После всего сказанного получаем окончательное выражение для интеграла (16,15):

$$\mathrm{St}\, f(t, \mathbf{p}_1) = \int \{f(t, \mathbf{p}_1') f(t, \mathbf{p}_2') - f(t, \mathbf{p}_1) f(t, \mathbf{p}_2)\} v_{\text{отн}}\, d\sigma\, d^3p_2, \qquad (16,16)$$

совпадающее с больцмановским интегралом столкновений (3,9).

§ 17. Кинетическое уравнение с учетом тройных столкновений

Для нахождения первых поправочных членов к уравнению Больцмана надо вернуться к тем пунктам изложенных в § 16 вычислений, в которых были произведены пренебрежения, и продвинуть точность вычислений на один порядок (по параметру газовости) дальше. Эти пренебрежения относились, прежде всего, к уравнению (16,9), в котором были опущены члены, содержащие тройную корреляцию $f^{(3)}$; тем самым были исключены из рассмотрения тройные столкновения атомов. Кроме того, при преобразовании интеграла столкновения (16,12) к окончательному виду (16,16) было пренебрежено изменением функции распределения на расстояниях $\sim d$ и за времена $\sim d/\bar{v}$; тем самым двойные столкновения рассматривались как «локальные» — происходящие в одной точке. Теперь должны быть учтены оба эти источника поправок — тройные столкновения и «нелокальность» парных столкновений.

В первом приближении цепочка уравнений была оборвана на втором уравнении, связывающем $f^{(2)}$ с $f^{(3)}$. Во втором приближении надо дойти до третьего уравнения, связывающего $f^{(3)}$ с $f^{(4)}$, причем члены с $f^{(4)}$ в нем можно опустить (подобно тому, как в первом приближении были опущены члены с $f^{(3)}$ в (16,9)). После этого оно сведется к виду

$$\frac{d}{dt} f^{(3)}(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3) = 0, \qquad (17,1)$$

аналогичному прежнему уравнению (16,10) для $f^{(2)}$; переменные τ_1, τ_2, τ_3 в (17,1) предполагаются изменяющимися со временем согласно уравнениям движения задачи трех тел (причем взаимодействие между частицами по-прежнему будем считать парным [1])). С учетом статистической независимости частиц перед столкновением решение уравнения (17,1) есть

$$f^{(3)}(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3) = f^{(1)}(t_0, \tau_{10}) f^{(1)}(t_0, \tau_{20}) f^{(1)}(t_0, \tau_{30}). \qquad (17,2)$$

[1]) В противоположность первому приближению (ср. примечание на стр. 91) теперь это предположение несколько ограничивает общность рассмотрения, поскольку в тройных столкновениях могли бы проявляться и тройные взаимодействия (т. е. члены в функции Гамильтона вида $U(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)$), не сводящиеся к парным.

Величины t_0, τ_{a0} $(a=1, 2, 3)$ имеют здесь такой же смысл, что и в (16,11); $\tau_{a0}=\tau_{a0}(t, t_0, \tau_1, \tau_2, \tau_3)$ — это значения координат и импульсов, которые частицы должны иметь в момент t_0 для того, чтобы к моменту t попасть в заданные точки τ_1, τ_2, τ_3 фазового пространства. Отличие от (16,11) состоит лишь в том, что теперь $\tau_{a0}=(\mathbf{r}_{a0}, \mathbf{p}_{a0})$ являются начальными значениями координат и импульсов задачи трех (а не двух) тел, которую будем считать в принципе решенной [1]).

Для записи и преобразования дальнейших формул целесообразно ввести оператор $\hat{S}_{123}$, действие которого на функцию переменных τ_1, τ_2, τ_3 (относящихся к трем частицам в задаче трех тел) заключается в замене этих переменных согласно

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_a &\rightarrow \tilde{\mathbf{r}}_a=\mathbf{r}_{a0}+\frac{\mathbf{p}_{a0}}{m}(t-t_0), \\ \mathbf{p}_a &\rightarrow \tilde{\mathbf{p}}_a=\mathbf{p}_{a0}. \end{aligned} \tag{17,3}$$

