*, **101**:3 (2008), 035002, 4 pp., arXiv: 0804.2083.
- [23] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, *Rev. Modern Phys.*, **78**:3 (2006), 865–951.
- [24] W. Nelson, P. Bokes, P. Rinke, R. W. Godby, *Phys. Rev. A*, **75**:3 (2007), 032505, 4 pp.

- [25] K. Burke, *J. Chem. Phys.*, **136**:15 (2012), 150901, 9 pp., arXiv: 1201.3679.
- [26] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, *Europhys. Lett.*, **94**:3 (2011), 33001, 4 pp., arXiv: 1012.3241.
- [27] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, Yu. P. Vlasov, *Europhys. Lett.*, **98**:5 (2012), 53002, 5 pp.
- [28] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, *ЖЭТФ*, **143**:4 (2013), 729–734.
- [29] K. Pernal, *Phys. Rev. Lett.*, **94**:23 (2005), 233002, 4 pp.
- [30] K. Pernal, *Phys. Rev. A*, **81**:5 (2010), 052511, 8 pp.
- [31] N. N. Lathiotakis, N. I. Gidopoulos, N. Helbig, *J. Chem. Phys.*, **132**:8 (2010), 084105, 8 pp.
- [32] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, Yu. P. Vlasov, *Phys. Rev. A*, **83**:3 (2011), 034501, 3 pp.
- [33] Д. А. Киржниц, *Полевые методы теории многих частиц*, Госатомиздат, М., 1963.
- [34] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, *Phys. Lett. A*, **374**:4 (2010), 4188–4192.
- [35] А. М. Семенов, “Метод исходных атомов в статистической термодинамике химически реагирующих газов”, *Математические методы химической термодинамики*, Наука, Новосибирск, 1982, 88–99.
- [36] Е. Г. Максимов, А. Е. Каракозов, *УФН*, **178**:6 (2008), 561–576.
- [37] В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*, Наука, М., 1981.
- [38] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, *Solid State Commun.*, **56**:1 (1985), 29–34.
- [39] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 5: *Статистическая физика*, Наука, М., 1976.
- [40] А. Мессиа, *Квантовая механика*, т. 2, Наука, М., 1979.
- [41] B. Kahn, G. E. Uhlenbeck, *Physica*, **5**:5 (1938), 399–416.
- [42] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley & Sons, New York, 1963.
- [43] T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- [44] Б. В. Зеленер, В. И. Мика, А. М. Семенов, В. С. Филинов, *Докл. АН СССР*, **232**:3 (1977), 562–565.
- [45] W. Cencek, M. Przybytek, J. Komasa, J. B. Mehl, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **136**:22 (2012), 224303, 31 pp.
- [46] Е. С. Якуб, “Расчетные методы статистической термодинамики реагирующих жидкостей”, *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*, т. 5(43), ИВТАН, М., 1983, 38–99.
- [47] E. Beth, G. E. Uhlenbeck, *Physica*, **4**:10 (1937), 915–924.
- [48] G. Garheroglio, M. R. Moldover, A. H. Harvey, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **116**:4 (2011), 729–742.
- [49] R. T. Jacobsen, J. W. Leachman, S. G. Penoncello, E. W. Lemmon, *Internat. J. Thermophys.*, **28**:3 (2007), 758–772.

Поступила в редакцию 18.10.2013