采用维格纳-柯克伍德对易函数在经典相空间中进行量子蒙特卡罗。II. 位置空间中的对角近似。

Phil Attardphil.attard1@gmail.com *13 Jan. 2026*, *March 4*, 2026

本文对维格纳-柯克伍德交换函数进行三阶展开的近似，并对其关于动量积分，从而得到一个位置构型空间中的实函数。该交换函数是经典相空间中的复函数，用于体现海森堡不确定性关系。本文给出了低于 10K 的液态伦纳德-琼斯 ^{4}He 的 Metropolis蒙特卡罗计算机模拟结果。

arXiv:2603.02278v1 [cond-mat.stat-mech] 1 Mar 2026

I. 引言

本文是对 Attard（2025h）的后续研究，而该文又基于早期工作（Attard 2016b、2018b、2021）。紧接着的前一项研究给出了经典相空间中接近 λ-相变的饱和液态 ^{4}He 的计算机模拟结果，并通过维格纳-柯克伍德交换函数的三阶展开纳入了某些量子效应（即海森堡不确定性关系）。该函数既是复函数，又是动量构型的函数。本文旨在探讨一种近似方法，将后者化为位置构型空间中的实函数。这样做在实践和概念上都有一定优势，而且精度似乎并未明显降低。

II. 形式体系与算法

A. 相空间权重

对于由 N 个相同玻色子组成的子系统，经典相空间中的一个点为 $\mathbf{\Gamma} = \{\mathbf{q},\mathbf{p}\}$。这里，位置构型为 $\mathbf{q} = \{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N\}$，动量构型为 $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N\}$，其中玻色子 j 的位置为 $\mathbf{q}_j = \{q_{jx}, q_{jy}, q_{jz}\}$，动量为 $\mathbf{p}_j = \{p_{jx}, p_{jy}, p_{jz}\}$。这里我们将动量视为连续变量；关于量子化动量的处理，参见 Attard（2025a、2025b）。

对于温度为 T、体积为 V 的正则系综平衡系统，其相空间概率密度为（Attard 2018b,2021）

$$\wp(\mathbf{\Gamma}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})} e^{W(\mathbf{\Gamma})} \eta(\mathbf{\Gamma})}{N! h^{3N} Z}, \tag{2.1}$$

其中，h 为普朗克常数，$\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$、$k_{\mathrm{B}}$为玻尔兹曼常数。配分函数$Z(N,V,T)$对概率进行归一化，其对数给出总熵。此外，经典哈密顿量为 $\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q})$，其中 $\mathcal{K}(\mathbf{p}) = p^2/2m = \sum_{j=1}^{N} p_j^2/2m$ 为动能，m 为玻色子的质量。下文将取势能由中心对势 $U(\mathbf{q}) = \sum_{j<k}^{N} u(q_{jk})$组成，并写作 $u_{jk} \equiv u(q_{jk})$。

本文的主要 focus 是维格纳-柯克伍德对易函数 $W(\mathbf{\Gamma})$（Attard 2018b、2021，Kirk- wood 1933，Wigner 1932），其定义为

$$e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{\Gamma})} e^{W(\mathbf{\Gamma})} = e^{\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}/\mathrm{i}\hbar} e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{q})} e^{-\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}/\mathrm{i}\hbar}. \tag{2.2}$$

这对应于 $\omega_p = e^{W_p}$（Attard 2018b 式（2.6））（本文记号）。量子权重可以采用 $\omega_p\eta_q$，也可以采用 $\omega_q\eta_p$，其中 $\omega_q^* = \omega_p$ 且 $\eta_q^* = \eta_p$。

在交换函数定义的右侧，出现了哈密顿算符，$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{q}) = \hat{\mathcal{K}}(\mathbf{q}) + U(\mathbf{q})$。傅里叶因子是未归一化、未对称化的动量本征函数。非零对易子 $[\mathcal{K}, U] \neq 0$ 正是 $W \neq 0$ 的成因，因此它反映了海森堡不确定性关系。

在下文给出的 ^{4}He 计算结果中，忽略了对称化函数。在 λ 相变的高温一侧，这样处理是恰当的。我们的主要目的是阐明交换函数的作用；至于二者的综合效应，将留待今后的工作探讨。

B. 交换函数的涨落展开

Kirkwood（1933）对交换函数定义方程（式（2.2））关于逆温度求导，从而得到一个关于 β 的无穷级数，并明确给出了第一个非零项，该项关于 β 为二次项。采用此方法得到的高阶系数见 Attard 2021 §§8.2–8.4。

一种略有不同、基于涨落展开的方法具有 n 阶系数（Attard 2021§8.5）

$$\Delta_{\mathcal{H}}^{(n)}(\mathbf{q},\mathbf{p}) \equiv \frac{\langle\mathbf{q}|\left[\hat{\mathcal{H}} - \mathcal{H}(\mathbf{q},\mathbf{p})\right]^n|\mathbf{p}\rangle}{\langle\mathbf{q}|\mathbf{p}\rangle}. \tag{2.3}$$

有 $\Delta_{\mathcal{H}}^{(0)}(\mathbf{q},\mathbf{p}) = 1$ 和 $\Delta_{\mathcal{H}}^{(1)}(\mathbf{q},\mathbf{p}) = 0$。它们给出的指数级数形式为

$$W(\Gamma) = \frac{\beta^2}{2!}\tilde{\Delta}_{\mathcal{H}}^{(2)}(\Gamma) - \frac{\beta^3}{3!}\tilde{\Delta}_{\mathcal{H}}^{(3)}(\Gamma) + \frac{\beta^4}{4!}\tilde{\Delta}_{\mathcal{H}}^{(4)}(\Gamma) - \ldots \tag{2.4}$$

二阶涨落 $\tilde{\Delta}_{\mathcal{H}}^{(2)} = \Delta_{\mathcal{H}}^{(2)}$ 为

$$\Delta_{\mathcal{H}}^{(2)}(\mathbf{q},\mathbf{p}) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 U(\mathbf{q}) - \frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\mathbf{p}\cdot\nabla U(\mathbf{q}). \tag{2.5}$$

三阶涨落 $\tilde{\Delta}^{(3)}_{\mathcal{H}} = \Delta^{(3)}_{\mathcal{H}}$ 为

$$\begin{aligned}\Delta^{(3)}_{\mathcal{H}}(\mathbf{q},\mathbf{p}) &= \frac{-\hbar^2}{m}\nabla U\cdot\nabla U + \frac{\hbar^4}{4m^2}\nabla^2\nabla^2 U \\ &\quad + \frac{\mathrm{i}\hbar^3}{m^2}\mathbf{p}\cdot\nabla\nabla^2 U - \frac{\hbar^2}{m^2}\mathbf{pp}:\nabla\nabla U.\end{aligned} \tag{2.6}$$