Аналогичным образом, оператор $\hat{S}_{12}$ будет производить такую же замену в функциях переменных τ_1, τ_2, относящихся к двум частицам в задаче двух тел. Важное свойство преобразования (17,3) состоит в том, что при временах $t-t_0 \gg d/\bar{v}$ оно перестает зависеть от времени. Действительно, при таких $t-t_0$ частицы находятся далеко друг от друга и движутся свободно с постоянными скоростями $\mathbf{v}_{a0}=\mathbf{p}_{a0}/m$; при этом значения $\mathbf{r}_{a0}$ зависят от времени как $\mathrm{const}-\mathbf{v}_{a0}(t-t_0)$ и временная зависимость в (17,3) выпадает. Заметим также, что если частицы вообще не взаимодействовали бы, то преобразование (17,3) сводилось бы к тождеству: при свободном (в течение всего времени) движении правые стороны преобразований (17,3) тождественно совпадают с левыми. По той же причине, если одна из частиц, скажем, частица *1*, не взаимодействует с частицами *2* и *3*, то $\hat{S}_{123}\equiv\hat{S}_{23}$; операторы же $\hat{S}_{12}$ и $\hat{S}_{13}$ в этих условиях сводятся к единице. В силу этих свойств очевидно, что оператор

$$\hat{G}_{123}=\hat{S}_{123}-\hat{S}_{12}-\hat{S}_{13}-\hat{S}_{23}+2 \tag{17,4}$$

обращается в нуль, если хотя бы одна из трех частиц не взаимодействует с двумя другими. Другими словами, этот оператор выделяет из функций ту часть, которая связана со взаимодействием всех трех частиц (между тем как в задачу трех тел входят, как частные случаи, также и парные столкновения при свободно движущейся третьей частице).

С помощью оператора $\hat{S}_{123}$ формула (17,2) запишется в виде

$$f^{(3)}(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3)=\hat{S}_{123}\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1)\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_2)\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_3), \tag{17,5}$$

[1]) Фактически, конечно, аналитическое решение задачи трех тел может быть осуществлено лишь в редких случаях (например, для твердых шариков).

где

$$\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau) = f^{(1)}\left(t_0, \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}}{m}(t - t_0), \mathbf{p}\right) \tag{17,6}$$

(сдвиг аргумента $\mathbf{r}$ в $f^{(1)}$ введен для компенсации сдвига, производимого оператором $\hat{S}_{123}$).

Двухчастичное распределение $f^{(2)}$ получим, проинтегрировав функцию $f^{(3)}$ по переменным τ_3, а интегрирование по τ_2 и τ_3 дает функцию распределения $f^{(1)}$:

$$f^{(2)}(t, \tau_1, \tau_2) = \int f^{(3)}(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3)\, d\tau_3, \tag{17,7}$$

$$f^{(1)}(t, \tau_1) = \int f^{(3)}(t, \tau_1, \tau_2, \tau_3)\, d\tau_2\, d\tau_3. \tag{17,8}$$

Цель дальнейшего вычисления состоит в том, чтобы из этих двух равенств (с $f^{(3)}$ из (17,5)) путем исключения $\tilde{f}^{(1)}$ с нужной точностью выразить $f^{(2)}$ через $f^{(1)}$. Подставив затем это выражение в уравнение (16,7) (само по себе точное), мы получим искомое кинетическое уравнение.

Для осуществления этой программы, прежде всего, преобразуем интеграл (17,8), выразив в (17,5) оператор $\hat{S}_{123}$ через $\hat{G}_{123}$ согласно (17,4). Имея в виду очевидные (в силу сохранения полного числа молекул) равенства

$$\int \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau)\, d\tau = \int f^{(1)}(t_0, \tau)\, d\tau = 1,$$

$$\int \hat{S}_{12}\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1)\, \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = 1,$$

получим

$$f^{(1)}(t, \tau_1) = \\ = \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1) + 2\int \left\{(\hat{S}_{12} - 1)\, \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1)\, \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_2)\right\} d\tau_2 + \\ + \int \left\{\hat{G}_{123}\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1)\, \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_2)\, \tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_3)\right\} d\tau_2\, d\tau_3. \tag{17,9}$$

Это уравнение можно решать относительно $\tilde{f}^{(1)}$ последовательными приближениями, имея в виду, что $(\hat{S}_{12} - 1)$ первого, а $\hat{G}_{123}$ второго порядка малости (ср. оценку правой части (16,9)). В нулевом приближении: $\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1) = f^{(1)}(t, \tau_1)$. В следующих двух приближениях получим

$$\tilde{f}^{(1)}(t, t_0, \tau_1) = \\ = f^{(1)}(t, \tau_1) - 2\int \left\{(\hat{S}_{12} - 1)\, f^{(1)}(t, \tau_1)\, f^{(1)}(t, \tau_2)\right\} d\tau_2 - \\ - \int \left\{\hat{G}_{123} - 4(\hat{S}_{12} - 1)(\hat{S}_{13} + \hat{S}_{23} - 2)\, f^{(1)}(t, \tau_1)\, f^{(1)}(t, \tau_2) \times \right. \\ \left. \times f^{(1)}(t, \tau_3)\right\} d\tau_2\, d\tau_3.$$

