DILCLÉIA DOBROWOLSKI

Espalhamento de Luz em Gases Monatômicos Densos.

Dissertação apresentada ao Curso 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. Gilberto Medeiros Kremer
Co-Orientador: Prof. Dr. Wilson Marques Jr.

Curitiba

2002

Dedico esta dissertação aos alijados, pela miséria social, do direito a educação.

RESUMO

Desenvolvemos, neste trabalho, um modelo cinético para gases moderadamente densos baseado na equação de Enskog e no modelo de Liu para gases ideais. Aplicamos este modelo cinético para determinar o espectro de espalhamento da luz em gases monatômicos densos, comparando os resultados teóricos obtidos com os dados experimentais encontrados na literatura. Da comparação dos espectros de espalhamento da luz percebemos que este modelo pode ser utilizado tanto no regime cinético como no regime hidrodinâmico.

ABSTRACT

In this work we have developed a kinetic model equation for moderately dense gases based on the Enskog equation and on Liu kinetic model equation for ideal gases. As an application, we have used this model equation to determine the light scattering spectrum in monatomic denses gases. Comparing the theoretical results with some experimental data, we found that our model equation is able to describe the experimental results in the kinetic regime as well as in the hydrodynamic regime.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Gilberto Medeiros Kremer pela dedicação como professor, pelas suas apostilas de inestimável valor e pela sua disponibilidade, competência e incentivo como orientador.

Ao professor Dr. Wilson Marques Jr. pela disponibilidade, seriedade e competência na co-orientação

Aos meus pais Luiz e Teresa Dobrowolski pelo exemplo de vida, honesta e batalhadora;

A amiga Adriana Gonçalves, pela sua amizade e incentivo;

Aos meus amigos Rafael, Isabel e Clara, pela amizade e companheirismo;

Ao colega Carlos Patsko pela ajuda com o MAPLE;

Ao colega Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho e José Carlos Koninck pela ajuda com o LaTeX;

Ao colega Emerson Joucoski pelas dicas em computação;

A todos os demais colegas da pós-graduação;

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Sumário

Agradecimentos **5**

1 Introdução **7**

2 Algumas Definições em Teoria Cinética dos Gases **10**

2.1 Espaço de Fase 10

2.2 Algumas Definições Básicas 11

2.3 Função de Distribuição de Maxwell 13

3 As Equações de Boltzmann e Enskog **15**

3.1 A Equação de Boltzmann 15

3.2 O Gás Denso de Enskog 19

3.2.1 Gás Moderadamente Denso 19

3.2.2 Equação de Enskog 20

3.3 A Equação de Transferência 23

4 O Modelo Cinético **25**

4.1 Modelo de Enskog 25

4.1.1 Campos Básicos 25

4.1.2 Equações de Balanço 25

4.1.3 Termos Constitutivos 26

4.1.4 Determinação das Partes Potenciais dos Termos Constitutivos 27

4.1.5 Equações Constitutivas no Equilíbrio 28

4.1.6 Determinação das Partes Cinéticas do Tensor Pressão e do Vetor Fluxo de Calor 29

4.1.7 Equações Constitutivas para p_{ij} e q_i 31

4.2 Modelo Cinético 31

4.2.1 Equações de Euler 33
4.2.2 Equações Constitutivas 34
4.2.3 Coeficientes da Função de Referência 36

5 Teoria do Espalhamento de Luz **38**
5.1 Eletrodinâmica Básica do Espalhamento 38
5.2 Flutuação e Função de Correlação Temporal 45
5.2.1 Densidade Espectral 47

6 A Equação Cinética Linearizada e Solução no Espaço de Fourier-Laplace **50**
6.1 Operador de Colisão 50
6.2 Equação Cinética Linearizada 51
6.3 Solução no Espaço de Fourier-Laplace 52

7 Resultados **56**

8 Conclusão e Trabalhos Futuros **67**

A Relações e Formulário **69**

B Elementos da Matriz M **72**

Bibliografia **74**

Capítulo 1

Introdução

Rayleigh (1899) [1] explicou a cor azul do céu como devida ao espalhamento do comprimento da onda de luz, correspondente a esta cor, acontecer de forma mais intensa do que o espalhamento dos outros comprimentos de onda do espectro da luz visível. De forma semelhante, ele explicou que a cor vermelho-brilhante do pôr e do nascer do sol justifica-se em função da grande espessura de atmosfera que os raios solares atravessam antes de alcançarem a superfície da Terra, resultando em uma forte atenuação para as frequências altas do espectro da luz, em virtude do espalhamento.

No entanto, foram os trabalhos de Smoluchowski (1908) e Einstein (1910) [1] que considerando um líquido como um meio contínuo, no qual as flutuações térmicas fornecem a taxa de desequilíbrio local, possibilitaram o desenvolvimento da teoria de flutuação do espalhamento da luz. De acordo com esses autores a intensidade da luz espalhada pode ser calculada por meio da flutuação na densidade do líquido que, por sua vez, são obtidas por meio de dados macroscópicos sem a necessidade de se levar em conta detalhes da estrutura molecular do meio onde ocorre o espalhamento da luz.

O estudo da incidência da radiação eletromagnética na matéria ganhou um impulso considerável e é atualmente uma das mais importantes formas que possuímos para conhecer a estrutura da matéria. Este avanço se deve ao advento do laser e suas técnicas que tornaram possível a medida de intervalos de frequência muito menores que até então, no espalhamento da luz por gases, líquidos e sólidos.

Moutain (1966) [2] foi quem calculou pela primeira vez o espectro da luz espalhada por flutuações na densidade para um fluído monatômico. Ele caracterizou o estado macroscópico do fluído por meio dos cinco campos escalares de densidade,

velocidade e temperatura. Além do que, utilizou as equações constitutivas para o tensor pressão, energia interna específica e fluxo de calor que são as expressões de Navier-Stokes e Fourier.

Mais tarde, Rangnathan e Nelkin [3] e Foch [4] resolveram o mesmo problema de espalhamento da luz para gases empregando as equações linearizadas de Burnett. Desde então, outros trabalhos foram desenvolvidos para gases monatômicos moderadamente densos como os trabalhos de Alves e Kremer (1989) [5] e Marques Jr. e Kremer (1991) [6], nos quais foram utilizadas equações linearizadas de Burnett para o cálculo do espectro de espalhamento da luz.

Para líquidos as equações de balanço da densidade de massa, momento linear e densidade de energia, suplementadas pelas equações constitutivas para o tensor pressão, energia interna específica e fluxo de calor (Leis de Navier-Stokes e Fourier), descrevem muito bem o espalhamento da luz, como pode ser observado da comparação dos espectros teóricos com os espectros experimentais correspondentes. Tais espectros consistem em um pico central denominado pico de Rayleigh e dois outros picos simetricamente afastados da origem denominados picos de Brillouin.

Para gases o problema de espalhamento da luz apresenta uma maior dificuldade porque existem dois regimes: o regime hidrodinâmico onde as equações de balanço e equações constitutivas mencionadas no parágrafo anterior podem ser utilizadas com sucesso e o regime cinético onde, para descrever o espectro de espalhamento, teremos que considerar a solução da equação Boltzmann. Um modelo cinético da equação de Boltzmann foi proposto por Marques Jr. e Kremer (1998) [7], no qual uma função de distribuição de referência foi definida em termos dos 35 momentos da função de distribuição. Este trabalho demonstrou que o modelo cinético pode descrever não apenas o espectro de luz espalhada para gases ideais, no regime hidrodinâmico, como também no regime cinético.

Visando dar continuidade aos estudos sobre o problema de espalhamento da luz por gases densos, este trabalho utiliza um modelo cinético para o cálculo do espectro de espalhamento da luz nos regimes cinético e hidrodinâmico. Nosso modelo tem como base a equação de Enskog e o modelo empregado por Liu [8] para gases ideais. Os capítulos são organizados de forma que o Capítulo 2 é dedicado a alguns princípios básicos que serão utilizados durante o desenvolvimento dos outros capítulos. O Capítulo 3 introduz a equação de Boltzmann e as modificações (por Enskog), nesta equação, necessárias para o caso de gases moderadamente densos. O Capítulo 5 trata da eletrodinâmica básica empregada no processo de espalhamento

da luz e também da teoria da resposta linear que torna possível encontrar o espectro da luz espalhada. Já nos Capítulos 4 e 6 o modelo cinético, propriamente dito, é desenvolvido e a equação linearizada de Boltzmann é encontrada e resolvida. No Capítulo 7 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:

$$\frac{\partial q_{<i}}{\partial x_{j>}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_i}{\partial x_j}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial q_j}{\partial x_i}\right) - \frac{1}{3}\frac{\partial q_r}{\partial x_r}\delta_{ij}.$$

Capítulo 2

Algumas Definições em Teoria Cinética dos Gases

Neste capítulo são abordados alguns conceitos fundamentais baseados na referência [9] e utilizados com frequência ao longo dos Capítulos 3 e 4. Faz-se destaque à função distribuição de Maxwell e a definição do espaço de fase μ.

2.1 Espaço de Fase

Vamos considerar um gás com N partículas que ocupa um volume V. Para gases monatômicos ideais cada átomo pode ser caracterizado pela sua posição no espaço ($\mathbf{x}$) e pela sua velocidade ($\mathbf{c}$), não necessitando de outras coordenadas como no caso de moléculas poliatômicas. Uma partícula, então, pode ser especificada por seis coordenadas, sendo três de posição e três de velocidade.

Podemos imaginar um espaço de seis dimensões onde cada ponto neste espaço especifique a posição e a velocidade de uma partícula. Isto é, cada ponto deste espaço representa seis coordenadas sendo três de velocidade e três de posição. Consequentemente para especificarmos N partículas neste espaço vamos precisar de N pontos. As coordenadas dos pontos no espaço de fase em questão são especificadas por $(\mathbf{x}_\alpha, \mathbf{c}_\alpha)$ com $\alpha = 1, 2, 3..., N$ e este espaço hexa-dimensional é denominado espaço de fase μ.

O estado de um gás no espaço de fase μ é caracterizado por uma função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ de forma que se desejarmos o número de partículas que no instante t ocupam a posição no intervalo $\mathbf{x}$ e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ com velocidades entre $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$

devemos tomar esta função de distribuição multiplicada por $d\mathbf{x}d\mathbf{c}$ como:

$$f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)d\mathbf{x}d\mathbf{c} = f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)dx_1dx_2dx_3dc_1dc_2dc_3. \tag{2.1}$$

2.2 Algumas Definições Básicas

i) Livre caminho médio (l)

É a distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas e é encontrado através do resultado da divisão da distância total percorrida por uma molécula, em um intervalo de tempo, pelo número de colisões que esta molécula sofre neste intervalo de tempo.

ii) Densidade do Número de Partículas e de Massa

A densidade do número de partículas é uma propriedade macroscópica do gás que pode ser obtida a partir da função de distribuição (veja, seção (2.3)), sendo definida como o número de átomos por unidade de volume na posição $\mathbf{x}$ no instante t e pode então ser escrita como:

$$n(\mathbf{x},t) = \int f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)d\mathbf{c}. \tag{2.2}$$

A densidade de massa (ou simplesmente densidade) na posição $\mathbf{x}$ no instante t é dada por

$$\rho(\mathbf{x},t) = mn(\mathbf{x},t), \tag{2.3}$$

onde m é a massa de cada um dos átomos que constituem o gás monatômico.

iii) Velocidade Hidrodinâmica do Gás

A velocidade hidrodinâmica do gás pode ser definida através da função de distribuição como:

$$\rho v_i(\mathbf{x},t) = \int mc_i f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)d\mathbf{c}. \tag{2.4}$$

iv) Velocidade Peculiar ($\mathbf{C}$)

A velocidade do átomo relativa a um referencial em movimento com velocidade $\mathbf{v}$ será chamada de velocidade peculiar; esta velocidade será representada por $\mathbf{C}$ e expressa em coordenadas cartesianas na forma:

$$C_i = c_i - v_i. \tag{2.5}$$

v) Densidade de Energia Interna do Gás

Através da definição de velocidade peculiar podemos escrever a energia cinética de um átomo da seguinte forma:

$$\frac{1}{2}mc^2 = \frac{1}{2}mC^2 + mC_iv_i + \frac{1}{2}mv^2. \tag{2.6}$$

Esta equação, na média, tem o termo mC_iv_i anulado porque a velocidade peculiar média é nula. Além disso, o último termo, se tomarmos o gás como um todo, pode ser escrito como $\frac{1}{2}\rho v^2$, que é a energia cinética de escoamento do gás como um todo. Considerando que na média $\frac{1}{2}mC^2$ corresponde à energia interna do gás, temos:

$$u(\mathbf{x},t) = \frac{1}{\rho}\int \frac{1}{2}mC^2 f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)d\mathbf{c}, \tag{2.7}$$

como sendo a energia interna por unidade de massa do gás.

vi) Tensor Pressão

É o segundo momento definido como:

$$p_{ij}(\mathbf{x},t) = \int mC_iC_jf(\mathbf{x},\mathbf{c},t), \tag{2.8}$$

seu negativo é conhecido como tensor tensão $t_{ij} = -p_{ij}$. Define-se o deviante do tensor pressão como:

$$p_{<ij>} = p_{ij} - \frac{1}{3}p_{rr}\delta_{ij}. \tag{2.9}$$

A pressão do gás p é identificada com o traço do tensor pressão dividido por três.

vii) Relação entre energia interna e pressão p

Das definições da pressão p e da energia interna temos:

$$p = \frac{2}{3}\rho u. \tag{2.10}$$

viii) Temperatura

Em teoria cinética, a temperatura T de um gás, num estado estacionário uniforme em repouso ou em translação uniforme, é definida através da relação:

$$\rho u = \frac{3}{2}nk_BT, \tag{2.11}$$

onde k_B é uma constante única para todos os gases chamada de constante de Boltzmann, cujo valor numérico é:

$$k_B = 1,3806503 \times 10^{-23}\frac{J}{K}. \tag{2.12}$$

2.3 Função de Distribuição de Maxwell

O caminho apresentado nesta seção para encontrar a função de distribuição, em equilíbrio, deve-se a Maxwell (1860).

Se estivermos interessados na probabilidade que uma partícula possui de deslocar-se com uma velocidade entre c_1 e $c_1 + dc_1$ no eixo x_1, com uma velocidade entre c_2 e $c_2 + dc_2$ no eixo x_2 e com uma velocidade entre c_3 e $c_3 + dc_3$ no eixo x_3 podemos aventar as hipóteses:

a) o número de velocidades possíveis entre c_i e $c_i + dc_i$ é proporcional a dc_i $(i = 1, 2, 3)$. Logo $\phi(c_i)dc_i$ representa a probalidade de encontrar a partícula com a componente da velocidade entre c_i e $c_i + dc_i$ $(i = 1, 2, 3)$;

b) os três acontecimentos independem entre si, ou seja,

$$\phi(c_1)dc_1\phi(c_2)dc_2\phi(c_3)dc_3, \tag{2.13}$$

representa a probabilidade de encontrar a partícula com as componentes da velocidade entre c_1 e $c_1 + dc_1$, c_2 e $c_2 + dc_2$ e c_3 e $c_3 + dc_3$. De forma que se

$$f(c_1, c_2, c_3)dc_1dc_2dc_3 = f(\mathbf{c})d\mathbf{c}, \tag{2.14}$$

representar o número de partículas por unidade de volume, cujas componentes das velocidades estão nos intervalos $dc_1dc_2dc_3$, teremos:

$$f(c_1, c_2, c_3)dc_1dc_2dc_3 = n\phi(c_1)dc_1\phi(c_2)dc_2\phi(c_3)dc_3, \tag{2.15}$$

onde n representa a densidade do número de partículas;

c) hipótese da isotropia: para processos em equilíbrio e sem influências externas não existe distinção entre as direções. Então $f(c_1, c_2, c_3)$ depende de c_1, c_2, c_3 somente através do invariante $c = ({c_1}^2 + {c_2}^2 + {c_3}^2)^{\frac{1}{2}}$ e:

$$f(c_1, c_2, c_3) = n\phi(c_1)\phi(c_2)\phi(c_3) = \Phi(c). \tag{2.16}$$

Se tomarmos o logarítmo da função acima e diferenciarmos a equação resultante em relação a c_1, c_2 e c_3 teremos a relação de igualdade:

$$\frac{1}{c}\frac{d\ln\Phi(c)}{dc} = \frac{1}{c_1}\frac{d\ln\phi(c_1)}{dc_1} = \frac{1}{c_2}\frac{d\ln\phi(c_2)}{dc_2} = \frac{1}{c_3}\frac{d\ln\phi(c_3)}{dc_3} = -2b, \tag{2.17}$$

onde b é uma constante.

Integrando a equação acima obtemos:

$$\phi(c_i) = ae^{-b{c_i}^2}(i = 1, 2, 3), \tag{2.18}$$

$$\phi(c) = f(c_1, c_2, c_3) = na^3e^{-bc^2}. \tag{2.19}$$

onde a é uma outra constante. A função f é uma função positiva e limitada, logo as constantes a e b devem ser positivas. A determinação destas constantes baseia-se no fato que o equilíbrio termodinâmico é caracterizado por duas variáveis de estado: densidade do número de partículas n e temperatura T. Por sua vez estas variáveis são definidas em teoria cinética dos gases através de:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f dc_1 dc_2 dc_3, \tag{2.20}$$

$$\frac{3}{2} n k_B T = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m c^2 f dc_1 dc_2 dc_3. \tag{2.21}$$

A equação (2.21) expressa que a energia cinética translacional média, por partícula, é igual a $\frac{3}{2} k_B T$, sendo que a temperatura está associada aos graus de liberdade translacionais da partícula.

Se substituírmos a equação (2.19) na equação (2.20), transformarmos as coordenadas cartesianas (c_1, c_2, c_3) em coordenadas esféricas (c, θ, φ) e integrarmos, obtemos:

$$\begin{aligned} n &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n a^3 e^{-bc^2} dc_1 dc_2 dc_3 \\ &= \int_0^{+\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} n a^3 e^{-bc^2} c^2 \sin\theta d\varphi d\theta dc = n a^3 \left(\frac{\pi}{b}\right)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \tag{2.22}$$

onde para efetuarmos a integração usamos (A.20) do apêndice (A).

Seguindo procedimento semelhante, substituimos a equação (2.19) na equação (2.21) e integramos, encontrando:

$$\frac{3}{2} n k_B T = \frac{3}{4} m n a^3 \left(\frac{\pi}{b}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{b}. \tag{2.23}$$

As constantes a e b podem ser determinadas das equações (2.22) e (2.23).

$$a = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad b = \frac{m}{2 k_B T}. \tag{2.24}$$

E consequentemente a função de distribuição das velocidades de Maxwell pode ser escrita como:

$$f(c_1, c_2, c_3) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2k_B T}}. \tag{2.25}$$

Capítulo 3

As Equações de Boltzmann e Enskog

O presente capítulo visa derivar a equação de Boltzmann para um gás ideal monatômico e rarefeito [9]. E, a partir desta equação, introduzir as modificações propostas por Enskog que possibitam utilizar a equação de Boltzmann, assim modificada, para gases ideais moderadamente densos.

3.1 A Equação de Boltzmann

Vamos considerar um gás monatômico com N partículas inserido em um volume V e sujeito a uma força externa específica $\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{t})$ que independe da velocidade das partículas do gás. Podemos especificar uma partícula através das coordenadas de posição $\mathbf{x}$ (x_1, x_2, x_3) e de velocidade $\mathbf{c}$ (c_1, c_2, c_3) de tal forma que cada ponto no espaço de fase μ, de seis dimensões, represente uma partícula do gás. Como o gás em consideração possui N partículas teremos N pontos no espaço de fase μ e o estado do gás neste espaço de fase será, como vimos no capítulo anterior, caracterizado por uma função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ que pode ser escrita na forma [9]:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c} = f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)dx_1dx_2dx_3dc_1dc_2dc_3. \tag{3.1}$$

Onde a função de distribuição multiplicada pelo elemento de volume, como acima, nos fornece o número de partículas que estão no elemento de volume $\mathbf{x}$ e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ com velocidades entre $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$.

