

Quatro abordagens para o movimento browniano

(Four approaches to the brownian motion)

J.M. Silva¹ e J.A.S. Lima²

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande no Norte, Natal, RN, Brasil

²Departamento de Astronomia, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

Recebido em 31/8/2006; Aceito em 26/9/2006

A “dança” aleatória de pequenas partículas em suspensão num líquido, um fenômeno conhecido como movimento browniano, foi primeiramente explicado por Einstein na sua famosa tese de doutorado. Seguindo uma perspectiva histórica, mostramos como este fenômeno pode ser descrito de quatro maneiras distintas, a saber: o tratamento difusivo de Einstein, a variante estocástica ou de força flutuante proposta por Paul Langevin, a abordagem via equação de Fokker-Planck, e finalmente, as caminhadas aleatórias de Mark Kac. Discutiremos também as limitações presentes na abordagem difusiva. Em particular, mostramos que a equação parabólica na qual Einstein baseou sua explicação deve ser substituída por uma equação do tipo hiperbólica que também surge naturalmente no tratamento via caminhadas aleatórias. A solução geral dessa equação é obtida e comparada com o resultado padrão. Para tempos curtos, comparados com as escalas de tempo características do sistema, o movimento das partículas segue um comportamento ondulatório.

Palavras-chave: Einstein, movimento browniano, Paul Langevin, Fokker-Planck.

The random trajectory of small particles in suspension within a liquid, a phenomenon known as brownian motion, was firstly explained by Einstein in his famous doctorate thesis. From a historical perspective, we show how such a phenomenon can be described in four different ways, namely: the Einstein diffusive treatment, the stochastic variant or fluctuating force proposed by Paul Langevin, the approach through the Fokker-Planck equation, and, finally, the random walks by Mark Kac. Some limitations present in the standard diffusive approach are also discussed. In particular, we show that the parabolic equation in which Einstein based his explanation should be replaced by a hyperbolic equation of motion which also appears naturally in the treatment of random walks. The general solution of the generalized diffusion equation is obtained and compared to the standard result. For short times, in comparison with the characteristic time scales of the system, the motion of the particles is described by a wave behavior.

Keywords: Einstein, brownian motion, Paul Langevin, Fokker-Planck.

1. Introdução

O movimento irregular de pequenas partículas imersas numa solução foi originalmente observado em 1828 pelo botânico inglês Robert Brown [1]. Ele notou que as partículas em suspensão adquiriam uma espécie de movimento errático que posteriormente ficaria popularmente conhecido pelo nome de movimento browniano (MB).

Nas décadas seguintes, inúmeras tentativas foram realizadas para desvendar a natureza do movimento browniano. Experimentos de laboratório mostraram que o movimento fica mais intenso quando se reduz a viscosidade do meio ou o tamanho das partículas brownianas, e também quando se eleva a temperatura da solução. Muitas causas possíveis foram aos pou-

cos sendo eliminadas, tais como: atrações ou repulsões entre as partículas suspensas, ações capilares ou higrométricas, bolhas temporárias de ar, correntes de convecção no interior da solução, gradientes de temperatura ou algum tipo de perturbação mecânica, além de outros tipos de instabilidades no fluido.

Somente a partir de 1860 começou a tomar forma o ponto de vista moderno de que o “zigue-zague” das partículas brownianas poderia ser devido às colisões com as moléculas do fluido. Verificou-se que suas trajetórias não apresentavam tangentes (ou seja, as curvas não seriam diferenciáveis), e também que o movimento randômico aparentemente nunca cessava. No entanto, a verdadeira causa do fenômeno permaneceu um mistério até 1905, quando finalmente foi elucidado por Einstein no seu artigo de 1905.

¹E-mail: jmsilva@dfte.ufrn.br.

O tratamento de Einstein para o MB é um dos trabalhos intelectuais mais notáveis de todos os tempos. Sua solução representou um grande avanço científico nos campos da química e da física, tornando a teoria atômico-molecular uma parte fundamental da estrutura da matéria. Como uma espécie de bônus extra, o tratamento de Einstein também forneceu uma estimativa do número de Avogadro que foi verificada, com grande precisão, nos experimentos efetuados por Jean Perrin [3].

Posteriormente, um esforço considerável foi canalizado por muitos investigadores para generalizar e compreender o tratamento de Einstein do movimento browniano. Importantes contribuições foram dadas por Smoluchowski [4], Langevin [5], Fokker [6], Burger [7], Fürther [8], Ornstein [9], Planck [10], Kac [11] e muitos outros.

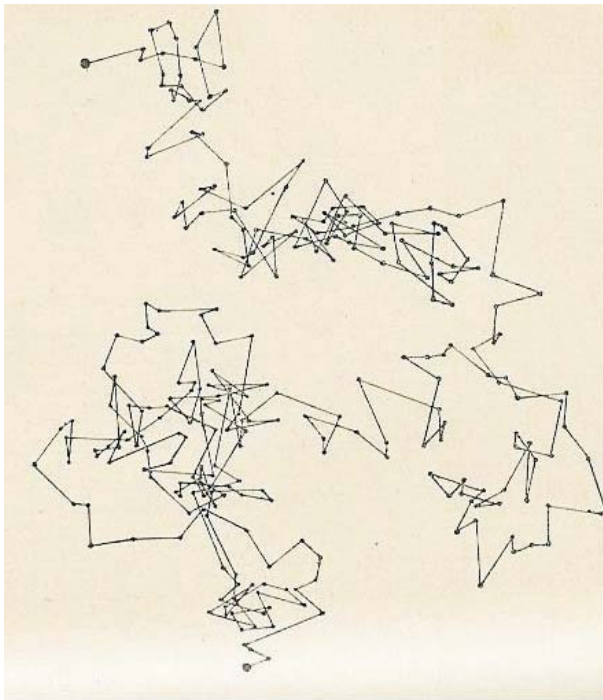


Figura 1 - A figura acima (publicada por J. Perrin), mostra a trajetória de uma partícula executando movimento browniano. O movimento é extremamente irregular (a trajetória praticamente não apresenta tangentes), sendo mais ativo para temperaturas não altas ou em fluidos menos viscosos. Observando-se uma mesma amostra por aproximadamente 20 anos concluiu-se que o movimento nunca cessa.