中心对势梯度的表达式已有整理汇编（Attard 2021 §§9.5.2 和 9.5.3）。

C. 对角近似中的动量积分

1. Pair Commutation Function

与动量无关的二阶对易函数实部为

$$\begin{aligned}\tilde{W}^{(2)}_{\mathrm{r}}(\mathbf{q}) &= \frac{\beta^2}{2}\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 U(\mathbf{q}) \\ &= \frac{-\beta^2\hbar^2}{4m}\sum_{j<k}[\nabla_j^2 u_{jk} + \nabla_k^2 u_{jk}] \\ &= \frac{-\beta^2\hbar^2}{4m}\sum_{j,k}^{(k\neq j)}\left[u''_{jk} + \frac{2u'_{jk}}{q_{jk}}\right].\end{aligned} \tag{2.7}$$

此处及下文中，$u'_{jk} = \partial u(q_{jk})/\partial q_{jk}$，$u''_{jk} = \partial^2 u(q_{jk})/\partial q_{jk}^2$，高阶导数也依此类推。

二阶涨落的虚动量部分贡献为

$$e^{\mathrm{i}W^{(2)}_{\mathrm{i}}} = e^{\mathrm{i}\sum_{j=1}^{N} W^{(2)}_{\mathrm{i},j}/2}, \tag{2.8}$$

其中涉及玻色子 j 的部分为

$$\begin{aligned}W^{(2)}_{\mathrm{i},j} &= \frac{-\beta^2\hbar}{2m}[\mathbf{p}\cdot\nabla U(\mathbf{q})]_j \\ &= \frac{-\beta^2\hbar}{2m}\sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}[\mathbf{p}_j\cdot\nabla_j u_{jk} + \mathbf{p}_k\cdot\nabla_k u_{jk}] \\ &= \frac{-\beta^2\hbar}{2m}\sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}[\frac{\mathbf{p}_j\cdot\mathbf{q}_{jk}}{q_{jk}}u'_{jk} + \frac{\mathbf{p}_k\cdot\mathbf{q}_{kj}}{q_{kj}}u'_{kj}] \\ &= \frac{-\beta^2\hbar}{2m}\sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}\frac{\mathbf{p}_{jk}\cdot\mathbf{q}_{jk}}{q_{jk}}u'_{jk}.\end{aligned} \tag{2.9}$$

总和中必须将其除以二，因为对j求和时，每个成对相互作用都会被计算两次。写出总量对 j 的依赖关系，有助于执行Metropolis蒙特卡罗步骤。

我们可以将这部分贡献的总和写为

$$\begin{aligned}W^{(2)}_{\mathrm{i}} &= \prod_{j<k} e^{(-\mathrm{i}\beta^2\hbar u'_{jk}/2mq_{jk})\mathbf{p}_{jk}\cdot\mathbf{q}_{jk}} \\ &= \prod_{j<k} e^{(-\mathrm{i}\beta^2\hbar u'_{jk}/2mq_{jk})[\mathbf{p}_j\cdot\mathbf{q}_{jk}+\mathbf{p}_k\cdot\mathbf{q}_{kj}]} \\ &= \prod_{j,k}^{(k\neq j)} e^{(-\mathrm{i}\beta^2\hbar u'_{jk}/2mq_{jk})\mathbf{p}_j\cdot\mathbf{q}_{jk}} \\ &= \prod_{j} e^{-\mathrm{i}\mathbf{a}_j\cdot\mathbf{p}_j/\hbar},\end{aligned} \tag{2.10}$$

其中相应的“位置”为

$$\mathbf{a}_j(\mathbf{q}) \equiv \frac{\beta^2\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}\frac{u'_{jk}}{q_{jk}}\mathbf{q}_{jk}. \tag{2.11}$$

每个成对贡献在核心区域的大小都很大，并且会在距离较远时趋于零。由此，动量积分为

$$\begin{aligned}I_{W2} &= \frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}\mathbf{p}\, e^{-\beta p^2/2m}\prod_{j=1}^{N} e^{-\mathbf{a}_j\cdot\mathbf{p}_j/\mathrm{i}\hbar} \\ &= \frac{1}{h^{3N}}\prod_{j=1}^{N}\int \mathrm{d}\mathbf{p}_j\, e^{-\beta p_j^2/2m} e^{-\mathbf{a}_j\cdot\mathbf{p}_j/\mathrm{i}\hbar} \\ &= \Lambda^{-3N}\prod_{j=1}^{N} e^{-\pi a_j(\mathbf{q})^2/\Lambda^2}.\end{aligned} \tag{2.12}$$

热波长为 $\Lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$。由于 a_j在距离较近时很大，这使粒子 j 彼此间的距离比经典情形下更大；也就是说，在没有维格纳-柯克伍德对易函数时，情况并非如此。

2. Triplet Commutation Function

对于三阶涨落，有两项与动量无关。第一项为

$$\begin{aligned}\tilde{W}^{(3)}_{\mathrm{r},a} &= \frac{-\beta^3}{3!}\frac{-\hbar^2}{m}\nabla U\cdot\nabla U \\ &= \frac{\beta^3\hbar^2}{3!m}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k,k'}\nabla_j u_{jk}\cdot\nabla_j u_{jk'} \\ &= \frac{\beta^3\hbar^2}{3!m}\sum_{j=1}^{N}\mathbf{g}_j\cdot\mathbf{g}_j,\end{aligned} \tag{2.13}$$

其中

$$\mathbf{g}_j \equiv \sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}\nabla_j u_{jk} = \sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}\frac{u'_{jk}}{q_{jk}}\mathbf{q}_{jk}. \tag{2.14}$$

请注意，对于势截断邻域内的 k ， $\mathbf{g}_j$ 不仅取决于 $\mathbf{q}_j$ ，也取决于 $\mathbf{q}_k$ 。在 Metropolis蒙特卡罗步骤中必须考虑这一点。

第二个实数的与动量无关部分为

$$\begin{aligned}\tilde{W}_{\mathrm{r},b}^{(3)} &= \frac{-\beta^3}{3!}\frac{\hbar^4}{4m^2}\nabla^2\nabla^2 U \\ &= \frac{-\beta^3\hbar^4}{12m^2}\sum_{j,k}^{(k\neq j)}\left\{u_{jk}^{\mathrm{iv}}+\frac{4u_{jk}'''}{q_{jk}}\right\}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