Vamos agora considerar que uma partícula que no tempo t ocupa a posição $(\mathbf{x}, \mathbf{c})$ no espaço de fase μ e que não sofre colisão alguma durante um intervalo de

tempo Δt irá ocupar a posição $(\mathbf{x}+\mathbf{c}\Delta t, \mathbf{c}+\mathbf{F}\Delta t)$, após este intervalo de tempo. Podemos então determinar o número de partículas que no intervalo de tempo t e $t+\Delta t$ estão no elemento de volume entre $(\mathbf{x}+\mathbf{c}\Delta t)$ e $(\mathbf{x}+\mathbf{c}\Delta t)+d\mathbf{x}$ e com velocidades entre $(\mathbf{c}+\mathbf{F}\Delta t)$ e $(\mathbf{c}+\mathbf{F}\Delta t)+d\mathbf{c}$ como:

$$f(\mathbf{x}+\mathbf{c}\Delta t, \mathbf{c}+\mathbf{F}\Delta t, t+\Delta t)d\mathbf{x}d\mathbf{c}. \tag{3.2}$$

O número de partículas na equação (3.1) seria idêntico ao número de partículas dado pela equação (3.2) se não houvessem interações ou colisões entre as partículas do gás. Como isto não acontece, as partículas ao colidirem com outras possuem suas velocidades alteradas e, consequentemente, deixam de pertencer ao conjunto discriminado pela função de distribuição dada pela equação (3.2). Existem ainda partículas que não pertenceriam a este conjunto e passam a fazer parte dele após terem colidido com outras partículas e terem atingido a velocidade correspondente a este conjunto de partículas.

Podemos afirmar, então, que devido às interações entre as partículas teremos partículas que entram no conjunto e partículas que deixam o conjunto. Ao que podemos chamar de criação e destruição, respectivamente, de pontos no espaço de fase.

A mudança do número de partículas pode ser representada por:

$$f(\mathbf{x}+\mathbf{c}\Delta t, \mathbf{c}+\mathbf{F}\Delta t, t+\Delta t)d\mathbf{x}d\mathbf{c} - f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c}. \tag{3.3}$$

Esta mudança é, como podemos divisar da equação (3.3), proporcional a $d\mathbf{x}d\mathbf{c}$, podemos então escrever:

$$f(\mathbf{x}+\mathbf{c}\Delta t, \mathbf{c}+\mathbf{F}\Delta t, t+\Delta t)d\mathbf{x}d\mathbf{c} - f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c} = \mathcal{Q}d\mathbf{x}d\mathbf{c}\Delta t. \tag{3.4}$$

Vamos dividir a equação (3.4) por $d\mathbf{x}d\mathbf{c}\Delta t$ e tomar o limite quando Δt tende a zero obtendo então como equação resultante:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i\frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i\frac{\partial f}{\partial c_i} = \mathcal{Q}, \tag{3.5}$$

onde $\mathcal{Q}$ representa a taxa de mudança da função distribuição f devido a colisões entre as partículas.

Para a determinação desta taxa serão feitas as suposições [9] a seguir:

a) O gás é rarefeito e portanto podem ser desconsiderados múltiplos encontros entre as partículas e as únicas colisões admitidas são as colisões binárias;

b) O efeito das forças externas, durante a colisão, é pequeno se comparado com as forças que agem entre as partículas;

c) Em qualquer posicão $\mathbf{x}$ e tempo t as velocidades das partículas não estão correlacionadas (hipótese do caos molecular);

d) A função distribuição é considerada constante ao longo de uma distância comparável ao tamanho das partículas e variável quando a distância é comparável ao livre caminho médio.

Vamos agora considerar duas partículas do gás com velocidades assintóticas pré-colisionais $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c_1}$. Na figura 3.1 a partícula com velocidade $\mathbf{c}$ está situada na origem, enquanto que a outra partícula se aproxima deste ponto segundo um ângulo reto e com velocidade relativa $\mathbf{g}$ onde $\mathbf{g} = \mathbf{c_1} - \mathbf{c}$.

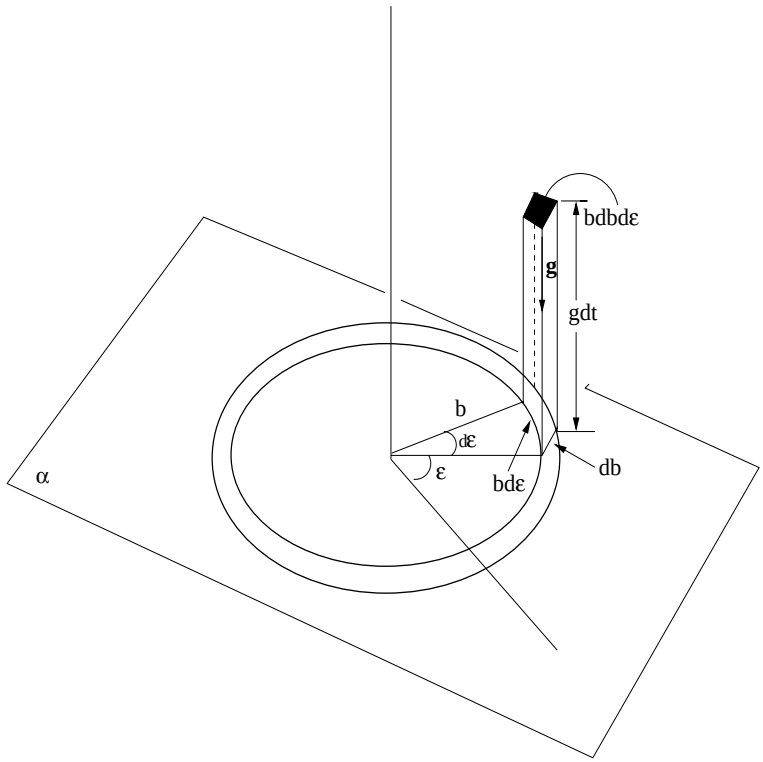

Figura 3.1: Geometria de uma colisão binária para o cálculo de $\mathcal{Q}^-$.

Da figura 3.1, o volume do cilindro é dado pela área representada no plano α, $bdbd\epsilon$ multiplicada pela altura do cilindro $g\Delta t$, podemos afirmar que as partículas que estão no volume $g\Delta tbdbd\epsilon$ irão colidir com as partículas cujas velocidades estão entre $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$, localizadas no elemento de volume $d\mathbf{x}$ em torno do ponto O.

Então o número de colisões no elemento de volume $d\mathbf{x}$ no intervalo de tempo

Δt será dado por:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c_1}, t) d\mathbf{c_1} g \Delta t b db d\epsilon f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c}. \tag{3.6}$$

Se divirmos a equação (3.6) por $d\mathbf{x}d\mathbf{c}\Delta t$ e integrarmos sobre todas as componentes da velocidade $\mathbf{c_1}$ de $-\infty$ a $+\infty$, sobre o ângulo azimutal ϵ de 0 a 2π, e sobre todos os valores do parâmetro de impacto b de 0 a ∞, obtemos a densidade do número de colisões por intervalo de tempo Δt, que anula pontos do espaço de fase μ com velocidade $\mathbf{c}$ no elemento de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}$ como:

$$\mathcal{Q}^- = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{c_1}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) g b db d\epsilon d\mathbf{c_1}. \tag{3.7}$$

Há colisões, no entanto, que criam pontos no espaço de fase, com velocidade $\mathbf{c}$ no elemento de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}$; esta criação é resultado de colisões cujas velocidades pré e pós-colisionais são respectivamente $\mathbf{c}'$, $\mathbf{c_1'}$ e $\mathbf{c}$, $\mathbf{c_1}$. A direção do vetor apsidal é $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ e o ângulo azimutal será $\epsilon' = \pi + \epsilon$ (veja, figura 3.2 (b)).

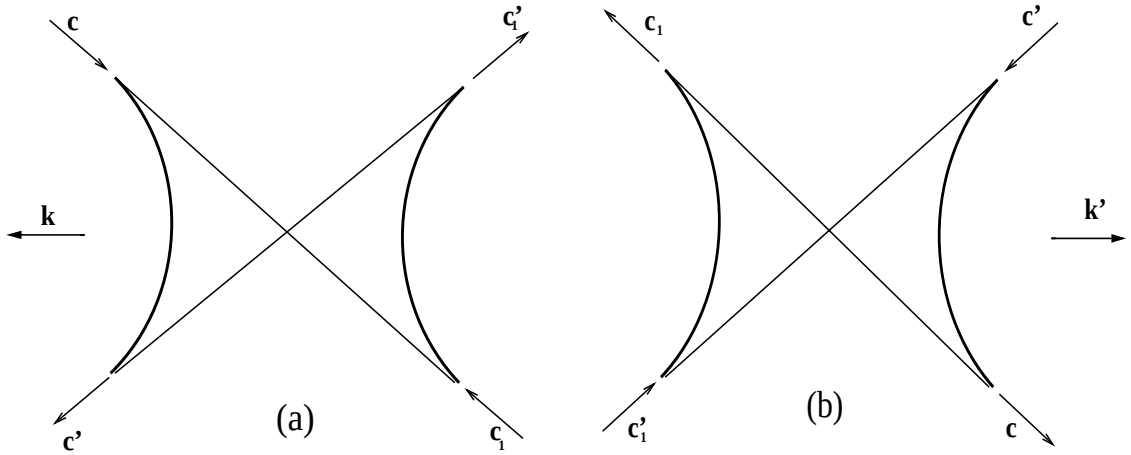

Figura 3.2: (a) colisão direta e (b) colisão de restituição.

Logo, tendo em vista as considerações anteriores, podemos escrever a equação para a densidade, do número total de colisões por intervalo de tempo Δt, que cria pontos no espaço de fase μ, com velocidade $\mathbf{c}$, no elemento de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}$, como:

$$\mathcal{Q}^+ = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{c_1'}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t) g b db d\epsilon d\mathbf{c_1}. \tag{3.8}$$

Para obtermos a equação acima calculamos o Jacobiano da transformação de velocidades, dadas pelas equações (A.8) e (A.9) do apêndice (A), onde obtivemos valor unitário e portanto:

$$d\mathbf{c_1'} d\mathbf{c}' = d\mathbf{c_1} d\mathbf{c}, \tag{3.9}$$

ainda utilizamos $g' = g$, como pode ser visto da equação (A.4) do apêndice (A).

Destarte, podemos através das equações (3.7) e (3.8) determinar a densidade de fase da taxa de produção $\mathcal{Q}$,

$$\mathcal{Q} = \mathcal{Q}^+ - \mathcal{Q}^- = \int (f_1' f' - f_1 f) g b db d\epsilon d\mathbf{c_1}, \tag{3.10}$$

onde utilizamos as abreviações a seguir:

$$f \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t), \qquad f' \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t), \qquad f_1 \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c_1}, t), \qquad f_1' \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c_1'}, t). \tag{3.11}$$

Das equações (3.5) e (3.10) obtemos a equação para a evolução da função de distribuição das velocidades,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \int (f_1' f' - f_1 f) g b db d\epsilon d\mathbf{c_1}. \tag{3.12}$$

Podemos observar que esta equação, deduzida por Boltzmann, para o caso de gases monatômicos rarefeitos é uma equação integro-diferencial. Na seção seguinte mostraremos como a partir desta equação é possível, com algumas modificações, chegar a uma equação para o caso de um gás moderadamente denso.

3.2 O Gás Denso de Enskog

3.2.1 Gás Moderadamente Denso

Enskog foi quem primeiro estudou o problema da transferência de energia colisional em gases densos para um modelo de moléculas de esferas rígidas. Em um gás nas C.N.T.P (condições normais de temperatura e pressão) o livre caminho médio das partículas é muito grande se comparado com as dimensões moleculares. Esta disparidade, entre o livre caminho médio e as dimensões moleculares, é muito reduzida se o gás é comprimido a uma densidade cem vezes maior. Devido a isto, uma parte da transferência de energia e momento, que pode ser negligenciada em gases com densidades ordinárias, deve ser levada em consideração no caso de gases densos.

Ainda, em um gás denso as colisões não são instantâneas e a probabilidade de múltiplos encontros não deve ser desconsiderada, pois uma molécula está no campo de força de outras moléculas durante um grande período do seu movimento.

Em 1921, Enskog [9] contornou o problema da equação de Boltzmann apenas ter aplicação para gases rarefeitos. Ele tomou por base gases moderadamente

densos cujas moléculas possam ser representadas por um modelo de esferas rígidas. Estas considerações quanto a densidade do gás, moderada, e as esferas rígidas possuem a vantagem de podermos admitir as colisões como instantâneas, e também a probabilidade de encontros múltiplos ser negligenciável.

3.2.2 Equação de Enskog

Enskog propôs então duas modificações na equação original de Boltzmann com o intuito que ela fosse aplicada para o caso de um gás moderadamente denso de esferas rígidas. Ele levou em consideração o tamanho das moléculas e, portanto, as funções de distribuição para duas moléculas durante uma colisão deveriam ter valores diferentes (pois a função de distribuição depende da posição e levando em consideração as dimensões espaciais das moléculas cada uma ocupa uma posição distinta durante a colisão). Além disso, considerou que devido ao aumento do número de moléculas, no gás, haveria uma maior probabilidade de choque entre elas.

A primeira modificação na equação de Boltzmann, proposta por Enskog, leva em conta o fato de que para um gás denso o volume das moléculas é comparável ao volume do gás, logo as moléculas já não podem ser consideradas como puntiformes e as funções de distribuição, que são funções da posição dos centros das moléculas, durante a colisão, serão diferentes para quaisquer duas moléculas envolvidas na colisão (vide figura 3.3).

Podemos ver que na figura 3.3 os centros das moléculas, durante a colisão, estão separados por uma distância $\pm a\mathbf{k}$ (onde os sinais mais ou menos referem-se, respectivamente, às velocidades das partículas $(\mathbf{c}, \mathbf{c_1})$ e $(\mathbf{c}', \mathbf{c}_1')$).

A segunda modificação, introduzida por Enskog, leva em conta o aumento da densidade do número de partículas do gás contido em um mesmo volume. Evidentemente, haverá um aumento da probabilidade de colisões entre as moléculas em um gás cuja densidade foi aumentada.

Enskog propôs multiplicar o produto das funções de distribuição por um fator χ (veja, equação(B.1)) que depende da densidade do gás, no ponto de contato entre as duas moléculas, isto é, χ é uma função da posição $\mathbf{x} \pm \frac{a}{2}\mathbf{k}$ e do tempo t (onde o sinal mais ou menos tem a mesma interpretação do caso anterior).

Segundo as considerações propostas por Enskog, a densidade do número total de colisões por intervalo de tempo nos fornece a taxa de criação ou destruição de pontos no espaço de fase μ que correspondem, respectivamente, as velocidades pós-colisionais $\mathbf{c}'$ e pré-colisionais $\mathbf{c}$, no elemento de volume $d\mathbf{x}d\mathbf{c}$ (veja, figura 3.3).

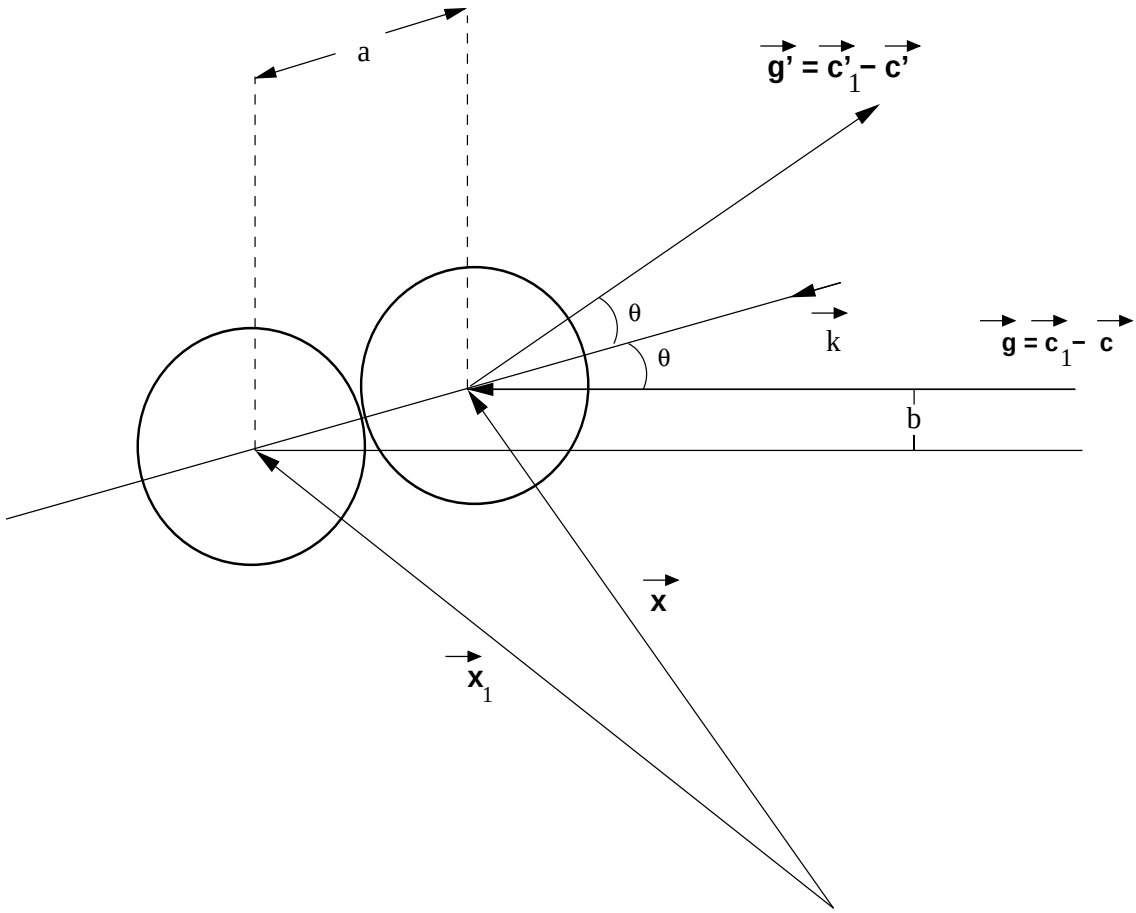

Figura 3.3: Colisão de duas moléculas com velocidades iniciais $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c_1}$ e velocidades finais $\mathbf{c}'$ e $\mathbf{c_1'}$.

A taxa de criação de pontos no espaço de fase pode ser escrita como:

$$\mathcal{Q}^{+} = \int \chi\left(\mathbf{x} + \frac{a}{2}\mathbf{k}, t\right) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t) f(\mathbf{x} + a\mathbf{k}, \mathbf{c_1'}, t) a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1}; \tag{3.13}$$

e a taxa de destruição de pontos é:

$$\mathcal{Q}^{-} = \int \chi\left(\mathbf{x} - \frac{a}{2}\mathbf{k}, t\right) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) f(\mathbf{x} - a\mathbf{k}, \mathbf{c_1}, t) a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1}. \tag{3.14}$$

Nas equações (3.13) e (3.14) (vide figura 3.3): $\mathbf{g} = \mathbf{c_1} - \mathbf{c}$ e representa a velocidade linear relativa, $b = a\sin\theta$, $bdb = a^2 \sin\theta\cos\theta d\theta$ e $\mathbf{g}\cdot\mathbf{k} = g\cos\theta$. Logo, $gbdbd\epsilon = a^2 g\cos\theta\sin\theta d\theta d\epsilon = a^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}$, onde $d\mathbf{k}$ representa $d\mathbf{k} = \sin\theta d\theta d\epsilon$ e ϵ e θ são coordenadas polares que determinam a direção de $\mathbf{k}$.