Atualmente, o movimento browniano permanece na fronteira da pesquisa como um exemplo importante de processo estocástico, e constitui uma ferramenta fundamental para o estudo de sistemas físicos de não equilíbrio. Tais sistemas são encontrados em diferentes áreas da física, desde o nível microscópico, como verificado na difusão de partículas num solvente, até escalas de ordem astronômica, tal como observado em sistemas estelares [12]. Um exemplo interessante desse último tipo é representado por um buraco negro (BN) no centro de um sistema estelar denso. Teoricamente, quando

sua massa é muito grande, o BN pode adquirir um movimento que é semelhante ao de uma partícula em suspensão num líquido ou num gás [13]. Em cosmologia, movimentos brownianos com barreiras fixas ou móveis são também bastante empregados para estudar os processos de formação da estrutura de larga escala, tais como galáxias, aglomerados de galáxias e vazios [14]. Mais recentemente, outros tipos de contribuições foram obtidas na investigação de sistemas com memória, objetivando estabelecer relações entre os regimes de difusão anômala e normal [15].

Neste contexto, no presente trabalho mostraremos como é possível abordar o movimento browniano de quatro maneiras distintas, a saber: o tratamento difusivo de Einstein, o procedimento estocástico ou de força flutuante proposto por Paul Langevin, a abordagem via equação de Fokker-Planck, e finalmente, as caminhadas aleatórias de Mark Kac [11]. Discutiremos também com bastante detalhe, as limitações presentes na abordagem difusiva. Em particular, mostraremos que a equação parabólica na qual Einstein baseou sua explicação deve ser substituída por uma equação do tipo hiperbólica que também surge naturalmente no tratamento via caminhadas aleatórias.

2. MB e equação de difusão: O tratamento de Einstein

Para estudar o comportamento irregular das partículas em suspensão que surge devido aos movimentos moleculares térmicos, suporemos que cada partícula executa um movimento completamente independente das outras partículas. Como veremos, essa hipótese é válida somente se os intervalos de tempos considerados não são demasiadamente pequenos. Seguindo Einstein [2], consideraremos um intervalo de tempo τ , que é pequeno em comparação com o tempo de observação, porém suficientemente longo, para que os movimentos executados por diferentes partículas no neste intervalo de tempo possam ser considerados eventos independentes.

Suponhamos que existam N partículas em suspensão no líquido. No intervalo de tempo τ , as coordenadas x das partículas variam de $\Delta x = \mu$, onde μ pode assumir valores diferentes (positivo ou negativo) para cada partícula. Uma determinada lei de distribuição de probabilidades deve ser satisfeita pela variável μ : A fração de partículas que sofre um deslocamento entre x e $x + \mu$ no intervalo de tempo τ , pode ser expressa por uma equação da forma [2]

$$dN/N = \phi(\mu)d\mu, \quad (1)$$

com a distribuição $\phi(\mu)$ satisfazendo a condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\mu)d\mu = 1, \quad (2)$$

onde $\phi(\mu)$ é uma função par, $\phi(\mu) = \phi(-\mu)$, suposta diferente de zero apenas para pequenos valores de μ . Considere também que $\eta(x, t)$ é o número de partículas por unidade de comprimento, e calculemos a distribuição de partículas no instante $t + \tau$, a partir da distribuição delas no instante t . Pela definição da função $\phi(\mu)$, o número de partículas que no instante $t + \tau$ se encontram entre x e $x + \mu$, é dado por

$$\eta(x, t + \tau)dx = dx \int_{\mu=-\infty}^{\mu=+\infty} \eta(x + \mu, t)\phi(\mu)d\mu. \quad (3)$$

Como τ é muito pequeno, podemos fazer uma expansão temporal de η até segunda ordem²

$$\eta(x, t + \tau) \cong \eta(x, t) + \tau \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial t^2} + \dots \quad (4)$$

e como μ também é pequeno, para sermos consistentes devemos desenvolver $\eta(x + \mu, t)$ em potências até segunda ordem em μ

$$\eta(x + \mu, t) \cong \eta(x, t) + \mu \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x} + \frac{\mu^2}{2!} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (5)$$

Inserindo os resultados acima na Eq. (3) obtemos

$$\begin{aligned} \eta + \frac{\partial \eta}{\partial t} \tau + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} &= \eta \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\mu) d\mu + \\ \frac{\partial \eta}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \mu \phi(\mu) d\mu + \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu) d\mu. \end{aligned} \quad (6)$$

No lado direito dessa equação, o segundo termo é idênticamente nulo uma vez que $\phi(\mu) = \phi(-\mu)$. Logo, considerando a Eq. (2), vemos que η satisfaz a seguinte equação diferencial

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (7)$$

onde definimos

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mu^2}{2} \phi(\mu) d\mu. \quad (8)$$

A Eq. (7) representa uma espécie de difusão generalizada. A quantidade $\eta(x, t)$ é a concentração de partículas por unidade de comprimento em torno de x num instante arbitrário e a constante D é o coeficiente de difusão. No limite

$$\tau \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} \ll \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (9)$$

a Eq. (7) se reduz para

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \quad (10)$$

que é a forma padrão da equação de difusão, na qual Einstein baseou a sua explicação do MB. A Eq. (7) é

²Einstein obteve seus resultados fazendo a expansão no tempo somente até primeira ordem [2]. Por razões que serão discutidas adiante, consideraremos termos até segunda ordem em τ na expansão da função $\eta(x, t)$.

³Uma classificação das equações diferenciais parciais pode ser vista na Ref. [16].

do tipo hiperbólica e generaliza a equação de difusão usual que é do tipo parabólica.³ Na seção final desse trabalho analisaremos a solução analítica da equação de difusão generalizada. Por enquanto, prosseguiremos com a descrição einsteiniana do movimento browniano.

