Equazioni del Tipo di Onsager

Consideriamo un sistema costituito da un'unica specie di particelle (atomi, molecole,...) le quali interagiscono fra loro tramite urti binari che sono descritti dalla sezione d'urto differenziale $S(g,\chi)\,d\vec{\Omega}$.

In un sistema dinamico costituito da un gran numero di particelle (atomi, molecole,...) le forze esterne e i gradienti spaziali danno origine a flussi di varia natura che possono essere studiati nell'ambito della "Teoria Cinetica". Questi flussi derivano dalla distorsione della funzione di distribuzione che non è più isotropa proprio per effetto di queste forze e dei gradienti spaziali.
Partiamo pertanto dall'equazione di Boltzmann indipendente dal tempo

$$v\vec{\Omega}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{r}}f(\vec{r},\vec{v},\vec{\Omega})+\vec{a}\cdot\vec{\Omega}\,v^2\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f(\vec{r},v,\vec{\Omega})}{v^2}\right)=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (1)$$

where $\vec{a}=\vec{F}/m$ is the acceleration.

essendo interessati a flussi stazionari e per le variabili $\vec{r}$, v, e $\vec{\Omega}$ $(\vec{v} = v\vec{\Omega})$.

Vogliamo ricavare, partendo dall' ~~Eq(1)~~ equazione di Boltzmann, Eq(1), le equazioni del tipo di Onsager che fanno, come funzioni incognite proprio la densità di corrente totale

$$\vec{\Gamma}_0(\vec{r}) = \int f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, v\vec{\Omega}\, dv\, d\vec{\Omega} \qquad (2,a)$$

e il flusso di calore totale

$$\vec{H}_0(\vec{r}) = \int \frac{1}{2} m v^2 f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, v\vec{\Omega}\, dv\, d\vec{\Omega} \qquad (2,b)$$

in funzione delle forze esterne e dei gradienti spaziali.

$$\vec{\Gamma}_0(\vec{r}) = \int_0^\infty \vec{\Gamma}(\vec{r}, v)\, dv = \dots$$

$$\vec{H}_0(\vec{r}) = \int_0^\infty \vec{H}(\vec{r}, v)\, dv = \dots$$

dove

$$\vec{\Gamma}(\vec{r}, v) = \int f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, v\vec{\Omega}\, d\vec{\Omega};$$

$$H(\vec{r}, v) = \int \frac{1}{2} m v^2 f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, v\vec{\Omega}\, d\vec{\Omega}$$

A tal fine sviluppiamo la funzione $f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})$ in armoniche sferiche $P_{\ell,m}(\vec{\Omega})$:

$$f(\vec{r}, v, \vec{\Omega}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} f_{\ell,m}(\vec{r}, v)\, P_{\ell,m}(\vec{\Omega}) \qquad (3)$$

dove

$$f_{\ell,m}(\vec{r}, v) = \frac{2\ell+1}{4\pi} \int f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, P^{*}_{\ell,m}(\vec{\Omega})\, d\vec{\Omega} \qquad (4)$$

come può essere facilmente ottenuto se ricordiamo la relazione di ortogonalità delle armoniche sferiche $P_{\ell,m}(\vec{\Omega})$

$$\int P_{\ell',m'}(\vec{\Omega})\, P^{*}_{\ell,m}(\vec{\Omega})\, d\vec{\Omega} = \frac{4\pi}{2\ell+1}\, \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{mm'} \qquad (5)$$

Se ora trascuriamo nello sviluppo in armoniche sferiche Eq(3) tutti i termini con $\ell \geq 2$ e se introduciamo la funzione di distribuzione scalare

$$f_0(\vec{r}, v) = \int f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, d\vec{\Omega} \qquad (6)$$

e il vettore

$$\vec{f}_1(\vec{r}, v) = \int f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, \vec{\Omega}\, d\vec{\Omega} \qquad (7)$$

otteniamo

$$f(\vec{r}, v, \vec{\Omega}) = \frac{1}{4\pi}\left[f_0(\vec{r}, v) + 3\vec{\Omega} \cdot \vec{f}_1(\vec{r}, v) \right] \qquad (8)$$

Sostituiamo ora questa espressione nell'equazione di Boltzmann, Eq(1), e consideriamo separatamente la parte destra dal termine di collisione.