Combinando os termos de colisão, equações (3.13) e (3.14), com o lado esquerdo da equação de Boltzmann,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \mathcal{Q}, \tag{3.15}$$

obtemos a equação de Enskog para um gás moderadamente denso, de esferas rígidas:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \int \Big[& \chi\left(\mathbf{x} + \frac{a}{2}\mathbf{k}, t\right) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t) f(\mathbf{x} + a\mathbf{k}, \mathbf{c_1'}, t) \\ & - \chi\left(\mathbf{x} - \frac{a}{2}\mathbf{k}, t\right) f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) f(\mathbf{x} - a\mathbf{k}, \mathbf{c_1}, t)\Big] a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1}.\end{aligned} \tag{3.16}$$

Se considerarmos as funções de distribuição e a função χ como suaves, podemos desenvolvê-las em série de Taylor em torno de $\mathbf{x}$ e negligenciando termos de ordem superior a segunda ordem obter a partir da equação (3.16) uma nova forma para a equação de Boltzmann modificada por Enskog

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \mathcal{J}_0(ff) + \mathcal{J}_1(ff) + \mathcal{J}_2(ff), \tag{3.17}$$

onde

$$\mathcal{J}_0(ff) = \chi \int (f' f_1' - f f_1) a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1}, \tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_1(ff) = \chi a \int \Big[f' \frac{\partial f_1'}{\partial x_i} + f \frac{\partial f_1}{\partial x_i}\Big] k_i a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1} + \\ \frac{a}{2}\frac{\partial \chi}{\partial x_i} \int k_i (f' f_1' + f f_1) a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1},\end{aligned} \tag{3.19}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_2(ff) = & \frac{a^2}{2}\frac{\partial \chi}{\partial x_i} \int \Big[f' \frac{\partial f_1'}{\partial x_j} - f \frac{\partial f_1}{\partial x_j}\Big] k_i k_j a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1} \\ & + \frac{a^2}{8}\frac{\partial^2 \chi}{\partial x_i \partial x_j} \int k_i k_j (f' f_1' - f f_1) a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1} \\ & + \frac{a^2}{2}\chi \int \Big[f' \frac{\partial^2 f_1'}{\partial x_i \partial x_j} - f \frac{\partial^2 f_1}{\partial x_i \partial x_j}\Big] k_i k_j a^2 (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k}) d\mathbf{k} d\mathbf{c_1}.\end{aligned} \tag{3.20}$$

Nas equações (3.17) a (3.20), $\mathcal{J}_0(ff)$ com $\chi = 1$ é o termo de colisão da equação de Boltzmann, sem correção, para gases rarefeitos. Por sua vez $\mathcal{J}_1(ff)$ é a primeira correção para gases densos e contém apenas gradientes cuja ordem não ultrapassa a primeira. O segundo termo de correção é $\mathcal{J}_2(ff)$ e contém gradientes e produtos de gradientes até segunda ordem.

3.3 A Equação de Transferência

Multiplicando a equação (3.17) por uma função arbitrária $\psi \equiv \psi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ e integrando a equação resultante sobre todos os valores de $\mathbf{c}$, obtem-se a equação de transferência que pode ser escrita de uma forma simplificada como:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\Psi v_i + \phi_i^c + \phi_i^p) = P^\circ + P^1 + P^2 + S. \tag{3.21}$$

Na equação (3.21),

$$\Psi = \int \psi f d\mathbf{c} \tag{3.22}$$

e Ψ representa a densidade de uma quantidade aditiva arbitrária. Se introduzirmos nesta função o termo ψ com $\psi = m$ teremos a densidade de massa.

Os termos $\phi_i^c + \phi_i^p$ são densidades de fluxos que correspondem a uma parte cinética (ϕ_i^c) devida ao fluxo das partículas (causada pelo escoamento do gás) e a uma parte potencial (ϕ_i^p) devida a transferência colisional, onde $(\psi' - \psi)$ corresponde a variação da função ψ antes da colisão (ψ) e depois da colisão (ψ').

Além desses termos, temos $P^\circ + P^1 + P^2$ que são os termos de produção, P° corresponde a produção própria, consequente do escoamento do gás e os outros termos de produção são devidos a variação da função ψ em virtude das colisões. Enquanto que S é a densidade de suprimento devido a forças externas.

Essas quantidades podem ser definidas como [9]:

$$\phi_i^c = \int \psi C_i f d\mathbf{c}, \tag{3.23}$$

$$\begin{aligned}\phi_i^p = &\frac{a}{2}\int \chi(\psi' - \psi) f f_1 k_i d\Gamma - \frac{a^2}{8}\frac{\partial}{\partial x_j}\int \chi(\psi' - \psi) f f_1 k_i k_j d\Gamma \\ &+ \frac{a^2}{4}\int \chi\Big[(\psi' - \psi)\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right) + \frac{\partial(\psi' - \psi)}{\partial x_j}\Big] f f_1 k_i k_j d\Gamma,\end{aligned} \tag{3.24}$$

$$P^\circ = \int \Big[\frac{\partial \psi}{\partial t} + c_i \frac{\partial \psi}{\partial x_i}\Big] f d\mathbf{c} + \int \chi(\psi' - \psi) f f_1 d\Gamma, \tag{3.25}$$

$$P^1 = \frac{a}{2}\int \chi\Big[(\psi' - \psi)\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right) + \frac{\partial(\psi' - \psi)}{\partial x_i}\Big]k_i f f_1 d\Gamma \tag{3.26}$$

$$P^2 = \frac{a^2}{4}\int \chi\Big\{\frac{\partial(\psi' - \psi)}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2(\psi' - \psi)}{\partial x_i x_j} - (\psi' - \psi)\frac{\partial \ln f}{\partial x_i}\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_j}$$
$$+\frac{1}{2}(\psi' - \psi)\Big[\frac{1}{f}\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{1}{f_1}\frac{\partial^2 f_1}{\partial x_i \partial x_j}\Big]\Big\}k_i k_j f f_1 d\Gamma, \tag{3.27}$$

$$S = \int F_i \frac{\partial \psi}{\partial c_i} f d\mathbf{c}. \tag{3.28}$$

Para chegarmos na forma das equações acima transformamos os gradientes de χ em gradientes de integrais. A introdução de ψ' decorre das trocas das velocidades $(\mathbf{c}, \mathbf{c_1})$ por $(\mathbf{c}', \mathbf{c_1'})$ e $d\Gamma$ é dado por:

$$d\Gamma = a^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}d\mathbf{c}. \tag{3.29}$$

Um apanhado mais detalhado das tranformações utilizadas nas equações (3.24) a (3.28), pode ser encontrado no apêndice (A) (equações (A.1) a (A.4)).

Veremos no próximo capítulo que através da equação de transporte podemos obter as equações de balanço, basta para isso ψ assumir os valores apropriados.

Capítulo 4

O Modelo Cinético

O objetivo deste capítulo é através da equação de transferência, do método dos momentos de Chapman-Enskog [9] e de um método semelhante àquele que Liu (veja, [8]) utilizou para gases rarefeitos, deduzir o modelo cinético que será empregado neste trabalho.

4.1 Modelo de Enskog

4.1.1 Campos Básicos

Podemos caracterizar o estado macroscópico de um gás monatômico moderadamente denso por meio dos cinco campos escalares, densidade de massa (ρ), velocidade (v_i) e temperatura (T) que podem ser definidos como:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int m f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \tag{4.1}$$

$$v_i(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \int m c_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \tag{4.2}$$

$$T = \frac{m}{3 k_B \rho} \int C^2 f d\mathbf{c}, \tag{4.3}$$

onde na equação (4.3) utilizamos a expressão para a velocidade peculiar: $C_i = c_i - v_i$.

4.1.2 Equações de Balanço

As equações de balanço de massa, momento linear e energia são obtidas através da equação de transferência, quando escolhermos $\psi = m$, mc_i e mc^2, respec-

tivamente. Sendo assim temos [10]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \tag{4.4}$$

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(p_{ij}^c + p_{ij}^{p_1} + p_{ij}^{p_2} + \rho v_i v_j) = \rho F_i, \tag{4.5}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{3}{2}\frac{k_B}{m}\rho T + \frac{1}{2}\rho v^2\right) \quad &+ \quad \frac{\partial}{\partial x_i}\Big[q_i^c + q_i^{p_1} + q_i^{p_2} + (p_{ji}^c + p_{ji}^{p_1} + p_{ji}^{p_2})v_j \\ &+ \quad \left(\frac{3}{2}\frac{k_B}{m}\rho T + \frac{1}{2}\rho v^2\right) v_i\Big] = \rho F_i v_i. \end{aligned} \tag{4.6}$$

4.1.3 Termos Constitutivos

Nas equações (4.5) e (4.6) p_{ij}^c e q_i^c são, respectivamente, as partes cinéticas do tensor pressão e do vetor fluxo de calor; enquanto que $p_{ij}^{p_1}$ e $p_{ij}^{p_2}$ são as partes potenciais do tensor pressão e, ainda, $q_i^{p_1}$ e $q_i^{p_2}$ são as partes potenciais do vetor fluxo de calor. Estes termos são definidos como [10]:

$$p_{ij}^c = \int mC_iC_jfd\mathbf{c}, \tag{4.7}$$

$$q_i^c = \int \frac{1}{2}mC^2C_ifd\mathbf{c}, \tag{4.8}$$

$$p_{ij}^{p_1} = \frac{a}{2}\int \chi m(c_i' - c_i)ff_1k_ja^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}d\mathbf{c}, \tag{4.9}$$

$$q_i^{p_1} = \frac{a}{2}\int \chi\frac{m}{2}(C'^2 - C^2)ff_1k_ia^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}d\mathbf{c}, \tag{4.10}$$

$$p_{ij}^{p_2} = \frac{a^2}{4}\int \chi m(c_i' - c_i)\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right)ff_1k_kk_ja^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}d\mathbf{c}, \tag{4.11}$$

$$q_i^{p_2} = \frac{a^2}{4}\int \chi\frac{m}{2}(C'^2 - C^2)\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right)ff_1k_jk_ia^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}d\mathbf{c}. \tag{4.12}$$

Vamos escrever a expressão para o tensor pressão total como

$$p_{ij} = p_{ij}^c + p_{ij}^{p_1} + p_{ij}^{p_2} \tag{4.13}$$

e para o vetor fluxo de calor total, temos igualmente,

$$q_i = q_i^c + q_i^{p_1} + q_i^{p_2}. \tag{4.14}$$

4.1.4 Determinação das Partes Potenciais dos Termos Constitutivos

As partes potenciais $p_{ij}^{p_1}$, $p_{ij}^{p_2}$ e $q_i^{p_1}$, $q_i^{p_2}$ podem ser escritas, respectivamente, em termos das partes cinéticas p_{ij}^c e q_i^c.

Vamos, primeiramente, substituir a relação $\mathbf{c}' = \mathbf{c} + \mathbf{k}(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})$ na equação (4.9), obtendo assim

$$p_{ij}^{p_1} = \frac{a^3}{2}\int \chi m f f_1 k_i k_j (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})^2 d\mathbf{k} d\mathbf{c_1} d\mathbf{c}, \tag{4.15}$$

em seguida, usamos a equação (A.13) do apêndice (A) para efetuarmos a integração da equação acima em $d\mathbf{k}$ resultando:

$$p_{ij}^{p_1} = \frac{a^3}{3}\frac{2\pi}{15}\chi m \int (g^2\delta_{ij} + 2g_i g_j) f f_1 d\mathbf{c_1} d\mathbf{c}. \tag{4.16}$$

Na equação acima podemos retornar às variáveis $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c_1}$ por meio da substituição $\mathbf{g} = \mathbf{C_1} - \mathbf{C}$ encontrando assim

$$\begin{aligned} p_{ij}^{p_1} = \frac{a^3}{2}\frac{2\pi}{15}\chi m \int (&C_1^2\delta_{ij} + C^2\delta_{ij} - 2\mathbf{C}_1\cdot\mathbf{C}\delta_{ij} + 2C_iC_j \\ &+2C_{1i}C_{1j} - 2C_{1i}C_j - 2C_iC_{1j}) f f_1 d\mathbf{c_1} d\mathbf{c}. \end{aligned} \tag{4.17}$$

Podemos integrar esta equação em $d\mathbf{c_1}$ e $d\mathbf{c}$ obtendo

$$p_{ij}^{p_1} = \chi b n \left[\rho\frac{k_B}{m}T\delta_{ij} + \frac{2}{5}p_{<ij>}^c\right] \tag{4.18}$$

onde utilizamos

$$b = \frac{2\pi}{3}a^3. \tag{4.19}$$

O mesmo caminho será utilizado na determinação de $q_i^{p_1}$. Na equação (4.10) substituímos $\mathbf{C}' = \mathbf{C} + \mathbf{k}(\mathbf{g}.\mathbf{k})$, integramos em $d\mathbf{k}$ por meio das integrais (A.12) e (A.13), constantes do apêndice (A) e substituindo $\mathbf{g} = \mathbf{c_1} - \mathbf{c}$ integramos em $d\mathbf{c}$ e $d\mathbf{c_1}$ obtendo:

$$q_i^{p_1} = \frac{3}{5}\chi b n q_i^c \tag{4.20}$$

Para determinarmos a parte potencial de $p_{ij}^{p_2}$ substituímos a relação $\mathbf{C}' = \mathbf{C} + \mathbf{k}(\mathbf{g}.\mathbf{k})$ na equação (4.11). Através do emprego da integral (A.18) do apêndice (A), das substituições $(\mathbf{C}, \mathbf{C_1})$ por $(\mathbf{g}, \mathbf{G})$ e das equações (A.10) e (A.11) do apêndice (A) obtemos:

$$\begin{aligned} p_{ij}^{p_2} = \frac{a^2}{4}\int \chi m \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right) f f_1 a^2 \frac{\pi}{12} g^{-1}[g^2(g_i\delta_{jk} \\ +g_j\delta ik + g_k\delta_{ij}) + g_i g_j g_k] d\mathbf{g} d\mathbf{G}. \end{aligned} \tag{4.21}$$

Como estamos interessados em uma equação cujos gradientes não ultrapassem a primeira ordem vamos, na equação anterior, substituir o termo $\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\ln \frac{f}{f_i}\right)$ por

$$\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\ln \frac{f^{(0)}}{f_1^{(0)}}\right) = -\frac{m}{k_B T^2} g_r G_r \frac{\partial T}{\partial x_k} - \frac{m}{k_B T} g_r \frac{\partial v_r}{\partial x_k}. \tag{4.22}$$

Integrando a equação resultante obtemos então para $p_{ij}^{p_2}$:

$$p_{ij}^{p_2} = -\frac{\chi b^2 n^2}{\pi a^2}\left(\frac{m k_B T}{\pi}\right)^{1/2}\left[\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\delta_{ij} + \frac{6}{5}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}\right]. \tag{4.23}$$

Partindo da mesma metodologia empregada para a obtenção da equação anterior é possível encontrar, através da equação (4.12), $q_i^{p_2}$ como sendo:

$$q_i^{p_2} = -\frac{3}{2}\frac{\chi b^2 n^2}{\pi a^2}\left(\frac{m k_B T}{\pi}\right)^{1/2}\frac{k_B}{m}\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.24}$$

4.1.5 Equações Constitutivas no Equilíbrio

No equilíbrio $f = f^{(0)}$ e as partes cinéticas do tensor pressão e do vetor fluxo de calor se reduzem a:

$$p_{ij}^c|_E = n k_B T \delta ij \qquad q_i^c|_E = 0. \tag{4.25}$$

Além disso no equilíbrio encontramos:

$$\frac{\partial T}{\partial x_i}|_E = 0, \qquad \frac{\partial v_r}{\partial x_r}|_E = 0, \qquad \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}|_E = 0. \tag{4.26}$$

Se substituírmos a primeira parte da equação (4.25) e a equação (4.26) nas equações (4.18) e (4.23) e as equações resultantes em (4.13) encontramos

$$p_{ij}|_E = p^* \delta_{ij}, \tag{4.27}$$

onde

$$p^* = n k_B T (1 + \chi b n). \tag{4.28}$$

Se substituirmos as equações (4.25) e (4.26) nas equações (4.20), (4.24) e (4.14) obtemos :

$$q_i|_E = 0. \tag{4.29}$$

4.1.6 Determinação das Partes Cinéticas do Tensor Pressão e do Vetor Fluxo de Calor

Uma vez encontradas as partes potenciais do tensor pressão e do vetor fluxo de calor, em função das suas partes cinéticas, resta agora saber quem são as partes cinéticas $p^c_{<ij>}$ e q^c_i. Para tanto, utiliza-se o método combinado de Chapman-Enskog e Grad [9].

A função de distribuição de Grad [9]

$$f = f^{(0)}\left\{1 + \frac{1}{2\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2\left[p_{<ij>}C_iC_j + 2q_iC_i\left(\frac{mC^2}{5k_BT} - 1\right)\right]\right\} \tag{4.30}$$

é substituída na equação (3.17) sem o termo $\mathcal{J}_2(ff)$ pois os termos de segunda ordem ou de ordem maior podem ser desconsiderados uma vez que estamos interessados em uma teoria linearizada com gradientes de primeira ordem. Sendo assim obtemos:

$$\begin{aligned} & f^{(0)}\Big\{\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial t}\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{3}{2}\right) + \frac{m}{k_BT}C_i\frac{\partial v_i}{\partial t} \\ & +(C_i + v_i)\Big[\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{3}{2}\right) + \frac{m}{k_BT}C_j\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\Big] - \frac{m}{k_BT}F_iC_i\Big\} \\ = & \frac{p^c_{<kl>}}{2\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 I_\chi[C_kC_l] + \frac{2}{5}\frac{q^c_i}{\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 I_\chi\Big[\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{5}{2}\right)C_k\Big] + {I_p}^1 + {I_p}^2, \end{aligned} \tag{4.31}$$

onde

$$I_\chi[\phi] = \chi\int f^{(0)}f_1^{(0)}(\phi_1' + \phi' - \phi_1 - \phi)a^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}, \tag{4.32}$$

$$\begin{aligned} I_p^1 = \chi a\int f^{(0)}f_1^{(0)}\Big\{ & \frac{2}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\Big[\frac{m(C_1'^2 + C_1^2)}{2k_BT} - 3\Big] \\ & + \frac{m}{k_BT}(C_{1j}' + C_{1j})\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\Big\}k_ia^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})d\mathbf{k}d\mathbf{c_1}, \end{aligned} \tag{4.33}$$

$$I_p^2 = a\frac{\partial\chi}{\partial x_i}\int f^{(0)}f_1^{(0)}k_ia^2(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})\mathbf{dkdc_1}. \tag{4.34}$$

As integrais (4.33) e (4.34) podem ser calculadas através da mesma metodologia descrita na seção (4.1.4), onde fez-se uso das equações constantes do apêndice (A). Procedendo como em (4.1.4) encontramos:

$$\begin{aligned} I_p^1 &= \chi nbf^{(0)}\Big\{-\frac{2}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i}C_i + \frac{1}{2T}\frac{\partial T}{\partial x_i}C_i\left(1 - \frac{3mC^2}{5k_BT}\right) \\ &+ \frac{\partial v_i}{\partial x_j}\Big[\left(1 - \frac{mC^2}{3k_BT}\right)\delta_{ij} - \frac{2m}{5k_BT}C_{<i}C_{j>}\Big]\Big\}, \end{aligned} \tag{4.35}$$

$$I_p^2 = -\frac{\partial \chi}{\partial x_i} n b f^{(0)} C_1 \tag{4.36}$$

Substituindo as equações (4.35) e (4.36) na equação (4.31) obtemos:

$$\begin{aligned}
& f^{(0)}\Big\{\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial t}\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{3}{2}\right) + \frac{m}{k_BT}C_i\frac{\partial v_i}{\partial t} \\
& +(C_i + v_i)\Big[\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{3}{2}\right) + \frac{m}{k_BT}C_j\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\Big] \\
& -\frac{m}{k_BT}F_iC_i + \chi bn\Big[\frac{2}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i}C_i + \frac{3}{2}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}C_i\left(\frac{mC^2}{5k_BT} - \frac{1}{3}\right) \\
& +\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\left(\frac{2m}{5k_BT}C_{<i}C_{j>} + \frac{1}{3}\left(\frac{mC^2}{k_BT} - 3\right)\delta_{ij}\right) + \frac{1}{\chi}\frac{\partial \chi}{\partial x_i}C_i\Big]\Big\} \\
= & \frac{p^c_{<kl>}}{2\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 I_\chi[C_kC_l] + \frac{2}{5}\frac{q^c_k}{\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 I_\chi\Big[\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{5}{2}\right)C_k\Big].
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Multiplicando a equação (4.37) sucessivamente por m, mc_i e $mC^2/2$ obtemos, respectivamente, as equações de balanço de massa, momento linear e energia interna específica para um fluído de Euler:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i}{\partial x_i} = 0, \tag{4.38}$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right) + \frac{\partial}{\partial x_i}\Big[nk_BT(1+\chi bn)\Big] = \rho F_i, \tag{4.39}$$

$$\frac{3}{2}\rho\frac{k_B}{m}\left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_i\frac{\partial T}{\partial x_i}\right) + nk_BT(1+\chi bn)\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0. \tag{4.40}$$

Utilizando as equações de Euler podemos eliminar as derivadas temporais da densidade, velocidade e temperatura na equação (4.37) obtendo:

$$\begin{aligned}
& f^{(0)}\Big\{\frac{5}{2}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_k}C_k\left(\frac{mC^2}{5k_BT} - 1\right)\left(1 + \frac{3}{5}\chi bn\right) + \frac{m}{k_BT}C_kC_l\frac{\partial v_{<k}}{\partial x_{l>}}\left(1 + \frac{2}{5}\chi bn\right)\Big\} \\
& = \frac{p^c_{<kl>}}{2\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 I_\chi[C_kC_l] + \frac{2q^c_k}{5\rho}\left(\frac{m}{k_BT}\right)^2 I_\chi\Big[\left(\frac{mC^2}{2k_BT} - \frac{5}{2}\right)C_k\Big].
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Multiplicando a equação (4.41) por $C_{<i}C_{j>}$ e C^2C_i, e integrando a equação resultante sobre todos os valores de $\mathbf{c}$ obtemos:

$$p^c_{<ij>} = -\frac{5}{8}\frac{1}{\chi a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{2}{5}\chi bn\right)\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \tag{4.42}$$

$$q^c_i = -\frac{75}{64}\frac{1}{\chi a^2}\frac{k_B}{m}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{3}{5}\chi bn\right)\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.43}$$

4.1.7 Equações Constitutivas para p_{ij} e q_i

Se substituirmos as equações (4.18), (4.20), (4.23), (4.24), (4.42) e (4.43) nas equações (4.13) e (4.14) obtemos as expressões para o tensor pressão total e para o vetor fluxo de calor como sendo:

$$p_{ij} = \left(p^* - \eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}\right)\delta_{ij} - 2\mu \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \tag{4.44}$$

$$q_i = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.45}$$

Estas equações representam, respectivamente, as equações constitutitvas para um fluido de Navier-Stokes e Fourier.

