

José Renato Bonatto

**UMA DESCRIÇÃO CINÉTICA PARA O ESPALHAMENTO
DE LUZ EM MISTURAS DE GASES MONOATÔMICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Marques Jr.

Curitiba

2004

Resumo

A partir de um modelo cinético para a equação de Boltzmann que é compatível com a teoria hidrodinâmica para dois fluidos, estudamos o problema do espalhamento de luz em uma mistura binária de gases monoatômicos ideais. A comparação entre os resultados teóricos e os dados experimentais para uma mistura dos gases Hélio-Xenônio mostra que a equação cinética utilizada é capaz de descrever de forma satisfatória o espectro de espalhamento de luz de uma mistura binária, tanto no regime hidrodinâmico quanto no regime cinético.

Abstract

The spectral distribution of light scattered by spontaneous density fluctuations in a binary mixture of monatomic ideal gases is studied by using a kinetic model of the Boltzmann equation which is compatible with the two-fluid hydrodynamic theory. Comparison of the theoretical results with available light scattering experiments in helium-xenon gas mixtures shows that the model equation can be applied to describe the light scattering spectra in both hydrodynamic and kinetic regimes.

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Wilson Marques Jr. (orientador)
Ao Grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística
Aos meus professores
A prof^a Dra. Giselle Munhoz Alves
Aos colegas da Pós-Graduação
Aos meus pais
A minha filha Giovanna

Sumário

1	Introdução	6
2	Teoria do Espalhamento de Luz	10
2.1	Teoria Eletromagnética do Espalhamento de Luz	10
2.2	Flutuações e Funções de Correlação Temporal	16
2.3	Densidade Espectral da Luz Espalhada	18
3	Modelo Cinético para Misturas de Gases Monoatômicos	20
3.1	A Equação de Boltzmann	20
3.2	Equação de Transferência	21
3.3	Equação Modelo	21
4	Fator de Estrutura Dinâmico para uma Mistura Binária	26
4.1	Espalhamento de Luz na Mistura Binária	26
4.2	Linearização da Equação Cinética Modelo	27
5	Resultados	31
6	Conclusão	41
A	Coeficientes de Transporte	43
B	Elementos das Matrizes	45
	Referências Bibliográficas	47

Capítulo 1

Introdução

Antigamente, os coeficientes de transporte da teoria termodinâmica dos processos irreversíveis, como por exemplo viscosidade e condutividade térmica, eram determinados através de experimentos realizados em sistemas fora do equilíbrio termodinâmico [1]. Tais experimentos eram difíceis de serem realizados e os resultados obtidos não eram precisos.

O advento do laser e o progresso de suas técnicas nos últimos quarenta anos permitiram a determinação dos coeficientes de transporte de gases e líquidos em equilíbrio termodinâmico através de experimentos de espalhamento de luz [2]. Para tal são utilizadas as flutuações microscópicas espontâneas da densidade e temperatura que ocorrem no sistema. Tais flutuações influenciam a constante dielétrica do meio e produzem o espalhamento da luz incidente.

A partir do espectro obtido podemos determinar os coeficiente de transporte medindo a largura do pico central (pico de Rayleigh) e dos picos laterais (picos de Brillouin). A largura do pico de Rayleigh está relacionada com o coeficiente de condutividade térmica, enquanto que a largura dos picos de Brillouin é proporcional ao coeficiente de viscosidade cisalhamento. No caso de uma mistura, o pico central ainda está relacionado com os coeficientes de difusão e termo-difusão.

Em um experimento de espalhamento, a luz de um laser é focada em um fluido em equilíbrio termodinâmico. Parte desta luz é espalhada e observada em um detector. O sinal que chega no detector é uma grandeza que flutua e utilizamos um interferômetro para medirmos a função de auto-correlação desta flutuação.

A grandeza central na teoria do espalhamento de luz é o chamado fator de estrutura dinâmico, ou seja, a transformada de Fourier temporal da função de auto-correlação da flutuação da constante dielétrica, e ele pode ser determinado com o auxílio da hipótese da regressão de Onsager [3,4]. A hipótese da regressão de Onsager afirma que o comportamento

temporal da função de auto-correlação de uma grandeza que flutua é igual ao comportamento da relaxação para o equilíbrio realizado por uma perturbação macroscópica da grandeza. Tal relaxação é ditada pelos coeficientes de transporte do meio e, por causa disso, eles aparecem no fator de estrutura dinâmico.

Entretanto, a determinação dos coeficientes de transporte de um fluido não é a única utilidade da teoria do espalhamento de luz. Quando os coeficientes de transporte são conhecidos, podemos utilizar o fator de estrutura dinâmico para determinarmos a validade de uma certa teoria hidrodinâmica ou cinética [5].

Para gases e suas misturas, o problema de espalhamento de luz apresenta dois regimes bem distintos: o regime hidrodinâmico, onde as equações de balanço de massa, momento linear e energia, juntamente com as equações constitutivas para o tensor pressão e o fluxo de calor (Leis de Navier-Stokes e Fourier), podem ser utilizadas com sucesso [6] e o regime cinético onde, para descrever o espectro de espalhamento, temos que considerar a solução da equação de Boltzmann [7].

A teoria hidrodinâmica para o espalhamento de luz em uma mistura binária de fluidos foi desenvolvida primeiramente por Mountain e Deutch [8], que caracterizaram o estado macroscópico da mistura através dos campos densidade de massa parcial, velocidade e temperatura, e usaram as leis de Navier-Stokes, Fourier e Fick como equações constitutivas para o tensor pressão, fluxo de calor e fluxo de difusão, respectivamente. Mais tarde Cohen *et al.* [9] aperfeiçoaram a teoria hidrodinâmica do espalhamento de luz corrigindo um erro no trabalho original de Mountain e Deutch que haviam desprezado alguns termos nas expressões aproximadas para o espectro da luz espalhada.

Medidas no espectro de Rayleigh-Brillouin da luz espalhada em uma mistura binária de Hélio e Xenônio foram realizadas por Letamendia *et al.* [10] para diversas densidades, concentrações e ângulos de espalhamento. Para frações molares de Hélio maiores que um valor crítico, os dados experimentais são descritos com grande precisão pela teoria hidrodinâmica usual, e o espalhamento de luz mostra-se um bom método para se obter o coeficiente de termo-difusão, visto que a forma do espectro nas misturas de Hélio-Xenônio é muito sensível à presença e magnitude deste coeficiente. Por outro lado, quando a fração molar do Hélio não é muito pequena, são observados desvios sistemáticos entre os resultados experimentais e as previsões da teoria termodinâmica usual.

A fim de descrever tais desvios, Johnson [11] utilizou as equações linearizadas da teoria hidrodinâmica com duas temperaturas para uma mistura binária de gases de massas diferentes derivadas por Goebel *et al.* [12]. Na teoria de duas temperaturas, as equações de balanço linearizadas da teoria termodinâmica irreversível de misturas são suplementadas com uma equação de relaxação para a diferença de temperatura. Não foi observada uma

boa concordância quantitativa entre as experiências e as previsões teóricas, uma vez que os resultados apresentados por Johnson aplicam-se para misturas de partículas Maxwellianas, para as quais os efeitos de termo-difusão são ausentes. A inclusão dos efeitos de termo-difusão mostram uma melhora no acordo quantitativo entre a descrição com duas temperaturas e o experimento, mas não mostram mudança nas características qualitativas principais do espectro da luz espalhada.

Uma alternativa para calcular o espectro da mistura dos gases Hélio-Xenônio foi feita por Letamendia *et al.* [10] usando uma equação modelo de ordem superior derivada por Boley e Yip [13] que é baseada na equação de Boltzmann linearizada para moléculas de Maxwell. Esta descrição cinética foi bem sucedida para descrever o espectro da luz espalhada na mistura de Hélio-Xenônio em baixas pressões do Xenônio e pequenas frações molares do Xenônio, condições as quais os efeitos de termo-difusão podem ser desprezados. Para altas pressões e grandes frações molares os efeitos de termo-difusão são significativos, assim uma extensão da equação modelo para outros potenciais interatômicos (por exemplo, potencial de esfera rígida) é necessária.

Neste trabalho estudamos o espectro de espalhamento de luz para uma mistura binária de gases monoatômicos ideais utilizando o modelo cinético proposto por Fernandes e Marques Jr. [14] que é compatível com a teoria hidrodinâmica para dois fluidos. A derivação da equação cinética modelo é baseada no método proposto por Liu [15] para construção de equações modelo a partir da equação de Boltzmann. A determinação do espectro de espalhamento de luz segue da solução da equação modelo linearizada sujeita a condições iniciais apropriadas. Assumindo que as partículas da mistura interagem de acordo com o potencial de esfera rígida, resultados teóricos para o fator de estrutura dinâmico são obtidos e comparados com os dados experimentais de Letamendia *et al.* [10] para diversas misturas de Hélio com Xenônio. Tal comparação mostra que a equação cinética utilizada é capaz de descrever de forma satisfatória o espectro de espalhamento de luz de uma mistura binária de gases monoatômicos, tanto no regime hidrodinâmico quanto no regime cinético.

Nesta dissertação, os capítulos são organizados da seguinte forma: o Capítulo 2 trata da eletrodinâmica básica empregada no processo de espalhamento de luz e também da teoria da resposta linear que torna possível o espectro da luz espalhada. Já nos capítulos 3 e 4 o modelo cinético, propriamente dito, é desenvolvido e a equação de Boltzmann é encontrada e resolvida. No Capítulo 5 encontramos os espectros da luz espalhada e verificamos a validade do modelo cinético empregado confrontando nossos resultados teóricos com os dados experimentais.

Utilizou-se a notação cartesiana para tensores, com a convenção da soma de Einstein e a notação onde parênteses pontiagudos contendo índices indicam o deviante do tensor,

como em:

$$\frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j^\alpha}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{\partial v_\ell^\alpha}{\partial x_\ell} \delta_{ij}, \quad (1.1)$$

Capítulo 2

Teoria do Espalhamento de Luz

A luz de um laser que incide sobre um fluido em equilíbrio termodinâmico é espalhada devido às flutuações espontâneas que ocorrem na constante dielétrica do meio. O espectro da luz espalhada é determinado pelo chamado fator de estrutura dinâmico, que vem a ser a transformada de Fourier temporal da função de auto-correlação da flutuação da constante dielétrica. O fator de estrutura dinâmico pode ser calculado a partir das equações de balanço da termodinâmica ou a partir da equação de Boltzmann que descreve o sistema [2].

2.1 Teoria Eletromagnética do Espalhamento de Luz

As equações de Maxwell formam a base para a descrição de todos os fenômenos eletromagnéticos clássicos. Para um meio não condutor, onde a densidade volumétrica de carga ρ e a densidade de corrente \mathbf{J} são nulas, no sistema MKS elas podem ser escritas da seguinte forma [16] :

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.4)$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, \mathbf{D} é o deslocamento elétrico e \mathbf{B} a indução magnética.

Os vetores \mathbf{D} e \mathbf{B} estão relacionados com os vetores \mathbf{E} e \mathbf{H} através da polarização elétrica \mathbf{P} e a magnetização \mathbf{M} através das equações

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.6)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Se o meio a ser estudado for isotrópico e não magnético temos $\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$ e $\mathbf{M} = 0$, onde χ_e denota a susceptibilidade elétrica do meio. Sendo assim, a partir das equações (2.5) e (2.6) obtemos

$$\mathbf{D} = (\epsilon_0 + \chi_e) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (2.8)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do meio.

No experimento idealizado, como mostrado na figura 2.1, o feixe de um laser passa através de um polarizador para definir a polarização da luz incidente que atravessa a amostra do gás. Quando as moléculas desta amostra são sujeitas a esse campo elétrico suas cargas constituintes experimentam uma força e são conseqüentemente aceleradas emitindo radiação.

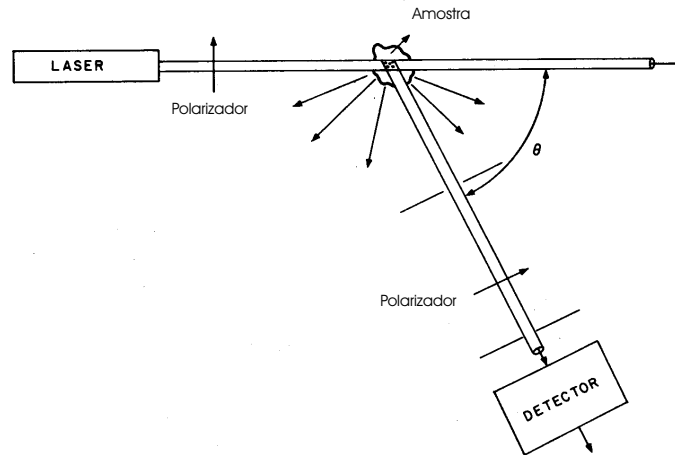


Figura 2.1: Esquema do experimento de espalhamento de luz

Para melhor definir o experimento podemos dividir esta amostra em muitas subregiões de igual volume. O campo elétrico espalhado total é a superposição dos campos elétricos irradiados por todas as cargas da amostra. Se a constante dielétrica (que depende da polarizabilidade) fosse idêntica em cada subregião, o campo elétrico espalhado de uma subregião

para a outra seria idêntico em amplitude, mas sempre seria possível encontrar uma subregião irradiando um campo elétrico oposto por um fator de fase (pois, depende da posição relativa da subregião). Desse modo, os efeitos dos espalhamentos laterais seriam cancelados uns pelos outros restando apenas a luz irradiada diretamente para frente. Mas as moléculas estão em constante movimento de translação e rotação provocando, com isso, uma flutuação local na constante dielétrica acarretando uma diferenciação na amplitude da luz irradiada por cada subregião.

