### UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA

### "Colóides carregados ou porosos: estudos das propriedades hidrodinâmicas e eletrocinéticas com o método Lattice Boltzmann" Wagner Gomes Rodrigues Junior

;

Orientador: Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>Vera Bohomoletz Henriques

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de doutor em Ciências.

Banca examinadora: Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>Vera Bohomoletz Henriques - IFUSP Prof. Dr. Silvio Roberto de Azevedo Salinas - IFUSP Prof. Dr. André de Pinho Vieira - IFUSP Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>Márcia Cristina Bernardes Barbosa - UFRGS Prof. Dr. Wagner Figueiredo - UFSC

> São Paulo 2016

#### FICHA CATALOGRÁFICA Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rodrigues Junior, Wagner Gomes

Coloides carregados ou porosos: estudo das propriedades hidrodinâmicas e eletrocinéticas com o método "Lattice Boltzmann". - São Paulo, 2016.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Depto. de Física Geral.

Orientador: Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques

Área de Concentração: Física Estatística

Unitermos: 1. Hidrodinâmica; 2. Eletroforese; 3. Teoria Cinética; 4. Física Computacional; 5. Fenômeno de Transporte.

USP/IF/SBI-069/2016

## Resumo

Este trabalho teve como motivação experimental problemas surgidos nos laboratórios de biofísica do IF-USP em medidas com vesículas carregadas, que podem ser usadas para estudar membranas biológicas.

As propriedades destes sistemas, e, em particular, como função da temperatura, só podem ser investigadas indiretamente. A interpretação dos resultados depende de uma modelagem coerente. Entre as exigências de coerência, estariam a justificativa para a discrepância entre resultados para as medidas de raio dos macroíons lipídicos, no intervalo de temperaturas próximas à transição gelfluido, obtidas por técnicas experimentais diferentes (Static Light Scattering (SLS) e Dynamic Light Scattering (DLS)) e as anomalias no calor específico, na condutividade e na mobilidade eletroforética da solução coloidal iônica, no mesmo intervalo de temperatura. Estudos anteriores a este trabalho sugeriam a formação de poros em tais vesículas, como tentativa de explicar diferenças nos resultados das técnicas de espalhamento, bem como o papel da análise do equilíbrio termodinâmico da dissociação sobre as propriedades térmicas e termoelétricas.

Para interpretar e dar coerência aos diversos resultados experimentais existentes, é necessário desenvolver modelos teóricos. É objetivo deste trabalho desenvolver técnicas de tratamento de modelos teóricos quanto às propriedades de transporte. Assim, neste estudo utilizamos o método computacional conhecido como "Lattice Boltzmann" (LBM) procurando focar no estudo de propriedades de meios porosos e de coloides carregados.

Para melhor compreensão dos limites e justificativas do modelo, realizamos um breve estudo sobre a equação de Boltzmann e suas propriedades. Assim, depois de desenvolver um código em linguagem C para o LBM, e testá-lo com resultados conhecidos, utilizamos o "Lattice Boltzmann" para determinar o coeficiente de arrasto de esferas e cascas esféricas porosas, comparando com resultados analíticos e experimentais conhecidos.

Para o estudo de sistemas coloidais carregados, acoplamos o "Lattice Boltzmann" a outra técnica computacional, "Fast Multipole Method" (FMM), para poder estudar efeitos elétricos e hidrodinâmicos associados aos coloides com carga. Foram feitas simulações de fluxo eletrosmótico e eletrólitos entre placas carregadas que apresentaram resultados animadores ao comparar com resultados analíticos, constatando que FMM pode ser uma alternativa à resolução da equação de Laplace para determinar o potencial eletrostático em simulações com LBM. Além disso foram feitas simulações de mobilidade eletroforética em meios sem sal, que mostram que o código pode ser utilizado como ferramenta na busca da solução para as dúvidas surgidas no estudo de vesículas carregadas.

Palavras chave: Coloides carregados, coloides porosos, "Lattice Boltzmann", "Fast Multipole Method".

# Abstract

This study was inspired by the problem of interpreting experimental results arising in the Biophysics Laboratory of the Institute of Physics - USP. Different techniques are used to investigate charged vesicles that are used as an experimental model for biological membranes. Careful measurements of vesicle radius, in the range of gel-fluid transition temperature, through different experimental techniques, namely Static and Dynamic Light Scattering (SLS and DLS) led to very different results. Previous studies of the same system suggested the formation of pores in such vesicles. In addition, specific heat and conductivity measurements on charged vesicles displayed an anomalous region, in the range of gel-fluid transition temperature, as compared to neutral vesicles.

In an attempt to make progress in the understanding of the above problems, we use the computational method known as Lattice Boltzmann Method (LBM) seeking to focus on the study of transport properties of porous and charged colloids.

To better understand the limits of the model and justifications, we make a brief study of the Boltzmann equation and its properties. Thus, after developing a code in C language for LBM, and testing it with known results, we use the Lattice Boltzmann method to obtain the drag coefficient of spheres and porous spherical shells. We compare our results with analytical and experimental results from the literature and obtain good fitting.

For the study of charged colloidal systems, we associate the Lattice Boltzmann method with a computational technique for the calculation of the eletrostatic potential: the Fast Multipole Method (FMM), which enables us to study electrical and hydrodynamic effects on charged colloids. We simulate electroosmotic flow and electrolytes between charged plates, with encouraging results in the comparison with known analytical result. This suggests that FMM may be a good alternative to resolution of the Laplace equation to determine the electrostatic potential simulations with LBM. Moreover we have obtained the electrophoretic mobility for charged colloids in saltless solutions, which makes our code a possible instrument for the interpretation of experimental results on charged vesicles.

Keywords: Charged colloids, porous colloids, Lattice Boltzmann, Fast Multipole Method.

# Sumário

$\mathbf{Li}$	sta d	le Abreviaturas	ix
$\mathbf{Li}$	sta d	le Símbolos	xi
$\mathbf{Li}$	sta d	le Figuras	xiii
$\mathbf{Li}$	sta d	le Tabelas	xvii
1	Intr	odução	1
	1.1	Motivação Experimental	1
	1.2	A modelagem computacional	9
	1.3	Objetivos	12
	1.4	Organização do Trabalho	12
<b>2</b>	A E	Quação do "Lattice Boltzmann"	13
	2.1	Introdução	13
	2.2	A Equação de Boltzmann	13
	2.3	A Equação do "Lattice Boltzmann"	14
		2.3.1 A rede utilizada	15
		2.3.2 A Equação do LBM	16
		2.3.3 Distribuição de equilíbrio local	20
	2.4	Inclusão de forças volumétricas	21
3	Imp	elementação e Verificação do LBM	23
	3.1	A relação entre as escalas e o critério de parada	29
	3.2	Condições de Contorno e iniciais	29
	3.3	Algoritmo	37
	3.4	Resultados iniciais	38
		3.4.1 Coeficiente de Arrasto	44
4	LBN	M em Meios Porosos	49
	4.1	Introdução	49
	4.2	Fluxo em meios porosos no LBM	50

	4.3	Interface: meios porosos e não porosos homogêneos	51
	4.4	Fluxo com obstáculos porosos	56
<b>5</b>	Equ	ações Eletrocinéticas no LBM	61
	5.1	Eletroforese	62
	5.2	Equações Eletrocinéticas	64
		5.2.1 Condições de contorno	65
	5.3	Simulação da sistemas carregados com LBM e FMM	65
	5.4	Testes com sistemas carregados no LBM com FMM	66
	5.5	Mobilidade eletroforética-estudos iniciais	69
6	Con	clusões e Considerações finais	77
	6.1	Sugestões para Pesquisas Futuras	77
A	ΑE	quação de Boltzmann	79
	A.1	Equação de Liouville	79
	A.2	Equação de Boltzmann para esferas duras	83
	A.3	Hierarquia BBGKY e equação de Vlasov	88
	A.4	Aproximação BGK	89
	A.5	As Leis de conservação	90
	A.6	A expansão de Chapman-Enskog	92
в	A e	quação de Navier-Stokes	95
	B.1	O número de Reynolds	95
С	Esti	do do Lattice Restrictive Primitive Model com Fast Multipole Method	97
	C.1	Introdução	97
	C.2	Resumo sobre Fast Multipole Method	98
		C.2.1 Algoritmo FMM em 3D	01
	C.3	Simulações de Monte Carlo usando o FMM - Fast Multiple Monte Carlo	
		(FMMC)	05
	C.4	Resultados	07
Re	e <b>ferê</b> i	ncias Bibliográficas 1	13

# Lista de Abreviaturas

DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek
DMPC	1,2-dimyristoyl-sn-glycero- $3$ -phosphocholine
DMPG	$1, 2\mbox{-}Dimyristoyl-sn-Glycero-3-PhosphoGlycerol$
FMM	Fast Multipole Method
IFUSP	Instituto de Física da USP
LBM	Lattice Boltzmann Method
LGCA	Lattice Gas Celular Automata
EDL	Electrical Boundary Layer
CFD	Computational Fluid Dynamics

#### X LISTA DE ABREVIATURAS

# Lista de Símbolos

- $\omega$  Frequência de colisão
- $f_i$  Função de distribuição na direção i
- $F_i$  Função de distribuição na direção i dividida pela densidade
- $F_d$  Módulo da força de arrasto
- FD Função distribuição
- au Tempo de colisão
- $\nu$  viscosidade
- *Re* Número de Reynolds
- K Permeabilidade
- Da Número de Darcy  $(k/L^2)$
- $C_d$  Coeficiente de arrasto
- $\phi$  porosidade
- $\Phi$  Potencial eletrostático
- $c_s$  velocidade do som

#### xii LISTA DE SÍMBOLOS

# Lista de Figuras

1.1	$Exemplos de lipídios: DMPG(esq.) e DMPC(Dir.) \qquad \dots \qquad $	2
1.2	Representação esquemática de lipídios	2
1.3	Estruturas formadas por lipídios (fonte da figura: Wikipédia)	3
1.4	$Representação \ de \ lipídios \ em \ fase \ fluida(esq.) \ e \ em \ fase \ gel$	3
1.5	$Calor\ espec$ ífico a pressão constante: transição gel-fluido $DMPC$	3
1.6	Transição gel-fluido DMPG	4
1.7	Medidas de calor específico (linha cheia), condutividade( $\blacksquare$ ) e viscosidade ( $\triangle$ ).	5
1.8	Mobilidade eletroforética.	7
1.9	Capacidade de ionização	8
1.10	Comparação entre modelos e custo computacional	10
2.1	Direções de propagação em 2D: A cada direção está associada uma velocidade	
	e uma Função de Distribuição.	15
2.2	$Vetores \ velocidade \ no \ modelo \ D3Q19. \qquad \dots \qquad $	16
2.3	Propagação das funções distribuição na rede	20
3.1	As funções distribuições originadas das fronteiras	30
3.2	Condição de não escorregamento	31
3.3	$As \ funções \ distribuições \ a \ serem \ determinadas$ $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	32
3.4	Condição toroidal de contorno	34
3.5	Algoritmo para o LBM	38
3.6	Perfil de velocidades em um duto, em regime estacionário	39
3.7	Perfil de velocidades em um duto	40
3.8	variação da densidade em função da posição	40
3.9	Fluxo de Poiseuille no D3Q19	41
3.10	Difusão de elemento passivo para $\alpha = 0.8$ , modelo D2Q9	42
3.11	Difusão de elemento passivo para $\alpha = 0.8$ , modelo D2Q9	42
3.12	Difusão de elemento passivo no modelo D3Q19	43
3.13	Representação esquematica de um cilindro no LBM, no D2Q9	45
3.14	Representação esquematica da fronteira de um cilindro, utilizada no cálculo	
	do arrasto	45
3.15	Esquema com dimensões do canal e obstáculo	45

3.16	Perfil de velocidades ao redor de um cilindro	46
3.17	Coeficiente de arrasto em obstáculo quadrado no D2Q9	46
3.18	Perfil de velocidades em um duto com obstáculo cilíndrico,	47
3.19	$Coeficiente \ de \ arrasto \ para \ cilindro \ no \ modelo \ D2Q9, \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots \ \ldots$	47
3.20	Coeficiente de arrasto para esferas medidos com LBM	48
4.1	Fluxo em Meio Poroso modelo de Balasubramanian	52
4.3	Experimento de Beavers e Joseph	52
4.2	Fluxo em Meio Poroso, modelo de Dardis	53
4.4	Experimento de Beavers e Joseph, resultado com LBM para várias porosidades	55
4.5	Experimento de Beavers e Joseph $\phi = 0.999$	55
4.6	Experimento de Beavers e Joseph $\phi = 0.99$	56
4.7	Casca esférica porosa:	57
4.8	Coeficiente de arrasto com LBM $R(k)$ vs tempo, calculado para $Re=0.1$	58
4.9	Coeficiente de arrasto com LBM vs número de Reynolds	59
4.10	"Drag ratio" com LBM vs número de Darcy,	59
4.11	Coeficiente de arrasto com LBM vs número de Darcy para cascas esféricas e	
	esferas porosas.	60
5.1	Modelo de dupla camada: A-Helmholtz e B-Gouy Chapman	61
5.2	Distribuição de cargas entre placas carregadas para $\sigma = 0.0003125, \ldots$	67
5.3	linha cheia equação 5.23	67
5.4	Distribuição de cargas entre placas carregadas para $\sigma = 0.3125, \ldots \ldots$	68
5.5	Distribuição dos valores do Potencial na caixa para duas placas carregadas .	68
5.6	Ilustração da eletrosmose.	69
5.7	Perfil de velocidades do fluido sob um campo $E = 0.1.$	69
5.8	Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon	70
5.9	Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon	70
5.10	Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon	71
5.11	Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon	71
5.12	Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon	71
5.13	Potencial elétrico no sistema com macroíon carregado	72
5.14	Distribuição dos contraíons ao redor do macroíon com campo externo $E = 0.1$ .	73
5.15	Distribuição dos contraíons ao redor do macroíon com campo externo E = 1.0	73
5.16	Carga acumulada a partir do macroíon, sem campo externo	74
5.17	Mobilidade eletroforética em um sistema sem adição de sal	74
C.1	Translação de expansão de multipolo	100
C.2	Conversão de uma exp. de multipolo para exp. local	100
C.3	translação de uma exp. local	101
C.4	Níveis de refinamento	102

C.5	Esquema das translações de multipolo em $2D$	102
C.6	Esquema das translações de multipolo sucessivas em 2D	103
C.7	Lista de interação e conversão de multipolo:	103
C.8	Translação de expansão local:	104
C.9	Conversão de multipolo em níveis maiores:	104
C.10	somando expansão local com translação local:	104
C.11	Comparação de tempo de execução entre FMM e cálculo exato. Sistema com	
	$8^6 \ sitios$	108
C.12	Comparação com o cálculo exato :	110
C.13	Caixa de simulação com Configuração inicial(esq) e depois de 1000 passos	
	de Monte Carlo(dir).	110
C.14	Caixa de simulação após 5000 passos de Monte Carlo (esq) e e após 10000	
	passos (dir.).	111

#### xvi LISTA DE FIGURAS

# Lista de Tabelas

1.1	Medidas do raio do lipossomo, fonte: Thais A. Enoki (2012)	. 6
2.1	Vetores velocidade no Modelo D2Q9	. 15
2.2	Vetores velocidade no Modelo D3Q19 $\ldots$	. 16
2.3	Velocidades e pesos direcionais.	. 19

#### xviii LISTA DE TABELAS

# Capítulo 1

## Introdução

O presente estudo tem inspiração em questões sugeridas pela investigação experimental de soluções lipídicas pelo Laboratório de Biofísica do IFUSP. A interpretação dos dados experimentais depende de modelagem para o sistema molecular. Modelos de equilíbrio vem sendo utilizados para este fim, mas não há estudos analíticos ou numéricos relacionados com propriedades de transporte. É objetivo desse trabalho desenvolver técnicas de estudo para as propriedades de transporte de modelos de coloides que apresentem propriedades compatíveis com o comportamento termodinâmico obtido experimentalmente. Um dos métodos que vem sendo adotado recentemente na literatura para o estudo das propriedades de transporte é o Método de Lattice Boltzmann e é o método que adotamos em nossa proposta. Desenvolvemos o método para o estudo da hidrodinâmica em presença de objetos porosos ou iônicos. Nossos resultados poderão ser utilizados futuramente pelo Laboratório de Biofísica do IF para a interpretação dos dados experimentais.

### 1.1 Motivação Experimental

Há alguns anos o estudo de membranas biológicas vem sendo realizado no Instituto de Física da USP (IFUSP), em colaboração com o grupo de Biofísica, tanto com modelos teóricos quanto com análises experimentais.

As membranas biológicas são compostas por vários tipos de moléculas como proteínas e lipídios. Enquanto as proteínas estão em geral associadas à permeabilidade seletiva da membrana, os lipídios, no sentido que veremos abaixo, formam a estrutura da membrana.

Lípidios são moléculas caracterizadas por duas cadeias carbônicas hidrofóbicas ("caudas"), ligadas a uma molécula polar ("cabeça"). O tipo do lipídio é definido pelo comprimento das caudas e pelo tipo de molécula que forma a cabeça. Em alguns lipídios como o DMPG (1,2-Dimyristoyl-sn-Glycero-3-PhosphoGlycerol), a cabeça polar perde um íon (chamado de contra-ion) para o meio quando em solução aquosa. Outros como o DMPC (1,2-dimyristoylsn-glycero-3-phosphocholine) isso não ocorre.



Figura 1.1: Exemplos de lipídios: DMPG(esq.) e DMPC(Dir.)

Esquematicamente, os lipídios podem ser representados como na figura 1.2.



Figura 1.2: Representação esquemática de lipídios

Em solução aquosa os lipídios formam diferentes estruturas dependendo do tipo de lipídio e de sua concentração. De forma geral, eles se organizam a fim de manter as partes hidrofóbicas sem contato com a água, e acabam formando lipossomos, micelas ou bicamadas (figura 1.3).



Figura 1.3: Estruturas formadas por lipídios (fonte da figura: Wikipédia)

Para estruturas formadas por um único tipo de lipídio, duas fases principais são observadas, independente do tipo de lipídio: a fase fluida e a fase gel (figura 1.4).



Figura 1.4: Representação de lipídios em fase fluida(esq.) e em fase gel

A transição gel-fluido em soluções com DMPC (um lipídio neutro) pode ser vista no gráfico do calor específico na figura 1.5.



Figura 1.5: Calor específico a pressão constante: transição gel-fluido DMPC Barroso et al. (2010)

O laboratório de Biofísica do IFUSP dedicou-se a estudar propriedades de lipídios carregados como o DMPG (lipídio aniônico). Nesse caso a transição gel-fluido, bem definida na figura 1.5, pode sofrer alargamento em baixa concentração de sal.

No trabalho de Barroso e colaboradores, (Barroso *et al.* (2010)), a transição gel-fluido foi estudada em soluções com DMPG em diferentes concentrações de sal, e propriedades como calor específico, viscosidade e condutividade foram analisadas. O gráfico da figura 1.6 mostra um alargamento no pico de calor específico (em baixas concentrações de sal), que não é observado em soluções de DMPC.



Figura 1.6: Transição gel-fluido DMPG

Barroso et al. (2010)

Na figura 1.7, podemos observar um grande aumento da condutividade e da viscosidade na solução de DMPG, na mesma região de temperatura em que ocorre o alargamento do calor específico. Isto sugere que as interações entre cargas dos íons no solvente cargas nos lipídios têm forte influência no comportamento dessas estruturas.



**Figura 1.7:** Medidas de calor específico (linha cheia), condutividade( $\blacksquare$ ) e viscosidade ( $\triangle$ ).

Barroso et al. (2010)

No trabalho de Enoki e colaboradores (Thais A. Enoki (2012)) são feitas medidas do raio dos lipossomos usando 2 técnicas diferentes: "dynamic light scattering" (DLS) e "static light scattering" (SLS). No caso do SLS, as medidas do raio em função da temperatura são obtidas por meio da função de distribuição radial, g(r), enquanto que no DLS as medidas do raio são obtidas por meio da equação de Stokes-Einstein. Podemos ver na tabela 1.1 que o raio do lipossomo tem um aumento na região da temperatura de transição.

	SLS	DLS
T(C)	R (nm)	R(nm)
DMPG		
16	$31 \pm 3$	$24 \pm 1$
20	$78 \pm 3$	$29 \pm 1$
28	$92\pm5$	$32 \pm 1$
43	$34 \pm 4$	$28 \pm 3$
DMPC		
20	$54 \pm 1$	$53 \pm 4$
28	$53 \pm 3$	$53 \pm 4$
43	$62 \pm 2$	$62 \pm 5$

Tabela 1.1: Medidas do raio do lipossomo, fonte: Thais A. Enoki (2012).

Entretanto, existe uma discrepância muito grande entre as duas medidas.

Como foi mostrado em Alakoskela e Kinnunen (2007); Lamy-Freund e Riske (2003). o número de lipídios no lipossomo se mantém constante mesmo durante a transição. Assim, para explicar as discrepância entre os dois resultados existem duas possibilidades:

- Surgem vesículas perfuradas que alteram o coeficiente de arrasto do atrito viscoso e nas medidas com DLS não podemos utilizar a relação de Stokes-Einstein , $F_d = 6\pi\eta Rv$ , a fim de obter R;
- Ou a interação eletrostática (que surge por conta da ionização dos lipídios) leva a uma distorção do resultado para R.

Em Barroso *et al.* (2010) são feitas medidas de mobilidade eletroforética a fim de medir a carga efetiva do macroíon, isto é, a carga do macroíon depois da "blindagem" dos íons dissolvidos no meio. A mobilidade pode depender de diversos fatores, entre eles a temperatura e a capacidade de ionização do macroíon. A mobilidade em função da temperatura é vista na figura 1.8.



Figura 1.8: Mobilidade eletroforética. figura: Barroso et al. (2010).

No trabalho de Barroso e coloradores (Barroso *et al.* (2010)) também é feita uma medida do grau de ionização, que é obtido a partir de medidas de mobilidade e condutividade, com a hipótese de uma relação linear entre mobilidade e carga efetiva (M = Ze/b).



Figura 1.9: Capacidade de ionização figura: Barroso et al. (2010).

Com isso surgem as seguintes questões:

- 1-) Dado que o número de lipídios é constante, o aumento das vesículas poderia ser explicado pelo surgimento de poros na vesícula?
- 2-) Seria correto usar Stokes-Eintein nas medidas do raio de uma vesícula porosa?
- 3-) Qual a influência da carga nessas medidas?

Estas questões são difíceis de responder. As abordagens experimentais já estão há vários anos buscando novas técnicas, por meio de medidas de mobilidade eletroforética e outras, mas sem uma resposta. Do mesmo modo, as abordagens analíticas tem falhado, dada a complexidade do problema. Outra alternativa para jogar alguma luz na busca das respostas para aquelas questões são abordagens computacionais. Mas o problema é complexo, mesmo em tal abordagem. Dentre as dificuldades podemos citar a falta de simetria, o grande número de partículas envolvidas e sob interações de longo alcance, além de problemas como condições de contorno na interface entre meios porosos e homogêneos.

Na seção seguinte faremos uma introdução sobre o método computacional que será empregado nesta tese, que esperamos que possa contribuir na busca das respostas das questões acima mencionadas.

### 1.2 A modelagem computacional

Uma vez que as dúvidas expostas na seção anterior são difíceis de responder tanto por abordagens experimentais ou analíticas, buscamos neste trabalho desenvolver técnicas computacionais que possam ser utilizadas como ferramentas para respondê-las.

Como os agregados lipídicos são em geral muito maiores que as moléculas do solvente (a vesícula tem um raio da ordem de 30nm), essa solução (água + lipossomos) pode ser caracterizada como uma solução coloidal. Entretanto, simular a dinâmica de sistemas coloidais é uma tarefa difícil. Dentre as dificuldades está o fato de que o movimento das partículas coloidais é muito mais lento do que as partículas da fase contínua. Desta forma, técnicas como a dinâmica molecular, que levam em conta os movimentos de todas as partículas da fase contínua, acabam por passar grande parte do tempo resolvendo as equações da partículas da fase contínua. O problema é ainda mais difícil quando o coloide é carregado. Quando isto ocorre, o meio contém íons, cujas interações são de longo alcance e computá-las é extremamente dispendioso, do ponto de vista de tempo computacional.

Alternativamente, o fluido pode ser considerado como um contínuo e a equação de Navier-Stoke é utilizada,

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{V}, \qquad (1.1)$$

onde V é a velocidade do fluido, P é a pressão,  $\rho$  é a densidade e  $\mu$  é a viscosidade.

Esta equação possui solução analítica apenas para alguns problemas específicos simples, mas não possui uma solução geral, principalmente em condições de contorno complexas, para as quais se buscam métodos numéricos para tentar solucionar o problema. Nesta abordagem, conhecida como CFD ("Computational Fluid Dynamics"), equações diferenciais parciais (EDP) são utilizadas para descrever conservação de massa, momento e energia em um volume de controle infinitesimal. Utilizam-se métodos como diferenças finitas ou volumes finitos, para transformar essas EDPs em um conjunto de equações algébricas que são resolvidas iterativamente até a convergência. O sistema é dividido em uma rede, e em cada "nó" desta rede, pressão e velocidade são calculados. Isto também tem um certo custo computacional, principalmente no caso da pressão em que deve-se resolver a equação de Laplace em cada atualização.

Cada vez que o nível de detalhes aumenta, também aumentam a complexidade e custo computacional. Assim deve-se ter cautela no momento de escolher o nível de detalhes, a fim de minimizar o custo computacional e ainda poder calcular as propriedades desejadas. A figura 1.10 ilustra a relação entre a complexidade do modelo e o custo computacional.



Aumento do custo computacional

Figura 1.10: Comparação entre modelos e custo computacional

Como método alternativo aos dois anteriores existe o "Lattice Boltzmann Method"(LBM), que é considerado um modelo que trabalha na "mesoescala" e que funciona como uma ponte entre a micro e a macroescala. Em linhas gerais, o LBM consiste em discretizar o espaço de posições e de velocidades, i.e, limitando as posições e velocidades permitidas a um pequeno conjunto discreto, de maneira que ainda preserve condições macroscópicas como isotropia e invariância Galileana. Como veremos mais detalhadamente ao longo deste trabalho, essas últimas restrições limitam o número de maneiras nas quais essa discretização pode ser feita.

Os modelos LBM tiveram seu início numa proposta de Frish (Frish (1987)) desenvolvidos a partir de autômatos celulares para gases de rede (LGCA). A ideia era construir no universo automato, uma descrição simples de partículas interagentes mas que, no limite macroscópico, respeitasse leis de simetria e conservação. Em 1988, com o objetivo de melhorar os problemas de "ruído" do LGCA, McNamara e Zanetti substituíram variáveis booleanas por distribuições contínuas, utilizando a distribuição de Fermi-Dirac como funções de equilíbrio. Em seguida, foram criados modelos que linearizavam o operador de colisão da equação de Boltzmann e passou-se a utilizar a distribuição de Boltzmann em lugar da de Fermi-Dirac. Em 1992, o operador de colisão foi substituído pela aproximação BGK, dando origem ao modelo LBGK (ou LBM) em que as colisões não são mais tratadas explicitamente.

Posteriormente foi mostrado que o LBGK pode ser visto como uma esquema discreto para a equação de Boltzmann com a aproximação de BGK, para velocidades discretas [Abe (1997); He e Luo (1997); Shan e He (1998)], onde as variáveis de ocupação  $n_i$  são substituidas por distribuições  $f_i = \langle n_i \rangle$  e a distribuição de equilíbrio passa a ser a distribuição de Boltzmann em lugar da distribuição de Fermi-Dirac.

Atualmente o LBM tem sido amplamente usado na simulação de fluidos. Ele simula a equação de Boltzmann sobre uma rede discreta e pode-se provar que a equação de Navier-Stokes pode ser obtida através dela [Doolen (1998); F.J. Higuera e Benzi (1989)]. O método tem sido aplicado com sucesso em transições de fase, meios porosos e suspensões coloidais [Dardis e McCloskey (1998); Horbach e Frenkel (2001); Ladd (1993)].

Dentre as principais vantagens do método destacamos:

- Fácil implementação em domínios complexos;
- Fácil tratamento de fluxos multifase e multicomponente;
- Naturalmente adaptado para a programação paralela;
- Não necessita resolver a equação de Laplace em cada passo de tempo a fim de satisfazer a equação da continuidade para fluxo incompressível e estacionário.

Dentre as principais desvantagens do LBM destacamos a grande quantidade de memória utilizada, a necessidade de trabalhar com baixas velocidades e em regimes fracamente compressíveis.

Assim, dentre todos os modelos computacionais conhecidos e disponíveis, o que nos pareceu mais adequado para o problema foi o LBM, que descrevemos no capítulo seguinte.

### 1.3 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo realizar simulações computacionais utilizando o LBM para estudar propriedades de coloides num fluido. Assim, desenvolveremos os códigos do LBM que nos permitirão analisar propriedades de transporte para materiais porosos e carregados. Testaremos nossos códigos com soluções analíticas e experimentais conhecidas sempre que possível.

### 1.4 Organização do Trabalho

Esta tese está organizada como segue : Primeiro, no Capítulo 2 fazemos uma pequena introdução à equação de Boltzmann, expondo suas principais hipóteses e propriedades . Mostramos também como a Equação do LMB pode ser obtida a partir da discretização da equação de Boltzmann, expondo suas vantagens e desvantagens.

No capítulo 3, detalhamos como implementar o código que desenvolvemos em C, e aplicar condições de contorno. Também exibimos os testes que permitem verificar o desempenho do código. Nossos resultados estão nos capítulos 4 e 5.

No capítulo 4 mostramos como aplicar o método em meios porosos, suas vantagens e limitações. Aplicamos o método em esferas porosas e vesículas porosas comparando com resultados analíticos conhecidos.

