

Levi Rodrigues Leite

Movimento Browniano e Difusão

Fortaleza – CE

15 de Dezembro de 2010

Levi Rodrigues Leite

Movimento Browniano e Difusão

Monografia apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para a obtenção do título de Bacharel em Física sob a orientação do professor Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.

Orientador:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM FÍSICA

Fortaleza – CE

15 de Dezembro de 2010

Monografia sob o título "*Movimento Browniano e Difusão*", apresentada por Levi Rodrigues Leite em 15 de Dezembro de 2010, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira
Departamento de Física – UFC
Orientador

Prof. Dr. Gil de Aquino Farias
Departamento de Física – UFC

Prof. Dr. André Auto Moreira
Departamento de Física – UFC

Dedico este trabalho à família e amigos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao professor *Wandemberg Paiva Ferreira* pelo seu acolhimento e orientação neste trabalho. Gostaria de agradecer a todos os Professores do Departamento de Física da UFC por todo o auxílio a minha formação profissional e pessoal. Agradeço também aos amigos: *Daniel Gomes, Daniel Marchesi, Davi Dantas, Diego Rabelo, Diego Ximenes, Diego Lucena, Hygor Piaget, Leandro Jader, Rafael Alencar, Saulo Dantas* e *Vagner Bessa*, por todo o apoio, incentivo e amizade criados durante todos estes anos no período de graduação. Gostaria de agradecer aos meus pais *Pedro Fausto Rodrigues Leite* e *Rosa Helena Rodrigues Leite* e ao meu irmão *Pedro Fausto Rodrigues Leite Júnior* pelo apoio em todos os momentos. Finalmente, agradeço a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente fizeram parte deste trabalho.

“Quem vence os homens é forte, mas quem vence a si mesmo é onipotente.”

Tao Te King, Cap.33

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo um estudo teórico do Movimento Browniano (MB). O teoria do MB possui inúmeras aplicações. No ramo da matemática bem como estatística, possui aplicabilidade para o estudo de sistemas que evoluem de forma aleatória. Na física, seu modelo teórico serve como base para outros fenômenos naturais que tenham comportamento semelhante. Na economia, dentre muitas aplicações, destaca-se a macroeconomia. O MB é estudado neste trabalho de 4 maneiras distintas, cada qual exigindo um conhecimento prévio específico. Por isso, nos primeiros capítulos, introduzimos alguns conceitos que terão sua utilidade esclarecida mais adiante. Uma abordagem introdutória é feita sobre processos estocásticos, uma vez que no estudo do MB obteremos uma equação na qual uma de suas variáveis é aleatória no tempo. Obteremos também a equação de Fokker-Planck, na qual governa a evolução temporal de uma dada distribuição de probabilidade, sendo então de grande utilidade no estudo do MB. Introduziremos também o problema do *Passo Aleatório*, onde constataremos a versatilidade deste modelo na descrição do MB. Será visto ainda a abordagem que Einstein desenvolveu para o MB. Todas estas abordagens nos levarão a equações com o mesmo princípio físico, ao qual daremos o nome de *difusão*. Este fenômeno, além de abordado ao longo do estudo do MB, também será visualizado partindo da *Lei de Fick*, que é uma observação empírica. Todas as abordagens nos levarão à uma visão mais ampla do sistema em estudo.

Abstract

The present work aims a theoretical study of Brownian Motion (MB). MB theory have many applications. In the branch of Mathematics and Statistics, have applicability for the study of systems the evolve in a random way. In the branch of Physics, MB theoretical model serves as the basis to approach other natural phenomena which have similar behavior. In the branch of Economy, among many applications, we can emphasize Macroeconomics situations. MB theory is studied in this work in 4 different ways, each one requiring a specific prior knowledge. That's why, in first chapters, we introduce some useful concepts that later will be clear. An introductory approach is made about stochastic process, since in MB study we obtain an equation one of its variables is random in time. We also obtain the Fokker-Planck equation, which describes the time evolution of a given probability distribution, being then of great importance to MB study. We also introduce the *Random Walk* problem, where we note the versatility of this model in the description of MB. Will be seen Einstein's approach to MB theory. All these approaches will lead us to equations with the same physical foundation, which is called *diffusion*. This phenomenon, also discussed in MB study, will be also displayed starting from *Fick's Law*, which is an empirical observation. All approaches lead us to a broader vision about the system under study.

Sumário

1	Introdução	p. 10
2	Introdução aos métodos estatísticos	p. 12
2.1	Motivação	p. 12
2.2	Processos Markovianos	p. 13
3	Aplicação dos métodos estocásticos	p. 16
3.1	Equação de Fokker-Planck	p. 16
3.2	Equação Mestra	p. 19
4	O Movimento Browniano	p. 20
4.1	Introdução	p. 20
4.2	O tratamento difusivo de Einstein	p. 21
4.3	A abordagem de Langevin	p. 26
4.4	A equação de Fokker-Planck	p. 31
4.5	O tratamento de M.Kac - <i>Random Walk</i>	p. 34
5	Difusão - Lei de Fick	p. 38
5.1	Primeira Lei de Fick	p. 39
6	Conclusão	p. 41

Referências

p. 42

Lista de Figuras

- 1 A partícula pesada colide inúmeras vezes com as partículas menores do fluido circundante. Esses choques aleatórios são de tal forma que o movimento não demonstra tangentes. p. 21
- 2 Observamos que o movimento da partícula pesada é muito irregular. Observou-se uma amostra durante 20 anos e conclui-se que o movimento nunca cessa. p. 22
- 3 Processo de difusão normal. As partículas fluem do meio mais concentrado para o menos concentrado. É desta observação empírica que surge a primeira Lei de Fick. p. 38

Capítulo 1

Introdução

A física estatística tem como foco a abordagem de sistemas presentes na natureza cujas flutuações existentes influem consideravelmente no seu estudo. Quando se pretende estudar sistemas com essas características que estão fora do equilíbrio, utilizamos um modelo físico denominado *física estatística do não-equilíbrio*. A maior parte dos sistemas que encontramos na natureza estão fora do equilíbrio, isso porque eles não se encontram em estados estacionários, estando sempre sujeito ao fluxo de energia e/ou matéria com a vizinhança. Um exemplo muito fácil de se imaginar consiste em dois corpos que estão a diferentes temperaturas, trocando portanto energia em forma de calor.

É importante ressaltar que o estudo destes sistemas engloba problemas que tratam de eventos aleatórios ou ainda de um conjunto de elementos que é descrito por uma variável aleatória, o que torna inviável obter o comportamento do sistema a partir de suas condições iniciais. É necessário portanto do uso da teoria das probabilidades para o estudo de fenômenos deste caráter, bem como de conceitos de processos markovianos e equações estocásticas, assunto que está abordado no capítulo 2.