A constante dielétrica local de um gás não magnético, não condutor e não absorvente pode ser escrita como :

$$\epsilon = \bar{\epsilon} + \delta\epsilon, \quad (2.9)$$

onde $\bar{\epsilon}$ é o valor da constante dielétrica na ausência de campos externos e $\delta\epsilon$ é a flutuação da constante dielétrica.

Como resultado final a luz é irradiada com várias amplitudes em todas as direções. Vamos estudar apenas a parcela de luz irradiada na direção do ângulo de espalhamento θ definido na figura 2.1. A luz passa através de um outro polarizador e finalmente incide no detector.

Se os campos incidentes são dados por $\mathbf{E}^I, \mathbf{D}^I, \mathbf{B}^I, \mathbf{H}^I$ e os campos espalhados por $\mathbf{E}^S, \mathbf{D}^S, \mathbf{B}^S, \mathbf{H}^S$ os campos totais são dados por :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^I + \mathbf{E}^S, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^I + \mathbf{D}^S, \quad (2.11)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^I + \mathbf{B}^S, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^I + \mathbf{H}^S. \quad (2.13)$$

Iremos considerar que as amplitudes dos campos espalhados são menores que a amplitudes dos campos incidentes. Substituindo (2.9) e (2.10) em (2.7) e (2.13) em (2.8) obtemos

$$\mathbf{D} = \bar{\epsilon} (\mathbf{E}^I + \mathbf{E}^S) + \delta\epsilon \mathbf{E}^I, \quad (2.14)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}^I + \mathbf{H}^S). \quad (2.15)$$

Na equação (2.14) desconsideramos o termo $\delta\epsilon \mathbf{E}^S$ por ser de segunda ordem, uma vez que o campo \mathbf{E}^S tem origem na flutuação $\delta\epsilon$.

Comparando as equações (2.11) e (2.12) com as equações (2.14) e (2.15) obtemos as seguintes relações :

$$\mathbf{D}^I = \bar{\epsilon} \mathbf{E}^I, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{D}^S = \bar{\epsilon} \mathbf{E}^S + \delta\epsilon \mathbf{E}^I, \quad (2.17)$$

$$\mathbf{B}^{\mathbf{I}} = \mu_0 \mathbf{H}^{\mathbf{I}}, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{B}^{\mathbf{S}} = \mu_0 \mathbf{H}^{\mathbf{S}}. \quad (2.19)$$

Uma vez que os campos totais e os campos incidentes satisfazem as equações de Maxwell, os campos espalhados também devem satisfazê-las, ou seja,

$$\nabla \times \mathbf{E}^{\mathbf{S}} = -\frac{\partial \mathbf{B}^{\mathbf{S}}}{\partial t}, \quad (2.20)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}^{\mathbf{S}} = \frac{\partial \mathbf{D}^{\mathbf{S}}}{\partial t}, \quad (2.21)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}^{\mathbf{S}} = 0, \quad (2.22)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}^{\mathbf{S}} = 0. \quad (2.23)$$

Substituindo as equações (2.17) e (2.19) na equação (2.20) temos

$$\mu_0 \bar{\epsilon} \frac{\partial \mathbf{H}^{\mathbf{S}}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{D}^{\mathbf{S}} = \nabla \times (\delta\epsilon \mathbf{E}^{\mathbf{I}}). \quad (2.24)$$

Tomando o rotacional da equação acima e utilizando a equação (2.21) segue

$$\mu_0 \bar{\epsilon} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{\mathbf{S}}}{\partial t^2} + \nabla \times (\nabla \times \mathbf{D}^{\mathbf{S}}) = \nabla \times (\nabla \times (\delta\epsilon \mathbf{E}^{\mathbf{I}})). \quad (2.25)$$

Utilizando agora a identidade $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$ e lembrando que $c = 1/\sqrt{\mu_0 \bar{\epsilon}}$, onde c é a velocidade da luz no gás, obtemos a seguinte equação de onda não homogênea :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{\mathbf{S}}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{D}^{\mathbf{S}} = \nabla \times (\nabla \times (\delta\epsilon \mathbf{E}^{\mathbf{I}})). \quad (2.26)$$

Fazendo uso do vetor de Hertz $\mathbf{\Pi}$ e da relação $\mathbf{D}^{\mathbf{S}} = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{\Pi})$ [17], obtemos a seguinte equação de onda :

$$\nabla^2 \mathbf{\Pi} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{\Pi}}{\partial t^2} = -(\delta\epsilon)(\mathbf{E}^{\mathbf{I}}). \quad (2.27)$$

A solução formal desta equação vale

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\delta\epsilon(\mathbf{r}, t') \mathbf{E}^{\mathbf{I}}(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

onde

$$t' = t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{c}, \quad (2.29)$$

é o chamado tempo de retardamento e os vetores \mathbf{R} e \mathbf{r} são definidos na figura 2.2.

Iremos assumir que o tempo de duração de uma flutuação na constante dielétrica é pequeno, porém, muito maior do que o tempo que a luz leva para chegar ao detector. Tal fato nos permite desprezar o retardo nas flutuações da constante dielétrica e escrever $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t') = \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$. No entanto, para o campo elétrico isto não é possível, uma vez que o período da luz visível

$$T = \frac{\lambda}{c} = \frac{6 \times 10^{-7}}{3 \times 10^8} = 2 \times 10^{-15} \text{ s},$$

é pequeno se comparado com $t - t' = |\mathbf{R} - \mathbf{r}|/c \approx 10^{-8}s$.

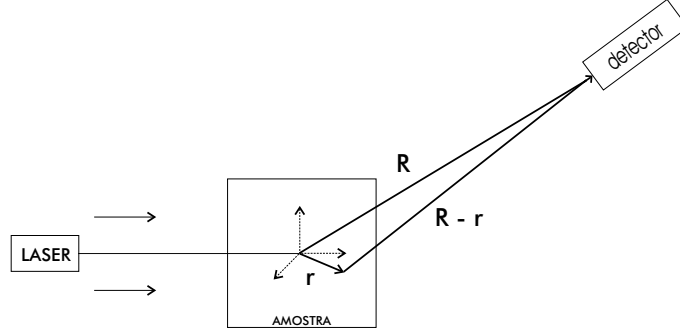


Figura 2.2: Geometria do espalhamento

A partir da equação (2.28) obtemos a seguinte expressão para as componentes do vetor \mathbf{D}^S :

$$D_i^S(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_l} \left[\frac{E_m^I(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.30)$$

Se o detector estiver a uma grande distância em relação ao volume que sofre espalhamento (aproximadamente 1m), então $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}$, desprezando-se os termos de ordem $1/R^2$ e considerando que [7]

$$|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \cong R - \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}}{R},$$

temos :

$$D_i^S(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{1}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^2 E_m^I(\mathbf{r}, t')}{\partial t'^2} d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Na posição do detector o campo elétrico está relacionado com o deslocamento elétrico através da expressão $D_i^S(\mathbf{R}, t) = \epsilon_0 E_i^S(\mathbf{R}, t)$. Sendo assim, temos

$$E_i^S(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 c^2} \frac{1}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \frac{\partial^2 E_m^I(\mathbf{r}, t')}{\partial t'^2} d\mathbf{r}. \quad (2.32)$$

Em um experimento de espalhamento de luz, consideramos a luz incidente como uma onda plana eletromagnética dada por :

$$\hat{\mathbf{E}}^I(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}^I \hat{E}_0 \exp i[\mathbf{k}^I \cdot \mathbf{r} - \omega^I t], \quad (2.33)$$

onde $\hat{\mathbf{E}}^I(\mathbf{r}, t)$ é o campo elétrico complexo na posição \mathbf{r} e no instante t , \mathbf{n}^I é o vetor unitário na direção do vetor campo elétrico incidente, \hat{E}_0 é a amplitude complexa do campo, $\mathbf{k}^I = (\omega^I/c) \hat{\mathbf{k}}^I$ é o vetor de onda (ou vetor de propagação), ω^I é a frequência angular e $\hat{\mathbf{k}}^I$ é o versor especificando a direção de propagação da onda incidente.

Vamos definir o vetor de espalhamento \mathbf{q} , dado pela diferença entre os vetores de onda incidente \mathbf{k}^I e espalhado \mathbf{k}^S representado por :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^I - \mathbf{k}^S,$$

e cuja geometria é mostrada na figura 2.3, através da qual observamos que

$$q^2 = (k^I)^2 + (k^S)^2 - 2k^I k^S \cos \theta. \quad (2.34)$$

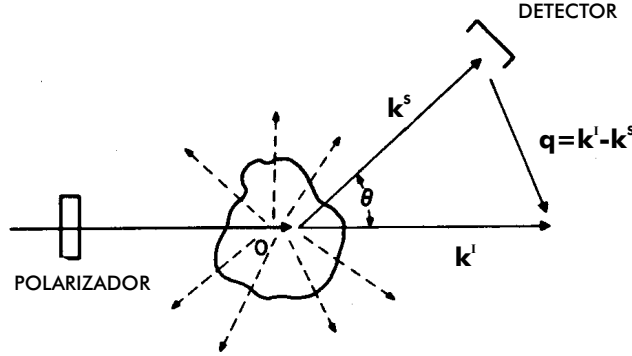


Figura 2.3: Definição do vetor \mathbf{q}

Desde que, neste processo, a onda espalhada tenha essencialmente o mesmo comprimento de onda da onda incidente $\lambda^I \approx \lambda^S$:

$$|\mathbf{k}^I| = \frac{(2\pi)}{\lambda^I} \approx |\mathbf{k}^S|, \quad (2.35)$$

onde λ^I e λ^S são os comprimentos de onda no vácuo da luz incidente e espalhada respectivamente, temos :

$$q^2 = 2(k^I)^2(1 - \cos \theta). \quad (2.36)$$

Entretanto, utilizando a relação $(1 - \cos \theta) = 2 \sin^2(\theta/2)$, vemos que o módulo do vetor de espalhamento é dado pela expressão

$$q = 2k^I \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.37)$$

Essa é a conhecida condição de Bragg que fornece o módulo do vetor de espalhamento \mathbf{q} para um dado ângulo de espalhamento θ . Vemos a partir da condição de Bragg que as flutuações mais lentas (grandes comprimentos de onda) são observadas para pequenos ângulos de espalhamento, enquanto que as flutuações mais rápidas (pequenos comprimentos de onda) são observadas para grandes ângulos de espalhamento.

Substituindo a equação (2.33) em (2.32) obtemos :

$$\hat{E}_i^S(\mathbf{R}, t) = -\frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(\omega^I)^2}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) n_m^I e^{i(k^I R - \omega^I t)} \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

A equação (2.38) pode ser expressa em termos da transformada de Fourier da flutuação da constante dielétrica $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$:

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \int_V \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.39)$$

Introduzindo (2.39) em (2.38) temos :

$$\hat{E}_i^S(\mathbf{R}, t) = -\frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(\omega^I)^2}{R} \left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im} \right) n_m^I e^{i(k^I R - \omega^I t)} \delta\epsilon(\mathbf{q}, t), \quad (2.40)$$

Da equação (2.40) obtemos o valor de $\hat{E}^S(\mathbf{R}, t)$ ao multiplicar escalarmente esta expressão por \mathbf{n}^S , tal que $\mathbf{n}^S \cdot \mathbf{R} = 0$.

$$\hat{E}^S(\mathbf{R}, t) = \mathbf{n}^S \cdot \hat{\mathbf{E}}^S(\mathbf{R}, t) = \frac{\hat{E}_0}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{(\omega^I)^2}{R} (\mathbf{n}^I \cdot \mathbf{n}^S) e^{i(k^I R - \omega^I t)} \delta\epsilon(\mathbf{q}, t). \quad (2.41)$$

2.2 Flutuações e Funções de Correlação Temporal

Em experimentos de espalhamento de luz iremos admitir que o campo da luz incidente é suficientemente fraco para que o sistema responda linearmente a ele [2]. O problema teórico básico é descrever a resposta de um sistema em equilíbrio para este campo fraco incidente, ou mais precisamente, as mudanças (variação da frequência, mudança na polarização, etc...) devida a interação do campo elétrico com o sistema.