三阶涨落中与动量有关的项包括一个与动量成线性关系的虚数项 $(\mathrm{i}\hbar^3/m^2)\mathbf{p}\cdot\nabla\nabla^2 U$，以及一个与动量成二次关系的实数项 $(-\hbar^2/m^2)\mathbf{pp}:\nabla\nabla U$。它们乘以 $-\beta^3/3!$ 。

按照由来已久的惯例，对于二次动量项，我们忽略“难处理”的非对角项 $\mathbf{p}_j\mathbf{p}_k$。理由是这些项可能为正，也可能为负，因此大体上会相互抵消。事实上，第一个平均值非零的被忽略项是 $\mathcal{O}(p^4)$，它在低温下很小；与经典情形相比，在量子情形下更小。鉴于此，我们只保留动量的偶次主导项，这就得到对角近似，即

$$\begin{aligned}W_{\mathrm{r},c}^{(3)} &= \frac{-\beta^3}{3!}\frac{-\hbar^2}{m^2}\mathbf{pp}:\nabla\nabla U \\ &\approx \frac{\beta^3\hbar^2}{6m^2}\sum_{j,\alpha}p_{j\alpha}^2\partial_{j\alpha}^2 U \\ &= \frac{\beta^3\hbar^2}{6m^2}\sum_{j,\alpha}\sum_{k}^{(j\neq k)}p_{j\alpha}^2\partial_{j\alpha}^2 u_{jk} \\ &= \frac{\beta^3\hbar^2}{6m^2}\sum_{j,\alpha}\sum_{k}^{(j\neq k)}p_{j\alpha}^2 \\ &\quad\times\left[\frac{u_{jk}''q_{jk,\alpha}^2}{q_{jk}^2}-\frac{u_{jk}'q_{jk,\alpha}^2}{q_{jk}^3}+\frac{u_{jk}'}{q_{jk}}\right] \\ &\equiv \sum_{j=1}^{N}\sum_{\alpha=x,y,z}B_{j\alpha}(\mathbf{q})p_{j\alpha}^2, \end{aligned} \quad (2.16)$$

其中

$$\begin{aligned}B_{j\alpha}(\mathbf{q}) &\equiv \frac{\beta^3\hbar^2}{6m^2}\sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}\left\{\frac{u_{jk}''q_{jk,\alpha}^2}{q_{jk}^2}-\frac{u_{jk}'q_{jk,\alpha}^2}{q_{jk}^3}+\frac{u_{jk}'}{q_{jk}}\right\} \\ &\equiv \sum_{k\in\mathcal{N}_j}B_{k\alpha}^{(j)}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

这里， $\mathcal{N}_j$ 是 j的势截断邻域内玻色子的列表。量 $B_{k\alpha}^{(j)}$ 是玻色子 k 对 $B_{j\alpha}$的贡献，可用于计算后者随 $\mathbf{q}_k$变化而产生的变化，反之亦然，对 $B_{j\alpha}^{(k)}$ 也是如此。量 $B_{j\alpha}$ 与经典动能结合后，将得到每个玻色子动量分量对应的有效逆温度， $\beta_{j\alpha}=\beta-2mB_{j\alpha}$。

虚部为

$$\begin{aligned}W_{\mathrm{i}}^{(3)} &= \frac{-\beta^3}{3!}\frac{\hbar^3}{m^2}\mathbf{p}\cdot\nabla\nabla^2 U \\ &= \frac{-\beta^3\hbar^3}{3!m^2}\sum_{j,k}\mathbf{p}_j\cdot\nabla_j\nabla^2 u_{jk} \\ &= \frac{-\beta^3\hbar^3}{3!m^2}\sum_{j,k}\mathbf{p}_j\cdot\nabla_j[\nabla_j^2+\nabla_k^2]u_{jk} \\ &= \frac{-2\beta^3\hbar^3}{3!m^2}\sum_{j,k}\mathbf{p}_j\cdot\nabla_j\nabla_j^2 u_{jk} \\ &= \frac{-2\beta^3\hbar^3}{3!m^2}\sum_{j,k}^{(k\neq j)}\left[\frac{u_{jk}'''}{q_{jk}}+\frac{2u_{jk}''}{q_{jk}^2}-\frac{2u_{jk}'}{q_{jk}^3}\right]\mathbf{p}_j\cdot\mathbf{q}_{jk}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

这一项对权重的贡献为

$$\begin{aligned}e^{\mathrm{i}W_{\mathrm{i}}^{(3)}(\mathbf{p},\mathbf{q})} &= \prod_{j,k}e^{(-\mathrm{i}\beta^3\hbar^3/3m^2)\left[\frac{u_{jk}'''}{q_{jk}}+\frac{2u_{jk}''}{q_{jk}^2}-\frac{2u_{jk}'}{q_{jk}^3}\right]\mathbf{p}_j\cdot\mathbf{q}_{jk}} \\ &\equiv \prod_j e^{-\mathrm{i}\mathbf{b}_j\cdot\mathbf{p}_j/\hbar}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

其中三阶“位置”为

$$\mathbf{b}_j(\mathbf{q})\equiv\frac{\hbar^4\beta^3}{3m^2}\sum_{k=1}^{N}{}^{(k\neq j)}\left[\frac{u_{jk}'''}{q_{jk}}+\frac{2u_{jk}''}{q_{jk}^2}-\frac{2u_{jk}'}{q_{jk}^3}\right]\mathbf{q}_{jk}. \quad (2.20)$$

一切都与含有 $\beta\Rightarrow\beta_{j\alpha}$, $\Lambda\Rightarrow\Lambda_{j\alpha}$ 和 $\mathbf{a}_j\Rightarrow\mathbf{a}_j+\mathbf{b}j$ 的成对项相同。因此，二阶项和三阶项平均值的动量积分为

$$\begin{aligned}I_{W3} &= \frac{1}{h^{3N}}\int \mathrm{d}\mathbf{p}\, e^{-\beta p^2/2m} \\ &\quad\times\prod_{j,\alpha}\left[e^{-\mathrm{i}a_{j\alpha}p_{j\alpha}/\hbar}e^{B_{j\alpha}p_{j\alpha}^2}e^{-\mathrm{i}b_{j\alpha}p_{j\alpha}/\hbar}\right] \\ &= \prod_{j,\alpha}\left[\Lambda_{j\alpha}^{-1}e^{-\pi c_{j\alpha}^2/\Lambda_{j\alpha}^2}\right]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

此处及下文中， $c_{j\alpha}\equiv a_{j\alpha}+b_{j\alpha}$、 $\beta_{j\alpha}\equiv\beta-2mB_{j\alpha}$，以及 $\Lambda_{j\alpha}\equiv\sqrt{2\pi\hbar^2\beta_{j\alpha}/m}$.