No capítulo 3 aplicamos então os modelos matemáticos abordados em problemas de interesse físico, o que nos leva a obtenção da equação de Fokker-Planck, referente a evolução das distribuições de probabilidades, e a Equação Mestra, que governa a evolução temporal dos processos estocásticos markovianos.

Ainda dando seguimento as aplicações em sistemas de interesse físico, dedicamos o capítulo 4 ao estudo Movimento Browniano, que consiste no movimento aleatório de partículas causadas por um fluido circundante. Seu modelo matemático é muito potente pelas diversas aplicações em sistemas de caráter similar.

Por fim, estudaremos no capítulo 5 de maneira sucinta a abordagem empírica da difusão. A difusão é um processo espontâneo de transporte, seja de calor, matéria, etc., podendo ser caracterizado de maneira qualitativa (Equação da Difusão).

Capítulo 2

Introdução aos métodos estatísticos

2.1 Motivação

Um processo estocástico é um processo onde uma variável estocástica evolui de forma dependente a outra variável, no caso o tempo. Dessa forma, se Y é a nossa variável estocástica, o processo estocástico é $Y(t)$. Uma variável estocástica é definida quando especifica-se um conjunto de valores possíveis (um conjunto de estados) e a distribuição de probabilidade sobre este conjunto. A priori este conjunto pode, no nível de abordagem de nosso estudo, ser discreto ou contínuo.[1]

Sabemos que na mecânica estatística é comum o uso dos modelos matemáticos de processos estocásticos sendo esta a principal motivação para o seu estudo. Os sistemas abordados na mecânica estatística possuem um número muito grande de partículas, o que inviabiliza cálculos precisos. Com isso, surge a necessidade de utilizarmos os conceitos de média e probabilidades. Para isso, sempre levamos em consideração o que denominamos de *ensemble de sistemas*, que é a consideração do sistema em estudo como sendo realizado simultaneamente N vezes, sendo N o número de sistemas necessários para se obter valores consideráveis a respeito de médias, desvios, variâncias, etc, bem como da distribuição de probabilidades deste conjunto de estados.

O exemplo mais conhecido no ramo da física de processo estocástico é o Movimento Browniano, que será abordado posteriormente. É o movimento de uma partícula coloidal pesada em relação as partículas do fluido no qual está imerso. A variável estocástica nesse caso costuma ser a velocidade ou a posição da partícula Browniana. Com isso, para cada valor de t , temos uma probabilidade para o valor da variável.

2.2 Processos Markovianos

Probabilidade Condicional: A probabilidade condicional $P(y_2, t_2 | y_1, t_1)$ é definida através da seguinte relação:

$$P(y_1, t_1; y_2, t_2) = P(y_2, t_2 | y_1, t_1)P(y_1, t_1) \quad (2.1)$$

Ela nos diz que a probabilidade conjunta de se encontrar y_1 em t_1 e y_2 em t_2 é igual a probabilidade de se encontrar y_1 em t_1 vezes a probabilidade de se encontrar y_2 em t_2 , dado y_1 em t_1 . A probabilidade condicional deve satisfazer ainda a 3 propriedades:

1. $P \geq 0$
2. $\int P(y_2, t_2 | y_1, t_1) dy_2 = 1$
3. $P(y_2, t_2) = \int P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_1, t_1) dy_1$

Devemos observar que a propriedade 3 foi obtida a partir da equação 2.1. Quando integramos 2.1 em y_1 temos

$$\int P(y_1, t_1; y_2, t_2) dy_1 = P(y_2, t_2) \quad (2.2)$$

Um *processo markoviano* é definido pela expressão que se segue, conhecida como Propriedade de Markov:

$$P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}; \dots; y_1, t_1) = P(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}) \quad (2.3)$$

onde

$$t_1 < t_2 < \dots < t_n.$$

A propriedade Markoviana nos diz que em um processo Markoviano a probabilidade de transição de um valor y_{n-1} em um tempo t_{n-1} para um valor y_n em um tempo t_n depende exclusivamente do valor de y no tempo t_{n-1} , independente do que tenha previamente acontecido anteriormente no sistema.

Vamos agora considerar o caso para $n = 3$, onde teremos então um tempo inicial 1,

um tempo intermediário 2 e um tempo final 3:

$$P(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P(y_1, t_1; y_2, t_2)P(y_3, t_3|y_1, t_1; y_2, t_2) = \quad (2.4)$$

$$P(y_1, t_1)P(y_2, t_2|y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2) \quad (2.5)$$

Através da equação 2.3, obteremos a *equação de Chapman-Kolmogorov* integrando em y_2 e dividindo ambos os lados por $P(y_1, t_1)$:

$$P(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P(y_1, t_1)P(y_2, t_2|y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2) \quad (2.6)$$

Integrando em y_2 :

$$\int P(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3)dy_2 = \int P(y_1, t_1)P(y_2, t_2|y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2)dy_2 \quad (2.7)$$

$$P(y_1, t_1; y_3, t_3) = P(y_1, t_1) \int P(y_2, t_2|y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2)dy_2 \quad (2.8)$$

$$P(y_3, t_3|y_1, t_1)P(y_1, t_1) = P(y_1, t_1) \int P(y_2, t_2|y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2)dy_2 \quad (2.9)$$

Dividindo ambos os lados por $P(y_1, t_1)$:

$$P(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int P(y_2, t_2|y_1, t_1)P(y_3, t_3|y_2, t_2)dy_2 \quad (2.10)$$

A equação de Chapman-Kolmogorov prediz que a probabilidade de transição de y_1 em t_1 para y_3 em t_3 pode ser obtida pelo produto da probabilidade de transição de y_1 em t_1 para algum valor y_2 (em um instante intermediário t_2) e a probabilidade de transição deste valor para o valor final y_3 em t_3 , somando sobre todos os valores intermediários possíveis de em y_2 . [2]

A equação de Chapman-Kolmogorov descreve sequências Markovianas. Quando se

trata de problemas físicos, estamos frequentemente nos referindo a problemas de natureza Markoviana, ressaltando portanto a importância da equação obtida acima. A partir dela, poderemos deduzir outras duas equações de grande aplicação em problemas físicos: a *Equação de Fokker-Planck* e a *Equação Mestra*.