Теперь остается подставить это выражение в (17,5) и затем в (17,7), сохранив при этом лишь члены не более чем второго порядка малости (члены $\sim(\hat{S}_{12}-1)^2$ и $\sim\hat{G}_{123}$). В результате получим окончательно

$$f^{(2)}(t, \tau_1, \tau_2) = \hat{S}_{12} f^{(1)}(t, \tau_1)\, f^{(1)}(t, \tau_2) + \\ + \int \{\hat{R}_{123} f^{(1)}(t, \tau_1)\, f^{(1)}(t, \tau_2)\, f^{(1)}(t, \tau_3)\}\, d\tau_3, \quad (17{,}10)$$

где

$$\hat{R}_{123} = \hat{S}_{123} - \hat{S}_{12}\hat{S}_{13} - \hat{S}_{12}\hat{S}_{23} + \hat{S}_{12}. \quad (17{,}11)$$

Подчеркнем, что порядок следования S-операторов в их произведениях существен. Оператор $\hat{S}_{12}\hat{S}_{23}$, например, сначала заменяет переменные $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \to \tau_1, \tilde{\tau}_2(\tau_2, \tau_3), \tilde{\tau}_3(\tau_2, \tau_3)$, причем функции $\tilde{\tau}_{2,3}(\tau_2, \tau_3)$ определяются по уравнениям движения взаимодействующих частиц *2* и *3*, а затем переменные τ_1, τ_2, τ_3 подвергаются преобразованию $\tau_1, \tau_2, \tau_3 \to \tilde{\tau}_1(\tau_1, \tau_2), \tilde{\tau}_2(\tau_1, \tau_2), \tau_3$, где теперь функции $\tilde{\tau}_{1,2}(\tau_1, \tau_2)$ определяются задачей о движении пары взаимодействующих частиц *1* и *2*.

Подставив теперь (17,10) в (16,7) и перейдя везде от функций $f^{(1)}$ к функциям $f = \mathcal{N} f^{(1)}$, найдем кинетическое уравнение в виде[1])

$$\frac{\partial f(t, \tau_1)}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f(t, \tau_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = \mathrm{St}^{(2)} f + \mathrm{St}^{(3)} f, \quad (17{,}12)$$

где

$$\mathrm{St}^{(2)} f(t, \tau_1) = \int \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \{\hat{S}_{12} f(t, \tau_1)\, f(t, \tau_2)\}\, d\tau_2, \quad (17{,}13)$$

$$\mathrm{St}^{(3)} f(t, \tau_1) = \\ = \frac{1}{\mathcal{N}} \int \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \{\hat{R}_{123} f(t, \tau_1)\, f(t, \tau_2)\, f(t, \tau_3)\}\, d\tau_2\, d\tau_3. \quad (17{,}14)$$

Первый из этих интегралов есть интеграл двойных, а второй — тройных столкновений. Рассмотрим их структуру детальнее.

В обоих интегралах в подынтегральных выражениях фигурируют функции f, взятые в различных точках пространства. В интеграле двойных столкновений эффект этой «нелокальности» надо выделить в виде поправки к обычному (больцмановскому) интегралу. Для этого разложим в нем медленно меняющиеся (на расстояниях $\sim d$) функции f по степеням разности $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Поскольку эти функции стоят в подынтегральном выражении под знаком оператора $\hat{S}_{12}$, рассмотрим сначала величины $\hat{S}_{12}\mathbf{r}_1$ и $\hat{S}_{12}\mathbf{r}_2$, в которые этот оператор преобразует переменные $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$.

[1]) Путь для вывода поправочных членов к уравнению Больцмана был намечен уже *Н. Н. Боголюбовым* (1946). Приведение этих членов к окончательному виду осуществлено впервые *Грином* (*M. S. Green*, 1956).

