

3

Difusão Correlacionada

3.1

Introdução: Difusão

3.1.1

Processos Difusivos

Na primeira metade do século XIX, Thomas Graham foi o primeiro cientista a trabalhar com processos difusivos (em gases), apesar de ter ficado conhecido historicamente por ter inventado a primeira forma de diálise (65). Mas baseado em seus experimentos, Adolf Fick fez medições de concentrações e fluxos de sal difundindo entre dois reservatórios através de tubos com água.

Fick, um professor de anatomia de Zürich, baseado nessas observações, conseguiu o que a Graham foi impossível: encontrar uma lei geral que governasse todo e qualquer processo difusivo (66). Fick foi capaz de perceber a analogia profunda entre difusão e a condução de calor e/ou eletricidade. Em outras palavras, ele teve a intuição que a difusão poderia ser descrita de acordo com o mesmo formalismo matemático que a Lei de Fourier para a condução de calor (38) ou a Lei de Ohm para eletricidade (67). Dessa forma, Fick apontou que o fluxo de matéria é proporcional ao gradiente de sua concentração (denotado por y) com um fator de proporcionalidade k , o qual ele chamou de “uma constante dependente da natureza das substâncias”. Seguindo o *approach* de Fourier, se utilizando da conservação da matéria, Fick chegou à equação básica (na notação original de Fick, com o sinal de menos antes do coeficiente k):

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \quad (3-1)$$

Fick teve muitas dificuldades para verificar a validade de sua equação. A segunda derivada da concentração pela distância não é uma quantidade facilmente mensurável (pelo menos, com a precisão necessária). Ele conseguiu, no entanto, rodar uma série de experimentos em um regime estacionário - nessas condições ele poderia checar suas equações, uma vez que aqui a solução matemática passa a ser linear. Um fator interessante do artigo original de Fick é que ele observa que “conforme seria esperado dos experimentos de Graham,

o valor de k aumenta com o aumento de temperatura. (...) Provavelmente essa dependência com a temperatura não é simples”.

Nesta época, as medidas de difusão (tanto de Graham quanto de Fick) eram confinadas a meios fluidos, pois tais medidas podem ser feitas à temperatura ambiente facilmente. Difusão em sólidos não era um processo considerado possível, apesar de Boyle ter sintetizado latão por difusão interna de zinco em cobre (68).

A outra forma de se aproximar processos difusivos é, ao invés do *approach* fenomenológico das leis de Fick, partir de ponto de vista físico e atômico, considerando os processos de random walk das partículas ao se difundir.

O processo de Random Walk (passos aleatórios) de partículas em suspensão em um fluido foi descoberto em grãos de pólen pelo botanista escocês Robert Brown. Os experimentos de Brown, com substâncias orgânicas (vivas ou não) e inorgânicas, revelou que tal movimento era uma propriedade geral da matéria neste estado (69), e por isso foi cunhado o termo Movimento Browniano para descrevê-lo.

A descrição matemática do movimento browniano só foi derivada quase um século depois (em 1905) por Albert Einstein (68, 71). Ele foi o primeiro a compreender, indo de encontro a diversos cientistas da época, que a quantidade básica não era a velocidade média das partículas, mas o seu deslocamento médio quadrado $\langle R^2(t) \rangle$. As trajetórias são tais que a velocidade das partículas são insignificantes. O deslocamento médio $\langle R(t) \rangle$ de um número grande de partículas é nulo (no caso de um random walk sem “drift”); por isso a média quadrática é a quantidade significativa. Einstein então conseguiu derivar a relação fundamental entre uma quantidade macroscópica (o coeficiente de difusão) e uma microscópica (o deslocamento médio quadrático):

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt. \quad (3-2)$$

Apesar da teoria do movimento browniano ser uma das pedras fundamentais da física moderna por mais de um século (72), um diverso número de questões fundamentais ainda é levantado acerca dele (73). Suas aplicações são encontradas em vários campos de estudo diferentes, especialmente na área da biofísica, onde o avanço tecnológico permite atualmente a detecção de nanopartículas individuais em sistemas orgânicos vivos (74).

Einstein começa sua derivação matemática considerando uma partícula em um meio “flutuante” (uma partícula em suspensão em um fluido) na posição \bar{x} e bombardeada por partículas cujas energias seguem a distribuição $e^{-E/k_B T}$. Durante um tempo Δt há uma probabilidade ϕ de que a partícula seja movida para uma nova posição $\bar{x} + \bar{\epsilon}$. Em uma difusão isotrópica, a