Capítulo 3

Aplicação dos métodos estocásticos

3.1 Equação de Fokker-Planck

Nesta seção iremos obter a equação de Fokker-Planck, que descreve a evolução das distribuições de probabilidade. Dentre outras aplicações, a equação de Fokker-Planck é muito utilizada para a descrição estatística do Movimento Browniano de uma partícula em um fluido.[3, 4]

Já vimos que na forma contínua a equação de Chapman-Kolmogorov pode ser escrita na seguinte forma:

$$P(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P(y_2, t_2 | y_1, t_1) P(y_3, t_3 | y_2, t_2) dy_2 \quad (3.1)$$

Como podemos escolher o instante inicial arbitrariamente, as probabilidades condicionais devem depender apenas do intervalo de tempo entre os instantes iniciais e finais. Por isso podemos reescrever a equação de Chapman-Kolmogorov na seguinte forma:

$$P(y_3, t_3 - t_1 | y_1) = \int P(y_2, t_2 - t_1 | y_1) P(y_3, t_3 - t_2 | y_2) dy_2 \quad (3.2)$$

Fazendo a seguinte mudança de variáveis: $t_3 - t_1 = t + \delta t$ e $t_2 - t_1 = t$, teremos então:

$$P(y_3, t + \delta t | y_1) = \int P(y_2, t | y_1) P(y_3, \delta t | y_2) dy_2 \quad (3.3)$$

Nosso principal foco é a aplicação no estudo do Movimento Browniano. Vamos então reescrever esta equação em função das velocidades, onde nosso instante final 3 está associado a velocidade final v e o nosso instante inicial 1 está relacionado com a velocidade inicial v_0 :

$$P(v, t + \delta t | v_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(v', t | v_0) P(v, \delta t | v') dv' \quad (3.4)$$

, onde podemos interpretar $P(v, \delta t | v')$ como uma transição entre dois estados que possuam velocidades diferentes. Afim de obter a equação de Fokker-Planck, vamos agora introduzir uma função $\xi(v)$ para escrever a equação anterior na forma integral:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v, t + \delta t | v_0) \xi(v) dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(v', t | v_0) P(v, \delta t | v') \xi(v) dv' dv \quad (3.5)$$

Vamos agora expandir o lado esquerdo da equação (3.5) em série de Taylor:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v, t + \delta t | v_0) \xi(v) dv = \langle \xi(v) \rangle + \delta t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial P(v, t | v_0)}{\partial t} \xi(v) dv + \dots \quad (3.6)$$

sendo o valor esperado de $\xi(v)$:

$$\langle \xi(v) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(v, t | v_0) \xi(v) dv \quad (3.7)$$

Vamos agora desenvolver $\xi(v)$ em série de Taylor:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v, \delta t | v') \xi(v) dv = \quad (3.8)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v, \delta t | v') [\xi(v') + \xi'(v')(v - v') + \frac{1}{2} \xi''(v')(v - v')^2 + \dots] dv = \quad (3.9)$$

$$\xi(v') + \xi'(v')' A(v') \delta t + \frac{1}{2} \xi''(v') B(v') \delta t + \dots \quad (3.10)$$

onde

$$A(v')\delta t = \int_{-\infty}^{+\infty} P(v, \delta t|v')(v - v')dv \quad (3.11)$$

e

$$B(v')\delta t = \int_{-\infty}^{+\infty} P(v, \delta t|v')(v - v')^2 dv \quad (3.12)$$

Com isso o lado direito da equação (3.5) fica

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} P(v', t|v_0)P(v, \delta t|v')\xi(v)dv'dv = \quad (3.13)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v', t|v_0)[\xi(v') + \xi'(v')A(v')\delta t + \frac{1}{2}\xi''(v')B(v')\delta t\dots]dv' \quad (3.14)$$

Integrando por partes:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v', t|v_0)\xi'(v')A(v')dv' = - \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(v')\frac{\partial}{\partial v'}[P(v', t|v_0)A(v')]dv' \quad (3.15)$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v', t|v_0)\xi''(v')B(v')dv' = - \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(v')\frac{\partial^2}{\partial (v')^2}[P(v', t|v_0)B(v')]dv' \quad (3.16)$$

Substituindo as equações (3.15), (3.16) e (3.6) obtidas acima em (3.5), temos finalmente:

$$\frac{\partial P(v, t|v_0)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v}[A(v)P(v, t|v_0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2}[B(v)P(v, t|v_0)] \quad (3.17)$$

A equação de Fokker-Planck foi aplicada primeiramente na descrição estatística do Movimento Browniano. O Movimento Browniano obedece a equação de Langevin. Esta equação pode ser resolvida para diferentes perturbações estocásticas, no entanto, vemos na equação de Fokker-Planck uma outra alternativa de abordar o problema, considerando

uma densidade de probabilidade em $v(t)$. Temos então uma outra ferramenta disponível para utiliza-la quando conveniente.[5]

3.2 Equação Mestra

Existe ainda uma abordagem mais geral que pode ser feita para o caso em que deseje-se estudar a evolução temporal de processos estocásticos markovianos. Vamos chamar de $P(y, t)$ a probabilidade de se encontrar um sistema no estado macroscópico y em um tempo t . Podemos então escrever:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t) = T_{dentro} - T_{fora} \quad (3.18)$$

sendo a taxa de variação da probabilidade de T_{dentro} dada por

$$T_{dentro} = \sum_{y'} P(y', t) w(y' \rightarrow y) \quad (3.19)$$

onde $w(y' \rightarrow y)$ é a probabilidade de que o sistema mude do estado y' para o estado y . De forma análoga:

$$T_{fora} = \sum_y P(y, t) w(y \rightarrow y') \quad (3.20)$$

o que substituindo em 3.18 nos fornece:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(y, t) = \sum_{y'} [P(y, t) w(y \rightarrow y') - P(y', t) w(y' \rightarrow y)] \quad (3.21)$$

que é a Equação Mestra. Como podemos ver, trata-se de um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem que descrevem a evolução temporal da probabilidade de um determinado sistema ocupar cada um dos estados de um conjunto discreto.[5]

Capítulo 4

O Movimento Browniano

4.1 Introdução

Em 1828 o botânico Robert Brown observou que pequenas partículas imersas em um fluido apresentavam um movimento aleatório. Posteriormente, este movimento recebeu em sua homenagem o nome de Movimento Browniano(MB)[6, 7, 8]. Primeiramente Brown imaginou que aquelas partículas na verdade eram seres vivos, no entanto, muitos experimentos foram realizados e com isso, diversas características foram observadas, dentre as quais podemos destacar[9, 10]:

1 - O movimento observado era extremamente irregular, com translações e rotações, além de que a trajetória da partícula demonstrava não ter tangente;

2 - Duas partículas parecem se mover de forma independente, mesmo que estejam muito próximas (distância de diâmetros);

3 - Quanto menor a partícula maior o seu movimento;

4 - A composição e a densidade das partículas pareciam não exercer nenhuma influência;

5 - Quanto menos viscoso é o fluido, maior movimentação da partícula;

6 - Quanto maior a temperatura, maior movimentação da partícula;

7 - O movimento nunca cessa.