Como um exemplo para ilustrar esse tratamento, vamos obter a solução da Eq. (10) quando o processo difusivo satisfaz a seguinte condição inicial

$$\eta(x, t = 0) = N\delta(x) \quad (11)$$

onde N é o número total de partículas e δ denota a função delta de Dirac. Como seria esperado, tal condição implica que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x, t = 0) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} N\delta(x) dx = N. \quad (12)$$

A solução da Eq. (10) pode ser facilmente obtida pela técnica das integrais de Fourier. De acordo com esse método, a concentração pode ser definida como

$$\eta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_k(t) e^{ikx} dk \quad (13)$$

onde os coeficientes da expansão, $\eta_k(t)$, são determinados pela transformada inversa

$$\eta_k(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x', t) e^{-ikx'} dx'. \quad (14)$$

Calculando as derivadas temporal e espacial de $\eta(x, t)$ e substituindo suas expressões na equação de difusão (10), obtemos a seguinte forma integral

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial t} + Dk^2 \eta_k \right) e^{ikx} dk = 0. \quad (15)$$

Como a equação acima é válida para todo instante, seu integrando deve ser idênticamente nulo, ou seja,

$$\frac{\partial \eta_k}{\partial t} + Dk^2 \eta_k = 0 \quad (16)$$

cujas solução é da forma

$$\eta_k(t) = \eta_{k0} e^{-Dk^2 t}. \quad (17)$$

Com este resultado, a definição (13) pode ser escrita como

$$\eta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_{k0} e^{-Dk^2 t} e^{ikx} dk. \quad (18)$$

Por outro lado, considerando que

$$\eta(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_{k0} e^{ikx} dk \quad (19)$$

temos para a transformada inversa

$$\eta_{k0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x', 0) e^{-ikx'} dx' \quad (20)$$

e da Eq. (18) podemos escrever

$$\begin{aligned} \eta(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t} e^{ik(x-x')} dk = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x', 0) dx' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t} \times \\ &(\cos[k(x-x')] + i \sin[k(x-x')]) dk. \end{aligned} \quad (21)$$

Note que a segunda parcela na expressão acima é igual a zero, pois se trata do produto de uma função par por uma função ímpar, com a equação se reduzindo para

$$\begin{aligned} \eta(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x', 0) dx' \\ &\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Dk^2 t} \cos[k(x-x')] dk. \end{aligned} \quad (22)$$

A integração deste resultado é mais facilmente obtida considerando as seguintes mudanças de variáveis: $k = y$, $\mu = x - x'$ e $\alpha = Dt$, com a expressão (22) tomando a seguinte forma

$$\eta(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta(x', 0) e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} dx'. \quad (23)$$

Finalmente, observando que a condição (11), implica que as partículas estão inicialmente localizadas na origem, ou seja, $\eta(x', 0) = N\delta(x')$, a concentração pode ser escrita como

$$\eta(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (24)$$

O resultado acima nos mostra que as partículas se comportam como num processo gaussiano difusivo. A função $\eta(x, t)$ inicialmente representa uma delta centrada em torno da origem $x = 0$. No entanto, à medida que o tempo passa a distribuição evolui como uma gaussiana de largura variável (ver Fig. 2).

Tendo calculado a função $\eta(x, t)$, é interessante determinar a distribuição de probabilidade de que uma partícula da amostra ocupe a posição entre x e $x + \mu$, quando em $t = 0$, iniciou seu movimento da posição x_0 com velocidade inicial v_0 . O conhecimento de tal função é de fundamental importância para se calcular quantidades de interesse físico, tais como o deslocamento quadrático médio e a variância. A distribuição de probabilidade pode ser obtida dividindo-se a concentração pelo número total de partículas. Ou seja,

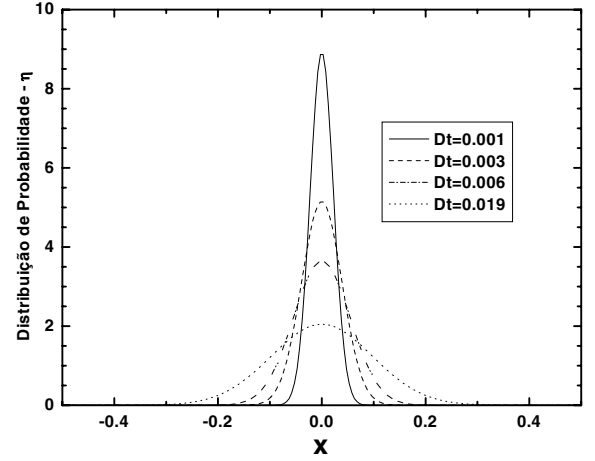


Figura 2 - As curvas mostram a evolução temporal da distribuição $\eta(x, t)$ no regime difusivo unidimensional. Para tempos próximos de zero a curva sólida representa uma função delta centrada em torno da origem $x = 0$. Com o passar do tempo a distribuição evolui como uma gaussiana de largura variável. Como discutido no texto, a descrição de Einstein é válida para tempos longos.

$$P(x, t) = \frac{\eta(x, t)}{N} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (25)$$

Comparando essa equação com a distribuição de probabilidades gaussianas

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}}, \quad (26)$$

vemos que $\langle x \rangle = 0$, enquanto que para a variância temos $\sigma^2 = 2Dt$.

Este resultado significa que na teoria do movimento browniano, as grandezas fisicamente relevantes estão diretamente relacionadas com os primeiros e os segundos momentos da distribuição, que é uma propriedade geral da função gaussiana [16]. Tais momentos podem ser calculados da relação

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n P(x, t) dx. \quad (27)$$

Utilizando a função distribuição (26), o valor de $\langle x \rangle$ e σ^2 podem ser obtidos diretamente por cálculos algébricos considerando a expressão geral acima. O primeiro momento é o deslocamento médio⁴

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = 0. \quad (28)$$

Seguindo a mesma prescrição, o segundo momento da distribuição é o deslocamento quadrático médio⁵

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = 2Dt, \quad (29)$$

que na teoria do MB é conhecida como relação de Einstein. O coeficiente de difusão D na Eq. (29)

⁴O integrando de (28) é composto pelo produto de uma função par por uma função ímpar.