Quando dois sistemas são levemente acoplados é necessário conhecer apenas como ambos os sistemas se comportam na ausência do acoplamento para descrever como os sistemas respondem, um ao outro, quando acoplados. Além disso, a resposta de um sistema em relação ao outro é completamente descrita pela função de correlação temporal de variáveis dinâmicas (teoria da resposta linear). As funções de correlação fornecem um método conciso para expressar o grau no qual duas propriedades dinâmicas estão correlacionadas em um período de tempo.

Seja A uma propriedade que depende das posições e momentos de todas as partículas do sistema. Em virtude dos movimentos das partículas que compõem o sistema, estas estão constantemente colidindo entre si e suas posições e momentos mudam constantemente no tempo e também a propriedade A . Embora as partículas do gás movam-se de acordo com as equações de Newton, o fato do número delas ser muito grande faz o movimento parecer randômico.

A média sobre um conjunto de valores de $A(t)$ tomados num intervalo de tempo T é dada por [2]:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt. \quad (2.42)$$

Esta equação torna-se significativa apenas se T é grande comparado ao período de flutuação.

Se a média dada pela equação (2.42) independe do instante inicial, a propriedade $A(t)$ pode ser chamada de propriedade estacionária, sendo expressa como

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt. \quad (2.43)$$

A propriedade $A(t)$ em dois tempos diferentes t e $t + \tau$ tem em geral valores diferentes $A(t + \tau) \neq A(t)$. No entanto, quando τ é muito pequeno comparado ao período no qual a flutuação é definida, teremos $A(t + \tau) \cong A(t)$. A medida que τ aumenta o desvio de $A(t + \tau)$, em relação a $A(t)$, cresce e a correlação diminui.

Podemos dizer então que $A(t + \tau)$ está correlacionado com $A(t)$ quando τ é pequeno, mas que esta correlação é perdida se τ torna-se grande comparado ao período da flutuação. A medida desta correlação é a função de autocorrelação da propriedade A definida por:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)A(t + \tau) dt. \quad (2.44)$$

Considerando intervalos discretos de tempo Δt e utilizando a desigualdade de Schwartz [2], podemos mostrar que

$$\langle A(0)A(0) \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle, \quad (2.45)$$

ou seja, as funções de autocorrelação possuem um máximo no seu valor inicial dado por $\langle A^2 \rangle$, a partir do qual passam a decair.

Quando τ torna-se grande $A(0)$ e $A(\tau)$ são totalmente não correlacionadas

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2, \quad (2.46)$$

e a função de correlação temporal decai de $\langle A^2 \rangle$ para $\langle A \rangle^2$ no curso do tempo.

Em muitos casos as funções de autocorrelação decaem exponencialmente [2]

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 + \{ \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right), \quad (2.47)$$

onde τ_r é chamado tempo de relaxação ou tempo de correlação da propriedade.

Se definirmos $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$ representando o desvio do valor instantâneo de $A(t)$ de seu valor médio, teremos

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle = \langle A(0)A(\tau) \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (2.48)$$

e que, combinado com a equação (2.47) nos leva a

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau) \rangle = \langle \delta A^2 \rangle \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right). \quad (2.49)$$

Analogamente, as funções de correlação entre duas propriedades diferentes A e B são definidas da seguinte forma:

$$\langle \delta A(\tau)\delta B(0) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \delta A(t + \tau)\delta B(t) dt \quad (2.50)$$

onde $\delta B(t) = B(t) - \langle B \rangle$.

2.3 Densidade Espectral da Luz Espalhada

A densidade espectral da função de correlação temporal $\langle A^*(0)A(t) \rangle$ é definida como [2]

$$I_A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A^*(0)A(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.51)$$

onde A^* denota o complexo conjugado de A . Esta propriedade é importante, pois em um experimento de espalhamento de luz o detector mede a densidade espectral do campo elétrico da luz espalhada.

Com base nas considerações feitas anteriormente, podemos escrever a densidade espectral do campo elétrico da luz espalhada como sendo

$$I(\mathbf{q}, \omega^S, \mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle E^S(\mathbf{R}, 0)E^S(\mathbf{R}, t) \rangle e^{-i\omega^S t} dt, \quad (2.52)$$

onde

$$E^S(\mathbf{R}, t) = \Re\{\hat{E}^S(\mathbf{R}, t)\}. \quad (2.53)$$

Substituindo a equação (2.41) na equação (2.53) e a equação resultante na equação (2.52) obtemos:

$$I(\mathbf{q}, \omega^S, \mathbf{R}) = \frac{|\hat{E}_0|^2}{(4\pi\epsilon_0 R)^2} \left(\frac{\omega^I}{c}\right)^4 (\mathbf{n}^I \cdot \mathbf{n}^S)^2 \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle \cos(\omega^I t) e^{-i\omega^S t} dt. \quad (2.54)$$

Na derivação da expressão acima utilizamos o fato de que $\langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle$ é uma quantidade real [18].

Para determinar a densidade espectral da luz espalhada basta determinar o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, \omega)$ definido como [9]:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.55)$$

onde $\omega = \omega^S - \omega^I$ representa a mudança de frequência da luz espalhada. Uma vez que a função de auto-correlação é uma função par no tempo, e também real, podemos escrever

$S(\mathbf{q}, \omega)$ da seguinte forma:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \Re \left[\int_0^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right]. \quad (2.56)$$

A integral que aparece na equação (2.56) pode ser escrita como a transformada de Laplace de $\langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle$ na posição $s = i\omega$, ou seja,

$$\langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon(\mathbf{q}, s = i\omega) \rangle = \int_0^{\infty} \langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-st} dt \Big|_{s=i\omega}. \quad (2.57)$$

Substituindo (2.57) em (2.56) chegamos a forma do fator de estrutura dinâmico:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \Re \left[\langle \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon(\mathbf{q}, s = i\omega) \rangle \right]. \quad (2.58)$$

Para os gases ideais, a constante dielétrica ϵ é uma função apenas da densidade do número de partículas n , de modo que:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \right)^2 \Re \left[\langle \delta n^*(\mathbf{q}, 0) \delta n(\mathbf{q}, s = i\omega) \rangle \right]. \quad (2.59)$$

Podemos ver, da equação (2.59), que a determinação do fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, \omega)$ requer o conhecimento da função de auto-correlação da densidade do número de partículas. Veremos que esta função de correlação está relacionada com a solução da equação linearizada de Boltzmann sujeita a certas condições iniciais.

Capítulo 3

Modelo Cinético para Misturas de Gases Monoatômicos

O objetivo deste capítulo é desenvolver um modelo cinético para uma mistura de ν gases monoatômicos - com base na equação de Boltzmann - que seja compatível com a teoria termodinâmica de 5ν -campos, na qual o estado macroscópico da mistura é caracterizado pelos campos de densidade, velocidade e temperatura de cada constituinte.

3.1 A Equação de Boltzmann

Na teoria cinética o estado para uma mistura de ν gases monoatômicos ideais é caracterizado pelas funções de distribuição de velocidades $f_\alpha = f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ ($\alpha = 1, 2, \dots, \nu$) tal que $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c}_\alpha$ fornece para um instante de tempo t o número de partículas do constituinte α no elemento de volume entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ com velocidades entre \mathbf{c}_α e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$. Na ausência de forças externas a função distribuição da velocidade para uma partícula do constituinte α satisfaz a equação de Boltzmann [19]

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \mathcal{Q}_{\alpha\gamma}, \quad (3.1)$$

onde

$$\mathcal{Q}_{\alpha\gamma} = \int [f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_\alpha, t)f_\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{c}'_\gamma, t) - f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)f_\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\gamma, t)] g_{\alpha\gamma} b db d\varepsilon d\mathbf{c}_\gamma. \quad (3.2)$$

O lado direito da equação de Boltzmann descreve as mudanças na função de distribuição das velocidades devido às colisões moleculares que ocorrem na mistura. Além disso, \mathbf{c}'_α e \mathbf{c}'_γ representam as velocidades das moléculas após a colisão, $g_{\alpha\gamma} = |\mathbf{c}_\gamma - \mathbf{c}_\alpha|$ é o módulo da

velocidade relativa antes da colisão, b é o parâmetro de impacto e ε é o chamado ângulo azimutal.

3.2 Equação de Transferência

A equação de transferência para o constituinte α da mistura é obtida através da multiplicação da equação de Boltzmann (3.1) por uma função arbitrária $\psi_\alpha = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e integração da equação resultante sobre todos os valores de \mathbf{c}_α [20]. Sendo assim, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \int \left[\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial c_i^\alpha} \right] f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \int \psi_\alpha (f'_\alpha f'_\gamma - f_\alpha f_\gamma) g_{\gamma\alpha} b db d\varepsilon d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha \\ = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \int (\psi'_\alpha - \psi_\alpha) f_\alpha f_\gamma g_{\gamma\alpha} b db d\varepsilon d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \quad (3.3)$$

O lado direito da equação de transferência (3.3) segue da troca das velocidades $(\mathbf{c}_\alpha, \mathbf{c}_\gamma)$ por $(\mathbf{c}'_\alpha, \mathbf{c}'_\gamma)$ e da utilização das equações válidas para uma colisão de restituição, isto é,

$$g'_{\gamma\alpha} = g_{\gamma\alpha}, \quad b' = b, \quad d\varepsilon' = d\varepsilon, \quad d\mathbf{c}'_\gamma d\mathbf{c}'_\alpha = d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.4)$$

3.3 Equação Modelo

A complexidade matemática do operador de colisão de Boltzmann para tratar problemas dependentes do tempo como o espalhamento de luz em mistura de gases pode ser evitado, se substituirmos o operador de colisão por um simples termo de relaxação da forma [14]:

$$\mathcal{Q}_{\alpha\gamma} = -\sigma_{\alpha\gamma}(f_\alpha - f_{\alpha\gamma}), \quad (3.5)$$

onde $f_{\alpha\gamma}$ denota a função distribuição de referência e $\sigma_{\alpha\gamma}$ é uma frequência efetiva de colisão das partículas do constituinte α com partículas do constituinte γ . Tal forma para o operador de colisão foi baseada no modelo BGK [21], proposto inicialmente para gases ionizados por Bhatnagar, Gross e Krook. A função de distribuição de referência depende da velocidade das partículas e contém vários coeficientes dependentes da posição e do tempo que podem ser determinados preservando algumas das principais propriedades físicas para completar o operador de colisão de Boltzmann.

Nosso objetivo é derivar a equação cinética modelo para uma mistura de ν gases monoatômicos ideais que seja compatível com a chamada teoria termodinâmica de 5ν -campos. A teoria termodinâmica de 5ν -campos descreve um estado macroscópico da mistura através dos campos de densidade numérica parcial n_α , velocidade de escoamento parcial v_i^α e temperatura parcial T_α . Em termos das funções de distribuição de velocidade, eles são definidos da seguinte forma:

$$n_\alpha = \int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.6)$$

$$n_\alpha v_i^\alpha = \int c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.7)$$

$$n_\alpha k T_\alpha = \frac{1}{3} \int m_\alpha C_\alpha^2 f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.8)$$

onde m_α é a massa molecular, k é a constante de Boltzmann e $C_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i^\alpha$ é a velocidade peculiar. Para os momentos da função distribuição definidos acima, podemos derivar da equação de transferência (3.3) as seguintes equações de balanço [14, 22]:

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial n_\alpha v_i^\alpha}{\partial x_i} = 0, \quad (3.9)$$

$$n_\alpha m_\alpha \left(\frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} + v_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial p_{ij}^\alpha}{\partial x_j} = -n_\alpha m_\alpha \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\gamma (v_i^\alpha - v_i^\gamma), \quad (3.10)$$

$$\frac{3}{2} n_\alpha k \left(\frac{\partial T_\alpha}{\partial t} + v_i^\alpha \frac{\partial T_\alpha}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial q_i^\alpha}{\partial x_i} + p_{ij}^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} = -3n_\alpha k \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\alpha z_\gamma (T_\alpha - T_\gamma), \quad (3.11)$$

onde

$$z_\alpha = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\gamma} \quad (3.12)$$

e

$$\nu_{\alpha\gamma} = \frac{16}{3} n_\gamma \Omega_{\alpha\gamma}^{(1,1)} \quad (3.13)$$

é uma frequência de colisão que depende da temperatura e do potencial de interação molecular através das integrais de colisão de Chapman-Cowling $\Omega_{\alpha\gamma}^{(l,r)}$ [19]. Os outros momentos da função distribuição que aparecem nas equações de balanço acima são o tensor pressão parcial

$$p_{ij}^\alpha = \int m_\alpha C_i^\alpha C_j^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.14)$$

e o vetor fluxo de calor parcial

$$q_i^\alpha = \frac{1}{2} \int m_\alpha C_i^\alpha C_\alpha^2 f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.15)$$

Na teoria de 5ν -campos o tensor pressão parcial e o vetor fluxo de calor parcial são expressos em termos dos campos básicos (3.6)-(3.8) através das equações constitutivas [22]

$$p_{ij}^\alpha = n_\alpha k T_\alpha \delta_{ij} - 2 \sum_{\beta=1}^{\nu} \eta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{<i}^\beta}{\partial x_{j>}}, \quad (3.16)$$

$$q_i^\alpha = - \sum_{\beta=1}^{\nu} \lambda_{\alpha\beta} \frac{\partial T_\beta}{\partial x_i} - \sum_{\beta=1}^{\nu-1} M_{\alpha\beta} (v_i^\beta - v_i^\nu). \quad (3.17)$$

As expressões (3.16) e (3.17) representam uma generalização das leis de Navier-Stokes e Fourier, respectivamente. Além disso, as quantidades $\eta_{\alpha\beta}$, $\lambda_{\alpha\beta}$ e $M_{\alpha\beta}$ são coeficientes de transporte associados com viscosidade, condutividade térmica e termo-difusão, respectivamente, e suas expressões podem ser encontradas no apêndice A.