Com todas essas informações a disposição, a hipótese que ganhou força é que o movimento das partículas era devido a choques com as partículas do fluido que o cercava. Diversos modelos surgiram para descrever o MB. Iremos agora neste capítulo estudar

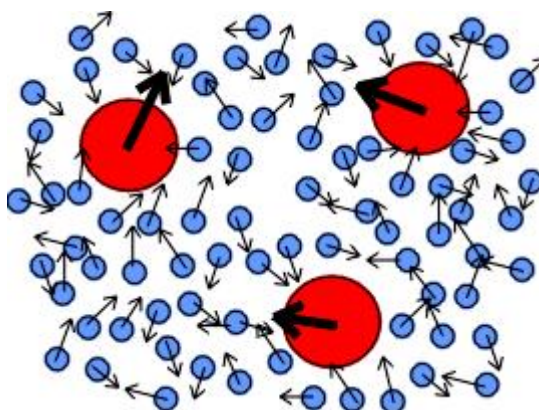


Figura 1: A partícula pesada colide inúmeras vezes com as partículas menores do fluido circundante. Esses choques aleatórios são de tal forma que o movimento não demonstra tangentes.

4 abordagens diferentes: O tratamento de Einstein, o tratamento de Langevin, através da equação de Fokker-Planck e pelo tratamento de M.Kac, baseado no Passo Aleatório (*Random Walk*)[11].

4.2 O tratamento difusivo de Einstein

Em 1905 Einstein mostrou 3 trabalhos muito relevantes, dentre os quais um deles é o seu modelo para o estudo do MB[12]. Além das diversas aplicações de um modelo matemático que embasa o problema estudado, o pioneirismo no estudo do MB também impulsiona novos trabalhos, trabalhos estes que estudaremos adiante. Do ponto de vista da importância histórica, vale ressaltar que este modelo reforçou a teoria atômico-molecular no estudo da estrutura da matéria, que era uma teoria pouco aceita na época.

Atualmente o estudo do MB possui diversas aplicações, destacando-se o estudo de sistemas fora do equilíbrio.

Para começarmos a abordagem de Einstein, vamos primeiramente considerar que as partículas em suspensão tem um movimento independente das demais partículas. Isso pode ser considerado para tempos não muito pequenos, que chamaremos de τ .

Vamos considerar N partículas em suspensão no líquido. Essas partículas irão, no intervalo de tempo entre τ e $t + \tau$ sofrer um deslocamento no eixo x tal que $\Delta x = \mu$, sendo μ uma variável que pode assumir valores diferentes para cada partícula que se movimenta. Observe que com os diferentes valores que μ pode assumir podemos associar a ela uma distribuição de probabilidades de tal forma que podemos considerar que a fração de partículas que sofre um deslocamento entre x e $x + \mu$, no intervalo de tempo τ , pode

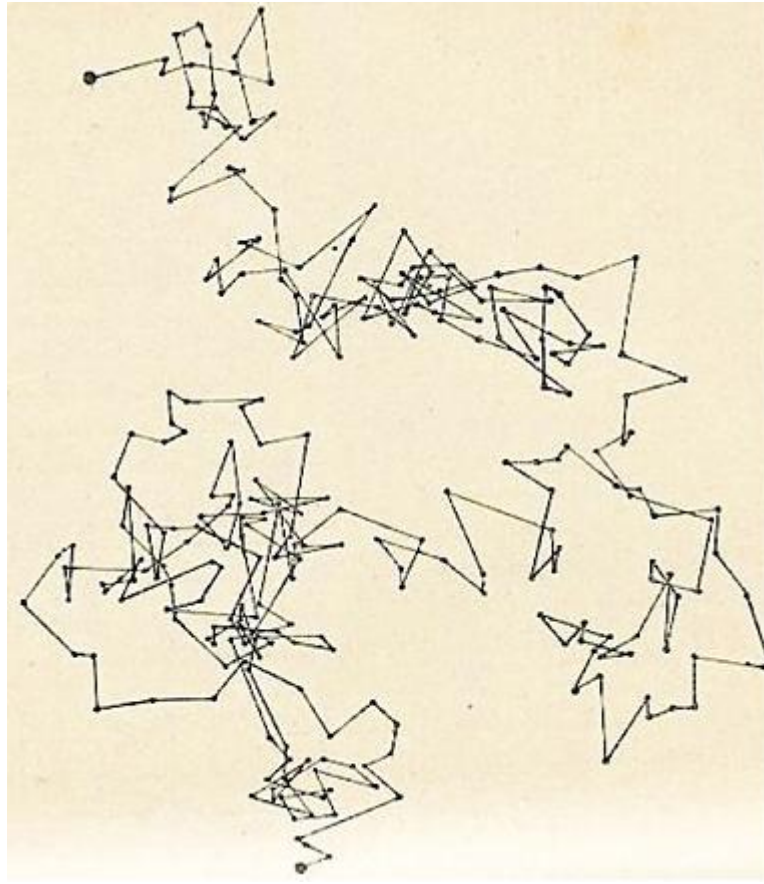


Figura 2: Observamos que o movimento da partícula pesada é muito irregular. Observou-se uma amostra durante 20 anos e conclui-se que o movimento nunca cessa.

ser expresso da seguinte forma[12]:

$$\frac{dN}{N} = \xi(\mu)d\mu \quad (4.1)$$

onde $\xi\mu$ satisfaz a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi(\mu)d\mu = 1 \quad (4.2)$$

Vamos agora chamar de $\eta(x, t)$ o número de partículas por unidade de comprimento. Considerando passado o tempo t , o número de partículas no instante $t + \tau$ que estão entre x e $x + \mu$ é:

$$\eta(x, t + \tau)dx = dx \int_{\mu=-\infty}^{\mu=+\infty} \eta(x + \mu, t)\xi(\mu)d\mu \quad (4.3)$$

onde τ é muito pequeno. Vamos então fazer uma expansão em série de Taylor onde nos será conveniente expandirmos até a segunda ordem:

$$\eta(x, t + \tau) \cong \eta(x, t) + \tau \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial t^2} + \dots \quad (4.4)$$

μ também é pequeno, então repetiremos o procedimento para $\eta(x + \mu, t)$ em potências até segunda ordem em μ :

$$\eta(x + \mu, t) \cong \eta(x, t) + \mu \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu^2}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (4.5)$$

Vamos agora substituir as duas expansões acima na equação (4.3), fazendo a simplificação $\eta(x, t) = \eta$:

$$\eta + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = \eta \int_{-\infty}^{+\infty} \xi(\mu) d\mu + \frac{\partial \eta}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \xi(\mu) d\mu + \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \xi(\mu) d\mu \dots \quad (4.6)$$

Devemos observar que não existe nenhuma preferência no movimento das partículas sobre o eixo x , logo a distribuição de probabilidade associada a variável μ é simétrica em relação ao eixo y . Isso nos leva a concluir que a função $\xi(\mu)$ é uma função par, ou seja, que $\xi(\mu) = \xi(-\mu)$. Com base nisso, podemos resolver as integrais da equação anterior. A primeira dessas integrais nada mais é do que η multiplicado pela condição de normalização, que é 1. O segundo termo do lado direito possui uma integral de uma função par multiplicado por uma função ímpar. O produto de uma função par por uma ímpar resulta em uma função ímpar. Como o intervalo da integração varia de $-\infty$ a $+\infty$, o segundo termo se anula. Substituindo os resultados encontrados e dividindo-os por τ , temos então:

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

onde

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \xi(\mu) d\mu \quad (4.8)$$

Chamamos D de coeficiente de difusão. Se tomarmos o limite

$$\tau \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} \ll \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (4.9)$$

A equação (4.7) fica

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (4.10)$$

Esta é a forma padrão da equação da difusão.