Na equação (4.44) p^* é dado pela equação (4.28), η é o coeficiente de viscosidade volumétrica

$$\eta = \frac{1}{\pi a^2}\left(\frac{m k_B T}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \chi b^2 n^2 \tag{4.46}$$

e μ é o coeficiente de viscosidade de cisalhamento

$$\mu = \frac{5}{16}\frac{1}{\chi a^2}\left(\frac{m k_B T}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1 + \frac{4}{5}\chi b n + \frac{4}{25}\left(1 + \frac{12}{\pi}\right)\chi^2 b^2 n^2\right]. \tag{4.47}$$

Já na equação (4.45) o coeficiente de condutividade térmica λ é dado por

$$\lambda = \frac{75}{64}\frac{1}{\chi a^2}\frac{k_B}{m}\left(\frac{m k_B T}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left[1 + \frac{6}{5}\chi b n + \frac{9}{25}\left(1 + \frac{32}{9\pi}\right)\chi^2 b^2 n^2\right]. \tag{4.48}$$

4.2 Modelo Cinético

Na ausência de forças externas a equação de Boltzmann pode ser escrita como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \mathcal{Q}(f), \tag{4.49}$$

onde $\mathcal{Q}(f)$ é o operador de colisão da equação de Boltzmann e constitui-se em um funcional da função de distribuição e da seção de choque.

Para evitar uma maior complexidade matemática o operador de colisão pode ser representado por um único termo de relaxação no tempo [9]:

$$\mathcal{Q}(f) = -\sigma(f - f_r). \tag{4.50}$$

Na equação acima, f_r é a função de distribuição de referência e depende da velocidade das moléculas do gás, além de conter coeficientes que dependem do tempo e da

posição das moléculas. Estes coeficientes podem ser determinados a partir das leis de conservação e requerendo que a transferência colisional dos momentos seja igual aos termos de produção dos momentos da descrição completa da equação de transferência de Boltzmann [7].

A função de referência f_r pode ser expandida em um polinômio da velocidade peculiar, apresentando-se na forma a seguir:

$$f_r = f^{(0)}\{1 + A + A_i C_i + A_{<ij>} C_i C_j + A_{rr} C^2 + A_{rri} C_i C^2\} \tag{4.51}$$

Na equação (4.51), $f^{(0)}$ é a função de distribuição das velocidades de Maxwell local:

$$f^{(0)} = n \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\beta C^2\right), \qquad \beta = \frac{m}{2k_B T}. \tag{4.52}$$

A idéia básica do método utilizado é dividir a função distribuição f da equação (4.50) em dois termos aditivos. O primeiro termo, consiste em uma função de distribuição de Maxwell e proporciona, então, os valores locais para a densidade, velocidade e temperatura. Este termo, corresponde à primeira aproximação para a função de distribuição.

O segundo termo é um desvio da função de distribuição de Maxwell e corresponde à segunda aproximação da função de distribuição. Dele resultam as grandezas de transporte relacionadas com o deviante do tensor pressão $p_{<ij>}$ e com o fluxo de calor q_i.

A partir destas considerações, podemos escrever a função de distribuição como:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)(1 + \phi), \tag{4.53}$$

onde ϕ é uma função linear das primeiras derivadas da densidade, temperatura e da velocidade do gás.

Substituindo esta função, $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$, no lado esquerdo da equação de Boltzmann, equação (4.49), e desprezando gradientes de ordem igual ou superior a dois, obtemos após as consequentes derivações:

$$f^{(0)}\Big\{\frac{1}{n}\frac{Dn}{Dt} + \left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right)\frac{1}{T}\frac{DT}{Dt} + 2\beta C_i \frac{Dv_i}{Dt}$$
$$+ C_i\Big[\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i} + \left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i} + 2\beta C_j \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\Big]\Big\} = -\sigma f^{(0)}\phi + \sigma(f_r - f^{(0)}). \tag{4.54}$$

Na equação (4.54) $\frac{D}{Dt}$ é a derivada material:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i}. \tag{4.55}$$

4.2.1 Equações de Euler

Se nas equações de Euler definidas na seção (4.1) pelas equações (4.38) a (4.40) substituirmos a expressão para a derivada material (equação (4.55)) e considerarmos $F_i = 0$, obtemos:

$$\frac{Dn}{Dt} = -n\frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \tag{4.56}$$

$$\rho\frac{Dv_i}{Dt} = -\frac{\partial}{\partial x_i}\Big[nk_BT(1+nb\chi)\Big], \tag{4.57}$$

$$\frac{3}{2}\rho\frac{k_B}{m}\frac{DT}{Dt} = -nk_BT(1+nb\chi)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}, \tag{4.58}$$

onde as equações (4.56) a (4.58) são as equações de campo para um fluido de Euler quando na ausência de forças externas.

Agora podemos substituir na equação (4.54), as derivadas materiais pelos valores correspondentes encontrados através das equações de Euler. Se substituirmos as derivadas materiais: $\frac{Dn}{Dt}$, $\frac{DT}{Dt}$ e $\frac{Dv_i}{Dt}$ fornecidas pelas equações de Euler (equações (4.56), (4.57) e (4.58)) na equação (4.54) obtemos:

$$f^{(0)}\Big[2\beta C_iC_j\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \left(\beta C^2 - \frac{5}{2}\right)\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\Big] - f^{(0)}\Big\{\Big[2nb\chi + n^2b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n}\right)\Big]\frac{C_i}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i}$$
$$+nb\chi\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3}nb\chi\left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}\Big\} = -\sigma f^{(0)}\phi + \sigma(f_r - f^{(0)}). \tag{4.59}$$

Para o desvio da função de distribuição, isolamos ϕ na equação (4.59), obtendo assim

$$\phi = A + A_iC_i + A_{<ij>}C_iC_j + A_{rr}C^2 + A_{rri}C_iC^2$$
$$-\frac{1}{\sigma}\Big[2\beta C_iC_j\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \left(\beta C^2 - \frac{5}{2}\right)\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\Big]$$
$$+\frac{1}{\sigma}\Big\{\Big[2nb\chi + n^2b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n}\right)\Big]\frac{C_i}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i} + nb\chi\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3}nb\chi\left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}\Big\}. \tag{4.60}$$

E, para encontrarmos f, vamos substituir a equação (4.60) na equação (4.53), onde $f = f^{(0)}(1+\phi)$ e a função de distribuição será:

$$f = f^{(0)}\Big\{1 + A + A_iC_i + A_{<ij>}C_iC_j + A_{rr}C^2 + A_{rri}C_iC^2$$
$$-\frac{1}{\sigma}\Big[2\beta C_iC_j\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} + \left(\beta C^2 - \frac{5}{2}\right)\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\Big]$$
$$+\frac{1}{\sigma}\Big\{\Big[2nb\chi + n^2b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n}\right)\Big]\frac{C_i}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i} + nb\chi\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3}nb\chi\left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i}\Big\}\Big\}. \tag{4.61}$$

Utilizando a equação (4.61) e as equações (4.1) e (4.2) determinamos, respectivamente, os coeficientes A e A_i da função de referência f_r em termos de outros coeficientes dessa função. Substituindo a equação (4.61) na equação (4.1) e integrando sobre todos os valores de $\mathbf{c}$, obtemos

$$A = -\frac{3}{2}\frac{A_{rr}}{\beta}. \tag{4.62}$$

De forma semelhante, na equação de campo de momento linear (4.2), substituímos a equação (4.61) e integramos sobre todos os valores de $\mathbf{c}$ obtendo:

$$A_i = -\frac{5}{2}\frac{A_{rri}}{\beta} - \frac{1}{\sigma}\left\{\left[2nb\chi + n^2 b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n}\right)\right]\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i} + nb\chi\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right\}. \tag{4.63}$$

4.2.2 Equações Constitutivas

Como vimos, da seção (4.1), os termos constitutivos são definidos pelas equações (4.7) a (4.14). Podemos utilizar estas equações e a expressão para f, dada pela equacão (4.61), para obtermos os termos constitutivos em função dos coeficientes da função de referência f_r.

Usando a equação para a função de distribuição f, equação (4.61), substituindo-a nas equações (4.7) e (4.8) e integrando sobre todos os valores de $\mathbf{c}$ encontramos para as partes cinéticas do tensor pressão p^c_{ij} e do vetor fluxo de calor q^c_i:

$$p^c_{ij} = p\left[\delta_{ij}\left(1 + \frac{A_{rr}}{\beta} + \frac{2}{3}\frac{nb\chi}{\sigma}\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\right) + \frac{A_{<ij>}}{\beta} - \frac{2}{\sigma}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}\right], \tag{4.64}$$

$$q^c_i = \frac{5}{8}\frac{\rho}{\beta^2}\left(\frac{A_{rri}}{\beta} - \frac{1}{\sigma T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right). \tag{4.65}$$

As primeiras partes potenciais do tensor pressão $p^{p_1}_{ij}$ e do vetor fluxo de calor $q^{p_1}_i$ são determinadas através da substituição da equação (4.61) nas equações (4.9) e (4.10), integrando a equação resultante com relação a $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c_1}$. Para proceder a integração, como na seção (4.1.4), fazemos a substituição $\mathbf{C}' = \mathbf{C} + \mathbf{k}(\mathbf{g}.\mathbf{k})$ e utilizamos as equações integrais (A.13) e (A.12), ambas pertencentes ao apêndice (A). Da integração resultam:

$$p^{p_1}_{ij} = nb\chi\left\{p\left(1 + \frac{A_{rr}}{\beta} + \frac{2}{3}\frac{nb\chi}{\sigma}\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\right)\delta_{ij} + \frac{2}{5}\frac{A_{<ij>}}{\beta} - \frac{4}{5\sigma}\frac{\partial v_{<i}}{x_{j>}}\right\}, \tag{4.66}$$

$$q^{p_1}_i = \frac{3}{8}nb\chi\frac{\rho}{\beta^2}\left(\frac{A_{rri}}{\beta} - \frac{1}{\sigma T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right), \tag{4.67}$$

onde a constante b é definida pela equação (4.19) e $p = nk_BT$.

O cálculo das partes secundárias dos potenciais, do tensor pressão $p_{ij}^{p_2}$ e do vetor fluxo de calor $q_i^{p_2}$, são obtidos por procedimento semelhante ao que adotamos para encontrar as primeiras partes do tensor pressão e do vetor fluxo de calor. Usamos novamente a transformação $\mathbf{C}' = \mathbf{C} + \mathbf{k}(\mathbf{g}.\mathbf{k})$, na equação (4.11), para integração em $d\mathbf{k}$ as transformações $\mathbf{g} = \mathbf{C_1} - \mathbf{C}$, $\mathbf{G} = \frac{\mathbf{C_1}+\mathbf{C}}{2}$ e a equação (A.18) do apêndice (A). Como estamos interessados em uma teoria linearizada, em que os termos constitutivos dependem somente de gradientes de primeira ordem, a função de distribuição a ser substituída na equação (4.21):

$$p_{ij}^{p_2} = \frac{a^2}{4}\int \chi m \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\ln\frac{f}{f_1}\right) f f_1 a^2 \frac{\pi}{12} g^{-1}[g^2(g_i\delta_{jk} + g_j\delta_{ik} + g_k\delta_{ij}) + g_i g_j g_k] d\mathbf{g} d\mathbf{G}$$

é a Maxwelliana (veja equação (4.22)).

Substituindo a equação (4.22) na equação (4.21) e integrando, temos para $p_{ij}^{p_2}$:

$$p_{ij}^{p_2} = -\frac{\chi b^2 n^2}{\pi a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\delta_{ij} + \frac{6}{5}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}\right]. \tag{4.68}$$

Aplicando igual metodologia para $q_i^{p_2}$, partimos da equação (4.12), para obter, após as consequentes substituições e integração, a equação:

$$q_i^{p_2} = -\frac{3}{2}\frac{\chi b^2 n^2}{\pi a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{k_B}{m}\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.69}$$

Na equação (4.13) vamos substituir as partes cinéticas, equação (4.64), e potenciais do tensor pressão, equações (4.66) e (4.68), obtendo desta forma o tensor pressão total

$$\begin{aligned} p_{ij} = p(1+nb\chi)\delta_{ij} + p(1+nb\chi)\left[\frac{A_{rr}}{\beta} + \frac{2}{3}\frac{nb\chi}{\sigma}\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\right]\delta_{ij} \\ +p\left(1+\frac{2}{5}nb\chi\right)\left[\frac{A_{<ij>}}{\beta} - \frac{2}{\sigma}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}\right] - \frac{\chi b^2 n^2}{\pi a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\delta_{ij} \\ -\frac{6}{5}\frac{\chi b^2 n^2}{\pi a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}. \end{aligned} \tag{4.70}$$

Substituindo as equações (4.65), (4.67) e (4.69) na equação (4.14) obtemos o vetor fluxo de calor total

$$q_i = \frac{5}{8}\frac{\rho}{\beta^2}\left(1+\frac{3}{5}nb\chi\right)\left[\frac{A_{rri}}{\beta} - \frac{1}{\sigma T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right] - \frac{3}{2a^2\chi}\frac{k_B}{m}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{n^2b^2\chi^2}{\pi}\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.71}$$

As equações (4.70) e (4.71) podem ser escritas em função do coeficiente de viscosidade volumétrica dado pela equação (4.46), onde:

$$\eta = \frac{1}{\pi a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\chi n^2 b^2,$$

do coeficiente de viscosidade de cisalhamento para um gás ideal:

$$\mu_0 = \frac{5}{16}\frac{1}{a^2}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{4.72}$$

e do coeficiente de condutividade térmica para um gás ideal:

$$\lambda_0 = \frac{75}{64}\frac{1}{a^2}\frac{k_B}{m}\left(\frac{mk_BT}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{4.73}$$

encontrados pelo método combinado Chapman-Enskog e Grad.

Se assim o fizermos, ou seja, substituirmos esses coeficientes nas equações (4.70) e (4.71), obtemos:

$$\begin{aligned} p_{ij} &= p(1+nb\chi)\delta_{ij} + p(1+nb\chi)\left[\frac{A_{rr}}{\beta} + \frac{2}{3}\frac{nb\chi}{\sigma}\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\right]\delta_{ij} \\ &+p\left(1+\frac{2}{5}nb\chi\right)\left[\frac{A_{<ij>}}{\beta} - \frac{2}{\sigma}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}\right] - \eta\frac{\partial v_r}{\partial x_r}\delta_{ij} - \frac{96}{25}\frac{\mu_0}{\chi}\frac{\chi^2 b^2 n^2}{\pi}\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}, \end{aligned} \tag{4.74}$$

$$q_i = \frac{5}{8}\frac{\rho}{\beta^2}\left(1+\frac{3}{5}nb\chi\right)\left[\frac{A_{rri}}{\beta} - \frac{1}{\sigma T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right] - \frac{32}{25}\frac{\lambda_0}{\chi}\frac{n^2b^2\chi^2}{\pi}\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.75}$$

4.2.3 Coeficientes da Função de Referência

A fim de obtermos os coeficientes para a função de referência, vamos comparar as equações (4.74) e (4.75) com (4.44) e (4.45) que são as expressões matemáticas para um fluido de Navier-Stokes e Fourier, encontradas na seção (4.1) pelo método de Chapman-Enskog e Grad.

Comparando as duas equações para o tensor pressão, (4.44) com (4.74) e as duas equações para o vetor fluxo de calor, (4.45) com (4.75), obtemos os três coeficientes restantes da função de referência (uma vez que possuímos mais duas equações, encontradas com o auxílio das equações de campo, que nos forneceram dois coeficientes).

Os coeficientes da função de referência f_r podem ser escritos então como:

$$A = \frac{\beta}{\sigma}nb\chi\frac{\partial v_r}{\partial x_r}$$

$$A_i = -\frac{5}{2\sigma T}\left[1 - \frac{3}{2}\frac{\mu_0\sigma}{p\chi}\left(1 + \frac{3}{5}nb\chi\right)\right]\frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{1}{\sigma}\left\{\left[2nb\chi + n^2 b\left(\frac{\partial \chi}{\partial n}\right)\right]\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i} + nb\chi\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right\}$$

$$A_{rr} = -\frac{2\beta}{3\sigma}nb\chi\frac{\partial v_r}{\partial x_r}$$

$$A_{<ij>} = 2\frac{\beta}{\sigma}\left[1 - \frac{\mu_0\sigma}{p\chi}\left(1 + \frac{2}{5}nb\chi\right)\right]\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{i>}}$$

$$A_{rri} = \frac{\beta}{\sigma T}\left[1 - \frac{3}{2}\frac{\mu_0\sigma}{p\chi}\left(1 + \frac{3}{5}nb\chi\right)\right]\frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{4.76}$$

Substituindo a equação (4.76), na equação (4.51) obtemos:

$$\begin{aligned} f_r &= \sigma f^{(0)} + f^{(0)}\left\{2\beta\left[1 - \frac{(1+nb\chi)\mu_0}{\mu\chi}\left(1 + \frac{2}{5}nb\chi\right)C_iC_j\right]\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}}\right. \\ &+ \left.\left[1 - \frac{3}{2}\frac{(1+nb\chi)\mu_0}{\mu\chi}\left(1 + \frac{3}{5}nb\chi\right)\right]\left(\beta C^2 - \frac{5}{2}\right)\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right\} \\ &- f^{(0)}\left\{\left[2nb\chi + n^2 b\left(\frac{\partial \chi}{\partial n}\right)\right]\frac{C_i}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i}\right. \\ &+ \left.\frac{2}{3}nb\chi\left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right)\frac{\partial v_i}{\partial x_i} + nb\chi\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\right\}. \end{aligned} \tag{4.77}$$

Substituindo a equação (4.77) na equação (4.50), encontramos o operador de colisão. A substituição deste termo na equação (4.49) nos fornece uma equação do modelo cinético como função da frequência de relaxação, densidade, temperatura e velocidade do gás e será a partir desta equação que no Capítulo 6 encontraremos a equação cinética linearizada.

Capítulo 5

Teoria do Espalhamento de Luz

A validade do modelo cinético desenvolvido no capítulo anterior pode ser verificada através da teoria do espalhamento de luz [1]. Nesta teoria, a luz de um laser que incide sobre um meio em equilíbrio termodinâmico é espalhada devido a 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 com o auxílio da solução da equação de Boltzmann linearizada que descreve o meio.

O objetivo deste capítulo é apresentar a teoria de espalhamento da luz para um meio isotrópico, não magnético e não condutor. Na figura 5.1 mostramos um esquema do espalhamento da luz, onde a luz de um laser é espalhada por uma amostra de um gás e detectada por um detector que faz um ângulo θ com a direção do vetor campo elétrico incidente $\mathbf{k_i}$.