⁵Note que a $\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx = \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma(\frac{n+1}{2})$ para n par.

deve ser uma função da temperatura e da geometria das partículas. Einstein mostrou que para partículas esféricas de raio a , o coeficiente D pode ser calculado a partir da mobilidade b e da temperatura do meio no qual a partícula se encontra. O parâmetro b pode ser obtido da fluidodinâmica, mais precisamente a partir da lei de Stokes [19]. A relação satisfeita por D é

$$D = k_B T b = \frac{k_B T}{6\pi\gamma a}, \quad (30)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, γ representa o coeficiente de viscosidade do meio e $b = 1/6\pi\gamma a$. Inserindo a Eq. (30) na Eq. (29), temos para o deslocamento quadrático médio no MB

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi N_a \gamma a} t. \quad (31)$$

Note que para obtermos a forma originalmente deduzida por Einstein [2], utilizamos o fato de que a constante de Boltzmann k_B pode ser escrita como $k_B = R/N_a$, onde R é a constante universal dos gases e N_a é o número de Avogadro.

Portanto, vemos que a partícula se comporta como um processo difusivo com $\langle x^2 \rangle \propto t$. Toda essa formulação unidimensional pode ser consistentemente generalizada para três dimensões. Neste caso, não é difícil demonstrar que a Eq. (31) assume a seguinte forma [19]

$$\langle r^2 \rangle = 6k_B T b t = \frac{RT}{\pi N_a \gamma a} t. \quad (32)$$

É importante também mencionar que o resultado de Einstein (31), ou equivalentemente, (32), foi um dos primeiros exemplos de uma relação onde uma flutuação quadrática média está associada com um processo dissipativo (descrito pelo coeficiente de viscosidade γ). Além disso, como os valores das quantidades $\langle r^2 \rangle$, t , γ e a são diretamente mensuráveis, isto significa que o número de Avogadro pode ser estimado se tivermos um bom cronômetro e um microscópio [20]. Seguindo esse procedimento, Jean Perrin [3] obteve valores experimentais do desvio quadrático médio que permitiram uma determinação mais precisa do número de Avogadro [20, 21]. Tais resultados também contribuíram significativamente para que a hipótese atômico-molecular tivesse aceitação geral como uma descrição realista da matéria.

Posteriormente, Einstein observou que seus resultados apresentavam inconsistências para tempos curtos comparados aos tempos característicos do sistema. Uma forma simples de perceber tais dificuldades é calculando a “velocidade média” da partícula usando a Eq. (31)

$$v = \frac{d\sqrt{\langle x^2 \rangle}}{dt} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi N_a \gamma a}} \frac{1}{\sqrt{t^{1/2}}}. \quad (33)$$

Vemos que no limite $t \rightarrow 0$, a velocidade $v \rightarrow \infty$, sendo esta a raiz da dificuldade. Outra maneira fácil de compreender este problema pode ser vista na Fig. 2. Note que, para tempos próximos de zero temos uma função δ de Dirac centrada em $x = 0$, mostrando que inicialmente todas as partículas estão localizadas na origem. Por outro lado, para intervalos de tempos tão pequenos quanto se queira ($t = 0+\epsilon$), a curva é uma gaussiana que se estende a todo espaço, indicando que as partículas se difundiram com uma velocidade infinita. Portanto, fica claro que os resultados de Einstein só permanecem válidos para um regime de tempo suficientemente longo em comparação à escala de tempo característica do sistema.

Para corrigir tais dificuldades, precisaríamos considerar o termo de derivada segunda com respeito ao tempo na equação de difusão (10). Em outras palavras, é importante considerar a solução analítica da Eq. (7), já que ela incorpora naturalmente o termo $\partial^2 \eta / \partial t^2$, sugerindo que para tempos curtos teremos uma descrição ondulatória. Discutiremos alguns detalhes dessa abordagem na seção final. Por enquanto, vamos prosseguir examinando as diversas variantes da teoria do movimento browniano.

3. MB e forças flutuantes: a visão de Langevin

Poucos anos após o trabalho de Einstein, o físico francês Paul Langevin [5], posteriormente seguido por FÜRther [8], Ornstein [9] e outros mais, iniciaram uma série de estudos tentando uma possível generalização daqueles resultados. Tal abordagem, comumente conhecida como tratamento de Langevin, será examinada com detalhe nesta seção.

Segundo Langevin, o MB de uma partícula na ausência de um campo de força conservativo pode ser entendido com base numa equação diferencial estocástica, agora popularmente conhecida como equação de Langevin [5, 12, 18, 22]

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \xi(t), \quad (34)$$

onde v denota a velocidade da partícula. Nesta equação, a influência do meio sobre o movimento da partícula é decomposta em duas partes. Em primeiro lugar, existe uma força que varia lentamente, $F = -\gamma v$, representando uma fricção dinâmica sobre o movimento da partícula, onde γ é o coeficiente de viscosidade do meio. Existe também uma força aleatória, $\xi(t)$, que varia rapidamente em comparação com os tempos de observação. Em outras palavras, $\xi(t)$ é uma força flutuante que é uma característica básica de uma equação diferencial estocástica. Langevin definiu as propriedades dessa função por duas condições (Γ é uma constante)

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (35)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma\delta(t-t'), \quad (36)$$

que caracterizam o chamado ruído branco.⁶

Para determinar a solução analítica da Eq. (34), vamos primeiramente supor uma equação de Langevin geral escrita na seguinte forma

$$\frac{dv}{dt} + f(t)v = \xi(t), \quad (37)$$

onde $f(t)$ é uma função arbitrária. Definindo

$$f(t) = \frac{\dot{g}(t)}{g(t)}, \quad (38)$$

sendo $g(t)$ também arbitrária e $\dot{g}(t)$ sua derivada, a Eq. (37) pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dt} \ln(vg(t)) = \frac{\xi(t)}{v}. \quad (39)$$

Note que a Eq. (34) é recuperada para $g(t) = e^{\gamma t}$. Portanto, a equação acima, ou equivalentemente, a Eq. (37), pode ser reescrita na forma

$$\frac{d}{dt} \ln(v e^{\gamma t}) = \frac{\xi(t)}{v}, \quad (40)$$

que pela mudança de variável, $u = v e^{\gamma t}$, se reduz a forma elementar

$$\frac{du}{dt} = \xi(t) e^{\gamma t}, \quad (41)$$

com solução

$$u(t) = u_0 + \int_0^t \xi(t') e^{\gamma t'} dt'. \quad (42)$$

Retornando para a antiga variável v , vemos que a solução geral da equação de Langevin é dada por