Vamos agora obter o coeficiente D . Vamos supor um conjunto de partículas suspensas em um fluido e considerar que elas estão em um estado de equilíbrio dinâmico. Devemos assumir que as partículas estão sob a influência de uma força K que depende da distância, mas não do tempo. Einstein obteve que a condição de equilíbrio poderia ser expressa pela seguinte equação[12]:

$$-K\eta + \frac{RT}{N} \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0 \quad (4.11)$$

onde η é o número de partículas em suspensão. Esta equação mostra que este estado de equilíbrio com a força K é causada pelas pressões osmóticas. Vamos agora dividir a condição de equilíbrio dinâmico em dois movimentos opostos[12]:

I - Um movimento da substância suspensa sob a influência da força K agindo em cada partícula suspensa;

II - Um processo de difusão que surge devido ao movimento aleatório das partículas produzido pelo movimento das moléculas sob efeito térmico.

As partículas suspensas devem ser consideradas esféricas com raio ρ e o líquido com coeficiente de viscosidade k . Assim, a força K impele a partícula a se mover com a velocidade

$$\frac{K}{6k\pi\rho} \quad (4.12)$$

aonde passarão

$$\frac{K\eta}{6k\pi\rho} \quad (4.13)$$

partículas por unidade de área e por unidade de tempo.

Chamando de m a massa da partícula, por conta da difusão, irão passar

$$-D\frac{\partial\eta}{\partial x} \quad (4.14)$$

partículas por unidade de área e unidade de tempo. Para manter o equilíbrio dinâmico devemos ter

$$\frac{K\eta}{6k\pi\rho} - D\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0 \quad (4.15)$$

Da equação (4.11) obtemos que:

$$-K\eta + \frac{RT}{N}\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0 \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial x} = \frac{K\eta}{6Dk\pi\rho} \quad (4.17)$$

e da equação

$$\frac{K\eta}{6k\pi\rho} - D\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial x} = \frac{KN\eta}{RT} \quad (4.19)$$

Igualando as equações (4.17) e (4.19) temos então:

$$\frac{K\eta}{6Dk\pi\rho} = \frac{KN\eta}{RT} \quad (4.20)$$

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6k\rho\pi} \quad (4.21)$$

o que mostra que o coeficiente de difusão depende apenas no coeficiente de viscosidade

do líquido e no tamanho das partículas suspensas[12].

4.3 A abordagem de Langevin

Vamos considerar uma partícula de massa m imersa em um fluido. Afim de simplificar o nosso estudo, vamos considerar o caso unidimensional. A partícula está então sob efeito da viscosidade do fluido, que será considerada proporcional à sua velocidade. Dessa forma temos a seguinte equação do movimento[4, 13, 14, 15]:

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F(t) \quad (4.22)$$

sendo

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (4.23)$$

é a velocidade e x é a posição da partícula. O primeiro termo do lado direito representa a força viscosa onde α é uma constante e $F(t)$ representa a força aleatória que o fluido exerce na partícula. Em média a força das moléculas que o fluido exerce é nula, logo

$$\langle F(t) \rangle = 0 \quad (4.24)$$

e vamos considerar também que o impactos são independentes, isso implica que

$$\langle F(t)F(t') \rangle = B\delta(t - t') \quad (4.25)$$

Com essas duas propriedades a equação (4.22) chama-se *equação de Langevin*. Vamos dividir por m esta equação e escrevê-la na forma:

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \zeta(t) \quad (4.26)$$

sendo $\gamma = \frac{\alpha}{m}$ e $\zeta(t) = \frac{F(t)}{m}$. $\zeta(t)$ é o ruído e é uma variável estocástica. Sendo assim, já vimos que possui as seguintes propriedades:

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad (4.27)$$

e

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t-t') \quad (4.28)$$

sendo $\Gamma = \frac{B}{m^2}$.

Levando em consideração que a velocidade quadrática média e o deslocamento quadrático médio são grandezas mensuráveis, é relevante o seu cálculo.

Velocidade quadrática média: Vamos supor que a solução da equação (4.26) tenha a seguinte forma:

$$v(t) = u(t)e^{-\gamma t} \quad (4.29)$$

onde $u(t)$ é uma função ainda não determinada. Substituindo em (4.26), temos então:

$$\frac{du}{dt}e^{-\gamma t} - \gamma u(t)e^{-\gamma t} = -\gamma u(t)e^{-\gamma t} + \zeta(t) \quad (4.30)$$

Então

$$\frac{du}{dt} = \zeta(t)e^{\gamma t} \quad (4.31)$$

Multiplicando por dt dos dois lados e efetuando a integração, temos:

$$\int_0^t du = \int_0^t \zeta(t')e^{-\gamma t'} dt' \quad (4.32)$$

$$u = u_0 + \int_0^t \zeta(t')e^{\gamma t'} dt' \quad (4.33)$$

Com isso, da (4.29), temos:

$$\frac{v(t)}{e^{-\gamma t}} = v_0 + \int_0^t \zeta(t')e^{\gamma t'} dt' \quad (4.34)$$

$$v(t) = v_0e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t \zeta(t')e^{\gamma t'} dt' \quad (4.35)$$

sendo v_0 a velocidade inicial da partícula.

