УДК 53 : 519.25 : 530.145

П. Н. Николаев

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА С ТРЕХЧАСТИЧНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПРИ УЧЕТЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Получено выражение для давления в системе с трехчастичным взаимодействием через бинарную и трехчастичную функции распределения и на этой основе совместно с выражением для среднего значения энергии определены термическое и калорическое уравнения состояния кристалла с точностью до коллективных колебаний.

Важность вклада трехчастичных взаимодействий в кристалле отмечена в ряде работ [1]. В [2, 3] обобщена цепочка уравнений Боголюбова [4] на системы с многочастичным взаимодействием и на этой основе развита теория полиморфных превращений в приближении самосогласованного поля [5, 6].

В [7] приближение самосогласованного поля в теории кристалла с бинарным взаимодействием улучшено — учтены коллективные колебания его частиц. Анализ ангармонических эффектов показал, что в ряде случаев вклад коллективных колебаний существен.

В настоящей работе теория кристалла с учетом коллективных колебаний обобщается на трехчастичное взаимодействие.

Выражение для давления. В [4] получено выражение для давления через двухчастичную функцию распределения $F_2(q_1, q_2)$ при бинарном взаимодействии $\Phi(|q_1-q_2|)$, где q_i $(i=1, 2)$ — радиус-вектор i-го узла кристалла.

Если p—давление при равномерном расширении, то согласно [4]

$$p=\theta\frac{\partial}{\partial V}\log Q_N, \tag{1}$$

где

$$Q_N=\int\limits_V\dots\int\limits_V\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\Phi_2(|q_i-q_j|)+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\sum_{1\leqslant i<j<k\leqslant N}\Phi_3(|q_i-q_j|, |q_j-q_k|, |q_k-q_i|)\right]\right\}dq_1\dots dq_N, \tag{2}$$

$\theta=kT$, k — постоянная Больцмана, V — объем системы.

Для того чтобы найти производную $\partial/\partial V$ при пропорциональном изменении линейных размеров области, заметим, что

$$\frac{\partial Q_N}{\partial V}=\frac{1}{3V}\left\{\frac{\partial Q_N(\lambda)}{\partial\lambda}\right\}_{\lambda=1},$$

где $Q_N(\lambda)$ — конфигурационный интеграл, соответствующий расширению линейных размеров в λ раз. Отсюда находим выражение для давления

$$p=\frac{N}{V}\theta-\frac{N(N-1)}{6V^3}\int\limits_V\int\limits_V|q_1-q_2|\Phi_2'(|q_1-q_2|)F_2(q_1,q_2)dq_1dq_2-$$
$$-\frac{N(N-1)(N-2)}{18V^4}\int\limits_V\int\limits_V\int\limits_V\{|q_1-q_2|\Phi_{3r_{12}}'(r_{12},r_{23},r_{31})+\qquad(3)$$
$$+|q_2-q_3|\Phi_{3r_{23}}'(r_{12},r_{23},r_{31})+|q_3-q_1|\Phi_{3r_{31}}'(r_{12},r_{23},r_{31})\}\times$$
$$\times F_3(q_1,q_2,q_3)dq_1dq_2dq_3,$$

где $F_3(q_1,q_2,q_3)$ — тройная функция распределения и $\Phi_3(r_{12},r_{23},r_{31})$ — трехчастичный потенциал.

Замкнутая система уравнений для младших функций распределения. Потенциальная энергия взаимодействия

$$U(q_1,q_2,q_3)=\frac{1}{2!}\sum_{\substack{i,j\\i\neq j}}\Phi_{ij}+\frac{1}{3!}\sum_{\substack{i,j,k\\i\neq j\neq k}}\Phi_{ijk}.\qquad(4)$$

Для родовых функций распределения цепочка уравнений Боголюбова имеет вид

$$\theta\frac{\partial\rho_1}{\partial q_1^\alpha}+\int\limits_V\frac{\partial\Phi_2(r_{12})}{\partial q_1^\alpha}\rho_2dq_2+\frac{1}{2}\int\limits_V\int\limits_V\frac{\partial\Phi_3(r_{12},r_{23},r_{31})}{\partial q_1^\alpha}\rho_3dq_2dq_3=0$$

$$\theta\frac{\partial\rho_2}{\partial q_1^\alpha}+\frac{\partial\Phi_2(r_{12})}{\partial q_1^\alpha}\rho_2+\int\limits_V\frac{\partial\Phi_2(r_{13})}{\partial q_1^\alpha}\rho_3dq_3+\int\limits_V\frac{\partial\Phi_3(r_{12},r_{23},r_{31})}{\partial q_1^\alpha}\rho_3dq_3+$$
$$+\frac{1}{2}\int\limits_V\int\limits_V\frac{\partial\Phi_3(r_{13},r_{34},r_{41})}{\partial q_1^\alpha}\rho_4dq_3dq_4=0\qquad(5)$$