5.1 Eletrodinâmica Básica do Espalhamento

Da teoria cinética sabemos que as moléculas estão em movimento de translação e rotação, destarte, a constante dielétrica de uma dada subregião (a qual depende das posições e orientações das moléculas), quando da incidência da luz, flutua e a luz espalhada por esta subregião terá direção distinta da espalhada por outras subregiões devido a posição das moléculas. Cada subregião é então opticamente diferente, isto é, tem constante dielétrica diferente e a amplitude da luz espalhada por subregiões diferentes não são idênticas. Se a constante dielétrica fosse a mesma para toda a amostra o espalhamento da luz aconteceria em uma única direção. Logo,

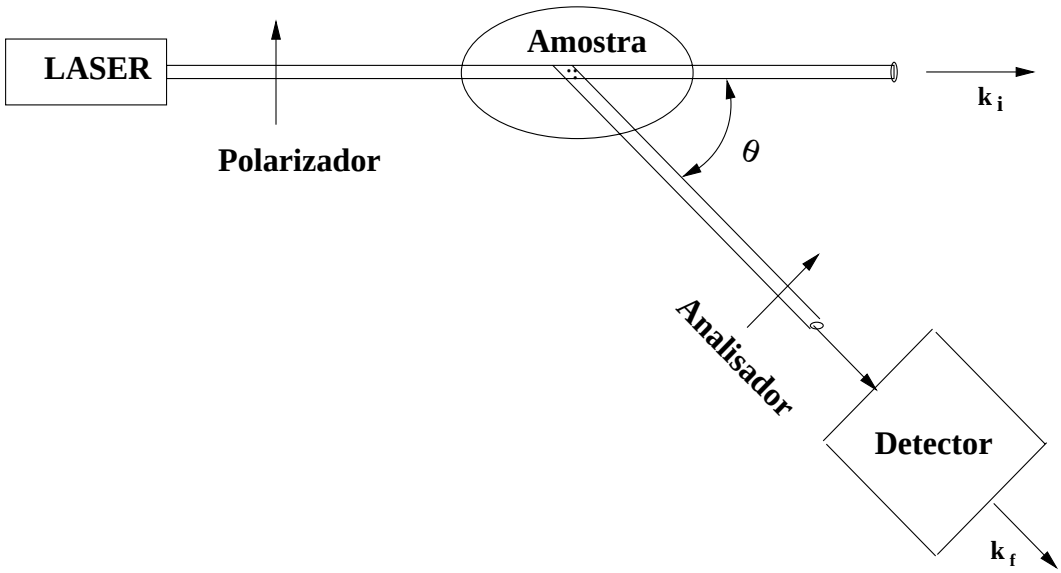

Figura 5.1: Esquema do espalhamento da luz.

devido as flutuações da constante dielétrica, devemos considerar o espalhamento da luz acontecendo em todas as direções [1].

Para ser possível o cálculo do espalhamento podemos considerar a amostra do gás dividida em subregiões de igual tamanho, de forma que o campo elétrico espalhado seja a superposição dos campos espalhados de cada subregião.

Seja então um meio não condutor, composto por material não magnético, com constante dielétrica média ε_0 (e índice de refração $n = \sqrt{\varepsilon_0}$). Considere a incidência, neste meio, de um campo elétrico na forma de uma onda plana dada por:

$$\widehat{\mathbf{E}}^i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}^i \widehat{E}_0 \exp i(\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r} - \omega^i t), \tag{5.1}$$

onde $\mathbf{n}^i$ é um vetor unitário na direção do campo elétrico incidente; $\widehat{E}_0$ é a amplitude do campo elétrico; $\mathbf{k}^i$ é o vetor de onda incidente e ω^i é a frequência angular. Esta onda plana incide em um meio que tem uma constante dielétrica local que para nossos propósitos pode ser definida como

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon + \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t), \tag{5.2}$$

onde $\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ é a flutuação da constante dielétrica na posição $\mathbf{r}$, no tempo t, e vamos admitir que a amplitude do campo espalhado é muito menor do que a amplitude do campo incidente. Podemos então escrever as equações de Maxwell para o meio em questão e com estas obter as equações básicas para o campo espalhado.

Os campos eletromagnéticos incidentes são ondas planas eletromagnéticas e serão representas por:

$\mathbf{E}^i$ campo elétrico incidente; $\mathbf{D}^i$ deslocamento elétrico incidente;

$\mathbf{H}^i$ campo magnético incidente; $\mathbf{B}^i$ densidade de fluxo magnético incidente;

e os campos espalhados por:

$\mathbf{E}^s$ campo elétrico espalhado; $\mathbf{D}^s$ deslocamento elétrico espalhado;

$\mathbf{H}^s$ campo magnético espalhado; $\mathbf{B}^s$ densidade de fluxo magnético espalhado.

Os campos totais de um ponto no interior do volume onde ocorre o espalhamento são dados pela superposição dos campos incidentes e espalhados. Logo, temos

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^i + \mathbf{E}^s, \tag{5.3}$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{E}^i + \mathbf{E}^s) \approx \varepsilon_0(\mathbf{E}^i + \mathbf{E}^s) + \delta\varepsilon\mathbf{E}^i, \tag{5.4}$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^i + \mathbf{H}^s, \tag{5.5}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}^i + \mathbf{H}^s), \tag{5.6}$$

onde negligenciamos $\delta\varepsilon\mathbf{E}^s$, pois $\mathbf{E}^s$ é consequência da flutuação $\delta\varepsilon$, o que torna $\delta\varepsilon\mathbf{E}^s$ um termo de segunda ordem.

Nas equações (5.4) e (5.6) $\mathbf{D}$ e $\mathbf{B}$ são, respectivamente, o vetor deslocamento elétrico total e o vetor densidade de fluxo magnético total e podem ser escritos como:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^i + \mathbf{D}^s, \tag{5.7}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}^i + \mathbf{B}^s. \tag{5.8}$$

Se compararmos a equação (5.7) com a equação (5.4) e a equação (5.8) com a equação (5.6) obtemos as relações:

$$\mathbf{D}^i = \varepsilon_0\mathbf{E}^i, \tag{5.9}$$

$$\mathbf{D}^s = \varepsilon_0\mathbf{E}^s + \delta\varepsilon\mathbf{E}^i, \tag{5.10}$$

$$\mathbf{B}^i = \mu_0\mathbf{H}^i, \tag{5.11}$$

$$\mathbf{B}^s = \mu_0\mathbf{H}^s. \tag{5.12}$$

Com as condições impostas ao meio, de ser não condutor e não composto de material magnético, podemos assumir a densidade volumétrica de carga ρ_c e a

densidade de corrente $\mathbf{J}$ como sendo nulas. As equações de Maxwell, no sistema MKS, são dadas por [11]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{5.13}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \tag{5.14}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \tag{5.15}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \tag{5.16}$$

Uma vez que os campos totais e os campos incidentes satisfazem as equações de Maxwell, os campos espalhados também obedecem a estas equações. Então escrevemos

$$\nabla \times \mathbf{E}^s = -\frac{\partial \mathbf{B}^s}{\partial t}, \tag{5.17}$$

$$\nabla \times \mathbf{H}^s = \frac{\partial \mathbf{D}^s}{\partial t}, \tag{5.18}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}^s = 0, \tag{5.19}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}^s = 0. \tag{5.20}$$

Podemos eliminar $\mathbf{H}^s$ das equações acima se tomarmos o rotacional da equação (5.17)

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}^s) = -\nabla \times \left(\frac{\partial \mathbf{B}^s}{\partial t}\right), \tag{5.21}$$

substituirmos a equação (5.12) na equação (5.18)

$$\frac{1}{\mu_0}\nabla \times \mathbf{B}^s = \frac{\partial \mathbf{D}^s}{\partial t}, \tag{5.22}$$

obtermos a derivada parcial da equação (5.22) em relação a t

$$\frac{1}{\mu_0}\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{B}^s) = \frac{\partial^2 \mathbf{D}^s}{\partial t^2} \tag{5.23}$$

e compararmos as equações (5.23) e (5.21) obtendo:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}^s) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}^s}{\partial t^2}. \tag{5.24}$$

Resolvendo a equação (5.10) para $\mathbf{E}^s$ e substituindo o resultado na equação (5.24) encontramos:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{D}^s) - \nabla \times (\nabla \times \delta\varepsilon \mathbf{E}^i) = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}^s}{\partial t^2}. \tag{5.25}$$

Usando a identidade

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$$

e o fato de que, pela equação (5.20), o $\nabla \cdot \mathbf{D}^s = 0$, na equação (5.25), obtemos

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{D}^s) = -\nabla^2 \mathbf{D}^s. \tag{5.26}$$

Ainda na equação (5.25), substituímos a equação (5.26) e lembrando que

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}, \tag{5.27}$$

onde c é a velocidade que o campo eletromagnético se propaga no vácuo, encontramos a equação:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{D}^s}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{D}^s = \nabla \times [\nabla \times (\delta\varepsilon \mathbf{E}^i)]. \tag{5.28}$$

A equação (5.28) é a equação de uma onda não homogênea e pode ser simplificada através da definição de um novo vetor, o vetor Π ou vetor de Hertz [1]

$$\mathbf{D}^s = \nabla \times \nabla \times \Pi. \tag{5.29}$$

Ao introduzirmos a equação (5.29) na equação (5.28) veremos que o vetor de Hertz satisfaz esta equação que é uma equação de onda com o termo de fonte simples $\delta\varepsilon \mathbf{E}^i$

$$\nabla^2 \Pi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = -\delta\varepsilon \mathbf{E}^i, \tag{5.30}$$

cuja solução será

$$\Pi(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi}\int \frac{\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t')\mathbf{E}^i(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}, \tag{5.31}$$

onde, $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ são definidos na figura (5.2) e t' é o tempo de retardamento

$$t' = t - \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{c}. \tag{5.32}$$

O campo total irradiado no detector é a superposição do campo irradiado por todos os volumes infinitesimais $d\mathbf{r}$ e o detector está na posição $\mathbf{R}$ em relação ao centro da amostra.

Vamos assumir que o tempo de duração de uma flutuação é pequeno, porém, muito maior do que o tempo que a luz leva para chegar ao detector, isto implica, que a flutuação não muda apreciavelmente no período de tempo que a luz espalhada faz

o percurso até chegar ao detector, desta forma podemos substituir t' por t e escrever $\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t')$ como $\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t)$. No entanto, não podemos fazer a mesma substituição para o campo elétrico, pois o período da luz visível é da ordem de

$$T = \frac{\lambda}{c} \simeq \frac{6 \times 10^{-7} m}{3 \times 10^{8} m/s} \cong 2 \times 10^{-15} s$$

que é pequeno se comparado com $(t'-t)$, pois se $|\mathbf{R}-\mathbf{r}| \simeq 1$m temos que $t-t' \approx 10^{-8}$s [12].

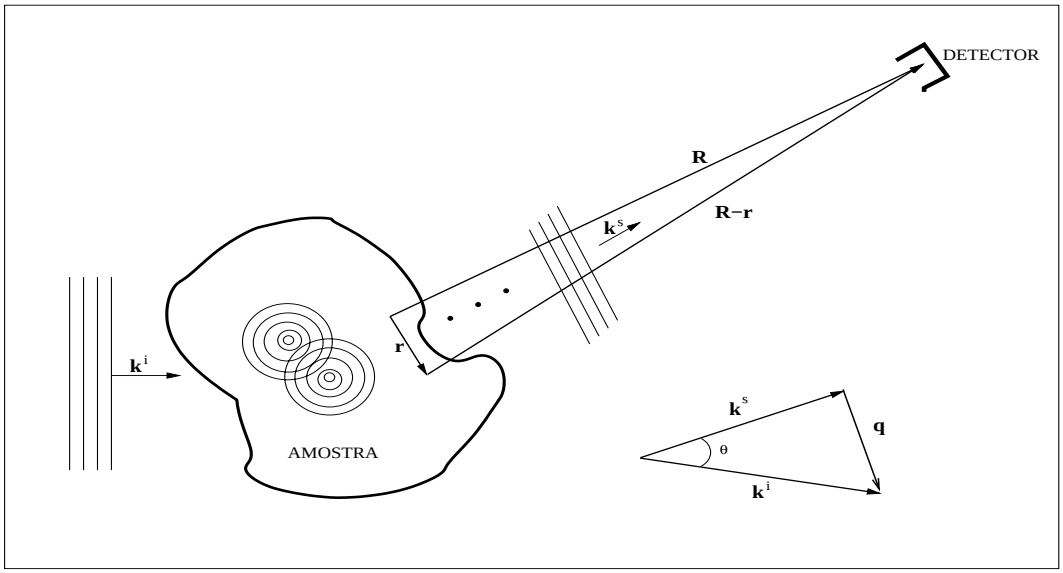

Figura 5.2: Espalhamento de uma onda plana.

Para obter a componente i do vetor $\mathbf{D^s}$, da equação (5.29) temos que

$$(\nabla \times \nabla \times \Pi)_i = (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl})\frac{\partial \Pi_m}{\partial R_j \partial R_l} = D_i^s \tag{5.33}$$

e a substituição desta relação na equação (5.31) fornece-nos

$$D_i^s(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{klm}\int_V \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t)\frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_l}\left[\frac{E_m^i(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}\right]d\mathbf{r}. \tag{5.34}$$

Se a posição do detector for a de uma distância grande da amostra (lugar onde ocorre o espalhamento) em relação ao volume da mesma (aproximadamente 1 metro), então na figura 5.2 $R \gg r$. Podemos expandir $|\mathbf{R}-\mathbf{r}|$ em série de Taylor e desprezar os termos de ordem $\frac{1}{R^2}$ obtendo

$$|\mathbf{R}-\mathbf{r}| = (R^2 - 2\mathbf{R}\cdot\mathbf{r} + r^2)^{\frac{1}{2}} = R(1 - 2\frac{\mathbf{R}\cdot\mathbf{r}}{R^2} + \frac{r^2}{R^2})^{\frac{1}{2}}, \tag{5.35}$$

então $\frac{r}{R}$ é pequeno e $\frac{r^2}{R^2}$ é muito pequeno o que nos possibilita escrever

$$|\mathbf{R}-\mathbf{r}| \simeq R - \frac{\mathbf{R}\cdot\mathbf{r}}{R}, \tag{5.36}$$

substituindo a equação (5.36) na equação (5.34) e calculando a derivada parcial de $E^i_m(\mathbf{r},t)$ em relação a R_j e R_l encontramos

$$D^s_i(\mathbf{R},t) = \frac{1}{4\pi c^2}\frac{1}{R}\left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im}\right)\int_V \delta\varepsilon(\mathbf{r},t)\frac{\partial^2 E^i_m(\mathbf{r},t')}{\partial t'^2}d\mathbf{r}. \tag{5.37}$$

Vamos considerar ainda o detector imerso em um meio cuja constante dielétrica é ε_0, o vetor deslocamento elétrico espalhado pode ser escrito como $\mathbf{D}^s = \varepsilon_0\mathbf{E}^s$. Substituindo este resultado na equação (5.37) obtemos para o campo elétrico na direção da componente vetorial i

$$E^s_i(\mathbf{R},t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{1}{R}\left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im}\right)\int_V \delta\varepsilon(\mathbf{r},t)\frac{\partial^2 E^i_m(\mathbf{r},t')}{\partial t'^2}d\mathbf{r}. \tag{5.38}$$

No experimento ilustrado pela figura 5.1 a luz incidente é uma onda plana eletromagnética escrita na forma da equação (5.1). Substituindo a equação (5.1) na equação (5.38) obtemos e usando (5.32)

$$\widehat{E}^s_i(\mathbf{R},t) = -\frac{\widehat{E}_0}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{\omega^{i2}}{R}\left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im}\right) n^i_m \exp i(k^i R - \omega^i t)\int_V \delta\varepsilon(\mathbf{r},t)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r}. \tag{5.39}$$

A equação (5.39) pode ser expressa em termos da transformada de Fourier da flutuação da constante dielétrica na forma

$$\delta\varepsilon(\mathbf{q},t) = \int_V \delta\varepsilon(\mathbf{r},t)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d\mathbf{r}. \tag{5.40}$$

Na equação (5.39) substituímos a equação (5.40) encontrando

$$\widehat{E}^s_i(\mathbf{R},t) = -\frac{\widehat{E}_0}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{\omega^{i2}}{R}\left(\frac{R_i R_m}{R^2} - \delta_{im}\right) n^i_m \exp i(k^i R - \omega^i t)\delta\varepsilon(\mathbf{q},t). \tag{5.41}$$

Na equação (5.41) $\mathbf{q}$ é o vetor de espalhamento definido como

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^i - \mathbf{k}^s \tag{5.42}$$

onde $\mathbf{k}^i$ e $\mathbf{k}^s$ são, respectivamente, as direções de propagação da onda incidente e espalhada que chegam ao detector.

A figura 5.2 fornece-nos um esquema de representação do vetor $\mathbf{q}$. Podemos perceber na figura o ângulo entre esses vetores de onda como sendo θ. As magnitudes dos vetores $\mathbf{k}^i$ e $\mathbf{k}^s$ são, respectivamente, $\frac{2\pi n}{\lambda^i}$ e $\frac{2\pi n}{\lambda^s}$ onde λ^i e λ^s são os comprimentos

de onda no vácuo da radiação incidente e espalhada e n é o índice de refração do meio onde acontece o espalhamento. Usualmente o comprimento de onda da luz incidente varia muito pouco no processo de espalhamento de forma que podemos considerar

$$|\mathbf{k}^i| \cong |\mathbf{k}^s|. \tag{5.43}$$

Na figura 5.2 é fácil visualizar que o triângulo formado por esses vetores é isosceles e a magnitude de $\mathbf{q}$ pode ser encontrada por meio da aplicação da lei dos cossenos como

$$q^2 = 4k_i^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \tag{5.44}$$

onde utilizamos ainda a relação trigonométrica $1 - \cos\theta = 2\sin^2(\frac{\theta}{2})$. Desta maneira podemos escrever para a magnitude de $\mathbf{q}$:

$$q = 2k^i \mathrm{sen}\frac{\theta}{2}. \tag{5.45}$$

A equação (5.45) é a condição de Bragg que especifica a componente do vetor de onda da flutuação da constante dielétrica que resultará o angulo de espalhamento θ. A magnitude do vetor $\mathbf{q}$ é nula quando θ é $0°$ e é máxima quando θ é $180°$, assumindo para este ângulo o valor $\frac{4\pi n}{\lambda^i}$.

Se multiplicarmos escalarmente a equação (5.41) por $\mathbf{n^s}$ onde $\mathbf{n^s}.\mathbf{R} = 0$ obtemos como resultado:

$$\widehat{E}^s(\mathbf{R}, t) = \mathbf{n^s} \cdot \widehat{\mathbf{E}}^s(\mathbf{R}, t) = \frac{\widehat{E}_0}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{(\omega^i)^2}{R}(\mathbf{n}^i \cdot \mathbf{n}^s)\exp i(k^i R - \omega^i t)\delta\varepsilon(\mathbf{q}, t). \tag{5.46}$$

5.2 Flutuação e Função de Correlação Temporal

Em experimentos de espalhamento da luz pode-se admitir que o campo da luz incidente é suficientemente fraco para que o sistema responda linearmente a ele [1]. 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) devidas 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) (veja, [1]).

As funções de correlação providenciam 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 de o número delas ser muito grande faz o movimento parecer randômico.

A média sobre um conjunto de valores de A tomados em um intervalo de tempo T é dada por [1]:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt. \tag{5.47}$$

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

Se a média dada pela equação (5.47) independe do instante inicial, $t_0 = 0$ e $A(t)$ pode ser chamada de propriedade estacionária, sendo expressa como

$$\langle A \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} A(t) dt. \tag{5.48}$$

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 $A(t+\tau) \approx A(t)$. A medida que τ aumenta o desvio de $A(t+\tau)$, em relação a $A(t)$, cresce.

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:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} A(t)A(t+\tau) dt.$$

Podemos ainda, com base no parágrafo anterior, escrever

$$\langle A(0)A(0) \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle, \tag{5.50}$$

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

$$\lim_{\tau\to\infty} = \langle A(0)\rangle \langle A(\tau)\rangle = \langle A\rangle^2 \tag{5.51}$$

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 como uma exponencial

$$\langle A(0)A(\tau)\rangle = \langle A\rangle^2 + \left\{\left\langle A^2\right\rangle - \langle A\rangle^2\right\} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right), \tag{5.52}$$

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

Se definirmos

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A\rangle, \tag{5.53}$$

representando o desvio do valor instantâneo de $A(t)$ de seu valor médio, teremos

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau)\rangle = \langle A(0)A(\tau)\rangle - \langle A\rangle^2, \tag{5.54}$$

o que, combinado com a equação (5.52) nos leva a

$$\langle \delta A(0)\delta A(\tau)\rangle = \left\langle \delta A^2\right\rangle \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right). \tag{5.55}$$

5.2.1 Densidade Espectral

A densidade espectral da função de correlação temporal $\langle A^*(0)A(t)\rangle$ é definida como [1]

$$I_A(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t}\langle A^*(0)A(t)\rangle\, dt, \tag{5.56}$$

onde A^* é o complexo conjugado de A. Esta quantidade é importante pois no espalhamento de luz é medido a densidade espectral do campo elétrico da luz espalhada.