Queremos calcular a variância, portanto precisamos do valor de $\langle v \rangle$. Da equação anterior e da propriedade (4.27), temos que

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad (4.36)$$

Então

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t \zeta(t') e^{\gamma t'} dt' \quad (4.37)$$

Elevando ao quadrado

$$(v - \langle v \rangle)^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t \zeta(t') \zeta(t'') e^{\gamma(t'+t'')} dt' dt'' \quad (4.38)$$

Observe que tirando a média da equação anterior e usando a propriedade (4.28), temos

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \int_0^t \Gamma e^{2\gamma t'} dt' \quad (4.39)$$

Vamos trabalhar primeiramente o lado esquerdo da equação:

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \langle v^2 - 2v\langle v \rangle + \langle v \rangle^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - 2\langle v \rangle^2 + \langle v \rangle^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 \quad (4.40)$$

Vamos agora desenvolver a integral do lado direito. Fazendo a substituição $u = 2\gamma t'$, logo $dt' = \frac{du}{2\gamma}$, e a integral fica então

$$\int_0^t \Gamma e^{2\gamma t'} dt' = \frac{\Gamma}{2\gamma} \int_0^{2\gamma t} e^u du = \frac{\Gamma}{2\gamma} e^{2\gamma t} - \frac{\Gamma}{2\gamma} = \frac{\Gamma}{2\gamma} (e^{2\gamma t} - 1) \quad (4.41)$$

Como o lado direito da equação está multiplicado por $e^{-2\gamma t}$ então:

$$\left(\frac{\Gamma}{2\gamma}e^{2\gamma t} - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right)e^{-2\gamma t} = \frac{\Gamma}{2\gamma} - \frac{\Gamma}{2\gamma}e^{-2\gamma t} = \frac{\Gamma}{2\gamma}(1 - e^{-2\gamma t}) \quad (4.42)$$

logo temos finalmente

$$\langle v^2 \rangle - (\langle v \rangle)^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma}(1 - e^{-2\gamma t}) \quad (4.43)$$

No regime estacionário sabemos que $\langle v \rangle = 0$. Para tempos longos, $e^{-2\gamma t} \rightarrow 0$ e então

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma} \quad (4.44)$$

Sabemos da teoria cinética dos gases que

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (4.45)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Substituindo (4.44) em (4.45):

$$\frac{1}{2}m\frac{\Gamma}{2\gamma} = \frac{1}{2}k_B T \quad (4.46)$$

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} \quad (4.47)$$

Por fim, lembrando que $B = \Gamma m^2$ e que $\alpha = \gamma m$, obtemos

$$B = 2\alpha k_B T \quad (4.48)$$

Deslocamento Quadrático Médio: Sabemos que

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt' \quad (4.49)$$

sendo x_0 a posição inicial da partícula. Substituindo a equação (4.35) em (4.49):

$$x = x_0 + v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' + \int_0^t e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} \zeta(t'') e^{\gamma t''} dt'' dt' \quad (4.50)$$

Resolvendo a primeira integral com a substituição $u = -\gamma t'$ e $dt' = -\frac{du}{\gamma}$:

$$\int_0^t e^{-\gamma t'} dt' = -\frac{1}{\gamma} \int e^u du = -\frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t} + \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (4.51)$$

Com o resultado acima e invertendo a ordem das integrais do último termo, temos então

$$x = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \int_0^t \zeta(t'') e^{\gamma t''} \int_t^{t''} e^{-\gamma t'} dt' dt'' \quad (4.52)$$

Resolvendo a integral para t' :

$$x = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt'' \quad (4.53)$$

onde tirando a média obtemos:

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (4.54)$$

Temos x e temos $\langle x \rangle$, com isso para obter o desvio quadrático médio devemos subtrair:

$$x - \langle x \rangle = \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt'' \quad (4.55)$$

e elevar a expressão obtida ao quadrado:

$$(x - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \zeta(t') \zeta(t'') (1 - e^{\gamma(t'-t)}) (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt' dt'' \quad (4.56)$$

Ao calcularmos a média, usando a equação (4.28), temos então:

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \int_0^t (1 - e^{\gamma(t'-t)})^2 dt' \quad (4.57)$$

resolvendo a integral

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \left[t - \frac{2}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \right] \quad (4.58)$$

Uma estudo relevante consiste em considerar t muito longo. Neste caso temos que

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = Dt \quad (4.59)$$

sendo $D = \frac{\Gamma}{\gamma^2} = \frac{B}{\alpha^2}$ o coeficiente de difusão. Como $B = 2\alpha k_B T$, logo

$$D = \frac{2k_B T}{\alpha} \quad (4.60)$$

Esta equação é conhecida como relação de *Einstein-Smoluchowski*.

4.4 A equação de Fokker-Planck

Nesta seção iremos utilizar a equação de Fokker-Planck para abordar o mesmo sistema abordado nos dois tópicos anteriores. Este sistema pode ser descrito por uma equação de movimento que governa a evolução temporal das distribuições de probabilidade[3].

Para isso, vamos inicialmente considerar a seguinte equação:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \xi(t) \quad (4.61)$$

onde x representa uma coordenada generalizada. No caso do MB, podemos considerá-la o que acharmos mais conveniente, geralmente a posição ou a velocidade, e $f(x)$ representa a força que atua na partícula e $\eta(x, t)$ representa a distribuição de probabilidade de encontrarmos esta partícula entre x e $x + \mu$. Fazendo:

$$\frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [f(x)\eta(x, t)] - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial x^2} = 0 \quad (4.62)$$

Se colocarmos $\frac{\partial}{\partial x}$ em evidência, teremos:

$$\frac{\partial}{\partial x} [f(x)\eta(x, t)] - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} [f(x)\eta(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x}] \quad (4.63)$$

Vamos definir uma quantidade

$$S(x, t) = f(x)\eta(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x} \quad (4.64)$$

que substituída na equação (4.25) nos leva diretamente à:

$$\frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.65)$$

Observe que esta equação é uma equação de continuidade onde $S(x, t)$ representa uma corrente de probabilidade.

Vamos agora integrar a equação em x num dado intervalo $[a, b]$:

$$\int_b^a \frac{\partial}{\partial t} \eta(x, t) dx + \int_b^a \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.66)$$

No primeiro termo a derivada parcial é em relação a t , logo ela sai da integral:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_b^a \eta(x, t) dx \quad (4.67)$$

mas

$$\int_b^a \eta(x, t) dx = 1 \quad (4.68)$$

Logo

$$\int_b^a \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.69)$$

como

$$\frac{dS}{dx} = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{dx}{dx} + \frac{\partial S}{\partial t} \frac{dt}{dx} = \frac{\partial S}{\partial x} \quad (4.70)$$

Então vemos facilmente que a solução da integral é

$$\int_b^a \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} = S(a, t) - S(b, t) \quad (4.71)$$

o que leva ao resultado

$$S(a, t) = S(b, t) \quad (4.72)$$

que é a conservação da probabilidade.

Vamos agora obter a solução da equação de Fokker-Planck para o caso estacionário, ou seja, o caso onde $S(x = a, t) = S(x = b, t) = 0$. Da equação (4.64)

$$f(x)\eta(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (4.73)$$

$$\frac{d}{dx} \ln \eta(x) = \frac{2}{\Gamma} f(x) \quad (4.74)$$

Considerando

$$f(x) = -\frac{d}{dx} V(x) \quad (4.75)$$

$$\frac{d}{dx} \ln \eta(x) = -\frac{2}{\Gamma} \frac{d}{dx} V(x) \quad (4.76)$$

então

$$\ln \eta(x) = -\frac{2}{\Gamma} V(x) + cte \quad (4.77)$$

assim

$$\eta(x) = A \exp\left(-\frac{2}{\Gamma} V(x)\right) \quad (4.78)$$

sendo A uma constante de normalização.