Центр инерции двух частиц $(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)/2$ движется (в задаче двух тел) равномерно; поэтому оператор $\hat{S}_{12}$ эту сумму не меняет. С учетом этого обстоятельства пишем

$$\hat{S}_{12}\mathbf{r}_1=\hat{S}_{12}\left(\frac{\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2}{2}+\frac{\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2}{2}\right)=\mathbf{r}_1+\frac{\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1}{2}-\frac{1}{2}\hat{S}_{12}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1),$$
$$\hat{S}_{12}\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1+\frac{\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1}{2}+\frac{1}{2}\hat{S}_{12}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1).$$

Разложив теперь функции

$$\hat{S}_{12}f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_1)=f(t,\ \hat{S}_{12}\mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_{10}),$$
$$\hat{S}_{12}f(t,\ \mathbf{r}_2,\ \mathbf{p}_2)=f(t,\ \hat{S}_{12}\mathbf{r}_2,\ \mathbf{p}_{20})$$

по $\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$ с точностью до членов первого порядка, получим

$$\mathrm{St}^{(2)}f=\mathrm{St}_0^{(2)}f+\mathrm{St}_1^{(2)}f, \tag{17,15}$$

где

$$\mathrm{St}_0^{(2)}f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_1)=\int\frac{\partial U_{12}}{\partial\mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_1}\{f(t,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{10})f(t,\mathbf{r}_2,\mathbf{p}_{20})\}\,d\tau_2, \tag{17,16}$$

$$\mathrm{St}_1^{(2)}f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_1)=$$
$$=\frac{1}{2}\int\frac{\partial U_{12}}{\partial\mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_1}\left\{(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_1}f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_{10})f(t,\ \mathbf{r}_2,\ \mathbf{p}_{20})+\right.$$
$$+\left[f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_{10})\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_1}f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_{20})-f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_{20})\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_1}f(t,\ \mathbf{r}_1,\ \mathbf{p}_{10})\right]\times$$
$$\left.\times\hat{S}_{12}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\right\}d\tau_2 \tag{17,17}$$

(дифференцирования по $\mathbf{r}_1$ производятся при постоянном $\mathbf{p}_{10}$ или $\mathbf{p}_{20}$).

Интеграл (17,16) совпадает с (16,12)[1]; в § 16 было показано, каким образом (путем выполнения одного из трех интегрирований по пространственным координатам) этот интеграл приводится к обычному больцмановскому виду.

Обратимся к интегралу тройных столкновений (17,14). Учет «нелокальности» в этом интеграле был бы превышением над принятой здесь точностью, так как сам этот интеграл уже является малой поправкой. Поэтому в аргументах трех функций f в нем надо положить все радиус-векторы $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$ одинаковыми (совпадающими с $\mathbf{r}_1$) и, сверх того, считать, что оператор $\hat{R}_{123}$ на

---

[1]) Выражение (17,16) отличается от (16,12) заменой t_0 на t в аргументах функций f. После такой замены, однако, правое равенство (16,13) все равно имеет место, поскольку зависимости от $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ входят только через $\mathbf{p}_{10}$, $\mathbf{p}_{20}$, являющиеся интегралами движения.

эти переменные вообще не действует[1]):

$$\mathrm{St}^{(3)}f(t,\, \mathbf{r}_1,\, \mathbf{p}_1) =$$
$$= \frac{1}{\mathcal{N}} \int \frac{\partial U_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \left\{ \hat{R}_{123} f(t,\, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\, f(t,\, \mathbf{r}_1,\, \mathbf{p}_2)\, f(t,\, \mathbf{r}_1,\, \mathbf{p}_3) \right\} d\tau_2\, d\tau_3. \quad (17{,}18)$$

Рассмотрим несколько более детально структуру оператора $\hat{R}_{123}$ с целью уяснения характера процессов столкновений, учитываемых интегралом (17,18).

Прежде всего, оператор $\hat{R}_{123}$ (как и оператор $\hat{G}_{123}$ (17,4)) обращается в нуль, если хотя бы одна из трех частиц не взаимодействует с остальными. В число процессов, для которых

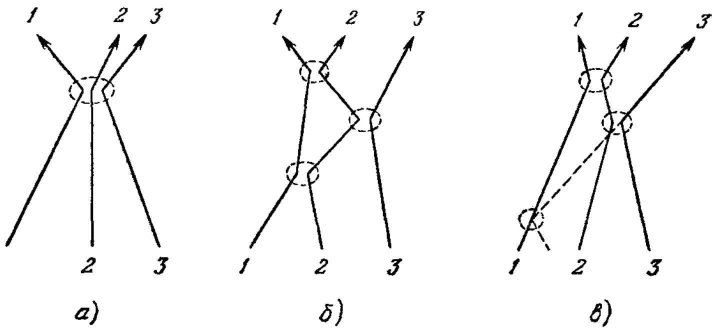

Рис. 5.