Uma vez que o nosso objetivo é derivar uma equação cinética modelo que seja compatível com a teoria 5ν -campos, iremos assumir a seguinte expressão para a função de distribuição de referência

$$f_{\alpha\gamma} = f_\alpha^{(0)} (1 + A^{\alpha\gamma} + A_i^{\alpha\gamma} C_i^\alpha + A_{rr}^{\alpha\gamma} C_\alpha^2 + A_{<ij>}^{\alpha\gamma} C_i^\alpha C_j^\alpha + A_{rri}^{\alpha\gamma} C_i^\alpha C_\alpha^2), \quad (3.18)$$

onde

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha \left(\frac{m_\alpha}{2\pi k T_\alpha} \right)^{3/2} \exp\left(- \frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2k T_\alpha} \right), \quad (3.19)$$

é a função distribuição Maxwelliana local para o constituinte α e $A^{\alpha\gamma}$, $A_i^{\alpha\gamma}$, $A_{rr}^{\alpha\gamma}$, $A_{<ij>}^{\alpha\gamma}$, $A_{rri}^{\alpha\gamma}$ são coeficientes a serem determinados, que dependem da posição e do tempo. Uma completa especificação destes coeficientes pode ser feita quando aplicamos o método Chapman-Enskog [19] para resolver a equação modelo. No método de Chapman-Enskog, escrevemos a função de distribuição das velocidades da seguinte forma:

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)} (1 + \phi_\alpha), \quad (3.20)$$

onde o desvio da função de distribuição Maxwelliana ϕ_α é uma função linear dos gradientes espaciais dos campos básicos. Inserindo a expansão (3.20) nas equações (3.1) e (3.5) nos leva a

$$\begin{aligned} & \frac{f_\alpha^{(0)}}{n_\alpha} \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + v_i^\alpha \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} \right) + \frac{f_\alpha^{(0)}}{T_\alpha} \left(\frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2k T_\alpha} - \frac{3}{2} \right) \left(\frac{\partial T_\alpha}{\partial t} + v_i^\alpha \frac{\partial T_\alpha}{\partial x_i} \right) + f_\alpha^{(0)} \left(\frac{m_\alpha}{k T_\alpha} \right) C_i^\alpha \left(\frac{\partial v_i^\alpha}{\partial t} + v_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} \right) \\ & + f_\alpha^{(0)} \left[\frac{C_i^\alpha}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} + \left(\frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2k T_\alpha} - \frac{3}{2} \right) \frac{C_i^\alpha}{T_\alpha} \frac{\partial T_\alpha}{\partial x_i} + \left(\frac{m_\alpha}{k T_\alpha} \right) C_i^\alpha C_j^\alpha \frac{\partial v_i^\alpha}{\partial x_j} \right] = -\sigma_\alpha f_\alpha + \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} f_{\alpha\gamma}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde

$$\sigma_\alpha = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma}, \quad (3.22)$$

é a frequência de colisão total das partículas do constituinte α . Na derivação da expressão acima, omitimos todos os termos não lineares nos gradientes de primeira ordem e todos os termos lineares nos gradientes de segunda ordem.

As equações de balanço (3.9)-(3.11) no chamado regime de Euler, onde $p_{ij}^\alpha = n_\alpha k T_\alpha \delta_{ij}$

e $q_i^\alpha = 0$, podem ser utilizadas na eliminação das derivadas temporais que aparecem na equação (3.21) tal que

$$\begin{aligned} \phi_\alpha &= \frac{1}{\sigma_\alpha} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} (A^{\alpha\gamma} + A_i^{\alpha\gamma} C_i^\alpha + A_{rr}^{\alpha\gamma} C_\alpha^2 + A_{<ij>}^{\alpha\gamma} C_i^\alpha C_j^\alpha + A_{rri}^{\alpha\gamma} C_i^\alpha C_\alpha^2) \\ &\quad - \frac{1}{\sigma_\alpha} \left\{ \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) C_i^\alpha C_j^\alpha \frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} + \left(\frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2kT_\alpha} - \frac{5}{2} \right) \frac{C_i^\alpha}{T_\alpha} \frac{\partial T_\alpha}{\partial x_i} \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) C_i^\alpha \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\gamma (v_i^\alpha - v_i^\gamma) - 2 \left(\frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2kT_\alpha} - \frac{3}{2} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\alpha z_\gamma \left(\frac{T_\alpha - T_\gamma}{T_\alpha} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Inserindo (3.20) e (3.23) nas definições dos campos básicos (3.6)-(3.8) nos leva às seguintes relações :

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} \left[A^{\alpha\gamma} + 3 \left(\frac{kT_\alpha}{m_\alpha} \right) A_{rr}^{\alpha\gamma} \right] = 0, \quad (3.24)$$

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} \left[A_i^{\alpha\gamma} + 5 \left(\frac{kT_\alpha}{m_\alpha} \right) A_{rri}^{\alpha\gamma} \right] = - \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\gamma (v_i^\alpha - v_i^\gamma), \quad (3.25)$$

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} A_{rr}^{\alpha\gamma} = - \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\alpha z_\gamma \left(\frac{T_\alpha - T_\gamma}{T_\alpha} \right). \quad (3.26)$$

Inserindo agora (3.20) e (3.23) nas definições de tensor pressão parcial (3.14) e vetor fluxo de calor parcial (3.15) e comparando as equações resultantes com as relações constitutivas (3.16) e (3.17), obtemos :

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} A_{<ij>}^{\alpha\gamma} = \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) \left[\frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} - \frac{\sigma_\alpha}{p_\alpha} \sum_{\beta=1}^{\nu} \eta_{\alpha\beta} \frac{\partial v_{<i}^\beta}{\partial x_{j>}} \right], \quad (3.27)$$

$$\sum_{\gamma=1}^{\nu} \sigma_{\alpha\gamma} A_{rri}^{\alpha\gamma} = \left(\frac{m_\alpha}{2kT_\alpha} \right) \left\{ \frac{1}{T_\alpha} \frac{\partial T_\alpha}{\partial x_i} - \frac{2}{5} \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) \frac{\sigma_\alpha}{p_\alpha} \left[\sum_{\beta=1}^{\nu} \lambda_{\alpha\beta} \frac{\partial T_\beta}{\partial x_i} + \sum_{\beta=1}^{\nu-1} M_{\alpha\beta} (v_i^\beta - v_i^\nu) \right] \right\}, \quad (3.28)$$

onde $p_\alpha = n_\alpha k T_\alpha$ denota a pressão hidrostática do constituinte α . Utilizando os resultados acima podemos escrever nossa equação cinética modelo para a mistura de ν gases monoatômicos ideais como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} &= -\sigma_\alpha (f_\alpha - f_\alpha^{(0)}) - f_\alpha^{(0)} \left\{ \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) C_i^\alpha \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\gamma (v_i^\alpha - v_i^\gamma) \right. \\ &\quad + 2 \left(\frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2kT_\alpha} - \frac{3}{2} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\alpha z_\gamma \left(\frac{T_\alpha - T_\gamma}{T_\alpha} \right) \\ &\quad - \left(\frac{m_\alpha}{kT_\alpha} \right) C_i^\alpha C_j^\alpha \left[\frac{\partial v_{<i}^\alpha}{\partial x_{j>}} - \frac{\sigma_\alpha}{p_\alpha} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \eta_{\alpha\gamma} \frac{\partial v_{<i}^\gamma}{\partial x_{j>}} \right] \\ &\quad \left. - \left(\frac{m_\alpha C_\alpha^2}{2kT_\alpha} - \frac{5}{2} \right) \frac{C_i^\alpha}{T_\alpha} \left[\frac{\partial T_\alpha}{\partial x_i} - \frac{2}{5} \frac{m_\alpha}{k} \frac{\sigma_\alpha}{p_\alpha} \left(\sum_{\gamma=1}^{\nu} \lambda_{\alpha\gamma} \frac{\partial T_\gamma}{\partial x_i} + \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} M_{\alpha\gamma} (v_i^\gamma - v_i^\nu) \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

A aplicação da nossa equação cinética modelo para um problema particular requer a especificação da frequência de colisão total σ_α do constituinte α . Do nosso ponto de vista, uma escolha razoável para a frequência de colisão total é

$$\sigma_\alpha = \frac{p_\alpha}{\eta_\alpha}, \quad (3.30)$$

onde

$$\eta_\alpha = \sum_{\gamma=1}^{\nu} \eta_{\alpha\gamma} \quad (3.31)$$

é o coeficiente de viscosidade do constituinte α na mistura. Note que a frequência de colisão total do constituinte α é o único parâmetro ajustável do modelo.

Capítulo 4

Fator de Estrutura Dinâmico para uma Mistura Binária

O objetivo deste capítulo é encontrar a solução da equação modelo linearizada e, a partir desta solução, calcular o fator de estrutura dinâmico para um mistura binária de gases monoatômicos ideais.

4.1 Espalhamento de Luz na Mistura Binária

No experimento de espalhamento de luz, a intensidade da luz espalhada está diretamente relacionada com o chamado fator de estrutura dinâmico

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \Re \left[\langle \delta\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \right], \quad (2.58)$$

onde ω é a mudança de freqüência angular da luz espalhada, \mathbf{q} é o vetor de onda para as flutuações observadas no processo de espalhamento e

$$\langle \delta\epsilon(\mathbf{q}, \omega) \delta\epsilon^*(\mathbf{q}, 0) \rangle = \int_0^\infty \int_V \int_V \frac{1}{T} \int_0^T \delta\epsilon(\mathbf{r}', \tau+t) \delta\epsilon(\mathbf{r}, \tau) \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] \exp(-i\omega t) d\tau d\mathbf{r}' d\mathbf{r} dt, \quad (4.1)$$

denota a transformada de Laplace-Fourier para a função auto-correlação da flutuação da constante dielétrica $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$. Na mistura de gases monoatômicos ideais, as flutuações na constante dielétrica estão relacionadas com as flutuações na densidade numérica parcial $\delta n_\alpha(\mathbf{r}, t)$. Usando a equação de Clausius-Mossotti nós teremos

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \alpha_\alpha \delta n_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (4.2)$$

onde α_α denota a polarizabilidade atômica do constituinte α . Então, das equações acima podemos obter que a intensidade da luz espalhada é dada por

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \Re \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \alpha_\alpha \alpha_\gamma n_\alpha G_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.3)$$

onde

$$G_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\langle \delta n_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \delta n_\gamma^*(\mathbf{q}, 0) \rangle}{n_\alpha}. \quad (4.4)$$

De acordo com Boley e Yip [13], as funções densidade de correlação numérica $G_{\alpha\gamma}$ são obtidas a partir da solução das equações linearizadas de Boltzmann sujeitas a condições iniciais apropriadas.