I 总之，三阶对角近似中的位置构型空间权重为

$$\wp_{\mathrm{diag}}^{(3)}(\mathbf{q})=\frac{e^{-\beta U(\mathbf{q})}e^{\tilde{W}_{\mathrm{r}}(\mathbf{q})}}{N!Z}\prod_{j,\alpha}\frac{e^{-\pi c_{j\alpha}(\mathbf{q})^2/\Lambda_{j\alpha}(\mathbf{q})^2}}{\Lambda_{j\alpha}(\mathbf{q})}. \quad (2.22)$$

此处为 $\tilde{W}_{\mathrm{r}}=\tilde{W}_{\mathrm{r}}^{(2)}+\tilde{W}_{\mathrm{r}}^{(3)}{}_{,a}+\tilde{W}^{(3)}{}_{\mathrm{r}\,b}$。配分函数为

$$\begin{aligned}&Z(N,V,T) \\ &= \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}\mathbf{q}\, e^{-\beta U(\mathbf{q})}e^{\tilde{W}_{\mathrm{r}}(\mathbf{q})}\prod_{j,\alpha}\frac{e^{-\pi c_{j\alpha}(\mathbf{q})^2/\Lambda_{j\alpha}(\mathbf{q})^2}}{\Lambda_{j\alpha}(\mathbf{q})}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

D. Metropolis 蒙特卡罗步骤

如果使用邻居表，针对对势的经典 Metropolis 蒙特卡洛算法可以非常高效；在这种情况下，其计算规模与粒子数 N 呈线性关系。目前位置相关对易函数中的部分项（但并非全部）是成对项之和，因此可以自然地纳入现有方案。必须特别注意势梯度乘积构成的项以及动量导出项，以便高效地执行 Metropolis 蒙特卡洛步骤。

我们可以写作 $\mathsf{c}_j \equiv \mathsf{a}_j + \mathsf{b}_j = \sum_k^{(k\neq j)} f_{jk}\mathbf{q}^{jk}$，其中

$$f_{jk} = \frac{\beta^2\hbar^2}{2m}\frac{u'_{jk}}{q_{jk}} + \frac{\beta^3\hbar^4}{3m^2}\left[\frac{1}{q_{jk}}u'''_{jk} + \frac{2}{q_{jk}^2}u''_{jk} - \frac{2}{q_{jk}^3}u'_{jk}\right]. \tag{2.24}$$

动量积分后的高斯指数为

$$W_p(\mathbf{q}) = -\pi\sum_{j,\alpha}\frac{c_{j\alpha}^2}{\Lambda_{j\alpha}^2}. \tag{2.25}$$

对于试探移动 $\mathbf{q}_j \Rightarrow \mathbf{q}'_j$，其变化量为

$$\begin{aligned}\Delta_{j\alpha}W_p &= \frac{-\pi c_{j\alpha}'^2}{\Lambda_{j\alpha}'^2} + \frac{\pi c_{j\alpha}^2}{\Lambda_{j\alpha}^2} \\ &\quad - \pi\sum_{k\in\mathcal{N}_j}\left\{\frac{c_{k\alpha}'^2}{\Lambda_{k\alpha}'^2} - \frac{c_{k\alpha}^2}{\Lambda_{k\alpha}^2}\right\}.\end{aligned} \tag{2.26}$$

这里，$\mathcal{N}_j$ 是势截断邻域内玻色子的列表，该邻域以 j为中心。我们有

$$c'_{k\alpha} = c_{k\alpha} + f_{jk}q'_{jk,\alpha} - f_{jk}q_{jk,\alpha}, \tag{2.27}$$

and

$$\Lambda_{k\alpha}'^2 = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left\{\beta - 2m\left[B_{k\alpha} + B'^{(k)}_{j\alpha} - B^{(k)}_{j\alpha}\right]\right\}. \tag{2.28}$$

每次位置变化都需要计算 $\mathcal{O}(\mathcal{N}_j)$ 项，这与成对势的情况相同。

权重的指数前因子的变化，$\prod_j {}'_\alpha \Lambda_{j\alpha}(\mathbf{q})^{-1}$ 也可由这一最后结果得出。

类似的技巧可用于关于势的二次项的三阶实项。对于 $\mathbf{q}_j \Rightarrow \mathbf{q}'_j$，其变化为

$$\begin{aligned}\Delta_j\tilde{W}^{(3)}_{\mathrm{r},a} &= \frac{\beta\hbar^2}{3!m}\left\{\sum_\alpha[g'^2_{j\alpha} - g^2_{j\alpha}]\right. \\ &\quad \left. + \sum_{k\in\mathcal{N}_j}\sum_\alpha\left[\left(g_{k\alpha} + g'^{(k)}_{j\alpha} - g^{(k)}_{j\alpha}\right)^2 - g^2_{k\alpha}\right]\right\}.\end{aligned} \tag{2.29}$$

这里，j相关的 $\mathbf{g}_k$ 项为

$$\mathbf{g}^{(k)}_j = \frac{u'_{jk}}{q_{jk}}\mathbf{q}_{kj}. \tag{2.30}$$

再次，计算这一变化所需的项数约为 $\mathcal{N}_j$，这与对势本身所需的项数相同。

E. 平均能量与热容

如上所述，我们写作 $\mathsf{c}_j \equiv \mathsf{a}_j + \mathsf{b}_j = \sum_k^{(k\neq j)} f_{jk}\mathbf{q}^{jk}$，上面的表达式表明 $f_{jk} \equiv \beta^2 f^{(2)}_{jk} + \beta^3 f^{(3)}_{jk}$。用上方圆点表示对逆温度的导数，我们有 $\dot{f}_{jk} = 2\beta f^{(2)}_{jk} + 3\beta^2 f^{(3)\,jk}$和 $\ddot{f}_{jk} = 2f^{(2)}_{jk} + 6\beta f^{(3)\,jk}$。因此，$\dot{c}_{j\alpha}$和 $\ddot{c}_{j\alpha}$成立。由于$B_{j\alpha} \propto \beta^3$，$\dot{B}_{j\alpha} = 3B_{j\alpha}/\beta$ 且 $\ddot{B}_{j\alpha} = 6B_{j\alpha}/\beta^2$。又由于 $\beta_{j\alpha}(\mathbf{q}) \equiv \beta - 2mB_{j\alpha}(\mathbf{q})$，因此 $\dot{\beta}_{j\alpha} = 1 - 2m\dot{B}_{j\alpha}$、$\ddot{\beta}_{j\alpha} = -2m\ddot{B}_{j\alpha}$。 $\Lambda_{j\alpha}(\mathbf{q})$ 的导数 $= \sqrt{2\pi\beta_{j\alpha}\hbar^2/m}$ also follow.

