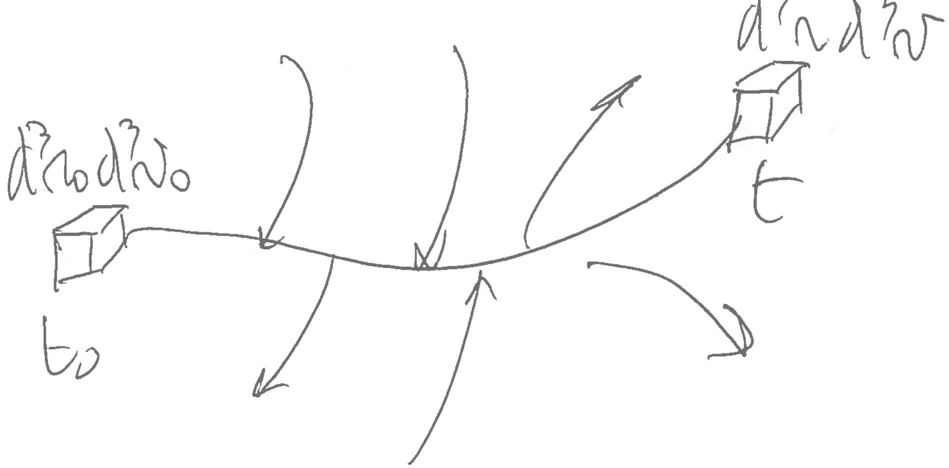
Formulação em termos de um integral de caminho

Pretende-se obter $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ tendo em conta os efeitos das colisões moleculares. Sem colisões, uma molécula em $\vec{r}$ e $\vec{v}$ no instante t teria, no instante anterior $t_0 = t - t'$, um $\vec{r}_0$ e um $\vec{v}_0$ dados pelas equações do movimento. Não havendo colisões, $f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0)$; havendo colisões, haverá partículas que "entram" para a trajectória que uma partícula teria sem colisões, e outras que "saem". Ora, a probabilidade de uma molécula sofrer uma colisão imediatamente antes de t_0, i.e. entre $t_0 - dt'$ e t_0, é dt'/τ, a probabilidade de que sobreviva sem sofrer colisões entre t_0 e t, durante o intervalo de tempo t', é $e^{-t'/\tau}$. Então, a probabilidade de que, tendo sofrido uma colisão imediatamente antes de t_0, uma molécula continue o seu movimento sem sofrer mais nenhuma colisão é

$$\frac{dt'}{\tau} e^{-t'/\tau}$$



Seja $f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0)\, d^3r_0\, d^3v_0$ o número de moléculas que "entrou" em $\vec{r}_0$ e $\vec{v}_0$ no instante t_0; a fracção destas moléculas que vai sobreviver sem colisões e chegar a $\vec{r}$ e $\vec{v}$ no instante t é dada por $e^{-t'/\tau}\, dt'/\tau$, pelo que o número daquelas moléculas que vai chegar a $\vec{r}$ e $\vec{v}$ no instante t é

$$f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t_0)\, e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau}\, d^3r_0\, d^3v_0$$

O número total de moléculas que vai, assim, chegar a $\vec{r}$ e $\vec{v}$ no instante t é dado pela soma da expressão acima sobre todos os possíveis instantes prévios $t_0 = t - t'$:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t)\, d^3r\, d^3v = \left(\int_0^\infty f^{(0)}(\vec{r}_0, \vec{v}_0, t - t')\, e^{-t'/\tau} \frac{dt'}{\tau} \right) d^3r_0\, d^3v_0$$

Como $d^3r\,d^3v = d^3r_0\,d^3v_0$ (a constância do elemento de volume resulta da constância de f, expressa em $Df=0$, e do número de moléculas $f\,d^3r\,d^3v$),

$$\boxed{f(\vec{r},\vec{v},t) = \int_0^\infty f^{(0)}(\vec{r}_0,\vec{v}_0,t-t')\,e^{-t'/\tau}\frac{dt'}{\tau}}$$

em que, obviamente, as coordenadas prévias $\vec{r}_0$ e $\vec{v}_0$ são funções do tempo decorrido t'. Fazendo, então,

$$\boxed{f^{(0)}[t'] \equiv f^{(0)}[\vec{r}_0(t-t'),\vec{v}_0(t-t'),t-t']}$$

tem-se

$$\boxed{f(\vec{r},\vec{v},t) = \int_0^\infty f^{(0)}[t']\,e^{-t'/\tau}\frac{dt'}{\tau} = -\int_0^\infty f^{(0)}[t']\,d(e^{-t'/\tau})} =$$

$$\boxed{= -\left[f^{(0)}[t']\,e^{-t'/\tau}\right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t']}{dt'}\,e^{-t'/\tau}\,dt'}$$

Como $f^{(0)}[0] = f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t)$, vem

$$\boxed{\Delta f \equiv f(\vec{r}, \vec{v}, t) - f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) = \int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t']}{dt'} e^{-t'/\tau} dt'}$$

que dá directamente a diferença (normalmente pequena) para a distribuição que é o resultado imediato das colisões, $f^{(0)}$.