Si ottiene per la parte destra dell'Eq(1)

$$v\vec{\Omega} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f_0(\vec{r}, v) + 3v\vec{\Omega} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\left(\vec{\Omega} \cdot \vec{f}_1(\vec{r}, v)\right) + \qquad (9)$$

$$+ \vec{a} \cdot \vec{\Omega}\, v^2 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f_0(\vec{r}, v)}{v^2}\right) + 3\vec{a} \cdot \vec{\Omega}\, v^2 \vec{\Omega} \cdot \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\vec{f}_1(\vec{r}, v)}{v^2}\right)$$

Moltiplicando l'Eq(9) per $\vec{\Omega}$ e integrando rispetto ~~ad~~ all'angolo solido $\vec{\Omega}$ si ha per la parte destra dell'Eq(1)

$$\frac{1}{3} v \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f_0(\vec{r}, v) + \frac{1}{3} \vec{a}\, v^2 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f_0(\vec{r}, v)}{v^2}\right) \qquad (10)$$

Termine di Collisione

L'integrale di collisione di Boltzmann

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = \int (f'f'_B - ff_B)\, g\, S(g,\chi)\, \mathrm{sen}\,\chi\, d\chi\, d\vec{v}_B \qquad (11)$$

è costituito, come ben noto, da due termini: un termine di guadagno e un termine di perdita. Occupiamoci separatamente di questi due termini.

a) Termine di perdita

Il termine di perdita è dato da

$$P = -\int f f_B\, g\, S(g,\chi)\, d\vec{\Omega}\, d\vec{v}_B \qquad (12)$$

$d\vec{\Omega} = \mathrm{sen}\,\chi\, d\chi\, d\varphi$
$f(\vec{v})\, d\vec{v} = f(v,\vec{\Omega})\, dv\, d\vec{\Omega}$
$f(\vec{v}) \rightarrow \frac{f(v,\vec{\Omega})}{v^2}$

dove $f \rightarrow f(\vec{r},\vec{v},t)$ e $f_B \rightarrow f(\vec{r},\vec{v}_B,t)$.

Dobbiamo fare un cambiamento di variabili; dalla variabile $\vec{v} \rightarrow v\vec{\Omega}$

$$P = -\frac{f(v,\vec{\Omega})}{v^2} \int f(v_B,\vec{\Omega}_B)\, g\, S(g,\chi)\, dv_B\, d\vec{\Omega}_B \qquad (13)$$

Introduciamo ora la sezione d'urto efficace macroscopica pesata con la parte isotropa di f, Eq(6), così definita

$$v\Sigma(\vec{r},v)=\frac{1}{4\pi}\int f_0(\vec{r},v_B)\, g\, S(g,x)\, dv_B\, d\vec{\Omega} \quad (14)$$

cosicché il termine di perdita diviene

$$P=-v\frac{f(v,\vec{\Omega})}{v^2}\Sigma(v) \quad (15)$$

Ricordiamo che il termine di collisione dell'Eq(1) è stato moltiplicato per v^2 e che l'Eq(10) è stata ottenuto moltiplicando l'Eq(1) per $\vec{\Omega}$ e integrando rispetto ad Ω. Ripetendo queste operazioni sul termine di perdita Eq(15), e uguagliando questo termine all'Eq(10) otteniamo

$$\frac{1}{3}v\frac{\partial}{\partial\vec{r}}f_0(\vec{r},v)+\frac{1}{3}\vec{a}v^2\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f_0(\vec{r},v)}{v^2}\right)+v\Sigma(\vec{r},v)\vec{f}_1(\vec{r},v)=0 \quad (16)$$

b) Termine di Guadagno

Consideriamo prima il caso di urto isotropo. Se moltiplichiamo questo termine per $\vec{\Omega}$ e integriamo rispetto ad $\vec{\Omega}$ si ha che per questo caso il termine di guadagno è nullo. Quindi l'equazione dalla quale ricavare la densità di corrente e il flusso di calore è l'Eq (16).

Se l'urto non è isotropo si può, in prima approssimazione, tener conto dell'anisotropia sostituendo la sezione d'urto Σ con la sezione d'urto di trasporto ~~Σ_{tr}~~ $\Sigma_{tr}(\vec{r},v)$

$$\Sigma_{tr}(\vec{r},v) = \Sigma(\vec{r},v)\Big(1 - \mu(\vec{r},v)\Big) \qquad (17)$$

dove μ è il coseno medio dell'angolo di diffusione nel sistema del laboratorio.