. . . .

$$\theta\frac{\partial\rho_s}{\partial q_1^\alpha}\frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha}\rho_s+\int\limits_V\frac{\partial\Phi_2(r_{1(s+1)})}{\partial q_1^\alpha}\rho_{s+1}dq_{s+1}+$$
$$+(s-1)\int\limits_V\frac{\partial\Phi_3(r_{12},r_{2(s+1)},r_{(s+1)1})}{\partial q_1^\alpha}\rho_{s+1}dq_{s+1}+$$
$$+\frac{1}{2}\int\limits_V\int\limits_V\frac{\partial\Phi_3(r_{1(s+1)},r_{(s+1)(s+2)},r_{(s+2)1})}{\partial q_1^\alpha}\rho_{s+2}dq_{s+1}dq_{s+2}=0$$

. . . .

при условии нормировки

$$\int\limits_V\ldots\int\limits_V\rho_s(q_1,q_2,\ldots,q_s)\,dq_1dq_2\ldots dq_s=\frac{N!}{(N-s)!}.\qquad(6)$$

Выразим функции ρ через функции g с помощью соотношений

$$\rho(q_1)=g_1(q_1),$$
$$\rho_2(q_1,q_2)=g_1(q_1)g_1(q_2)+vg_2(q_1,q_2),$$
$$\rho_3(q_1,q_2,q_3)=g_1(q_1)g_1(q_2)g_1(q_3)+v[g_2(q_1,q_2)g_1(q_3)+$$
$$+g_2(q_1,q_3)g_1(q_2)+g_2(q_2,q_3)g_1(q_1)]+v^2g_3(q_1,q_2,q_3).$$

$$\rho_4(q_1, q_2, q_3, q_4) = g_1(q_1)g_1(q_2)g_1(q_3)g_1(q_4) + v[g_2(q_1, q_2)g_1(q_3)g_1(q_4) + g_2(q_1, q_3)g_1(q_2)g_1(q_4) + g_2(q_1, q_4)g_1(q_2)g_1(q_3) + g_2(q_2, q_3)g_1(q_1)g_1(q_4) + g_2(q_2, q_4)g_1(q_1)g_1(q_3) + g_2(q_3, q_4)g_1(q_1)g_1(q_2)] + v^2[g_3(q_1, q_2, q_3)g_1(q_4) + g_3(q_2, q_3, q_4)g_1(q_1) + g_3(q_3, q_4, q_1)g_1(q_2) + g_3(q_4, q_1, q_2)g_1(q_3)] + v^3 g_4(q_1, q_2, q_3, q_4). \tag{7}$$

В приближении самосогласованного поля принимается

$$g_2(q_1, q_2) \equiv g_3(q_1, q_2, q_3) \equiv g_4(q_1, q_2, q_3, q_4) \equiv \ldots \equiv 0.$$

Учитывая коллективные колебания, мы полагаем

$$g_2(q_1, q_2) \neq 0, \quad g_3(q_1, q_2, q_3) \equiv 0. \tag{8}$$

Этим стационарная цепочка уравнений существенно отличается от временной цепочки, где и в приближении мультипликативности бинарной функции распределения учитываются коллективные колебания.

Как видно из (5), в уравнение для s-частичной функции входит кроме $(s+1)$-частичной также и $(s+2)$-частичная. Поэтому для расцепления цепочки из s уравнений необходимы функциональные зависимости

$$\rho_{s+1} = f_1(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_s),$$

$$\rho_{s+2} = f_2(\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_s).$$

Подставляя (7) в (5) при условии (8), получаем замкнутую систему двух уравнений относительно функций g_1 и g_2. После преобразований получаем