位置构型概率的温度依赖指数的负值为

$$\mathrm{H}^{\S}(\mathbf{q}) \equiv \beta U(\mathbf{q}) - \tilde{W}_{\mathrm{r}}(\mathbf{q}) + \pi\sum_{j,\alpha}\frac{c_{j,\alpha}(\mathbf{q})^2}{\Lambda_{j,\alpha}(\mathbf{q})^2} + \sum_{j,\alpha}\ln\Lambda_{j,\alpha}(\mathbf{q}). \tag{2.31}$$

作为对数函数自变量出现的热波长，其长度单位与位置构型相同，但这对求导并不重要。它的逆温度导数可视为一种统计能量或焓，

$$\begin{aligned}\mathrm{H}(\mathbf{q}) &\equiv \frac{\partial\mathrm{H}^{\S}(\mathbf{q})}{\partial\beta} \\ &= U - \dot{\tilde{W}}_{\mathrm{r}} + \sum_{j,\alpha}\left\{\frac{2\pi\dot{c}_{j,\alpha}c_{j,\alpha}}{\Lambda^2_{j,\alpha}} - \frac{\pi c^2_{j,\alpha}}{\beta_{j\alpha}\Lambda^2_{j,\alpha}}\dot{\beta}_{j\alpha}\right. \\ &\quad \left. + \frac{\dot{\beta}_{j\alpha}}{2\beta_{j,\alpha}}\right\}.\end{aligned} \tag{2.32}$$

单体热力学能为

$$\overline{E}^{(1)} = \frac{-\partial\ln Z}{\partial\beta} = \langle\mathrm{H}\rangle. \tag{2.33}$$

热容为 $C_V = \partial\overline{E}^{(1)}/\partial T = -k_{\mathrm{B}}\beta^2\partial\overline{E}^{(1)}/\partial\beta$。我们有

$$\frac{\partial\overline{E}^{(1)}}{\partial\beta} = \langle\mathrm{H}\rangle^2 - \left\langle\mathrm{H}^2 - \dot{\mathrm{H}}\right\rangle = \left\langle\dot{\mathrm{H}} - [\mathrm{H} - \langle\mathrm{H}\rangle]^2\right\rangle, \tag{2.34}$$

with

$$\begin{aligned}\dot{\mathrm{H}} &= -\ddot{\tilde{W}}_{\mathrm{r}} + \sum_{j,\alpha}\left\{\frac{2\pi\ddot{c}_{j,\alpha}c_{j,\alpha} + 2\pi\dot{c}^2_{j,\alpha}}{\Lambda^2_{j,\alpha}} - \frac{2\pi\dot{c}_{j,\alpha}c_{j,\alpha}}{\beta_{j,\alpha}\Lambda^2_{j,\alpha}}\dot{\beta}_{j\alpha}\right. \\ &\quad - \frac{2\pi\dot{c}_{j,\alpha}c_{j,\alpha}}{\beta_{j\alpha}\Lambda^2_{j,\alpha}}\dot{\beta}_{j\alpha} + \frac{2\pi c^2_{j,\alpha}}{\beta^2_{j\alpha}\Lambda^2_{j,\alpha}}\dot{\beta}^2_{j\alpha} - \frac{\pi c^2_{j,\alpha}}{\beta_{j\alpha}\Lambda^2_{j,\alpha}}\ddot{\beta}_{j\alpha} \\ &\quad \left. + \frac{\ddot{\beta}_{j\alpha}}{2\beta_{j,\alpha}} - \frac{\dot{\beta}^2_{j,\alpha}}{2\beta^2_{j,\alpha}}\right\}.\end{aligned} \tag{2.35}$$

F. 动能

三阶对角近似中，作为位置构型函数的动能为

$$\mathcal{K}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\sum_{\gamma=x,y,z}\beta_{k\gamma}(\mathbf{q})^{-1}. \tag{2.36}$$

预计其平均值小于经典平均动能，$\overline{\mathcal{K}}^{\mathrm{cl}} = 3N/2\beta$。

G. 对称化函数

在当前三阶对角近似中纳入对称化函数相对来说并不复杂。只需进行替换$\Lambda \Rightarrow \Lambda_{j\alpha}$。根据先前的研究（Attard 2018b, 2021），l-环对称化巨势为

$$-\beta\Omega^{(l)} = \left\langle \eta^{(l)}(\mathbf{\Gamma}) \right\rangle, \tag{2.37}$$

其中，l-环对称化函数为

$$\eta^{(l)}(\mathbf{\Gamma}) = \sum_{j_1,\ldots,j_l}{}' \prod_{k=1}^{l} e^{-\mathbf{p}_{j_k}\cdot\mathbf{q}_{j_k,j_{k+1}}/\mathrm{i}\hbar}, \quad j_{l+1}\equiv j_1. \tag{2.38}$$

求和遍及所有l个玻色子子集的唯一有向循环置换。采用三阶对角近似后，动量求积将其化简为

$$\eta^{(l)}(\mathbf{q}) = \sum_{j_1,\ldots,j_l}{}' \prod_{k=1}^{l}\prod_{\alpha=x,y,z} e^{-\pi(q_{j_k j_{k+1},\alpha}-c_{j_k\alpha})^2/\Lambda_{j_k\alpha}^2}. \tag{2.39}$$

III. 计算结果

A. 模型与模拟细节

使用Wigner-Kirkwood对易函数的三阶对角近似，在构型位置空间中进行了Metropolis蒙特卡罗模拟。采用了Lennard-Jones对势，$u(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}]$, ，并使用氦参数 $\varepsilon_{\mathrm{He}} = 10.22k_{\mathrm{B}}$ J和 $\sigma_{\mathrm{He}} = 0.2556$nm（van Sciver 2012）。势在 $R_{\mathrm{cut}} = 3.5\sigma$处截断。采用了周期性边界条件以及最近邻约定。使用了小元胞空间近邻表。试探构型的位置步长被选取以使接受率为30–60 %。通常使用 $N = 1,000$个原子，它们形成均匀流体。