Densità di Corrente e Flusso di Calore

Ricordiamo che la densità di corrente e il flusso di calore per unità di velocità sono dati da

$$\vec{\Gamma}(\vec{r},v) = \int f(\vec{r},v,\vec{\Omega})\, v\, \vec{\Omega}\, d\vec{\Omega} \qquad (18,a)$$

$$\vec{H}(\vec{r},v) = \int \frac{1}{2} m v^2 f(\vec{r},v,\vec{\Omega})\, v\, \vec{\Omega}\, d\vec{\Omega} \qquad (18,b)$$

Se sostituiamo nelle Eq(18) la funzione di distribuzione approssimata data dall'Eq(8) otteniamo

$$\vec{\Gamma}(\vec{r},v) = v\, \vec{f}_1(\vec{r},v)\,; \quad \vec{H}(\vec{r},v) = \frac{1}{2} m v^2\, \vec{\Gamma}(\vec{r},v) \qquad (19)$$

cosicché dall'Eq(16) si ha

$$\vec{\Gamma}(\vec{r},v) = -\frac{v}{3\Sigma_{tr}(\vec{r},v)} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} f_0(\vec{r},v) - \frac{v^2}{3\Sigma_{tr}(\vec{r},v)} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{f_0(\vec{r},v)}{v^2}\right)\vec{a} \qquad (20)$$

Osserviamo ora che la funzione di distribuzione isotropa f_0 può essere scritta come

$$f_0(\vec{r},v) = n(\vec{r})\, \xi(\vec{r},v) \qquad (21)$$

dove n è la densità delle particelle che appare sempre come il risultato della normalizzazione

$$n(\vec{r}) = \int f(\vec{r}, v, \vec{\Omega})\, dv\, d\vec{\Omega} = \int f_0(\vec{r}, v)\, dv \qquad (22)$$

Introduciamo poi la temperatura T data da

$$\frac{3}{2} K T(\vec{r}) = \int \frac{1}{2} m v^2 f(\vec{r}, \vec{v})\, d\vec{v} = \int \frac{m v^2}{2} f_0(\vec{r}, v)\, dv \qquad (23)$$

È ragionevole per il presente problema assumere che la parte isotropa dello spettro ξ sia funzione di $\vec{r}$ tramite la $T(\vec{r})$ così che

$$f_0(\vec{r}, v) = n(\vec{r})\, \xi(v, T(\vec{r})) \qquad (24)$$

Questa ipotesi conduce alle seguenti due equazioni accoppiate per $\vec{\Gamma}(\vec{r}, v)$ e $\vec{H}(\vec{r}, v)$

$$\vec{\Gamma}(\vec{r}, v) = -\frac{v\,\xi}{3\Sigma_{tr}} \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} - \frac{n v}{3\Sigma_{tr}} \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} - \frac{n v^2}{3\Sigma_{tr}} \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\xi}{v^2}\right)\vec{a} \qquad (25,a)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, v) = -\frac{m v^3}{6\Sigma_{tr}} \xi \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} - \frac{m v^3 n}{6\Sigma_{tr}} \frac{\partial \xi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} - \frac{m v^2 n}{6\Sigma_{tr}} v^2 \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\xi}{v^2}\right)\vec{a} \qquad (25,b)$$

Infine, se integriamo le Eq(25) rispetta $\vec{v}$ otteniamo

$$\vec{\Gamma}_0(\vec{r}) = -D_0 \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} - \alpha \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} - S\vec{a} \qquad (26,a)$$

$$\vec{H}_0(\vec{r}) = -\gamma \frac{\partial n}{\partial \vec{r}} - \mathcal{K} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} - B\vec{a} \qquad (26,b)$$

Il coefficiente di diffusione D_0, il coefficiente di diffusione termica α (effetto Soret), il coefficiente di diffusione di energia γ (effetto Dufor), e il coefficiente di conduzione termica $\mathcal{K}$ sono definiti dalle Eq(25). Lo stesso vale per i coefficienti delle forze esterne. Così, per esempio, se le particelle del sistema sono elettroni e la forza $\vec{F}$ è la forza di Coulomb, e se trascuriamo i gradienti di n e T, l'Eq(25,a) diviene la "Legge di Coulomb"

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$