Para evitar uma análise detalhada das colisões, assumir-se-à que o efeito destas é simplesmente o de restaurar localmente a distribuição à sua forma de equilíbrio, tipicamente uma Maxwelliana, mas cujos parâmetros n, β e $\vec{u}$ (respectivamente, densidade, temperatura e velocidade de deriva) dependem de $\vec{r}$ e t (mas não de $\vec{v}$):

$$\boxed{f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m (\vec{v} - \vec{u})^2}}$$

Há algumas condições de consistência que devem ser verificadas por exemplo, que a densidade deve permanecer inalterada imediatamente antes e após uma colisão:

$$\int d^3v\, f(\vec{r},\vec{v},t) = \int d^3v\, f^{(0)}(\vec{r},\vec{v},t) \, ,$$

pois a posição de uma molécula não se pode alterar instantaneamente (apesar de a sua velocidade poder variar de forma muito pronunciada num intervalo de tempo muito curto em resultado de uma colisão).

O resultado obtido é a formulação do problema de transporte em termos de um integral de caminho. Permite calcular $f(\vec{r},\vec{v},t)$ conhecendo o tempo de colisão $\tau(v)$ e assumindo uma distribuição $f^{(0)}(\vec{r},\vec{v},t)$ que descreve a distribuição local de equilíbrio imediatamente após uma colisão. Esta formulação não é exacta: assume a existência de um tempo de colisão que pode ser calculado a partir da secção eficaz.

Além disso, assume também que é sempre a mesma distribuição que é restaurada após colisões (desprezando eventuais efeitos de memória ao considerar que a velocidade após uma colisão não depende da velocidade imediatamente anterior). Contudo, é uma formulação bastante útil, que tem a enorme vantagem de permitir discutir situações físicas complexas sem ter que lidar com dificuldades matemáticas que rapidamente se podem tornar proibitivas.

Exemplo: cálculo da condutividade eléctrica

Considere-se uma vez mais um gás de partículas de massa m e carga e, sob o efeito de um campo eléctrico uniforme $\vec{E} \equiv E\,\hat{e}_z$. Considere-se, ainda, que as colisões restauram localmente uma função de equilíbrio da forma

$$f^{(0)}(\vec{r},\vec{v},t) \equiv g(\varepsilon) \quad \text{com } \varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$$

Se as moléculas do gás seguirem uma estatística de Maxwell-Boltzmann

$$g(\varepsilon) = n\left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta\varepsilon}$$

Se uma partícula tiver uma posição $\vec{r}$ e uma velocidade $\vec{v}$ no instante t, a posição $\vec{r}(t_0)$ e a velocidade $\vec{v}(t_0)$ no instante t_0 podem ser obtidas das equações do movimento

$$\frac{dv_x}{dt_0} = \frac{dv_y}{dt_0} = 0 \quad e \quad m\frac{dv_z}{dt_0} = eE$$

Com $t' = t - t_0$

$$\frac{df^{(0)}}{dt'} = -\frac{df^{(0)}}{dt_0} = -\frac{dg}{dt_0} = -\frac{\partial g}{\partial v_z}\frac{dv_z}{dt_0} = -\frac{\partial g}{\partial v_z}\frac{eE}{m}$$

donde

$$\frac{df^{(0)}}{dt'} = -\frac{eE}{m}\frac{\partial g}{\partial v_z} = -\frac{eE}{m}\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_z}\frac{dg}{d\varepsilon} = -eEv_z\frac{dg}{d\varepsilon}$$

Ora, $df^{(0)}/dt'$ é para ser usado em

$$\Delta f = \int_0^\infty \frac{df^{(0)}}{dt'} e^{-t'/\tau} dt'$$

Note-se que a integranda se torna arbitrariamente pequena para $t' >> \tau$, o que faz com que seja necessário resolver as equações do movimento apenas para tempos t' muito da ordem de τ, $t' \lesssim \tau$. Assumindo ainda que E é suficientemente pequeno para que v_z não varie apreciavelmente durante um tempo da ordem de τ (i.e., se $(dv_z/dt)\tau = (eE/m)\tau << \bar{v}$), então $dg/d\varepsilon$ e v_z no integral acima podem ser avaliados em t em vez de t_0. Desta forma

$$\Delta f \simeq -eEv_z \frac{dg}{d\varepsilon} \int_0^\infty e^{-t'/\tau} dt' = -eE\tau v_z \frac{dg}{d\varepsilon}$$

ou

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) \simeq g(\varepsilon) - eE\tau v_z \frac{dg}{d\varepsilon}$$

