Formulação em termos da equação diferencial de Boltzmann

Na presença de colisões, as moléculas que, no instante t, estão em $d^3r\, d^3v$ não vão evoluir para $d^3r'\, d^3v'$, no instante t', de acordo apenas com a equação

$$\boxed{Df = 0}$$

De facto, devido às colisões, moléculas que inicialmente não estavam em $d^3r\, d^3v$ podem acabar por ser deflectidas para esse elemento de volume no espaço de fases, enquanto que moléculas que lá se encontram podem ser atiradas para fora dele.

Seja, então, $D_c f\, d^3r\, d^3v$ o número líquido de moléculas que, por unidade de tempo, são transferidas para $d^3r\, d^3v$ devido às colisões. Então, o número de moléculas que no instante $t' = t + dt$ se encontram num elemento de volume em torno de $\vec{r}' = \vec{r} + \dot{\vec{r}}\, dt$ e $\vec{v}' = \vec{v} + \dot{\vec{v}}\, dt$ tem de ser igual ao número de moléculas que no instante t estavam em torno de $\vec{r}$ e $\vec{v}$, e se deslocaram para $\vec{r} + \dot{\vec{r}}\, dt$ e $\vec{v} + \dot{\vec{v}}\, dt$, mais o número de moléculas que, em consequência das colisões, foram parar àquele elemento de volume.

Ou seja,

$$f(\vec{r}+\dot{\vec{r}}dt, \vec{v}+\dot{\vec{v}}dt, t+dt)\, d^3r' d^3v' = f(\vec{r},\vec{v},t)\, d^3r\, d^3v + D_c f\, d^3r\, d^3v\, dt$$

Tendo em conta que $d^3r' d^3v' = d^3r\, d^3v$ e que

$$f(\vec{r}+\dot{\vec{r}}dt, \vec{v}+\dot{\vec{v}}dt, t+dt) = f(\vec{r},\vec{v},t) + \frac{\partial f}{\partial t}dt + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\cdot\dot{\vec{r}}dt + \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\cdot\dot{\vec{v}}dt$$

$$= f(\vec{r},\vec{v},t) + Df\, dt$$

vem

$$Df = D_c f$$

que é a equação de Boltzmann. Apesar desta forma compacta, é uma equação extremamente complexa, com $D_c f$ escrito explicitamente em termos de integrais que envolvem f e descrevem a taxa à qual as moléculas entram e saem de $d^3r\, d^3v$ por causa das colisões.

Comecemos por fazer um tratamento aproximado do termo de colisões $D_c f$, assumindo que o efeito das colisões é sempre o de restaurar uma distribuição local de equilíbrio $f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t)$. Além disso, se a distribuição actual $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ for diferente de $f^{(0)}(\vec{r}, \vec{v}, t)$ supõe-se ainda que o efeito das colisões é restaurar f ao valor local de equilíbrio $f^{(0)}$ de forma exponencial e com um tempo dito de relaxação τ_0, que é da ordem do tempo médio entre colisões.

Pretende-se, assim, calcular o desvio $\Delta f \equiv f - f^{(0)}$ da função de distribuição actual para a função de distribuição local de equilíbrio, assumindo que Δf relaxa para zero exponencialmente, com um tempo de relaxação τ_0:

$$\boxed{\Delta f(t) = \Delta f(0)\, e^{-t/\tau_0}}$$

A taxa à qual as colisões restauram a função de equilíbrio é, assim,

$$\boxed{D_c f = \frac{d\Delta f}{dt} = -\frac{\Delta f}{\tau_0}}$$

Especificando,

$$D_c f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

e, para $\vec{r}$ e $\vec{v}$ fixos, f evolui em resultado das colisões de acordo com

$$f(t) = f^{(0)}(t) + \left[f(0) - f^{(0)}(0) \right] e^{-t/\tau_0}$$

Com estas hipóteses, a equação de Boltzmann escreve-se

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau_0}$$

que é uma equação linear às derivadas parciais e é a equação de Boltzmann com a aproximação do tempo de relaxação.

Equivalência das duas formulações

Pretende-se agora mostrar que a equação de Boltzmann com o termo de colisões escrito na aproximação do tempo de relaxação é totalmente equivalente ao integral de caminho usado para obter $f(\vec{r},\vec{v},t)$. Relembrando a expressão do integral de caminho

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

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

tem-se também

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

Subtraindo ambas as expressões

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}+\dot{\vec{r}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}+\dot{\vec{v}}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\right)dt = \int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t-t']}{dt}\,dt\, e^{-t'/\tau}\frac{dt'}{\tau} =$$

$$= -\frac{1}{\tau}\int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t-t']}{dt'}\, e^{-t'/\tau}\, dt'\, dt$$

ou

$$Df = -\frac{1}{\tau}\int_0^\infty \frac{df^{(0)}[t-t']}{dt'}\, e^{-t'/\tau}\, dt' = -\frac{1}{\tau} f^{(0)}[t-t']\, e^{-t'/\tau}\Big|_0^\infty -$$

$$-\frac{1}{\tau}\int_0^\infty f^{(0)}[t-t']\, e^{-t'/\tau}\frac{dt'}{\tau} = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau}$$

que é idêntico ao termo de colisões da equação de Boltzmann se identificarmos o tempo de relaxação τ_0 com o tempo médio entre colisões τ.