No capítulo 5 utilizamos o LBM para sistemas lônicos, por meio de equações eletrocinéticas e calculando o potencial através do "Fast Multipole Method". Aplicamos o método para macroíons carregados na presença de íons dispersos no sistema.

No apêndice A aprensentamos uma dedução mais detalhada da equação de Boltzmann e suas propriedades seguindo [Cercignani (1988); Harris (2004); Kremer (2005)]. O apêndice seguinte (B) contém um breve comentário sobre a equação de Navier-Stokes.

Por último o apêndice (C) apresenta um resumo do "Fast Multipole Method" e junto com as adaptações que fizemos para utilizá-lo na rede e um algoritmo que criamos para calcular a troca de energia do sistema.

# Capítulo 2

# A Equação do "Lattice Boltzmann"

### 2.1 Introdução

Vários sistemas com muitos graus de liberdade exibem comportamentos macroscópicos similares, independentemente de suas particularidades microscópicas [Hou *et al.* (1994)]. Assim, mudanças nas interações moleculares podem alterar propriedades como viscosidade e condutividade, mas as leis básicas de conservação e simetria permanecem válidas. Graças a isto, sistemas com diferentes propriedades microscópicas podem ser descritos em escalas macroscópicas por meio de um conjunto de equações genéricas onde a natureza específica do fluido está restrita a coeficientes dessas equações. A equação de Navier-Stokes e a equação da continuidade, por exemplo, expressam a conservação de momento e de massa. Os detalhes das interações microscópicas não afetam a forma dessas equações, mas somente os seus coeficientes (tal como o coeficiente de viscosidade). Assim, um modelo que tenta descrever fluidos deve respeitar a conservação de partículas e momento.

### 2.2 A Equação de Boltzmann

Embora a ideia do LBM tenha surgido do LGCA, o LBM pode ser deduzido a partir da discretização da equação de Boltzmann com a aproximação BGK. No apêndice ?? exibimos a dedução detalhada da equação de Boltzmann, seguindo os passos de [Cercignani (1988); Harris (2004); Kremer (2005)]. Nesta seção escrevemos apenas os resultados essenciais para a compreensão do método.

A equação de Boltzmann pode ser obtida a partir da equação de Liouville (A.34), que descreve a evolução temporal da probabilidade (P) de encontrar N partículas, nos intervalos  $[\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i + d\mathbf{x}_i] \in [\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_i + d\mathbf{v}_i] \ (1 \leq i \leq N)$  do espaço de fases. A partir deste resultado, é possível obter a equação de Boltzmann, fazendo as seguintes considerações ("stosszahlansatz"):

• Em um gás ideal somente colisões binárias são relevantes;

- O efeito de forças externas sobre as partículas que colidem é desprezível em comparação com as forças entre as partículas;
- As velocidades de duas partículas quaisquer não estão correlacionadas em qualquer posição e em qualquer tempo;
- A variação da função distribuição não é muito grande num intervalo de tempo maior que o tempo de colisão e menor que o intervalo entre duas colisões.

Supondo essas hipóteses, tem-se

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\sigma^2}{m} \int \left[ f_i' f_j' - f_i f_j \right] |\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_j| d\mathbf{n}_j d\mathbf{v}_j, \qquad (2.1)$$

em que  $f_i = f_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t) = MP(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$ , M é a massa do sistema,  $V_{ij}$  é a velocidade relativa entre as partículas  $i \in j$ ,  $\sigma$  a seção de choque e m é a massa de uma partícula.

A integral que aparece em 2.1 é conhecida como integral de colisão e é o grande empecilho para a solução da equação de Boltzmann. Na tentativa de obter ao menos uma solução aproximada, Bhatnagar, Gross e Krook (BGK) substituem o lado direito de 2.1, por J(f), um fator de colisão.

$$J(f) = \omega[f_e q(\mathbf{v}) - f(\mathbf{v})]$$
(2.2)

onde  $\omega$  é a frequência de colisão e  $f_{eq}(\mathbf{v})$  é a distribuição de equilíbrio.

Embora a função J(f) não seja a única possível, é a mais simples (as condições que um fator de colisão deve satisfazer podem ser vistas no apêndice ??).

Assim, a equação de Boltzmann com aproximação BGK fica

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \omega [f_{eq} - f].$$
(2.3)

Grandezas macroscópicas, como densidade e momento, podem ser obtidas a partir de

$$\rho(\mathbf{x},t) = \int f(\mathbf{x},\mathbf{v},t)d\mathbf{v},\tag{2.4}$$

е

$$\rho(\mathbf{x},t)\mathbf{u}(\mathbf{x},t) = \int \mathbf{v}f(\mathbf{x},\mathbf{v},t)d\mathbf{v}.$$
(2.5)

As equações de conservação, como a equação de continuidade e de Navier-Stokes, podem ser obtidas tomando-se os momentos sobre a equação 2.3. (Mais detalhes no apêndice ??)

### 2.3 A Equação do "Lattice Boltzmann"

O LBM possui três ingredientes principais :

1 Uma rede, em que são discretizados as posições e velocidades;

- 2 Distribuições de equilíbrio;
- 3 Uma equação cinética; no caso, a aproximação BGK.

#### 2.3.1 A rede utilizada

Conforme mencionado anteriormente, o método envolve uma discretização do espaço e das velocidades possíveis. Mas para que isotropia e invariância galileana sejam garantidas, essa discretização deve seguir alguns critérios.

Uma terminologia comum, introduzida por Qian e colaboradores [Qian *et al.* (1991)], para os modelos LBM é DnQm, onde *n* indica a dimensão espacial, e *m* indica o número de vetores velocidade. Nem todos os modelos DnQm garantem a isotropia. Neste trabalho utilizamos os modelos D2Q9 e D3Q19, pois ambos garantem a isotropia do sistema. No caso de modelos em três dimensões existem outras escolhas possíveis como o D3Q15 e D3Q27, mas o D3Q19 oferece a melhor combinação entre precisão e velocidade [ Mei *et al.* (2000)].

No modelo D2Q9 os vetores velocidade são:

$\mathbf{c}_0 = (0,0)$	
$\mathbf{c}_1 = (1,0)$	$\mathbf{c}_2 = (0, 1)$
$\mathbf{c}_3 = (-1, 0)$	$\mathbf{c}_4 = (0, -1)$
$c_5 = (1, 1)$	$\mathbf{c}_6 = (-1, 1)$
$c_7 = (-1, -1)$	$\mathbf{c}_8 = (1, -1)$

Tabela 2.1: Vetores velocidade no Modelo D2Q9



**Figura 2.1:** Direções de propagação em 2D: A cada direção está associada uma velocidade e uma Função de Distribuição.

No modelo D3Q19 os vetores velocidade são:

$\mathbf{c}_0 = (0, 0, 0)$		
$\mathbf{c}_1 = (1, 0, 0)$	$\mathbf{c}_3 = (0, 1, 0)$	$\mathbf{c}_5 = (0,0,1)$
$\mathbf{c}_2 = (-1, 0, 0)$	$\mathbf{c}_4 = (0, -1, 0)$	$\mathbf{c}_6 = (0, 0, -1)$
$\mathbf{c}_7 = (1, 1, 0)$	$\mathbf{c}_8 = (1, -1, 0)$	$\mathbf{c}_9 = (-1, 1, 0)$
$\mathbf{c}_{10} = (-1, -1, 0)$	$\mathbf{c}_{11} = (1, 0, 1)$	$\mathbf{c}_{12} = (1, 0, -1)$
<b>c</b> <sub>13</sub> = $(-1, 0, 1)$	$\mathbf{c}_{14} = (-1, 0, -1)$	$\mathbf{c}_{15} = (0, 1, 1)$
<b>c</b> <sub>16</sub> = $(0, 1, -1)$	$\mathbf{c}_{17} = (0, -1, 1)$	$\mathbf{c}_{18} = (0, -1, -1)$

Tabela 2.2: Vetores velocidade no Modelo D3Q19



Figura 2.2: Vetores velocidade no modelo D3Q19.

O que faz com que um modelo de rede de velocidades garanta a isotropia é que seus vetores velocidade devem permitir a construção de um tensor isotrópico. Um tensor é dito isotrópico se suas componentes forem invariantes com respeito a todas possíveis transformações ortogonais (rotações e reflexões) em  $\mathbb{R}^3$ . Assim, pode-se definir o tensor de velocidades

$$L_{x_1 x_2 x_3 \cdots x_n} = \sum_{i} w_i c_{ix_1} c_{ix_2} c_{ix_3} \cdots c_{ix_n}, \qquad (2.6)$$

em que  $c_{ix_1}$  são as componentes das velocidades da rede  $\mathbf{c}_i$  e os  $w_i$  são os respectivos pesos. A invariância e isotropia são garantidas se o tensor  $L_{x_1x_2x_3\cdots x_n}$  for isotrópico [Wolf-Gladrow (2000)]. Mais detalhes sobre tensores isotrópicos podem ser encontrados em [Lebedev L e V. (2010)].

#### 2.3.2 A Equação do LBM

A equação básica do LBM, pode ser deduzida a partir da equação de Boltzmann 2.1 com a aproximação de BGK 2.2,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = -\frac{1}{\tau} (f - f^{eq}).$$
(2.7)

No caso contínuo, a função distribuição f depende da posição, velocidade e tempo, de modo que resolver numericamente a equação de Boltzmann discretizando apenas o espaço ainda exigiria um alto custo computacional. Uma solução para diminuir esse custo é discretizar o espaço de velocidades. Isso é feito introduzindo um conjunto finito de velocidades  $\mathbf{v}_i$ , e funções distribuição associadas,  $f_i(\mathbf{r}, t)$ , (figura 2.1) que são governadas pela equação de Boltzmann discreta,

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \nabla f_i = -\frac{1}{\tau} (f_i - f_i^{eq}).$$
(2.8)

Essas funções correspondem a pequenas quantidades de fluido por unidade de volume que se movem com velocidade  $v_i$  no nó **r** e tempo discreto t (ver figura 2.3). Elas são tornadas adimensionais pela escala característica de comprimento, L, a velocidade de referência V, pela densidade de referência  $\rho_0$ , e pelo tempo de colisões entre partículas,  $t_c$ . Assim a equação 2.8, fica:

$$\frac{\partial F_i}{\partial t'} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla' F_i = -\frac{1}{\tau' \epsilon} (F_i - F_i^{eq}), \qquad (2.9)$$

onde  $\mathbf{c}_i = \mathbf{v}_i/V, \, \nabla' = L\nabla, \, t' = tV/L, \, \tau' = \tau/t_c, \, F_i = f_i/\rho_0 \, \mathrm{e} \, \epsilon = t_c V/L.$ 

A discretização da equação 2.9 é dada por

$$\begin{aligned} \frac{F_i(\mathbf{r}', t' + \Delta t') - F_i(\mathbf{r}', t')}{\Delta t'} + c_{ix} \frac{F_i(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{x}', t' + \Delta t') - F_i(\mathbf{r}', t')}{\Delta \mathbf{x}'} \\ c_{iy} \frac{F_i(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{y}', t' + \Delta t') - F_i(\mathbf{r}', t')}{\Delta \mathbf{y}'} + c_{iz} \frac{F_i(\mathbf{r}' + \Delta \mathbf{z}', t' + \Delta t') - F_i(\mathbf{r}', t')}{\Delta \mathbf{z}'} \\ = -\frac{1}{\tau' \epsilon} (F_i - F_i^{eq}), \end{aligned}$$

onde  $\Delta t' = \Delta t V/L$ . Tomando o espaçamento da rede dividido pelo intervalo de tempo para que seja igual à velocidade de rede  $(\Delta \mathbf{r}'/\Delta t' = \mathbf{c}_i)$ , temos

$$\frac{F_i(\mathbf{r}',t'+\Delta t')-F_i(\mathbf{r}',t')}{\Delta t'} + \frac{F_i(\mathbf{r}'+\mathbf{c}_i\Delta t',t'+\Delta t')-F_i(\mathbf{r}',t'+\Delta t')}{\Delta t'} = \frac{F_i(\mathbf{r}'+\mathbf{c}_i\Delta t',t'+\Delta t')-F_i(\mathbf{r}',t')}{\Delta t'} = -\frac{1}{\tau'\epsilon}(F_i-F_i^{eq}).$$

Daí resulta a equação do LBM,

$$F_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - F_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\Delta t'}{\tau' \epsilon} (F_i - F_i^{eq}).$$
(2.10)

As grandezas localmente conservadas como densidade de massa  $\rho$  e de momento **j** e energia E correspondem a

$$\rho(\mathbf{r},t) = \rho_0 \sum_i F_i(\mathbf{r},t), \qquad (2.11)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \rho(\mathbf{r},t)\mathbf{v}(\mathbf{r},t) = \rho_0 V \sum_i \mathbf{c}_i F_i(\mathbf{r},t), \qquad (2.12)$$

$$\rho E(\mathbf{r}, t) = \rho_0 E_0 \sum_i \frac{|\mathbf{c}_i|^2}{2} F_i(\mathbf{r}, t).$$
(2.13)

Para fluidos em repouso uma distribuição de equilíbrio global  $W_i$  é definida. Na vizinhança do equilíbrio as funções de distribuição podem ser escritas como uma soma de  $W_i$ mais uma pequena perturbação  $g_i(\mathbf{r}, t)$ ,

$$F_i(\mathbf{r},t) = W_i + g_i(\mathbf{r},t), \qquad (2.14)$$

 $\operatorname{com} |g_i(\mathbf{r}, t)| \ll W_i.$ 

As  $W_i$  devem ser positivas para assegurar uma densidade de massa positiva. Essas distribuições de equilíbrio são distribuições de Maxwell, de maneira que os momentos de velocidade de rede até quarta ordem serão idênticos aos momentos de velocidade sobre a distribuição de Maxwell:

$$w_B(v) = \rho_0 \left(\frac{m}{2\pi K_B T}\right)^{D/2} exp[-mv^2/2K_B T], \qquad (2.15)$$

onde D é dimensão, m massa da partícula,  $\rho_0$  é o valor da densidade de massa no equilíbrio global, v é velocidade.

Assim, podemos determinar as distribuições de equilíbrio calculando os momentos. Os momentos ímpares se anulam,

$$\sum_{i} W_i c_{i\alpha} = 0, \qquad (2.16)$$

$$\sum_{i} W_i c_{i\alpha} c_{i\beta} c_{i\gamma} = 0.$$
(2.17)

e os pares resultam em

$$\sum_{i} W_i = \int d\mathbf{v} w_B(v) = \rho_0, \qquad (2.18)$$

$$\sum_{i} W_{i}c_{i\alpha}c_{i\beta} = \int d\mathbf{v}w_{B}(v)v_{\alpha}v_{\beta} = \rho_{0}\frac{k_{B}T}{m}\delta_{\alpha\beta},$$
(2.19)

$$\sum_{i} W_{i}c_{i\alpha}c_{i\beta}c_{i\gamma}c_{i\delta} = \int d\mathbf{v}w_{B}(v)v_{\alpha}v_{\beta}v_{\gamma}v_{\delta} = \rho_{0} \left(\frac{k_{B}T}{m}\right)^{2} (\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}), \quad (2.20)$$
onde  $\alpha,\beta,\gamma \in \delta$  representam direções possíveis do sistema de coordenadas. Essas equações asseguram que o termo de pressão é independente da velocidade de fluxo.

Para o caso em que estamos interessados, o moledo D3Q19, as velocidades discretas são dadas por:

i	$c_i^2$	número de direções	$W_i$
0	0	1	$W_0$
1,2,3,4,5,6	1	6	$W_1$
$7, \dots, 18$	2	12	$W_2$

Tabela 2.3:Velocidades e pesos direcionais.

Note na tabela acima que os pontos que equidistam do centro possuem a mesma distribuição de equilíbrio, assim garantindo que todas as distribuições se desloquem para as células vizinhas no mesmo intervalo de tempo. Assim, as equações 2.18, 2.19, 2.20 ficam

$$\sum_{i} W_{i} = W_{0} + 6W_{1} + 12W_{2} = \rho_{0}, \qquad (2.21)$$

$$\sum_{i} W_{i}c_{ix}c_{ix} = 2c^{2}W_{1} + 8c^{2}W_{2} = \rho_{0}\frac{k_{B}T}{m}.$$
(2.22)

Obtemos uma equação idêntica para  $\alpha=\beta=y$  e  $\alpha=\beta=z$  ,

$$\sum_{i} W_{i}c_{ix}c_{ix}c_{ix}c_{ix} = 2c^{4}W_{1} + 8c^{4}W_{2} = \rho_{0} \left(\frac{k_{B}T}{m}\right)^{2}(3), \qquad (2.23)$$

$$\sum_{i} W_{i}c_{ix}c_{ix}c_{iy}c_{iy} = 4c^{4}W_{2} = \rho_{0} \left(\frac{k_{B}T}{m}\right)^{2},$$
(2.24)

e equações iguais para as outras direções. Resolvendo o sistema acima ficamos com

$$W_0 = \frac{\rho_0}{3}, \quad W_1 = \frac{\rho_0}{18}, \quad W_2 = \frac{\rho_0}{36} \quad e \quad \frac{K_B T}{m} = \frac{c_s^2}{3}.$$
 (2.25)

O modelo evolui em tempos discretos por meio de duas etapas: a etapa de **colisão** (ou de equilíbrio) e a de **propagação**.

$$\underbrace{F_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - F_i(\mathbf{r}, t)}_{\text{propagação}} = \underbrace{-\frac{\Delta t'}{\tau' \epsilon} (F_i - F_i^{eq})}_{\text{colisão}}.$$
(2.26)

Na fase de colisão, a cada intervalo  $\tau$ ,  $F_i(\mathbf{r}, t)$ , é atualizada por meio da função de equilíbrio local  $F^{eq}(\rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}, t))$ . Essa função dependente das grandezas locais  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  é obtida maximizando a entropia em cada sítio da rede sob a restrição de que as densidades de massa e momento permaneçam invariantes. A fase de propagação (ver figura 2.3) consiste de um deslocamento, com velocidade  $c_i$ , das distribuições para os sítios vizinhos, isto é,  $F_i(\mathbf{x} - \tau \mathbf{c}_i, t)$  se desloca para  $F_i(\mathbf{x}, t + \tau)$ . Esta fase deixa a entropia total,  $\sum_x S(x, t)$ , invariante e as densidades locais são atualizadas para:

$$\rho(\mathbf{r}, t+\tau) = \sum_{i} F_i(\mathbf{r}-\tau \mathbf{c}_i, t), \qquad (2.27)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t+\tau) = \sum_{i} \mathbf{c}_{i} F_{i}(\mathbf{r}-\tau \mathbf{c}_{i}, t).$$
(2.28)



Figura 2.3: Propagação das funções distribuição na rede

## 2.3.3 Distribuição de equilíbrio local

Associada a essas funções de distribuição, Koelman [Koelman (1991)] define a densidade de entropia

$$S(\mathbf{r},t) = -\left(\frac{k}{m}\right)\sum_{i}F_{i}(\mathbf{r},t)ln\left[\frac{F_{i}(\mathbf{r},t)}{W_{i}}\right],$$
(2.29)

que é nula para  $F_i = W_i$ .

A distribuição de equilíbrio pode ser determinada maximizando a entropia 2.29, sob a restrição de que  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  permaneçam inalterados. Para isso, deve-se notar que as distribuições de equilíbrio  $F_i^{eq}$  dependem somente de valores locais de massa e densidade de momento,

$$F_i^{eq}(\mathbf{x},t) = F_i^{eq}(\rho(\mathbf{r},t), \mathbf{j}(\mathbf{r},t)).$$
(2.30)

Definindo o funcional

$$\hat{S} = S + a\rho + \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}_i, \tag{2.31}$$

onde  $a \in b$  são os multiplicadores de Lagrange para as restrições, obtemos as condições de

extremo

$$\frac{\partial \hat{S}}{\partial F_i^{eq}} = -\frac{k}{m} \left[ ln \frac{F_i^{eq}}{W_i} + 1 \right] + a + \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}_i = 0, \quad \forall i,$$
(2.32)

cujas soluções são da forma

$$F_i^{eq} = W_i e^{A(\rho, \mathbf{j}) + \mathbf{B}(\rho, \mathbf{j}) \cdot \mathbf{c}_i},\tag{2.33}$$

onde  $A = \frac{k}{m}a - 1$  e  $\mathbf{B} = \frac{k}{m}\mathbf{b}$ . Expandindo  $F_i^{eq}$  em torno de  $\mathbf{j} = 0$  e utilizando o ansatz

$$A(\rho, \mathbf{j}) = A_0(\rho) + A_2(\rho)\mathbf{j}^2 + O(\mathbf{j}^4)$$
(2.34)

$$\mathbf{B}(\rho, \mathbf{j}) = B_1(\rho)\mathbf{j} + O(\mathbf{j}^3) \tag{2.35}$$

podemos encontrar  $A \in \mathbf{B}$  [ver Wolf-Gladrow (2000)], resultando em

$$F_i^{eq}(\rho, \mathbf{j}) = W_i \left\{ \rho + \frac{m}{K_B T} \mathbf{c}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{j} + \frac{m}{2\rho K_B T} \left[ \frac{m}{k_B T} (\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{j})^2 - \mathbf{j}^2 \right] \right\}.$$
 (2.36)

ou ainda, utilizando que  $mc_i^2 = 3k_BT$ 

$$F_i^{eq}(\rho, \mathbf{v}) = W_i \rho \Big\{ 1 + \frac{3}{c_s^2} \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{v} + \frac{9}{2c_s^4} (\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{v})^2 - \frac{3}{2c_s^2} \mathbf{v}^2 \Big\}.$$
 (2.37)

## 2.4 Inclusão de forças volumétricas

Como vimos, no LBM não existe energia potencial entre as funções de distribuição, e elas obedecem a equação de estado do gás ideal  $P = \rho T$ , com  $T = c_s^2 = constante$ . Deste modo, as flutuações no campo de pressão estão atreladas às flutuações na densidade  $\rho/\rho_0$  e devem ser da ordem de  $Ma^2$ . Este é um problema comum em simulações de fluidos fracamente compressíveis mesmo em CDF, com a dificuldade adicional que no LBM a velocidade do som é fixa. Uma maneira de impor um gradiente de pressão é utilizar as condições de Contorno de Zou e He, apesar de apresentar alguns problemas de instabilidade (Ho *et al.* (2009b)).

Outra maneira de simular um gradiente de pressão é adicionar uma força volumétrica equivalente à que seria produzida por tal gradiente [Buick e Greated (2000)]. Assim, tudo o que é preciso fazer é aumentar as FD ao longo da direção do gradiente e diminuir as que estão na direção contrária. Deve-se contudo, respeitar a conservação de massa e momento. Seja  $g_i = \Delta F_i / \Delta t$  a variação na  $F_i$  devida a um gradiente de pressão. A fim de garantir a conservação de massa impõe-se

$$\sum_{i} g_i = 0. \tag{2.38}$$

Supondo um gradiente de pressão na direção x (direção da distribuição  $F_1$ , ver figura

2.1), queremos que a variação temporal do momento por unidade de volume J, na direção x seja

$$\frac{\Delta J_x}{\Delta t} = \sum_i g_i c_i = \rho g c, \qquad (2.39)$$

e que os equivalente nas direções perpendiculares sejam nulos (i.e.,  $\frac{\Delta J_y}{\Delta t} = \frac{\Delta J_z}{\Delta t} = 0$ ). Para encontrar os pesos direcionais definimos  $g_i = A_i \rho gc$ . Assim, no modelo D2Q9, a fim de conservar o momento define-se:

$$g_1 = -g_3,$$
 (2.40)

$$g_5 = g_8 = -g_6 = -g_7, \tag{2.41}$$

 $\mathbf{e},$ 

$$g_0 = 0.$$
 (2.42)

Com isso, utilizando as equações 2.39 e 2.38, temos

$$A_1 = A_3 = \frac{1}{3},\tag{2.43}$$

$$A_5 = A_6 = A_7 = A_8 = \frac{1}{12}, \tag{2.44}$$

O valor de g é definido pelo tipo de campo que atuará sobre o sistema. No caso de um fluxo de Poiseuille, sob um gradiente de pressão  $G = \frac{P_i - P_o}{\rho L}$ , onde  $P_i$ ,  $P_o$  são as pressões na entrada e saída do canal e L o comprimento do canal, devemos ter:

$$\frac{\Delta J_x}{\Delta t} = \rho \nu \frac{\partial^2}{\partial y^2} u_x = \frac{8\rho \nu U_0}{H^2} = \rho G.$$
(2.45)

Portanto,

$$g = \frac{8\nu U_0}{cH^2}$$
(2.46)

Para garantir a estabilidade devemos ter  $g \ll 1$ . Em 3 dimensões o procedimento é um pouco mais trabalhoso, mas análogo. Para mais detalhes ver Succi (2001).

# Capítulo 3

# Implementação e Verificação do LBM

Nos capítulos anteriores foram derivadas a equação do LBM e as condições para o equilíbrio. Neste capítulo o método é aplicado em problemas cujas soluções são conhecidas, a fim testar os programas que foram por nós desenvolvidos.

#### Equação de difusão

Iremos iniciar implementando e testando o método para a equação de difusão em duas dimensões.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}\right) \tag{3.1}$$

Onde  $\rho = \rho(x, y, t)$  é a densidade da grandeza a ser difundida (massa, íons,etc) e  $\alpha$  é o coeficiente de difusão.

As funções de distribuição são relacionadas com a função  $\rho$  por:

$$\rho(x, y, t) = \sum_{i=0}^{8} F_i(x, t).$$
(3.2)

Para o problema da difusão, a velocidade macroscópica é nula, de modo que  $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v} = 0$ . Assim a equação de equilíbrio 2.36, fica:

$$F_i^{eq} = \rho W_i. \tag{3.3}$$

As  $F_i^{eq}$  devem satisfazer conservação de massa e momento. Assim,

$$\sum F_i^{eq} = \sum_i \rho W_i = \rho, \qquad (3.4)$$

$$\sum F_i^{eq} c_i = 0. \tag{3.5}$$

As funções  $F_i(x, y, t)$  são determinadas a partir de:

$$F_i(x, y, t) = F_i^0 + \epsilon F_i^1 + \epsilon^2 F_i^2 + \cdots$$
 (3.6)

Ou seja,

$$\sum_{i} F_{i}(x, y, t) = \sum_{i} F_{i}^{0} + \epsilon F_{i}^{1} + \epsilon^{2} F_{i}^{2} + \cdots$$
(3.7)

Comparando com as equações 3.2 e 3.4, devemos ter:

$$\sum_{i} F_{i}^{1} = \sum_{i} F_{i}^{2} \dots = 0.$$
(3.8)

Estas equações nos dizem que as pertubações no equilíbrio não alteram densidade e momento macroscópicos.