A densidade de corrente segundo uma direcção $\vec{n}$ é

$$j_n = e\int d^3v\, f\, v_n$$

Como g só depende de $v=|\vec{v}|$, $\int d^3v\, g\, v_n = 0$, e como τ também só depende de v, a única direcção com uma contribuição não nula para o outro integral é $\vec{n}=\vec{e}_z$ e, então,

$$j_z = -e^2 E\int d^3v\, \tau v_z^2 \frac{dg}{d\varepsilon}$$

vindo, então, para a condutividade eléctrica

$$\sigma_{el} = -e^2\int d^3v\, \tau v_z^2 \frac{dg}{d\varepsilon}$$

Se $g(\varepsilon)$ for uma distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dg}{d\varepsilon} = -\beta g$$

Então,

$$\sigma_{el} = \beta e^2 \int d^3v\, g\, \tau\, v_z^2$$

Substituindo $\tau(v)$ por um valor médio $\bar{\tau}$,

$$\sigma_{el} \simeq \beta e^2 \bar{\tau} \int d^3v\, g\, v_z^2 = \beta e^2 \bar{\tau}\, n\, \overline{v_z^2}$$

Como $\overline{v_z^2}$ é calculado com a função de equilíbrio g, $\overline{v_z^2} = k_B T / m = 1/\beta m$,

$$\sigma_{el} \simeq \frac{n e^2}{m} \bar{\tau}$$

que é basicamente o resultado previamente obtido.

Exemplo: cálculo da viscosidade

Considerem-se as colisões como restaurando localmente uma distribuição de equilíbrio no referencial que se move com a velocidade u_x, no local da colisão.

Ou seja,

$$f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t) = g[v_x - u_x(z), v_y, v_z] = g(U_x, U_y, U_z)$$

com $U_x = v_x - u_x(z)$, $U_y = v_y$ e $U_z = v_z$ e $g(U_x, U_y, U_z)$ a Maxwelliana

$$g(U_x, U_y, U_z) = g(U) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}\beta m U^2}$$

Na ausência de forças externas, a velocidade entre colisões é constante, e a única equação relevante é:

$$\frac{dz(t_0)}{dt_0} = v_z(t_0) = v_z$$

$f^{(0)}[t']$ depende de t' através da dependência em z de u_x.

Assim,

$$\boxed{\frac{df^{(0)}}{dt'} = -\frac{df^{(0)}}{dt_0} = -\frac{\partial g}{\partial v_x}\frac{\partial v_x}{\partial t_0} = -\frac{\partial g}{\partial v_x}\left(-\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)\frac{dz}{dt_0}}$$

ou

$$\boxed{\frac{df^{(0)}}{dt'} = \frac{\partial g}{\partial v_x}\frac{\partial u_x}{\partial z}\, v_z}$$

donde

$$\boxed{\Delta f \approx \frac{\partial u_x}{\partial z}\frac{\partial g}{\partial v_x}\, v_z \tau}$$

e

$$\boxed{f \simeq f^{(0)} + \frac{\partial u_x}{\partial z}\frac{\partial g}{\partial v_x}\, v_z \tau}$$

representando o segundo termo a alteração da distribuição de equilíbrio $f^{(0)}$ devida ao gradiente de velocidade.

Relembrando que

$$\underline{P_{zx} = m \int d^3v\, f\, v_z v_x}$$

e sendo $\underline{f^{(0)} = g(v)}$ apenas função de $|\vec{v}|$, $\underline{\int d^3v\, f^{(0)} v_z v_x = 0}$

por simetria, resulta

$$\underline{P_{zx} = m \frac{\partial u_x}{\partial z} \int d^3v \frac{\partial g}{\partial v_x} v_z^2 v_x \tau}$$

vindo, então, para a viscosidade

$$\underline{\eta = -m \int d^3v \frac{\partial g}{\partial v_x} v_z^2 v_x \tau}$$

Fazendo, mais uma vez, $\underline{\tau(v) \simeq \bar{\tau}}$

$$\underline{\eta \simeq -m\bar{\tau} \iint_{-\infty}^{+\infty} dv_y\, dv_z\, v_z^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \frac{\partial g}{\partial v_x} v_x} =$$

$$\underline{= -m\bar{\tau} \iint_{-\infty}^{+\infty} dv_y\, dv_z\, v_z^2 \left(g v_x \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x\, g \right) = m\bar{\tau} \int d^3v\, v_z^2 g}$$

Ou

$$\eta \simeq n m \overline{\tau}\, \overline{U_z^2}$$

Como $\overline{U_z^2}$ é calculado para a Maxwelliana g, aplica-se equipartição e $\overline{U_z^2} = K_B T/m$, donde

$$\eta \simeq n K_B T \overline{\tau}$$

Por simetria, $\overline{U_z^2} = \overline{U^2}/3$ e

$$\eta \simeq \frac{1}{3} n m \overline{\tau}\, \overline{U^2}$$

Aproximando $\overline{U^2} \simeq \overline{U}^2$ e fazendo $\overline{\tau}\, \overline{U} \simeq l$

$$\eta \simeq \frac{1}{3} n m \overline{U} l$$

Considerando ainda que u_x é suficientemente pequeno para se ter $\overline{U} \simeq \overline{v}$,

$$\eta \simeq \frac{1}{3} n m \overline{v} l$$

que é o resultado obtido antes por simples argumentos do livre percurso médio.