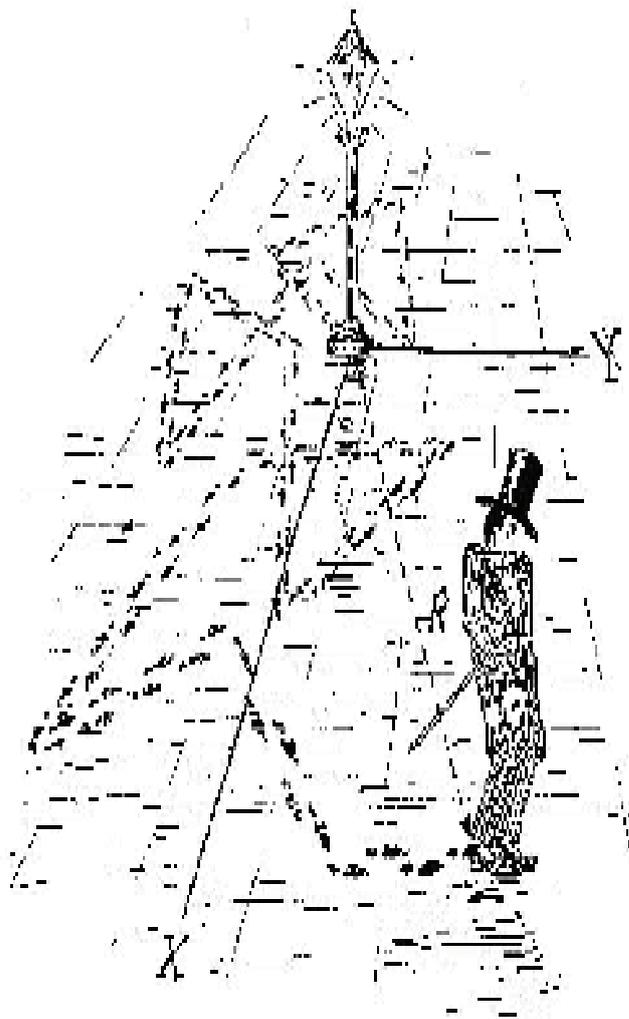


Figura 3.1: Descrição satírica do movimento browniano como o andar de um cavaleiro bêbado (70).

taxa de bombardeamento da partícula em questão não depende da direção, e conseqüentemente, em média, a posição dela não varia muito.

Isso define uma distribuição de salto $\psi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t)$, que pode ser interpretada como a probabilidade de que, durante o intervalo de tempo Δt , a partícula seja levada de \bar{x} para $\bar{x} + \bar{\epsilon}$. Temos de impor a condição de que, independentemente da posição ou do intervalo de tempo, a partícula tem que ir para algum lugar (considerando $\bar{\epsilon} = 0$ como “algum lugar”); matematicamente, isso quer dizer:

$$\int_M \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} = 1, \quad (3-3)$$

onde M é o conjunto de todos os saltos possíveis. Agora construímos uma “equação mestra”, que dita como a probabilidade flui de um estado para outro do sistema. A densidade de probabilidades \bar{x} em um instante de tempo $t + \Delta t$

pode ser escrita como a soma de todas as densidades de probabilidade que fluem de uma posição arbitrária para esta em um intervalo Δt . Considerando $c(\bar{x}, t)$ a concentração de matéria no ponto \bar{x} no instante de tempo t , essa é conhecida como a Equação Mestra de Einstein:

$$c(\bar{x}, t + \Delta t) = \int_M c(\bar{x} - \bar{\epsilon}, t) \phi(\bar{x} - \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon}. \quad (3-4)$$

O sucesso dessa construção teórica depreende que consideremos a densidade de probabilidades sendo definida por uma média de diversas partículas idênticas e quantizadas (ao invés de um fluxo de campo completamente contínuo). Por isso que é dito que a análise einsteiniana da difusão ajudou a solidificar a idéia de átomos e moléculas como objeto físicos reais, ou como o germe da noção da existência dos fônons (75) (quase-partículas que transportam som e/ou calor (76), cuja dinâmica remete à dinâmica de sistemas granulares (77, 78)).

Expandindo o lado esquerdo da Equação (3-4) em uma série de Taylor (para pequenos intervalos de tempo), temos

$$c(\bar{x}, t + \Delta t) = c(\bar{x}, t) + \frac{\partial}{\partial t} c(\bar{x}, t) \Delta t + \vartheta(\Delta t^2). \quad (3-5)$$

Para prosseguir, precisamos fazer uma suposição: que, durante o intervalo de tempo arbitrariamente pequeno acima, a distância nominal percorrida pelas partículas seja pequena o suficiente para que possamos expandir em torno de $\bar{x} = \bar{x} + \bar{\epsilon}$. Isso é coerente, uma vez que infere que as partículas não podem simplesmente se “teleportar” de um ponto distante a outro em um intervalo de tempo arbitrário. Expandindo, em Taylor, o lado direito da Equação (3-4), temos, termo a termo:

$$\int_M [c(\bar{x} - \bar{\epsilon}, t) \phi(\bar{x} - \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}, \Delta t)] |_{\bar{x}=\bar{x}+\bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} = \int_M c(\bar{x}, t) \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} = c(\bar{x}, t). \quad (3-6)$$

$$\begin{aligned} \int_M (-\bar{\epsilon} \cdot \nabla) [c(\bar{x} - \bar{\epsilon}, t) \phi(\bar{x} - \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}, \Delta t)] |_{\bar{x}=\bar{x}+\bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} = \\ = -\nabla \cdot \left[c(\bar{x}, t) \int_M \bar{\epsilon} \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} \right]. \end{aligned} \quad (3-7)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_M (\bar{\epsilon} \cdot \nabla)^2 [c(\bar{x} - \bar{\epsilon}, t) \phi(\bar{x} - \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}, \Delta t)] |_{\bar{x}=\bar{x}+\bar{\epsilon}} d\bar{\epsilon} = \\ = \nabla \cdot \left[\nabla [c(\bar{x}, t)] \frac{1}{2} \int_M |\bar{\epsilon}|^2 \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} \right]. \end{aligned} \quad (3-8)$$

As Equações ((3-6), (3-7), (3-8)) correspondem, respectivamente, aos primeiro, segundo e terceiro termos da série de Taylor do lado direito da Equação (3-4). Para estudar a difusão como um processo contínuo, nós deixamos $\Delta t \rightarrow 0$. Juntando as Equações ((3-4) - (3-8)), desprezando os termos $\vartheta(\Delta t^2)$, chegamos a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c(\bar{x}, t) = -\nabla \cdot \left[c(\bar{x}, t) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_M \bar{\epsilon} \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} \right] + \\ + \nabla \cdot \left[\nabla [c(\bar{x}, t)] \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \int_M |\bar{\epsilon}|^2 \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} \right]. \end{aligned} \quad (3-9)$$

Olhando para o primeiro termo do lado direito da equação acima, é fácil visualizar que o primeiro momento é a distância média percorrida pela partícula durante o intervalo de tempo Δt , ou seja:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_M \bar{\epsilon} \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} = \bar{v}(\bar{x}), \quad (3-10)$$

definindo uma velocidade média \bar{v} das partículas. Lembrando que neste ambiente com um número de Reynolds baixo a relação $\bar{v} = \sigma \bar{F}$ é válida, e que forças (conservativas) podem ser escritas sempre como o gradiente de um potencial $-V(\bar{x})$, então pode-se escrever $\bar{v} = -\sigma \nabla V$. Da mecânica estatística, é possível derivar que $\sigma = D/k_B T$ (75).