4.2 Linearização da Equação Cinética Modelo

Em 1964, Nelkin e Yip [23] demonstraram que a função de auto-correlação da densidade do número de partículas pode ser obtida através da solução da equação linearizada de Boltzmann que descreve o sistema sujeita a condições iniciais apropriadas. Para uma mistura de ν gases, a forma linear da equação cinética pode ser obtida quando escrevemos a função de distribuição para o constituinte α da seguinte forma:

$$f_\alpha = n_\alpha^0 f_\alpha^0 (1 + h_\alpha), \quad (4.5)$$

onde

$$f_\alpha^0 = \left(\frac{m_\alpha}{2\pi k T_0} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_\alpha c_\alpha^2}{2k T_0} \right) \quad (4.6)$$

é a função Maxwelliana absoluta e $h_\alpha = h_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ denota um desvio da função de distribuição em equilíbrio. Além disso, n_α^0 e T_0 denotam a densidade do número de partículas e a temperatura em equilíbrio, respectivamente. Inserindo a expressão (4.5) nas equações (3.1)

e (3.29) obtemos, após linearização, a seguinte equação

$$\begin{aligned}
\frac{\partial h_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial h_\alpha}{\partial x_i} + \sigma_\alpha h_\alpha &= \sigma_\alpha \left[\bar{n}_\alpha + 2\sqrt{\frac{m_\alpha}{2kT_0}} c_i^\alpha \bar{v}_i^\alpha + \left(\frac{m_\alpha c_\alpha^2}{2kT_0} - \frac{3}{2} \right) \bar{T}_\alpha \right] \\
&- 2\sqrt{\frac{m_\alpha}{2kT_0}} c_i^\alpha \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} (z_\gamma \bar{v}_i^\alpha - \sqrt{z_\alpha z_\gamma} \bar{v}_i^\gamma) \\
&- 2 \left(\frac{m_\alpha c_\alpha^2}{2kT_0} - \frac{3}{2} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu} \nu_{\alpha\gamma} z_\alpha z_\gamma (\bar{T}_\alpha - \bar{T}_\gamma) \\
&+ 2\sqrt{\frac{m_\alpha}{2kT_0}} (c_i^\alpha c_j^\alpha - \frac{1}{3} c_\alpha^2 \delta_{ij}) \left(\frac{\partial \bar{v}_i^\alpha}{\partial x_j} - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\eta_{\alpha\gamma}}{\eta_\alpha} \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\gamma}} \frac{\partial \bar{v}_i^\gamma}{\partial x_j} \right) \\
&+ c_i^\alpha \left(\frac{m_\alpha c_\alpha^2}{2kT_0} - \frac{5}{2} \right) \left(\frac{\partial \bar{T}_\alpha}{\partial x_i} - \frac{2}{5} \frac{m_\alpha}{k} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\lambda_{\alpha\gamma}}{\eta_\alpha} \frac{\partial \bar{T}_\gamma}{\partial x_i} \right) \\
&- \frac{4}{5} \sigma_\alpha \sqrt{\frac{m_\alpha}{2kT_0}} c_i^\alpha \left(\frac{m_\alpha c_\alpha^2}{2kT_0} - \frac{5}{2} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} \frac{M_{\alpha\gamma}}{p_\alpha} \left(\sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\gamma}} \bar{v}_i^\gamma - \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\nu}} \bar{v}_i^\nu \right).
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Na equação acima, as amplitudes adimensionais das perturbações dos momentos da função de distribuição são definidos da seguinte forma:

$$\bar{n}_\alpha = \int f_\alpha^0 h_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \tag{4.8}$$

$$\bar{v}_x^\alpha = \int \sqrt{\frac{m_\alpha}{2kT_0}} c_x^\alpha f_\alpha^0 h_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \tag{4.9}$$

$$\bar{T}_\alpha = \frac{2}{3} \int \left(\frac{m_\alpha}{2kT_0} c_\alpha^2 - \frac{2}{3} \right) f_\alpha^0 h_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \tag{4.10}$$

As amplitudes adimensionais das perturbações das densidades parciais do número de partículas $\bar{n}_\alpha(x, t)$ não são quantidades de interesse diretamente experimental [24]. O que é medido no espalhamento de luz, em uma mistura gasosa, é o chamado fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, \omega)$, que está relacionado com as funções de correlação da flutuação da densidade do número de partículas $G_{\alpha\gamma}(\mathbf{q}, \omega)$ no espaço de Fourier-Laplace.

Nós podemos resolver a equação (4.7) sujeita a determinadas condições iniciais. Além disso consideraremos o caso da perturbação na direção x e escolhemos \mathbf{q} ao longo desta direção. Esta escolha é completamente arbitrária pois o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, \omega)$ depende somente da magnitude do vetor de espalhamento \mathbf{q} .

A solução da equação (4.7) no espaço de Fourier-Laplace pode ser escrita da seguinte forma

$$h_\alpha = \frac{i}{qv_\alpha} \frac{h_\alpha(0)}{(\mathcal{C}_x^\alpha - r_\alpha)} + i \left(\frac{\sigma_\alpha}{qv_\alpha} \right) \frac{\mathcal{L}_\alpha^{(0)}}{(\mathcal{C}_x^\alpha - r_\alpha)} + \frac{\mathcal{L}_\alpha^{(1)}}{(\mathcal{C}_x^\alpha - r_\alpha)}, \tag{4.11}$$

onde $v_\alpha = \sqrt{2kT_0/m_\alpha}$, $\mathcal{C}_i^\alpha = c_i^\alpha/v_\alpha$, $r_\alpha = (\omega - i\sigma_\alpha)/qv_\alpha$ e $h_\alpha(0) = h_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{c}_\alpha, 0)$ denota o valor

inicial para o desvio da função distribuição. Além disso, na equação (4.11) introduzimos as seguintes abreviações

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_\alpha^{(0)} &= \bar{n}_\alpha + 2\mathcal{C}_x^\alpha \bar{v}_x^\alpha + \left(\mathcal{C}_\alpha^2 - \frac{3}{2} \right) \bar{T}_\alpha - 2\mathcal{C}_x^\alpha \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\nu_{\alpha\gamma}}{\sigma_\alpha} (z_\gamma \bar{v}_x^\alpha - \sqrt{z_\alpha z_\gamma} \bar{v}_x^\gamma) \\
&- 2 \left(\mathcal{C}_\alpha^2 - \frac{3}{2} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\nu_{\alpha\gamma}}{\sigma_\alpha} z_\alpha z_\gamma (\bar{T}_\alpha - \bar{T}_\gamma) \\
&- \frac{4}{5} \mathcal{C}_x^\alpha \left(\mathcal{C}_\alpha^2 - \frac{5}{2} \right) \sum_{\gamma=1}^{\nu-1} \frac{M_{\alpha\gamma}}{p_\alpha} \left(\sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\gamma}} \bar{v}_x^\gamma - \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\nu}} \bar{v}_x^\nu \right)
\end{aligned} \tag{4.12}$$

e

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}_\alpha^{(1)} &= \left(\frac{4}{3} \mathcal{C}_x^{\alpha^2} - \frac{2}{3} \mathcal{C}_y^{\alpha^2} - \frac{2}{3} \mathcal{C}_z^{\alpha^2} \right) \left(\bar{v}_x^\alpha - \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\eta_{\alpha\gamma}}{\eta_\alpha} \sqrt{\frac{m_\alpha}{m_\gamma}} \bar{v}_x^\gamma \right) \\
&+ \mathcal{C}_x^\alpha \left(\mathcal{C}_\alpha^2 - \frac{5}{2} \right) \left(\bar{T}_\alpha - \frac{2}{5} \frac{m_\alpha}{k} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{\lambda_{\alpha\gamma}}{\eta_\alpha} \bar{T}_\gamma \right).
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Inserindo a equação (4.11) nas equações (4.8)-(4.10) e integrando sobre todos os valores da velocidade molecular, obtemos um sistema de equações algébricas para as amplitudes das perturbações. Para uma mistura binária ($\alpha = 1, 2$), podemos escrever este sistema na seguinte forma matricial:

$$(\mathbf{M} - \mathbf{I})\mathbf{X} = -\frac{i}{(qv_1)} \mathbf{X}_1 h_1(0) - \frac{i}{(qv_2)} \mathbf{X}_2 h_2(0), \tag{4.14}$$

onde \mathbf{I} é a matriz identidade e

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \bar{n}_1 \\ \bar{n}_2 \\ \bar{v}_x^1 \\ \bar{v}_x^2 \\ \bar{T}_1 \\ \bar{T}_2 \end{pmatrix}. \tag{4.15}$$

Os elementos das matrizes \mathbf{M} , \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 estão listados no Apêndice B e dependem da função plasma de dispersão [25]

$$W(r_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{t - r_\alpha} dt. \tag{4.16}$$

A solução do sistema de equações (4.14) para as amplitudes adimensionais \bar{n}_1 e \bar{n}_2 , sujeitas as condições iniciais $h_1(0) = 1$ e $h_2(0) = 0$, fornece a densidade de correlação

$$G_{11}(\mathbf{q}, \omega) = \bar{n}_1 \quad e \quad G_{21}(\mathbf{q}, \omega) = \bar{n}_2, \tag{4.17}$$

ao passo que se as condições iniciais forem $h_1(0) = 0$ e $h_2(0) = 1$, teremos

$$G_{12}(\mathbf{q}, \omega) = \bar{n}_1 \quad e \quad G_{22}(\mathbf{q}, \omega) = \bar{n}_2, \quad (4.18)$$

Então, a combinação dos resultados acima juntamente com (4.3) resulta na determinação do fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, \omega)$ para uma mistura binária de gases monoatômicos ideais.

Concluindo este capítulo salientamos que o fator de estrutura dinâmico depende da intensidade do vetor de espalhamento \mathbf{q} , da temperatura da mistura e da pressão parcial de cada constituinte.

Capítulo 5

Resultados

Como vimos este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento da luz de um laser que é espalhada após atravessar uma mistura binária de gases monoatômicos. Os dois constituintes devem obedecer ao modelo de esfera rígida, cujo potencial de interação é simples e bastante conhecido ¹ : não inclui nenhum tipo de força de atração entre as moléculas. Devido a simetria esférica, os centros de massa e gravidade das partículas são coincidentes. Os constituintes da mistura devem ser formados por partículas que se encaixem no modelo de esferas lisas e perfeitamente elásticas, possuindo desta forma apenas o movimento translacional (energia de translação).

Em geral, o espectro da luz espalhada é constituído por três picos bem definidos. O pico central é conhecido como pico de Rayleigh e está associado com as flutuações na entropia e na concentração (difusão térmica, dissipação térmica). Os dois picos simétricos ao central, de menor intensidade, estão ligados a processos mecânicos e são conhecidos como picos de Brillouin, estes relacionam-se com as flutuações na pressão a entropia constante e tem um espectro de frequência associado com ondas de som ou fônons (ondas térmicas, ondas sonoras), este par de linhas é alargado por processos dissipativos na mistura os quais levam à atenuação do som e a existência destas linhas é devida à propagação de ondas em direções opostas mas com a mesma velocidade.

Como componentes da mistura foram escolhidos os gases Hélio (He) e Xenônio (Xe) por serem gases nobres. Podem ser encontrados vários trabalhos na literatura, como por exemplo Letamendia *et al.* [10], que utiliza estes dois gases em seus experimentos e apre-

¹Este potencial representa somente as forças de repulsão entre esferas rígidas de diâmetro a .

$$\Psi(r) = \begin{cases} \infty & \text{quando } r < a, \\ 0 & \text{quando } r > a. \end{cases} \quad (5.1)$$

senta espectros da luz espalhada para diversas concentrações da mistura.

Pretendemos comparar os resultados obtidos para o espalhamento de luz em uma mistura binária com os experimentos de espalhamento realizados por Letamendia *et al.* [10] para uma mistura de gases He-Xe. Estes experimentos foram feitos a uma temperatura de 293 K (temperatura ambiente) usando um laser de íons de argônio com comprimento de onda $\lambda = 5145\text{\AA}$ e um interferômetro Fabry-Perot de alta resolução.

De acordo com Letamendia *et al.* [10] as principais diferenças entre o experimento e a teoria hidrodinâmica usual [9] para a mistura podem ser observadas em alguns casos de acordo com as condições experimentais. O mais importante parâmetro de comparação entre o experimento e a teoria levado em consideração é a relação entre o comprimento de onda das flutuações e o livre caminho médio (distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas), sendo este menor que a unidade a teoria hidrodinâmica prediz uma forte supressão (ou ausência) do pico central (Rayleigh) em contradição com os resultados experimentais. Outro importante ponto observado por Letamendia *et al.* [10] para seu experimento de espalhamento de luz é que o comportamento não hidrodinâmico torna-se mais significativo para misturas com Hélio diluído.

Para o cálculo do fator de estrutura dinâmico é necessário o conhecimento dos coeficientes de transporte que aparecem nas relações constitutivas do tensor pressão parcial e vetor fluxo de calor parcial. Estes coeficientes de transporte dependem da lei de interação entre as partículas dos constituintes da mistura através das integrais de colisão de Chapman-Cowling. Vamos assumir que as partículas da mistura interagem de acordo com o modelo de esferas rígidas, então as integrais de Chapman-Cowling [19] são dadas por

$$\Omega_{\alpha\gamma}^{(l,r)} = \frac{a_{\alpha\gamma}^2}{8} \left(\frac{2\pi kT}{m_{\alpha\gamma}} \right)^{1/2} \left[2 - \frac{1 + (-1)^l}{1+l} \right] (1+r)!, \quad (5.2)$$

onde $a_{\alpha\gamma} = (a_\alpha + a_\gamma)/2$ é a distância entre os centros das duas partículas esféricas de diâmetros a_α e a_γ no instante da colisão e $m_{\alpha\gamma} = m_\alpha m_\gamma / (m_\alpha + m_\gamma)$ é a massa reduzida.