4.5 O tratamento de M.Kac - *Random Walk*

O problema do *random walk*[16], que iremos considerar unidimensional, pode ser formulado da seguinte maneira: Uma partícula se localiza inicialmente na origem, e efetua "passos" aleatórios de comprimento fixo l . Os passos devem ser considerados como independentes entre si (eventos independentes).

A probabilidade de efetuar-se um passo para a direita será p , e a probabilidade da partícula efetuar um passo para a esquerda será $q = 1 - p$. Observe que como cada passo possui comprimento l , a localização da partícula no eixo x , após N passos, é

$$x = ml \tag{4.79}$$

É de nosso interesse então obter a probabilidade $P_N(m)$ de encontrar a partícula na posição $x = ml$ após N passos. Chamando n_1 o número de passos para a direita e n_2 o número de passos para a esquerda, temos obviamente que

$$N = n_1 + n_2 \tag{4.80}$$

Considerando o lado direito do nosso movimento no eixo x como positivo, o deslocamento resultante m é

$$m = n_1 - n_2 \tag{4.81}$$

Se considerarmos que uma partícula efetuou N passos, sendo n_1 para a direita, então

$$m = n_1 - n_2 = n_1 - (N - n_1) = 2n_1 - N \tag{4.82}$$

Vamos agora considerar uma sequência qualquer tal que tenhamos n_1 passos para a direita e n_2 passos para a esquerda. A probabilidade dessa sequência específica é[15]

$$p.p.p.\dots.pXq.q.q.\dots.q = p^{n_1}q^{n_2} \tag{4.83}$$

No entanto, observe que existem inúmeras maneiras diferentes de sequências aonde temos N passos sendo n_1 para a direita e n_2 para a esquerda. O número de combinações distintas é dado por

$$\frac{N!}{n_1!n_2!} \quad (4.84)$$

Portanto a probabilidade $P_N(n_1)$ de termos, em um total de N passos, n_1 passos para a direita e $n_2 = N - n_1$ passos para a esquerda é obtida multiplicando a equação (4.83) e (4.84):

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!n_2!} p^{n_1} q^{n_2} \quad (4.85)$$

A distribuição de probabilidade (4.85) damos o nome de *distribuição binomial*. Levando em consideração a expansão binomial de $(p + q)^N$:

$$(p + q)^N = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} \quad (4.86)$$

Devemos observar que a distribuição (4.85) satisfaz a condição de normalização:

$$\sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1} = (p + q)^N = 1^N = 1 \quad (4.87)$$

onde usamos o teorema binomial.

Vamos nos focar agora em encontrar a probabilidade $P_N(m)$ da partícula se encontrar em $x = ml$. de (4.80) e (4.81):

$$n_1 = \frac{N + m}{2} \quad (4.88)$$

$$n_2 = \frac{N - m}{2} \quad (4.89)$$

Substituindo em (4.85):

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}} \quad (4.90)$$

ou[15]

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)!\left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} (1-p)^{\frac{N-m}{2}} \quad (4.91)$$

Nosso intuito é utilizar este formalismo para estudar o fenômeno da difusão. Devemos observar que a probabilidade de encontrar a partícula em $x = ml$ só pode ser atingido por uma partícula que esteja em $x = (m-1)l$ ou $x = (m+1)l$, com isso[16]:

$$P_{N+1}(m) = pP_N(m-1) + qP_N(m+1) \quad (4.92)$$

Para tornar nossa equação contínua, vamos supor que τ seja o tempo necessário para realizar um passo[4, 5, 16]. Considerando que N seja muito grande, podemos substituir $P_N(m)$ por $\eta(N\tau, ml) = \eta(t, x)$. Com isso a equação (4.92) fica

$$P_{N+1}(m) = \eta((N+1)\tau, ml) = \eta(N\tau + \tau ml) = \eta(t + \tau, x) \quad (4.93)$$

$$= \eta(N\tau, (m+1)l) = \eta(N\tau, ml + l) = \eta(t, x + l) \quad (4.94)$$

$$= \eta(N\tau, (m-1)l) = \eta(N\tau, ml - l) = \eta(t, x - l) \quad (4.95)$$

Vamos substituir então estas equações em (4.92):

$$\eta(t + \tau, x) = p\eta(t, x - l) + q\eta(t, x + l) \quad (4.96)$$

Expandindo o lado esquerdo e o direito em série de Taylor até a segunda ordem:

$$\eta + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = (p + q)\eta + l(q - p) \frac{\partial \eta}{\partial x} + (p + q) \frac{l^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (4.97)$$

Mas já vimos que $p + q = 1$, então

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{l}{\tau} (q - p) \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{l^2}{2\tau} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (4.98)$$

Para nos aproximarmos do MB, vamos considerar que $p = q = \frac{1}{2}$. Se definirmos $D = \frac{l^2}{2\tau}$, então a equação (4.98) pode ser escrita na forma

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (4.99)$$

Recaímos então na equação da difusão.

Capítulo 5

Difusão - Lei de Fick

O fenômeno que denominamos *difusão* consiste no movimento aleatório das partículas quando estas fluem de um meio mais concentrado para um menos concentrado, ou seja, quando o sistema tende ao equilíbrio. Essa transferência difusiva é consequência do movimento molecular térmico[17, 18, 19, 20].

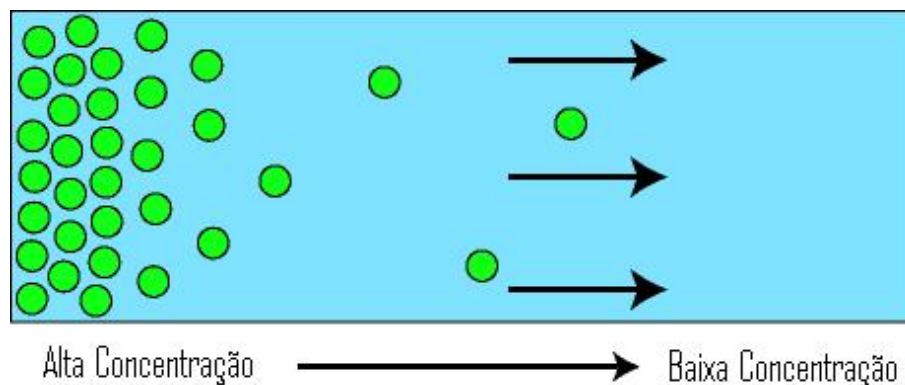


Figura 3: Processo de difusão normal. As partículas fluem do meio mais concentrado para o menos concentrado. É desta observação empírica que surge a primeira Lei de Fick.