表 I：经典相空间中采用数值动量求积的量子蒙特卡罗（Attard 2025h）。除非另有说明，伦纳德-琼斯 ^{4}He的结果使用 $N = 1$、000、完整动量求积、 $n_w^{\max} = 3$和 $|W_{\mathrm{i}}| < \pi/2$。括号中所示末位数字的统计误差处于95%置信水平。

$k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon$	$\rho\sigma^3$	$\beta\overline{\mathcal{K}}/N$	$\beta\overline{E}/N$	C_V/Nk_{B}
0.50	0.26	0.8538(2)	−10.988(2)	28.8(3)
0.50[a]	0.26	0.8544(2)	−10.983(4)	29.0(5)
0.50[b]	0.26	0.850(9)	−11.00(6)	—
0.50[c]	0.26	0.6508(2)	−11.947(4)	27.2(3)
0.50[d]	0.26	0.455(1)	28.7(5)	−69(11)
0.49	0.26	0.8429(4)	−11.816(4)	30.5(3)
0.49[d]	0.26	0.441(1)	30.8(6)	−81(2)
0.45	0.26	0.7935(3)	−15.917(6)	38.9(4)
0.40	0.26	0.7225(7)	−23.67(1)	55.1(9)
0.35	0.26	0.633(2)	−36.9(1)	120(25)

[a] $N = 2,000$。 [b]伞形采样， $e^{-W_{\mathrm{i}}^2/2}$。 [c]对角近似。 [d] $n_w^{\max} = 4$。

B. 结果

1. *Numerical Momentum Quadrature*

表 I 给出了使用先前计算机模拟算法得到的基准结果，该算法通过 Metropolis 蒙特卡罗求积计算动量积分。这些结果取代了 Attard（2025h）第 1 版和第 2 版中的结果。

结果对应于密度为$\rho\sigma^3 = 0.26$的均匀流体。这是根据测量数据（Donnelly 和 Barenghi，1998）估算出的 ^{4}He 在 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.5$ 时的液体饱和密度。第二项结果表明，该算法对系统大小相对不敏感。

伞形采样方法移除约束$|W_{\mathrm{i}}| < \pi/2$，并在 Metropolis 蒙特卡洛步骤中以 $e^{-W_{\mathrm{i}}^2/2}$取代权重 cos W_{i}，同时在平均步骤中乘以因子 $e^{W_{\mathrm{i}}^2/2}$cos W_{i}进行修正。代价是统计误差增大；对于热容，这一点尤为明显：在模拟时长相同的情况下，其统计误差约为直接采样的 4 个数量级。尽管如此，伞形采样所得的动能和热力学能结果与直接采样结果一致，这表明约束 $|W_{\mathrm{i}}| < \pi/2$ 不会造成不利影响。

在 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.49$ 处的结果给出了数值导数 $\Delta\overline{E}/\Delta T = 29.6(2)$，与直接模拟得到的热容非常吻合；后者是使用 Attard（2025h）第 1 版中的公式计算得出的。这是对计算机错误的一项敏感检验，也证实结果不受约束 $|W_{\mathrm{i}}| < \pi/2$的影响。

表 I 中的第四项表明，对角近似相当准确。对于这些结果，

动量仍然显式出现，动量积分仍使用 Metropolis蒙特卡罗方法进行计算。唯一的区别是使用了式 (2.16)，而不是完整表达式。该近似使动能低估了约 25%，使能量的绝对值高估了约 10%，并使热容低估了约 5%。可以得出结论：这种近似相当可靠。

表 I 中第五项和第七项采用了四阶展开，$n_w^{\max} = 4$。这些模拟显示出平衡化缓慢以及发生固化的迹象，模拟过程中扩散极为有限，原子对之间距离的平均变化为 0.1σ。伦纳德-琼斯 ^{4}He 的热力学相对交换函数展开的阶数十分敏感，因此对于这一密度和温度下的定量结果应谨慎看待。将得到类固相的四阶结果与得到流体相的三阶结果进行比较并不妥当。姑且一提，在 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.50$，与三阶展开相比，动能明显更低，统计焓则明显更正。四阶展开给出的热容绝对值较大且为负，这表明该状态在热力学上不稳定。这两个状态的热力学能数值差为 $\Delta\overline{E}/\Delta T = -75(38)$，与直接模拟得到的热容相符。在 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.50$ 和 $\rho\sigma^3 = 0.20$进行的模拟似乎已平衡为固体，其 $\beta\overline{\mathcal{K}}/N$ =0.617(2)、$\beta\overline{E}/N = -4.6(1)$ 和 $C_V/Nk_{\mathrm{B}} = 36.3(14)$。

可以得出结论，在这些温度和密度下，Lennard-Jones ^{4}He 接近于固体、液体和蒸气三相共存的状态。因此可以预期，系统的结构和动力学会对模型分子间势的细节以及维格纳-柯克伍德对易函数展开的阶数较为敏感。模型 ^{4}He 接近相边界，这使得获得可与真实 ^{4}He 比较的可靠定量结果颇具挑战性。

2. *Analytic Diagonal Approximation*

表 II 给出了本文在位置构型空间中采用三阶对角近似的量子蒙特卡罗模拟结果。固定密度 $\rho\sigma^3 = 0.26$（即 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.5$ 处的液体饱和密度）低估了较低温度下的饱和密度，在所模拟的最低温度 $\rho^{\mathrm{sat}}\sigma^3 = 0.34$ （$k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.35$）处比实测饱和值约低 25%。曾尝试采用各温度下测得的饱和密度，但发现系统在 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon \le 0.45$ 时发生固化。对于 $\rho\sigma^3 = 0.26$ 处的所有温度，该