Os componentes monoatômicos da mistura são caracterizados pelos parâmetros apresentados na tabela 5.1 [2, 26, 27]:

gás	m (10^{-26}kg)	a (10^{-10}m)	α ($10^{-40}\text{Cm}^2/\text{V}$)
He	0,66	2,16	0,227
Xe	21,80	4,90	4,460

Tabela 5.1: parâmetros para o potencial de esfera rígida

Em uma mistura gasosa, utilizamos os parâmetros de uniformidade parciais y_α para

classificação dos resultados obtidos, definidos da seguinte forma [10]:

$$y_\alpha = \frac{16}{15} \frac{n_\alpha}{q} \left(\frac{m_\alpha}{2kT_\alpha} \right)^{1/2} \Omega_{\alpha\alpha}^{(2,2)}. \quad (5.3)$$

O regime hidrodinâmico é descrito pela condição $y_\alpha \gg 1$, neste regime o espectro da luz espalhada é constituído por um pico de Rayleigh e dois picos de Brillouin bem definidos. Já no regime cinético, a condição $y_\alpha \approx 1$ é válida e nós observamos um alargamento nos picos Rayleigh e Brillouin.

Para comparação com os resultados experimentais, incorporamos em nossos resultados teóricos a função instrumental do aparelho. O perfil instrumental do aparelho representa o espectro da luz obtido pelo interferômetro Fabry-Perot na ausência do gás. A função instrumental foi aproximada por uma função Lorentziana, sendo que a largura máxima a meia altura é de 20MHz [10] e apresentamos seu espectro na figura 5.1. As convoluções dos espectros teóricos com a função instrumental do aparelho foram encontradas numericamente por meio de técnicas de transformadas discretas rápidas de Fourier (FFT). O fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q}, \omega)$ se encontra normalizado, ou seja, dividido pelo seu valor na altura máxima da região central do espectro onde a frequência é zero ($\omega = 0$).

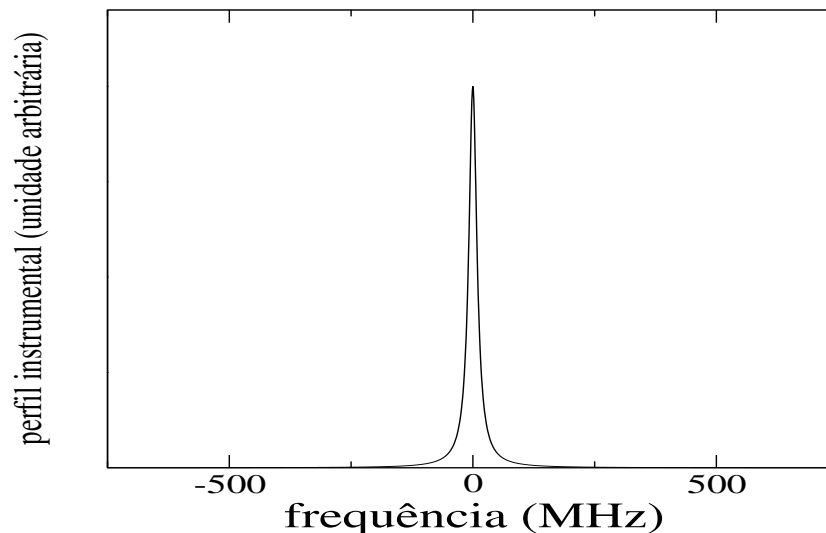


Figura 5.1: Representação do perfil instumental do aparelho com largura máxima a meia altura de 20MHz.

As figuras 5.2 - 5.10 mostram os espectros de espalhamento de luz para várias misturas He-Xe a uma temperatura de $T = 293 K$, as demais condições experimentais estão descritas na tabela 5.2. Nestas figuras a linha cheia representa a convolução do espectro teórico com a função experimental do aparelho, e os pontos são os resultados experimentais obtidos por Letamendia *et al.* [10].

Figura	p_{He} (atm)	p_{Xe} (atm)	q ($10^7 m^{-1}$)	x_{He}	y_{He}	y_{Xe}	θ
5.2	0,56	3,75	1,727	0,13	0,101	3,491	90°
5.3	1,81	3,75	1,727	0,32	0,327	3,491	90°
5.4	3,51	3,75	1,727	0,48	0,635	3,491	90°
5.5	6,45	3,75	1,727	0,63	1,167	3,491	90°
5.6	11,78	3,75	1,727	0,76	2,131	3,491	90°
5.7	0,57	5,97	1,727	0,09	0,103	5,558	90°
5.8	1,24	5,97	1,727	0,17	0,224	5,558	90°
5.9	3,80	5,97	1,727	0,39	0,687	5,558	90°
5.10	4,16	5,97	1,727	0,41	0,752	5,558	90°

Tabela 5.2: Lista para as condições experimentais.

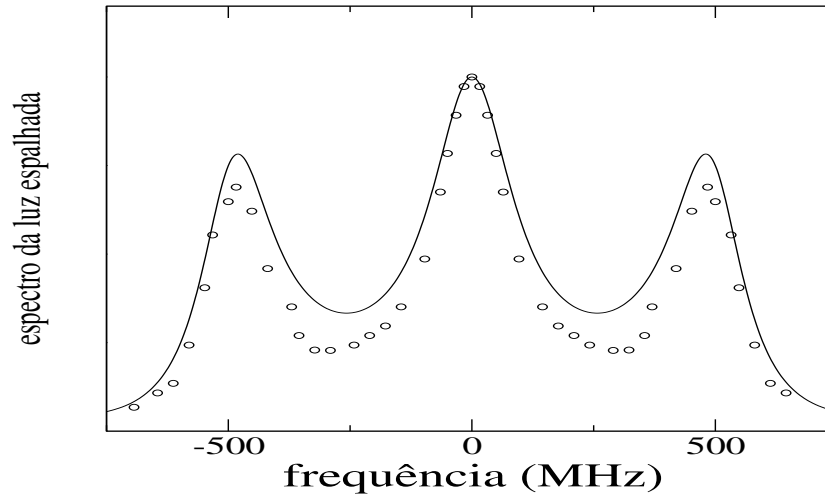


Figura 5.2: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 0,56 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,101$) e $p_{\text{Xe}} = 3,75 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 3,491$).

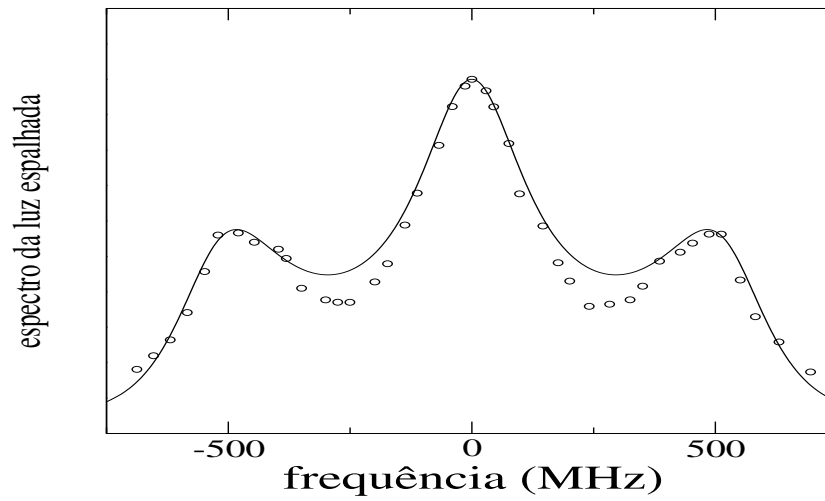


Figura 5.3: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 1,81 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,327$) e $p_{\text{Xe}} = 3,75 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 3,491$).

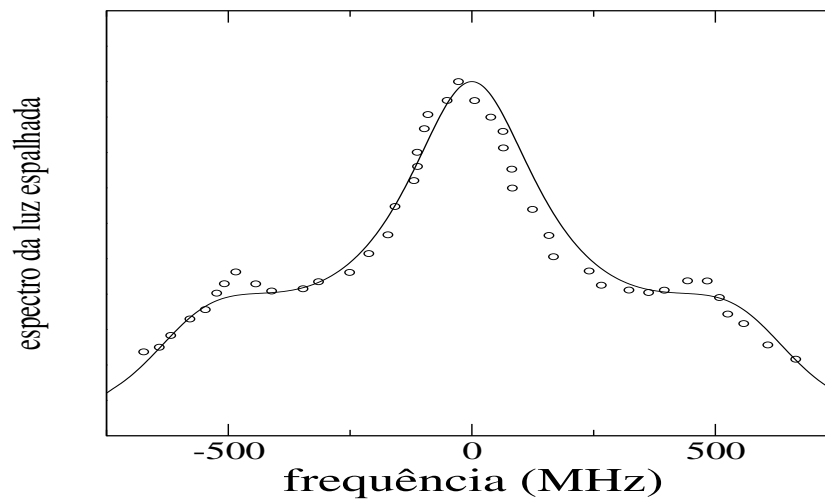


Figura 5.4: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 3,51 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,635$) e $p_{\text{Xe}} = 3,75 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 3,491$).

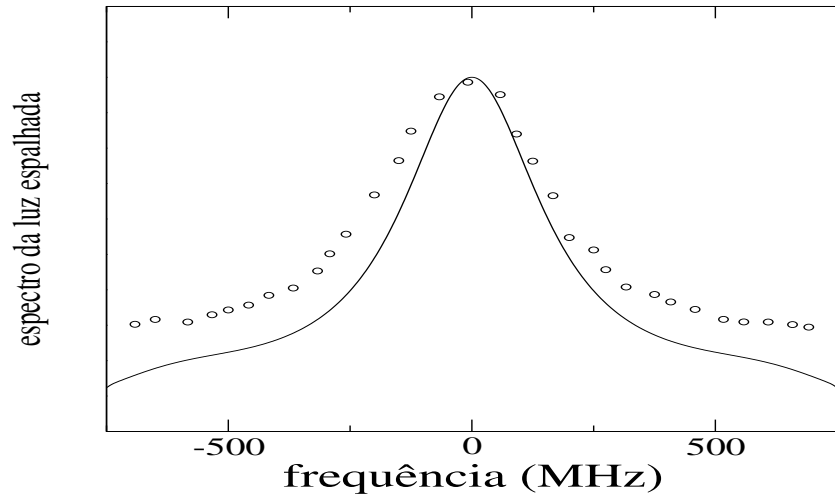


Figura 5.5: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 6,45 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 1,167$) e $p_{\text{Xe}} = 3,75 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 3,491$).

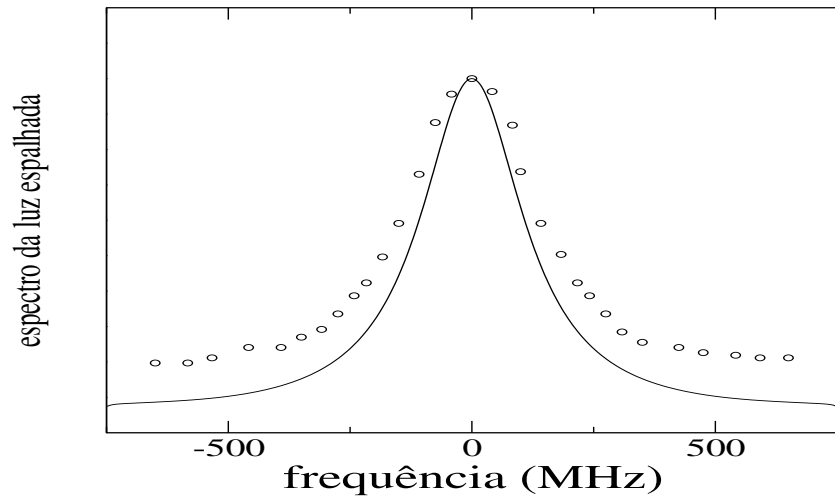


Figura 5.6: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 11,78 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 2,131$) e $p_{\text{Xe}} = 3,75 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 3,491$).

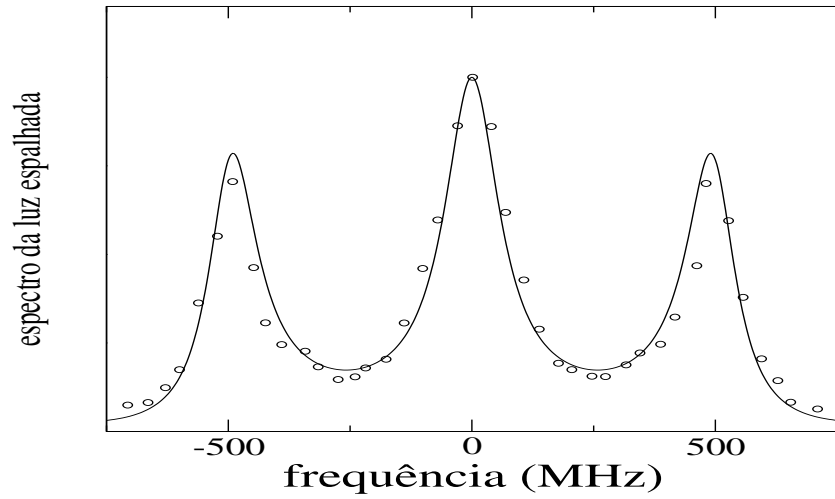


Figura 5.7: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 0,57 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,103$) e $p_{\text{Xe}} = 5,97 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 5,558$).