Apesar de que quando analisamos o movimento a nível microscópico ele apresenta um caráter caótico, quando analisado de forma macroscópica, não se restringindo a uma partícula em si mas sim no seu conjunto, conseguimos averiguar certas regularidades e com isso formular leis e equações para estudá-las. Inúmeros foram os cientistas que contribuíram para uma descrição matemática da difusão, dentre os quais podemos destacar Adolph Fick em 1855 e Albert Einstein, no seu famoso ano "miraculoso" de 1905.

5.1 Primeira Lei de Fick

Neste trabalho vimos diversas maneiras de se obter a Equação da Difusão. No entanto, todas estas maneiras partiram do estudo do MB. Iremos agora estudar a difusão sob outro ângulo e obter a equação que a descreve através de uma observação empírica[21, 22]:

O fluxo tende a ir das regiões de maior concentração para as regiões de menor concentração com magnitude proporcional ao gradiente da concentração.

Esta é a *Primeira Lei de Fick*. Podemos então escrevê-la da seguinte forma:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}\rho \quad (5.1)$$

onde J é o fluxo, que pode ter unidades de $\frac{\text{atomos}}{\text{cm}^2\text{s}}$ ou $\frac{\text{mols}}{\text{cm}^2\text{s}}$, ou equivalentes. D é o coeficiente de difusão e temos como unidade $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. O coeficiente de difusão expressa a velocidade com que a concentração se difunde. ρ é a concentração. O sinal negativo indica o fluxo para as regiões de menor concentração.

Levando em consideração a conservação da massa, temos que

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t} = \vec{\nabla}\cdot\vec{J} \quad (5.2)$$

Substituindo (5.1) em (5.2):

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t} = \vec{\nabla}\cdot(-D\nabla\rho) \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\vec{\nabla}^2\rho \quad (5.4)$$

Temos então uma dedução simples da Equação da Difusão para 3 dimensões. Para uma dimensão, temos a equação já várias vezes obtida:

$$\frac{\partial\rho(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2\rho(x,t)}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

É relevante também considerarmos o caso de uma força externa atuante no sistema.

Com isso, nossa equação para a densidade de corrente pode ser então escrita da seguinte forma:

$$J = -D\vec{\nabla}\rho + \mu\vec{F}\rho \quad (5.6)$$

onde μ recebe o nome de *mobilidade*. Com isso

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\vec{\nabla}^2\rho - \mu\vec{\nabla}\cdot(\vec{F}\rho) \quad (5.7)$$

Esta é a ED com uma força externa. Podemos ainda considerar a ED para o caso onde não há conservação da massa. Para esta situação a equação da continuidade assume a forma

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\vec{J} = \delta \quad (5.8)$$

Quando $\delta > 0$, estamos dizendo que existe criação da substância em questão, e quando $\delta < 0$, uma aniquilação dela. Substituindo na Lei de Fick, temos então

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\vec{\nabla}^2\rho + \delta \quad (5.9)$$

esta é a ED não-homogênea. Podemos então obter uma ED mais geral, onde os dois casos acima são considerados simultaneamente. Isso nos leva então a

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = D\vec{\nabla}^2\rho - \mu\vec{\nabla}\cdot(\vec{F}\rho) + \delta \quad (5.10)$$

Capítulo 6

Conclusão

As equações obtidas pelas quatro diferentes abordagens do MB mostraram a eficácia de todos os métodos utilizados para seu estudo, onde cada qual apresenta a sua vantagem e sua desvantagem. Vimos que o MB se mostrou um excelente problema para o entendimento dos processos estocásticos, sendo de fundamental importância para o estudo de sistemas fora do equilíbrio. Pudemos observar que a Equação de Fokker-Planck pode ser utilizada para descrever o MB. Ela também pode ser usada para descrever processos markovianos mais gerais. Observamos que, de acordo com Einstein, o coeficiente de difusão depende apenas no coeficiente de viscosidade do líquido e no tamanho das partículas suspensas. Pela abordagem de Langevin, vimos que ela se equivale a descrição de Einstein para tempos longos. Caracterizamos neste caso o movimento da partícula suspensa por uma equação diferencial estocástica. Concluimos ainda que a partícula suspensa pode ser considerada como efetuando um movimento aleatório de tal forma que consideremos $p = q = \frac{1}{2}$, e assim fazendo uso da teoria do Passo Aleatório. Além da concordância dos modelos entre si, vemos que também estão totalmente de acordo com as observações empíricas, uma vez que foram obtidas as mesmas equações tanto pelas 4 abordagens feitas do MB como pelo estudo da difusão através da primeira Lei de Fick.

Referências

- [1] Papoulis, Athanasios, Pillai, S. Unnikrishna (2001). *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math.
- [2] *Markov process (mathematics)* - Britannica Online Encyclopedia
- [3] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications* (Springer, Nova Iorque, 1996), Series in Synergetics, v. 18.
- [4] T. Tomé e M.J. Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001).
- [5] S.R.A. Salinas, *Introdução a Física Estatística* (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999).
- [6] Robert Brown, *A brief Account of Microscopical Observations made in the Months of June, July, and August, 1827, on the Particles contained in the Pollen of Plants; and on the general Existence of active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*, Philosophical Magazine N. S. 4 (1828), 161-173.
- [7] Robert Brown, *Additional Remarks on Active Molecules*, Philosophical Magazine N. S. 6 (1829), 161-166.
- [8] Intelligence and Miscellaneous Articles: *Brown's Microscopical Observations on the Particles of Bodies*, Philosophical Magazine N. S. 8 (1830), 296.
- [9] Jean Perrin, *Brownian movement and molecular reality*, translated from the Annales de Chimie et de Physique, 8me Series, 1909, by F. Soddy, Taylor and Francis, London, 1910.
- [10] William M. Ord, M.D., *On some Causes of Brownian Movements*, Journal of the Royal Microscopical Society, 2 (1879), 656-662.
- [11] J.M. Silva, J.A.S. Lima, *Quatro abordagens para o Movimento Browniano*, Revista Brasileira de Ensino de Física, v.29, n.1, p.25-35, (2007).
- [12] A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 549 (1905).
- [13] P. Langevin, Compt. Rend. 146, 530 (1908).

-
- [14] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* 15, 1 (1943).
 - [15] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, Nova Iorque, 1965).
 - [16] M. Kac, *Am. Math. Month.* 54, 369 (1947).
 - [17] Shermon, P.G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill (1963).
 - [18] Shaw, D., *Atomic Diffusion in Semiconductors*, Plenum (1973).
 - [19] Park, G.S., *Diffusion in Polymers*, Academic Press (1968).
 - [20] Ruoff, A.L., *Materials Science*, Prentice-Hall (1973).
 - [21] A. Fick, *Poggendorff's Annel. Physik.* (1855), 94, 59.
 - [22] A. Fick, *Phil. Mag.* (1855), 10, 30. (in English)