O segundo momento mede a variância do movimento de uma partícula e é a definição microscópica do coeficiente de difusão:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \int_M |\bar{\epsilon}|^2 \phi(\bar{x}, \bar{\epsilon}, \Delta t) d\bar{\epsilon} = D. \quad (3-11)$$

Aplicando as Equações (3-10) e (3-11) na Equação (3-9), chegamos a uma versão mais geral da equação de difusão, comumente chamada de Equação de Fokker-Planck (79):

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\bar{x}, t) = \nabla \cdot D \left[\frac{c(\bar{x}, t)}{k_B T} \nabla V + \nabla c(\bar{x}, t) \right], \quad (3-12)$$

definindo um tipo mais geral de fluxo de partículas:

$$\bar{J} = -D \left[\frac{c(\bar{x}, t)}{k_B T} \nabla V + \nabla c(\bar{x}, t) \right]. \quad (3-13)$$

Se o coeficiente de difusão é invariante no espaço, então

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\bar{x}, t) = D \nabla \cdot \left[\frac{c(\bar{x}, t)}{k_B T} \nabla V + \nabla c(\bar{x}, t) \right], \quad (3-14)$$

e se nenhum potencial externo é aplicado, então chegamos à equação de difusão canônica

$$\frac{\partial}{\partial t} c(\bar{x}, t) = D \nabla^2 c(\bar{x}, t), \quad (3-15)$$

cuja transformada de Fourier pode ser expressada, através das transformações habituais

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{iqx} \tilde{c}(q, t)$$

$$\tilde{c}(q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-iqx} c(x, t),$$

como:

$$\partial_t \tilde{c}(q, t) = -q^2 D \tilde{c}(q, t), \quad (3-16)$$

cuja solução óbvia é

$$\tilde{c}(q, t) = e^{-q^2 D t} \tilde{c}_0(q),$$

que substituindo na transformada de Fourier acima nos dá:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{iqx - q^2 D t} \tilde{c}_0(q).$$

Usando agora, como exemplo (que nos será útil mais tarde), a solução $c_0(x) = \delta(x)$ (o que implica em $\tilde{c}_0(q) = 1$), e através de uma simples mudança de variáveis, podemos reescrever a equação acima como (79):

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dq e^{-Dt \left[q - \frac{ix}{2Dt} \right]^2 - \frac{x^2}{4Dt}},$$

$$c(x, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-z^2} e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (3-17)$$

Esta solução possui um pico central centrado em $q = 0$, que é invariante com o tempo. Se, em vez da delta de Dirac pura e simples, utilizarmos uma delta normalizada pelo número total de partículas ($c_0(x) = N\delta(x)$), a única

diferença na distribuição final é que ela será normalizada por N - ou seja, a solução, a menos de um fator de normalização, não depende do número total de partículas.

3.1.2

Difusão e Segregação Granular

Como visto no Capítulo 1, acima, grãos são passíveis de se difundirem em meios com temperatura granular acima de zero, a qual é definida pela relação

$$T_g = \frac{1}{2} \rho u^2,$$

apresentada na seção 1.4. Para tentar-se descrever sistemas granulares dinâmicos, onde a difusão granular está sempre presente, uma melhor compreensão sobre o funcionamento deste fenômeno é necessária.

Ainda que fluxos granulares densos sejam encontrados em todo lugar, seja na natureza ou na tecnologia (80), descrições completas e bem fundamentadas, por meio de equações constitutivas, do comportamento destes fluxos ainda são assunto para debates (81, 82, 83). Acredita-se, porém, que a difusão granular desempenha um papel importante nos mecanismos de segregação granular.

Um dos aspectos mais fascinantes de materiais granulares heterogêneos (i.e., consistindo de componentes distintos) é a sua tendência à segregação quando submetidos à agitação externa - ao invés de se misturar, como poderia se esperar baseando-se em considerações puramente entrópicas. Essa propriedade é encontrada largamente na natureza e tem implicações tecnológicas importantes (24).

Na verdade, algumas características de segregação de partículas grandes e pequenas pode ser compreendido com uma analogia simples com os fundamentos de termodinâmica de equilíbrio: uma vez que o volume excluído para partículas pequenas ao redor de maiores se torna menor quando grãos grandes se juntam, o estado segregado possui entropia mais alta.

No entanto, sistemas granulares forçados são altamente dissipativos, e esse argumento simples de equilíbrio só pode ser aplicado qualitativamente. Ainda mais porque, não apenas tamanho, mas qualquer variação de propriedades mecânicas das partículas (como formato, densidade, rugosidade, etc.) pode levar à sua segregação. Para fluxos diluídos rápidos bi-dispersos, a segregação ainda pode ser descrita pela teoria cinética de gases dissipativos - Jenkins e Yoon (84) se utilizaram da teoria cinética para derivar um critério de segregação simples baseado na diferença das pressões parciais de cada tipo de partícula, baseado na diferença de tamanho e/ou massa.

Segregação granular vem sendo observada na maioria dos fluxos de misturas granulares, incluindo convexão granular (85), fluxos vibrantes (86, 87, 88), fluxos em cilindros girantes (89, 90), e até mesmo em gases granulares binários resfriando-se de forma livre (91) - um exemplo de segregação granular encontra-se na Figura 3.2. Já a segregação entre partículas pequenas e grandes devido à vibração é chamada de “Efeito Castanha-do-Pará” (7).