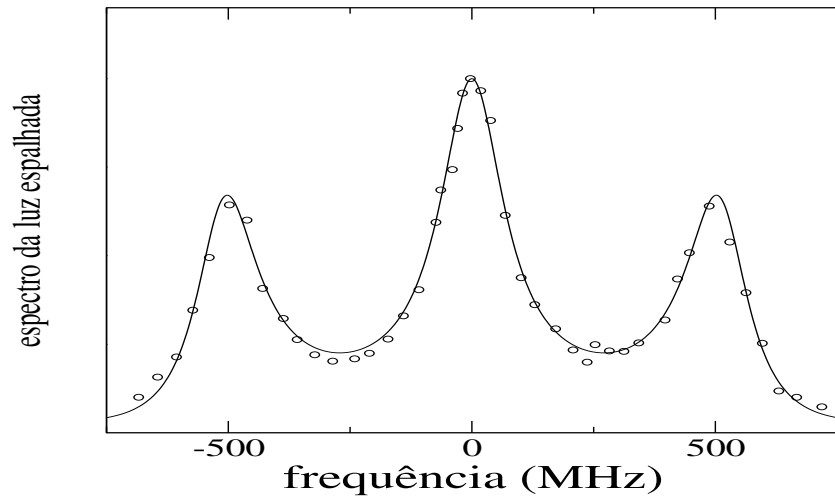


Figura 5.8: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 1,24 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,224$) e $p_{\text{Xe}} = 5,97 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 5,558$).

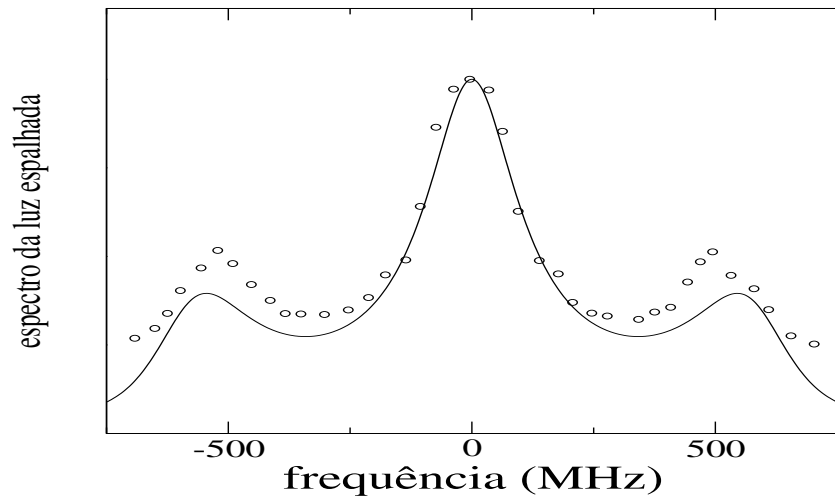


Figura 5.9: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe onde $p_{\text{He}} = 3,80 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,687$) e $p_{\text{Xe}} = 5,97 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 5,558$).

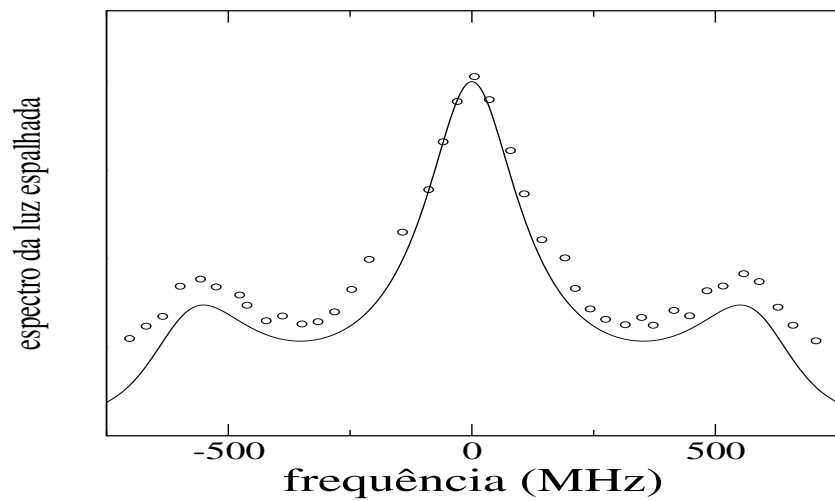


Figura 5.10: Espectro do espalhamento de luz para uma mistura He-Xe $p_{\text{He}} = 4,16 \text{ atm}$ ($y_{\text{He}} = 0,752$) e $p_{\text{Xe}} = 5,97 \text{ atm}$ ($y_{\text{Xe}} = 5,558$).

Iremos agora fazer uma análise dos resultados obtidos com base nos parâmetros de uniformidade y_α de cada constituinte, na polarizabilidade atômica e na fração molar do Hélio $x_{He} = p_{He}/(p_{He} + p_{Xe})$, que representa a quantidade de Hélio na mistura.

As figuras 5.2, 5.7 e 5.8 mostram o espectro da luz espalhada em misturas de Hélio com Xenônio com baixas concentrações de Hélio. Quando a concentração de Hélio é baixa, o espectro de espalhamento de luz da mistura reflete o comportamento do Xenônio. A partir da tabela 5.2 vemos que o Xenônio está em um regime de transição entre o regime hidrodinâmico e o regime cinético, uma vez que os valores para o parâmetro de uniformidade não são muito maiores do que a unidade. De acordo com Letamendia *et al.* [10], os resultados experimentais mostrados nas figuras 5.2, 5.7 e 5.8 não podem ser descritos pela teoria hidrodinâmica usual de misturas. Entretanto, vemos que os nossos resultados teóricos estão em perfeita concordância com os dados experimentais.

Nas figuras 5.3, 5.4, 5.9 e 5.10 comparamos os resultados teóricos com os dados experimentais para aquelas misturas nas quais as concentrações de Hélio e Xenônio são equivalentes. Para estes casos, o espectro da luz espalhada pela mistura continua a refletir o comportamento do Xenônio, uma vez que a polarizabilidade atômica do Xenônio é bem maior que a do Hélio ($\alpha_{Xe}/\alpha_{He} \approx 20$). Também nestes casos, o parâmetro de uniformidade do Xenônio não é muito maior que a unidade, de modo que novamente o Xenônio se encontra em um regime de transição entre os regimes hidrodinâmico e cinético. Vemos também para misturas de Hélio e Xenônio com concentrações equivalentes, que o modelo cinético para dois fluidos apresentado neste trabalho é capaz de descrever de forma satisfatória a densidade espectral da luz espalhada. As pequenas discrepâncias entre os resultados teóricos e experimentais que aparecem nas figuras 5.9 e 5.10 devem estar relacionadas com efeitos associados a não idealidade dos gases, uma vez que a pressão da mistura apresenta valores da ordem de 10 atm.

No caso das figuras 5.5 e 5.6, o espectro da luz espalhada pela mistura reflete agora basicamente o comportamento do Hélio uma vez que a concentração do Hélio é maior que a do Xenônio. Como nestas figuras, os valores do parâmetro de uniformidade do Hélio estão próximos da unidade, podemos afirmar que o gás Hélio se encontra no regime cinético. Tal regime se reflete no espectro do espalhamento através da supressão dos picos de Brillouin. Podemos observar agora que o modelo cinético proposto também descreve de forma satisfatória os dados experimentais no regime cinético. As discrepâncias entre os resultados teóricos e os dados experimentais que aparecem agora nas figuras 5.5 e 5.6 também devem estar relacionadas com a não idealidade dos constituintes da mistura.

Como podemos então perceber das figuras apresentadas, os resultados teóricos descrevem de maneira satisfatória os dados experimentais, indicando que o modelo cinético

apresentado neste trabalho pode ser utilizado para descrever o espectro de espalhamento de luz de uma mistura binária desde o regime hidrodinâmico até o regime cinético.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho, o espectro de espalhamento de luz em misturas binárias de gases monoatômicos ideais foi determinado a partir de um modelo cinético da equação de Boltzmann que é compatível com a teoria hidrodinâmica para dois fluidos.

A comparação entre os resultados teóricos obtidos e os dados experimentais de Letamendia *et al.* [10] para misturas de Hélio com Xenônio mostram que o modelo cinético para dois fluidos pode ser utilizado de forma satisfatória para descrever o espectro da luz espalhada no regime cinético, tanto quanto no regime hidrodinâmico.

Os pequenos desvios observados entre os resultados teóricos e os dados experimentais podem estar relacionados com a escolha do potencial de interação molecular, ou ainda, com a função instrumental do aparelho utilizada. Outro fator, capaz de provocar tais desvios, pode estar relacionado com efeitos associados a não idealidade dos gases devido ao aumento da pressão hidrostática das misturas durante os experimentos.

A utilização de um modelo cinético que seja compatível com a teoria hidrodinâmica para dois fluidos se faz necessária em misturas de Hélio com Xenônio devido a diferença de massa ($m_{Xe} \gg m_{He}$) entre os constituintes. Tal diferença entre as massas moleculares gera uma dificuldade na troca de energia entre as moléculas dos dois gases durante a colisão, ou seja, dificultando o processo de relaxação da energia cinética das moléculas (equilíbrio entre as temperaturas).

Como trabalhos futuros podemos considerar:

i) o desenvolvimento de um modelo cinético para uma mistura binária de gases densos de esferas rígidas (gás de Enskog) que levaria em conta os efeitos de não idealidade dos gases, bem como os efeitos presentes em uma teoria de dois fluidos.

ii) estudar os efeitos no espectro da luz espalhada devido a diferentes potenciais de interação molecular. Tal estudo se faz necessário, uma vez que o fator de estrutura dinâmico

é sensível ao fator de termo-difusão, que por sua vez pode variar de forma significativa dependendo do modelo de interação molecular utilizado.

Apêndice A

Coeficientes de Transporte

No caso de misturas binárias, as expressões para os coeficientes de transportes que aparecem nas equações constitutivas do tensor pressão parcial e vetor fluxo de calor parcial são

$$\eta_{11} = \frac{x_1 k T A_4}{A_1 A_4 - A_2 A_3}, \quad \eta_{12} = \frac{x_2 k T A_2}{A_1 A_4 - A_2 A_3}, \quad (\text{A.1})$$

$$\eta_{21} = \frac{x_1 k T A_3}{A_1 A_4 - A_2 A_3}, \quad \eta_{22} = \frac{x_2 k T A_1}{A_1 A_4 - A_2 A_3}, \quad (\text{A.2})$$

$$\lambda_{11} = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_1} \right) \frac{x_1 k T B_4}{B_1 B_4 - B_2 B_3}, \quad \lambda_{12} = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_2} \right) \frac{x_2 k T B_2}{B_1 B_4 - B_2 B_3}, \quad (\text{A.3})$$

$$\lambda_{21} = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_1} \right) \frac{x_1 k T B_3}{B_1 B_4 - B_2 B_3}, \quad \lambda_{22} = \frac{5}{2} \left(\frac{k}{m_2} \right) \frac{x_2 k T B_1}{B_1 B_4 - B_2 B_3}, \quad (\text{A.4})$$

$$M_{11} = \frac{p_1 x_2 C (z_1^2 B_2 - z_2^2 B_4)}{B_1 B_4 - B_2 B_3}, \quad M_{21} = \frac{p_2 x_1 C (z_1^2 B_1 - z_2^2 B_3)}{B_1 B_4 - B_2 B_3}, \quad (\text{A.5})$$

onde

$$A_1 = \frac{8}{5} x_1 \Omega_{11}^{(2,2)} + \frac{16}{5} x_2 z_2 \Omega_{12}^{(1,1)} \left(\frac{10}{3} z_1 + z_2 \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right), \quad (\text{A.6})$$

$$A_2 = \frac{16}{5} x_1 z_1 z_2 \Omega_{12}^{(1,1)} \left(\frac{10}{3} - \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right), \quad (\text{A.7})$$

$$A_3 = \frac{16}{5} x_2 z_1 z_2 \Omega_{12}^{(1,1)} \left(\frac{10}{3} - \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right), \quad (\text{A.8})$$

$$A_4 = \frac{8}{5} x_2 \Omega_{22}^{(2,2)} + \frac{16}{5} x_1 z_1 \Omega_{12}^{(1,1)} \left(\frac{10}{3} z_2 + z_1 \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right), \quad (\text{A.9})$$

$$B_1 = \frac{16}{15} x_1 \Omega_{11}^{(2,2)} + \frac{16}{3} x_2 z_2 \Omega_{12}^{(1,1)} \left[3z_1^2 + z_2^2 \left(\frac{5}{2} - 2 \frac{\Omega_{12}^{(1,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} + \frac{2}{5} \frac{\Omega_{12}^{(1,3)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right) + \frac{4}{5} z_1 z_2 \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right], \quad (\text{A.10})$$

$$B_2 = \frac{16}{3} x_1 z_1 z_2^2 \Omega_{12}^{(1,1)} \left[\frac{11}{2} - 2 \frac{\Omega_{12}^{(1,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} + \frac{2}{5} \frac{\Omega_{12}^{(1,3)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} + \frac{4}{5} \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right], \quad (\text{A.11})$$

$$B_3 = \frac{16}{3} x_2 z_2 z_1^2 \Omega_{12}^{(1,1)} \left[\frac{11}{2} - 2 \frac{\Omega_{12}^{(1,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} + \frac{2}{5} \frac{\Omega_{12}^{(1,3)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} + \frac{4}{5} \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right], \quad (\text{A.12})$$

$$B_4 = \frac{16}{15} x_2 \Omega_{22}^{(2,2)} + \frac{16}{3} x_1 z_1 \Omega_{12}^{(1,1)} \left[3z_2^2 + z_1^2 \left(\frac{5}{2} - 2 \frac{\Omega_{12}^{(1,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} + \frac{2}{5} \frac{\Omega_{12}^{(1,3)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right) + \frac{4}{5} z_1 z_2 \frac{\Omega_{12}^{(2,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right], \quad (\text{A.13})$$

$$C = \frac{40}{3} \Omega_{12}^{(1,1)} - \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\Omega_{12}^{(1,2)}}{\Omega_{12}^{(1,1)}} \right). \quad (\text{A.14})$$

Acima, $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$ e $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$ denotam a fração molar do gás 1 e 2 respectivamente, e $\Omega_{\alpha\gamma}^{(l,r)}$ são as integrais de colisão de Chapman-Cowling [19].