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t \xi(t') e^{\gamma t'} dt'. \quad (43)$$

O valor médio e a variância na velocidade devem ser calculados através das propriedades da função $\xi(t)$. Utilizando a condição (35) temos

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}. \quad (44)$$

A variância é mais facilmente obtida calculando-se primeiramente a diferença $v - \langle v \rangle$, de onde obtemos

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \xi(t') dt', \quad (45)$$

ou ainda

$$(v - \langle v \rangle)^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(t'+t'')} \xi(t') \xi(t'') dt' dt'. \quad (46)$$

Tomando a média, utilizando a condição (36) e efetuando a integração, obtemos facilmente

$$(\Delta v)^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}), \quad (47)$$

onde $(\Delta v)^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$ é a variância. Para calcular a constante Γ , observemos que o regime estacionário é obtido para tempos longos em comparação com os tempos de flutuação da função $\xi(t)$, indicando que $\langle v \rangle$ se anula na Eq. (44), e da Eq. (47) temos que

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma}. \quad (48)$$

Por outro lado, o teorema da equipartição garante que a energia cinética média de uma partícula em movimento corresponde a $\frac{1}{2} k_B T$ para cada grau de liberdade, mais precisamente

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (49)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Combinando as duas últimas expressões, obtemos a relação exata entre Γ e a temperatura do meio externo

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}. \quad (50)$$

Uma vez determinada a variância da velocidade é conveniente calcular o deslocamento quadrático médio, já que este é uma grandeza, experimentalmente mensurável (mais detalhes nessa abordagem pode ser vista em na Ref. [22])

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt', \quad (51)$$

onde x_0 é a posição da partícula em $t = 0$. Substituindo na integral acima o valor de $v(t)$ dado pela expressão (43), segue que

$$\begin{aligned} x(t) &= x_0 + v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' + \\ &\int_0^t e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} \xi(t'') e^{\gamma t''} dt'' dt' \\ &= x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \\ &\frac{1}{\gamma} \int_0^t \xi(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt''. \end{aligned} \quad (52)$$

Desta equação obtemos o deslocamento médio

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}), \quad (53)$$

⁶O ruído é branco ("white noise") se o espectro de potência $S(\omega)$ da função correlação $\langle \xi(t)\xi(0) \rangle$ é independente da frequência, sendo $S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle \xi(t)\xi(0) \rangle dt$. No tratamento de Langevin, $\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = \Gamma\delta(t)$, temos $S(\omega) = \Gamma$.

sendo o deslocamento quadrático médio obtido calculando-se primeiramente a diferença

$$x - \langle x \rangle = \frac{1}{\gamma} \int_0^t \xi(t'')(1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt'', \quad (54)$$

de onde obtemos

$$(x - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \xi(t') \xi(t'') \times (1 - e^{\gamma(t'-t)})(1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt' dt''. \quad (55)$$

Na expressão acima, tomando a média, usando a condição (36) e efetuando as integrais obtemos facilmente

$$(\Delta x)^2 = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \left\{ t - \frac{2}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \right\}. \quad (56)$$

Observe que no limite de tempos longos o termo dominante é o primeiro, mais precisamente

$$(\Delta x)^2 = \frac{\Gamma}{\gamma^2} t = 2 \frac{k_B T}{m\gamma} t, \quad (57)$$

ou equivalentemente,

$$(\Delta x)^2 = 2Dt, \quad (58)$$

que é a relação de Einstein (ver Eq. (29)). Vemos portanto, que no regime de tempos longos a abordagem de Langevin é equivalente à descrição de Einstein. Neste limite também pode ser mostrado [22] que a distribuição de probabilidades relativa à variável v obedece a uma distribuição maxwelliana de velocidades

$$P(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2k_B T}\right\}. \quad (59)$$

4. A equação de Fokker-Planck

Como vimos na seção 3, a equação de Langevin na forma (34) descreve o movimento de uma partícula de massa m imersa num fluido com coeficiente de viscosidade γ . Este mesmo sistema pode ser descrito por uma equação de movimento que governa a evolução temporal de uma distribuição de probabilidade. Tal equação é comumente conhecida como equação de Fokker-Planck e constitui o objeto de investigação desta seção. A equação de Fokker-Planck é um tipo especial de equação mestra [17, 22], freqüentemente usada como uma boa aproximação para descrever processos markovianos mais gerais.

Considere uma equação do tipo Langevin da seguinte forma

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \xi(t), \quad (60)$$

onde a variável x denota uma coordenada generalizada que, em princípio, pode ser a posição ou velocidade.

Para esta variável independente, a equação de Fokker-Planck dependente do tempo é comumente escrita como [17, 22]

$$\frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x)\eta(x, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \eta(x, t)}{\partial x^2}, \quad (61)$$

onde $f(x)$ relaciona a natureza da força atuando na Eq. (60) e $\eta(x, t)$ representa a distribuição de probabilidade de encontrar a partícula no intervalo entre x e $x + \mu$. A equação acima também pode ser reescrita como

$$\frac{\partial \eta(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} = 0, \quad (62)$$

que representa uma equação de continuidade para a densidade de probabilidade $\eta(x, t)$, na qual a quantidade $S(x, t)$ deve ser interpretada como uma corrente de probabilidade definida por

$$S(x, t) = f(x)\eta(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta(x, t)}{\partial x}. \quad (63)$$

A integração da Eq. (62) com x assumindo valores no intervalo $[a, b]$ nos fornece

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b \eta(x, t) dx = S(a, t) - S(b, t), \quad (64)$$

e como

$$\int_a^b \eta(x, t) dx = 1, \quad (65)$$

segue que

$$S(a, t) = S(b, t). \quad (66)$$

nos mostrando que a conservação da probabilidade total é, uma consequência direta das condições de contorno.

