A difusão como função do tempo

Na postagem Coeficiente de difusão, mostrei como é que podemos obter a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura e a mobilidade das partículas em suspensão na água. Na presente postagem, mostro que, em média, o quadrado do deslocamento de uma partícula em suspensão aumenta proporcionalmente com o tempo. Assim, se tivermos um conjunto de partículas em suspensão na água e, inicialmente, elas estiverem todas em uma região muito limitada, em torno da origem de coordenadas, então, com o tempo, elas ocuparão uma região cujo raio médio crescerá proporcionalmente à raiz quadrada do intervalo de tempo decorrido desde o início.

Como na postagem Coeficiente de difusão, sendo $\mathbf{F}_L(t)$ a força de Langevin e supondo que o empuxo cancela o peso, a equação de movimento para a partícula fica

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}_L(t) - \gamma\frac{d\mathbf{r}}{dt}, \tag{1}$$

onde $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ é o vetor posição da partícula, m é sua massa efetiva e $\gamma > 0$ é a constante de proporcionalidade entre a força de resistência imposta pela água e a velocidade da partícula em suspensão. Cada uma das partículas tem seu movimento descrito por uma equação como a Eq. (1). O que queremos é obter o valor médio dos deslocamentos ao quadrado das partículas, isto é, queremos encontrar $\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle$, onde os parênteses pontiagudos, $\langle\rangle$, indicam a média no ensemble de partículas, supondo que todas partem da origem com velocidade inicial nula. Para podermos obter uma equação de movimento para $\mathbf{r}^2$, multiplicamos a Eq. (1) escalarmente por $\mathbf{r}$ e obtemos

$$m\mathbf{r}\cdot\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L(t) - \gamma\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt}. \tag{2}$$

Agora, note o seguinte:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}) = \mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{d\mathbf{r}}{dt}\cdot\mathbf{r} = 2\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

e, portanto,

$$\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}(\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}^2\right). \tag{3}$$

Também note que

$$\frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right) = \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)\cdot\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right) + \mathbf{r}\cdot\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}$$

e, assim,

$$\mathbf{r}\cdot\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right) - \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)\cdot\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right) = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}\cdot\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right) - \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2. \tag{4}$$

Substituindo a Eq. (3) na Eq. (4), obtemos

$$\mathbf{r}\cdot\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}^2\right)\right]-\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2=\frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left(\mathbf{r}^2\right)-\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2. \qquad (5)$$

A substituição das Eqs. (3) e (5) na Eq. (2) fornece

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left(\mathbf{r}^2\right)-m\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2 = \mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L\left(t\right)-\frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}\left(\mathbf{r}^2\right). \qquad (6)$$

Em analogia ao que fizemos na postagem Coeficiente de difusão, vamos tomar o valor médio da Eq. (6) sobre todas as partículas do ensemble e o resultado pode ser escrito assim:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left\langle\mathbf{r}^2\right\rangle-m\left\langle\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)^2\right\rangle = \left\langle\mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L\left(t\right)\right\rangle-\frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}\left\langle\mathbf{r}^2\right\rangle, \qquad (7)$$

isto é,

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left\langle\mathbf{r}^2\right\rangle+\frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}\left\langle\mathbf{r}^2\right\rangle-m\left\langle\mathbf{v}^2\right\rangle = \left\langle\mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L\left(t\right)\right\rangle, \qquad (8)$$

onde utilizei a notação usual para a velocidade:

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}. \qquad (9)$$

Tratando as partículas em suspensão como se fossem um gás de moléculas pontuais, usamos o resultado para o valor médio da energia cinética e obtemos

$$\left\langle\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2\right\rangle = \frac{3}{2}k_BT, \qquad (10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Logo, da Eq. (10) segue que

$$m\left\langle\mathbf{v}^2\right\rangle = 3k_BT. \qquad (11)$$

Além disso, a força de Langevin é completamente aleatória e, para cada instante de tempo, considerando um número suficientemente grande de partículas em suspensão, para cada produto escalar $\mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L\left(t\right)$ de uma partícula, sempre haverá outro produto $\mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L\left(t\right)$ de outra partícula, mas com sinal contrário, de forma que

$$\left\langle\mathbf{r}\cdot\mathbf{F}_L\left(t\right)\right\rangle = 0. \qquad (12)$$

Substituindo as Eqs. (11) e (12) na Eq. (8), obtemos

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left\langle\mathbf{r}^2\right\rangle+\frac{\gamma}{2}\frac{d}{dt}\left\langle\mathbf{r}^2\right\rangle-3k_BT = 0,$$

isto é,

$$\frac{d^2}{dt^2}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle + \frac{\gamma}{m}\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle - 6\frac{k_BT}{m} = 0. \qquad (13)$$