A função distribuição atualizada, isto é, a função num tempo  $t + \Delta t$ ,  $F_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t)$ pode ser escrita em série de Taylor,

$$F_{i}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{i}\Delta t, t + \Delta t) = F_{i}(\mathbf{x}, t) + \Delta t \frac{\partial F_{i}}{\partial t} + \Delta t c_{ix} \frac{\partial F_{i}}{\partial x} + \Delta t c_{iy} \frac{\partial F_{i}}{\partial y} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \left[ \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial t^{2}} + 2c_{ix} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial t \partial x} + 2c_{iy} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial t \partial y} + c_{ix} c_{ix} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial x^{2}} + c_{iy} c_{iy} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial y^{2}} \right] + O\left[\Delta t^{3}\right] \quad (3.9)$$

Agora, reescalando  $x' = \epsilon x$  e  $y' = \epsilon y$  na equação 3.1, podemos substituir  $\frac{\partial}{\partial t}$  por  $\epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t}$ ,  $\frac{\partial}{\partial x}$  por  $\epsilon \frac{\partial}{\partial x}$  e  $\frac{\partial}{\partial y}$  por  $\epsilon \frac{\partial}{\partial y}$ . Substituindo em 3.9,

$$F_{i}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{i}\Delta t, t + \Delta t) = F_{i}(\mathbf{x}, t) + \Delta t \epsilon^{2} \frac{\partial F_{i}}{\partial t} + \epsilon \Delta t c_{ix} \frac{\partial F_{i}}{\partial x} + \epsilon \Delta t c_{iy} \frac{\partial F_{i}}{\partial y} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \left[ \epsilon^{4} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial t^{2}} + 2\epsilon^{3} c_{ix} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial t \partial x} + 2c_{iy} \epsilon^{3} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial t \partial y} + \epsilon^{2} c_{ix} c_{ix} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial x^{2}} + \epsilon^{2} c_{iy} c_{iy} \frac{\partial^{2} F_{i}}{\partial y^{2}} \right] + O \left[ \Delta t^{3} \right].$$

Da equação do LBM, temos

$$F_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = F_i(\mathbf{x}, t) + \frac{\Delta t}{\tau} \left[ F_i^0(\mathbf{x}, t) - F_i(\mathbf{x}, t) \right].$$
(3.10)

Assim,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \left[ F_i^0(\mathbf{x}, t) - F_i(\mathbf{x}, t) \right] &= \epsilon^2 \frac{\partial F_i}{\partial t} + \epsilon c_{ix} \frac{\partial F_i}{\partial x} + \epsilon c_{iy} \frac{\partial F_i}{\partial y} + \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \left[ \epsilon^2 c_{ix} c_{ix} \frac{\partial^2 F_i}{\partial x^2} + \epsilon^2 c_{iy} c_{iy} \frac{\partial^2 F_i}{\partial y^2} \right] + \\ &+ O \left[ \Delta t^2 \right] + O \left[ \epsilon^3 \right]. \end{aligned}$$

Utilizando a expansão

$$F_i = \sum \epsilon^n F_i^n, \tag{3.11}$$

 $\mathrm{temos},$ 

$$\begin{split} -\frac{1}{\tau} \left[ \epsilon F_i^1 + \epsilon^2 F_i^2 + \cdots \right] &= \epsilon^2 \frac{\partial F_i^0}{\partial t} + \epsilon c_{ix} \frac{\partial F_i^0}{\partial x} + \epsilon c_{iy} \frac{\partial F_i^0}{\partial y} + \epsilon^2 c_{ix} \frac{\partial F_i^1}{\partial x} + \epsilon^2 c_{iy} \frac{\partial F_i^1}{\partial y} + \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \left[ \epsilon^2 c_{ix} c_{ix} \frac{\partial^2 F_i^0}{\partial x^2} + \epsilon^2 c_{iy} c_{iy} \frac{\partial^2 F_i^0}{\partial y^2} \right] + \\ &+ O \left[ \Delta t^2 \right] + O \left[ \epsilon^3 \right]. \end{split}$$

Identificando os termos de mesma ordem em $\epsilon$ 

$$-\frac{1}{\tau}F_i^1 = \frac{\partial F_i^0}{\partial x}c_{ix} + \frac{\partial F_i^0}{\partial y}c_{iy}, \qquad (3.12)$$

$$-\frac{1}{\tau}F_i^2 = \frac{\partial F_i^0}{\partial t} + c_{ix}\frac{\partial F_i^1}{\partial x} + c_{iy}\frac{\partial F_i^1}{\partial y} + \frac{\Delta t}{2} \left[ c_{ix}c_{ix}\frac{\partial^2 F_i^0}{\partial x^2} + c_{iy}c_{iy}\frac{\partial^2 F_i^0}{\partial y^2} \right].$$
 (3.13)

Tomando as derivadas parciais de 3.12 e substituindo na equação acima, temos

$$\frac{1}{\tau}F_i^2 = \frac{\partial F_i^0}{\partial t} + c_{ix}\left(-\tau \frac{\partial^2 F_i^0}{\partial x^2}c_{ix}\right) \\ + \frac{\Delta t}{2}\left[c_{ix}c_{ix}\frac{\partial^2 F_i^0}{\partial x^2} + c_{iy}c_{iy}\frac{\partial^2 F_i^0}{\partial y^2}\right].$$

Somando sobre os índices dos vetores da rede de velocidades i, temos,

$$\frac{1}{\tau}\sum_{i}F_{i}^{2} = \sum_{i}\frac{\partial F_{i}^{0}}{\partial t} + \sum_{i}(-\tau + \frac{\Delta t}{2})\left[c_{ix}c_{ix}\frac{\partial^{2}F_{i}^{0}}{\partial x^{2}} + c_{iy}c_{iy}\frac{\partial^{2}F_{i}^{0}}{\partial y^{2}}\right].$$
(3.14)

Como,

$$\frac{1}{\tau} \sum_{i} F_i^2 = 0, \qquad (3.15)$$

segue

$$\sum_{i} \frac{\partial F_{i}^{0}}{\partial t} = \sum_{i} (\tau - \frac{\Delta t}{2}) \left[ c_{ix} c_{ix} \frac{\partial^{2} F_{i}^{0}}{\partial x^{2}} + c_{iy} c_{iy} \frac{\partial^{2} F_{i}^{0}}{\partial y^{2}} \right].$$
(3.16)

Assim, recupera-se a equação 3.1 impondo [Wolf-Gladrow (2000)]:

$$\alpha = \tau - \frac{\Delta t}{2}.\tag{3.17}$$

Com a equação acima, pode-se estabelecer uma conexão entre a micro e a macroescala.

### Equação de Navier-Stokes

Para obter a Equação de Navier-Stokes para um fluido incompressível a partir da equação 2.10, procedemos de modo análogo ao que foi feito para a equação de difusão. Começamos fazendo a expansão em série de Taylor da função distribuição:

$$F_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = F_i(\mathbf{x}, t) + \Delta t \left[ \frac{\partial F_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right]$$
(3.18)

$$+\frac{\Delta t^2}{2} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\partial F_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] + \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \frac{\partial F_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] \right) + O\left[ \Delta t^3 \right]$$
(3.19)

Substituindo as equações 3.18 e  $\frac{\partial}{\partial t} = \sum_{n} \epsilon^{n} \frac{\partial}{\partial t_{n}}$  (ver apêndice ??, eq. A.73) na equação 2.10, temos,

$$F_{i}(\mathbf{x} + \mathbf{c}_{i}\Delta t, t + \Delta t) - F_{i}(\mathbf{x}, t) = +\Delta t \left[ \frac{\partial F_{i}}{\partial t} + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla F_{i} \right]$$
  
+  $\frac{\Delta t^{2}}{2} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\partial F_{i}}{\partial t} + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla F_{i} \right] + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla \left[ \frac{\partial F_{i}}{\partial t} + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla F_{i} \right] \right) + O \left[ \Delta t^{3} \right],$ 

ou,

$$-\frac{\Delta t}{\tau} \left[ F_i^0 - F_i \right] = \Delta t \left[ \frac{\partial F_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] + \frac{\Delta t^2}{2} \left( \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\partial F_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] + \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \frac{\partial F_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] \right) + O \left[ \Delta t^3 \right].$$

Assim,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\tau} \left[ F_i^0 - F_i \right] &= \left[ \epsilon \frac{\partial F_i}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \left( \left( \epsilon \frac{\partial}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_2} \right) \left[ \epsilon \frac{\partial F_i}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] + \\ &+ \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \epsilon \frac{\partial F_i}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] \right) + O \left[ \Delta t^3 \right] + O \left[ \epsilon^3 \right]. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\tau} \left[ F_i^0 - F_i \right] &= \left[ \epsilon \frac{\partial F_i}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \left( \left[ \epsilon^2 \frac{\partial^2 F_i}{\partial t_1^2} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_1} \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] + \\ &+ \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \epsilon^2 \frac{\partial F_i}{\partial t_1} + \epsilon^2 \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i \right] \right) + O\left[ \Delta t^3 \right] + O\left[ \epsilon^3 \right]. \end{aligned}$$

Utilizando 3.11,

$$\begin{split} -\frac{1}{\tau} \left[ \epsilon F_i^1 + \epsilon^2 F_i^2 + \cdots \right] &= \left[ \epsilon \frac{\partial (F_i^0 + \epsilon F_i^1 + \cdots)}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial (F_i^0 + \epsilon F_i^1 + \cdots)}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla (F_i^0 + \epsilon F_i^1 + \cdots) \right] \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \Big( \left[ \epsilon^2 \frac{\partial^2 (F_i^0 + \epsilon F_i^1 + \cdots)}{\partial t_1^2} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_1} \mathbf{c}_i \cdot \nabla (F_i^0 + \epsilon F_i^1 + \cdots) \right] + \\ &+ \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \epsilon^2 \frac{\partial (F_i^0 + \cdots)}{\partial t_1} + \epsilon^2 \mathbf{c}_i \cdot \nabla (F_i^0 + \cdots) \right] \Big) + O\left[ \Delta t^3 \right] + O\left[ \epsilon^3 \right], \end{split}$$

$$= \left[ \epsilon \frac{\partial F_i^0}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i^1}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i^0}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0 + \epsilon^2 \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^1 \right] \\ + \frac{\Delta t}{2} \left( \epsilon^2 \frac{\partial^2 F_i^0}{\partial t_1^2} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_1} \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0 + \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \epsilon^2 \frac{\partial F_i^0}{\partial t_1} + \epsilon^2 \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0 \right] \right) + O\left[ \Delta t^3 \right] + O\left[ \epsilon^3 \right],$$

i.e,

$$-\frac{1}{\tau} \left[ \epsilon F_i^1 + \epsilon^2 F_i^2 + \cdots \right] = \left[ +\epsilon^2 \frac{\partial F_i^1}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial F_i^0}{\partial t_2} + \epsilon \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0 + \epsilon^2 \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^1 \right] + \frac{\Delta t}{2} \left( \epsilon^2 \frac{\partial^2 F_i^0}{\partial t_1^2} + \epsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_1} \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0 + \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ \epsilon^2 \frac{\partial F_i^0}{\partial t_1} + \epsilon^2 \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0 \right] \right) + O\left[ \Delta t^3 \right] + O\left[ \epsilon^3 \right].$$

Igualando os termos de mesma ordem em  $\epsilon,$ temos

$$-\frac{1}{\tau}F_i^1 = \frac{\partial F_i^0}{\partial t_1} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0, \qquad (3.20)$$

е

$$-\frac{1}{\tau}F_{i}^{2} = \frac{\partial F_{i}^{1}}{\partial t_{1}} + \frac{\partial F_{i}^{0}}{\partial t_{2}} + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla F_{i}^{1} + \frac{\Delta t}{2} \left( \frac{\partial}{\partial t_{1}} \left[ \frac{\partial F_{i}^{0}}{\partial t_{1}} + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla F_{i}^{0} \right] + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla \left[ \frac{\partial F_{i}^{0}}{\partial t_{1}} + \mathbf{c}_{i} \cdot \nabla F_{i}^{0} \right] \right). \quad (3.21)$$

Os termos entre colchetes da equação 3.21 podem ser simplificados usando 3.20:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\tau}F_i^2 &= \frac{\partial F_i^1}{\partial t_1} + \frac{\partial F_i^0}{\partial t_2} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^1 + \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \Big( \frac{\partial}{\partial t_1} \left[ -\frac{1}{\tau}F_i^1 \right] + \mathbf{c}_i \cdot \nabla \left[ -\frac{1}{\tau}F_i^1 \right] \Big), \end{aligned}$$

ou,

$$-\frac{1}{\tau}F_i^2 = \frac{\partial F_i^0}{\partial t_2} + \left(1 - \frac{\Delta t}{2\tau}\right) \left(\frac{\partial F_i^1}{\partial t_1} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^1\right).$$
(3.22)

Podemos recuperar a equação de Navier-Stokes utilizando as equações 3.20 e 3.22, e utilizando as relações 3.8 .Tomando equação 3.20 e somando sobre os índices da rede, temos

$$0 = \frac{\partial}{\partial t_1} \sum_i F_i^0 + \sum_i \mathbf{c}_i \cdot \nabla F_i^0, \qquad (3.23)$$

e, usando as expressões 2.11 e 2.12 resultam na equação da continuidade:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t_1} \rho + \nabla \cdot \rho \mathbf{v}. \tag{3.24}$$

Calculando os momentos na equação 3.20 recuperamos as equações de Euler:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \left[ -\nabla P \right].$$
(3.25)

Tomando os termos de segunda ordem em  $\epsilon$ , recuperamos a Equação de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \frac{1}{\rho} \left[ -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \right].$$
(3.26)

Os cálculos envolvidos são análogo aos feitos para a equação das continuidade, apenas mais trabalhosos. Para mais detalhes ver Wolf-Gladrow (2000).

É possível simular um fluxo de um fluido incompressível ou mesmo para pequenas variações na densidade. Em geral, o LBM é bem sucedido para baixos números de Mach  $(Ma = \frac{v}{c_s})$ , onde  $c_s$  é a velocidade do som. A fim de diminuir a ordem dos erros de simulação, os fluxos devem ser simulados a baixas velocidades, pois os erros no LBM são da ordem de  $Ma^2$ . Assim para simular em altos números de Reynolds  $(vN/\nu)$ , devemos aumentar N, o número de sítios na rede, ou diminuir  $\nu$ . Entretanto, devemos tomar cuidado ao diminuir  $\nu$ pois isto pode causar problemas de estabilidade à simulação.

A viscosidade do fluido está relacionada com a frequência de relaxação por [Wolf-Gladrow (2000)]:

$$\nu = \frac{\Delta x^2}{3\Delta t} \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{2}\right). \tag{3.27}$$

Dividindo a equação acima por, vN temos

$$\frac{1}{Re} = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}\Delta t} \frac{\Delta x}{\sqrt{3}Nv} (\frac{1}{\omega} - \frac{1}{2}) \Rightarrow \qquad (3.28)$$

$$Ma = \frac{\Delta x}{\sqrt{3}N} \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{2}\right) Re.$$
(3.29)

(3.30)

Assim,  $v \in v$  devem ser selecionados de maneira a assegurar a estabilidade da simulação.

## 3.1 A relação entre as escalas e o critério de parada

Nos desenvolvimentos anteriores, trabalhamos a equação do LBM de maneira a deixar todos os termos dimensionais concentrados num único termo (por exemplo, o coeficiente de difusão). Esse tratamento, muito comum em mecânica dos fluidos computacional, é conveniente por uma série de razões, mas a principal delas é que torna clara a conexão entre as escalas macro e meso.

A equação de difusão pode ainda ser escrita de maneira totalmente adimensional fazendo  $t' = \alpha t/L^2$  e x' = x/L. Deste modo,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}.\tag{3.31}$$

Desta maneira, pode-se definir o intervalo entre os sítios da rede  $\Delta x = 1$  e o tempo de um passo (colisão + propagação)  $\Delta t = 1$ . A questão a ser respondida é, depois de quantos passos pode-se considerar que o sistema adquiriu estabilidade?

Como  $t' = \alpha t/L^2$ , em unidades de rede ele deve ser igual a  $T/(\tau N^2)$ . Assim se o tempo adimensional for t' = 1, o número de sítios da rede for N = 1000, o tempo de relaxação for  $\tau = 0, 5$  devemos ter  $T = 5 \times 10^5$  passos. Contudo, os teste feitos mostram que o sistema atinge o estado estacionário em um número de passos bem menor.

## 3.2 Condições de Contorno e iniciais

O programa para o LBM utiliza-se de atualizações sucessivas e, portanto, devem ser definidas condições iniciais. Assim, em geral, inicializam-se as funções distribuição como iguais à função de equilíbrio, a qual é inicialmente calculada a partir de uma velocidade macroscópica pré-definida e uma densidade macroscópica adimensional com um valor fixo (no caso mais simples adimensional e igual a um).

Para começar a definir as condições de contorno no LBM, necessitamos definir as funções distribuição no contorno. Todas as células das extremidades do sistema, ou que estiverem no entorno de algum obstáculo serão designadas como células de fronteira ou de contorno. Cuidados especiais devem ser tomados com as funções distribuições nessas células, principalmente com aquelas que se direcionam para dentro do fluido. É a partir destas distribuições que se definem as condições de não escorregamento, condições de entrada e saída, condições toroidais de contorno, ou ainda a força de arrasto sobre obstáculos.

As funções de distribuição que chegam a uma célula da fronteira vindo de dentro do sistema já foram determinadas pela etapa de colisão. Contudo diferentemente destas, as que chegam em uma célula pertencente à fronteira vindo de uma "célula fora do sistema" não podem ser calculadas e precisam ser definidas (ver figura 3.1). A maneira de defini-las irá depender da condição física desejada para o problema.



Figura 3.1: As funções distribuições originadas das fronteiras

As condições de não escorregamento são utilizadas sobre paredes sólidas, sobre as quais deve-se ter que a velocidade macroscópica do fluido é nula ( $\mathbf{v} = 0$ ). No LBM isto pode ser implementado invertendo a direção de propagação das funções distribuição durante a fase de propagação (ver figura 3.2) No modelo D2Q9, por exemplo, isto é implementado fazendo:

$$F_5(x_f, y = 0, t + \Delta t) = F_7(x_f, y = 0, t)$$
  

$$F_6(x_f, y = 0, t + \Delta t) = F_8(x_f, y = 0, t)$$
  

$$F_2(x_f, y = 0, t + \Delta t) = F_4(x_f, y = 0, t),$$

onde  $x_f$  são as células da fronteira. Essas condições asseguram a conservação de massa e momento na fronteira em que elas são aplicadas.



Figura 3.2: Condição de não escorregamento

As condições de entrada e saída, são utilizadas nas fronteiras do sistema, pelas quais devem entrar ou sair o fluido. Para a entrada do fluido no sistema utilizamos as *condições de contorno com velocidade conhecida*, e assim  $v(\mathbf{r}_i)$  deve ser constante em todas as células da entrada do canal. Para conseguir manter a velocidade do fluido constante em uma determinada fronteira , a densidade macroscópica (ou equivalentemente a pressão) e as funções distribuição direcionais precisam ser definidas de maneira adequadas. No caso do Modelo D2Q9 podemos ter uma velocidade macroscópica de entrada  $\mathbf{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j}$ . Assim, das equações 2.11 e 2.12, temos:

$$\rho v_x = F_1 - F_3 + F_5 - F_6 - F_7 + F_8 \tag{3.32}$$

$$\rho v_y = F_2 - F_4 + F_5 + F_6 - F_7 - F_8, \qquad (3.33)$$

е

$$\rho = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6 + F_7 + F_8 \tag{3.34}$$

Mas em cada uma das fronteiras, temos quatro variáveis a determinar: três densidades direcionais e a densidade  $\rho(\mathbf{x})$ . A quarta equação vem da proposta de Zou e He (1997) que supõe uma condição de equilíbrio na direção normal à fronteira. Assim, dado um sistema retangular, essa última condição, aplicada na **fronteira oeste**, pode ser escrita como:

$$F_1 - F_3 = F_1^{eq} - F_3^{eq} = \rho \left(\frac{1}{9} + \frac{v_x}{3} + \frac{v_x^2}{2} - \frac{v_x^2}{6}\right) - \rho \left(\frac{1}{9} + \frac{-v_x}{3} + \frac{v_x^2}{2} - \frac{v_x^2}{6}\right) = \frac{2}{3}\rho v_x. \quad (3.35)$$



Figura 3.3: As funções distribuições a serem determinadas

Agora só resta resolver o sistema:

$$\rho v_x = F_1 - F_3 + F_5 - F_6 - F_7 + F_8$$
  

$$\rho v_y = F_2 - F_4 + F_5 + F_6 - F_7 - F_8$$
  

$$\rho = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + F_4 + F_5 + F_6 + F_7 + F_8$$
  

$$F_1 = F_3 + \frac{2}{3}\rho v_x,$$

o que leva a

$$\begin{cases} F_1 = F_3 + \frac{2}{3}\rho v_x \\ F_5 = F_7 - \frac{1}{2}(F_2 - F_4) + \frac{1}{6}\rho v_x + \frac{1}{2}\rho v_y \\ F_8 = F_6 + \frac{1}{2}(F_2 - F_4) + \frac{1}{6}\rho v_x - \frac{1}{2}\rho v_y \\ \rho = \frac{F_0 + F_2 + F_4 + 2F_3 + 2F_6 + 2F_7}{1 - v_x} \end{cases}$$

Aplicando um procedimento análogo nas outras fronteiras devemos obter:

Na fronteira leste,

$$\begin{cases} F_3 = F_1 - \frac{2}{3}\rho v_x, \\ F_7 = F_5 + \frac{1}{2}(F_2 - F_4) - \frac{1}{6}\rho v_x - \frac{1}{2}\rho v_y, \\ F_6 = F_8 - \frac{1}{2}(F_2 - F_4) - \frac{1}{6}\rho v_x + \frac{1}{2}\rho v_y, \\ \rho = \frac{F_0 + F_2 + F_4 + 2F_1 + 2F_5 + 2F_8}{1 + v_x}. \end{cases}$$

Na fronteira sul,

$$F_{2} = F_{4} + \frac{2}{3}\rho v_{y},$$

$$F_{5} = F_{7} - \frac{1}{2}(F_{1} - F_{3}) + \frac{1}{6}\rho v_{y} + \frac{1}{2}\rho v_{x},$$

$$F_{6} = F_{8} - \frac{1}{2}(F_{2} - F_{4}) - \frac{1}{6}\rho v_{y} + \frac{1}{2}\rho v_{x},$$

$$\rho = \frac{F_{0} + F_{2} + F_{4} + 2F_{1} + 2F_{5} + 2F_{8}}{1 - v_{y}},$$

E finalmente, na fronteira Norte,

$$\begin{aligned} F_4 &= F_2 - \frac{2}{3}\rho v_y, \\ F_7 &= F_5 + \frac{1}{2}(F_1 - F_3) - \frac{1}{6}\rho v_y - \frac{1}{2}\rho v_x, \\ F_6 &= F_8 + \frac{1}{2}(F_2 - F_4) + \frac{1}{6}\rho v_y - \frac{1}{2}\rho v_x, \\ \rho &= \frac{F_0 + F_2 + F_4 + 2F_1 + 2F_5 + 2F_8}{1 + v_y}. \end{aligned}$$

Nos canais de saída, as funções distribuição devem atuar de maneira a não interferirem no fluido da região interna. Isto é conseguido impondo que o fluxo anterior à fronteira de saída é igual ao posterior à mesma, de maneira que  $\frac{\partial v_n}{\partial n} = 0$  e  $\frac{\partial v_t}{\partial n} = 0$  (condições de contorno de Neumann), onde  $v_n$  e  $v_t$  são as componentes normal e tangente da velocidade e n é a direção normal à fronteira. Em alguns problemas a velocidade de saída não é conhecida e a estratégia mais utilizada para solucionar o problema é fixar a densidade (pressão) na saída. Se, por exemplo, a extremidade leste é o local de saída do fluido, devemos ter:

$$\begin{cases} v_x = -1 + \frac{F_0 + F_2 + F_4 + 2F_1 2F_5 + 2F_8}{\rho^*} \\ F_3 = F_1 - \frac{2}{3}\rho^* v_x, \\ F_7 = F_5 + \frac{1}{2}(F_2 - F_4) - \frac{1}{6}\rho^* v_x, \\ F_6 = F_8 - \frac{1}{2}(F_2 - F_4) - \frac{1}{6}\rho^* v_x \end{cases}$$

onde  $\rho *$  é a densidade a ser fixada. As condições toroidais de contorno são utilizadas quando se deseja simular um fluido em um duto. Para um corte do duto no plano XY as condições toroidais são determinadas impondo  $v_p(x, y, 0) = v_f(x, y, z_{max}) \in v_p(x, y, z_{max}) = v_f(x, y, 1)$ , onde  $v_f$  é a velocidade no fluido, e  $v_p$  é a velocidade na parede da fronteira. Ou seja, as funções de distribuição da célula da fronteira do final do duto se propagam para as células da fronteira do início do duto. Isto é implementado fazendo, por exemplo,

$$F_1(0, y, t + \Delta t) = F_1(x_{max}, y, t)$$
  

$$F_5(0, y, t + \Delta t) = F_5(x_{max}, y, t)$$
  

$$F_8(0, y, t + \Delta t) = F_8(x_{max}, y, t),$$



Figura 3.4: Condição toroidal de contorno

Ho *et al.* (2009a) propõe um método para determinar as densidades direcionais que devem partir de fronteiras ou obstáculos, definindo-as como uma combinação de um valor local conhecido e um fator corretor:

$$F_i(\mathbf{x},t) = F_i(\mathbf{x},t)^* + \frac{W_i}{C} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{Q}, \qquad (3.36)$$

em que  $\mathbf{Q}$  é o fator de correção. Ele pode ser considerado como uma força volumétrica que altera o momento da distribuição, devido ao contato com a fronteira. A função  $F_i(\mathbf{x}, t)^*$  pode

ser definida de acordo com o problema, mas em geral é adotada a distribuição de equilíbrio.

Seguindo este método, as densidades direcionais no modelo D3Q19, que partem do topo do sistema, (ver figura 2.2), são escritas da seguinte maneira:

$$F_{14} = F_{14}^{*} + W_{14}(Q_{y} - Q_{z}),$$

$$F_{16} = F_{16}^{*} + W_{16}(-Q_{x} - Q_{z}),$$

$$F_{5} = F_{5}^{*} + W_{5}(-Q_{z}),$$

$$F_{12} = F_{12}^{*} + W_{12}(-Q_{y} - Q_{z}),$$

$$F_{17} = F_{17}^{*} + W_{17}(Q_{x} - Q_{z}).$$
(3.37)

Das equações ?? e ??, temos

$$\begin{cases} \rho = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + \dots + F_{18}, \\ \rho v_x = F_1 + F_7 + F_9 + F_{15} + F_{17} - (F_2 + F_{10} + F_8 + F_{16} + F_{18}), \\ \rho v_y = F_3 + F_7 + F_{10} + F_{11} + F_{14} - (F_4 + F_8 + F_9 + F_{12} + F_{13}), \\ \rho v_z = F_6 + F_{11} + F_{13} + F_{15} + F_{18} - (F_5 + F_{14} + F_{17} + F_{16} + F_{12}). \end{cases}$$

Substituindo as equações 3.37 no sistema acima, e resolvendo para  $Q_x, Q_y$  e  $Q_z$ , obtém-se

$$Q_x = 18 \left[ \rho v_x - (F_1 + F_7 + F_9 + F_{15}) + F_2 + F_{10} + F_{18} + F_8 - F_{17}^* + F_{16}^* \right]$$

$$Q_y = 18 \left[ \rho v_y - (F_3 + F_7 + F_{10} + F_{11}) + F_4 + F_9 + F_{13} + F_8 - F_{14}^* + F_{12}^* \right]$$

$$Q_z = 6 \left[ \rho v_z - (F_6 + F_{11} + F_{13} + F_{15} + F_{18}) + (F_5^* + F_{14}^* + F_{17}^* + F_{16}^* + F_{12}^*) \right]$$

Finalmente, substituindo estes nas equações 3.37, vem

$$\begin{split} F_5 &= -\frac{1}{3}\rho v_z + \frac{2}{3}F_5^* + \frac{1}{3}(F_6 + F_{11} + F_{13} + F_{15} + F_{18} - F_{12}^* - F_{14}^* - F_{17}^* - F_{16}^*) \\ F_{14} &= \frac{1}{2}\rho v_y - \frac{1}{6}\rho v_z + \frac{1}{3}(F_{14}^* + F_{12}^*) - \frac{1}{6}(F_5^* + F_{17}^* + F_{16}^*) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_4 - F_3 + F_9 - F_{10} + F_8 - F_7) - \frac{1}{6}(F_6 + F_{15} + F_{18}) - \frac{1}{3}F_{11} + \frac{2}{3}F_{13}; \\ F_{12} &= -\frac{1}{2}\rho v_y - \frac{1}{6}\rho v_z + \frac{1}{3}(F_{14}^* + F_{12}^*) - \frac{1}{6}(F_5^* + F_{17}^* + F_{16}^*) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_4 - F_3 + F_9 - F_{10} + F_8 - F_7) - \frac{1}{6}(F_6 + F_{15} + F_{18}) - \frac{1}{3}F_{13} + \frac{2}{3}F_{11}; \\ F_{16} &= -\frac{1}{2}\rho v_x - \frac{1}{6}\rho v_z + \frac{1}{3}(F_{16}^* + F_{17}^*) - \frac{1}{6}(F_5^* + F_{14}^* + F_{12}^*) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_1 - F_2 + F_9 - F_{10} + F_7 - F_8) - \frac{1}{6}(F_6 + F_{11} + F_{13}) - \frac{1}{3}F_{18} + \frac{2}{3}F_{15}; \\ F_{17} &= \frac{1}{2}\rho v_x - \frac{1}{6}\rho v_z + \frac{1}{3}(F_{16}^* + F_{17}^*) - \frac{1}{6}(F_5^* + F_{14}^* + F_{12}^*) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_2 - F_1 + F_{10} - F_9 + F_8 - F_7) - \frac{1}{6}(F_6 + F_{11} + F_{13}) - \frac{1}{3}F_{15} + \frac{2}{3}F_{18}. \end{split}$$

O mesmo procedimento é realizado nas outras fronteiras, resultando em: Na *base da caixa*:

$$\begin{split} F_{6} &= \frac{1}{3}\rho v_{z} + \frac{2}{3}F_{6}^{*} + \frac{1}{3}(F_{5} + F_{12} + F_{14} + F_{16} + F_{17} - F_{11}^{*} - F_{13}^{*} - F_{15}^{*} - F_{18}^{*}) \\ F_{11} &= \frac{1}{2}\rho v_{y} + \frac{1}{6}\rho v_{z} + \frac{1}{3}(F_{11}^{*} + F_{13}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{6}^{*} + F_{15}^{*} + F_{18}^{*}) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_{4} - F_{3} + F_{9} - F_{10} + F_{8} - F_{7}) + \frac{1}{6}(F_{5} + F_{17} + F_{16}) - \frac{1}{3}F_{14} + \frac{2}{3}F_{12}; \\ F_{13} &= -\frac{1}{2}\rho v_{y} + \frac{1}{6}\rho v_{z} + \frac{1}{3}(F_{13}^{*} + F_{11}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{6}^{*} + F_{15}^{*} + F_{18}^{*}) + \\ &- \frac{1}{2}(F_{4} - F_{3} + F_{9} - F_{10} + F_{8} - F_{7}) + \frac{1}{6}(F_{5} + F_{16} + F_{17}) - \frac{1}{3}F_{12} + \frac{2}{3}F_{14}; \\ F_{15} &= \frac{1}{2}\rho v_{x} + \frac{1}{6}\rho v_{z} + \frac{1}{3}(F_{15}^{*} + F_{18}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{6}^{*} + F_{11}^{*} + F_{13}^{*}) + \\ &- \frac{1}{2}(F_{1} - F_{2} + F_{9} - F_{10} + F_{7} - F_{8}) + \frac{1}{6}(F_{5} + F_{12} + F_{14}) - \frac{1}{3}F_{17} + \frac{2}{3}F_{16}; \\ F_{18} &= -\frac{1}{2}\rho v_{x} + \frac{1}{6}\rho v_{z} + \frac{1}{3}(F_{18}^{*} + F_{15}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{6}^{*} + F_{11}^{*} + F_{13}^{*}) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_{2} - F_{1} + F_{10} - F_{9} + F_{8} - F_{7}) - \frac{1}{6}(F_{5} + F_{12} + F_{14}) - \frac{1}{3}F_{16} + \frac{2}{3}F_{17}; \end{split}$$

No plano xy negativo (distribuições saindo da face leste):

$$\begin{split} F_{1} &= \frac{1}{3}\rho v_{x} + \frac{2}{3}F_{1}^{*} + \frac{1}{3}(F_{2} + F_{10} + F_{8} + F_{16} + F_{18} - F_{7}^{*} - F_{9}^{*} - F_{15}^{*} - F_{17}^{*}) \\ F_{7} &= \frac{1}{2}\rho v_{y} + \frac{1}{6}\rho v_{x} + \frac{1}{3}(F_{7}^{*} + F_{9}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{1}^{*} + F_{15}^{*} + F_{17}^{*}) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_{4} - F_{3} + F_{12} - F_{11} + F_{14} - F_{13}) + \frac{1}{6}(F_{2} + F_{16} + F_{18}) - \frac{1}{3}F_{10} + \frac{2}{3}F_{8}; \\ F_{9} &= -\frac{1}{2}\rho v_{y} + \frac{1}{6}\rho v_{x} + \frac{1}{3}(F_{7}^{*} + F_{9}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{1}^{*} + F_{15}^{*} + F_{17}^{*}) + \\ &- \frac{1}{2}(F_{4} - F_{3} + F_{12} - F_{11} + F_{14} - F_{13}) + \frac{1}{6}(F_{2} + F_{16} + F_{18}) - \frac{1}{3}F_{8} + \frac{2}{3}F_{10}; \\ F_{15} &= \frac{1}{2}\rho v_{z} + \frac{1}{6}\rho v_{x} + \frac{1}{3}(F_{15}^{*} + F_{17}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{1}^{*} + F_{7}^{*} + F_{9}^{*}) + \\ &+ \frac{1}{2}(F_{5} - F_{6} + F_{12} - F_{11} + F_{14} - F_{13}) + \frac{1}{6}(F_{2} + F_{10} + F_{8}) - \frac{1}{3}F_{18} + \frac{2}{3}F_{16}; \\ F_{17} &= -\frac{1}{2}\rho v_{z} + \frac{1}{6}\rho v_{x} + \frac{1}{3}(F_{15}^{*} + F_{17}^{*}) - \frac{1}{6}(F_{1}^{*} + F_{7}^{*} + F_{9}^{*}) + \\ &- \frac{1}{2}(F_{5} - F_{6} + F_{12} - F_{11} + F_{14} - F_{13}) + \frac{1}{6}(F_{2} + F_{10} + F_{8}) - \frac{1}{3}F_{16} + \frac{2}{3}F_{18}; \end{split}$$

Condições de contorno diferentes das mencionadas e suas aplicações em modelos tridimensionais podem ser obtidas em Hecht e Harting (2012) e Ho *et al.* (2009a).