Vamos determinar a solução da equação de Fokker-Planck na forma (62) para o caso estacionário, considerando que os valores extremos $S(x = a, t)$ e $S(x = b, t)$ são nulos. Nestas condições, segue da Eq. (63) que

$$f(x)\eta(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial \eta(x)}{\partial x} = 0, \quad (67)$$

cujas solução é

$$\eta(x) = A e^{\frac{\Gamma}{2} \int f(x) dx}, \quad (68)$$

onde a constante A é fixada pela condição de normalização de $\eta(x)$. Para o caso de uma força viscosa, $f = -\gamma v$ e a constante Γ dada pela Eq. (50), a solução acima assume a seguinte forma

$$\eta(v) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right], \quad (69)$$

que é a distribuição maxwelliana de velocidades.

A solução não estacionária é obtida diretamente da Eq. (61). Utilizando a mesma força viscosa do exemplo acima, tal equação pode ser representada como

$$\frac{\partial \eta(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v\eta(v, t)] + \frac{\gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2 \eta(v, t)}{\partial v^2}, \quad (70)$$

com solução dada por [17, 22, 25]

$$\eta(v, t) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T (1 - e^{-2\gamma t})} \right]^{1/2} \times \exp \left[-\frac{m(v - v_0 e^{-\gamma t})^2}{2k_B T (1 - e^{-2\gamma t})} \right]. \quad (71)$$

Comparando a expressão acima com a distribuição gaussiana (veja Eq. (26)), vemos que os valores da média $\langle v \rangle$ e da variância $(\Delta v)^2$ são respectivamente

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \quad (72)$$

e

$$(\Delta v)^2 = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma t}), \quad (73)$$

que são os mesmos valores obtidos no tratamento de Langevin (cf. Eqs. (44) e (47)). Como seria esperado, vemos também de (71) que para tempos suficientemente longos o sistema relaxa para o estado de equilíbrio, pois a distribuição de probabilidades se reduz à distribuição de velocidades maxwelliana.

5. Caminhadas aleatórias: o tratamento de M. Kac

O problema do caminhante aleatório, é dotado de um caráter bastante universal em física. No magnetismo, por exemplo, um átomo de spin 1/2 tem um momento magnético ν e de acordo com a mecânica quântica, o spin pode está “up” ou “down”, com respeito a uma dada direção. Se essas possibilidades são igualmente prováveis, então qual o momento magnético médio $\langle \nu \rangle$ para uma amostra contendo N átomos? Um outro problema bastante familiar, corresponde à difusão de partículas num meio intermolecular. Suponha que uma partícula percorre uma distância média l entre duas colisões sucessivas com as moléculas do meio. Qual será a distância percorrida após N colisões?

A solução para o problema da caminhada aleatória, na sua forma mais geral, é facilmente entendido considerando-se a versão mais simples do problema em uma dimensão, tal como originalmente investigado por M. Kac [11]. Suponha que um caminhante aleatório partindo da origem e se deslocando em linha reta, realiza n_1 passos de comprimento fixo l para a direita com probabilidade p e n_2 passos para a esquerda com probabilidade $q = 1 - p$, de modo que $p + q = 1$. Além do mais, estamos considerando que os passos são eventos mutuamente independentes. O problema é determinar qual a probabilidade $P_N(m)$ de encontrar o caminhante na posição $x = ml$, onde $-N \leq m \leq N$, depois de ter dado N passos. O número total de passos é

$$N = n_1 + n_2, \quad (74)$$

sendo m a grandeza que parametriza a distância líquida percorrida, isto é,

$$m = n_1 - n_2, \quad (75)$$

e como cada passo tem comprimento l , a distância que o caminhante percorre a partir da origem é dada por

$$x = (n_1 - n_2)l = ml. \quad (76)$$

Considerando que os passos são estatisticamente independentes, de probabilidades p e q , a probabilidade de realizar n_1 passos para a direita e n_2 passos para a esquerda é independente da seqüência de passos e pode ser escrita como [26]

$$p.p.p.\dots p \times q.q.q.\dots q = p^{n_1} q^{n_2}. \quad (77)$$

Existem várias maneiras de arranjar os N passos de forma que n_1 seja o número de passos para a direita e n_2 seja o número de passos para a esquerda. Na verdade, descobrir o número de maneiras de arranjar os n_1 e n_2 passos, é descobrir de quantas maneiras distintas podem ser arranjados $n_1 + n_2$ objetos, sendo que a permutação de qualquer um dos objetos ($n_1 + n_2$) é irrelevante. Tal fato significa que o número de possibilidades distintas é exatamente [16]

$$\frac{N!}{n_1! n_2!}, \quad (78)$$

e que a probabilidade total, $P_N(n_1)$, de realizar n_1 passos para a direita e n_2 para a esquerda num total de N passos, em qualquer ordem, é dada pelo produto

$$P_N(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1}, \quad (79)$$

pois todas as seqüências são independentes. Como vemos, o valor de $P_N(n_1)$ é uma distribuição binomial. Lembrando que a expansão binomial de $(p + q)^N$, onde p e q são dois números quaisquer, é dada por

$$(p + q)^N = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1}, \quad (80)$$

segue que a distribuição $P_N(n_1)$ é normalizada, ou seja,

$$\sum_{n_1=0}^N P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^N \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} p^{n_1} q^{N - n_1} = (p + q)^N = 1. \quad (81)$$

Vamos determinar a probabilidade $P_N(m)$ do caminhante se encontrar na posição $x = ml$. Das Eqs. (74) e (75), temos

$$n_1 = \frac{N + m}{2} \quad e \quad n_2 = \frac{N - m}{2}. \quad (82)$$

Substituindo esses resultados na Eq. (79), pode ser visto facilmente que a distribuição $P_N(m)$ tem a forma

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} q^{\frac{N-m}{2}}, \quad (83)$$

ou, equivalentemente,

$$P_N(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} p^{\frac{N+m}{2}} (1-p)^{\frac{N-m}{2}}. \quad (84)$$

Para estabelecer uma conexão com o fenômeno de difusão, é necessário descrever o problema do caminhante aleatório por meio de uma equação diferencial envolvendo variáveis contínuas [11, 22, 26]. Suponha que τ seja o tempo necessário para realizar um passo, então $P_N(m)$ dado pela Eq. (84) é a probabilidade da partícula se encontrar na posição $x = ml$ no tempo $N\tau$. Somente uma partícula que esteja em $x = (m-1)l$ ou $x = (m+1)l$ no tempo $t = (N-1)\tau$ poderá atingir a posição $x = ml$. No passo seguinte, a probabilidade $P_N(m)$ obedece a seguinte relação de recorrência [11]

$$P_{N+1}(m) = pP_N(m-1) + qP_N(m+1), \quad (85)$$

que representa um exemplo típico de um Processo Markoviano⁷. Equações estocásticas dessa natureza, nas quais os detalhes da dinâmica de um sistema físico são substituídos por leis probabilísticas, desempenham um papel extremamente importante no estudo de sistemas fora do equilíbrio.