Apêndice B

Elementos das Matrizes

Os elementos da matriz $\mathbf{M}_{6 \times 6}$ que aparecem na relação de dispersão são :

$$M_{11} = is_1 W(r_1), \quad M_{12} = 0, \quad (\text{B.1})$$

$$M_{13} = is_1 2A(r_1) \left(1 - \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} z_2\right) - is_1 \frac{4}{5} C(r_1) \frac{M_{11}}{p_1} + \frac{4}{3} B(r_1) \left(1 - \frac{\eta_{11}}{\eta_1}\right), \quad (\text{B.2})$$

$$M_{14} = is_1 2A(r_1) \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} \sqrt{z_1 z_2} + is_1 \frac{4}{5} C(r_1) \frac{M_{11}}{p_1} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - \frac{4}{3} B(r_1) \frac{\eta_{12}}{\eta_1} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}, \quad (\text{B.3})$$

$$M_{15} = is_1 B(r_1) \left(1 - 2 \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} z_1 z_2\right) + C(r_1) \left(1 - \frac{2}{5} \frac{m_1}{k} \frac{\lambda_{11}}{\eta_1}\right), \quad (\text{B.4})$$

$$M_{16} = is_1 2B(r_1) \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} z_1 z_2 - C(r_1) \frac{2}{5} \frac{m_1}{k} \frac{\lambda_{12}}{\eta_1}, \quad (\text{B.5})$$

$$M_{21} = 0, \quad M_{22} = is_2 W(r_2), \quad (\text{B.6})$$

$$M_{23} = is_2 2A(r_2) \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} \sqrt{z_2 z_1} - is_2 \frac{4}{5} C(r_2) \frac{M_{21}}{p_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} - \frac{4}{3} B(r_2) \frac{\eta_{21}}{\eta_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}, \quad (\text{B.7})$$

$$M_{24} = is_2 2A(r_2) \left(1 - \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} z_1\right) + is_2 \frac{4}{5} C(r_2) \frac{M_{21}}{p_2} + \frac{4}{3} B(r_2) \left(1 - \frac{\eta_{22}}{\eta_2}\right), \quad (\text{B.8})$$

$$M_{25} = is_2 2B(r_2) \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} z_2 z_1 - C(r_2) \frac{2}{5} \frac{m_2}{k} \frac{\lambda_{21}}{\eta_2}, \quad (\text{B.9})$$

$$M_{26} = is_2 B(r_2) \left(1 - 2 \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} z_2 z_1\right) + C(r_2) \left(1 - \frac{2}{5} \frac{m_2}{k} \frac{\lambda_{22}}{\eta_2}\right), \quad (\text{B.10})$$

$$M_{31} = is_1 A(r_1), \quad M_{32} = 0, \quad M_{3i} = r_1 M_{1i} \quad (i = 3, 4, 5, 6), \quad (\text{B.11})$$

$$M_{41} = 0, \quad M_{42} = is_2 A(r_2), \quad M_{4i} = r_2 M_{2i} \quad (i = 3, 4, 5, 6), \quad (\text{B.12})$$

$$M_{51} = is_1 \frac{2}{3} B(r_1), \quad M_{52} = 0, \quad (\text{B.13})$$

$$M_{53} = is_1 \frac{4}{3} r_1 B(r_1) \left(1 - \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} z_2\right) - is_1 \frac{8}{15} F(r_1) \frac{M_{11}}{p_1} + \frac{8}{9} E(r_1) \left(1 - \frac{\eta_{11}}{\eta_1}\right), \quad (\text{B.14})$$

$$M_{54} = is_1 \frac{4}{3} r_1 B(r_1) \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} \sqrt{z_1 z_2} + is_1 \frac{8}{15} F(r_1) \frac{M_{11}}{p_1} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - \frac{8}{9} E(r_1) \frac{\eta_{12}}{\eta_1} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}, \quad (\text{B.15})$$

$$M_{55} = is_1 D(r_1) \frac{2}{3} (1 - 2 \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} z_1 z_2) + \frac{2}{3} F(r_1) (1 - \frac{2}{5} \frac{m_1}{k} \frac{\lambda_{11}}{\eta_1}), \quad (\text{B.16})$$

$$M_{56} = is_1 \frac{4}{3} D(r_1) \frac{\nu_{12}}{\sigma_1} z_1 z_2 - \frac{4}{15} F(r_1) \frac{m_1}{k} \frac{\lambda_{12}}{\eta_1}, \quad (\text{B.17})$$

$$M_{61} = 0, \quad M_{62} = is_2 \frac{2}{3} B(r_2), \quad (\text{B.18})$$

$$M_{63} = is_2 \frac{4}{3} r_2 B(r_2) \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} \sqrt{z_2 z_1} - is_2 \frac{8}{15} F(r_2) \frac{M_{21}}{p_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} - \frac{8}{9} E(r_2) \frac{\eta_{21}}{\eta_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}, \quad (\text{B.19})$$

$$M_{64} = is_2 \frac{4}{3} r_2 B(r_2) (1 - \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} z_1) + is_2 \frac{8}{15} F(r_2) \frac{M_{21}}{p_2} + \frac{8}{9} E(r_2) (1 - \frac{\eta_{22}}{\eta_2}), \quad (\text{B.20})$$

$$M_{65} = is_2 \frac{4}{3} D(r_2) \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} z_2 z_1 - \frac{4}{15} F(r_2) \frac{m_2}{k} \frac{\lambda_{21}}{\eta_2}, \quad (\text{B.21})$$

$$M_{66} = is_2 D(r_2) \frac{2}{3} (1 - 2 \frac{\nu_{21}}{\sigma_2} z_2 z_1) + \frac{2}{3} F(r_2) (1 - \frac{2}{5} \frac{m_2}{k} \frac{\lambda_{22}}{\eta_2}), \quad (\text{B.22})$$

e as matrizes \mathbf{X}_1 e \mathbf{X}_2 são

$$\mathbf{X}_1 = \begin{pmatrix} W(r_1) \\ 0 \\ A(r_1) \\ 0 \\ \frac{2}{3} B(r_1) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ W(r_2) \\ 0 \\ A(r_2) \\ 0 \\ \frac{2}{3} B(r_2) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.23})$$

onde nós introduzimos as seguintes abreviações ($\alpha = 1, 2$)

$$s_\alpha = \frac{\sigma_\alpha}{qv_\alpha} \quad (\text{B.24})$$

$$A(r_\alpha) = r_\alpha W(r_\alpha) + 1, \quad (\text{B.25})$$

$$B(r_\alpha) = \left(r_\alpha^2 - \frac{1}{2} \right) W(r_\alpha) + r_\alpha, \quad (\text{B.26})$$

$$C(r_\alpha) = r_\alpha \left(r_\alpha^2 - \frac{3}{2} \right) W(r_\alpha) + r_\alpha^2 - 1, \quad (\text{B.27})$$

$$D(r_\alpha) = \left(r_\alpha^4 - r_\alpha^2 + \frac{5}{4} \right) W(r_\alpha) + r_\alpha^3 - \frac{r_\alpha}{2}, \quad (\text{B.28})$$

$$E(r_\alpha) = \left(r_\alpha^4 - r_\alpha^2 - \frac{1}{4} \right) W(r_\alpha) + r_\alpha^3 - \frac{r_\alpha}{2}, \quad (\text{B.29})$$

$$F(r_\alpha) = r_\alpha \left(r_\alpha^4 - 2r_\alpha^2 + \frac{7}{4} \right) W(r_\alpha) + r_\alpha^4 - \frac{3}{2} r_\alpha^2 + \frac{3}{2}. \quad (\text{B.30})$$

Referências Bibliográficas

- [1] Waldmann L. *Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck. Handbuch der Physik, Band XII.* Springer, 1969.
- [2] Berne B.J. and Pecora R. *Dynamic light scattering.* Robert E. Krieger Publishing Company Malabar, 1990. Florida.
- [3] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.*, **37** : 405–426, 1931.
- [4] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Phys. Rev.*, **38** : 2265–2279, 1931.
- [5] Weiss W. and Müller I. Light scattering and extended thermodynamics. *Cont. Mech. Thermodyn.*, **7** : 123–177, 1995.
- [6] Adriana Vargas. *Espalhamento de luz em uma mistura binária de gases monoatômicos e poliatômicos.* Dissertação de mestrado, 1995. UFPR.
- [7] Dilcléia Dobrowolski. *Espalhamento de luz em gases monoatômicos densos.* Dissertação de mestrado, 2002. UFPR.
- [8] Mountain R.D. and Deutch J.M. Light scattering from binary solutions. *J. Chem. Phys.*, **50** : 1103–1108, 1969.
- [9] Cohen C., Sutherland J.W.H., and Deutch J.M. Hydrodynamic correlation functions for binary mixtures. *Phys. Chem. Liq.*, **2** : 213–235, 1971.
- [10] Letamendia L., Chabrat J.P., Nouchi G., Rouch J., Vaucamps C., and Chen S.H. Light-scattering studies of moderately dense gas mixtures : Hydrodynamic regime. *Physical Review A*, **24** : 1574–1590, 1981.
- [11] Johnson E.A. Light-scattering predictions in the two-temperature regime for disparate-mass gas mixture. *Phys. Rev. A*, **27** : 1146–1156, 1983.

- [12] Goebel C.J., Harris S.M., and Johnson E.A. Two-temperature disparate-mass gas mixture: A thirteen moment description. *Phys. Fluids*, **19** : 627–635, 1976.
- [13] Boley C.B. and Yip S. Spectral distributions of light scattered in dilute gases and gas mixtures. *J. Phys. (Paris) , C1 Suppl. 2-3*, **33** : 43–49, 1972.
- [14] Fernandes A.S. and Marques Jr. W. Sound propagation in binary gas mixtures from a kinetic model of the Boltzmann equation. *Physica A*, **332** : 29, 2004.
- [15] Liu G. A method for constructing a model form for the Boltzmann-equation. *Phys. Fluids A*, **2** : 227–280, 1990.
- [16] Jackson J.D. *Eletrodinâmica Clássica*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, segunda edição, 1983.
- [17] Panofsky W.K.H. and Phillips M. *Classical Electricity and Magnetism*. Addison-Wesley Publishing Company, 1962. Massachusetts.
- [18] Müller I. and Ruggeri T. *Rational Extended Thermodynamics*. Springer Verlag, 1998. New York.
- [19] Chapman S. and Cowling T.G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, 1970. Cambridge.
- [20] Gilberto M. Kremer. *A Equação de Boltzmann e o Processo de Transporte em Gases*. Departamento de Física, 1995. UFPR.
- [21] Bhatnagar P.L., Gross E.P., and Krook M. A model for collision processes in gases. *Phys. Rev.*, **94** : 511–525, 1954.
- [22] Marques Jr. W. *Berechnung von streuspektren in mischungen einatomiger idealer gase: ein beitrag zur erweiterten thermodynamik*. Doctoral Dissertation, 1994. TU-Berlin.
- [23] Yip S. and Nelkin M. Application of kinetic model to time-dependent density correlations in fluids. *Phys. Rev.*, **135** : 5A 1241, 1964.
- [24] Van Leeuwen J.M.J and Yip S. Derivation of kinetic equations for slow-neutron scattering. *Physical Review*, **139** : 4A 1138, 1965.
- [25] Fried B.D. and Conte S.D. The plasma dispersion function. *Fluid Dynamics*, **3** : 95–99, 1961.

- [26] Alves G.M. and Kremer G.M. Kinetic theory for binary mixtures of monoatomic and polyatomic gases. *Phys. A*, **192** : 63–84, 1993.
- [27] Pathria R.K. *Statistical Mechanics*. Pergamon Press, 1984. Ontario.