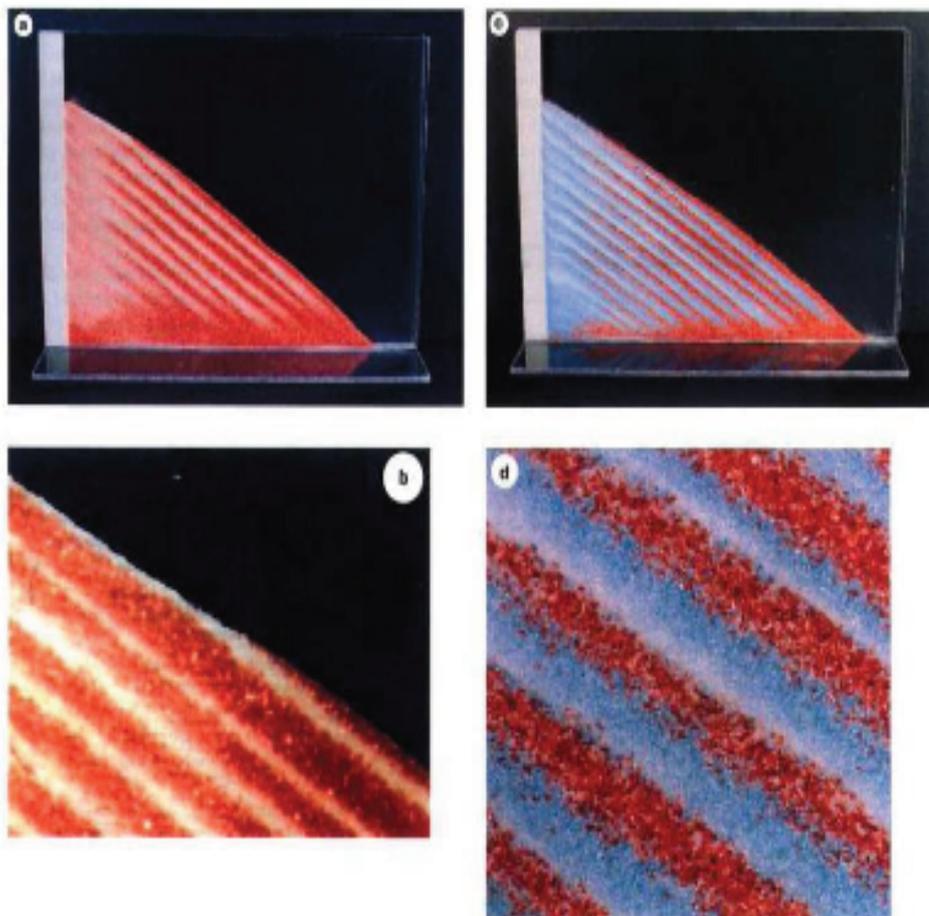


Figura 3.2: Segregação granular em um fluxo inclinado gerado pela gravidade (86), em instantes diferentes de tempo (consecutivos de *a* a *d*).

Apesar de modelos contínuos recentes (92) terem mostrado uma boa concordância qualitativa com os dados experimentais (ver Figuras 3.3 e 3.4, por exemplo), observações recentes em laboratório mostram que a compreensão teórica dos mecanismos de segregação está longe de ser completa (93, 94).

Um desses experimentos, desenvolvido por Khan e Morris (95), sugere que, em vez de difusão simples, uma subdifusão de partículas acontece, levando diretamente a alguns padrões de segregação observados ao longo dos anos. A equação padrão de difusão,