表 II：使用动量的三阶对角解析近似在位置构型空间中的模拟结果。

$k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon$	$\rho\sigma^3$	Λ/σ	$\overline{\Lambda}_{j\alpha}/\sigma$	$\beta\overline{\mathcal{K}}/N$	$\beta\overline{E}/N$	C_V/Nk_{B}
1.0	0.26	1.0679	1.244(1)	1.105(2)	1.0745(8)	4.98(5)
0.9	0.26	1.1257	1.350(2)	1.043(3)	0.5804(5)	6.11(9)
0.8	0.26	1.1940	1.486(1)	0.968(1)	-0.226(1)	8.0(1)
0.7	0.26	1.2764	1.667(2)	0.880(3)	-1.613(2)	11.10(4)
0.6	0.26	1.3787	1.921(2)	0.772(2)	-4.160(1)	16.8(1)
0.5	0.26	1.5103	2.300(2)	0.6467(9)	-9.291(2)	27.3(2)
0.49	0.26	1.5256	2.349(3)	0.629(2)	-10.054(2)	29.2(1)
0.45	0.26	1.5920	2.570(1)	0.575(1)	-13.850(3)	36.6(1)
0.4	0.26	1.6886	2.929(3)	0.498(4)	-20.987(3)	50.8(1)
0.35	0.26	1.8051	3.42(2)	0.422(8)	-32.76(3)	78.0(9)

系统表现为稳定流体，但最低温度 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.35$ 除外；在该温度下，模拟系统为亚稳流体，在更长时间的模拟中最终转变为固体。

从表 II 可以看出，对所有粒子和组分取平均后，有效热波长 $\overline{\Lambda}_{j\alpha}/\sigma$ 大于经典值，而且温度越低，这种差异越明显。在所研究的最低温度下，它几乎是经典热波长的两倍。这表明量子系统中的有效温度低于施加温度。这是海森堡不确定性关系的一种不同寻常且出乎意料的结果，体现在 Wigner-Kirkwood 对易函数中。由于 λ-相变发生在$\rho\Lambda^3 = \mathcal{O}(1)$，有效热波长大于经典值意味着，相变温度将高于根据经典考虑所预测的温度。

一个密切相关的量是每个粒子的动能，从表 II 中可以看出，它远低于经典值，$\beta\mathcal{K}^{\mathrm{cl}}/N = 3/2$。同样，这可以解释为量子系统的有效温度远低于热库温度。另一种说法是，玻色子所占据的动量态比经典考虑所预测的更低。

表 II 中列出的单粒子动能实际上是 $3\Lambda^2/2\overline{\Lambda}_{j\alpha}^2$。这与精确结果式 (2.36) 大致相同。在温度$k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.5$下，表中的结果为 $\beta\mathcal{K}/N = 0.6467(9)$，而式 (2.36) 的结果为 0.66122(5)。这可以与表 I 中数值三阶对角近似的结果 0.6508(2)，以及完整数值基准 0.8538(2) 相比较。解析的（表 I）与数值的（表 II）三阶对角近似之间存在统计显著的 1–2% 差异，其原因尚不清楚。这可能反映了约束 $|W_{\mathrm{i}}| < \pi/2$ 的局限性；该约束应用于数值求积，却未应用于分析。

表 II 还展示了模拟所得的平均热力学能和比热容。热容为正，这是必然的；并且温度越低，热容越大。这与实验室测量到的趋势相反：在 λ-相变之前，温度降低时热容会减小，随后则发散。（本文结果对应等密度曲线，而实验结果对应饱和曲线。）表中最低温度比 λ-相变温度 $T_\lambda = 2.18$K 高约 1.4 K。由于这里未考虑对称化效应，当前观察到的热容随温度降低而增大的现象不太可能与测得的 λ-相变处的发散有关。相反，这很可能反映了模拟系统正在接近液-固相变。

在 λ-相变之前，饱和曲线上的比热容最小值为 9.04 J/mol K，出现在 2.55 K（Donnelly 和 Barenghi 1998）。换算为本文采用的无量纲单位，该值为 $C_s/Nk_B = 1.09$，对应温度为 $k_BT/\varepsilon = 0.25$。这远低于表 II 中的模拟结果。恒定饱和条件下的热容与定容热容之间的差异，不太可能足以解释这一偏差。更可能的原因是，在本文模型中，系统接近液-固相变，因而热容高于预期。

本文针对 $k_BT/\varepsilon = 0.50$ 和 $\rho\sigma^3 = 0.26$的三阶解析对角近似结果分别为 $\beta E/N = -9.292(2)$ 和 $-\beta^2\dot{E}/N = 27.4(2)$。对于$k_BT/\varepsilon = 0.49$ 和 $\rho\sigma^3 = 0.26$, 结果为 $\beta E/N = -10.054(2)$ 和$-\beta^2\dot{E}/N = 29.2(1)$（表 II）。根据这些能量，数值导数为 $\Delta E/Nk_B\Delta T = 28.0(2)$。这一结果与直接模拟得到的热容相符，是对能量和热容数学表达式及其计算机实现的一项极为敏感的检验。它也检验了 Metropolis 蒙特卡洛算法及其实现。作者可以证明这一过程对结果十分敏感：经过多轮调试，才使两者在定量上达成一致。

本文关于能量和热容的结果与先前更为精确的模拟结果相符，这倾向于证实对角近似的实用性。这一结论必须与上文指出的动能不一致之处加以权衡。

图 1 比较了采用本文三阶对角近似得到的径向分布函数与采用完整动量数值求积得到的结果。可以看出，两者相当接近。这表明，至少对于结构性质而言，对角近似相当准确。这或许可以解释上文所讨论的能量和热容为何吻合良好。图中还给出了较高密度 $\rho\sigma^3 = 0.9331$ 下的经典结果，该密度是 $k_BT/\varepsilon = 0.5$ 时经典 Lennard-Jones ^{4}He 的饱和密度。最明显的变化是量子系统中的核心

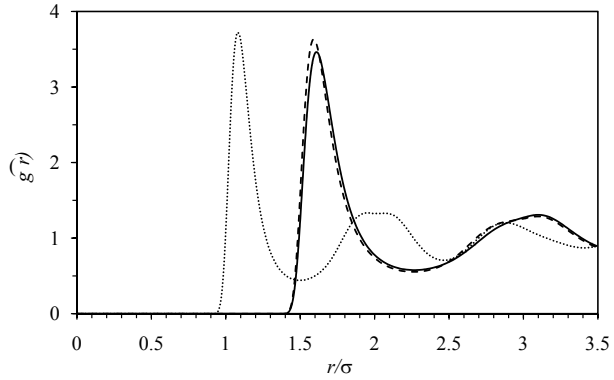

图1：伦纳德-琼斯 ^{4}He在 $k_BT/\varepsilon = 0.5$ 和 $\rho\sigma^3 = 0.26$下的径向分布函数。实线为本文的三阶对角近似，虚线为采用数值动量求积的完整三阶结果，点线为 $\rho\sigma^3 = 0.9331$下的经典结果。