$$\theta \frac{\partial g_1(q_1)}{\partial q_1^\alpha} + g_1(q_1)\left\{\frac{\partial}{\partial q_1^\alpha}\left(U^2(q_1) + \frac{1}{2}U^3(q_1) + \frac{1}{2}vU^{3z}(q_1)\right)\right\} + vZ^2(q_1) + \frac{1}{2}v(Z^{3\text{П}} + Z^{3\text{Б}}) = 0,$$

$$\theta v \frac{\partial g_2(q_1, q_2)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial \Phi_2(r_{12})}{\partial q_1^\alpha} g_1(q_1)g_1(q_2) + \frac{\partial \Phi_2(r_{12})}{\partial q_1^\alpha} vg_2(q_1, q_2) + vg_2(q_1, q_2)\left\{\frac{\partial}{\partial q_1^\alpha}\left(U^2(q_1) + U^{3q}(q_1, q_2) + \frac{1}{2}U^3(q_1)\right)\right\} + g_1(q_1)\left\{\frac{\partial}{\partial q_1^\alpha}(vU^{2t}(q_1, q_2) + g_1(q_2)U^{3q}(q_1, q_2) + U^{3zq}(q_1, q_2) + \frac{1}{2}vK^{1\text{П}}(q_1) + \frac{1}{2}vK^{1\text{Б}}(q_1)\right\} + vg_1(q_2)K^2(q_1, q_2) = 0. \tag{9}$$

Функции g_1 и g_2 удовлетворяют условиям нормировки

$$\int_V g_1(q)\,dq = N, \quad \int_V\int_V g_2(q', q'')\,dq'\,dq'' = 0. \tag{10}$$

Здесь использованы обозначения

$$U^2(q_1) = \int_V \Phi_2(r_{12})g_1(q_2)\,dq_2,$$

$$U^3(q_1) = \int_V \int_V \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})\, g_1(q_2)\, g_1(q_3)\, dq_2\, dq_3,$$

$$U^{3z}(q_1) = \int_V \int_V \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})\, g_2(q_2, q_3)\, dq_2\, dq_3,$$

$$Z^2(q_1) = \int_V \frac{\partial \Phi_2(r_{12})}{\partial q_1^\alpha}\, g_2(q_1, q_2)\, dq_2,$$

$$Z^{3\Pi}(q_1) = \int_V \int_V \frac{\partial \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})}{\partial q_1^\alpha}\, g_2(q_1, q_2)\, g_1(q_3)\, dq_2\, dq_3,$$

$$Z^{3\text{Б}}(q_1) = \int_V \int_V \frac{\partial \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})}{\partial q_1^\alpha}\, g_2(q_1, q_3)\, g_1(q_2)\, dq_2\, dq_3,$$

$$U^{3q}(q_1, q_2) = \int_V \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})\, g_1(q_3)\, dq_3,$$

$$U^{2t}(q_1, q_2) = \int_V \Phi_2(r_{12})\, g_2(q_2, q_3)\, dq_3,$$

$$U^{3zq}(q_1, q_2) = \int_V \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})\, g_2(q_2, q_3)\, dq_3,$$

$$K^{1\Pi}(q_1) = \int_V \int_V \Phi_3(r_{13}, r_{34}, r_{41})\, g_2(q_2, q_3)\, g_1(q_4)\, dq_3\, dq_4,$$

$$K^{1\text{Б}}(q_1) = \int_V \int_V \Phi_3(r_{13}, r_{34}, r_{41})\, g_2(q_2, q_4)\, g_1(q_3)\, dq_3\, dq_4,$$

$$K^2(q_1, q_2) = \int_V \frac{\partial \Phi_3(r_{12}, r_{23}, r_{31})}{\partial q_1^\alpha}\, g_2(q_1, q_3)\, dq_3,$$

Вычисление функций распределения. Искомые функции, стоящие под знаком производной в (9), мы считаем неизвестными, а в остальные члены подставляем начальное приближение.