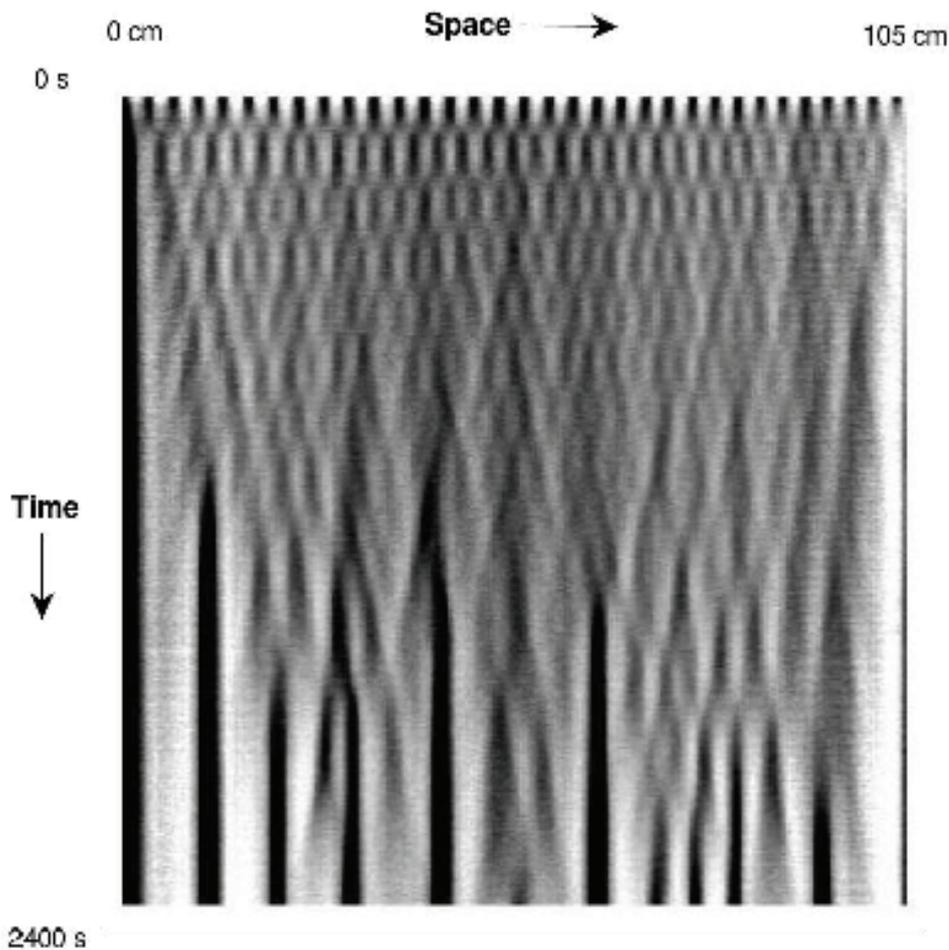


Figura 3.3: Diagrama espaço-tempo de segregação granular em um longo cilindro girante, demonstrando segregação oscilatória por tamanho. No experimento acima, 2400s equivalem a 1850 revoluções. As bandas negras correspondem a areia preta ($45\text{--}250\mu\text{m}$) e as brancas a sal de cozinha ($300\text{--}850\mu\text{m}$) (89).

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi,$$

mostra uma discordância gritante com os resultados experimentais. Por isso, um estudo maior da equação de difusão para sistemas granulares pode levar, entre outras coisas, a um entendimento maior dos processos de segregação, tão importantes na indústria.

3.1.3 Difusão Granular Correlacionada

Já é conhecido que a difusão granular não obedece exatamente às equações de difusão de partículas independentes por movimento browniano, como descrito acima. Um comportamento conjunto entre as partículas, a

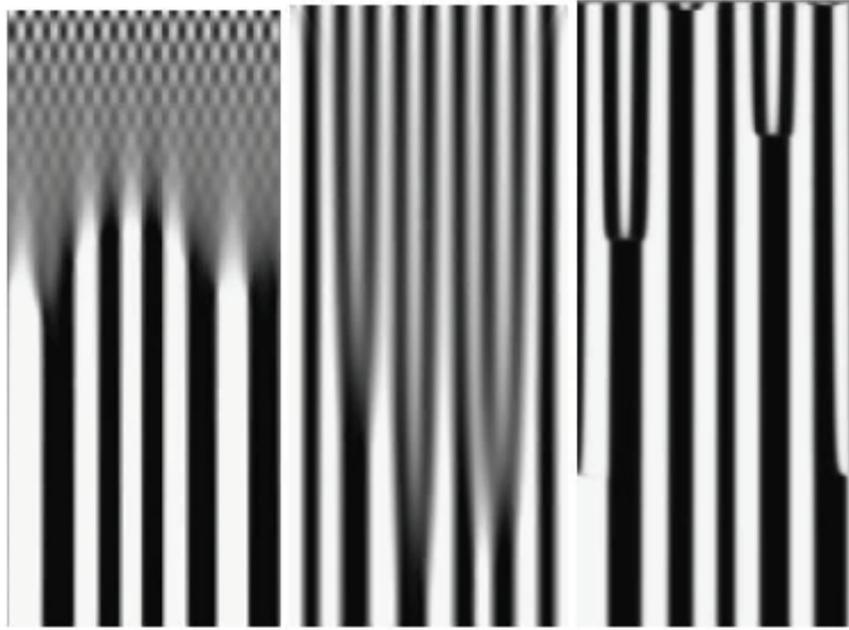


Figura 3.4: Diagramas espaço-tempo demonstrando oscilações de bandas iniciais e o engrossamento das mesmas com o tempo (92), modelando o experimento de Choo (89).

distâncias curtas, foi observado. Diversos trabalhos (41, 42, 43, 44, 96) comprovam a existência de uma correlação no movimento difusivo de partículas próximas, postulando a existência de um comprimento de correlação típico do sistema, que seria o responsável por esse comportamento (45, 46, 47).

Uma das grandes dificuldades ao se lidar com sistemas granulares dinâmicos é a coexistência dos estados sólido, líquido e gasoso (12). Para os dois regimes extremos, equações constitutivas foram propostas baseadas em teoria cinética, para o caso de fluxos rápidos e colisionais, e em mecânica dos solos, para o caso de fluxos lentos e plásticos (48). O regime intermediário denso, onde o material granular flui como um líquido, não possui ainda uma teoria unificada.

Fluxos granulares densos e acelerados pela gravidade em um plano inclinado têm atualmente o status de “sistema modelo”, devido a sua relevância em diversas aplicações geológicas e industriais (48, 42, 97). Uma vez que a superfície da inclinação seja suficientemente áspera e que a altura do fluxo seja pequena comparada com sua largura e comprimento (para que efeitos transientes e de borda possam ser desprezados), o comportamento do fluxo é controlado pelo ângulo de inclinação θ e pela espessura h da camada granular.

Os grãos se estabilizam sem fluxo para, dado um ângulo de inclinação θ , espessuras $h < h_{stop}(\theta)$, onde $h_{stop}(\theta)$ é comumente chamada de “função

de deposição”, pois é aproximadamente igual à espessura do depósito remanescente no plano inclinado quando o fluxo para (seja pela diminuição de θ quanto de h). Estudos recentes confirmam que, para grãos esféricos, a velocidade u do fluxo (em seu estado constante, tirada a média com a profundidade) pode ser relacionada à função de deposição através da relação abaixo, proposta originalmente por Pouliquen (41, 49):

$$\frac{u}{\sqrt{gh}} = \beta \frac{h}{h_{stop}(\theta)}, \quad (3-18)$$

onde g é a aceleração da gravidade e $\beta \approx 0.13$. Esta relação sugere que um único comprimento de escala controla tanto a função de deposição quanto a reologia do sistema.