Conforme visto anteriormente, se N é suficientemente grande, a função discreta $P_N(m)$ pode ser substituída por uma função contínua $\eta(N\tau, ml) = \eta(t, x)$. Reescrevendo a relação de recorrência (85) para $\eta(t, x)$, temos

$$P_{N+1}(m) = \eta((N+1)\tau, ml) = \eta(N\tau + \tau, ml) = \eta(t + \tau, x), \quad (86)$$

$$P_N(m+1) = \eta(N\tau, (m+1)l) = \eta(N\tau, ml + l) = \eta(t, x + l), \quad (87)$$

$$P_N(m-1) = \eta(N\tau, (m-1)l) = \eta(N\tau, ml - l) = \eta(t, x - l). \quad (88)$$

Substituindo esses resultados na Eq. (85) e expandindo ambos os lados em série de Taylor até segunda ordem, obtemos

$$\eta + \tau \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = (p+q)\eta + l(q-p) \frac{\partial \eta}{\partial x} + (p+q) \frac{l^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}. \quad (89)$$

Considerando que a probabilidade total satisfaz $p+q=1$, a equação acima se reduz para

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{l}{\tau} (q-p) \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{l^2}{2\tau} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (90)$$

que representa uma equação generalizada para a caminhada aleatória. Por se tratar de uma equação diferencial do tipo hiperbólica, devemos esperar que sua

solução seja válida também no regime de pequenos tempos, já que ela incorpora naturalmente, uma derivada segunda com respeito ao tempo na função $\eta(x, t)$. Como veremos na seção seguinte, esse fato é de fundamental importância para corrigir as inconsistências presentes na descrição de Einstein.

Algumas aproximações interessantes devem ser discutidas na Eq. (90). Primeiramente, observamos que a conexão direta com o movimento browniano difusivo é estabelecida quando assumimos que $p=q=1/2$. Neste caso, definindo

$$D = \frac{l^2}{2\tau}, \quad (91)$$

a Eq. (90) se reduz a

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (92)$$

que é precisamente a Eq. (7). Novamente, a equação de difusão que serviu de base para o tratamento de Einstein é recuperada quando fazemos o mesmo tipo de aproximação (veja a Eq. (9)), ou seja,

$$\frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} \ll \frac{\partial \eta}{\partial t}. \quad (93)$$

Portanto, a conexão com o contínuo é estabelecida de maneira consistente, de modo que todo o tratamento posterior, em particular, o cálculo dos valores médios das grandezas fisicamente relevantes, permanece idêntico ao das seções 2 e 3.

6. A Equação de difusão generalizada

Como vimos, a equação comumente utilizada para descrever transmissão de calor e difusão de partículas, constitui na verdade, um modelo aproximado, ou seja, uma descrição menos rigorosa de tais fenômenos. Um argumento favorável a essa visão se baseia na idéia de que equações parabólicas do tipo da Eq. (10) transmitem (em alguns regimes) sinais com velocidades infinitas. Naturalmente, tal resultado é inconsistente já que a velocidade máxima com a qual uma perturbação se propaga num fluido ou meio elástico deve ser da ordem da velocidade do som.

Se considerarmos que em cada intervalo de tempo τ uma partícula se desloca aleatoriamente com velocidade $v=l/\tau$, vemos que a Eq. (92) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \frac{v}{D} \frac{\partial \eta}{\partial t} = v^2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (94)$$

que representa uma equação de onda amortecida para a caminhada aleatória.

Para estudar a influência do termo adicional na equação de movimento, vamos considerar uma onda plana se deslocando num meio infinito. Em $x=0$ supomos que $\eta(0, t) = e^{i\omega t}$, onde ω é a frequência de

⁷Nos chamados processos markovianos não existem efeitos de memória, ou seja, a probabilidade condicional relativa a cada variável aleatória $q^i(t)$ de uma partícula, só depende do valor de $q^i = q_0^i$ num instante anterior t_0 [17, 18].

vibração da onda. Escrevendo a solução geral de (94) na forma

$$\eta(x, t) = e^{Ax} e^{i(\omega t - Bx)}, \quad (95)$$

onde A e B são constantes, obtemos

$$A^2 = \frac{\omega^2}{2v^2} \left[\left(1 + \frac{v^4}{D^2\omega^2} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (96)$$

e

$$B^2 = \frac{\omega^2}{2v^2} \left[\left(1 + \frac{v^4}{D^2\omega^2} \right)^{1/2} + 1 \right], \quad (97)$$

com a velocidade de propagação da onda escrita como

$$v_p^2 = \frac{\omega^2}{B^2} = \frac{2v^2}{\left[\left(1 + \frac{v^4}{D^2\omega^2} \right)^{1/2} + 1 \right]} < v^2. \quad (98)$$

Para o caso em que $\omega \ll v^2/D$, ou equivalentemente, $\partial^2\eta/\partial t^2 \ll \partial\eta/\partial t$ as relações anteriores se reduzem a

$$A^2 = B^2 = \frac{\omega}{2D}, \quad (99)$$

$$v_p^2 = 2\omega D, \quad (100)$$

que são os resultados obtidos da equação de difusão usual. Por outro lado, para o caso em que $\omega \gg v^2/D$, os resultados são também fisicamente consistentes, pois a velocidade de propagação da onda tem como limite a velocidade das partículas. De fato, a frequência de vibração de uma onda se deslocando num meio difusivo não deve exceder a frequência de colisão das partículas do meio.