Как и в случае двухчастичного потенциала, при непосредственном применении метода последовательных приближений к (10), мы сталкиваемся с серьезными затруднениями. Поэтому используем по аналогии с [7] неявную замену

$$\begin{gathered} g_1(q_1) = p_1(q_1) \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1) + \frac{1}{2} U^3(q_1)\right)\right], \\ g_2(q_1, q_2) = p_2(q_1, q_2) \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1) + U^2(q_2) + \right.\right. \\ \left.\left. + \frac{1}{2} U^3(q_1) + \frac{1}{2} U^3(q_2)\right)\right]. \end{gathered} \tag{11}$$

Если мы рассмотрим (11), то видим, что фактически ищем решение в виде произведения функции распределения для самосогласованного поля и некоторой неизвестной функции. В случае мультипликативности бинарной функции распределения p_1 будет равен нормировочному множителю, а $p_2=0$. Поэтому естествен выбор этих значений в качестве нулевых приближений для p_1 и p_2 в решении системы. Считаем, что q_1 изменяется около k-го, q_2—l и q_3—n-го узла. С учетом вышесделанных замечаний для нулевого приближения имеем

$$g_{10} = \sum_i \delta(q - a_i),$$

$$p_{10} = \dot{\lambda}_{10} = \text{const},$$

$$p_{20} = 0,$$

где a_i — радиус-вектор i-го узла решетки. В итоге для g_1 и g_2 получаем

$$g_1^k(q_1) = \lambda_{11}^k \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) + \frac{1}{2}U^3(q_1^k)\right)\right],$$

$$g_2^{kl}(q_1, q_2) = -\frac{1}{\theta v}\left(\Phi_2(r_{12}^{kl})\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l + \sum_{\substack{n \\ n \neq k,l}} \lambda_{11}^k\lambda_{11}^l \times\right.$$
$$\left.\times \lambda_{11}^n \int \Phi_3(r_{12}^{kl}, r_{23}^{ln}, r_{31}^{nk}) \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_3^n) + \frac{1}{2}U^3(q_3^n)\right)\right] dq_3^n - \beta_1^{kl}\right). \tag{12}$$

$$\beta_1^{kl} = \lambda_{11}^k\lambda_{11}^l \iint \left[\Phi_2(r_{12}^{kl})\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l + \lambda_{11}^k\lambda_{11}^l \times\right.$$
$$\times \sum_{\substack{n \\ n \neq kl}} \lambda_{11}^n \int \Phi_3(r_{12}^{kl}, r_{23}^{ln}, r_{31}^{nk}) \exp\left[-\frac{1}{\theta}(U^2(q_3^n) +\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{2}U^3(q_3^n)\right)\right] dq_3^n,$$

$$\lambda_{11}^k = \int \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) + \frac{1}{2}U^3(q_1^k)\right)\right] dq_1^k.$$

Подставляя (12) в (7), для ρ_1^k, ρ_2^{kl}, ρ_3^{kln} имеем

$$\rho_1^k(q_1) = \lambda_{11}^k \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) + \frac{1}{2}U^3(q_1^k)\right)\right],$$

$$\rho_2^{kl}(q_1, q_2) = \left\{\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l - \frac{1}{\theta}\left[\Phi_2(r_{12}^{kl})\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l +\right.\right.$$
$$+ \sum_{\substack{n \\ n \neq k,l}} \lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\lambda_{11}^n \int \Phi_3(r_{12}^{kl}, r_{23}^{ln}, r_{31}^{nk}) \exp\left[-\frac{1}{\theta}(U^2(q_3^n) +\right.$$
$$\left.\left.\left. + \frac{1}{2}U^3(q_3^n)\right)\right] dq_3^n - \beta_1^{kl}\right]\right\} \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) + \frac{1}{2}U^3(q_1^k) +\right.\right.$$
$$\left.\left. + U^2(q_2^l) + \frac{1}{2}U^3(q_2^l)\right)\right], \tag{13}$$

$$\rho_3^{kln}(q_1, q_2, q_3) = \lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\lambda_{11}^n\left\{1 - \frac{1}{\theta}\left(\Phi_2(|q_1^k - q_2^l|) +\right.\right.$$
$$+ \Phi_2(|q_2^l - q_3^n|) + \Phi_2(|q_3^n - q_1^k|) + \sum_{\substack{n_1 \\ n_1 \neq k,l}} \lambda_{11}^{n_1} \int \Phi_3(|q_1^k - q_2^l|,$$

$$|q_2^l - q_3^{n_1}|,\ |q_3^{n_1} - q_1^k|) \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_3^{n_1}) + \frac{1}{2}U^3(q_3^{n_1})\right)\right] dq_3^{n_1} +$$

$$+ \sum_{\substack{n_2 \\ n_2 \neq k, n}} \lambda_{11}^{n_2} \int \Phi_3(|q_1^k - q_2^{n_2}|,\ |q_2^{n_2} - q_3^n|,\ |q_3^n - q_1^k|) \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_2^{n_2}) +\right.\right.$$