## 3.3 Algoritmo

Definidas as condições de inicialização e de contorno, podemos uni-las com a equação de Boltzmann discretizada para estabelecer um algoritmo. Depois de inicializar as  $F_i$ , tem início o laço principal do LBM. Na primeira fase, a fase de colisão, é determinado o desvio do equilíbrio por meio da equação 2.10, calculada em todos os pontos da rede, exceto nas fronteiras. Os valores calculados são armazenados nas variáveis  $F'_i$ . Em seguida são aplicadas as condições de contorno adequadas para cada tipo de problema.

A fase de colisão é então aplicada em todas as células do sistema. Como as células do LBM formam um cubo,  $(\Delta x = \Delta y = \Delta z)$  e o tempo gasto para uma distribuição chegar à célula seguinte é  $\Delta t = \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{x}}$ , todas as distribuições irão chegar às próximas células ao mesmo tempo.

Na etapa final são calculadas as densidades e velocidades macroscópicas em cada célula. Esses valores são então armazenados para serem utilizados no próximo passo. Se a variável tempo atingir um tempo pré-definido, o programa é encerrado.



Figura 3.5: Algoritmo para o LBM

# 3.4 Resultados iniciais

Nessa seção exibiremos os testes iniciais realizados nos programas desenvolvidos. Simulamos com o LBM, as equações de Navier-Stokes para um fluido com densidade constante e a equação de difusão para um único componente. Lembrando que a equação do LBM é adimensional, todos os valores de entrada estão em unidades da rede (adimensionais). A correspondência com problemas reais é feita através da escolha do número de Reynolds (ver Sukop e Thorne Jr. (2006), para mais detalhes).

#### Escoamento de Poiseuille

Iniciamos com um fluxo estacionário de um fluido quase incompressível num duto de comprimento L e altura 2h, no modelo D2Q9. Este problema, conhecido como fluxo de Poiseuille, pode ser resolvido a partir da equação de Navier-Stokes e possui solução exata dada por:

$$v(y) = \frac{A}{2\nu}(h^2 - y^2).$$
(3.38)



Figura 3.6: Perfil de velocidades em um duto, em regime estacionário.

A grandeza A é o gradiente de pressão  $(A = (P_i - P_0)/\rho L)$ , que no LBM pode ser determinado a partir da relação da pressão com a densidade  $(P = c_s^2 \rho)$ , onde  $c_s$  é a velocidade do som) e do fato de que nesse problema a pressão deve diminuir linearmente com a distância (ver Lifshitz (1987)). A viscosidade  $\nu$  é determinada a partir da equação

$$\nu = \frac{1}{3}(\tau - 0.5) \tag{3.39}$$

Assim, para obtermos uma simulação estável devemos evitar escolher o tempo de relaxação  $\tau$  próximo a 0.5. A largura do canal é determinada depois de escolher o número de Reynolds que se deseja para o fluxo. Assim, por exemplo, se desejarmos um fluxo com Re = 10, podemos obter h a partir da relação

$$Re = \frac{2hU}{\nu}.$$
(3.40)

Além disso é conhecido que [Philip (2011)]:

$$v_{max} = \frac{dP}{dx}\frac{h^2}{8\nu} = \frac{3}{2}U,$$
(3.41)

onde U é a velocidade de entrada no canal. Realizamos um teste utilizando o modelo D2Q9, para uma velocidade de entrada igual a 0.01,  $\tau = 1 \iff \nu = 1/6$ ). As dimensões do canal são  $200 \times 52$  unidades de rede. As condições de contorno utilizadas foram "bounce-back" nas laterais e condições de "Zou e He" fixando a velocidade na entrada e saída do canal.

A figura 3.7 mostra o perfil de velocidades na metade do canal. Na figura 3.8 podemos ver a variação da pressão, ao longo do canal. As curvaturas na entrada e saída do canal estão relacionadas com a transição para um perfil parabólico de velocidades.



Figura 3.7: Perfil de velocidades em um duto.



Figura 3.8: variação da densidade em função da posição.

Frequentemente este problema é utilizado para calcular a viscosidade e funciona como um viscosímetro numérico [Kadanoff *et al.* (1987)]. Apesar dos bons resultados devemos atentar que a solução está restrita a Re pequeno. A principal razão é que a solução para o escoamento de Poiseuille é obtida para um fluido incompressível.

### Fluxo de Poiseuille no D3Q19

A solução para o fluxo de um fluido sob um gradiente de pressão em três dimensões, num duto retangular, é dada por (White (2006)):

$$u(y,z) = \frac{16a^2}{\mu\pi^3} \left[ -\frac{dP}{dx} \right] \sum_{i=1,3,5\dots}^{\infty} (-1)^{\frac{i-1}{2}} \left[ 1 - \frac{\cosh(\frac{i\pi z}{2a})}{\cosh(\frac{i\pi b}{2a})} \right] \frac{\cos(\frac{i\pi y}{2a})}{i^3}$$
(3.42)

onde  $-a \leq y \leq a$  e  $-b \leq z \leq b$ . A simulação feita com LBM utilizando o modelo D3Q19 e condições de contorno toroidal na entrada e saida, junto com "bounce-back" nas laterais. Podemos ver na figura 3.9 uma comparação com o resultado teórico.



Figura 3.9: Fluxo de Poiseuille no D3Q19

### Difusão

Utilizamos o LBM para simular a equação de difusão de um elemento passivo, para os Modelos D2Q9 e D3Q19. A simulação foi feita para em uma rede com de  $100 \times 100$ , no caso bidimensional e  $24 \times 24 \times 24$  no tridimensional. Na célula central foi definida uma densidade inicial  $\rho = 1$ , e  $\rho = 0$  no restante. Foram utilizadas condições toroidais de contorno.

As simulações de difusão foram validadas utilizando-se a solução teórica para a concentração num ponto dada por (Sobolev (1989)):

$$C = \frac{M_0}{\sqrt{4\pi t\alpha}} e^{\frac{-r^2}{4\alpha t}},\tag{3.43}$$

em que utilizamos  $M_0 = 1$ .



Figura 3.10: Difusão de elemento passivo para  $\alpha = 0.8$ , modelo D2Q9.



Figura 3.11: Difusão de elemento passivo para  $\alpha = 0.8$ , modelo D2Q9.

Na figura 3.12 podemos ver a concentração em função de distância para o simulada

no modelo D3Q19. A fim de verificar a isotropia da solução plotamos no mesmo gráfico a concentração ao logo de linhas que passam pelo centro da caixa de simulação, nas direções  $XY, YZ \in XZ$ .



Figura 3.12: Difusão de elemento passivo no modelo D3Q19.

### 3.4.1 Coeficiente de Arrasto

A força de arrasto que age sobre um objeto que se move num fluido viscoso é dada por

$$\mathbf{F}_{\mathbf{d}} = -b\mathbf{v}.\tag{3.44}$$

No caso de uma esfera de raio R, é possível mostrar, utilizando a equação de Navier-Stokes que o módulo da força de arrasto vale

$$F_d = 6\pi\eta R. \tag{3.45}$$

Para objetos de forma geral define-se o coeficiente de arrasto como[White (2006)]:

$$C_D = \frac{2F_d}{\rho u^2 A},\tag{3.46}$$

onde A é a área da seção transversal do objeto pelo qual o fluido passa.

Dessa forma, utilizando a equação 3.45 o coeficiente de arrasto para uma esfera vale

$$C_{D-esfera} = \frac{24}{Re}.$$
(3.47)

Expressões numéricas para coeficiente de arrasto são (salvo raras exceções como é o caso da esfera) determinadas a partir de ajustes a curvas experimentais. No LBM, o cálculo do coeficiente de arrasto é feito depois de determinada a força de arrasto  $F_d$  que por sua vez é calculada através da troca de momento (ver Ladd (1994); R.Mei e Shyy (2002)),

$$\frac{\Delta p_i}{\Delta t} = (F'_i(\mathbf{r}, t)c'_i - F_i(\mathbf{r}, t)c_i)(\Delta V), \qquad (3.48)$$

onde  $F'_i(\mathbf{r}, t)$  e  $c'_i$  são a densidade e velocidade na direção *i* depois da colisão e  $\Delta V$  é o volume de uma célula. Em geral, toma-se  $\Delta t = 1$  e  $\Delta x = 1$ . Além disso,  $\mathbf{c}'_i = -\mathbf{c}_i$ ; daí segue que a força  $\mathbf{F}_d$  sobre a superfície de um volume de fronteira Cf é dada por

$$\mathbf{F}_{d} = \sum_{\mathbf{r}\in Cf} \sum_{i\neq 0} \mathbf{c}_{i} (F_{i}'(\mathbf{r}, t) + F_{i}(\mathbf{r}, t)).$$
(3.49)

A figura 3.13 mostra um desenho esquemático da representação de um cilindro no LBM. Na figura 3.14, temos a representação esquemática da fronteira envolvida no cálculo do arrasto.

Uma grandeza comum em simulações computacionais com obstáculos é a chamada "blockage ratio" (B = D/H), que é definida como a razão entre uma dimensão do obstáculo D e a largura do canal H (ver figura 3.15).



Figura 3.13: Representação esquematica de um cilindro no LBM, no D2Q9.



**Figura 3.14:** Representação esquematica da fronteira de um cilindro, utilizada no cálculo do arrasto.



Figura 3.15: Esquema com dimensões do canal e obstáculo

O perfil de velocidades que se formam quando um fluido passa através de um obstáculo depende de vários fatores dentre eles a forma do obstáculo e o número de Reynolds (ver por exemplo Philip (2011)). Dependendo do número de Reynolds ( $Re = \frac{UD}{\nu}$ ), diferentes regimes de fluxo podem ser apresentados. Para Re muito pequenos (Re < 1), as forças viscosas serão dominantes e o escoamento é chamado laminar. Nesse tipo de escoamento não existe o descolamento da camada limite, não havendo assim formação de vórtices. Quando Re começa a aumentar, regiões de recirculação surgem e a partir de um número de Reynolds crítico

 $(Re_{crit})$  pode-se observar a bem conhecida esteira de Von-Kármán, com vórtices periódicos surgindo a partir do cilindro. O valor de  $Re_{crit}$  depende de vários fatores, dentre estes do formato do cilindro e seu valor exato não é bem definido (Breuer *et al.* (2000)).



Figura 3.16: Perfil de velocidades ao redor de um cilindro.

Devido à maior facilidade de implementação das condições de contorno, decidimos iniciar os testes do cálculo do coeficiente de arrasto em duas dimensões e em um "paralelepípedo" de base quadrada. Para esses objetos um ajuste à curva experimental é dada por [Sen *et al.* (2011)]:

$$Cd = 0.7496 + 10.5767 \times Re^{-0.66}$$
 para  $2 \leq Re \leq 40.$  (3.50)

No trabalho de Breuer *et al.* (2000), para paralelepípedos com LBM, utiliza-se "blockage ratio", com valores B = 1/6 e B = 1/4. Aqui, utilizamos B = 1/10, a fim de garantir a não influência das fronteiras em nossas simulações.

Na figura 3.17, construímos um gráfico com os resultados de nossa simulação, no LBM, com o modelo D2Q9, junto com o ajuste 3.50. Podemos ver um bom acordo entre simulação e a curva experimental.



Figura 3.17: Coeficiente de arrasto em obstáculo quadrado no D2Q9

Realizamos, também no D2Q9, simulações com obstáculo cilíndrico. Na figura 3.18 podemos ver o perfil de velocidades de uma simulação deste problema no LBM, modelo D2Q9, para Re = 0.01.



Figura 3.18: Perfil de velocidades em um duto com obstáculo cilíndrico, obtido com LBM, Re = 0.01, modelo D2Q9.

O coeficiente de arrasto de um cilindro é dado por [White (2006)]:

$$C_d = 1.18 + \frac{6.8}{Re^{(0.89)}} + \frac{1.96}{Re_d^{1/2}} - \frac{0.0004Re}{1 + 3.64 \times 10^{-7}Re^2}.$$
(3.51)

Na figura 3.19, vemos o resultado de uma simulação para cálculo de coeficiente de arrasto com obstáculo cilíndrico, também com B = 1/10. A simulação exibida foi feita com cilindro de raio R = 10 unidades de rede.



Figura 3.19: Coeficiente de arrasto para cilindro no modelo D2Q9, linha cheia: equação 3.51 pontos: LBM.

No modelo D3Q19, realizamos simulações com esferas, para o qual o coeficiente de arrasto é conhecido (Cd = 24/Re).



Figura 3.20: Coeficiente de arrasto para esferas medidos com LBM.

# Capítulo 4

# LBM em Meios Porosos

Neste capítulo utilizaremos o LBM para estudar três sistemas envolvendo meios porosos, a saber: fluxo em meio poroso, interface entre meios porosos e meios homogêneos, e fluxo com obstáculos porosos. Iniciamos com uma introdução sobre o assunto. Para mais detalhes sobre meios porosos ver [Adler (2013),Nield e Bejan (2006)].

## 4.1 Introdução

Vamos iniciar esta seção definindo algumas grandezas importantes no estudo de meios porosos. A primeira grandeza a ser definida é a *porosidade* ( $\phi$ ), que é a razão entre a quantidade de poros (volume vazio) e o volume total do material:

$$\phi = \frac{volume \ de \ poros}{volume \ total}.$$
(4.1)

Outra grandeza importante no estudo de meios porosos é a *Permeabilidade* (K), que representa a capacidade que um dado material tem em permitir a passagem de um fluido através dele. Nos casos mais gerais a permeabilidade é um tensor de segunda ordem, mas nos casos em que o meio é isotrópico, a permeabilidade pode ser tratada como um escalar k. A permeabilidade pode ser obtida experimentalmente como o coeficiente de proporcionalidade entre a velocidade de infiltração do fluido em um material poroso e o gradiente de pressão aplicado. Essa relação empírica é conhecida como lei de Darcy [Batchelor (2000)]:

$$u(x) = \frac{k}{\mu} (\nabla P), \tag{4.2}$$

Entretanto, a relação entre porosidade e permeabilidade irá depender do tipo do material e não é fácil de obter. A relação entre porosidade e permeabilidade mais conhecida é a relação de Karman-Kozeny [Nield e Bejan (2006)]:

$$k = \frac{\phi^3 D_p^2}{180(1-\phi)^2},\tag{4.3}$$

onde $D_p^2$ é

$$D_p = \frac{\int_0^\infty D_p^3 h(D_p) dD_p}{\int_0^\infty D_p^2 h(D_p) dD_p}.$$
(4.4)

Aqui,  $h(D_p)$  é uma função densidade para a distribuição de diâmetros  $D_p$ . O valor 180 é obtido por meio de um melhor ajuste para resultados experimentais.

Se o fluxo num tubo, preenchido com um meio poroso, é mantido por um gradiente de pressão, o perfil parabólico ( que seria esperado se o meio poroso não estivesse no tubo , ver equação 3.38), será achatado devido à presença do meio poroso, que amortece o escoamento. Desta forma, a equação de Navier Stokes bidimensional ganha um termo de amortecimento:

$$\nu \frac{d^2 u}{dy^2} - \frac{\nu}{\sqrt{k}} u = \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx}.$$
(4.5)

Com a condição de contorno u(0) = u(L) = 0, esta equação tem solução dada por [Sukop e Thorne Jr. (2006)]:

$$u(y) = -\frac{\sqrt{k}}{\nu\rho} \frac{dP}{dx} \left[ 1 - \frac{\cosh(r(y - L/2))}{\cosh(rL/2)} \right],\tag{4.6}$$

 $\operatorname{com} r = \frac{1}{\sqrt{k}}.$ 

## 4.2 Fluxo em meios porosos no LBM

As primeiras simulações de meios porosos com LBM foram feitas por meio de uma divisão do volume do sistema, na qual em parte dos nós o fluido pode fluir (poros) e a outra parte é sólida. Nas partes sólidas as células têm densidade fixa e velocidade nula (Balasubramanian *et al.* (1987)), que funcionam como blocos fixos que "espalham" o fluido. No entanto, uma vez que a condição de contorno "bounce-back" para velocidade zero nas paredes é uma aproximação de primeira ordem, erros significativos podem ser introduzidos se a dimensão dos poros for da mesma ordem de grandeza que caminho livre médio, o que acaba por gerar instabilidade na simulação. Para evitar essas instabilidades a dimensão dos poros deve ser de pelo menos 4 células (Succi (2001)). Esse espaçamento pode, dependendo do tipo de problema, levar a um custo computacional alto, dificultando a simulação.

Outra maneira, proposta por inicialmente para o LGCA por Gao e Sharma (1994) e no modelo D2Q7 por Dardis e McCloskey (1998), consiste em substituir esses blocos espalhadores por "blocos porosos". Isso é feito atribuindo à condição de contorno uma probabilidade de colisão que é proporcional à densidade sólida do meio poroso  $ns = 1 - \phi$ . Assim, em lugar de utilizar um sistema "booleano" com células "sólidas" e "fluidas", utiliza-se um sistema com células "porosas".

Contudo como foi demonstrado por Walsh *et al.* (2009) o esquema proposto por Dardis e McCloskey (1998) não conserva massa e um ajuste deve ser feito. Um modelo que resolve o problema da conservação de massa, e que facilita a paralelização do código, foi proposto por Yoshida e Hayashi (2014) onde a fase de propagação é substituída por:

$$F_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}, t + \Delta t) = n_s F_j(\mathbf{x} + \mathbf{c}, t) + (1 - n_s) F_i(\mathbf{x}, t)$$

$$(4.7)$$

onde j indica a direção oposta a i. Assim,  $n_s$  funciona como um coeficiente de transmissão. Nesse modelo, a massa é conservada:

$$\rho = \sum_{i} F_{i}(\mathbf{x} + \mathbf{c}, t + \Delta t) = \sum_{i} n_{s} F_{j}(\mathbf{x} + \mathbf{c}, t) + \sum_{i} (1 - n_{s}) F_{i}(\mathbf{x}, t) = (1 - n_{s})\rho + n_{s}\rho = \rho.$$
(4.8)

No LBM a equação 4.9 é escrita com o termo de amortecimento para a velocidade como:

$$\nu \frac{d^2 u}{dy^2} - \alpha u = \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx}.$$
(4.9)

O coeficiente  $\alpha$  é proporcional à fração sólida  $n_s$ , e sua relação foi derivada por Balasubramanian *et al.* (1987) é  $\alpha = 2n_s$ .

Utilizando este resultado, Yoshida e Hayashi (2014), determinaram a relação entre  $n_s$  e a permeabilidade k para o LBM:

$$k = \frac{(1 - n_s) * \nu}{2n_s}.$$
(4.10)

Para testar nossos programas realizamos simulações seguindo o modelo de Balasubramanian *et al.* (1987) figura 4.1, e outras seguindo o modelo proposto por Dardis e McCloskey (1998), com a correção de Yoshida e Hayashi (2014), figura 4.2.

Podemos ver que, apesar do modelo de Balasubramanian *et al.* (1987) apresentar bons resultados, é possível notar uma pequena oscilação na velocidade, ao longo da posição x, que não ocorre no outro modelo. Além disso, o modelo de Dardis e McCloskey (1998) é mais fácil de implementar e mais estável.

## 4.3 Interface: meios porosos e não porosos homogêneos

Outro problema envolvendo meios porosos e de solução mais complicada é a junção entre um meio poroso e um fluido homogêneo. Beavers e Joseph (1967) realizaram o seguinte estudo analítico e experimental: em um canal retangular por onde água podia fluir (com Re < 1), um material poroso foi colocado em sua lateral inferior (Figura 4.3). Nesse experimento,



Figura 4.1: Fluxo em Meio Poroso modelo de Balasubramanian ( Linha cheia: equação 4.6)

os autores encontraram que o fluxo pelo duto era muito maior que o previsto no fluxo de Poiseuille, e atribuiram este dado a uma velocidade de "escorregamento" i.e., uma velocidade não nula na interface (y = 0) entre o fluido e o material poroso (u(0)).



Figura 4.3: Experimento de Beavers e Joseph.

De maneira semi-empírica, Beavers e Joseph (1967) propõem uma condição de escorregamento na interface que concorda com seus experimentos, dada por:

$$\frac{\partial u}{\partial y}|_{y=0} = \frac{\alpha}{\sqrt{k}}(u - U_D), \qquad (4.11)$$

onde  $\alpha$  é uma constante (que depende da geometria local [Saffman (1971)]) e  $U_D$  é a velocidade de infiltração no meio poroso. Apesar de ajustar aos dados experimentais, este modelo recebeu críticas por assumir uma descontinuidade da velocidade na interface.

A fim de acoplar o modelo de Darcy e a equação de Stokes, as condições na interface



Figura 4.2: Fluxo em Meio Poroso, modelo de Dardis (Linha cheia: equação 4.6)

devem ser estabelecidas para termos um "problema bem-posto" e do ponto de vista teórico não é claro o tipo de equação que deve ser imposta nesta interface.

Em Neale e Nader (1974), os autores tentam utilizar o modelo proposto por Brinkman (1949) para meios porosos,

$$-\nu_{eff}\nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\nu}{k}\mathbf{u} = -\nabla P, \qquad (4.12)$$

onde  $\nu_{eff}$  é a viscosidade efetiva. Eles encontram uma solução idêntica a de Beavers-Joseph, com  $\alpha = \sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\mu}}$ . Contudo o modelo de Brinkman é válido apenas para sistemas de alta porosidade e sua validade não é consenso [Goyeau *et al.* (2003); Nield (1983)].

Ochoa-Tapia e Whitaker (1995) propõem um modelo que restaura a continuidade da velocidade na fronteira e da continuidade da tensão normal, por meio de uma técnica de tomar a média da equação de momento na interface. Deste modo, levando em conta a equação de Navier-Stokes para a parte do fluido e a equação de Brinkman na parte porosa eles obtêm uma equação que leva em conta a transferência de momento na interface:

$$\frac{\partial u}{\partial y}|_{y=0} - \frac{1}{\phi} \frac{\partial U}{\partial y}|_{y=0} = -\frac{\beta}{\sqrt{k}} (u - U_D).$$
(4.13)

em que  $\beta$  é um parâmetro determinado experimentalmente.

Para deixar a equação adimensional, eles definem as seguintes variáveis, :

$$Y = \frac{y}{\sqrt{k}}, \quad \sigma = \frac{h}{\sqrt{k}}, \quad u = \frac{u}{u_{\infty}}, \quad U = \frac{U}{U_{\infty}}.$$
(4.14)

Assim, considerando o sistema de equações e as condições de contorno abaixo,

CC1

$$u(y) = 0 \quad em \quad Y = \sigma; \tag{4.15}$$

$$\frac{d^2u}{dY^2} = -1 \quad 0 \leqslant Y \leqslant \sigma; \tag{4.16}$$

 $\rm CC2$ 

$$u(0) = U(0); (4.17)$$

$$\frac{1}{\phi}\frac{d^2U}{dY^2} - \frac{d^2u}{dY^2} = -\beta U \quad Y = 0;$$
(4.18)

$$\frac{1}{\phi}\frac{d^2U}{dY^2} - U = -1 \quad -\infty \leqslant Y \leqslant 0; \tag{4.19}$$

CC4

CC3

$$U(0) \to 1 \ Y \to -\infty; \tag{4.20}$$

Portanto, temos a seguinte solução, [Ochoa-Tapia e Whitaker (1995)],

$$u(Y) = \frac{1}{2}\sigma^2 \left[1 - \left(\frac{Y}{\sigma}\right)^2\right] - C_1\sigma \left[1 - \left(\frac{Y}{\sigma}\right)\right] \quad 0 \le Y \le \sigma.$$
(4.21)

$$U(Y) = C_2 exp(\sqrt{\phi}Y) + 1 \quad -\infty \leqslant Y \leqslant 0, \tag{4.22}$$

em que

$$C_{1} = \frac{\frac{1}{2}\sigma^{2}(1 - \beta\sqrt{\phi}) - 1}{(1 - \beta\sigma) + \sigma},$$
(4.23)

$$C_2 = \frac{(C_1 + \beta)\sqrt{\phi}}{1 - \beta\sqrt{\phi}}.$$
(4.24)

O bom acordo com os dados experimentais depende do ajuste da constante  $\beta$ , e há bons resultados para  $\beta \sim 1$ . Entretanto, não explicam a dependência com a geometria da interface.

Tentamos realizar a implementação deste problema utilizando a técnica de células porosas de Dardis e McCloskey (1998) com a correção de Yoshida e Hayashi (2014).


**Figura 4.4:** Experimento de Beavers e Joseph, resultado com LBM para várias porosidades

Entretanto, apesar de conseguirmos uma velocidade não nula na interface, não conseguimos um bom acordo com o resultado analítico, principalmente para baixas porosidades. As figuras 4.5 e 4.6 mostram os ajustes para altas porosidades.



Figura 4.5: Experimento de Beavers e Joseph  $\phi = 0.999$ linha cheia:equação 4.21, pontos: LBM.



Figura 4.6: Experimento de Beavers e Joseph  $\phi = 0.99$ linha cheia: equação 4.21, pontos: LBM.

Um modelo mais eficiente, que utiliza a técnica de "Gray LBM", parece apresentar melhores resultados para este problema [Ginzburg (2016)], mas não será abordado neste trabalho.

#### 4.4 Fluxo com obstáculos porosos

Executamos simulações com LBM para esferas e cascas esféricas porosas com diferentes números de Reynolds ( $Re \leq 1$ ). Nossos dados para o coeficiente de arrasto em função da permeabilidade  $C_D(k)$  são apresentados por meio do "drag ratio" R(k), que é o resultado da divisão do coeficiente de arrasto do objeto poroso pelo coeficiente de arrasto do mesmo objeto sólido. Ao utilizarmos a rede, obtemos uma aproximação de esfera, e com isso, um erro sistemático é cometido; utilizando R(k), esses erros se cancelam. As permeabilidades variam entre 0 e 1 e são exibidas em função do número de Darcy  $da = k/a^2$  (adimensional), onde a é o raio da esfera.

Nossos resultados são comparados com resultados analíticos prévios [Jones (1973); Neale et al. (1974)].

Jones (Jones (1973)) determinou uma expressão analítica para a força de arrasto em baixos números de Reynolds, para geometrias esféricas, utilizando a equação de Darcy. Para uma casca esférica (Figura 4.7),

$$F_D(k) = \frac{6\pi\nu a U(2+a\beta)(\frac{3k}{2ab}+\frac{3}{20a\beta}+\frac{b}{20a}-\frac{3b^3}{20a^4\beta}-\frac{b^4}{20a^4})}{(3+a\beta+\frac{3k}{a^2}+\frac{3k\beta}{2a})(\frac{3k}{2ab}+\frac{3}{20a\beta}+\frac{b}{20a})-(3+a\beta-\frac{6k}{a^2})(\frac{3*b^3}{20a^4\beta}+\frac{b^4}{20*a^4})}$$
(4.25)

onde *a*, *b* são os raios externos e internos da casca, respectivamente, e  $\beta = \frac{\alpha}{\sqrt{da}}$ . Aqui  $\alpha$  é uma constante adimensional que depende do meio.