Se tomarmos a transformada inversa de Fourier da equação (5.56) encontramos uma expressão da flutuação da função de correlação temporal em termos da densidade espectral

$$\langle A^*(0)A(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} I_A(\omega) d\omega. \tag{5.57}$$

Como $\langle A^*(0)A(t)\rangle$ e $I_A(\omega)$ são transformadas de Fourier uma da outra a determinação experimental de uma delas é argumento suficiente para a determinação da outra. Além disso, o valor médio quadrático da propriedade A em $t = 0$ é dado por

$$\left\langle |A|^2\right\rangle = \left\langle |A(0)|^2\right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} I_A(\omega) d\omega. \tag{5.58}$$

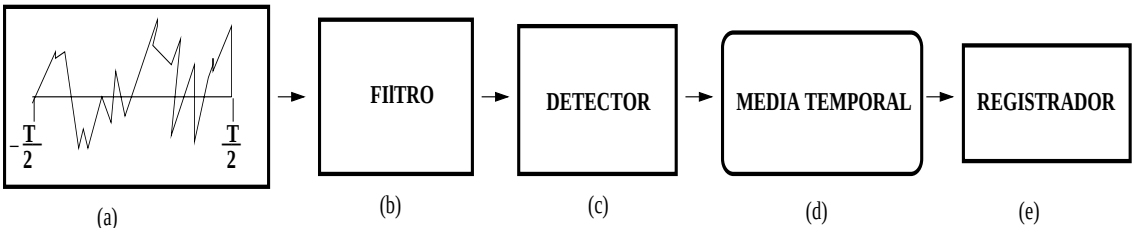

Figura 5.3: Esquema do aparato para medida da densidade espectral de uma quantidade flutuante.

Na equação acima $I_A(\omega)d\omega$, pode ser interpretado como a quantidade de $|A|^2$ no intervalo de frequência (ω e $\omega + d\omega$). Esta interpretação torna-se mais clara com o auxílio da figura 5.3.

Na figura 5.3 o sinal $A_T(t)$, medido no período T, passa primeiro através de um filtro o qual deixa passar apenas um estreito intervalo de frequências. Após passar pelo filtro o sinal incide no detector, cuja saída é proporcional a $|A_{T0}(T)|^2$. A saída do detector é a média sobre o intervalo de tempo T para qual o sinal é definido e o resultado $\langle |A_{T0}|^2 \rangle$ é então registrado.

A função $A(t)$ medida sobre o intervalo de tempo $(-\frac{T}{2}, \frac{T}{2})$ pode sempre ser expressa em termos das componentes como

$$A_T(t) = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_n A_n \exp(i\omega_n t), \tag{5.59}$$

onde $\omega_n = \frac{2\pi}{T} n$ e $\{A_n\}$ são os coeficientes da série de Fourier.

Podemos expressar, com base nas considerações feitas nos parágrafos anteriores, a densidade espectral do campo da luz espalhada como sendo

$$I(\mathbf{q}, \omega^s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle E^s(\mathbf{R}, 0) E^s(\mathbf{R}, t) \rangle \, e^{-i\omega^s t} dt, \tag{5.60}$$

onde

$$E^s(\mathbf{R}, t) = \Re\{\widehat{E}^s(\mathbf{R}, t)\}. \tag{5.61}$$

Substituindo a equação (5.46) na equação (5.61) e a equação resultante na equação (5.60) obtemos:

$$I(\mathbf{q}, \omega^s) = \frac{|\widehat{E}_0|^2}{(4\pi\varepsilon_0 R)^2} \left(\frac{\omega^i}{c}\right)^4 (\mathbf{n^i}.\mathbf{n^s})^2 \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\varepsilon^*(\mathbf{q}, 0) \delta\varepsilon(\mathbf{q}, t) \rangle \cos(\omega^i t) e^{-i\omega^s t} dt. \tag{5.62}$$

Como desejamos calcular a densidade espectral devemos determinar o fator de estrutura dinâmico definido como

$$S(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta\varepsilon^*(\mathbf{q},0)\delta\varepsilon(\mathbf{q},t)\rangle\, e^{-i\omega t}dt \tag{5.63}$$

onde $\omega = \omega^i - \omega^s$. Sendo a função de correlação par no tempo e também real podemos escrever para o fator de estrutura

$$S(\mathbf{q},\omega) = \frac{1}{\pi}\Re\left[\int_{0}^{\infty} \langle \delta\varepsilon^*(\mathbf{q},0)\delta\varepsilon(\mathbf{q},t)\rangle\, e^{-i\omega t}dt\right]. \tag{5.64}$$

A constante dielétrica ε é uma função da densidade do número de partículas n e da temperatura T, mas como a dependência em T é desprezível, podemos escrever:

$$S(\mathbf{q},\omega) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial n}\right)^2 \frac{1}{\pi}\Re\left[\langle \delta n^*(\mathbf{q},0)\delta n(\mathbf{q},s=i\omega)\rangle\right]. \tag{5.65}$$

Podemos ver, da equação (5.65), 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 no próximo capítulo que esta função de auto-correlação está relacionada com a solução da equação linearizada de Boltzmann.

Capítulo 6

A Equação Cinética Linearizada e Solução no Espaço de Fourier-Laplace

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 gás monatômico denso.

6.1 Operador de Colisão

A função de referência depende também da escolha da frequência de colisão σ, que aparece no operador de colisão. Vamos escolher $\sigma = \frac{p^*}{\mu}$ onde $p^* = nk_BT(1+nb\chi)$ e μ é o coeficiente de viscosidade de cisalhamento. Essa escolha para σ é feita tendo em vista a obtenção dos coeficientes de Navier-Stokes e Fourier.

Através da substituição da equação (4.76) na equação (4.61) e da substituição da equação resultante em (4.50), com σ substituído por p^*/μ encontramos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}(f) &= -\frac{p^*}{\mu}(f - f^{(0)}) \\
&+ f^{(0)}\Bigg\{2\beta\left[1 - \frac{(1+nb\chi)\mu_0}{\mu\chi}\left(1+\frac{2}{5}nb\chi\right)C_iC_j\right]\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} \\
&+ \left[1 - \frac{3}{2}\frac{(1+nb\chi)\mu_0}{\mu\chi}\left(1+\frac{3}{5}nb\chi\right)\right]\left(\beta C^2 - \frac{5}{2}\right)\frac{C_i}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}\Bigg\} \\
&- f^{(0)}\Bigg\{\left[2nb\chi + n^2b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n}\right)\right]\frac{C_i}{n}\frac{\partial n}{\partial x_i}
\end{aligned}$$

$$+ \quad \frac{2}{3} nb\chi \left(\beta C^2 - \frac{3}{2}\right) \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + nb\chi \frac{C_i}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \Bigg\}. \tag{6.1}$$

6.2 Equação Cinética Linearizada

Nelkin e Yip (1965) (veja, [13]) demonstraram que a função de auto-correlação da densidade pode ser obtida por meio da solução da equação linearizada de Boltzmann, de forma a termos:

$$\langle \delta n^*(\mathbf{x}, 0) \delta n(\mathbf{x}, t) \rangle = \int f_0 h(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \tag{6.2}$$

onde $h(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ é a solução da equação linearizada de Boltzmann sujeita a condições iniciais apropriadas e $f_0 = (\frac{\beta_0}{\pi})^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta_0 c^2)$ é a função de distribuição de Maxwell absoluta. Portanto, para calcularmos o espectro de flutuação da densidade, teremos então que encontrar a equação linearizada de Boltzmann.

Podemos considerar que os desvios da situação de equilíbrio das grandezas macroscópicas, densidade do número de partículas (n) e temperatura (T), são pequenos. E, para o desvio da grandeza macroscópica velocidade do gás (v_i) temos que $(v_i) \ll 1$. Vamos introduzir estes desvios, representando-os com uma barra sobre a respectiva grandeza, destarte, os desvios serão escritos como: desvio da densidade do número de partículas $\overline{n}$, da velocidade $\overline{v}_i$ e da temperatura $\overline{T}$. A parte constante, ou seja, que não sofre desvios será representada pela grandeza seguida de um índice zero [7].

Logo, com as considerações acima, podemos escrever as grandezas, densidade do número de partículas, velocidade e temperatura, respectivamente, como uma parte em equilíbrio mais um desvio, obtendo então as equações:

$$n = n_0(1 + \overline{n}), \tag{6.3}$$

$$v_i = v_0 \overline{v}_i, \tag{6.4}$$

$$T = T_0(1 + \overline{T}), \tag{6.5}$$

onde $v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ é a velocidade mais provável.

A função de distribuição $f = f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ pode ser escrita como a soma de uma função Maxwelliana absoluta $f_0 = f_0(\mathbf{c})$ e um desvio $h(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ tal que

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = n_0 f_0 [1 + h(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)]. \tag{6.6}$$

Para encontrarmos a equação cinética linearizada vamos substituir a equação (6.6) no lado esquerdo da equação (4.49) lembrando que a parte da função $f =$

$f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)$ que é a função de distribuição de Maxwell zera o lado direito da equação de Boltzmann. Com essa substituição encontramos para o lado esquerdo da equação linearizada de Boltzmann:

$$n_0 f_0 \frac{\partial h}{\partial t} + c_i f_0 n_0 \frac{\partial h}{\partial x_i}. \tag{6.7}$$

Substituindo as equações (6.3), (6.4) e (6.5) na equação (6.1), realizando as respectivas expansões em série de Taylor, sempre que necessário, e considerando apenas gradientes até primeira ordem para o termo de colisão da equação de Boltzmann encontramos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}(f) &= n_0 f_0 \Big\{ \sigma \left[-h + \overline{n} + 2\sqrt{\beta_0} c_i \overline{v}_i + \left(\beta_0 c^2 - \frac{3}{2} \right) \overline{T} \right] \\
&- \left[2 n_0 b \chi + {n_0}^2 b \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_0} \right) \right] c_i \frac{\partial \overline{n}}{\partial x_i} \\
&- \frac{2}{3} n_0 b \chi v_0 \left(\beta_0 c^2 - \frac{3}{2} \right) \frac{\partial \overline{v}_i}{\partial x_i} - n_0 b \chi c_i \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_i} \\
&+ 2\sqrt{\beta_0} \left[1 - \varsigma \left(1 + \frac{2}{5} n_0 b \chi \right) \right] c_i c_j \frac{\partial \overline{v}_{<i}}{\partial x_{j>}} \\
&+ \left[1 - \frac{3}{2} \varsigma \left(1 + \frac{3}{5} n_0 b \chi \right) \right] \left(\beta_0 c^2 - \frac{5}{2} \right) c_i \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_i} \Big\},
\end{aligned} \tag{6.8}$$

onde utilizamos $\varsigma = \frac{(1+n_0 b \chi)}{\mu \chi} \mu_0$. A equação cinética linearizada pode, após as substituições e cálculos propostos neste parágrafo, ser escrita como:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial h}{\partial t} + c_i \frac{\partial h}{\partial x_i} + \sigma h &= \sigma \left[\overline{n} + 2\sqrt{\beta_0} c_i \overline{v}_i + \left(\beta_0 c^2 - \frac{3}{2} \right) \overline{T} \right] \\
&- \frac{2}{3} n_0 b \chi v_0 \left(\beta_0 c^2 - \frac{3}{2} \right) \frac{\partial \overline{v}_i}{\partial x_i} - n_0 b \chi c_i \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_i} \\
&+ 2\sqrt{\beta_0} \left[1 - \varsigma \left(1 + \frac{2}{5} n_0 b \chi \right) \right] c_i c_j \frac{\partial \overline{v}_{<i}}{\partial x_{j>}} \\
&- \left[2 n_0 b \chi + {n_0}^2 b \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_0} \right) \right] c_i \frac{\partial \overline{n}}{\partial x_i} \\
&+ \left[1 - \frac{3}{2} \varsigma \left(1 + \frac{3}{5} n_0 b \chi \right) \right] \left(\beta_0 c^2 - \frac{5}{2} \right) c_i \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_i}.
\end{aligned} \tag{6.9}$$

6.3 Solução no Espaço de Fourier-Laplace

O desvio do número de densidade $\overline{n}(\mathbf{x},t)$ não é uma quantidade de interesse diretamente experimental [14]. O que é medido no espalhamento de luz de um laser, em um gás moderadamente denso, é a transformada de Fourier-Laplace de $\overline{n}(\mathbf{x},t)$

chamado de fator de estrutura dinâmico e representado por $S(\mathbf{q},\omega)$ (como vimos no Capítulo 5), onde ω é uma variação da frequência ângular do espalhamento de luz e $\mathbf{q}$ é a flutuação do vetor de onda observado no processo de espalhamento [7].

Aplicando a transformada de Fourier-Laplace na equação (6.9) e levando em consideração a condição inicial $h(\mathbf{x},\mathbf{c},0) = \delta(\mathbf{x})$, a qual representa um impulso de densidade inicial na origem encontramos

$$\begin{aligned}
(i\omega - iv_0 q_i C_i + \sigma)h &= 1 + \sigma\left[\overline{n} + 2\sqrt{\beta_0}c_i\overline{v}_i + \left(\beta_0 c^2 - \frac{3}{2}\right)\overline{T}\right] \\
&+ i\left[2n_0 b\chi + {n_0}^2 b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n_0}\right)\right] q_i c_i \overline{n} \\
&+ \frac{2}{3} i n_0 b\chi\left(\beta_0 c^2 - \frac{3}{2}\right) v_0 q_i \overline{v}_i + i n_0 b\chi q_i c_i \overline{T} \\
&- 2i\left[1 - \varsigma\left(1 + \frac{2}{5}n_0 b\chi\right)\right]\sqrt{\beta_0}c_i c_j q_{<i}\overline{v}_{j>} \\
&- i\left[1 - \frac{3}{2}\varsigma\left(1 + \frac{3}{5}n_0 b\chi\right)\right]\left(\beta_0 c^2 - \frac{5}{2}\right) q_i c_i \overline{T}. \qquad (6.10)
\end{aligned}$$

Além disso, podemos considerar o caso de um distúrbio, propagando-se na direção z, e deste modo escolhemos $\mathbf{q}$ ao longo desta direção. A direção do vetor $\mathbf{q}$ é arbitrária pois o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q},\omega)$ independe da sua direção, dependendo apenas da magnitude do vetor espalhamento [7].

Considerando $\mathbf{q}$ como um vetor ao longo do eixo z positivo e introduzindo a velocidade da partícula adimensional $\mathcal{C}_i = \sqrt{\beta_0}c_i$, encontramos

$$\begin{aligned}
(i\omega - iv_0 q\mathcal{C}_z + \sigma)h &= 1 + \sigma\left[\overline{n} + 2\mathcal{C}_z\overline{v}_z + \left(\mathcal{C}^2 - \frac{3}{2}\right)\overline{T}\right] \\
&+ i\left[2n_0 b\chi + {n_0}^2 b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n_0}\right)\right] v_0 q\mathcal{C}_z\overline{n} \\
&+ \frac{2}{3} i n_0 b\chi\left(\mathcal{C}^2 - \frac{3}{2}\right) v_0 q\overline{v}_z + i n_0 b\chi v_0 q\mathcal{C}_z\overline{T} \\
&- \frac{4}{3} i\left[1 - \varsigma\left(1 + \frac{2}{5}n_0 b\chi\right)\right]\left(\frac{3}{2}\mathcal{C}_z^2 - \frac{\mathcal{C}^2}{2}\right) v_0 q\overline{v}_z \\
&- i\left[1 - \frac{3}{2}\varsigma\left(1 + \frac{3}{5}n_0 b\chi\right)\right]\left(\mathcal{C}^2 - \frac{5}{2}\right) v_0 q\mathcal{C}_z\overline{T}. \qquad (6.11)
\end{aligned}$$

Vamos introduzir na equação acima os parâmetros adimensionais:

$$x = \frac{\omega}{v_0 q}, \qquad y = \frac{\sigma}{v_0 q}, \qquad z = x - iy. \qquad (6.12)$$

Nas equações acima e a seguir vamos usar q em lugar de $|\mathbf{q}|$ para o módulo do vetor espalhamento, onde $\mathbf{q}$ representa a diferença entre os vetores de onda da luz espalhada e incidente.

Com as substituições (6.12) a equação (6.11) pode ser escrita na forma:

$$(\mathcal{C}_z - z)h = \frac{i}{v_0 q} + \left\{ iy - \left[2n_0 b\chi + {n_0}^2 b \left(\frac{\partial \chi}{\partial n_0} \right) \right] \mathcal{C}_z \right\} \overline{n}$$
$$+ \left\{ 2iy\mathcal{C}_z - \frac{2}{3} n_0 b\chi \left(\mathcal{C}^2 - \frac{3}{2} \right) + \frac{4}{3} \left[1 - \varsigma \left(1 + \frac{2}{5} n_0 b\chi \right) \right] \left(\frac{3}{2}\mathcal{C}_z^2 - \frac{\mathcal{C}^2}{2} \right) \right\} \overline{v}_z$$
$$+ \left\{ iy \left(\mathcal{C}^2 - \frac{3}{2} \right) - n_0 b\chi \mathcal{C}_z + \left[1 - \frac{3}{2}\varsigma \left(1 + \frac{3}{5} n_0 b\chi \right) \right] \left(\mathcal{C}^2 - \frac{5}{2} \right) \mathcal{C}_z \right\} \overline{T}. \quad (6.13)$$

As pertubações na densidade do número de partículas, na velocidade e na temperatura são dadas por:

$$\overline{n} = \int f_0 h d\mathbf{c}, \quad (6.14)$$

$$\overline{v}_z = \int \mathcal{C}_z f_o h d\mathbf{c}, \quad (6.15)$$

$$\overline{T} = \frac{2}{3} \int (\mathcal{C}^2 - \frac{3}{2}) f_0 h d\mathbf{c}. \quad (6.16)$$

Resolvendo a equação (6.13) para h, substituindo nas equações (6.14), (6.15) e (6.16) e realizando as integrações correspondentes, vamos obter um conjunto de equações algébricas, as quais podem ser melhor expressas na forma matricial

$$(\mathbf{M} - \mathbf{I})\mathbf{X} = -\frac{i}{v_0 q}\mathbf{X_0}. \quad (6.17)$$

Esta equação matricial pode ser resolvida numericamente para a pertubação no número de densidade $\overline{n}(\mathbf{q}, \omega)$ (onde χ é escrito na forma da equação B.1) e então o fator de estrutura dinâmico pode ser determinado.

Na equação matricial (6.17):

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \overline{n} \\ \overline{v}_z \\ \overline{T} \end{bmatrix}, \quad (6.18)$$

$$\mathbf{X_0} = \begin{bmatrix} W(z) \\ zW(z) + 1 \\ -\frac{2}{3}[(z^2 - \frac{1}{2})W(z) + z] \end{bmatrix}. \quad (6.19)$$

Na equação (6.17), $\mathbf{I}$ é a matriz identidade e os elementos da matriz M são fornecidos no apêndice (B).

Vamos utilizar no cálculo das integrais da equação matricial (6.17) a função de dispersão no plasma [15]:

$$W(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\sqrt{\pi}\,(t-z)} dt. \tag{6.20}$$

Capítulo 7

Resultados

Neste capítulo vamos resolver a equação matricial (6.17) para a pertubação do número da densidade $\overline{n}(q,\omega)$, encontrando o fator de estrutura dinâmico $S(q,\omega)$ e consequentemente o espectro de espalhamento da luz. Vamos comparar os espectros obtidos com a aplicação do modelo cinético proposto, com os espectros experimentais e demonstrar desta forma que os resultados teóricos concordam com os experimentais.

Para ser possível a solução numérica da equação (6.17) faz-se necessário atribuir valores para o parâmetro de uniformidade y e para a densidade reduzida nb. Como vimos da segunda parte da equação (6.12) o parâmetro de uniformidade y está relacionado com a frequência de colisão σ.E uma vez que σ foi escolhido como sendo a frequência de relaxação da pressão $\frac{p^*}{\mu}$, podemos escrever para o parâmetro de uniformidade y:

$$y = \frac{p^*}{v_0 q \mu}. \tag{7.1}$$

Nesta equação q é a magnitude do vetor espalhamento definido através da equação (5.42) e μ é a viscosidade de cisalhamento dado pela equação (4.47).