$$\left.\left.+ \frac{1}{2}U^3(q_2^{n_2})\right)\right] dq_2^{n_2} + \sum_{\substack{n_3 \\ n_3 \neq l, n}} \lambda_{11}^{n_3} \int \Phi_3(|q_1^{n_3} - q_2^l|,\ |q_2^l - q_3^n|,\ |q_3^n - q_1^{n_3}|) \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^{n_3}) + \frac{1}{2}U^3(q_1^{n_3})\right)\right] dq_3^{n_3} - (\beta_1'^{kl} + \beta_1'^{ln} + \beta_1'^{nk})\Big\} \times$$

$$\times \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) + \frac{1}{2}U^3(q_1^k) + U^2(q_2^l) +\right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{2}U^3(q_2^l) + U^2(q_3^n) + \frac{1}{2}U^3(q_3^n)\right)\right],$$

$$(\lambda_{11}^k)^{-1} = \int \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) + \frac{1}{2}U^3(q_1^k)\right)\right] dq_1^k,$$

$$\beta_1^{1ij} = \frac{\beta_1^{ij}}{\lambda_{11}^i \lambda_{11}^j}, \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Выражение для полной унарной функции распределения имеет вид

$$\rho(q_1) = \sum_k \rho_1^k(q_1),$$

а для бинарной и трехчастичной функций задается в интегральной форме

$$\int_V \int_V f_1(q_1, q_2) \rho_2(q_1, q_2)\, dq_1\, dq_2 = \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \iint f_1(q_1^k, q_2^l) \rho_2^{kl}(q_1, q_2)\, dq_1^k\, dq_2^l,$$

$$\int_V \int_V \int_V f_2(q_1, q_2, q_3) \rho_3(q_1, q_2, q_3)\, dq_1\, dq_2\, dq_3 =$$

$$= \sum_{\substack{k,l,n \\ k \neq l \neq n}} \iiint f_3(q_1^k, q_2^l, q_3^n) \rho_3^{kln}(q_1, q_2, q_3)\, dq_1^k\, dq_2^l\, dq_3^n,$$

где f_1 и f_2 — произвольные интегрируемые функции.

Калорическое и термическое уравнения состояния. Гамильтониан системы с трехчастичным взаимодействием представим в виде

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi_2(r_{ij}) + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{i,j,k \\ i \neq j \neq k}} \Phi_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}). \qquad (14)$$

Из (14) с учетом (13) получаем выражение для среднего значения энергии

$$E = \frac{3}{2} N\theta + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \lambda_{11}^k \lambda_{11}^l \iint \Phi_2(|q_1^k - q_2^l|) \exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k) +\right.\right.$$

$$+\frac{1}{2}U^3(q_1^k)+U^2(q_2^l)+\frac{1}{2}U^3(q_2^l)\Big)\Big]\,dq_1^k\,dq_2^l+\frac{1}{3!}\sum_{\substack{k,l,n\\ k\neq l\neq n}}\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\times$$

$$\times\lambda_{11}^n\iiint\Phi_3(|q_1^k-q_2^l|,\ |q_2^l-q_3^n|,\ |q_3^n-q_1^k|)\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_1^k)+$$

$$+\frac{1}{2}U^3(q_1^k)+U^2(q_2^l)+\frac{1}{2}U^3(q_2^l)+U^2(q_3^n)+\frac{1}{2}U^3(q_3^n)\Big)\Big]\,dq_1^k\,dq_2^l\,dq_3^n-$$

$$-\frac{1}{2!\,\theta}\sum_{\substack{k,l\\ k\neq l}}\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\iint\Phi_2(|q_1^k-q_2^l|)\Big[\Phi_2(|q_1^k-q_2^l|)+\sum_{\substack{n\\ n\neq k,l}}\lambda_{11}^n\times$$

$$\times\int\Phi_3(|q_1^k-q_2^l|,\ |q_2^l-q_3^n|,\ |q_3^n-q_1^k|)\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_3^n)+$$

$$+\frac{1}{2}U^3(q_3^n)\Big]\,dq_3^n-\beta_1'^{kl}\Big]\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_1^k)+$$

$$+\frac{1}{2}U^3(q_1^k)+U^2(q_2^l)+\frac{1}{2}U^3(q_2^l)\Big]\,dq_1^k\,dq_2^l-$$