**Figura 4.7:** Casca esférica porosa: região cinza representa o meio poroso.

Quando o raio interno tende a zero,  $b \rightarrow 0$ , temos uma esfera porosa. Neste limite:

$$F_D(k) = \frac{6\pi\nu a U(2+a\beta)}{3+a\beta+\frac{3k}{a^2}+\frac{3k\beta}{2a}}.$$
(4.26)

Quando  $k \to 0$ , que corresponde ao caso de uma esfera impermeável  $\beta \to \infty$ , resulta a relação de Stokes:

$$F_D(k) = 6\pi\nu a U. \tag{4.27}$$

Utilizando a expressão 4.25 podemos escrever o "drag ratio" como:

$$R(k) = \frac{(2+a\beta)(\frac{3k}{2ab} + \frac{3}{20a\beta} + \frac{b}{20a} - \frac{3b^3}{20a^4\beta} - \frac{b^4}{20a^4})}{(3+a\beta + \frac{3k}{a^2} + \frac{3k\beta}{2a})(\frac{3k}{2ab} + \frac{3}{20a\beta} + \frac{b}{20a}) - (3+a\beta - \frac{6k}{a^2})(\frac{3*b^3}{20a^4\beta} + \frac{b^4}{20*a^4})}.$$
 (4.28)

Uma solução independente para o "drag ratio", utilizando a equação de Brinkman, foi dada por Neale *et al.* (1974),

$$R(k) = \frac{2a^2\beta^2}{\alpha^2} \frac{\left(1 - tanh\left[\frac{a\beta}{\alpha}\right]\frac{\alpha}{a\beta}\right)}{2\frac{a^2\beta^2}{\alpha^2} + 3\left(1 - tanh\left[\frac{a\beta}{\alpha}\right]\frac{\alpha}{a\beta}\right)}.$$
(4.29)

A fim de facilitar uma comparação entre as equações 4.25 e 4.29 escrevemos ambas em função do número de Darcy (da),

$$R(da) = (4.30)$$

$$\frac{(\frac{1}{2} + \alpha da^{-\frac{1}{2}})}{(3 + \alpha da^{-\frac{1}{2}} - 6da) + 3da(3 + \frac{\alpha}{2}da^{\frac{1}{2}})(3\gamma da + \frac{3}{10\alpha}da^{\frac{1}{2}} + \frac{\gamma}{10})(3\gamma da^{-1} + (1 - \gamma^3)(\frac{3}{10\alpha}da^{\frac{1}{2}} + \frac{\gamma}{10}))}$$

onde  $\gamma$  é a razão entre os raios internos e externos da casca esférica. Se  $\gamma \to 0$ .

$$R(da) = \frac{2 + \alpha da^{-1/2}}{3 + \frac{3\alpha da^{1/2} + 3da + \alpha da^{-1/2}}{2}},$$
(4.31)

e a equação 4.29, fica:

$$R(da) = \frac{2[1 - da^{1/2}tanh(da^{-1/2})]}{2 + 3da[1 - da^{1/2}tanh(da^{-1/2})]}.$$
(4.32)

Para baixas permeabilidades ambos equações convergem para,

$$r_{sphere}(k) \sim [1 - da^{1/2}].$$
 (4.33)

#### Resultados de simulação com LBM

Nessa seção exibimos os resultados das simulações a fim de determinar R(da) utilizando LBM. Para verificar estabilidade do LBM medimos variação do coeficiente de arrasto em função do tempo para diferentes números de Darcy da. O resultado é mostrado na figura 4.8 para um particular número de Reynolds. Podemos ver que o fluxo torna-se estacionário depois de aproximadamente  $4 \times 10^3$  unidades de tempo.



Figura 4.8: Coeficiente de arrasto com LBM R(k) vs tempo, calculado para Re=0.1

A figura 4.9 mostra o coeficiente de arrasto  $C_D(k)$  em função do número de Reynolds. Podemos ver claramente que, para  $\phi = 0.6$ , o coeficiente de arrasto é essencialmente o mesmo que para uma esfera sólida. Como foi notado em simulações para cilindros porosos (Bhattacharyya *et al.* (2006); Noymer *et al.* (1998)) e experimentalmente para esferas (Masliyah e Polikar (1980); Nandakumar e Masliyah (1982)) o efeito da porosidade sobre o coeficiente de arrasto é independente do número de Reynolds, para  $Re \leq 1$ . Ou seja, para baixos números de Reynolds obtém-se aproximadamente o mesmo decréscimo no coeficiente no coeficiente de arrasto, independente do número de Reynolds. Isto não é verificado para números de Reynods maiores, onde é possível ter  $R(k) \geq 1$  [Masliyah e Polikar (1980)].



Figura 4.9: Coeficiente de arrasto com LBM vs número de Reynolds.A linha cheia é o resultado analítico de Stokes para esferas sólidas 24/Re.



Figura 4.10: "Drag ratio" com LBM vs número de Darcy, calculado para Re=0.0001 a 1.0. Linha cheia: equação ??

A figura 4.10 mostra o efeito da permeabilidade sobre o coeficiente de arrasto em função de Re no intervalo 0.0001 a 1.0. Nossos resultados são comparados com resultados analíticos de Jones (1973) e Neale *et al.* (1974) e com resultados experimentais de Masliyah e Polikar (1980). Pode ser visto que  $C_d$  é muito próximo da unidade para  $10^{-6} \leq Da \leq 10^{-4}$ , o que significa que a esfera porosa é indistinguível de uma sólida. Entretanto, para altas permeabilidades,  $Da > 10^{-4}$  o coeficiente de arrasto decresce rapidamente. Uma esfera altamente permeável permite que o fluido passe por ela com pouca resistência, e o coeficiente de arrasto tende a zero. Por outro lado, uma esfera com pouca permeabilidade permite que pouco ou nenhum fluido passe por ela.

Na figura 4.11, plotamos o coeficiente de arrasto, para esferas e cascas esféricas porosas. Além disso, plotamos as equações 4.30 e 4.31. Resultados similares são obtidos para cascas esféricas e esferas. Este resultado deve ser causado pelo fato de que a permeabilidade é um tensor e depende da forma da estrutura e porosidade da superfície do obstáculo.



**Figura 4.11:** Coeficiente de arrasto com LBM vs número de Darcy para cascas esféricas e esferas porosas.

Linhas cheias representam resultados analíticos dados pelas equações ?? e ??. As curvas são indistinguíveis na escala da figura.

# Capítulo 5

## Equações Eletrocinéticas no LBM

Um sistema coloidal consiste de uma fase "contínua" e uma substância dispersa. O tamanho dos elementos dessa substância dispersa pode variar entre 1nm a  $1\mu m$ , sendo portanto muito maiores que as moléculas que compõem a fase contínua. Esta pode ser sólida líquida ou gasosa. Exemplos comuns são fumaça, sangue, leite, humor vítreo, chantilly, ligas metálicas, tintas, gelatina etc.

Algumas partículas coloidais podem ter suas superfícies eletricamente carregadas. A carga sobre essas superfícies pode depender de diversos fatores, como ph, concentração de sal, temperatura, etc.

A teoria DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) foi criada para tentar determinar como a disbribuição de íons em uma solução eletrolítica irá se comportar na presença de uma superfície carregada [Hunter (2001); Lyklema (1991)]. Essa superfície irá atrair ou repelir tais íons dependendo do sinal de sua carga. Os íons de carga oposta à da superfície (contra-íons), serão atraídos para perto da superfície e acabam por "blindar" parcialmente o efeito da carga do macroíon. Por outro lado, os íons de mesma carga (coíons) serão repelidos para longe da superfície formando duas "camadas" de íons com cargas opostas. O termo Dupla Camada Elétrica (EDL) foi dado por Helmholtz, que considerava apenas o efeito das cargas dos íons. O efeito difusivo foi incluido posteriormente por Gouy e Chapman.



Figura 5.1: Modelo de dupla camada: A-Helmholtz e B-Gouy Chapman

Descrevemos abaixo apenas alguns dos fenônemos estudados na ciência dos coloides, que

serão importantes para a compreensão dos resultados que foram estudados com o LBM neste trabalho. Para mais detalhes sobre coloides ver Hunter (2001, 2013); Lyklema (1991).

#### 5.1 Eletroforese

Por eletroforese entende-se o movimento de uma partícula carregada e isolada, sob ação de um campo elétrico em um fluido estacionário. Apesar da aparente simplicidade, este é um dos problemas não resolvidos mais antigos no estudo dos coloides. Isto porque um macroíon com carga "Z" está sujeito a forças hidrodinâmicas, térmicas e eletrostáticas, além de "transportar" uma camada de íons de carga oposta (contraíons). Além disso, o número desses contraíons dependerá de diversos fatores como da carga do macroíon, temperatura, carga do contraíon, etc [Lyklema (1991)]. Uma vez que controlar todos esses parâmetros experimentalmente é muito difícil e que os estudos teóricos de eletrocinética consideram as interações coulombianas envolvidas por meio da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, que é valida para macroíons fracamente carregados e baixas concentrações de sal, cálculos computacionais surgem como uma alternativa na tentativa de resolver estes problemas.

É conhecido que o movimento de um fluido próximo a uma superfície, deve ter a mesma velocidade que a superfície. Assim, ao se mover a partícula carrega consigo uma quantidade de fluido, que forma um tipo de "revestimento". Tudo o que estiver dentro desse "revestimento" (macroíon fluido neutro e contraíons ) irá se mover como um único objeto. Assim o macroíon tem uma "carga efetiva", que pode ser medida experimentalmente. Esta medida é feita através da medida de Mobilidade. A mobilidade (M) é definida por:

$$M = \frac{V}{E},\tag{5.1}$$

onde V é a velocidade do macroíon. (As velocidades aqui são sempre consideradas baixas o suficiente para que o campo magnético devido às partículas carregadas seja praticamente nulo).

A superfície imaginária envolvendo o macroíon onde a velocidade do fluido é a mesma do macroíon, é denominada superfície de cisalhamento. [Hunter (2013)]. O potencial  $\Phi$  nesta superfície é denominado potencial  $\zeta$ .

Henry [Henry (1931)] considerou a superposição do campo externo com o campo do macroíon e mostrou, a partir da equação de Navier- Stokes com um termo para Poisson, que

$$M = \frac{2}{3} \epsilon \frac{\zeta}{\eta} f(\alpha), \tag{5.2}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $\eta$  é a viscosidade de dinâmica do fluido. Além disso,  $\alpha = kR_m$ , sendo  $R_m$  o raio do macroíon e k é o parâmetro de blindagem que mede a extensão espacial da EDL, ( $k = \lambda_D^{-1}$  é o comprimento de Debye). A relação de k com a concentração de íons ( $c^s$ ) é dada por:

$$k = \sqrt{\frac{F^2}{\epsilon\epsilon_0 RT} \sum_{s=1}^2 z^s c^s}$$
(5.3)

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade e F = eNA a constante de Faraday (e é a carga do elétron e NA o número de Avogadro).

Henry (Henry (1931)) mostrou que  $f(\alpha)$  pode ser escrita como

$$f(\alpha) = \begin{cases} 1 + \frac{1}{16}\alpha^2 - \frac{5}{48}\alpha^3 - \frac{1}{96}\alpha^4 - \frac{1}{96}\alpha^5 - \left[\frac{1}{8}\alpha^4 - \frac{1}{96}\alpha^6\right]e^{\alpha}\int_{\infty}^{\alpha}\frac{-t}{t}dt & \text{se } \alpha < 1\\ \frac{3}{2} - \frac{9}{2}\alpha^{-1} + \frac{75}{2}\alpha^{-2} - 330\alpha^{-3} & \text{se } \alpha > 1. \end{cases}$$

No limite  $1 \ll kR_m$ , a mobilidade torna-se

$$M = \epsilon \frac{\zeta(x)}{\eta}$$
, que é a equação de Helmholtz-Smoluchowski. (5.4)

No limite oposto  $kR_m \ll 1$  a mobilidade fica:

$$M = 2\epsilon \zeta(x)/3\eta$$
, que é a equação de Hückel. (5.5)

Na aproximação de Hückel a deformação do campo pela presença da partícula é desprezada; no limite de Smoluchowski supõe-se que o campo é paralelo à partícula em todo ponto.

E importante salientar que na dedução da equação 5.1 é assumido que a densidade de carga dos contraíons não é afetada pelo campo aplicado e é válida para baixos valores de  $\zeta(x)$  [Lobaskin *et al.* (2004)].

Outro fator que tem muita influência sobre o sistema é a concentração de sal. Dependo do valor da concentração de sal, diferentes comportamentos são esperados com relação à dinâmica dos macroíons. Em altas concentrações de sal, a carga do macroíon é praticamente blindada, e sua carga efetiva  $Z_{eff}$  é baixa. Com isso, existe pouca ou nenhuma interação entre os macroíons, fazendo com que ele se comporte como se estivesse "isolado" de outros macroíons. Graças a este efeito, o estudo em altas concentrações de sal tem sido mais explorado, ao passo que no regime oposto, de baixas concentrações de sal, permanece praticamente inexplorado [Lobaskin *et al.* (2007)].

### 5.2 Equações Eletrocinéticas

Em estudos teóricos os efeitos devido às cargas são incorporados aos efeitos hidrodinâmicos acoplando a equação de Poisson à equação de Navier-Stokes, resultando nas equações eletrocinéticas.

Consideremos um macro-íon de raio R, uniformemente carregado, com carga total Z, em uma solução eletrolítica com duas espécies iônicas:  $+z_1e = -z_2e$ , onde  $z_1$ ,  $z_2$ , são as valências dos íons e e é a carga do próton. Cada espécie iônica terá uma densidade que será conservada, e portanto obedecerá a equação da continuidade [Hunter (2001)]:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s \quad s = 1, 2.$$
(5.6)

A equação de momento é escrita como

$$J_s = \underbrace{\rho_s \mathbf{u}}_{corrente \ convectiva} - \underbrace{D_s \nabla \rho_s}_{corrente \ difusiva} - \underbrace{z_s D_s \rho_s \nabla \Phi}_{corrente \ devida \ a \ \Phi}$$
(5.7)

onde  $D_s$  é o coeficiente de difusão  $\Phi$  é o potencial eletrostático que é determinado pela equação de Poisson,

$$\nabla^2 \Phi = l_B \left( \sum_{s=1,2} z_s \rho_s + \sigma \right), \tag{5.8}$$

onde  $\sigma$  é a densidade de carga do macro-íon.

Portanto, a equação para o momento deve consistir de três componentes: a componente convectiva  $\rho_s$ , a difusiva,  $\alpha_s \nabla \rho_s$ , e a componente devida ao potencial  $z_s \alpha_s \rho_s \nabla \Phi$ .

Na equação 5.8,  $l_B$  é o comprimento de Bjerrum, dado por

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T}.$$
(5.9)

Se a velocidade do fluido é nula,  $\mathbf{u} = 0$ , as equações 5.6 e 5.7 levam a

$$\rho_s(\mathbf{x}) = \bar{\rho}_s e^{-z_s \Phi(\mathbf{x})},\tag{5.10}$$

que substuída na equação de Poisson 5.8, leva à equação de Poisson-Boltzmann. Se expandirmos a exponencial de 5.10, até termos lineares teremos uma equação que pode ser resolvida analíticamente (teoria de Debye-Hückel), resultando em

$$\Phi(\mathbf{x}) = \frac{ke^{-\frac{|\mathbf{x}|}{\lambda_D}}}{|\mathbf{x}|}.$$
(5.11)

A densidade total será dada por:

$$\rho = \sum_{s=1,2} \rho_s + \rho_n, \tag{5.12}$$

em que  $\rho_n$  é a parte neutra do sistema.

A equação de Navier-Stokes com força volumétrica devido a um potencial eletrostático é [Hunter (2001)]

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nu \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{\nabla P}{\rho} - \frac{K_B T}{\rho} \sum_s z_s \rho_s \nabla \Phi.$$
(5.13)

#### 5.2.1 Condições de contorno

Assumindo que as fronteiras são impermeáveis e suaves, devemos ter as seguintes condições de contorno,

$$\mathbf{u} = 0, \tag{5.14}$$

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{n} = 0, \tag{5.15}$$

е

$$\epsilon \left(\frac{\partial \delta \psi}{\partial n}\right)_f - \epsilon_p \left(\frac{\partial \delta \psi}{\partial n}\right)_p = \delta \sigma, \qquad (5.16)$$

onde  $\frac{\partial}{\partial n}$  é a derivada na direção normal à superfície e  $\delta \sigma$  é a mudança na densidade de carga da superfície. Os índices  $p \in f$  indicam o lado da partícula e o fluido da interface.

### 5.3 Simulação da sistemas carregados com LBM e FMM

Para incorporar a influência dos íons ao LBM, novas distribuições  $F_i^s$  são incluídas para cada tipo de íon. Do mesmo modo, para cada tipo de íon *s* realiza-se uma etapa de colisão e propagação e, assim, a distribuição de equilíbrio dependerá da densidade de íons  $\rho^s$  e da velocidade da distribuição  $F_i^s$  que se supõe ser a mesma da distribuição  $F_i$  da parte neutra [Feichtinger (2006)]. A densidade total será:

$$\rho(\mathbf{x},t) = \sum_{s=0}^{2} \rho_s \tag{5.17}$$

No LBM, a concentração dos íons de determinado tipo de íon é regulada por meio da equação de difusão, com um coeficiente de difusão  $\alpha_s$  para a espécie s. Vamos assumir nesse trabalho que as constantes de difusão das partículas positivas e negativas são iguais.

A inclusão do potencial  $\hat{\Phi}$  altera a densidade de carga s para (Capuani *et al.* (2006)):

$$\rho^{s}(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \sum_{i=0}^{18} F_{i}^{s}(\mathbf{x}, t + \Delta t) - \frac{1}{6} z^{s} \alpha^{s} w_{i} \rho^{s}(\mathbf{x} - \mathbf{c}_{i} \Delta t, t) \nabla \hat{\Phi}(\mathbf{x} - \mathbf{c}_{i} \Delta t, t).$$
(5.18)

onde  $\hat{\Phi} = \frac{e}{k_B T} \Phi$  e  $w_i$  são os pesos direcionais (ver 2.25 e 2.11). O primeiro termo do lado direito equação 5.18 está relacionado às varições na densidade devido às fases de colisão e propagação, enquanto o segundo termo representa a variação na densidade devido às mudanças no potencial.

A mudança no momento pode ser descrita pela equação 2.12 com um termo adicional para o potencial como uma força externa 5.13, o que leva a [Horbach e Frenkel (2001)]

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t + \Delta t) = \sum_{s=0}^{2} \left[ \sum_{i} F_{i}^{s}(\mathbf{x}, t + \Delta t)c_{i} - \frac{1}{3} z^{s} \alpha^{s} \rho^{s}(\mathbf{x}, t + \Delta t) \nabla \hat{\Phi}(\mathbf{x} - \mathbf{c}_{i} \Delta t, t) \right].$$
(5.19)

O gradiente do potencial pode ser determinado por (Capuani et al. (2006))

$$\nabla \hat{\Phi} = -\sum_{i} w_i \phi(\mathbf{x} - \mathbf{c}_i \Delta t) c_i \tag{5.20}$$

e o potencial é determinado através do FMM, que consiste basicamente em dividir o sistema em grupos e calcular o potencial através de expansões de multipolo [ver apêndice ??]. Isto é interessante pois evita ter que calcular o potencial a partir da equação de Laplace,

$$\nabla^2 \hat{\Phi} = -l_B \sum_{s=0}^2 z^s \rho^s + \sigma, \qquad (5.21)$$

como foi feito em outros trabalhos [Capuani *et al.* (2006); Horbach e Frenkel (2001); Lobaskin *et al.* (2004)]

No LBM a mobilidade pode ser obtida através do cálculo da força de arrasto  $(F_d)$ (ver seção 3.4.1) sobre o macroíon, escrevendo em termos da mobilidade reduzida:

$$\hat{M} = MB = \frac{vB}{E} = \frac{F_d}{E}.$$
(5.22)

#### 5.4 Testes com sistemas carregados no LBM com FMM

Nesta seção exibiremos os resultados obtidos com nosso código para o LBM acoplado com o FMM. Nosso código é inspirado no método de Horbach e Frenkel (2001), mas utilizamos o modelo D3Q19 e para calcular o potencial utilizamos o algoritmo "Fast Multiple Method" (FMM) [Greengard e Rokhlin (1987)], com uma adaptação para cálculos na rede (um resumo do FMM pode ser encontrado apêndice ??, em mais detalhes em Rodrigues (2011)). Com isso, evitamos resolver a equação de Laplace que é computacionalmente cara. Outra vantagem de usar o FMM é que, ao calcular o potencial, são computadas as interações entre as densidades de cada nó, o que não é levado em conta na abordagem analítica, nem nas abordagens computacionais anteriores.

A fim de verificar se as equações eletrocinéticas do LBM produzem resultados satisfatórios, simulamos situações que tem resultados analíticos conhecidos.

#### Eletrólitos entre placas carregadas

Consideramos um fluido em repouso, dentro de uma caixa com duas paredes uniformemente carregadas com carga total  $\sigma/2$  cada uma e distanciadas por L. Entre as paredes carregadas então os contraíons totalizando carga  $\sigma$  e a parte neutra de densidade  $\rho = 1.0$ . Seguindo Horbach e Frenkel (2001), utilizamos  $l_B = 0.4$ . Iniciamos a simulação distribuindo uniformemente os contraíons por toda a caixa de simulação. Este é um problema com solução analítica conhecida, dada por [Warren (1997)]

$$\rho(x) = \frac{\rho_0}{\cos^2(kx)},\tag{5.23}$$

em que k é solução da equação:

$$\frac{kL}{2}\tan\left(\frac{kL}{2}\right) = \pi l_B L \sigma. \tag{5.24}$$

Nas figuras 5.3 e 5.4 podemos ver o resultado de simulação para densidades de carga  $\sigma = 0.0003125$  e  $\sigma = 0.3125$ . As valores da simulação são tomados ao longo da direção central da caixa de simulação, i.e., de (0, L/2, L/2) a (L, L/2, L/2). Podemos ver um bom acordo entre os resultados da simulação e o resultado analítico.



Figura 5.2: Distribuição de cargas entre placas carregadas para  $\sigma = 0.0003125$ ,

Figura 5.3: linha cheia equação 5.23



Figura 5.4: Distribuição de cargas entre placas carregadas para  $\sigma = 0.3125$ , linha cheia equação 5.23

Na figura 5.5 construímos o gráfico com os valores do potencial em uma seção transversal da caixa de simulação. As placas carregadas estão localizadas nas laterais direita e esquerda. O potencial é calculado com o FMM.



Figura 5.5: Distribuição dos valores do Potencial na caixa para duas placas carregadas

#### Fluxo Eletrosmótico

Para testar nosso código com sistema que possua velocidades, simulamos o fluxo eletrosmótico, que consiste em dispor um canal com duas placas paralelas carregadas com carga  $\sigma/2$ , seus respectivos contraíons em um campo E, paralelo às placas.



Figura 5.6: Ilustração da eletrosmose.

O fluido então adquire uma velocidade dada por [Warren (1997)]

$$V_y(x) = \frac{eE\rho_0}{\eta K} ln \left[ \frac{\cos(kx)}{\cos(kL/2)} \right].$$
(5.25)

e aqui utilizamos novamente  $l_B = 0.4$ .



Figura 5.7: Perfil de velocidades do fluido sob um campo E = 0.1. Pontos-LBM; linha cheia-equação 5.25

### 5.5 Mobilidade eletroforética-estudos iniciais

Nesta seção iniciamos os testes para o cálculo da mobilidade eletroforética com LBM acoplado ao FMM. Para isso colocamos uma "esfera" dentro da caixa de simulação para representar o macroíon, que terá em sua superfície uma carga Z ( $1 \le Z \le 10$ ), uniformemente

distribuída. Na condição inicial os contraíons são distribuídos uniformemente por todos os nós não ocupados pelo macroíon totalizando uma carga -Z. O diâmetro da esfera utilizada foi de 6 unidades de rede; em uma caixa cúbica com 32 unidades de rede, tamanhos similares foram usados em Capuani *et al.* (2006).

Além disso, também incluímos sal no sistema, i.e, densidades com carga positiva e negativa. Para garantir que a densidade da parte neutra ( $\rho_n$ ) seja muito maior que a densidade de cargas, utilizamos  $\rho_n = 20$ .

Iniciamos verificando a distribuição dos íons ao redor do macroíon. Nas figuras 5.8 a 5.11, vemos as distribuições de coíons e contraíons a partir da superfície do macroíon, para várias densidades. Na figura 5.12, vemos construímos o gráfico com todas em um mesmo gráfico.



Figura 5.8: Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon.



Figura 5.9: Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon.



Figura 5.10: Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon.



Figura 5.11: Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon.



Figura 5.12: Distribuição dos contraíons e coíons a partir da superfície do macroíon.

Nas figuras 5.13 e 5.14 podemos ver o potencial e a distribuição de contraíons para o campo E = 0.1. O campo deve ser mantido baixo a fim de não deformar a camada de

contraíons. Na figura 5.15, exibimos a distribuição de contraíons de uma simulação com campo E = 1.0, onde podemos ver a deformação na distribuição dos contraíons. As figuras são geradas usando o programa Mathematica, com interpolação de primeira ordem.



Figura 5.13: Potencial elétrico no sistema com macroíon carregado



Figura 5.14: Distribuição dos contraíons ao redor do macroíon com campo externo E = 0.1.



Figura 5.15: Distribuição dos contraíons ao redor do macroíon com campo externo E = 1.0

Também extraímos da simulação a carga acumulada, ou seja, determinamos o valor da

carga líquida a partir da superfície do macroíon ao logo de uma direção radial para carga total do macroíon variando de 1 a 10. Os resultados são exibidos na figura 5.16.

Carga Acum	ulada											
0	•	4	•	6	•	8	•	ю	:		- Raio	Carga Acumulada • Z=1
-2									1	2 A		■ Z=2
				+	+	•		+	ò	V		♦ Z=3
-4 -6						1	•	0	0			▲ Z=4
			•	•	•	0	0	□ ◇ ▽	$\nabla$			▼ Z=5
	0	0	0	0	0							○ Z=6
						0						□ Z=7
-87	0	0	0	$\diamond$	~	Δ						∘ Z=8
	Δ	Δ	Δ	Δ	~							∧ Z=9
-10	V	$\nabla$	$\nabla$	$\nabla$								<b>∀ Z=10</b>

Figura 5.16: Carga acumulada a partir do macroíon, sem campo externo

Em [Chatterji e Horbach (2007); Lobaskin *et al.* (2004, 2007)] foram feitas medidas de mobilidade eletroforética, calculando a velocidade média do fluido em torno do macroíon. Aqui, fizemos medidas da mobilidade utilizando a equação 5.22 e calculando a força sobre o macroíon por meio da equação 3.49. Os resultados são mostrados na figura 5.17. Podemos ver que a mobilidade cresce linearmente a partir de Z = 0, estabilizando próximo de Z = 5.



Figura 5.17: Mobilidade eletroforética em um sistema sem adição de sal

É importante notar a relevância desses estudos, pois como pode ser visto na figura 5.17 e no estudo com LBM e dinâmica molecular de Lobaskin *et al.* (2007), a mobilidade é linear com a carga do macroíon Z apenas para pequenos valores de Z, estabilizando depois de um certo valor, fato que não é considerado em vários estudos experimentais. Desta forma, estes cálculos computacionais podem ser úteis nos estudos experimentais de vesículas carregadas, já que para obtenção da carga efetiva utiliza-se, em geral, uma relação linear entre mobilidade e carga efetiva.

# Capítulo 6

## Conclusões e Considerações finais

Este trabalho teve como foco principal o desenvolvimento de um código em C, que pudesse ser utilizado com ferramenta no estudo de algumas propriedades de vesículas carregadas. O método escolhido para simular a hidrodinâmica daqueles sistemas fora do equilíbrio, o "Lattice Boltzmann", foi aplicado e testado em diferentes situações com resultados satisfatórios, dentro das limitações do método, seja em meios porosos ou carregados.

Em meios porosos ele nos permitiu determinar os coeficientes de arrasto de esferas e vesículas permeáveis, comparando com resultados experimentais e analíticos pré-existentes. Os resultados se mostram satisfatórios, no cálculo de "drag ratio" de esferas e vesículas permeáveis, com um bom ajuste ao resultado analítico de Jones. Neste modelo, são utilizadas equações para fluxo contínuo e poroso (equações de Navier-Stokes e Darcy, respectivamente). Este fato é coerente com o nosso modelo, que simula as mesmas equações, sem nenhum ajuste ou correção com o que ocorre na interface. Tentamos aplicar o LBM para estudar esta questão da interface (meio contínuo/meio poroso), que não produziu bons resultados. Aparentemente o modelo "gray LBM" é mais eficiente para estudar este tipo de problema.

Em sistemas carregados nosso estudo rendeu resultados animadores para fluxo eletrosmótico e eletrólitos entre placas carregadas quando comparados a resultados analíticos conhecidos. A utilização do "Fast Multipole Method" se mostrou uma ferramenta adequada como alternativa à resolução da equação de Laplace, permintindo calcular o potencial corretamente em diferentes situações. Nossos estudos para a mobilidade eletroforética mostram que nosso código pode ser utilizado com mais uma ferramenta no estudo de membranas carregadas.

### 6.1 Sugestões para Pesquisas Futuras

Um desenvolvimento natural importante do presente estudo é a sua utilização para responder às perguntas formuladas na Introdução (Seção 1.1), sugeridas pela análise dos dados experimentais do Laboratório de Biofísica, que inspiraram este trabalho. Neste aspecto, há dois estudos necessários: do ponto de vista numérico, desenvolver simulações com macroíons carregados e com poros; do ponto de vista de comparação com o experimento, desenvolver estudo sistemático de parâmetros relevantes e ajustes dos modelos com as medidas de propriedades térmicas, elétricas, ópticas e de transporte. De um ponto de vista mais teórico, seria interessante realizar um estudo mais aprofundado das condições de interface entre meio poroso e contínuo. Acreditamos que possa haver uma implementação possível com LBM/BGK desde que um estudo teórico mais profundo seja feito sobre esta delicada condição de interface.

# Apêndice A

# A Equação de Boltzmann

Neste Capítulo fazemos a dedução da equação de Boltzmann, seguindo principalmente as ideias das seguintes referências: Cercignani (1969), Cercignani (1988) e Kremer (2005).