A solução da Eq. (13) pode ser encontrada através do método do fator integrante, que, no presente caso, é dado por $\exp(\gamma t/m)$. Assim, multiplicando a Eq. (13) por esse fator, obtemos

$$\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right)\frac{d^2}{dt^2}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle + \frac{\gamma}{m}\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right)\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle - 6\frac{k_BT}{m}\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right) = 0,$$

que equivale a

$$\frac{d}{dt}\left[\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right)\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle\right] - 6\frac{k_BT}{m}\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right) = 0,$$

isto é,

$$\frac{d}{dt}\left[\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right)\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle\right] = 6\frac{k_BT}{m}\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right),$$

ou seja, integrando desde $t=0$ até $t>0$,

$$\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right)\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle - \left[\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle\right]_{t=0} = 6\frac{k_BT}{\gamma}\exp\left(\frac{\gamma t}{m}\right) - 6\frac{k_BT}{\gamma}. \qquad (14)$$

Em $t=0$, suponhamos que as partículas em suspensão estão todas na origem e em repouso, de forma que

$$\left[\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle\right]_{t=0} = 0 \qquad (15)$$

e, portanto, a Eq. (14) fica

$$\frac{d}{dt}\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle = 6\frac{k_BT}{\gamma} - 6\frac{k_BT}{\gamma}\exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right). \qquad (16)$$

Integrando a Eq. (16) desde $t=0$ até $t>0$, obtemos

$$\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle - \left[\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle\right]_{t=0} = 6\frac{k_BT}{\gamma}t + 6\frac{mk_BT}{\gamma^2}\left[\exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) - 1\right]. \qquad (17)$$

Como a hipótese é a de que as partículas estão na origem inicialmente, segue que

$$\left[\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle\right]_{t=0} = \mathbf{0}. \qquad (18)$$

Substituindo a Eq. (18) na Eq. (17) dá

$$\left\langle \mathbf{r}^2\right\rangle = 6\frac{k_BT}{\gamma}t + 6\frac{mk_BT}{\gamma^2}\left[\exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) - 1\right]. \qquad (19)$$

Vamos agora analisar o resultado da Eq. (19). Note que a quantidade m/γ tem dimensão de tempo, conforme explicado na Eq. (12) da postagem Coeficiente de difusão, onde definimos esse tempo característico como

$$\tau = \frac{m}{\gamma}. \qquad (20)$$

Então, a Eq. (19) pode ser escrita em termos de τ como

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = 6\frac{k_B T}{\gamma} t + 6\frac{k_B T}{\gamma}\tau \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - 1\right]. \qquad (21)$$

Além disso, na postagem Coeficiente de difusão definimos a mobilidade, μ, como sendo o inverso de γ, isto é,

$$\mu = \frac{1}{\gamma} \qquad (22)$$

e o coeficiente de difusão foi encontrado em termos da temperatura como

$$D = \mu k_B T. \qquad (23)$$

Logo, usando as Eqs. (22) e (23), a Eq. (21) pode ser também escrita como

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = 6Dt + 6D\tau \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - 1\right]. \qquad (24)$$

Consideremos, inicialmente, o caso em que

$$t \ll \tau.$$

Nesse caso, podemos expandir a exponencial que aparece dentro dos colchetes do segundo membro da Eq. (24) em uma série de potências do quociente t/τ, isto é,

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = 1 - \frac{t}{\tau} + \frac{1}{2}\left(\frac{t}{\tau}\right)^2 + \cdots. \qquad (25)$$

Substituindo a Eq. (25) na Eq. (24) dá

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = 6Dt + 6D\tau \left[1 - \frac{t}{\tau} + \frac{1}{2}\left(\frac{t}{\tau}\right)^2 + \cdots - 1\right],$$

isto é,

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = 6Dt - 6D\tau\frac{t}{\tau} + \frac{1}{2}6D\tau\left(\frac{t}{\tau}\right)^2 + \cdots,$$

ou seja,

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle = \frac{3D}{\tau}t^2 + \cdots. \qquad (26)$$

Então, para tempos curtos comparados com τ, o valor médio do quadrado do deslocamento das partículas é proporcional ao quadrado do intervalo de tempo, isto é,

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle \approx \frac{3D}{\tau} t^2. \qquad (27)$$

Esse regime é chamado de regime balístico, já que é o mesmo regime que obteríamos desprezando o efeito da dissipação. Veja que D/τ não depende de γ, já que, das Eqs. (20), (22) e (23) decorre que

$$\frac{D}{\tau} = \frac{\mu\gamma k_B T}{m} = \frac{k_B T}{m}, \qquad (28)$$

e, portanto, poderíamos tomar o limite de γ indo a zero e obteríamos a Eq. (27) como sendo exata.

Consideremos, agora, o caso em que

$$t \gg \tau.$$

Nesse caso, a exponencial que aparece dentro dos colchetes do segundo membro da Eq. (24) é desprezível comparada com a unidade e podemos reescrever, aproximadamente, a Eq. (24) como

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle \approx 6Dt - 6D\tau = 6D\left(t - \tau\right),$$

ou, como $t \gg \tau$,

$$\left\langle \mathbf{r}^2 \right\rangle \approx 6Dt. \qquad (29)$$

A Eq. (29) caracteriza o chamado regime difusivo e, como antecipei, mostra que o valor médio do quadrado do deslocamento das partículas cresce proporcionalmente ao tempo.

Bibliografia

[1] R. Feynman, R. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, volume 1 (Addison-Wesley, 1965).
[2] Victor S. Batista, Langevin Equation.