$$-\frac{1}{3!\,\theta}\sum_{\substack{k,l,n\\ k\neq l\neq n}}\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\lambda_{11}^n\iiint\Phi_3(|q_1^k-q_2^l|,\ |q_2^l-q_3^n|,\ |q_3^n-q_1^k|)\times$$

$$\times\Big[\Phi_2(|q_1^k-q_2^l|)+\Phi_2(|q_2^l-q_3^n|)+\Phi_2(|q_3^n-q_1^k|)+\sum_{\substack{n_1\\ n_1\neq k,l}}\lambda_{11}^{n_1}\times$$

$$\times\int\Phi_3(|q_1^k-q_2^l|,\ |q_2^l-q_3^{n_1}|,\ |q_3^{n_1}-q_1^k|)\times$$

$$\times\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_3^{n_1})+\frac{1}{2}U^3(q_3^{n_1})\Big]\,dq_3^{n_1}+\sum_{\substack{n_2\\ n_2\neq k,n}}\lambda_{11}^{n_2}\int\Phi_3(|q_1^k-q_2^{n_2}|,$$

$$|q_2^{n_2}-q_3^n|,\ |q_3^n-q_1^k|)\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_2^{n_2})+\frac{1}{2}U^3(q_2^{n_2})\Big]\,dq_2^{n_2}+$$

$$+\sum_{\substack{n_3\\ n_3\neq l,n}}\lambda_{11}^{n_3}\int\Phi_3(|q_1^{n_3}-q_2^l|,\ |q_2^l-q_3^n|,\ |q_3^n-q_1^{n_3}|)\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_1^{n_3})+$$

$$+\frac{1}{2}U^3(q_1^{n_3})\Big)\Big]\,dq_1^{n_3}-(\beta_1'^{kl}+\beta_1'^{ln}+\beta_1'^{nk})\Big]\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_1^k)+$$

$$+\frac{1}{2}U^3(q_1^k)+U^2(q_2^l)+\frac{1}{2}U^3(q_2^l)+U^2(q_3^n)+\frac{1}{2}U^3(q_3^n)\Big)\Big]\,dq_1^k\,dq_2^l\,dq_3^n,$$

$$\beta_1^{kl}=\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\iint\Big[\Phi_2(r_{12}^{kl})\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l+\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\sum_{\substack{n\\ n\neq k,l}}\lambda_{11}^n\times$$

$$\times\int\Phi_3(r_{12}^{kl},\ r_{23}^{ln},\ r_{31}^{nk})\exp\Big[-\frac{1}{\theta}\Big(U^2(q_3^n)+\frac{1}{2}U^3(q_3^n)\Big]\,dq_3^n.$$

Таким образом, получено выражение для среднего значения энергии. Нам остается найти давление. Для определения p преобразуем (3), вводя объем на одну молекулу $v=\frac{V}{N}$, заменяя F на ρ и переходя к термодинамическому пределу:

$$p=\frac{\theta}{v}-\frac{1}{6V}\int\limits_V\int\limits_V|q_1-q_2|\,\Phi_2'(|q_1-q_2|)\,\rho_2(q_1,q_2)\,dq_1\,dq_2-$$

$$-\frac{1}{18V}\int\limits_V\int\limits_V\int\limits_V\{|q_1-q_2|\,\Phi_{3r_{12}}'(r_{12},r_{23},r_{31})+|q_2-q_3|\,\Phi_{3r_{23}}'(r_{12},r_{23},r_{31})+$$

$$+|q_3-q_1|\,\Phi_{3r_{31}}'(r_{12},r_{23},r_{31})\}\,\rho_3(q_1,q_2,q_3)\,dq_1\,dq_2\,dq_3.$$

Подставим сюда найденные значения для ρ_2 и ρ_3

$$p=\frac{\theta}{v}-\frac{1}{6V}\sum_{\substack{k,l\\k\neq l}}\iint|q_1^k-q_2^l|\,\Phi_2'(|q_1^k-q_2^l|)\left\{\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l-\right.$$

$$-\frac{1}{\theta}\left[\Phi_2(r_{12}^{kl})\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l+\sum_{\substack{n\\n\neq k,l}}\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\lambda_{11}^n\int\Phi_3(r_{12}^{kl},r_{23}^{ln},r_{31}^{nk})\times\right.$$