### A.1 Equação de Liouville

Considere um sistema de N moléculas e assuma que temos conhecimento de suas posições e velocidades iniciais, e que a solução do sistema dinâmico A.1 possa ser encontrada.

$$\mathbf{X}_i = \dot{\mathbf{v}}_i; \qquad \dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i \qquad (A.1)$$

onde  $\mathbf{x}_i$  é a posição da partícula i  $(i = 1, \dots, N)$  e  $\mathbf{v}_i$  sua respectiva velocidade; ambos funções do tempo t. Aqui  $\mathbf{X}_i$  representa a força que atua em i no tempo t dividida pela massa da partícula. Desejamos saber qual é a probabilidade de encontrar simultaneamente a primeira molécula em  $\mathbf{a}_1$  com velocidade  $\mathbf{b}_1$ , a segunda em  $\mathbf{a}_2$  com velocidade  $\mathbf{b}_2, \ldots$ 

Assumindo que a trajetória de todas as partículas é conhecida, esta probabilidade é zero, a menos que  $\mathbf{x}_i = \mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{v}_i = \mathbf{\dot{a}}_i$  para todo *i*. Matematicamente, isto pode ser escrito como (Cercignani (1969)):

$$C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t) = \prod_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_i) \delta(\mathbf{v}_i - \mathbf{b}_i)$$
(A.2)

Para qualquer instante podemos escrever:

$$C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t) = \prod_{i=1}^N \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_i(t)) \delta(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_i(t)).$$
(A.3)

Este procedimento transforma o problema de resolver um sistema com 6N equações em um problema equivalente de uma equação com 6N+1 variáveis. A principal vantagem em proceder desta forma está na possibilidade de trabalhar com valores probabilísticos de  $C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$ .

Num espaço de fases 6N dimensional, para cada valor de t,  $C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$  é representado por um ponto. Uma perda de precisão nos dados de posição e velocidade poderia ser representada por uma esfera nesse mesmo espaço. Dessa maneira, esta descrição retêm propriedades do sistema mesmo se existe uma incerteza na posição e velocidade das partículas.

Para avaliar  $C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$  em qualquer t, sem ter que resolver o sistema (A.1), tomamos a derivada temporal de  $C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\sum_{j=1}^{N} \left[ \prod_{k=1, k \neq j} \delta(\mathbf{x}_{k} - \mathbf{x}_{k}(t)) \delta(\mathbf{v}_{k} - \mathbf{v}_{k}(t)) \right] \dot{\mathbf{x}}_{j} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial \mathbf{x}_{j}} (\mathbf{x}_{j} - \mathbf{x}_{j}(t)) \delta(\mathbf{v}_{j} - \mathbf{v}_{j}(t)) - \sum_{j=1}^{N} \left[ \prod_{k=1, k \neq j} \delta(\mathbf{x}_{k} - \mathbf{x}_{k}(t)) \delta(\mathbf{v}_{k} - \mathbf{v}_{k}(t)) \right] \delta(\mathbf{x}_{j} - \mathbf{x}_{j}(t)) \dot{\mathbf{v}}_{j} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial \mathbf{v}_{j}} \delta(\mathbf{v}_{j} - \mathbf{v}_{j}(t))$$
(A.4)

Lembrando que  $\dot{\mathbf{v}}_j = \mathbf{X}_j$  e utilizando a identidade

$$\mathbf{z}_j \delta(\mathbf{z}_j - \mathbf{z}_0) = \mathbf{z}_0 \delta(\mathbf{z}_j - \mathbf{z}_0), \qquad (A.5)$$

temos

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\sum_{j=1}^{N} \mathbf{v}_{j} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial \mathbf{x}_{j}} (\mathbf{x}_{j} - \mathbf{x}_{j}(t)) \delta(\mathbf{v}_{j} - \mathbf{v}_{j}(t)) \left[ \prod_{k=1, k \neq j} \delta(\mathbf{x}_{j} - \mathbf{x}_{j}(t)) \delta(\mathbf{v}_{j} - \mathbf{v}_{j}(t)) \right] - \sum_{j=1}^{N} \mathbf{X}_{j} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial \mathbf{v}_{j}} \delta(\mathbf{v}_{j} - \mathbf{v}_{j}(t)) \delta(\mathbf{x}_{j} - \mathbf{x}_{j}(t)) \left[ \prod_{k=1, k \neq j} \delta(\mathbf{x}_{k} - \mathbf{x}_{k}(t)) \delta(\mathbf{v}_{j} - \mathbf{v}_{k}(t)) \right].$$
(A.6)

Agora, notando que

$$\frac{\partial C}{\partial \mathbf{x}_j} = \frac{\partial \delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j(t))}{\partial \mathbf{x}_j} \delta(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_j(t)) \left[ \prod_{k=1, k \neq j} \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_k(t)) \delta(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_k(t)) \right]$$
(A.7)

 $\mathbf{e}$ 

$$\frac{\partial C}{\partial \mathbf{v}_j} = \frac{\partial \delta(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_j(t))}{\partial \mathbf{v}_j} \delta(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j(t)) \left[ \prod_{k=1, k \neq j} \delta(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_k(t)) \delta(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_k(t)) \right], \quad (A.8)$$

segue

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \sum_{j=1}^{N} \mathbf{v}_j \cdot \frac{\partial C}{\partial \mathbf{x}_j} + \sum_{j=1}^{N} \mathbf{X}_j \cdot \frac{\partial C}{\partial \mathbf{v}_j} = 0$$
(A.9)

Que é conhecida como equação de Liouville.

Entretanto, a equação A.9 ainda depende das condições iniciais para ser resolvida. Contudo, se tomarmos a média de todos os valores iniciais possíveis, que dão o mesmo comportamento macroscópico, obtemos no lugar de  $C(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$ , uma função suave  $P(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$ . Essa função distribuição será definida para que

$$P_N(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t) d\mathbf{x}_i d\mathbf{v}_i \tag{A.10}$$

nos forneça a probabilidade de encontrar N partículas no intervalo  $[\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_i + d\mathbf{v}_i] \in [\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_i + d\mathbf{x}_i]$ em qualquer t. No caso em que as partículas são idênticas e qualquer par delas está sujeita ao mesmo tipo de força,  $P(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$  é uma função simétrica da posição e da velocidade. Dessa forma,

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{j=1}^{N} \mathbf{v}_j \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_j} + \sum_{j=1}^{N} \mathbf{X}_j \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}_j} = 0.$$
(A.11)

Assim, a função  $P(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$  satisfaz a equação de Liouville no caso em que não existe interação entre as partículas.

Para o caso em que existe interações é preciso trabalhar numa região dos espaço de fase definida como a união de conjuntos onde  $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| < \sigma$   $(i \neq j, i, j = 1, 2, ...N)$ , em que  $\sigma$  é o alcance da força de interação entre as moléculas, ou seja  $\mathbf{X}_j = 0$  nessa região.

No equilíbrio  $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ ,  $\frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_i} = 0$  (a densidade de probabilidade de um certo estado microscópico não muda com o tempo e é homogênea no espaço), a equação de Liouville é trivialmente satisfeita. Se consideramos o comportamento de A.11 na região do espaço de fase  $U_{6N}$  definido como sendo a união do espaço de fases limitado pelas fronteiras  $\partial \mathbf{R}_k$  (k = 1, ...N) (definida por  $x_k \in \partial R$ , onde  $\partial R$  é a fronteira da região ocupada pelo gás no espaço real) e pelas fronteiras  $\sigma_{ij}$  (i, j = 1, ..., N;  $i \neq j$ ) definida por  $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| = \sigma_{ij}$ , a forma de P poderia ser qualquer função de N variáveis velocidade  $v_k$ ,  $P(v_k)$ .

Independendente do tipo de interação escolhida entre duas moléculas que colidem com velocidade  $v'_1, v'_2$  e emergem com velocidade  $v_1, v_2$ , o momento e a energia devem ser conservados, logo P pode ser uma função da energia cinética e do momento.

Devemos analisar ainda a condição de fronteira, e admitindo reflexão especular com as paredes do recipiente que contém o gás, devemos ter:

$$P(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_1, ..., \mathbf{v}_i, ..., \mathbf{v}_N, t) = P(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_N, \mathbf{v}_1, ..., \mathbf{v}_i - 2\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{v}_i), ..., \mathbf{v}_N, t)$$
(A.12)

com  $\mathbf{x}_i \in \partial R$ ;  $\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n} > 0$ , onde  $\mathbf{n}$  é a normal à fronteira.

Com isso a função P não conserva o momento total e deve ser função somente da energia. Assim, como para um gás monoatômico

$$\frac{m}{2}\sum_{j=1}^{N}\mathbf{v}_{j}^{2} = Nme \tag{A.13}$$

onde e é a energia por unidade de massa e m a massa de cada partícula. Podemos escrever

$$P_N = A_N \delta \left( \sum_{j=i}^N v_j^2 - 2Ne \right) \tag{A.14}$$

Onde o subscrito N indica a dependência de  $P \operatorname{com} N e A_N$  é a constante de normalização, dada por (Cercignani (1969))

$$A_N = \frac{2}{\omega_{3N}(2Ne)^{\frac{3N-2}{2}}V^N},$$
(A.15)

em que  $\omega_{3N}$  é a superfície da hiperesfera em 3N dimensões e V é o volume que contém o gás. Assim,

$$P_N = \frac{2}{\omega_{3N}(2Ne)^{\frac{3N-2}{2}}V^N} \delta\left(\sum_{j=i}^N v_j^2 - 2Ne\right).$$
 (A.16)

Para ilustrar a utilidade desta expressão, consideremos a probabilidade de encontrar uma partícula com velocidade no intervalo  $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$  e posição no intervalo  $[\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}]$ , sem se preocupar com as demais. Isto significa que devemos integrar  $P_N$  sobre todas as possíveis posições e velocidades para todas as partículas exceto uma. Assim obtemos,

$$P_N^{(1)} = \left(\frac{4\pi e}{3}\right)^{\frac{-3}{2}} V^{-1} \left(1 - \frac{\mathbf{v}_1^2}{2Ne}\right)^{\frac{(3N-5)}{2}} \frac{\Gamma(\frac{3}{2}N)}{(\frac{3}{2}N)^{(\frac{3}{2})}\Gamma(\frac{3N-3}{2})}.$$
 (A.17)

para  $\mathbf{v}_1^2 < 2Ne$ e $P_N^{(1)}=0$ para  $\mathbf{v}_1^2 > 2Ne.$ 

No limite de infinitas partículas e  $e = \frac{3}{2}RT$ , esta expressão se reduz à distribuição de Maxwell.

Na mesma linha de raciocínio poderíamos desejar encontrar a densidade de probabilidade de encontrar duas partículas, com velocidades nos intervalos  $[\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1] \in [\mathbf{v}_2, \mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_2]$  e com posições nos intervalos  $[\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1 + d\mathbf{x}_1] \in [\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_2 + d\mathbf{x}_2]$ .

E novamente realizando a integração sobre todas as possíveis posições e velocidades para todas as partículas, exceto duas obtem-se

$$P_{\infty}^{(2)} = \left(\frac{4\pi e}{3}\right)^{-3} V^{-2} e^{\left[-\frac{3}{4e}(\mathbf{v}_{1}^{2} + \mathbf{v}_{2}^{2})\right]} = P_{\infty}^{(1)}(\mathbf{x}_{1}, \mathbf{v}_{1}) P_{\infty}^{(1)}(\mathbf{x}_{2}, \mathbf{v}_{2}).$$
(A.18)

Que mostra que duas partículas de um gás ideal selecionadas aleatoriamente não tem correlação.

### A.2 Equação de Boltzmann para esferas duras

A fim de que a equação de Boltzmann possa ser escrita explicitamente é necessário especificar o tipo de interação entre as partículas. Nesta seção será assumida uma interação do tipo esfera dura. Consideraremos aqui, um sistema de N partículas esféricas de massa me diâmetro  $\sigma$ , de maneira que :

$$P_N = 0 \qquad se \quad (|x_i - x_j| < \sigma \quad i \neq j) \tag{A.19}$$

Para derivar a equação de Boltzmann a partir da equação de Liouville tomando a média dos dados iniciais, começamos por retirar a hipótese de equilíbrio térmico. Como antes, vamos assumir que a força sobre as partículas é nula exceto quando uma molécula está no raio de ação de outra, ou seja

$$\mathbf{X}_{j} = 0 \qquad se \qquad |\mathbf{x}_{i} - \mathbf{x}_{j}| > \sigma \qquad (i, j = 1, \dots, N; i \neq j).$$
(A.20)

Assim,

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j \cdot \frac{\partial P_N}{\partial \mathbf{x}_j} = 0.$$
(A.21)

Vamos agora definir a função distribuição de s partículas:

$$P_N^s = \int P_N \prod_{i=s+1}^N d\mathbf{x}_i \mathbf{v}_i \tag{A.22}$$

Integrando a equação A.21 sobre as coordenadas de posição e velocidade de N - s partículas em que  $\mathbf{v}_j$  varia sobre todos os valores possíveis e  $\mathbf{x}_j$  sobre  $U_{6N}$ , obtem-se [Cercignani (1988)]

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \int \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N}{\partial \mathbf{x}_i} \prod_{l=s+1}^N d\mathbf{x}_l d\mathbf{v}_l + \sum_{i=s+1}^N \int \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N}{\partial \mathbf{x}_i} \prod_{l=s+1}^N d\mathbf{x}_l d\mathbf{v}_l = 0$$
(A.23)

Na primeira soma as derivadas e as integrais não podem ser trocadas de posição porque o domínio contém termos da fronteira que dependem de  $\mathbf{x}_i$  e um termo de fronteira deve ser adicionado.

$$\int \mathbf{v}_{i} \cdot \frac{\partial P_{N}}{\partial \mathbf{x}_{i}} \prod_{l=s+1}^{N} d\mathbf{x}_{l} d\mathbf{v}_{l} =$$

$$= \mathbf{v}_{i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_{i}} \int P_{N} \prod_{l=s+1}^{N} d\mathbf{x}_{l} d\mathbf{v}_{l} - \sum_{j=s+1}^{N} \int P_{N} \mathbf{v}_{i} \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_{j} \prod_{l=s+1}^{N} \prod_{l\neq j} d\mathbf{x}_{l} d\mathbf{v}_{l} =$$

$$= \mathbf{v}_{i} \cdot \frac{\partial P_{N}^{s}}{\partial \mathbf{x}_{i}} - \sum_{j=s+1}^{N} \int P_{N}^{s+1} \mathbf{v}_{j} \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_{j} \qquad (A.24)$$

onde  $\mathbf{n}_{ij}$  é a normal exterior à esfera  $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| = \sigma$  com centro em  $\mathbf{x}_j$  e  $d\sigma_{ij}$  é o elemento de superfície da mesma esfera.

Na segunda soma, podemos efetuar a integral por meio do teorema de Gauss

$$\int \mathbf{v}_{i} \cdot \frac{\partial P_{N}}{\partial \mathbf{x}_{i}} \prod_{l=s+1}^{N} d\mathbf{x}_{l} d\mathbf{v}_{l} = \sum_{i=1}^{s} \int P_{N}^{s+1} \mathbf{v}_{j} \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_{j} + \sum_{k=s+1}^{N} \sum_{k\neq j} \int P_{N}^{s+2} \mathbf{v}_{j} \cdot \mathbf{n}_{kj} d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_{j} d\mathbf{x}_{k} d\mathbf{v}_{k} + \int P_{N}^{s+1} \mathbf{v}_{j} \cdot \mathbf{n}_{j} dA_{j} d\mathbf{v}_{j}$$
(A.25)

onde  $dA_j$  é o elemento de superfície da região que contém o gás e  $\mathbf{n}_j$  é a normal a esta superfície. O último termo da equação acima é nulo pois é a contribuição da fronteira e tem o elemento  $\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{n}_{ij}$  que muda de sinal sob reflexão especular.

Substituindo A.24 e A.25 em A.23 temos

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{x}_i} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \int P_N^{s+1} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j - \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \int P_N^{s+1} \mathbf{v}_j \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j - \frac{1}{2} \sum_{k,j=s+1}^N \sum_{k\neq j}^N \int P_N^{s+2} \mathbf{V}_{kj} \cdot \mathbf{n}_{nj} d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k$$

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{x}_i} = \sum_{i=1}^s \sum_{j=s+1}^N \int P_N^{s+1} \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{V}_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{k,j=s+1}^N \sum_{k\neq j} \int P_N^{s+2} \mathbf{V}_{kj} \cdot \mathbf{n}_{nj} d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k$$
(A.26)

Onde  $V_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$  é a velocidade relativa da partícula *i* com relação a partícula *j*. Além disso utilizou-se a identidade  $\mathbf{v}_j \cdot \mathbf{n}_{ij} = \frac{1}{2} \mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}$  que é devida à anti-simetria de de  $\mathbf{n}_{ij}$  com relação aos seus próprios índices.

Como as partículas são independentes, todas as integrais dependentes das variáveis com índice j e k são iguais, assim

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{x}_i} = (N-s) \sum_{i=1}^s \int P_N^{s+1} \mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j - \frac{(N-s)(N-s-1)}{2} \int P_N^{s+2} \mathbf{V}_{kj} \cdot \mathbf{n}_{nj} d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k$$
(A.27)

Observemos que as colisões entre mais que duas partículas não contribuem com as integrais acima. De fato, as integrais com relação a  $d\sigma_{ij}$ ,  $d\sigma_{kj}$  não são feitas sobre toda a superfície porque devemos subtrair as partes em que uma esfera se encontra dentro de outra. Multiplas colisões correspondem à fronteira da região de integração, e portanto um conjunto unidimensional e assim sua contribuição é nula.

Utilizando a lei de conservação de momento e admitindo colisões elásticas podemos escrever [Kremer (2005)]:

$$\mathbf{v}_{i} = \mathbf{v}_{i}^{\prime} - \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}_{ij}^{\prime})$$
  

$$\mathbf{v}_{j} = \mathbf{v}_{j}^{\prime} + \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}_{ij}^{\prime})$$
  

$$\mathbf{v}_{i}^{\prime} = \mathbf{v}_{i} - \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}_{ij})$$
  

$$\mathbf{v}_{j}^{\prime} = \mathbf{v}_{j} - \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}_{ij})$$
(A.28)

E das equações acima resulta

$$\mathbf{V}_{ij} = \mathbf{V}'_{ij} - 2\mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}'_{ij})$$
(A.29)

Portanto qualquer molécula entrando em colisão com velocidade  $\mathbf{v}'_i$  em  $\mathbf{x}_i$  está ao mesmo tempo em um estado de pós colisão com velocidade  $\mathbf{v}_i$ . Assim

$$P_N^{s+1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, \dots, \mathbf{x}_s, \mathbf{v}_s, \mathbf{x}_j, \mathbf{v}_j, t) =$$

$$P_N^{s+1}(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i - \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}_{ij}), \dots, \mathbf{v}_s, \mathbf{v}_s, \mathbf{x}_j, \mathbf{v}_j + \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{V}_{ij}), t)$$
(A.30)

Agora iremos separar as integrais da equação A.27 em dois subconjuntos, correspondente com casos em que  $\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} < 0$  (moléculas que estão entrando em colisão) e que  $\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} > 0$ (moléculas que estão saindo de uma colisão).

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{x}_i} = (N-s) \sum_{i=1}^s \left[ \int^{\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} > 0} P_N^{s+1} |\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}| d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j - \int^{\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} < 0} P_N^{s+1} |\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}| d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j \right] \\
- \frac{(N-s)(N-s-1)}{2} \left[ \int^{\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} > 0} P_N^{s+2} |\mathbf{V}_{kj} \cdot \mathbf{n}_{nj}| d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k - \int^{\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} < 0} P_N^{s+2} |\mathbf{V}_{kj} \cdot \mathbf{n}_{nj}| d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k \right].$$
(A.31)

O termo envolvendo  $P_N^{s+2}$  deve se anular. Para ver isso, façamos a mudança de variáveis  $\mathbf{v}_k, \mathbf{v}_j \rightarrow \mathbf{v}'_k, \mathbf{v}'_k$ , cujo jacobiano é 1 [Kremer (2005)]. Já que  $\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij} = -\mathbf{V}'_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}$  e utilizando a equação A.30, substituindo s por s + 1, temos

$$\int^{\mathbf{V}_{ij}\cdot\mathbf{n}_{ij}>0} P_N^{s+2} |\mathbf{V}_{kj}\cdot\mathbf{n}_{nj}| d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k = \int^{\mathbf{V}_{ij}\cdot\mathbf{n}_{ij}<0} P_N^{s+2} |\mathbf{V}_{kj}\cdot\mathbf{n}_{nj}| d\sigma_{kj} d\mathbf{v}_j d\mathbf{x}_k d\mathbf{v}_k.$$
(A.32)

Os termos envolvendo  $P^{s+1}$ , devido à equação A.30, podem ser escritos como dependendo da função de distribuição antes ou depois da colisão, já que A.30 é reversível. Escolhendo a primeira alternativa, significa tentar prever o futuro a partir do passado e com isso escolhemos uma direção para o tempo. Ou seja, a equação deduzida a partir desta escolha irá descrever o movimento de partículas que vão de uma distribuição improvável para uma distribuição mais provável e não o contrário. Se, ao contrário, escolhermos a segunda alternativa, a equação será idêntica, exceto por um sinal menos, e deverá conduzir o um sistema para um estado de menor entropia, significando que existe uma forte correlação entre as partículas.

Assim,

$$\int^{\mathbf{V}_{ij}\cdot\mathbf{n}_{ij}>0} P_N^{s+1} |\mathbf{V}_{ij}\cdot\mathbf{n}_{ij}| d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j = \int^{\mathbf{V}_{ij}\cdot\mathbf{n}_{ij}>0} P_N^{'s+1} |\mathbf{V}_{ij}\cdot\mathbf{n}_{ij}| d\sigma_{ij} d\mathbf{v}_j$$
(A.33)

onde indicamos por  $P_N^{'s+1}$  o valor de  $P_N^{s+1}$  quando os trocando os valores de  $\mathbf{v}_j \in \mathbf{v}_i$  por  $\mathbf{v}_j' \in \mathbf{v}_i'$  utilizando A.28. Substituindo agora na equação A.31 e utilizando  $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|/\sigma = \mathbf{n}_{ij}$  para substituir  $d\sigma_{ij}$  ficamos com

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{x}_i} = (N-s)\sigma^2 \sum_{i=1}^s \int \left[ P_N^{\prime s+1} - P_N^{s+1} \right] |\mathbf{V}_{ij} \cdot \mathbf{n}_{ij}| d\mathbf{n}_{ij} d\mathbf{v}_j$$
(A.34)

Para o caso em que s = 1,

$$\frac{\partial P_N^1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \frac{\partial P_N^1}{\partial \mathbf{x}_1} = (N-1)\sigma^2 \int \left[ P_N^{\prime 2} - P_N^2 \right] |\mathbf{V}_{1j} \cdot \mathbf{n}_{1j}| d\mathbf{n}_{1j} d\mathbf{v}_j \tag{A.35}$$

Podemos ver que a evolução da função distribuição de uma partícula depende da função distribuição de duas partículas, que por sua vez depende da função distribuição de três partículas e assim por diante. Para chegarmos à equação de Boltzmann precisamos assumir o "stosszahlansatz" que consiste em postular que:

- Em um gás ideal  $\sigma \to 0$ , somente colisões binárias são relevantes;
- O efeito de forças externas sobre as partículas que colidem é desprezível em comparação com as forças entre as partículas;
- As velocidades de duas partículas quaisquer não estão correlacionadas em qualquer posição e em qualquer tempo;
- A variação da função distribuição não é muito grande num intervalo de tempo maior que o tempo de colisão e menor que o intervalo entre duas colisões.

Este "ansatz" de Boltzmann não é verdadeiro em geral, mas pode ser demonstrado que nessas condições a seguinte fatorização é válida Cercignani (1988):

$$\lim_{N \to \infty} P_N^s = \prod_{i=1}^s P^1(\mathbf{x}_i, \mathbf{v}_i, t)$$
(A.36)

Para s = 2, temos

$$P^{2}(\mathbf{x}_{1}, \mathbf{v}_{1}, \mathbf{x}_{j}, \mathbf{v}_{j}, t) = P^{1}(\mathbf{x}_{1}, \mathbf{v}_{1}, t)P^{1}(\mathbf{x}_{j}, \mathbf{v}_{j}, t).$$
(A.37)

E assim a equação A.35 fica:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}} = (N)\sigma^2 \int \left[ P'P'_j - PP_j \right] |\mathbf{V}_j \cdot \mathbf{n}_j| d\mathbf{n}_j d\mathbf{v}_j$$
(A.38)

Frequêntemente a equação de Boltzmann é escrita em termos de uma função fque está relacionada com P por

$$f = NmP = MP \tag{A.39}$$

onde N é o número de moléculas, m é a massa de uma molécula e M é a massa total. Assim,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\sigma^2}{m} \int \left[ f' f'_j - f f_j \right] |\mathbf{V}_j \cdot \mathbf{n}_j| d\mathbf{n}_j d\mathbf{v}_j \tag{A.40}$$

Ou,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = Q(f, f) \tag{A.41}$$

onde Q(f, f) é conhecido como termo de colisão.

## A.3 Hierarquia BBGKY e equação de Vlasov

Assumindo que a força que atua na molécula i, num sistema de N partículas, é a resultante da interação com as outras N-1 moléculas podemos reescrever a equação de Liouville A.9 como

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_i} + \sum_{i,j=1}^N \mathbf{X}_{ij} \cdot \frac{\partial P_N}{\partial \mathbf{v}_j} = 0$$
(A.42)

onde  $\mathbf{X}_{ij}$  é a força entre *i* e *j*. Além disso,  $\mathbf{X}_{ii} = 0$ . Integrando com relação às posições e velocidades de N - s moléculas,

$$\int \frac{\partial P_N}{\partial t} d\mathbf{x}_{s+1} \dots \mathbf{v}_N = \frac{\partial P_N^s}{\partial t}$$
(A.43)

Se  $i \leq s$ ,

$$\int \sum_{i=1}^{s} \mathbf{v}_{i} \cdot \frac{\partial P_{N}}{\partial \mathbf{x}_{i}} d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{v}_{N} = \sum_{i=1}^{s} \mathbf{v}_{i} \cdot \frac{\partial P_{N}^{s}}{\partial \mathbf{x}_{i}}.$$
 (A.44)

Se i > s

$$\int \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P_N}{\partial \mathbf{x}_i} d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{v}_N = \int \left[ \oint_S \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_i P_N dS \right] \frac{d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{v}_N}{d\mathbf{x}_i}.$$
 (A.45)

A equação acima se anula devido à reflexão especular.

O termo correspondente à força pode ser escrito como:

$$\int \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{N} \mathbf{X}_{ij} \cdot \frac{\partial P_N}{\partial \mathbf{v}_j} d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{v}_N =$$

$$\sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{s} \mathbf{X}_{ij} \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{v}_j} + \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=s+1}^{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \int \mathbf{X}_{ij} P_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{v}_N =$$

$$\sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{s} \mathbf{X}_{ij} \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{v}_j} + (N-s) \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \int \mathbf{X}_{ij} P_N^{s+1} d\mathbf{x}_{s+1} d\mathbf{v}_{s+1}$$
(A.46)

Como no caso anterior, para i > s as integrais se anulam [Kremer (2005)], e assim

obtemos a equação BBGKY:

$$\frac{\partial P_N^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_i} + \sum_{i,j=1}^s \mathbf{X}_{ij} \cdot \frac{\partial P_N^s}{\partial \mathbf{v}_j} + (N-s) \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \cdot \int P_N^{s+1} \mathbf{X}_{ij} d\mathbf{x}_j d\mathbf{v}_j = 0.$$
(A.47)

Também é possível deduzir a equação de Boltzmann a partir da equação A.47 (Kremer (2005)).

Outra equação interessante deduzida a partir de A.47 é a equação de Vlasov, que é obtida tomando o limite de  $N \to \infty$  e para forças  $|\mathbf{X}_{ij}| \to 0$ , tal que  $N|\mathbf{X}_{ij}|$  seja finito. Nesse caso, a partir de A.47,

$$\frac{\partial P^s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial P^s}{\partial \mathbf{x}_i} + N \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \cdot \int P^{s+1} \mathbf{X}_{ij} d\mathbf{x}_j d\mathbf{v}_j = 0.$$
(A.48)

Para o caso s = 1,

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_i} + \overline{\mathbf{X}} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}_i} = 0, \qquad (A.49)$$

onde

$$\overline{\mathbf{X}} = N \int P^{s+1} \mathbf{X}_{ij} d\mathbf{x}_j d\mathbf{v}_j.$$
(A.50)

A equação A.49 é conhecida como equação de Vlasov. Ela é muito utilizada para descrever o comportamento de sistemas de partículas pontuais com forças de longo alcance tal como um gás ionizado.

### A.4 Aproximação BGK

A maior dificuldade da equação de boltzmann é lidar com a integral de colisão. Muitos modelos foram propostos para simplificá-lo. O mais conhecido foi proposto por Bhatnagar, Gross e Krook (BGK), que substitui Q(f, f) que contém uma grande quantidade de detalhes da colisão de duas partículas o que não influência muito nas medidas macroscópicas, por um operador J(f) que mantém apenas as características médias de Q(f, f). As propriedades principais de Q(f, f) que J(f) deve satisfazer são:

• Satisfazer a equação

$$\int \psi_i J(f) d\mathbf{v} = 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4)$$
(A.51)

onde  $\psi_i$  são os invariantes de colisão (ver Kremer (2005))

• e deve satifazer

$$\int \log(fJ(f))d\mathbf{v} \leqslant 0 \tag{A.52}$$

onde a igualdade é produzida se f é igual a distribuição de equilíbrio  $f_{eq}(\mathbf{v})$ .