A solução da Eq. (94) para as condições gerais $\eta(x, 0) = N\delta(x)$ e $(\partial\eta/\partial t)_{t=0} = 0$, válida para $|x| \leq vt$ pode ser escrita como [27]

$$\begin{aligned} \eta(x, t) = & N e^{-t/\tau} \left[\frac{1}{2} \delta(x+vt) + \frac{1}{2} \delta(x-vt) \right] + \\ & \frac{N}{2v\tau} J_0 \left[\frac{(x^2 - v^2 t^2)^{1/2}}{v\tau} \right] + \\ & \frac{Nt}{2\tau} \frac{J_1[(x^2 - v^2 t^2)^{1/2}/v\tau]}{(x^2 - v^2 t^2)^{1/2}}, \end{aligned} \quad (101)$$

sendo J_0 e J_1 funções de Bessel de primeira espécie.

Para o caso $|x| > vt$, a solução de d'Alembert para uma onda plana amortecida se deslocando na direção x é recuperada

$$\eta(x, t) = N e^{-t/\tau} \left[\frac{1}{2} \delta(x+vt) + \frac{1}{2} \delta(x-vt) \right]. \quad (102)$$

Da expressão acima vemos também que a velocidade de propagação da onda nunca excede a velocidade das partículas. Como o produto $v\tau$ é da ordem do livre caminho médio λ , o argumento das funções J_0 e J_1 cresce rapidamente quando $|x|$ é muito menor que vt . Neste

caso, a expansão assintótica para as funções de Bessel fornecem

$$J_\nu(x) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos \left[x - \frac{\pi}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (103)$$

Portanto, a Eq. (101) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} \eta(x, t) = & N e^{-t/\tau} \left[\frac{1}{2} \delta(x+vt) + \frac{1}{2} \delta(x-vt) \right] + \\ & \frac{N e^{-\frac{t}{\tau} y^2}}{4v\tau} \left[\frac{\pi t}{2\tau} (1-y^2)^{1/2} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + (1-y^2)^{-1/2} \right], \end{aligned} \quad (104)$$

que representa a solução geral da equação de onda modificada para a caminhada aleatória, sendo $y = x/vt < 1$. Note que a expressão acima é composta de duas partes. O primeiro termo relaciona a solução de onda de d'Alembert que rapidamente se torna desprezível, enquanto que o segundo se refere a difusão das partículas.

No limite $y \ll 1$, ou equivalentemente $x \ll vt$ (tempos longos), o segundo termo da solução acima tende para

$$\begin{aligned} \eta(x, t) = & \frac{N}{(2v^2\tau t\pi)^{1/2}} e^{-x^2/2v^2\tau t} = \\ & \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}, \end{aligned} \quad (105)$$

que é precisamente a solução da equação de difusão usual (Cf. Eq. (24)). Note que D foi reintroduzido pela definição (91).

Concluindo, vemos que a equação ondulatória hiperbólica (7), ou equivalentemente (94), resolve o problema difusivo para tempos curtos, cuja existência foi reconhecida pelo próprio Einstein ao propor sua teoria do MB. Nesse aspecto, é importante ressaltar que muitos livros-texto que tratam o problema difusivo não discutem o problema de tempos curtos, ou equivalentemente, se a propagação de uma perturbação com velocidade infinita num meio contínuo é conceitualmente correta.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Mário José de Oliveira por sua leitura e comentários na versão preliminar do manuscrito. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq e CAPES.

Referências

- [1] R. Brown, *Phil. Mag.* **4**, 161 (1828).
- [2] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* **17**, 549 (1905). Uma versão para o português encontra-se na Ref. [21].
- [3] J. Perrin, *Ann. Chem. Phys.* **18**, 1 (1909); veja também *Les Atomes* (Librairie Alcan, Paris, 1914), 4ª ed. e *Atoms* (Van Nostrand, Nova York, 1916).

- [4] M.V. Smoluchowski, **ADP** 21, 756 (1906); Phys. Zeits **17**, 557 (1916).
- [5] P. Langevin, Compt. Rend. **146**, 530 (1908).
- [6] A. Fokker, Tese de doutorado, Leiden, (1913).
- [7] H.C. Burger, Versl. Acad. Amst. **25**, 1482 (1917).
- [8] R. Fürther, Ann. d. Physik **53**, 177 (1917).
- [9] L.S. Ornstein, Versl. Acad. Amst. **26**, 1005 (1917).
- [10] M. Planck, Berl. Ber., 324 (1927).
- [11] M. Kac, Am. Math. Month. **54**, 369 (1947).
- [12] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, 1 (1943).
- [13] P. Chatterjee, L. Hernquist and A. Loeb, Phys. Rev. Lett. **88**, 121103 (2002).
- [14] Veja, por exemplo, J. Zhang and L. Hui, **astro-ph/0508384** e referências citadas.
- [15] R. Morgado and F. Oliveira, Phys. Rev. Lett. **89**, 100601 (2001).
- [16] J. Mathews and R. Walker, *Mathematical Methods of Physics* (Addison Wesley, Nova Iorque, 1973), 2^a ed.
- [17] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications* (Springer, Nova Iorque, 1996), Series in Synergetics, v. 18.
- [18] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, Nova Iorque, 1965).
- [19] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, Nova Iorque, 1959).
- [20] A. Pais, *Sutil é o Senhor: Vida e Pensamento de Albert Einstein* (Editora Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1982).
- [21] J. Stachel, *O Ano Miraculoso de Einstein: Cinco Artigos que Mudaram a Face da Física* (Editora UFRJ, Rio de Janeiro, 2001).
- [22] T. Tomé e M.J. Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001).
- [23] Y.B. Zel'dovich, A.A. Ruzmaikin, and D.D. Sokoloff, *The Almighty Chance* (World Scientific, Singapore, 1990).
- [24] N.G.V. Kamper, *Stochastic Process in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1992).
- [25] G.E. Uhlenbeck and L.S. Ornstein, Phys. Rev. **36**, 823 (1930).
- [26] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999).
- [27] H.D. Weymann, Am. J. Phys. **35**, 488 (1965).