$$\left.\left.\times\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_3^n)+\frac{1}{2}U^3(q_3^n)\right)\right\}dq_3^n-\beta_1^{kl}\right]\right\}\times$$

$$\times\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[U^2(q_1^k)+\frac{1}{2}U^3(q_1^k)+U^2(q_2^l)+\frac{1}{2}U^3(q_2^l)\right]\right\}\times$$

$$\times\,dq_1^k\,dq_2^l-\frac{1}{18V}\sum_{\substack{k,l,n\\k\neq l\neq n}}\iiint\left\{|q_1^k-q_2^l|\,\Phi_{3r_{12}^{kl}}'(r_{12}^{kl},r_{23}^{ln},r_{31}^{nk})+\right.$$

$$|q_2^l-q_3^n|\,\Phi_{3r_{23}^{ln}}'(r_{12}^{kl},r_{23}^{ln},r_{31}^{nk})+|q_3^n-q_1^k|\times$$

$$\left.\times\Phi_{3r_{31}^{nk}}'(r_{12}^{kl},r_{23}^{ln},r_{31}^{nk})\right\}\lambda_{11}^k\lambda_{11}^l\lambda_{11}^n\left\{1-\frac{1}{\theta}\left(\Phi_2(r_{12}^{kl})+\right.\right.$$

$$+\Phi_2(r_{23}^{ln})+\Phi_2(r_{31}^{nk})+\sum_{\substack{n_1\\n_1\neq k,l}}\lambda_{11}^{n_1}\int\Phi_3(r_{12}^{kl},r_{23}^{ln_1},r_{31}^{n_1k})\times$$

$$\times\exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_3^{n_1})+\frac{1}{2}U^3(q_3^{n_1})\right]dq_3^{n_1}+\sum_{\substack{n_2\\n_2\neq k,n}}\lambda_{11}^{n_2}\times\right.$$

$$\times\int\Phi_3(r_{12}^{kn_2},r_{23}^{n_2n},r_{31}^{nk})\exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_2^{n_2})+\frac{1}{2}U^3(q_2^{n_2})\right)\right]dq_2^{n_2}+$$

$$+\sum_{\substack{n_3\\n_3\neq l,n}}\lambda_{11}^{n_3}\int\Phi_3(r_{12}^{n_3l},r_{23}^{ln},r_{31}^{nn_3})\exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^{n_3})+\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.+\frac{1}{2}U^3(q_1^{n_3})\right)\right]dq_1^{n_3}-(\beta_1'^{kl}+\beta_1'^{ln}+\beta_1'^{nk})\right\}\times$$

$$\times\exp\left[-\frac{1}{\theta}\left(U^2(q_1^k)+\frac{1}{2}U^3(q_1^k)+U^2(q_2^l)+\frac{1}{2}U^3(q_2^l)+\right.\right.$$

$$\left.\left.+U^2(q_3^n)+\frac{1}{2}U^3(q_3^n)\right)\right]dq_1^k\,dq_2^l\,dq_3^n.$$

Теперь, получив выражение для p, мы полностью определили состояние системы.

Если положим $\Phi_3 \equiv 0$, то получим выражение для p и E, полностью совпадающее с соответствующими выражениями, определенными в [7] при наличии лишь двухчастичных взаимодействий. В [7] дан анализ членов, обусловленных учетом коллективных колебаний. Учтя замечание на стр. 61 и вид полученных выражений для ρ_1 и ρ_2, можно определить вклад членов, учитывающих коллективные колебания в случае наличия трехчастичных взаимодействий.

В заключение автор выражает благодарность проф. И. П. Базарову за большую помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lombardi E., Jansen L. «Phys. Rev.», **167**, 822, 1968.
2. Базаров И. П., Котенок В. В. «Теор. и матем. физика», **10**, № 2, 275, 1972.
3. Геворкян Э. В. Деп. в ВИНИТИ, № 164—74, 1974.
4. Боголюбов Н. Н. Избранные труды, т. 2. Киев, 1970.
5. Базаров И. П., Котенок В. В. «Журн. физ. химии», **47**, 2239, 1973.
6. Базаров И. П., Геворкян Э. В. «Изв. вузов. Физика», 1974, № 5, 101.
7. Базаров И. П., Николаев П. Н. «Теор. и матем. физика», 1977, **31**, 125.

Поступила в редакцию
4.11 1976 г.
Кафедра
квантовой статистики