Esta segunda propriedade expressa o fato de que um gás tende a ir para a distribuição de Maxwell. A maneira mais simples de garantir essas propriedades é assumir que  $f(\mathbf{v})$  se afasta de  $f_{eq}(\mathbf{v})$  em média de uma quantidade proporcional a última. Assim se  $\omega$ , a frequência de colisão, é uma constante em relação a  $\mathbf{v}$ , define-se

$$J(f) = \omega[f_{eq}(\mathbf{v}) - f(\mathbf{v})]$$
(A.53)

Da condição A.51, temos,

$$\int \psi_i f_e q(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int \psi_i f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4)$$
(A.54)

Então em qualquer ponto do espaço  $f_{eq}(\mathbf{v})$  deve ter a mesma densidade , velocidade e temperatura do gás , dada pela distribuição  $f(\mathbf{v})$ .

Com essa aproximação a equação A.41 fica:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \omega [f_{eq}(\mathbf{v}) - f(\mathbf{v})]. \tag{A.55}$$

Apesar de a aproximação BGK substituir a integral de colisão por um operador linearizado, essa aproximação ainda é não linear devido à dependência da distribuição de Maxwell, mas essa não linearidade é tolerável já que o cálculo da distribuição de equilíbrio é feito localmente no espaço.

### A.5 As Leis de conservação

A equação A.55 governa uma única função de distribuição. Assim, a fim de determinar o comportamento de fluxos macroscópicos, deve-se encontrar um meio de representar grandezas macroscópicas localmente conservadas a partir das funções de distribuição. A função distribuição  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ , representa a densidade de massa esperada das partículas na posição  $\mathbf{x}$ , com velocidade  $\mathbf{c}$ , no tempo t. Isto pode ser interpretado como um ensemble médio de todos os estados microscópicos do sistema que correspondem ao mesmo estado macroscópico. Assim, o estado macroscópico em cada posição  $\mathbf{x}$  pode ser encontrado a partir das  $F(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ determinando-se os momentos dessas funções com relação à velocidade. (ver Harris (2004)). Assim a densidade macroscópica do fluido no ponto  $\mathbf{x}$  e no tempo t, é dada por

$$\rho(\mathbf{x},t) = \int f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)d\mathbf{c}.$$
 (A.56)

Similarmente, o primeiro momento irá corresponder ao momento macroscópico do fluido:

$$\rho(\mathbf{x},t)\mathbf{u}(\mathbf{x},t) = \int \mathbf{c}f(\mathbf{x},\mathbf{c},t)d\mathbf{c}.$$
 (A.57)
O segundo momento da função distribuição, está relacionado energia total das partículas. A energia total é composta da energia cinética das partículas mais a energia cinética do fluido. Para separar as duas, define-se a velocidade peculiar  $\mathbf{c}_0$ , que é a velocidade da partícula, relativa à velocidade do fluido (também chamada velocidade peculiar ), i.e.,  $\mathbf{c}_0 = \mathbf{c} - \mathbf{v}$ . Assim, a energia interna do fluido deve corresponder a

$$E\rho(\mathbf{x},t) = \int \frac{|\mathbf{c}_0|^2}{2} f(\mathbf{x},\mathbf{c},t) d\mathbf{c}$$
(A.58)

O tensor de tensão pode ser pode ser expresso pela função de distribuição, lembrando a sua relação com o fluxo de momento. Se uma superfície infinitesimal é definida em torno de um ponto  $\mathbf{x}$  que se move com o fluido, a tensão é igual ao fluxo de momento que deixa a superfície. Assim,

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{x},t) = \int \mathbf{c}_0 \mathbf{c}_0 f(\mathbf{x},\mathbf{c},t) d\mathbf{c}$$
(A.59)

E a pressão (i.e, o traço de  $\Pi$ ), vale

$$P(\mathbf{x},t) = \frac{1}{3} \int |\mathbf{c}_0|^2 f(\mathbf{x},\mathbf{c},t) d\mathbf{c}$$
(A.60)

Assim, utilizando o teorema de equipartição de energia, para um gás ideal monoatômico,

$$P(\mathbf{x},t) = \frac{1}{3} \int |\mathbf{c}_0|^2 f(\mathbf{x},\mathbf{c},t) d\mathbf{c} = \rho RT$$
(A.61)

Como o fluxo de calor deve ser igual ao fluxo de energia interna que passa através de uma superfície que se move com o fluido:

$$\mathbf{Q}(\mathbf{x},t) = \int \frac{|\mathbf{c}_0|^2}{2} \mathbf{c}_0 f(\mathbf{x},\mathbf{c},t) d\mathbf{c}$$
(A.62)

Agora que escrevemos as grandezas macroscópicas a partir da função de distribuição, podemos escrever as leis de conservação a partir da equação de boltzmann, integrando nas velocidades:

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{c} + \int \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{c} = \int J d\mathbf{c}$$
(A.63)

$$\int \mathbf{c} \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{c} + \int \mathbf{c} (\mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}) d\mathbf{c} = \int \mathbf{c} J d\mathbf{c}$$
(A.64)

$$\int |\mathbf{c}|^2 \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{c} + \int |\mathbf{c}|^2 \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{c} = \int |\mathbf{c}|^2 J d\mathbf{c}$$
(A.65)

Todas as integrais envolvendo o fator de colisão J se anulam pois envolvem o momento de uma grandeza que se conserva (ver Kremer (2005)). Assim utilizando as equações A.56-A.59, podemos escrever:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \qquad (A.66)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \Pi \tag{A.67}$$

е

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (\mathbf{u} \cdot \Pi) - \nabla \cdot \mathbf{Q}$$
(A.68)

Notemos que nessas expressões, apesar de recuperamos as equações de conservação de grandezas macroscópicas, os detalhes de  $\mathbf{Q} \in \Pi$  não são especificados, já que, para tal, fazse necessário o conhecimento da forma específica de f. Podemos especificar os detalhes do tensor de tensões e do fluxo de calor utilizando a expansão de Chapman-Enskog.

## A.6 A expansão de Chapman-Enskog

Podemos definir limite hidrodinâmico como o conjunto macroestados para os quais as escalas das variáveis macroscópicas, que variam sobre as escalas espaciais e temporais, são muito maiores que as escalas microscópicas (que variam sobre o espaçamento da rede e duração do passo). Nesse sentido, uma conexão entre a escalas das variáveis macroscópicas e microscópicas é fundamental para as equações hidrodinâmicas do LBM.

Trabalhamos até o momento, com a equação de Boltzmann sem definir uma forma específica para a função distribuição, exceto no caso do equilíbrio (a distribuição de Maxwell) e existência de soluções de equilíbrio pode ser estabelecida sem a aproximação de Boltzmann, exigindo apenas que sejam satisfeitos o balanço detalhado e a existência de invariantes locais. Entretanto, no equilíbrio não existem fluxos de calor nem tensões diferentes daquelas encontradas em fluidos isotrópicos e estáticos. Sendo assim, precisamos estudar o comportamento da função distribuição em situações de não-equilíbrio.

Para estudar situações de não-equilíbrio utiliza-se um método pertubativo, i.e., escolhe-se um pequeno parâmetro  $\epsilon$ , e expande-se a função f em séries de potência de  $\epsilon$ :

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon^n f^{(n)} \tag{A.69}$$

Para podermos conectar as equações do LBM com as equações macrodinâmicas, esse parâmetro  $\epsilon$  não pode ser qualquer. Se denotarmos por T um tempo típico, L um comprimento típico e por  $\vartheta$  a velocidade molecular, então os termos da equação da equação de Boltzmann A.41, tem dimensões típicas de:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right] = \left[T^{-1}f\right] \tag{A.70}$$

$$\left[\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}}\right] = \left[\vartheta L^{-1} f\right] \tag{A.71}$$

$$[Q(f,f)] = \left[n\vartheta\sigma^2 f\right] \tag{A.72}$$

onde  $\sigma$  é o diâmetro molecular e  $n = \frac{\rho}{m}$  é a densidade numérica molecular. Podemos escrever ainda  $n\vartheta\sigma^2 \sim l^{-1}\vartheta$  onde l é o caminho livre médio, ou  $n\vartheta\sigma^2 \sim \tau^{-1}$ , onde  $\tau$  é o tempo médio livre.

Isto nos deixa com dois parâmetros adimensionais na equação de Boltzmann:  $\frac{\tau}{T}$  e  $\frac{l}{L}$ . De acordo com isso, comparando os lados esquerdo e direito de A.41, podemos esperar que  $\frac{\tau}{\tau}$  $\sim \frac{l}{L}$ . Dessa maneira, a razão  $\epsilon = \frac{l}{L}$  expressa as magnitudes relativas entre o lado direito e esquerdo da equação de Boltzmann. O número  $K_n = \frac{l}{L}$  é conhecido como número de Knudsen. Quando  $k_n \to 0$ temos um gás denso e quando  $K_n \to \infty$ as moléculas podem fluir livremente sem interagir. Neste trabalho iremos apenas nos concentrar no caso  $K_n \rightarrow 0$ .

Para um fluido newtoniano, com uma dada viscosidade, efeitos de não linearidade e pressão envolvem derivadas espaciais de primeira ordem. Assim para campos macroscópicos não homogêneos com comprimento de escala da ordem de  $\epsilon^{-1}$ , as escalas temporais para as quais os efeitos de convecção, devem ser da ordem de  $\epsilon^{-1}$ . Por outro lado, efeitos difusivos envolvem derivadas espaciais de segunda ordem e portanto envolvem escalas de tempo da ordem de  $\epsilon^{-2}$ . A fim de facilitar a notação, introduz-se duas variáveis auxiliares  $t_1 = \epsilon t$  e  $t_2 = \epsilon^2 t$ . Note que  $t_1$  e  $t_2$ , não são tempos diferentes, mas sim duas expressões para o mesmo tempo com diferentes escalas. Assim as derivadas parciais de uma função arbitrária  $G(\mathbf{r},t)$ pode ser expressa em termos das derivadas de  $G(\mathbf{r}, t_1, t_2)$ :

$$\frac{\partial G}{\partial \mathbf{r}} = \epsilon \frac{\partial G}{\partial \mathbf{r}_1}.$$
$$\frac{\partial G}{\partial t} = \epsilon \frac{\partial G}{\partial t_1} + \epsilon^2 \frac{\partial G}{\partial t_2}.$$

Embora os processos de difusão e convecção ocorram em escalas de tempo diferentes, eles  
envolvem escalas espaciais similares, de modo que podemos usar a mesma uma única escala  
para ambos processos. O método de Chapman-Enskog é baseado no seguinte argumento:  
As soluções das equações de conservação e da equação de Boltzmann são, em geral, não  
analíticas, e do mesmo modo, expansões em séries de potências de 
$$\epsilon$$
 não fornecem soluções  
válidas uniformemente para específicos problemas de condições iniciais e de contorno, mas  
alguns problemas podem ser evitados se expandirmos as equações em termos de  $\epsilon$ . (mais  
detalhes sobre o método uma comparação com a expansão de Hilbert podem ser encontrados  
em Cercignani (1969)).

Assim, podemos escrever, por exemplo,

ĩ

$$\frac{\partial}{\partial t} = \sum_{n} \epsilon^{n} \frac{\partial}{\partial t_{n}}.$$
(A.73)

Seguindo este procedimento e igualando os termos de mesma ordem em  $\epsilon$ , pode-se mostrar (Wolf-Gladrow (2000)) que:

$$\Pi_{\alpha\beta} = -\frac{nK_BT}{\omega} \left[ (\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \frac{\partial u_{\delta}}{\partial x_{\gamma}} - \delta_{\alpha\beta} \right].$$
(A.74)

# Apêndice B

## A equação de Navier-Stokes

A equação de Navier-Stokes para fluidos incompressíveis, é dada por [Lifshitz (1987)]

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{V}, \qquad (B.1)$$

em que V é a velocidade, P é a pressão,  $\rho$  é a densidade e  $\mu$  é a viscosidade. Esta é uma equação não linear na velocidade V e não possui solução analítica e cuja prova da existência de solução constitui um dos problemas do Prêmio Millennium. Mas, para poucos casos particulares, existem soluções analíticas.

#### B.1 O número de Reynolds

Os movimentos de um fluido são governados pela equação de Navier-Stokes. Esta equação produz fluxos turbulentos ou laminares dependendo do número de Reynolds, que é a razão entre as forças inerciais e as viscosas no fluido. Se o número de Reynolds é baixo, as forças viscosas dominam e pequenas perturbações no fluxo são amortecidas e o fluxo permanece laminar. Para altos números de Reynolds, as forças inerciais são mais importantes e as mesmas perturbações são amplificadas e tornam o fluxo turbulento. Fluxos com baixa velocidade são chamados de laminar, e com alta velocidade são chamados de turbulento. A transição de laminar para turbulento não depende apenas da velocidade. O fluxo deve depender da velocidade V e do tamanho do obstáculo L. Além disso, depende do fluido é caracterizado por sua viscosidade  $\nu$ . O número que relaciona essas três grandezas é conhecido como número de Reynolds e é dado por

$$Re = \frac{VL}{\nu}.$$
 (B.2)

Podemos utilizar as grandezas menciondas acima para deixar a equação B.1 adimensional. Assim escalando  $\mathbf{v} = \mathbf{V}/V$ ,  $\mathbf{x} = \mathbf{X}/L$ ,  $\nabla' = L\nabla$ ,  $\nabla'^2 = L^2\nabla^2$ , t' = tV/L. Inserindo na equação B.1 temos

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \frac{V^2}{L} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \frac{V^2}{L} = -\nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} \frac{V}{L^2}$$
(B.3)

e dividindo por $\frac{V^2}{L}$ 

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = -\nabla P + \frac{1}{Re}\nabla^2 \mathbf{v}$$
(B.4)

Neste novo formato a equação de Navier-Stokes é adimensional e assim, para qualquer tipo de fluxo, a velocidade reescalada  $\mathbf{v}$  e a pressão dependerão somente da posição reescalada  $\mathbf{x}$  e do número de Reynolds. O número de Reynolds fornece uma estimativa da importância das forças viscosas e não viscosas para um determinado fluxo. O gradiente de pressão usualmente tem um papel passivo, sendo criada como consequência dos movimentos de uma fronteira rígida ou da existência de atrito.

$$\frac{|(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}|}{|\nu\nabla^2\mathbf{v}|} \approx \frac{V^2/L}{\nu V/L} = \frac{VL}{\nu} = Re.$$
(B.5)

Assim, todos os fluxos do mesmo tipo nas com diferentes valores de v,  $L e \nu$  são descritos pela mesma solução adimensional se seus números de Reynolds são iguais. Tais fluxos serão ditos dinâmicamente similares.

# Apêndice C

# Estudo do Lattice Restrictive Primitive Model com Fast Multipole Method

#### Resumo

Neste trabalho desenvolvemos um algoritmo a fim de utilizar o Fast Multiple Method (FMM) para estudar o Lattice Restrictive Primitive Model (LRPM). Nosso código utiliza o algoritmo de Metropolis e a variação da energia do sistema é obtida a partir de tabelas pré calculadas com FMM, eliminando a necessidade de calcular a energia do sistema inteiro duas vezes.

## C.1 Introdução

Simulações envolvendo sistemas com interação de longo alcance, como o coulombiano, é ainda um desafio. Devido ao longo alcance das forças, a interação entre todas as partículas devem ser contabilizadas, o que, para sistemas com muitas partículas torna a simulação lenta ou mesmo inviável. Ao longo dos anos muitas técnicas foram desenvolvidas na tentativa de superar estas limitações. Mas mesmo um dos mais promissores, o método de Ewald, diminui o número de operações de  $O(N^2)$  para  $O(N^{\frac{3}{2}})$  [Esselink (1995)], onde N é o número de particulas do sistema. Uma técnica que surgiu para resolver problemas de astronomia, que pode também ser utilizada em problemas coulombiano é o FMM. Com ela o número de processos cai para  $O(N \log N)$ .

Embora o algoritmo FMM tenha sido originalmente criado para calcular a energia de um sistema num espaço contínuo, podemos utilizá-lo para simulações na rede. Nela, todas as possíveis posisões das partículas são pré-determinadas e funções (tais como os harmônicos esféricos) que dependem da posição da partícula podem ser pré determinadas também, acelerando ainda mais o processo. Na seção seguinte faremos uma breve introdução ao FMM. Mais detalhes e demonstrações podem ser encontrados em [Frenkel e Smit (2001); Greengard (1988); Greengard e Rokhlin (1987); Rose (1958)]

## C.2 Resumo sobre Fast Multipole Method

A principal ferramenta matemática utilizada no FMM é a expansão do fator  $R^{-1}$  do potencial eletrostático em hamônicos esféricos, da seguinte maneria: para todo  $R_i < R$ , podemos escrever  $\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R_i}|}$  como [Jackson (1999); Machado (2006)]

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_i|} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{R_i}{R}\right)^l Y_{l,m}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{l,m}(\theta, \phi),$$
(C.1)

enquanto para  $R < R_j$ ,

$$\frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}_j|} = \frac{1}{R_i} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{R}{R_j}\right)^l Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{l,m}(\theta, \phi),$$
(C.2)

onde  $\vec{R} = (R, \theta, \phi), \ \vec{R_i} = (R_i, \theta', \phi') \in Y_{l,m}(\theta, \phi) = A_l^m P_{l,m}(\cos\theta) e^{im\phi}$ , são os chamados harmônicos esféricos . Aqui  $A_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$  e  $P_{l,m}$  são os polinômios de Legendre. As séries (C.1) e (C.2) constituem expansões em harmônicos esféricos, do inverso da distância entre o ponto onde queremos calcular o potencial e posição da carga i (j). Assim,o potencial eletrostático devido a N partículas é

$$V(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \sum_{j,R< R_j} q_j \frac{R^l}{R_j^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_j, \phi_j) + \sum_{i,R> R_i} q_i \frac{R_i^l}{R^{l+1}} Y_{l,m}^*(\theta_i, \phi_i) \right\} Y_{l,m}(\theta, \phi).$$
(C.3)

Que geralmente é reescrito como:

$$V(\vec{R}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left( L_l^m R^l + \frac{M_l^m}{R^{l+1}} \right) Y_l m(\theta, \phi).$$
(C.4)

Os coeficientes  $L_l^m$  e  $M_l^m$  são conhecidos como momentos da expansão. Essa expansão é denominada local quando seus termos tem grau positivo e é denominada expansão de multipolos quando seus termos tem grau negativo. Dois casos particulares desta solução correspondem a escolher o potencial nulo no infinito com  $L_l^m = 0$ , ou o potencial nulo na origem com  $M_l^m = 0$ . Com base nessa expansão, os teoremas a seguir nos mostram como é possível alterar o centro da expansão [Greengard (1988); Schmidt e Lee (1991)]

O teorema seguinte permite transladar uma expansão de multipolo e é importante para o

desenvolvimento do método pois permite combinar expansões de multipolo feitas em origens diferentes em uma origem comum.

**Teorema C.2.1** (Translação de uma Expansão de Multipolos). Suponha que n cargas  $q_1, q_2, \dots, q_n$  estão localizadas dentro de uma esfera D de raio a com centro em  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$ cujas coordenadas referem-se a um sistemas de eixos com origem no ponto O, e que para pontos fora desta, o potencial devido a essas cargas é dado pela expansão de multipolos

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{i=0}^{n} q_i \frac{4\pi}{2l+1} (r_i)^l Y_l^{-m}(\alpha_i, \beta_i) \frac{Y_l^m(\theta', \phi')}{r'^{l+1}},$$
 (C.5)

onde  $P - Q = (r', \theta', \phi')$  e  $r_i$  são as distâncias das cargas em relação ao ponto Q. Então para qualquer ponto  $P = (r, \theta, \phi)$  fora da esfera  $D_1$  de raio  $(a + \rho)$  centrada em O,

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{n} q_i \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^{j} M_j^k \frac{Y_j^k(\theta,\phi)}{r^{j+1}},$$
 (C.6)

onde

$$M_{j}^{k} = \sum_{l=0}^{j} \sum_{m=-l}^{l} (r_{i})^{l} \frac{(4\pi)^{2}}{(2l+1)(2(j-l)+1)} Y_{l}^{-m}(\alpha_{i},\beta_{i}) \frac{J_{k-m}^{m} A_{j-l}^{k-m} A_{l}^{m} \rho^{j-l} Y_{j-l}^{-k+m}(\alpha,\beta)}{A_{j}^{k}},$$
(C.7)

e  $J_{k-m}^m$  é dado por:

$$J_m^{m'} = \left\{ egin{array}{ccc} (-1)^{l'} (-1)^{min(|m'|,|m|)} & se \ m \ m' > 0 \ (-1)^{l'} & caso \ contrário \end{array} 
ight.$$

O erro de truncamento é:

$$\left| V(P) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^p \sum_{k=-j}^j M_j^k \frac{Y_j^k(\theta, \phi)}{r^{j+1}} \right| \le \frac{\sum_{i=1}^n |q_i|}{r - (a+\rho)} \left( \frac{(a+\rho)}{r} \right)^{p+1}.$$
(C.8)

O teorema abaixo permite converter uma expansão de multipolo em uma expansão local. Será utilizado para escrever várias expansões de multipolo como uma expansão local em uma única origem.

**Teorema C.2.2.** Suponha que n cargas  $q_1, q_2, ...q_n$  estão localizadas dentro de uma esfera  $D_q$ de raio a com centro em  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  e que  $\rho > (c+1)a$  com c > 1. Então a correspondente expansão de multipolo converge dentro de uma esfera  $D_0$  de raio a centrada na origem de Q. Dentro de  $D_0$ , o potencial devido às cargas  $q_1, q_2, ...q_n$  é dado por

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^n q_i \sum_{a=0}^\infty \sum_{b=-a}^a L_a^b Y_a^b(\theta,\phi) r^a,$$



Figura C.1: Translação de expansão de multipolo

onde

$$L_{a}^{b} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{(4\pi)^{2} (r_{i})^{l} Y_{l}^{-m}(\alpha_{i},\beta_{i})}{(2l+1)(2a+1)} \frac{J_{b}^{m} A_{a}^{b} A_{l}^{m} Y_{a+l}^{m-b}(\alpha,\beta)}{\rho^{a+l+1} A_{a+l}^{b-m}}.$$
 (C.9)

 $com J_b^m$  dado por:

$$J_m^{m'} = \begin{cases} (-1)^{l'} (-1)^{\min(|m'|,|m|)} & se \ m \ m' > 0 \\ (-1)^{l'} & caso \ contrário \end{cases}$$

Além disso,

$$V(P) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=0}^p \sum_{k=-j}^j M_j^k \frac{Y_j^k(\theta, \phi)}{r^{j+1}} \bigg| \le \frac{\sum_{i=1}^n |q_i|}{ca-a} \left(\frac{1}{c}\right)^{p+1}.$$
 (C.10)



Figura C.2: Conversão de uma exp. de multipolo para exp. local

O seguinte teorema mostra como transladar a origem de uma expansão local truncada.

**Teorema C.2.3** (Translação de uma expansão local). Seja  $Q = (\rho, \alpha, \beta)$  a origem de uma expansão local

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{n} q_i \sum_{a=0}^{p} \sum_{b=-a}^{a} O_a^b Y_a^b(\theta', \Phi') r'^a,$$

onde  $P = (r, \theta, \Phi)$  e, assim como Q, tem origem em O. Além disso  $P - Q = (r', \theta', \Phi')$ 

Então,

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=0}^{n} q_i \sum_{a=0}^{p} \sum_{b=-a}^{a} O_a^b Y_a^b(\theta, \Phi) r^a.$$
 (C.11)

Onde

$$O_a^b = \sum_{l=0}^p \sum_{m=-l}^l \sum_{i=0}^n \frac{4\pi \left(r_i\right)^{l-a} \left(-1\right)^{l+a} Y_a^b(\alpha_i, \beta_i)}{(2l+1)(2a+1)} \frac{J_{l,m}^b A_{a-l}^{b-m} A_l^m Y_{a+l}^{m-b}(\alpha, \beta)}{A_a^b},$$
(C.12)

e

$$J_{l,m}^{m'} = \begin{cases} (-1)^{l} (-1)^{m} & se \ m \ m' < 0 \\ (-1)^{l} (-1)^{m'-m} & se \ m \ m' > 0 \ e \ |m'| < |m| \\ (-1)^{l} & caso \ contrário, \end{cases}$$



Figura C.3: translação de uma exp. local

Note que, para um sistema na rede, fatores geométricos como  $M_j^k$ ,  $L_a^b$ ,  $O_a^b \in Y_a^b(\theta, \Phi)r^a$ necessários aos teoremas acima, podem ser previamente calculados e armazendos em tabelas e utilizados no algoritmo descrito da seção seguinte.

#### C.2.1 Algoritmo FMM em 3D

Para executar o Fast Multipole Method dividimos o sistema para o qual desejamos calcular a energia em oito partes iguais. Cada célula formada com a divisão recebe um índice *i*. Cada célula *i* é novamente dividida em oito partes e assim sucessivamente até que, depois da última divisão, cada célula contenha aproximadamente uma partícula. O algoritmo é construído segundo um esquema comumente conhecido como árvore, para o qual sistema original é definido como sendo o nível zero ou raiz.

Cada célula formada na n-ésima divisão será denominada "célula i do nível n" e as caixas formadas no processo imediatamente seguinte serão chamadas "células filhas". Do mesmo modo, quando falarmos em "célula-mãe" de alguma célula i estaremos nos referindo à célula pertencente a um nível acima e que contém i. Uma ilustração esquemática da divisão de um sistema em 2D é mostrada do na figura C.4

Como estaremos trabalhando na rede, consideramos a mesma como sendo o último nível, chamado nível D e as células deste nível coincidirão com os sítios. Agrupando as células deste nível de oito em oito formamos o nível D-1 e procedemos assim, sucessivamente, até obtermos uma única caixa. O restante do procedimento é análogo ao do caso contínuo.



Figura C.4: Níveis de refinamento

O potencial em cada uma das células do último nível será calculado como a soma de duas partes, o potencial "próximo" (Vp) e o potencial "afastado" (Va).

Assim, a energia do sistema pode ser escrita da seguinte forma:

$$E = \sum_{i=1}^{N} (q_i V_i) = E = \sum_{i=1}^{N} q_i (V p_i + V a_i).$$
(C.13)

O potencial próximo é calculado diretamente, ou seja,

$$Vp_i = \sum_j \frac{q_j}{r_i - r_j},\tag{C.14}$$

onde o índice j indica todas as partículas que estão nas células que são primeiras e segundas vizinhas da célula i.

O cálculo do potencial afastado é feito em dois passos:

**Primeiro passo:** Para cada célula no maior nível de refinamento , determina-se, os coeficientes da expansão de multipolo com origem no centro da própria célula. Em seguida, para calcular os coeficientes da expansão de multipolo de uma célula mãe, são usadas as que já foram feitas para suas respectivas filhas, fazendo uma translação do centro da expansão para o centro da célula mãe (figura C.5) usando o **teorema** C.2.1.

Este processo é repetido do maior nível para o menor (figura C.6) até que se atinja o nível 2. Assim, ao final deste processo, para cada célula em cada nível existirá uma tabela contendo os  $M_a^b$  coeficientes da expansão.



Figura C.5: Esquema das translações de multipolo em 2D



Figura C.6: Esquema das translações de multipolo sucessivas em 2D

**Segundo passo:** O passo seguinte é formar as expansões locais para todas as caixas em todos os níveis começando do menor nível de refinamento. Isto é feito utilizando o **teorema** C.2.2 para converter as expansões de multipolo já feitas em expansões locais, com a finalidade de calcular a influência de cargas distantes sobre uma determinada carga. Isto só pode ser feito para células ditas " bem separadas" ou seja que não são primeiras nem segundas vizinhas de uma célula A.



Figura C.7: Lista de interação e conversão de multipolo:

As exp. de multipolo das células na lista de interação (em azul) da célula A (em amarelo) são convertidas em exp. locais com centro na célula A e somadas

Este o procedimento é realizado para todas as células que estão na Lista de interação da célula A. Depois de convertidos todos os coeficientes da expansões de multipolo, todas as expansões têm a mesma origem (o centro da célula A) e podem ser somadas (figura C.7).

Agora, a expansão resultante pode ser transladada usando o **teorema** C.2.3 para cada uma das células filhas ou, no caso de ser o maior nível de refinamento, usada para calcular o potencial. Suponha que a célula A esteja num nível n, a soma das expansões convertidas de todas as células na lista de interação da célula A, somada à expansão já transladada da célula mãe de A será transladada para todas as suas filhas (figura C.8).



Figura C.8: Translação de expansão local:

As exp. locais somadas (contabilizando a influência de todas as partículas na lista de interação (em azul)) são transladadas para a célula filha (em branco)

No próximo passo, ela deverá ser somada junto com as expansões convertidas do nível seguinte (figuras C.9 e C.10).



Figura C.9: Conversão de multipolo em níveis maiores:

as exp. de multipolo da lista de interação (em cinza) são convertidas em exp. locais com centro em B (em branco) e somadas.

		1	
		(	))
		1	 /

Figura C.10: somando expansão local com translação local:

As contribuições para o potencial na caixa B (em branco), devido às partículas nas caixas em azul e em cinza são contabilizadas depois de somar as exp. local (círculo vermelho) com a exp. local transladada (círculo verde).

# C.3 Simulações de Monte Carlo usando o FMM - Fast Multiple Monte Carlo (FMMC)

Os coeficientes determinados durante o FMM podem ser aproveitados para calcular as diferenças de energia provenientes de trocas de partículas realizadas em simulações de Monte Carlo no ensemble canônico.