Como nosso objetivo, neste capítulo, é encontrar os espectros teóricos, a partir do modelo cinético desenvolvido neste trabalho, para a luz espalhada e comparar estes espectros com os espectros obtidos experimentalmente, vamos normalizar os espectros teóricos e tomar a convolução destes espectros com a função instrumental do aparelho. Para realizar a normalização o fator de estrutura dinâmico $S(\mathbf{q},\omega)$ foi dividido, em cada ponto, pelo seu valor na altura máxima na região central do espectro, onde $\omega = 0$. E, para procedermos à convolução do espectro teórico com a função instrumental do aparelho, aproximamos esta função por uma função Lorentziana. Na figura 7.1 apresentamos o espectro desta função Lorentziana, representada pela linha cheia e o perfil instrumental do aparelho representado pelos pontos. O perfil

instrumental do aparelho representa o espectro da luz, obtido pelo interferômetro Fabry-Perot, na ausência do gás. O nosso intento em utilizar esta figura é demonstrar que a função instrumental do aparelho pode ser aproximada por uma função Lorentziana, pois os pontos, representando o perfil instrumental, estão próximos da curva representando a função Lorentziana. De forma que a função Lorentziana, na largura máxima a meia altura do perfil instrumental, foi a melhor aproximação que encontramos para o perfil instrumental. 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).

As figuras 7.2 a 7.7 mostram os espectros de espalhamento de luz no gás Argônio para diferentes valores da densidade reduzida. O Argônio encontra-se a uma temperatura de 295.15K. E seu coeficiente de viscosidade μ_0 vale $22,83 \times 10^{-6}$Pa s. A fonte de luz é um laser He-Ne com comprimento de onda $\lambda = 6328 \times 10^{-10}$m e o ângulo de espalhamento é $\theta = 170°$. Nestas figuras a linha cheia representa a convolução do espectro teórico com a função instrumental do aparelho que apresenta uma largura máxima a meia altura de 150MHz e os pontos são os resultados experimentais obtidos por Lallemand [16]. Os espectros teóricos para todas as figuras apresentam-se normalizados a fim de que possam ser comparados com os espectros experimentais.

Na figura 7.8 a luz do laser He-Ne é espalhada pelo gás Xenônio e observada a um ângulo de 10.58°. O parâmetro de uniformidade para este gás é 0.08. A temperatura do Xenônio é de 295.15K e o valor do coeficiente de viscosidade ideal μ_0 para o Xenônio é 22.88×10^{-6}Pa s. Esta figura apresenta, como nas anteriores, a linha cheia para a convolução do espectro teórico e a linha formada pelos pontos para o resultado experimental. Neste caso o resultado esperimental deve-se a Clark [17] e o perfil instrumental tem na meia altura a largura máxima de 24MHz.

Das figuras para o espectro de espalhamento da luz, é possível divisar que a medida que a pressão e os correspondentes parâmetos de impacto tem sua intensidade aumentada os espectros de espalhamento começam a apresentar três picos distintos, um localizado na origem em $x = 0$, chamado pico de Rayleigh e um par de picos simetricamente afastados da origem os chamados picos de Brillouin. Estes picos bem definidos podem ser vistos nas figuras 7.6 e 7.7 com pressão de 8 e 10 atmosferas, respectivamente, e parâmetros de uniformidade de 6.10 e 6.38, respectivamente, caracterizando desta forma o regime hidrodinâmico e estabelecendo dois modos bem definidos de flutuação. O pico de Rayleigh corresponde a flutuação na

entropia com pressão constante e os picos de Brillouin são uma flutuação na pressão com entropia constante [17]. Podemos perceber que os espectros teóricos e experimentais, no regime hidrodinâmico, são muito semelhantes concordando, um com o outro, muito bem.

As figuras 7.2 e 7.3 exibem o regime cinético de flutuação pois o parâmetro de uniformidade para estes espectros são, respectivamente 1.28 e 1.92. Neste regime os resultados teóricos são coerentes com os resultados experimentais.

Na figura 7.8 o parâmetro de uniformidade é bem menor do que a unidade. Para este espectro y vale 0.08 e este é o regime onde não ocorrem colisões entre os átomos do gás, também chamado regime de Knudsen. Neste regime o gás comporta-se como um sistema de partículas movendo-se de forma independente, uma em relação a outra, em trajetórias retilíneas. Este regime está contido no regime cinético e o espectro de espalhamento tem a forma de uma distribuição Gaussiana.

As figuras 7.4 e 7.5 exibem um espectro que pode ser considerado de transição entre os regimes hidrodinâmico e cinético, também neste caso é possível perceber que os resultados obtidos, através da teoria do modelo cinético, concordam com os resultados experimentais.

Como podemos então perceber das figuras apresentadas neste capítulo, o modelo cinético desenvolvido neste trabalho, aplica-se para uma gama de espectros indo do regime de Knudsen ou cinético ao regime hidrodinâmico e os resultados encontrados quando comparados aos resultados experimentais são muito satisfatórios.

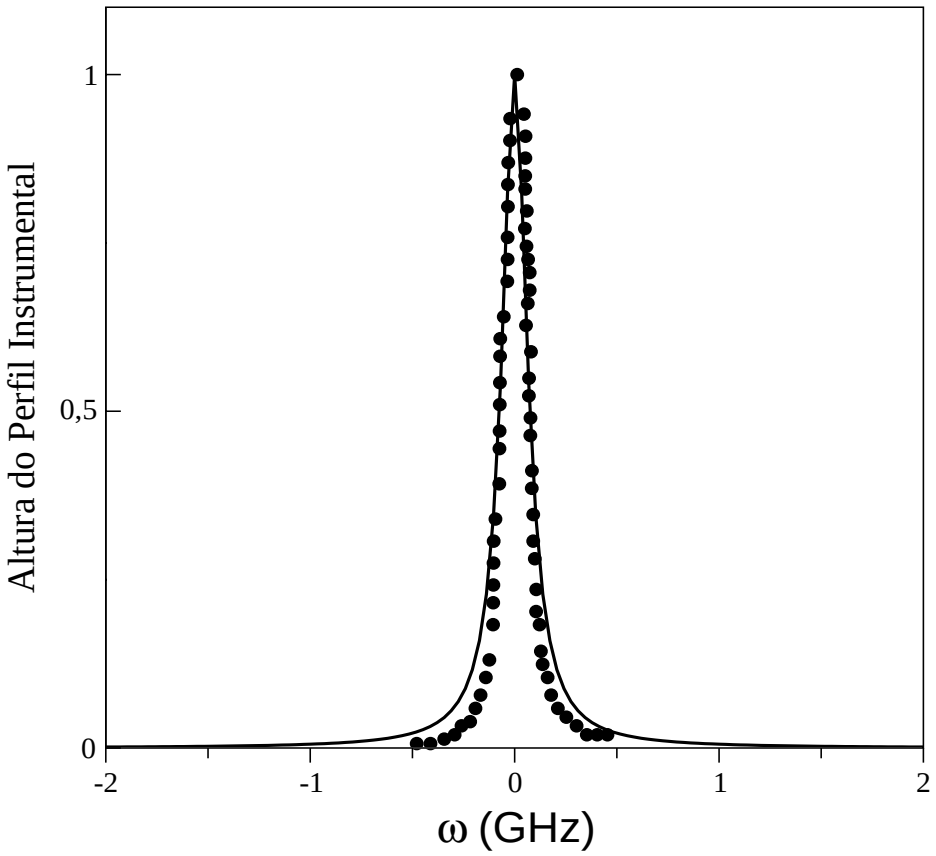

Figura 7.1: Lorentziana com largura máxima a meia altura de 150MHz, representada pela linha cheia e o perfil instrumental do aparelho, representado pelos pontos. A altura do perfil instrumental apresenta-se normalizada.

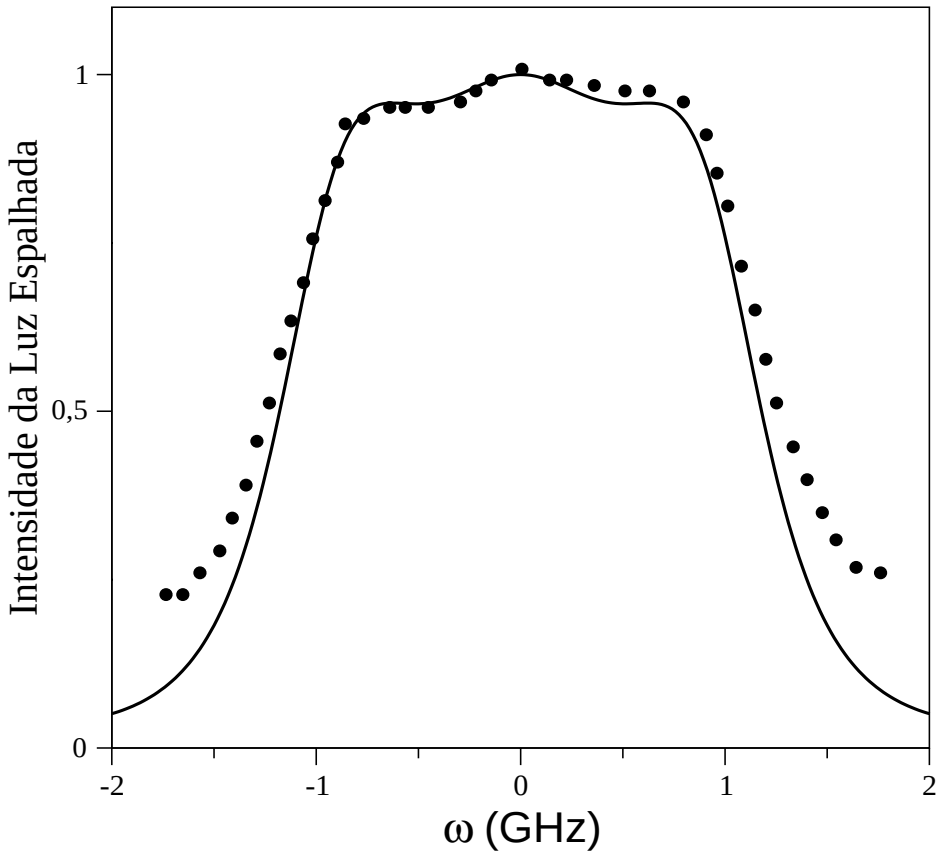

Figura 7.2: Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 2 atmosferas e $y = 1,28$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

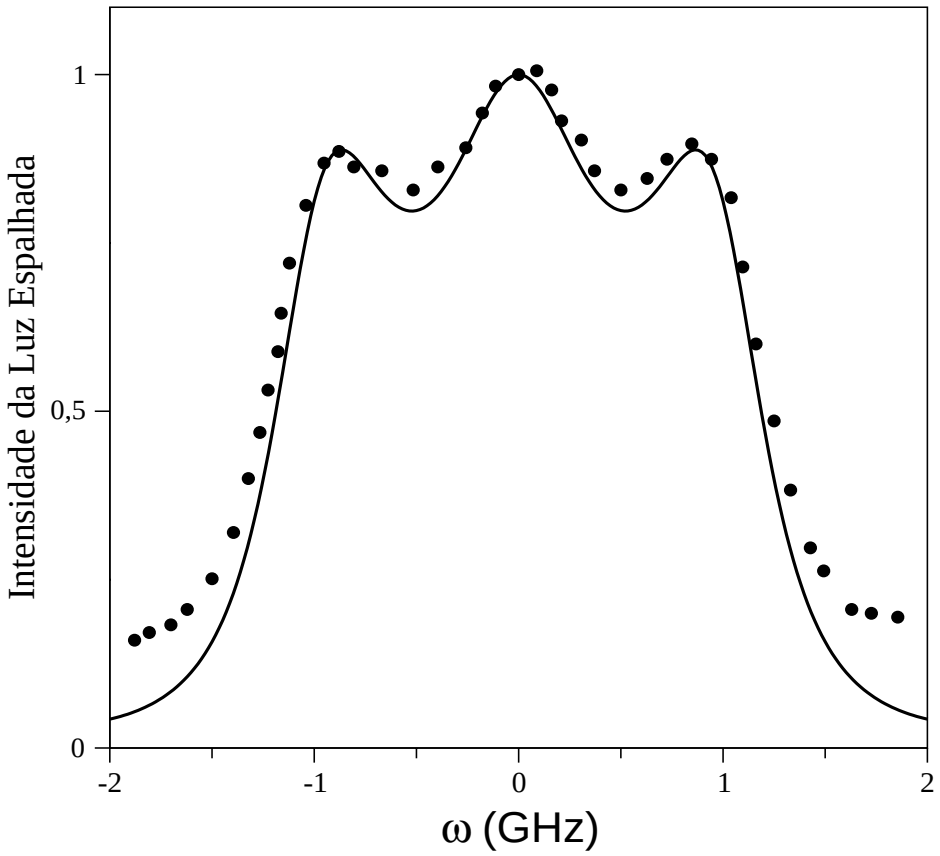

Figura 7.3: Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 3 atmosferas e $y = 1,92$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

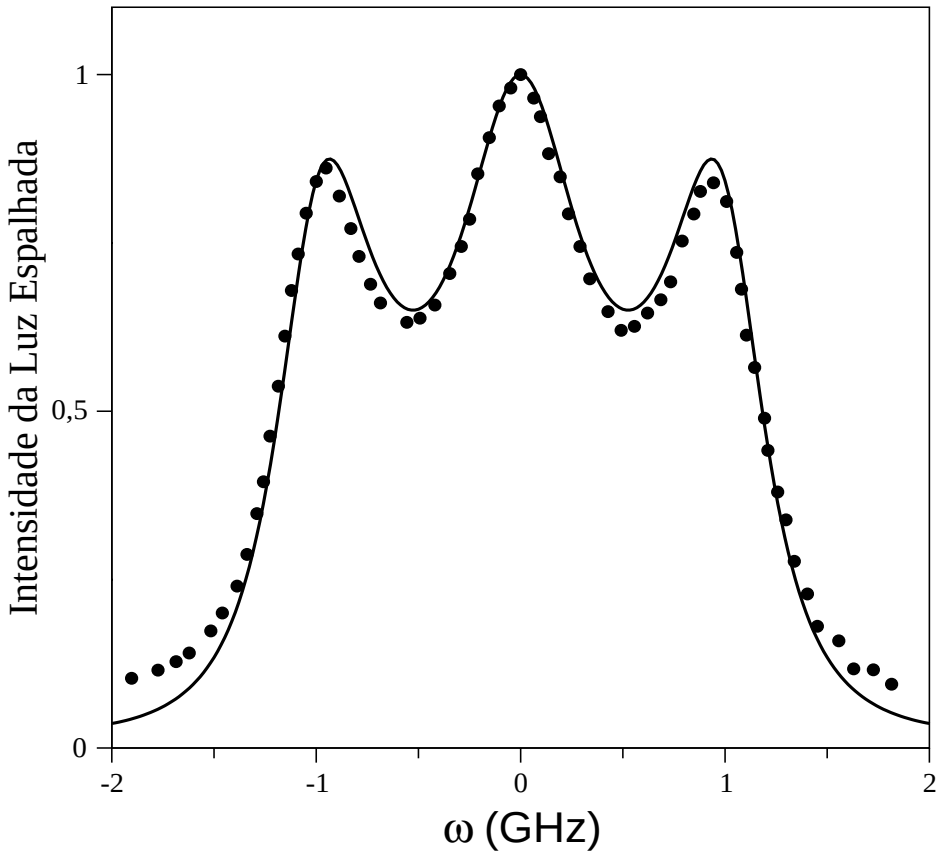

Figura 7.4: Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 4 atmosferas e $y = 2,56$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

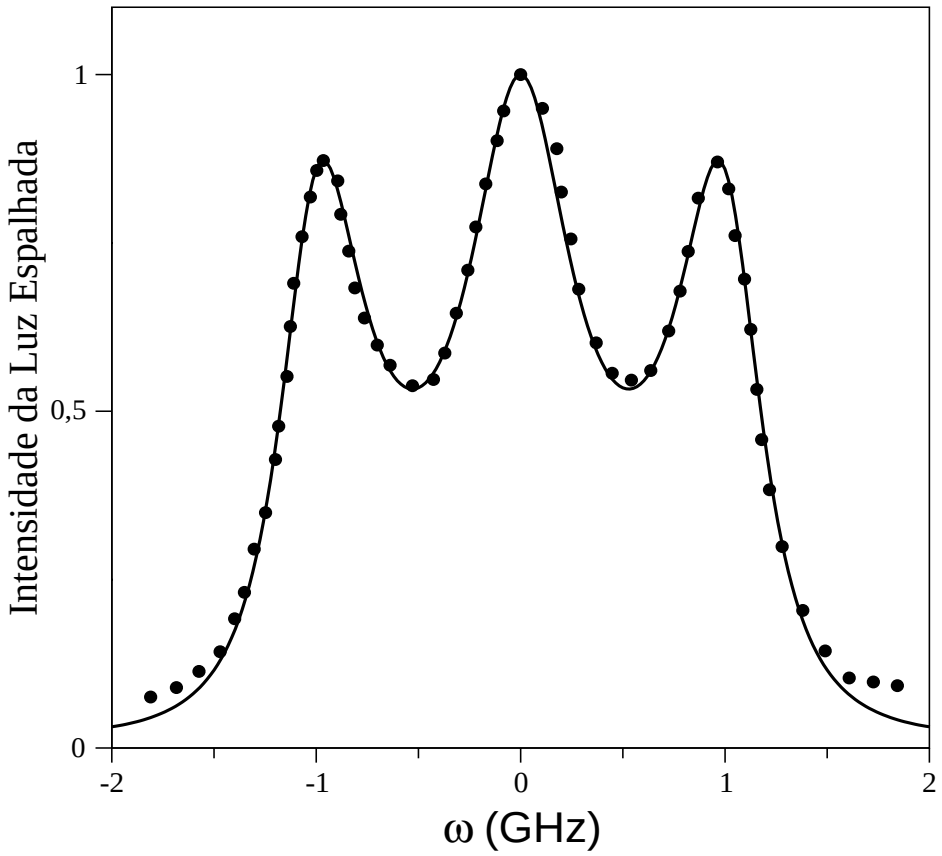

Figura 7.5: Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 5 atmosferas e $y = 3,19$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

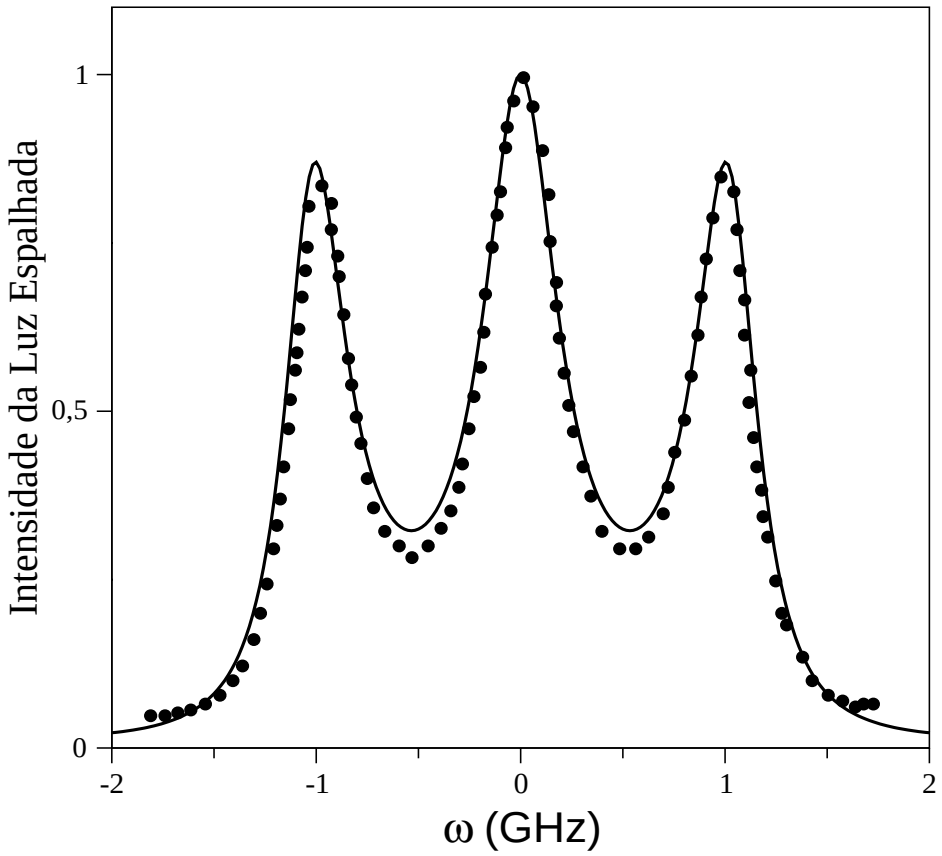

Figura 7.6: Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 8 atmosferas e $y = 6,10$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