Uma explicação possível para esse comprimento de escala vir das correlações no movimento granular foi proposta por Ertas e Halsey em 2005 (47), vinculando um comprimento de correlação no fluxo à “escala de comprimento de viscosidade” l_ν , definida reologicamente pela lei de escala de Bagnold:

$$\sigma_{xz} = \rho l_\nu^2 \dot{\gamma}^2, \quad (3-19)$$

para um sistema granular com densidade ρ , fluindo sob um estresse de cisalhamento σ_{xz} a uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$.

Recentemente, foi sugerido, após uma extensa comparação de resultados numéricos e experimentais de fluxos em geometrias diferentes, que para um sistema granular composto por partículas de diâmetro d e densidade granular ρ_g fluindo enquanto sujeitas a uma pressão P , a reologia é controlada pela variável local de escala (98, 99):

$$I = \frac{\dot{\gamma}d}{\sqrt{P/\rho_g}}, \quad (3-20)$$

que é, na verdade, uma generalização da Relação (3-18).

O próprio Pouliquen (44) reportou recentemente medidas experimentais de funções de correlação de velocidades em dois pontos na superfície do fluxo, obtendo resultados que corroboram uma possível conexão entre o comprimento de correlação observado e a função de deposição.

Simulações e análises ainda mais recentes, como a mostrada na Figura 3.5, não apenas corroboram os resultados apresentados por Pouliquen, mas a expandem, concluindo com as seguintes observações (49):

- Todas as funções de correlação de velocidade a dois pontos exibem decaimento exponencial com a distância relativa;
- Os comprimentos de correlação $\lambda_{\alpha\beta}$ são independentes tanto da posição da camada medida quanto da espessura do fluxo;

- Comprimentos de correlação no *bulk* são determinados exclusivamente por θ , sendo inversamente proporcionais;
- Comprimentos de correlação são tipicamente pequenos (da ordem de d), e aumentam logaritmicamente com $h_{stop}(\theta)$ (contrário à expectativa teórica de uma relação proporcional);
- Para pilhas muito altas e ângulos próximos a Θ_R , os fluxos excitam um “modo de respiração” com movimento coerente normal à camada da superfície (resultado observado anteriormente (42)).

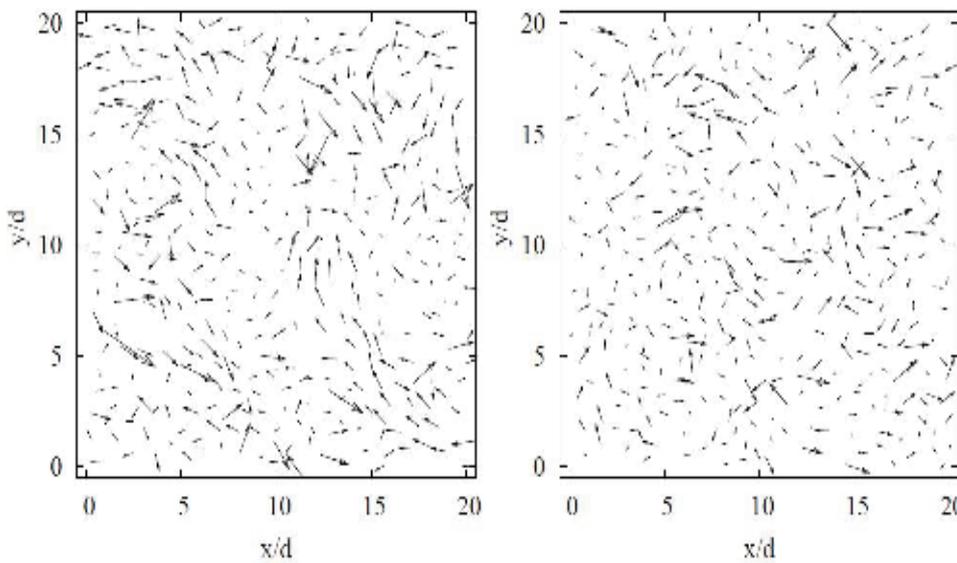


Figura 3.5: Exemplos de campos de velocidades obtidos por Baran *et al.* (49) no plano xy para as camadas de superfície a ângulos de 21 e 23 graus (figura da esquerda e direita, respectivamente), com $h/d = 20$ e $\delta t/\tau_0 = 1$ (onde δt é o *time-step* e τ_0 é o tempo característico $\tau_0 = \sqrt{d/g}$). O movimento correlacionado é claramente observado, em especial a $\theta = 21$.

Baseados nesses estudos, vamos tentar encontrar uma equação de difusão que leve em consideração uma função de correlação que descreva esse comportamento dos materiais granulares ao se difundir.

3.2

A Equação de Difusão Correlacionada

3.2.1

Identidade Fundamental

O problema consiste em obter uma equação de difusão para um processo difusivo envolvendo movimento granular correlacionado para uma espécie de partículas se movendo em uma linha (i.e., unidimensional) (100).

Para tanto, vamos olhar em primeiro lugar para o comportamento passo a passo no tempo (*time-step* τ) da função densidade $\rho(x, t)$, começando com a identidade:

$$\rho(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \delta(x - x') \rho(x', t + \tau). \quad (3-21)$$

Usando a definição da função- δ , nós podemos escrever a Equação (3-21) como:

$$\rho(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-x')} \rho(x', t + \tau), \quad (3-22)$$

chegando ao ponto onde a correlação é inserida por meio de uma mudança de variáveis de integração: $x' = u + f_\tau(u, t)$ e $dx' = du(1 + f'_\tau(u, t))$. Após isso, podemos considerar as variáveis x e x' como independentes. Neste cenário, $f_\tau(u, t)$ é a função responsável por mapear o fluxo de massa a cada salto de tempo τ , de acordo com o ilustrado na Figura 3.6, abaixo.