$\hat{R}_{123} \neq 0$, входят, однако, не только тройные (в буквальном смысле этого слова) столкновения, но и совокупности нескольких двойных.

В истинных тройных столкновениях три частицы одновременно вступают в «сферу взаимодействия», как это схематически изображено на рис. 5, *а*. Но оператор $\hat{R}_{123}$ отличен от нуля также и для таких процессов «тройных взаимодействий», которые сводятся к трем последовательным двойным столкновениям, причем одна из пар частиц сталкивается между собой дважды; пример такого процесса схематически изображен на рис. 5, *б* (для этого процесса $\hat{S}_{13} = 1$, так что оператор $\hat{R}_{123}$ сводится к $\hat{S}_{123} - \hat{S}_{12}\hat{S}_{23}$)[2]).

[1]) Подчеркнем, во избежание недоразумений, что эти упрощения отнюдь не означают, что подынтегральное выражение вообще перестает зависеть от $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$; зависимость от этих переменных остается через посредство S-операторов, которые превращают импульсы $\mathbf{p}_a$ в функции $\tilde{\mathbf{p}}_a(\mathbf{r}_1,\, \mathbf{r}_2,\, \mathbf{r}_3,\, \mathbf{p}_1,\, \mathbf{p}_2,\, \mathbf{p}_3)$.

[2]) В то же время оператор $\hat{R}_{123}$ (в противоположность оператору $\hat{G}_{123}$!) обращается в нуль для последовательности всего двух столкновений. Так, для процесса, составленного из столкновений *2—3* и *1—2*, было бы $\hat{S}_{123} = \hat{S}_{12}\hat{S}_{23}$, $\hat{S}_{13} = 1$, так что $\hat{R}_{123} = 0$.

Более того, оператором $\hat{R}_{123}$ учитываются также и случаи, когда одно (или более) из трех столкновений является «воображаемым», т. е. возникающим, лишь если не учитывать влияния на траекторию частиц какого-либо из реальных столкновений. Пример такого процесса изображен на рис. 5, *в*: столкновение *1—3* имело бы место лишь в отсутствие искажения траектории частицы *3* ее столкновением с частицей *2*[1]) (для этого процесса $\hat{S}_{123}=\hat{S}_{12}\hat{S}_{23}$, но $\hat{S}_{13}\neq 1$, так что $\hat{R}_{123}$ сводится к $-\hat{S}_{12}\hat{S}_{13}+\hat{S}_{12}$).

Подобно тому, как преобразовывался в § 16 интеграл $\mathrm{St}_0^{(2)}$, может быть выполнено одно из шести интегрирований по координатам в интеграле тройных столкновений; при этом потенциал взаимодействия U_{12} в явном виде исчезает из формул[2]).

§ 18. Вириальное разложение кинетических коэффициентов

В §§ 7, 8 было уже указано, что независимость коэффициентов теплопроводности и вязкости от плотности (или давления) газа является следствием учета одних только парных столкновений молекул. Именно для таких столкновений их частота (т.е. число столкновений, испытываемых в 1 с заданной молекулой) пропорциональна плотности N, длина пробега $l\sim 1/N$, а поскольку η и $\varkappa$ пропорциональны Nl, они оказываются независящими от N. Получающиеся таким образом значения (обозначим их η_0 и $\varkappa_0$) являются, конечно, лишь первыми членами разложения этих величин по степеням плотности (эти разложения называют *вириальными*). Уже в следующем приближении появляется зависимость от плотности вида

$$\varkappa=\varkappa_0(1+\alpha Nd^3),\quad \eta=\eta_0(1+\beta Nd^3), \tag{18,1}$$

где d—параметр порядка величины молекулярных размеров, а α, β—безразмерные постоянные. Эти первые поправки имеют двоякое происхождение, отраженное в поправочных членах $\mathrm{St}^{(3)}$ и $\mathrm{St}_1^{(2)}$ в кинетическом уравнении. Тройные столкновения (частота которых пропорциональна N^2) приводят к уменьшению длины пробега. Нелокальность же парных столкновений приводит к возможности передачи импульса и энергии через некоторую поверхность без ее фактического пересечения сталкивающимися частицами: частицы сближаются на расстояние $\sim d$ и затем расходятся, оставаясь по разные стороны от поверхности; этот эффект приводит к увеличению потоков импульса и энергии.

---

[1]) Напомним, что по смыслу действия S-операторов надо следить за траекториями частиц по направлению назад во времени!

[2]) Проведение этого преобразования—см. *Green M. S.*—Phys. Rev. 1964, v. 136A, p. 905.