或排斥区域增大。这显然是 Wigner-Kirkwood 对易函数直接导致的结果，可将其解释为海森堡不确定性关系的一种体现。

比 $\rho\Lambda^3 = \mathcal{O}(1)$更好地衡量 λ相变位置的量，可以说是 $\overline{\Lambda}_{j\alpha}/r_{\rm peak} \gtrsim 1$，其中$r_{\rm peak}$ 给出径向分布函数的峰值。（或 $\rho g_{\rm peak} 2\pi r_{\rm peak}^2 \Delta_{\rm peak} e^{-\pi r^2\ \text{峰值}/\overline{\Lambda}_{j\alpha}^2} \gtrsim 1$。）对于经典伦纳德-琼斯流体，$r_{\rm peak}^{\rm cl} \lesssim 2^{1/6}\sigma = 1.1\sigma$，且 $\Lambda/r_{\rm peak}^{\rm cl} = 1.5/1.1 = 1.4$ 在 $k_BT/\varepsilon = 0.5$。在图1的量子情形中，$r_{\rm peak} = 1.58\sigma$、$g_{\rm peak} = 3.62$和$\overline{\Lambda}_{j\alpha} = 2.3\sigma$, 从而得到 $\overline{\Lambda}_{j\alpha}/r_{\rm peak} = 1.4$。这与经典估计大致相同。（对于 $n_w^{\max} = 4$，$r_{\rm peak} = 1.69\sigma$ 和 $g_{\rm peak} = 6.90$。）当然，这只是对相变相当粗略的估计，而且这两个量随温度的变化速率不同。尽管如此，这表明交换函数在确定λ相变位置时贡献了两种相互竞争的效应：较低的有效温度和较大的有效热波长使其更为有利，而玻色子对之间最近接近距离的增大则使其较为不利。

需要指出的是，所施加的硬核势，其直径位于径向分布函数本来就为零的区域内，因此对结果没有影响。例如，硬核直径设为 1.40σ 时在$k_BT/\varepsilon = 0.50$, $\rho\sigma^3 = 0.26$ 处得到的结果，与设为 1.28σ 时的结果在统计上无法区分。表 I 中的结果是在硬核直径设为 1.18σ 时得到的。

IV. 结论

本文的主要目的是探讨一种近似方法，该方法可将量子系统的复相空间权重转化为位置构型

空间中的实权重。这称为三阶对角近似，指的是维格纳-柯克伍德对易函数级数的截断，以及其中二次动量项的投影。其优点在于，可以进行解析动量积分，而不必像完整的三阶方法那样进行数值计算。

对于约 10 K 以下的伦纳德-琼斯 ^{4}He 液体，后续的 Metropolis 蒙特卡罗模拟算法被证明是可行的。该算法和模型似乎比真实的 ^{4}He更容易固化，因此在恒定密度下获得了结果，该密度比所研究最低温度 $T = 3.5$K 时的饱和液体密度低约 25%。在 $k_{\mathrm{B}}T/\varepsilon = 0.5$ ($T = 5.1$ K) 时，动能比完整的三阶数值动量求积方法低约 25%。在此温度和密度下，能量、热容和径向分布函数的误差较小。

目前的方法与早期方法以及表 I 中的伞形采样结果大体一致，这有助于确认对量子系统复相空间权重的处理；该处理是原始算法（Attard 2025h）的基础。

本次结果采用的蒙特卡罗步数与先前结果相同，但计算时间约多花了 50%。由于统计误差大致相同，我们认为本次算法的效率略低于更精确的数值动量求积算法。

尽管如此，三阶对角近似的解析动量求积确实能让我们深入了解维格纳-柯克伍德对易函数的影响；该函数体现了海森堡不确定性关系。它揭示了动量与位置构型之间的联系，而这种联系在经典统计力学中是缺失的。它定量地说明了海森堡不确定性关系如何增大两个玻色子的最近接近距离，以及位置构型如何使动能和动量态低于经典预测。

采用经典相空间算法对^{4}He进行量子蒙特卡罗模拟时，一个重要难题是，该模型和近似阶次过于容易在低温下产生固相。这使得无法研究饱和液体中的 λ 相变。当然，接近固相并非不切实际，因为真实的 ^{4}He 在低温和高压下确实会变成固体，但这确实妨碍了模拟的主要目标。

这个问题似乎源于 Lennard-Jones 对势中短程 r^{-12} 排斥作用的近似性质；在 Wigner-Kirkwood 交换函数的各项中，这种排斥作用会随着每次梯度运算而逐步放大。这些项会使径向分布函数的第一个峰移向更大的粒子间距，并在每个原子周围形成一个排斥空穴，其范围远大于 Lennard-Jones 势在经典情况下所产生的空穴。对于 Wigner-Kirkwood 交换函数的四阶近似，即使在实测饱和液体密度的一半处，也会导致凝固。Lennard-Jones 对势或许针对气相和经典处理进行了优化，但在量子液体区，需要更可靠的对势。就此而言，Aziz 等人（1992年）探索并由 Ceperley（1995年）采用的对势，是根据量子计算和气相测量结果得到的，因而可能更为可靠。

参考文献

Attard P 2016b 量子统计力学作为一种精确的经典展开：Lennard-Jones 氦的结果 arXiv:1609.08178v3 Attard P 2018b 经典相空间中的量子统计力学：多粒子密度、平均能量和维里压强的表达式 arXiv:1811.00730 Attard P 2021《经典相空间中的量子统计力学》（布里斯托尔：IOP 出版社）Attard P 2025a《理解玻色-爱因斯坦凝聚、超流性和高温超导性》（伦敦：CRC 出版社）Attard P 2025b 超流性的分子本质：通过真实轨迹上的量子随机分子动力学模拟研究氦的黏度 arXiv:2409.19036v5 Attard P 2025h 经典相空间中的量子蒙特卡罗：采用 Wigner-Kirkwood 对易函数。^{4}He 饱和液体密度的结果 arXiv:2512.09948 Aziz R A, Slarnan M J, Koide A, Allnatt A R, and Meath W J 1992 氦-氦的交换-库仑势能曲线及相关物理性质 《分子物理学》77 321 Ceperley D M 1995 凝聚态氦理论中的路径积分 《现代物理学评论》67 279 Donnelly R J and Barenghi C F 1998 饱和蒸气压下液氦的实验性质 《物理与化学参考数据杂志》27 1217 Kirkwood J G 1933 近经典粒子的量子统计 《物理评论》44, 31 van Sciver S W 2012《氦低温学》（纽约：施普林格，第2版）Wigner E 1932 关于热力学平衡的量子修正 《物理评论》40, 749