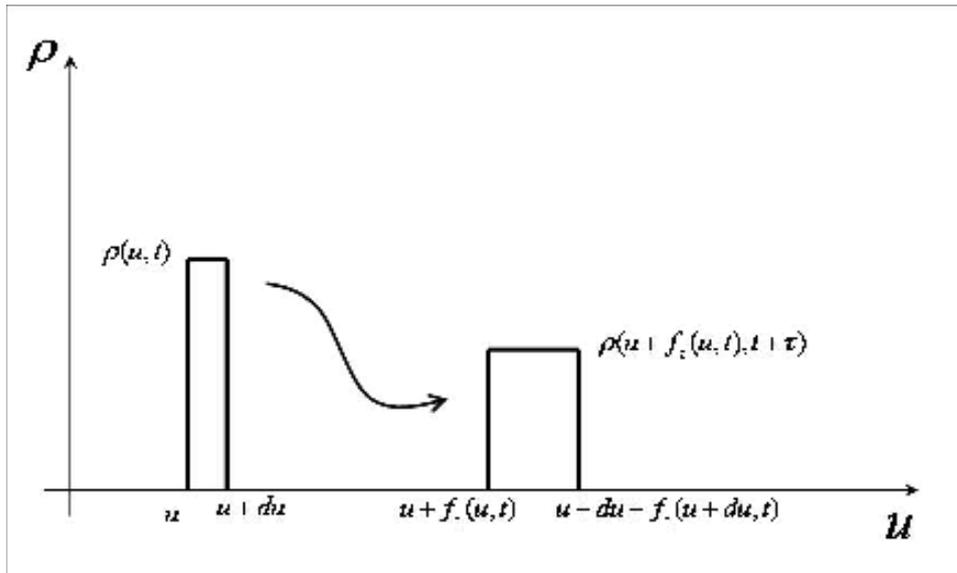


Figura 3.6: Ilustração do mapeamento desempenhado pela função correlacionadora $f(u, t)$. Pode-se perceber que, a fim de se manter uma normalização constante, a Equação (3-23) tem de ser obedecida.

Para nossa função manter uma normalização constante e, conseqüentemente, ser uma transformação válida, é necessário que a seguinte relação seja obedecida:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \rho(u, t) [(u + du) - u] &= \\ &= \rho(u + f_\tau(u, t), t + \tau) [u + du + f_\tau(u + du, t) - (u + f_\tau(u, t))]. \end{aligned} \quad (3-23)$$

Dessa forma,

$$\begin{aligned} \rho(u, t)du &= \rho(u + f_\tau(u, t), t + \tau) [du + f_\tau(u, t) + f'_\tau(u, t)du - f_\tau(u, t)], \\ \Rightarrow \rho(u, t)du &= \rho(u + f_\tau(u, t), t + \tau) [1 + f'_\tau(u, t)] du, \end{aligned}$$

e, por conseguinte,

$$\rho(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} du [1 + f'_\tau(u, t)] \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u-f_\tau(u,t))} \rho(u + f_\tau(u, t), t + \tau) \quad (3-24)$$

pode ser escrita como:

$$\rho(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} \rho(u, t) e^{ik_1(x-u)} e^{-ik_1 f_\tau(u,t)}. \quad (3-25)$$

Agora temos que parar e olhar com cuidado para a função de correlação $f_\tau(u, t)$.

3.2.2

O Operador de Difusão Correlacionada

Nossa escolha (100) para a função de correlação foi uma expansão de Fourier, com $f_q(t)$ sendo os coeficientes da distribuição. Sua dependência com τ pode ser expressada pela relação:

$$f_\tau(u, t) = a f(u, t),$$

onde a é relacionado ao coeficiente de difusão D via $a = \sqrt{D\tau}$, associando nosso $f_\tau(u, t)$ a uma equação de Langevin implícita. Logo, nosso $f_\tau(u, t)$ pode ser escrito como

$$f_q(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} du f(u, t) e^{-iqu}, \quad (3-26)$$

$$f(u, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} f_q(t) e^{iqu}, \quad (3-27)$$

$$\Rightarrow f_\tau(u, t) = \sqrt{D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} f_q(t) e^{iqu}. \quad (3-28)$$

Substituindo $f_\tau(u, t)$ agora na Equação (3-25):

$$\rho(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} \rho(u, t) e^{ik_1(x-u)} e^{-ik_1 \sqrt{D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} f_q(t) e^{iqu}}. \quad (3-29)$$

O último termo na Equação (3-29) pode ser reescrito como a expansão em série da exponencial:

$$\begin{aligned} \rho(x, t + \tau) &= \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} \rho(u, t) e^{ik_1(x-u)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-ik_1 \sqrt{D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} f_q(t) e^{iqu} \right)^n. \end{aligned} \quad (3-30)$$

Neste ponto, podemos perceber que a Equação (3-30) relaciona $\rho(x, t + \tau)$ com $\rho(u, t)$ através de um operador M_τ , que funciona como um propagador no tempo. Assim sendo, é conveniente definir $\rho(u, t) = \prod_{m=1}^{N-1} \int_{-\infty}^{+\infty} du_m M_\tau(u_{m+1} - u_m, m\tau) \rho(u_0, 0)$, com $M_\tau(u_{m+1} - u_m, m\tau)$ sendo o propagador no tempo, definido pela Equação (3-30) e $t/N = \tau$. É fácil ver então que a Equação (3-30) pode ser escrita como:

$$\rho(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} du_N M_\tau(x - u_N, t) \rho(u_N, t),$$

onde

$$\rho(u_N, t) = \prod_{m=1}^{N-1} \int_{-\infty}^{+\infty} du_m M_\tau(u_{m+1} - u_m, m\tau) \rho(u_0, 0).$$