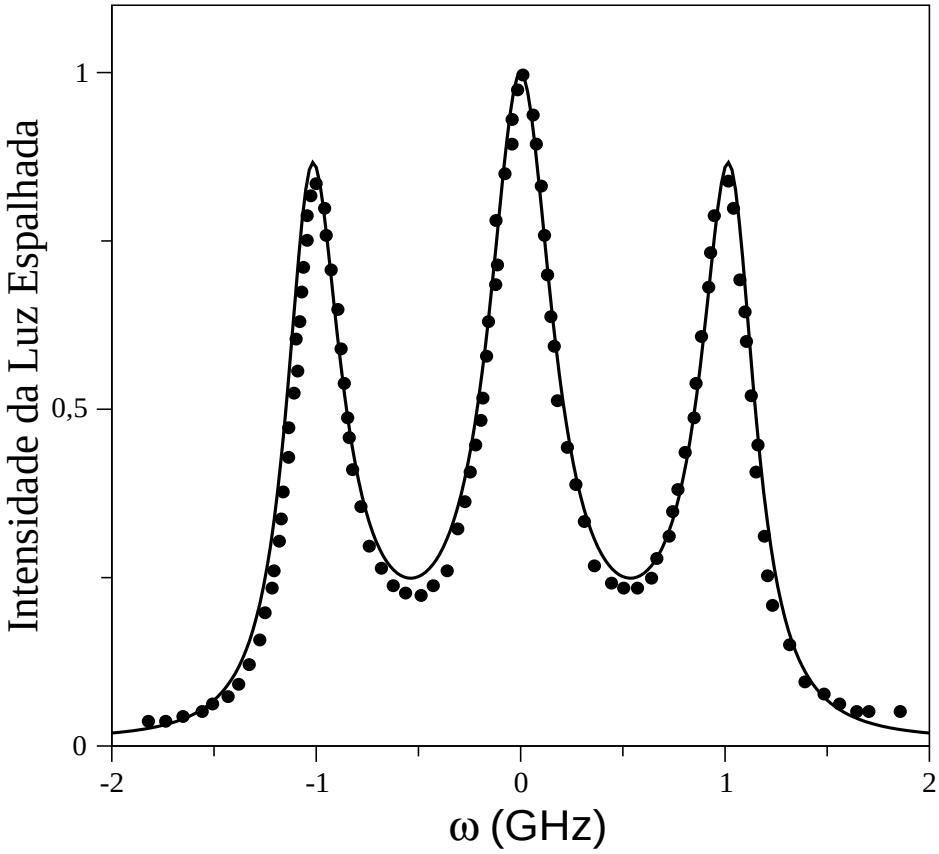

Figura 7.7: Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 10 atmosferas e $y = 6,38$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

.

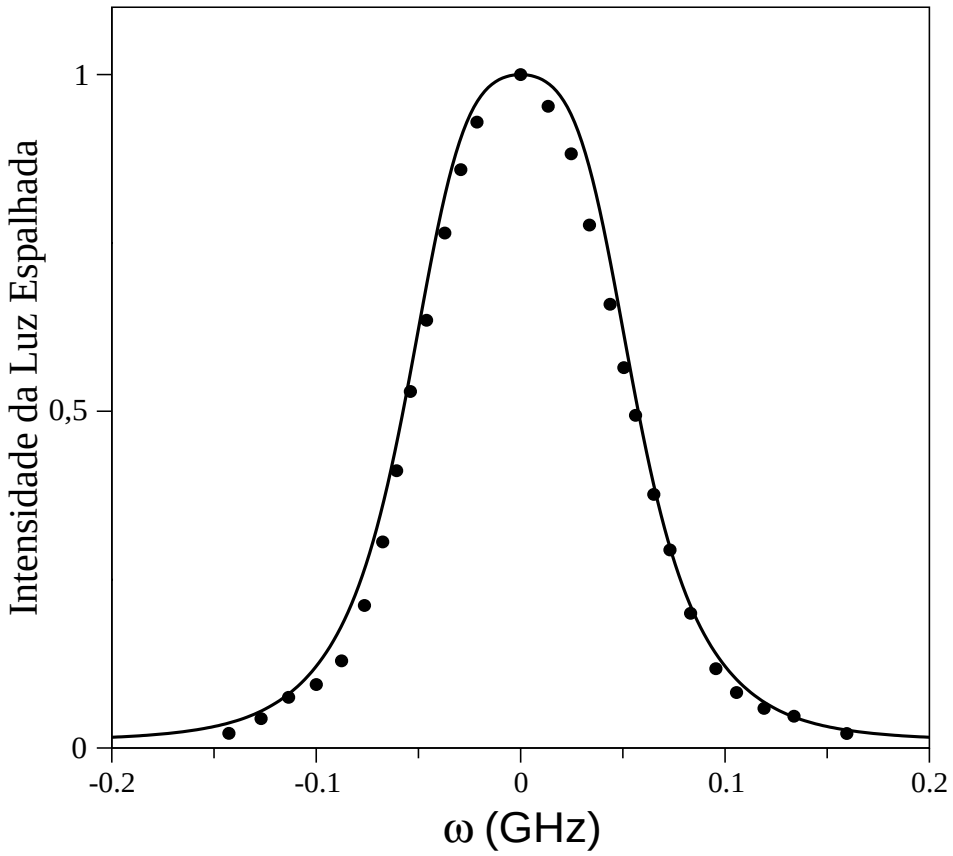

Figura 7.8: Espectro de espalhamento da luz do Xenônio para a pressão de 0.022 atmosferas e $y = 0,08$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada.

Capítulo 8

Conclusão e Trabalhos Futuros

Das figuras apresentadas no Capítulo 7, podemos observar que o modelo cinético desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado para o cálculo da luz espalhada, do regime cinético ao regime hidrodinâmico. No Capítulo 7 comparamos espectros teóricos e experimentais para pressões entre 0.022 atm e 10 atm e nossos resultados mostraram-se próximos dos resultados experimentais correspondentes.

Nas figuras 7.2 e 7.3 para, respectivamente, pressões de 2 e 3 atmosferas identifica-se um maior desvio entre os resultados teóricos e experimentais principalmente nas regiões mais próximas das bases das figuras correspondentes. Uma das justificativas para explicar estes desvios é a aproximação que foi feita para a função instrumental do aparelho em termos de uma Lorentziana. Esta função, como foi previamente discutido no Capítulo 7, foi a melhor aproximação encontrada para a função instrumental do aparelho. Outra alternativa que poderia ser adotada para minorar estes desvios é aumentar o número de campos para o regime cinético, evidenciado nas figuras 7.2 e 7.3, uma vez que, embora para o caso de gases densos cinco campos sejam suficientes, no regime cinético o aumento do número de campos fornece resultados mais precisos, ou seja, mais próximos dos resultados experimentais (veja, [7]).

Uma justificativa para o desenvolvimento e emprego do modelo cinético exposto neste trabalho, pode ser formulada a partir da referência [16], onde as equações de Navier-Stokes e Burnett são aplicadas para o intervalo de pressões de 2 a 10 atmosferas e os espectros assim obtidos são comparados com os espectros experimentais correspondentes. Observando as comparações entre os espectros, nesta referência, percebemos que existem desvios entre os espectros teóricos e experimentais e que estes desvios aumentam à medida que a pressão diminui. Enquanto que os espec-

tros calculados através do modelo cinético desenvolvido e empregado neste trabalho, apresenta resultados mais próximos dos resultados experimentais, neste intervalo de pressão.

Algumas sugestões de trabalhos futuros seriam aplicar o modelo cinético, desenvolvido neste trabalho, para misturas de gases monatômicos e para gases poliatômicos.

Apêndice A

Relações e Formulário

Para obter as equações (3.24) a (3.28) utilizamos as relações:

$$f_1 \frac{\partial f}{\partial x_i} - f \frac{\partial f_1}{\partial x_i} = f f_1 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\ln \frac{f}{f_1} \right), \tag{A.1}$$

$$\begin{aligned} -\frac{a}{2} \int \psi \chi k_i (f' f_1' + f f_1) d\Gamma &= -\frac{a}{2} \left(\int \psi \chi k_i f f_1 d\Gamma - \int \psi' \chi k_i f f_1 d\Gamma \right) \\ &= \frac{a}{2} \int (\psi' - \psi) \chi k_i f f_1 d\Gamma \end{aligned} \tag{A.2}$$

onde consideramos na colisão inversa, para o vetor de colisão

$$\mathbf{k}' = -\mathbf{k}, \tag{A.3}$$

para a velocidade relativa antes da colisão

$$\mathbf{g}' = -\mathbf{g} \tag{A.4}$$

e a função arbitrária $\psi'(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t)$.

Nas equações obtidas na seção (4.1) fez-se uso de novas variáveis de integração como a velocidade relativa $\mathbf{g}$ e a velocidade do centro de massa $\mathbf{G}$ definidas como:

$$\mathbf{g} = \mathbf{c_1} - \mathbf{c} \qquad \mathbf{G} = \frac{\mathbf{c_1} + \mathbf{c}}{2}. \tag{A.5}$$

É possível inverter estas equações obtendo:

$$\mathbf{c} = \mathbf{G} - \frac{1}{2}\mathbf{g} \qquad \mathbf{c_1} = \mathbf{G} + \frac{1}{2}\mathbf{g} \tag{A.6}$$

A partir das equações acima podemos escrever:

$$c^2 + c_1^2 = 2G^2 + \frac{1}{2} g^2 \tag{A.7}$$

O Jacobiano J da transformação será:

$$J = \frac{\partial(c_1, c_2, c_3, c_1', c_2', c_3')}{\partial(g_1, g_2, g_3, G_1, G_2, G_3)} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -1 \tag{A.8}$$

Portanto,

$$d\mathbf{c}d\mathbf{c_1} = |J| d\mathbf{g}d\mathbf{G} = d\mathbf{g}d\mathbf{G}. \tag{A.9}$$

Podemos escrever, ainda, a velocidade relativa $\mathbf{g}$ e a velocidade do centro de massa $\mathbf{G}$ em termos da velocidade peculiar obtendo:

$$\mathbf{g} = \mathbf{C_1} - \mathbf{C} \qquad \mathbf{G} = \frac{\mathbf{C_1} + \mathbf{C}}{2}. \tag{A.10}$$

Como da lei de conservação do momento linear $\mathbf{G}' = \mathbf{G}$ podemos escrever:

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= \mathbf{G} - \frac{1}{2}\mathbf{g}, & \mathbf{C_1} &= \mathbf{G} + \frac{1}{2}\mathbf{g}, \\ \mathbf{C}' &= \mathbf{G} - \frac{1}{2}\mathbf{g}', & \mathbf{C_1}' &= \mathbf{G} + \frac{1}{2}\mathbf{g}', \\ & & d\mathbf{C}d\mathbf{C_1} &= d\mathbf{g}d\mathbf{G}. \end{aligned} \tag{A.11}$$

Na seção (4.1) fizemos uso das integrais:

$$\int k_i(\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{n+2} g^{n-1} g_i, \tag{A.12}$$

$$\int k_i k_j (\mathbf{g}\cdot\mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+1)(n+3)} g^{n-2}(g^2\delta_{ij} + n g_i g_j). \tag{A.13}$$

É possível provar esta equação por meio do elemento de ângulo sólido $d\mathbf{k}$ que pode ser expresso como:

$$d\mathbf{k} = \sin\theta d\theta d\epsilon \tag{A.14}$$

onde θ e ϵ são ângulos polares de $\mathbf{k}$ e

$$(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\epsilon \\ \sin\theta\sin\epsilon \\ \cos\theta \end{pmatrix}, \tag{A.15}$$

$$(\mathbf{g}) = g \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{A.16}$$

com $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ e $0 \leq \epsilon \leq 2\pi$. Logo

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \begin{pmatrix} \sin^2\theta \cos^2\epsilon & \sin^2\theta \cos\epsilon \sin\epsilon & \sin\theta \cos\theta \cos\epsilon \\ \sin^2\theta \cos\epsilon \sin\epsilon & \sin^2\theta \sin^2\epsilon & \sin\theta \cos\theta \sin\epsilon \\ \sin\theta \cos\theta \cos\epsilon & \sin\theta \cos\theta \sin\epsilon & \cos^2\theta \end{pmatrix}$$

$$\times g^n \cos^n\theta \sin\theta d\theta d\epsilon = \frac{2\pi g^n}{(n+1)(n+3)} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (n+1) \end{pmatrix}. \tag{A.17}$$

Utilizamos no capítulo (4) também a integral:

$$\int k_i k_j k_k (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})^n d\mathbf{k} = \frac{2\pi}{(n+2)(n+4)} g^{n-3} [g^2 (g_i \delta_{jk} + g_j \delta_{ik} + g_k \delta_{ij}) + (n-1) g_i g_j g_k], \tag{A.18}$$

e as velocidades assintóticas que podem ser escritas para o caso de um gás único como:

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c} + \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \qquad e \qquad \mathbf{c}'_1 = \mathbf{c}_1 - \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}). \tag{A.19}$$

Algumas das integrais utilizadas com frequência são:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{n+1}{2}} \tag{A.20}$$

onde α é uma constante positiva. E as integrais na forma:

$$\int C_i C_j f_M d\mathbf{c} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \int C^2 f_M d\mathbf{c}. \tag{A.21}$$

onde f_M é a função de distribuição de Maxwell.

Apêndice B

Elementos da Matriz M

Os elementos da matriz **M** são dados por:

$$
\begin{aligned}
M_{11} &= iyW(z) - \left[2n_0 b\chi + {n_0}^2 b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n_0}\right)\right] A(z),\\
M_{12} &= 2iyA(z) - \frac{2}{3}n_0 b\chi B(z) + \frac{4}{3}\left[1 - \varsigma\left(1 + \frac{2}{5}n_0 b\chi\right)\right] B(z),\\
M_{13} &= iyB(z) - n_0 b\chi A(z) + \left[1 - \frac{3}{2}\varsigma\left(1 + \frac{3}{5}n_0 b\chi\right)\right] C(z),\\
M_{21} &= iyA(z) - \left[2n_0 b\chi + {n_0}^2 b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n_0}\right)\right] zA(z),\\
M_{22} &= 2iyzA(z) - \frac{2}{3}n_0 b\chi zB(z) + \frac{4}{3}\left[1 - \varsigma\left(1 + \frac{2}{5}n_0 b\chi\right)\right] zB(z),\\
M_{23} &= iyzB(z) - nb\chi zA(z) + \left[1 - \frac{3}{2}\varsigma\left(1 + \frac{3}{5}n_0 b\chi\right)\right] zC(z),\\
M_{31} &= \frac{2}{3}iyB(z) - \frac{2}{3}\left[2n_0 b\chi + {n_0}^2 b\left(\frac{\partial\chi}{\partial n}\right)\right] zB(z),\\
M_{32} &= \frac{4}{3}iyzB(z) - \frac{4}{9}n_0 b\chi D(z) + \frac{8}{9}\left[1 - \varsigma\left(1 + \frac{2}{5}n_0 b\chi\right)\right] E(z),\\
M_{33} &= \frac{2}{3}iyD(z) - \frac{2}{3}n_0 b\chi zB(z) + \frac{2}{3}\left[1 - \frac{3}{2}\varsigma\left(1 + \frac{3}{5}n_0 b\chi\right)\right] F(z).
\end{aligned}
$$

onde foram introduzidas as abreviações:

$$
\begin{aligned}
A(z) &= zW(z) + 1,\\
B(z) &= \left(z^2 - \frac{1}{2}\right) W(z) + z,\\
C(z) &= z\left(z^2 - \frac{3}{2}\right) W(z) + z^2 - 1,\\
D(z) &= \left(z^4 - z^2 + \frac{5}{4}\right) W(z) + z^3 - \frac{z}{2},
\end{aligned}
$$

$$E(z) = \left(z^4 - z^2 - \frac{1}{4}\right) W(z) + z^3 - \frac{z}{2},$$
$$F(z) = z\left(z^4 - 2z^2 + \frac{7}{4}\right) W(z) + z^4 - \frac{3}{2}z^2 + \frac{3}{2}.$$

Nas equações acima usamos χ como sendo a expansão virial:

$$\chi = 1 + 0.6250nb + 0.2869(nb)^2 + 0.1103(nb)^3 + 0.0386(nb)^4 + 0.0138(nb)^5 + ... \quad \text{(B.1)}$$

como pode se visto de Ree e Hoover [18]. Para um gás monatômico de baixa densidade de partículas esféricas rígidas temos o fator χ tendendo para 1 quando nb tende para 0.

Bibliografia

[1] B. J. Berne, R. Pecora, Dynamic Light Scattering, Robert E. Kriger Publishing Company Malabar, (Florida, 1990).

[2] R. D. Moutain, *Rev. Modern. Phys.*, **38**, 205, (1966).

[3] S. Ranganathan, M. Nelkin, *Phys. Fluids*, **10**, 2085, (1967).

[4] J. Foch, *Phys. Fluids*, **10**, 2336, (1968).

[5] S. R. Alves, G. M. Kremer, *Physica A*, **164**, 759, (1990).

[6] W. Marques Jr., G. M. Kremer, *Rev. Bras. Fís.*, **21**, 3, 402, (1991).

[7] W. Marques Jr, G. M. Kremer, *Cont. Mech. Thermodyn.,* **10**, 319, (1998).

[8] G. Liu, *Phys. Fluids A* **2**, 277, (1990).

[9] S. Chapman, T. G. Cowling. The mathematical theory of nonuniform gases, 3nd. ed. Cambridge University Press, (Cambridge, 1970).

[10] G. M. Kremer, E. Rosa Jr., *J. Chem. Phys.,* **89** , (5), 3240, (1988).

[11] J. D. Jackson, Eletrodinâmica Clássica, Guanabara Dois, 2nd. ed., (Rio de Janeiro, 1983).

[12] A. Vargas, Espalhamento de Luz em uma Mistura Binária de Gases Monatômicos e Poliatômicos, Dissertação de Mestrado, (Curitiba, 1995).

[13] S. Yip, M. Nelkin, *Phys. Rev.*, **135**, 5A A1241, (1964).

[14] J. M. J. Van Leeuwen, S. Yip, *Phys. Rev.*, **139**, A 1138, (1965).

[15] B. D. Fried, S. D. Conte, The Plasma Dispersion Function, Academic Press, (New York, 1961).

[16] P. Lallemand, *Le Journal de Physique* **31**, 551, (1970).

[17] N. A. Clark, *Phys. Rev. A*, **12**, 232, (1975).

[18] F. H. Ree, W. G. Hoover, *J. Chem. Phys.*, **40**, 939, (1964).

Lista de Figuras

3.1 Geometria de uma colisão binária para o cálculo de $\mathcal{Q}^-$. 17
3.2 (a) colisão direta e (b) colisão de restituição. 18
3.3 Colisão de duas moléculas com velocidades iniciais $\mathbf{c}$ e $\mathbf{c_1}$ e velocidades finais $\mathbf{c}'$ e $\mathbf{c_1'}$. 21

5.1 Esquema do espalhamento da luz. 39
5.2 Espalhamento de uma onda plana. 43
5.3 Esquema do aparato para medida da densidade espectral de uma quantidade flutuante. 48

7.1 Lorentziana com largura máxima a meia altura de 150MHz, representada pela linha cheia e o perfil instrumental do aparelho, representado pelos pontos. A altura do perfil instrumental apresenta-se normalizada. 59
7.2 Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 2 atmosferas e $y = 1,28$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 60
7.3 Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 3 atmosferas e $y = 1,92$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 61
7.4 Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 4 atmosferas e $y = 2,56$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 62
7.5 Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 5 atmosferas e $y = 3,19$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 63
7.6 Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 8 atmosferas e $y = 6,10$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 64

7.7 Espectro de espalhamento da luz do Argônio para a pressão de 10 atmosferas e $y = 6,38$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 65
7.8 Espectro de espalhamento da luz do Xenônio para a pressão de 0.022 atmosferas e $y = 0,08$. A intensidade da luz espalhada apresenta-se normalizada. 66