Exemplos do método da equação de Boltzmann

Considera-se como pequeno o desvio em relação à situação de equilíbrio. Se a situação for realmente de equilíbrio, sabe-se da mecânica estatística que

$$\underline{f^{(0)} \equiv f^{(0)}(\varepsilon)}$$

com $\varepsilon = mv^2/2 + V(\vec{r})$, sendo $V(\vec{r})$ o potencial que dá origem à força $\vec{F} = -\partial V/\partial \vec{r}$. Nestas condições, a equação de Boltzmann é trivialmente verificada, pois $f = f^{(0)}$

$$\underline{D_c f = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} = 0}$$

e

$$\underline{Df = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} = 0 + \vec{v}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{v}}}$$

ou

$$Df = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon}\left(\vec{v} \cdot \frac{\partial V}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot m\vec{v}\right) = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon}\left(-\vec{v} \cdot \vec{F} + \vec{v} \cdot \vec{F}\right) = 0$$

Se a situação corresponde a um pequeno desvio em relação ao equilíbrio, tem-se

$$f = f^{(0)} + f^{(1)} \quad \text{com} \quad f^{(1)} \ll f^{(0)}$$

e

$$D_c f = -\frac{f^{(1)}}{\tau} \quad , \quad Df \simeq D f^{(0)}$$

donde

$$D f^{(0)} \simeq -\frac{f^{(1)}}{\tau}$$

que corresponde, de facto, a uma técnica perturbativa para obter $f^{(1)}$.

Condutividade eléctrica

Na ausência do campo eléctrico $f^{(0)} = g(\varepsilon)$, com $\varepsilon = mv^2/2$ e $g(\varepsilon)$ a distribuição de Maxwell-Boltzman. No caso de um campo eléctrico uniforme e constante, $\vec{E} \equiv E\vec{e}_z$, é de esperar que f continue a ser independente de $\vec{r}$ e t, pelo que

$$\boxed{Df = \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \frac{eE}{m}\frac{\partial f}{\partial v_z} = \frac{f^{(0)} - f}{\tau}}$$

Fazendo, então, $f^{(0)} = g$ e $f = g + f^{(1)}$, com $f^{(1)} \ll g$, vem

$$\underbrace{\frac{eE}{m}\frac{\partial g}{\partial v_z}}_{\sim O(1)} + \underbrace{\frac{eE}{m}\frac{\partial f^{(1)}}{\partial v_z}}_{\sim O(2)} = \underbrace{-\frac{f^{(1)}}{\tau}}_{\sim O(1)}$$

Desprezando termos de 2.ª ordem,

$$\boxed{\frac{eE}{m}\frac{\partial g}{\partial v_z} \simeq -\frac{f^{(1)}}{\tau}}$$

e

$$\boxed{f^{(1)} \simeq -\frac{eE}{m}\tau\frac{\partial g}{\partial v_z} = -\frac{eE}{m}\tau\frac{\partial \varepsilon}{\partial v_z}\frac{dg}{d\varepsilon} = -eE\tau v_z\frac{dg}{d\varepsilon}}$$

que é o mesmo Δf obtido pelo método do integral de caminho.

Tendo em conta que $dg/d\varepsilon = -\beta g$, a condição $f^{(1)} \ll g$ traduz-se em $eE\tau v_z\beta = eE\tau v_z/k_BT \ll 1$, o que significa que o campo eléctrico E deve ser suficientemente pequeno para que a energia adquirida por uma partícula quando acelerada pelo campo durante um livre percurso médio $l = \tau v_z$ (i.e., entre colisões) é muito menor que a sua energia térmica k_BT. A condição acima pode ser reescrita como

$$\boxed{\frac{eE\tau v_z}{k_BT} \sim \frac{eE\tau\bar{v}}{k_BT} = \frac{eE\tau\bar{v}}{m\bar{v}^2} \sim \frac{eE\tau}{m\bar{v}} = \frac{E}{m}\frac{\tau}{v} \ll 1}$$

Como $F/m = dv_z/dt$, tem-se

$$\frac{dv_z}{dt}\tau \ll \bar{v},$$

a mesma condição no campo eléctrico que devia ser verificada quando obtivemos o mesmo resultado pelo integral do caminho.

Viscosidade

Na ausência de um gradiente de velocidade, assume-se

$$f^{(0)} = g(v_x - u_x, v_y, v_z) = g(U_x, U_y, U_z),$$

uma Maxwelliana relativa ao fluido em movimento com velocidade u_x constante. Havendo um gradiente de velocidade na direcção z, intui-se que f deverá depender apenas de z e, com $F = 0$,

$$Df = v_z \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f^{(0)} - f}{\tau}$$

Assim,

$$v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} \simeq -\frac{f^{(1)}}{\tau}$$

e

$$f^{(1)} \simeq -\tau v_z \frac{\partial f^{(0)}}{\partial z} = -\tau v_z \frac{\partial g}{\partial U_x}\frac{\partial U_x}{\partial z} = -\tau v_z \frac{\partial g}{\partial U_x}\left(-\frac{\partial u_x}{\partial z}\right) =$$

$$= v_z \tau \frac{\partial g}{\partial U_x}\frac{\partial u_x}{\partial z}$$

que é o resultado obtido anteriormente.