Denotando por  $C[EM_{l,k}](r_j)$  o processo de converter uma expansão de multipolo  $(EM_{l,k})$ e determinar o potencial em  $r_j$ ,  $Tl[EL_{l,a}](r_j)$  o processo de transladar uma expansão local  $(EL_{l,a})$  e determinar o potencial em alguma posição  $r_j$ , podemos escrever a energia do sistema na forma

$$E = \sum_{ce=1}^{8^{D}} \sum_{j \in ce} \left( \sum_{v \in V_{ce}} \sum_{q_{v} \in v} \frac{q_{v}q_{j}}{|r_{s} - r_{j}|} \right) + q_{j} \sum_{k \in L_{ce}} C[EM_{D,k}](r_{j}) + q_{j}Tl \left[ \sum_{a \in L_{m(ce)}} C[EM_{(D-1,a)}] + Tl[...] \right] (r_{j})$$
(C.15)

Depois de calculada a energia inicial do sistema, teremos armazenadas, para célula em cada nível, tabelas com os coeficientes das expansões de multipolo, expansões locais e os valores da energia devido às partículas internas a cada célula e os valores das energias devido à interação das partículas da célula com as células vizinhas.

Após o sorteio de duas partículas  $(q_1 e q_2)$  de cargas diferentes, ou uma partícula e um sítio vazio, calculamos os novos coeficientes das expansões de multipolos no maior nível para  $q_1$  na posição de  $q_2$  e para  $q_2$  na posição de  $q_1$ . Todos os coeficientes de todas as expansões geradas a partir de agora serão armazenados em tabelas provisórias. Essas tabelas provisórias poderão substituir as criadas inicialmente ou ser zeradas dependendo se, no algoritmo de Metropolis, a troca for aceita ou não.

Ao determinarmos os novos coeficientes das expansões para  $q_1$  e  $q_2$ , verificamos se elas pertencem à mesma célula, digamos  $c_1$ . Em caso positivo, criamos uma nova tabela para  $EM_{D,c_1}$  substituindo os antigos coeficientes das expansões de  $q_1$  e  $q_2$  pelos novos:

$$(EM_{D,c_1})_{novo} = EM_{D,c_1} - Em_{1,q_1} + Em_{2,q_1} - Em_{2,q_2} + Em_{1,q_2}$$
$$= \sum_{j=1}^n Em_{j,q_j} - Em_{1,q_1} + Em_{2,q_1} - Em_{2,q_2} + Em_{1,q_2}.$$

E em caso contrário,

$$(EM_{D,c_1})_{novo} = \sum_{j=1}^{n} Em_{j,qj} - Em_{1,q1} + Em_{1,q2}$$
$$(EM_{D,c_2})_{novo} = \sum_{j=1}^{n} Em_{j,qj} - Em_{2,q2} + Em_{2,q1}.$$

Agora estas expansões devem devem ser transladadas para os níveis menores e substituir as antigas. Ao fazer isso devemos verificar se as expansões transladadas pertencem à mesma célula, ou seja se elas têm a mesma mãe. Portanto devemos ter

$$(EM_{(D-1,m(c_1))})_{novo} = EM_{(D-1,m(c_1))} - T[EM_{(D,c1)}] + T[(Em_{(D,c1)}))_{novo}] - T[Em_{(D,c2)}] + T[(EM_{(D,c2)})_{novo}] (EM_{(D-1,m(c_1))})_{novo} = \sum_{ce=1}^{8} T[EM_{(D,ce)}] - T[EM_{(D,c1)}] + T[(Em_{(D,c1)})_{novo}] - T[Em_{(D,c2)}] + T[(EM_{(D,c2)})_{novo}],$$

caso elas pertençam à mesma célula mãe e

$$(EM_{(D-1,m(c_1))})_{novo} = EM_{(D-1,m(c_1))} - T[EM_{(D,c1)}] + T[(EM_{(D,c1)})_{novo}]$$
  
$$(EM_{(D-1,m(c_2))})_{novo} = EM_{(D-1,m(c_2))} - T[EM_{(D,c2)}] + T[(EM_{(D,c2)})_{novo}]$$

Aqui,  $T[EM_{(l,i)}]$  indica a translação da expansão de multipolo da expansão  $EM_{l,i}$ . Este processo é repetido até que se atinja o nível 2.

Depois de atualizar as tabelas expansões de multipolo é necessário atualizar também as tabelas de conversão e translação local. Durante este processo uma lista com as tabelas alteradas é criada. Assim, no processo de conversão, somente as células que tem a tabela alterada na lista de interação precisam ser mudadas. Note que, uma vez alterada a tabela de conversão de uma célula, a tabela de conversão de suas filhas (até o maior nível) também devem ser alteradas. Assim sendo A a lista de células que contem a célula alterada temos

$$(El_{(l,c)})_{novo} = EM_{(l,c)} - El_{(l,c\in A)} + (El_{(D,c\in A)})_{novo} (El_{(l,c)})_{novo} = \sum_{ce\in L_{c_l}} EM_{(l,ce)} - El_{(l,c\in A)} + (El_{(D,c\in A)})_{novo}.$$

Então, depois de atualizar esta tabela, ela é transladada para as filhas da célula e o processo se repete até atingir o maior nível de refinamento.

Depois disto só resta atualizar a soma da energia entre as partículas das células vizinhas e as partículas sorteadas e a energia entre partículas que estão dentro da mesma célula que as partículas sorteadas.

## C.4 Resultados

Para verificar o código realizamos testes calculando a energia de um sistema com configurações aleatórias de partículas carregadas com cargas +1 e -1. Os resultados obtidos com FMM são comparados com o cálculo exato da energia, isto é:  $E = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ 

Realizamos testes dos dois algoritmos. Nas duas subseções a seguir apresentamos:

- uma comparação dos resultados do cálculo de energia através do algoritmo FMM com os resultados de cálculo direto;
- testes das propriedades termodinâmicas do LRPM obtidas através do FMMC.

#### Comparação com o cálculo exato

Executamos os algoritmos citados acima para sistemas em redes com  $8^4$ ,  $8^5$  e  $8^6$  sítios e Np partículas distribuídas aleatoriamente. Nas tabelas abaixo comparamos o FMM e o cálculo exato. Nos resultados obtidos com o FMM foram utilizadas expansões de multipolo com termos até l = 10. Os testes foram realizados em uma máquina com core I5 e 4Gb de RAM.

	Exato		FMM		
Np	tempo(s)	Energia	tempo(s)	Energia	
500	2	3.508380	19	3.508389	
1000	3	-22.207877	48	-22.207878	
2000	7	3.105283	106	3.105283	
10000	47	-287.63165	438	-287.63163	
20000	122	448.48697	511	448.48696	
50000	539	-855.3074	519	-855.3075	
100000	1874	533.43399	526	533.43390	
120000	2620	-1587.0037	532	-1587.0038	
150000	4015	1001.70315	540	1001.70316	
180000	5621	-1075.72291	545	-1075.72293	
200000	6888	-2384.61752	551	-2384.61753	
250000	10558	-5932.02582	556	-5932.02584	

Tabela: Energias determinadas pelo cáculo direto e FMM com  $8^6$  sítios.



**Figura C.11:** Comparação de tempo de execução entre FMM e cálculo exato. Sistema com  $8^6$  sítios

Podemos ver nos gráficos acima a eficiência do método quando comparado a um algoritmo que realiza  $O((Np)^2)$  operações. Notamos ainda que não é eficiente utilizar o FMM com sistemas de muitos sítios e poucas partículas. Isto ocorre principalmente devido ao grande número de tabelas pré-calculadas utilizadas pelo programa que devem ser carregadas antes de executar o algoritmo.

Quanto aos valores obtidos notamos são consistentes e lembramos que uma melhor precisão pode ser obtida aumentando o valor de l. Entretanto ressaltamos que aumentar o valor de l acarretará num aumento no tempo de execução do programa.

Um outro teste que efetuamos foi o cálculo da energia com a rede cheia e ordenada para um cristal do tipo NaCl, para a qual obtivemos energias cada vez mais próximas à de Madelung na medida em que aumentamos o tamanho da caixa. O valor teórico da energia de Madelung é -0,87378

Np	Energia
84	-0.86099
$8^{5}$	-0.86753
86	-0.87069

#### Testes no LRPM

O LRPM foi muito explorado nos últimos anos em simulações de Monte Carlo no ensemble canônico e grande canônico [Dickman e Stell (1999); Diehl e Panagiotopoulos (2005); Panagiotopoulos (2002, 2005)]. Com excessão do trabalho de Stell e Dickman [Dickman e Stell (1999)], que utilizam expansões de multipolo, os textos conhecidos adotam a Soma de Ewald. Estudado sempre sob condições periódicas de contorno o LRPM apresenta transição líquido-gás e transição ordem-desordem [Diehl e Panagiotopoulos (2005)].

Em nossos testes foram feitas simulações de Monte Carlo para o LRPM no ensemble canônico na região de baixas densidades. Definimos os seguintes parâmetros adimensionais:

$$T^* = \frac{k_B T}{J}, \ U^* = \frac{U}{J} \ \mathrm{com} \ J = \frac{4\pi\epsilon d^2}{e^2} \ \mathrm{e} \ \rho = \frac{Np}{V},$$

onde e é a carga elétrica, d é o tamanho da aresta de um sítio e  $\epsilon$  é a constante dielétrica.

A cada sítio da rede associamos um número de 1 a  $8^D$  (D=4, 5 ou 6) que indica a posição do sítio na caixa. Para as tentativas de movimento criamos três listas: uma com os números que indicam as posições das cargas positivas, uma com os números que indicam posições das cargas negativas e outra para os sítios vazios. Para realizar o sorteio executamos o seguinte procedimento:

Primeiro sorteamos dois números  $a \in b$  no intervalo [0, 1[. Em seguida fazemos uma das seguintes escolhas:

- Caso  $a \ge 0.5$  e  $b \ge 0.5$  sorteamos um número da lista de cargas positivas e um número da lista de cargas negativas.
- Caso  $a \ge 0.5$  e b < 0.5 sorteamos um número da lista de cargas positivas e um número da lista de sítios vazios.
- Caso a < 0.5 e  $b \ge 0.5$  sorteamos um número da lista de cargas negativas e um número da lista de cargas positivas.
- Cas<br/>oa<0.5 e b<0.5sorteamos um número da lista de cargas negativas <br/>e um número da lista de sítios vazios.

Realizado o sorteio, a mudança na energia é avaliada e o algoritmo de Metropolis [Metropolis e Ulam (1949)] executado, ou seja, configurações tentativa que tem energia menor são aceitas com probabilidade 1, enquanto aquelas que aumentam a energia  $(\Delta U^* > 0)$  são aceitas com probabilidade  $e^{-\Delta U^*/T^*}$ .

Na figura C.12 mostramos o resultado de simulações do FMMC para a energia como função da temperatura para densidades  $\rho = 0.04$  e  $\rho = 0.3$  em um sistema neutro com  $8^4$  sítios. O aumento abrupto da energia indica uma transição da região de coexistência para a fase homogênea. Os resultados da simulação apresentam boa concordância com os resultados obtidos por [GUIDI (2012)] para redes com L = 16, através de cálculo exato sob condições periódicas de contorno. A pequena discrepância em baixas temperaturas provavelmente deve-se a condições de contorno diferentes, questão que está sendo analisada em mais detalhes. Nas figuras C.13 e C.14 abaixo podemos ver as posições das partículas para diferentes passos de Monte Carlo. Iniciamos o sistema com uma distruíção aleatória de particulas positivas e negativas. Vemos claramente que o sistema relaxa para uma configuração de maior organização e agrupamento.



Figura C.12: Comparação com o cálculo exato :

energia por partícula versus temperatura para diferentes densidades. Os resultados de FMM são indicados por símbolos e os do cálculo exato [GUIDI (2012)] por linhas contínuas, ambos para L=16.



**Figura C.13:** Caixa de simulação com Configuração inicial(esq) e depois de 1000 passos de Monte Carlo(dir).



**Figura C.14:** Caixa de simulação após 5000 passos de Monte Carlo (esq) e e após 10000 passos (dir.).

#### 112 APÊNDICE C

## **Referências Bibliográficas**

- Abe (1997) T. Abe. Derivation of the lattice Boltzmann method by means of the discrete ordinate method for the Boltzmann equation. J. Comput. Phys., 131:241. Citado na pág. 10
- Adler (2013) Pierre Adler. Porous media: geometry and transports. Elsevier. Citado na pág. 49
- Alakoskela e Kinnunen (2007) Juha-Matti I Alakoskela e Paavo KJ Kinnunen. Thermal phase behavior of dmpg: the exclusion of continuous network and dense aggregates. Langmuir, 23(8):4203–4213. Citado na pág. 6
- **Balasubramanian** et al. (1987) K. Balasubramanian, F. Hayot e W. F. Saam. Darcy's law from lattice-gas hydrodynamics. *Phys. Rev. A*, 36(5):2248. Citado na pág. 50, 51
- Barroso et al. (2010) Rafael P Barroso, Karin A Riske, Vera B Henriques e M Teresa Lamy. Ionization and structural changes of the dmpg vesicle along its anomalous gel- fluid phase transition: A study with different lipid concentrations. Langmuir, 26(17):13805-13814. Citado na pág. 3, 4, 5, 6, 7, 8
- Batchelor (2000) G.K. Batchelor. Introduction to fluid dynamics. Cambridge University. Citado na pág. 49
- Beavers e Joseph (1967) Gordon S Beavers e Daniel D Joseph. Boundary conditions at a naturally permeable wall. *Journal of fluid mechanics*, 30(01):197–207. Citado na pág. 51, 52
- Bhattacharyya et al. (2006) S Bhattacharyya, S Dhinakaran e Arzhang Khalili. Fluid motion around and through a porous cylinder. Chemical Engineering Science, 61(13):4451-4461. Citado na pág. 58
- Breuer et al. (2000) M. Breuer, J. Bernsdorf, T. Zeiser e F. Durst. Accurate computations of the laminar flow past a square cylinder based on two different methods: lattice-Boltzmann and finite-volume. International Journal Of Heat and Fluid Flow, 21:186–196. Citado na pág. 46
- **Brinkman (1949)** HC Brinkman. A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles. *Applied Scientific Research*, 1(1):27–34. Citado na pág. 53
- Buick e Greated (2000) JM Buick e CA Greated. Gravity in a lattice boltzmann model. *Physical Review E*, 61(5):5307. Citado na pág. 21

- Capuani et al. (2006) Fabrizio Capuani, Ignacio Pagonabarraga e Daan Frenkel. Lattice-boltzmann simulation of the sedimentation of charged disks. The Journal of chemical physics, 124(12):124903. Citado na pág. 66, 70
- Cercignani (1969) Carlo Cercignani. Mathematical Methods in Kinetic Theory. Plenum Press. Citado na pág. 79, 82, 93
- Cercignani (1988) Carlo Cercignani. The Boltzmann equation and its applications. Springer, first ed. Citado na pág. 12, 13, 79, 83, 87
- Chatterji e Horbach (2007) Apratim Chatterji e Jürgen Horbach. Electrophoretic properties of highly charged colloids: A hybrid molecular dynamics/ lattice boltzmann simulation study. The Journal of chemical physics, 126(6):064907. Citado na pág. 74
- **Dardis e McCloskey (1998)** Orla Dardis e John McCloskey. Lattice Boltzmann scheme with real numbered solid density for the simulation of flow in porous media . *Phys. Rev E*, 57(4):4834. Citado na pág. 10, 50, 51, 54
- **Dickman e Stell (1999)** Ronald Dickman e George Stell. Phase diagram of the lattice restricted primitive model. *arXiv preprint cond-mat/9906364*. Citado na pág. 108
- **Diehl e Panagiotopoulos (2005)** Alexandre Diehl e Athanassios Z Panagiotopoulos. Phase diagrams in the lattice restricted primitive model: From order-disorder to gasliquid phase transition. *Physical Review E*, 71(4):046118. Citado na pág. 108, 109
- Doolen (1998) S. Chen e G. D. Doolen. . Annu. Rev. Fluid Mech., páginas 329–364. Citado na pág. 10
- Esselink (1995) Klaas Esselink. A comparison of algorithms for long-range interactions. Computer Physics Communications, 87(3):375-395. Citado na pág. 97
- Farhat (2014) Joon Sang; Kondaraju Sasidhar Farhat, Hassan; Lee. Accelerated Lattice Boltzmann Model for Colloidal Suspensions. Springer. Citado na pág.
- Feichtinger (2006) Christian Feichtinger. Simulation of moving charged colloids with the lattice Boltzmann method. Tese de Doutorado, Masterâs thesis, University of Erlangen-Nuremberg, Computer Science 10-Systemsimulation. Citado na pág. 65
- Filippova e Hänel (1998) Olga Filippova e Dieter Hänel. Grid refinement for latticebgk models. Journal of Computational Physics, 147(1):219-228. Citado na pág.
- F.J. Higuera e Benzi (1989) S. Succi F.J. Higuera e R. Benzi. . *Europhys. Lett.*, 9:345. Citado na pág. 10
- Frenkel e Smit (2001) Daan Frenkel e Berend Smit. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications, volume 1. Academic press. Citado na pág. 98
- Frish (1987) U. d'Humiï¿<sup>1</sup>/<sub>2</sub>res B. Hasslacher P. Lallemand Y. Pomeau e J.-P. Rivet Frish. Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions. *Complex Systems*, 1:649-707. Citado na pág. 10

- Gao e Sharma (1994) Y. Gao e M. M. Sharma. A LGA Model for Fluid flow in Heterogeneous Porous Media. *Transp. Porous Media*, 17:1–17. Citado na pág. 50
- **Ginzburg (2016)** Irina Ginzburg. Comment on âan improved gray lattice boltzmann model for simulating fluid flow in multi-scale porous mediaâ: Intrinsic links between lbe brinkman schemes. *Advances in Water Resources*. Citado na pág. 56
- **Goyeau** et al. (2003) B Goyeau, D Lhuillier, D Gobin e MG Velarde. Momentum transport at a fluid-porous interface. International Journal of Heat and Mass Transfer, 46(21):4071-4081. Citado na pág. 53
- **Greengard (1988)** Leslie Greengard. The rapid evaluation of potential fields in particle systems. MIT press. Citado na pág. 98
- **Greengard e Rokhlin (1987)** Leslie Greengard e Vladimir Rokhlin. A fast algorithm for particle simulations. *Journal of computational physics*, 73(2):325–348. Citado na pág. 66, 98
- **GUIDI (2012)** HENRIQUE SANTOS GUIDI. Modelos estatÃsticos para a transição ordem- desordem de camadas lipÃdicas. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. Citado na pág. 109, 110
- Harris (2004) S. Harris. An Introduction to the lattice Boltzmann Equation. Dover. Citado na pág. 12, 13, 90
- He e Luo (1997) X. He e L.S. Luo. On the theory of the lattice Boltzmann equation: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Phys. Rev. E*, 56: 6811. Citado na pág. 10
- He et al. (1997) Xiaoyi He, Qisu Zou, Li-Shi Luo e Micah Dembo. Analytic solutions of simple flows and analysis of nonslip boundary conditions for the lattice boltzmann bgk model. Journal of Statistical Physics, 87(1-2):115–136. Citado na pág.
- Hecht e Harting (2012) M. Hecht e J. Harting. Implementation of on-site boundary conditions for D3Q19 lattice Boltzmann. *Phys. Fluids*, 64(08114593). Citado na pág. 37
- Henry (1931) DC Henry. The cataphoresis of suspended particles. part i. the equation of cataphoresis. Em Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, volume 133, páginas 106–129. The Royal Society. Citado na pág. 62, 63
- Ho et al. (2009a) Chih-Fung Ho, Cheng Chang, Kuen-Hau Lin e Chao-An Lin. Consistent Boundary Conditions for 2D and 3D Lattice Boltzmann Simulations. CMES, 44(2):137–155. Citado na pág. 34, 37
- Ho et al. (2009b) Chih-Fung Ho, Cheng Chang, Kuen-Hau Lin e Chao-An Lin. Consistent boundary conditions for 2d and 3d lattice boltzmann simulations. Computer Modeling in Engineering and Sciences (CMES), 44(2):137. Citado na pág. 21
- Horbach e Frenkel (2001) Jürgen Horbach e Daan Frenkel. Lattice-Boltzmann method for the simulation of transport phenomena in charged colloids. *Physical Review E*, 64(6):061507. Citado na pág. 10, 66, 67

- Hou et al. (1994) Shuling Hou, Qisu Zou, Shiyi Chen, Gary D Doolen e Allen C Cogley. Simulation of cavity flow by the lattice boltzmann method. arXiv preprint comp-gas/9401003. Citado na pág. 13
- Hunter (2001) Robert J Hunter. Foundations of colloid science. Oxford University Press. Citado na pág. 61, 62, 64, 65
- Hunter (2013) Robert J Hunter. Zeta potential in colloid science: principles and applications, volume 2. Academic press. Citado na pág. 62
- Inamuro et al. (1995) Takaji Inamuro, Masato Yoshino e Fumimaru Ogino. A nonslip boundary condition for lattice boltzmann simulations. *Physics of Fluids (1994present)*, 7(12):2928-2930. Citado na pág.
- Jackson (1999) John David Jackson. Classical electrodynamics. Wiley. Citado na pág. 98
- Jones (1973) IP Jones. Low reynolds number flow past a porous spherical shell. Em Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, volume 73, páginas 231–238. Cambridge Univ Press. Citado na pág. 56, 59
- Kadanoff et al. (1987) L. Kadanoff, G. McNamara e G. Zanetti. A Poiseuille viscosimeter for lattice gas automata. *Complex Systems*, 1:791. Citado na pág. 40
- Koelman (1991) J. Koelman. A simple Lattice Boltzmann Scheme for Navier Stokes Fluid Flow. *Europhys Lett.*, 15(6):603-607. Citado na pág. 20
- Kremer (2005) Gilberto Medeiros Kremer. Uma Introdução à Equação de Boltzmann. EDUSP. Citado na pág. 12, 13, 79, 85, 86, 88, 89, 91
- Ladd (1993) A. J. C. Ladd. . *Physical Review Letters*, 70(9):1339. Citado na pág. 10
- Ladd (1994) A. J. C. Ladd. . J. Fluid Mech., páginas 271–285. Citado na pág. 44
- Lamy-Freund e Riske (2003) M Teresa Lamy-Freund e Karin A Riske. The peculiar thermo-structural behavior of the anionic lipid dmpg. *Chemistry and physics of lipids*, 122(1):19–32. Citado na pág. 6
- Lebedev L e V. (2010) Cloud M Lebedev L e Eremeyev V. Tensor analysis with applications in mechanics. World Scientific, first ed. Citado na pág. 16
- Lifshitz (1987) L. D. Landau e E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Pergamon Books Ltd, second ed. Citado na pág. 39, 95
- Lobaskin et al. (2004) Vladimir Lobaskin, Burkhard Dünweg e Christian Holm. Electrophoretic mobility of a charged colloidal particle: a computer simulation study. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(38):S4063. Citado na pág. 63, 66, 74
- Lobaskin et al. (2007) Vladimir Lobaskin, Burkhard Dünweg, Martin Medebach, Thomas Palberg e Christian Holm. Electrophoresis of colloidal dispersions in the low-salt regime. *Physical review letters*, 98(17):176105. Citado na pág. 63, 74
- Lyklema (1991) J Lyklema. Fundamentals of colloid and interface science. Solid-Liquid Interfaces. Citado na pág. 61, 62

- Machado (2006) Kleber Daum Machado. Teoria do eletromagnetismo. UEPG. Citado na pág. 98
- Masliyah e Polikar (1980) Jacob H Masliyah e Marcel Polikar. Terminal velocity of porous spheres. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 58(3):299–302. Citado na pág. 59
- Mei et al. (1999) Renwei Mei, Li-Shi Luo e Wei Shyy. An accurate curved boundary treatment in the lattice boltzmann method. Journal of computational physics, 155 (2):307–330. Citado na pág.
- Mei et al. (2000) Renwei Mei, Wei. Shyy, Dazhi Yu e Li-Shi Luo. Lattice Boltzmann Method for 3D Flows with curved Boundary. Journal of Computational Physics, 161(2):680-699. Citado na pág. 15
- Metropolis e Ulam (1949) Nicholas Metropolis e Stanislaw Ulam. The monte carlo method. Journal of the American statistical association, 44(247):335–341. Citado na pág. 109
- Monteferrante et al. (2014) Michele Monteferrante, Simone Melchionna e Umberto Marini Bettolo Marconi. Lattice boltzmann method for mixtures at variable schmidt number. The Journal of chemical physics, 141(1):014102. Citado na pág.
- Nandakumar e Masliyah (1982) K Nandakumar e Jacob H Masliyah. Laminar flow past a permeable sphere. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 60 (2):202-211. Citado na pág. 59
- Neale et al. (1974) G Neale, N Epstein e W Nader. Creeping flow relative to permeable spheres: Chem. engng sci. 1973 28 1865–1874. Chemical Engineering Science, 29(5):1352. Citado na pág. 56, 57, 59
- Neale e Nader (1974) Graham Neale e Walter Nader. Practical significance of brinkman's extension of darcy's law: coupled parallel flows within a channel and a bounding porous medium. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 52(4): 475-478. Citado na pág. 53
- Nield (1983) D Ao Nield. The boundary correction for the rayleigh-darcy problem: limitations of the brinkman equation. *Journal of Fluid Mechanics*, 128:37-46. Citado na pág. 53
- Nield e Bejan (2006) Donald A Nield e Adrian Bejan. Convection in porous media. Springer Science & Business Media. Citado na pág. 49
- Noymer et al. (1998) Peter D Noymer, Leon R Glicksman e Anand Devendran. Drag on a permeable cylinder in steady flow at moderate reynolds numbers. *Chemical* engineering science, 53(16):2859–2869. Citado na pág. 58
- Ochoa-Tapia e Whitaker (1995) J Alberto Ochoa-Tapia e Stephen Whitaker. Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid—I. Theoretical development. International Journal of Heat and Mass Transfer, 38(14):2635-2646. Citado na pág. 53, 54

- **Panagiotopoulos (2002)** Athanassios Z Panagiotopoulos. Critical parameters of the restricted primitive model. *The Journal of chemical physics*, 116(7):3007–3011. Citado na pág. 108
- Panagiotopoulos (2005) AZ Panagiotopoulos. Simulations of phase transitions in ionic systems. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(45):S3205. Citado na pág. 108
- Philip (2011) J. Pritchard Philip. JOHN WILEY & SONS, 8 ed. Citado na pág. 39, 45
- **Prestininzi** et al. (2015) Pietro Prestininzi, Andrea Montessori, Michele La Rocca e Sauro Succi. Reassessing the single relaxation time lattice boltzmann method for the simulation of darcy's flows. International Journal of Modern Physics C, página 1650037. Citado na pág.
- Qian et al. (1991) Y. H. Qian, D. D'Humières e P. Lallemand. Lattice BGK Models for Navier-Stokes Equation. *Europhys Lett.*, 1788(6):479. Citado na pág. 15
- **R.Mei e Shyy (2002)** D.Yu R.Mei e W. Shyy. Force evaluation in the Lattice Boltzmann method involving curved geometry. *Phys. Rev E*, 65. Citado na pág. 44
- Rodrigues (2011) W. G. Rodrigues. Sistemas carregados: modelos de simulação. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. Citado na pág. 67
- Rose (1958) ME Rose. The electrostatic interaction of two arbitrary charge distributions. Journal of mathematics and physics, 37(1):215-222. Citado na pág. 98
- Saffman (1971) Philip Geoffrey Saffman. On the boundary condition at the surface of a porous medium. *Studies in Applied Mathematics*, 50(2):93-101. Citado na pág. 52
- Schmidt e Lee (1991) Kevin E Schmidt e Michael A Lee. Implementing the fast multipole method in three dimensions. Journal of Statistical Physics, 63(5-6):1223-1235. Citado na pág. 98
- Sen et al. (2011) Subhankar Sen, Sanjay Mittal e Gautam Biswas. Flow past a square cylinder at low Reynolds numbers. INTERNATIONAL JOURNAL FOR NUMERICAL METHODS IN FLUIDS, 67:1160. Citado na pág. 46
- Shan e He (1998) X. Shan e X. He. Discretization of the velocity space in the solution of the Boltzmann equation. *Phys. Rev. Lett*, 80:65. Citado na pág. 10
- Sobolev (1989) S.L. Sobolev. Dover. Citado na pág. 42
- Succi (2001) S. Succi. The Lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond. Claderon Press Oxford. Citado na pág. 22, 50
- Sukop e Thorne Jr. (2006) M. C. Sukop e D. T Thorne Jr. Berlin: Springer. Citado na pág. 38, 50
- Thais A. Enoki (2012) Vera B. Henriques M. Teresa Lamy Thais A. Enoki. Light scattering structural characterization of DMPG vesicles along the bilayer anomalous phase transition. *Chemistry and Physics of Lipids*, 165:826–837. Citado na pág. xvii, 5, 6

- Walsh et al. (2009) Stuart DC Walsh, Holly Burwinkle e Martin O Saar. A new partial-bounceback lattice-Boltzmann method for fluid flow through heterogeneous media. Computers & Geosciences, 35(6):1186-1193. Citado na pág. 51
- Warren (1997) Patrick B Warren. Electroviscous transport problems via latticeboltzmann. International Journal of Modern Physics C, 8(04):889–898. Citado na pág. 67, 69
- White (2006) Frank White. Viscous Fluid Flow. McGraw-Hill. Citado na pág. 41, 44, 47
- Wolf-Gladrow (2000) D. A. Wolf-Gladrow. Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models an Introduction. Springer, Germany. Citado na pág. 16, 21, 26, 28, 29, 94
- Yoshida e Hayashi (2014) Hiroaki Yoshida e Hidemitsu Hayashi. Transmissionreflection coefficient in the lattice Boltzmann method. *Journal of Statistical Physics*, 155(2):277-299. Citado na pág. 51, 54
- **Ziegler (1993)** Donald P Ziegler. Boundary conditions for lattice boltzmann simulations. Journal of Statistical Physics, 71(5-6):1171-1177. Citado na pág.
- Zou e He (1997) Q Zou e X. He. On pressure and velocity boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model . *Phys. Fluids*, (9):1591–1598. Citado na pág. 31