Usando a expansão:

$$\frac{\rho(x, t + \tau) - \rho(x, t)}{\tau} = \dot{\rho}(x, t) + \frac{\tau}{2} \ddot{\rho}(x, t) + \frac{\tau^2}{3!} \dot{\rho}^{(3)}(x, t) + O(\tau^3),$$

podemos escrever a Equação (3-30) da seguinte forma:

$$\dot{\rho}(x, t) + O(\sqrt{\tau}) = \int_{-\infty}^{+\infty} du_N \frac{1}{\tau} [M_\tau(x - u_N, t) - \delta(x - u_N)] \rho(u_N, t), \quad (3-31)$$

onde

$$\begin{aligned} M_\tau(x - u_N, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u)} \left[1 + \left(-ik_1 \sqrt{D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} f_q(t) e^{iqu} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(-k_1^2 D\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq'}{2\pi} f_q(t) f_{q'}(t) e^{i(q+q')u} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3-32)$$

Definindo o operador \bar{M}_τ como sendo:

$$\begin{aligned} \bar{M}_\tau &= \int_{-\infty}^{+\infty} du_N \frac{1}{\tau} (M_\tau(x - u_N, t) - \delta(x - u_N)), \\ \bar{M}_\tau &= \int_{-\infty}^{+\infty} du_N \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u)} \left[\left(-ik_1 \sqrt{D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} f_q(t) e^{iqu} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left(-k_1^2 D\tau \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dq'}{2\pi} f_q(t) f_{q'}(t) e^{i(q+q')u} \right) \right]. \end{aligned} \tag{3-33}$$

A Equação (3-31) se torna, após breve manipulação:

$$\rho(x, t) = e^{\int_0^t dt' (\bar{M}_\tau)} \rho(u, 0) + O(\sqrt{\tau}). \tag{3-34}$$

A expansão seguinte é então óbvia:

$$\rho(x, t) = \left[1 + \int_0^t dt' \bar{M}_\tau + \frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \bar{M}_\tau \bar{M}'_\tau + \dots \right] \rho(u, 0) + O(\sqrt{\tau}). \tag{3-35}$$

É importante notar que, até o momento, estamos analisando intervalos de tempo discretos e funções densidades válidas em todo o espaço, o que não é útil ao se tentar analisar o comportamento coletivo do sistema granular como um todo. O que estamos realmente interessados é na média da função densidade e tempos contínuos. Por isso, neste ponto, vamos tirar a média sobre os $f_q(t)$'s e tomar o limite $\lim_{\tau \rightarrow 0}$. A fim de tomar a média sobre os $f_q(t)$'s, vamos ter que discutir um pouco mais sobre as funções de correlação.

3.2.3

A Função de Correlação

Uma vez que o comprimento de correlação tem de ser finito (ver seção 3.2, acima), vamos supor nossa função de correlação como tendo probabilidades gaussianas dentro deste comprimento de correlação, e zero fora dele.

Com isso, estamos supondo que a correlação seja realmente relevante em localizações próximas ao grão analisado, e pequenas a distâncias um pouco maiores, e quase inexistentes para $r \gg L$.

Por estarmos trabalhando com um modelo simplificado, estamos supondo também que o nosso $P[f_K]$ é decorrelacionado no tempo - isto é, sem memória. Isso pode ser modificado em um trabalho futuro com a inclusão de uma correlação temporal, como, por exemplo, com uma função de decaimento do

tipo $\langle f_q(t)f_q(t') \rangle \propto e^{-\mu t}$. Por enquanto, vamos analisar o caso correlacionado apenas espacialmente.

Para tanto, nossa $P[f_K]$ tem de ser da forma:

$$P[f] \propto e^{-\frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \frac{f_q^2}{2\sigma^2}}, |q| \leq \frac{1}{L}. \quad (3-36)$$

$$P(f) = 0, \quad (3-37)$$

caso contrário.

Conseqüentemente, é fácil ver que para tirar as médias e tomar o limite $\lim_{\tau \rightarrow 0}$, é necessário seguir certas regras, como:

- termos com $\langle f_q^n \rangle$, quando n é um número ímpar, são nulos;
- termos com produtos de f_q com índices diferentes também são nulos;
- vamos supor a simplificação que o sistema é totalmente descorrelacionado no tempo - ou seja, médias em $f_q(t)f_q(t')$ quando $t \neq t'$ são nulas;
- uma vez que estamos tomando o limite $\lim_{\tau \rightarrow 0}$, termos com dependência linear (ou maior) em τ serão descartados.

Definindo $\psi(x, t) \equiv \langle \rho(x, t) \rangle$ e $\psi_0(u) \equiv \psi(u, 0)$, que serão - a exemplo do observado por Einstein com a Equação (3-2) - as nossas variáveis de trabalho daqui por diante, finalmente chegamos a (lembrando que os $\bar{M}_\tau(t)$'s são independentes):

$$\psi(x, t) = \left[1 + \int_0^t dt' \langle \bar{M}_\tau \rangle + \frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \bar{M}_\tau \rangle \langle \bar{M}_\tau' \rangle + \dots \right] \psi_0(u). \quad (3-38)$$

Como estamos supondo que σ_q seja independente do tempo, isto implica em:

$$\psi(x, t) = \left[1 + t \langle \bar{M}_\tau \rangle + \frac{t^2}{2} \langle \bar{M}_\tau \rangle \langle \bar{M}_\tau' \rangle + \dots \right] \psi_0(u). \quad (3-39)$$

Vamos primeiramente olhar o termo com dependência linear em t .

3.2.4 Equação de Difusão Correlacionada

Quando analisando o termo com dependência linear em t , é válido notar que, uma vez que estamos primeiro tirando a média, o termo com $n = 1$, que resultaria em uma divergência em nossas equações (já que, para $n = 1$, $\rho(x, t) \propto \sqrt{\tau}/\tau$, que diverge quando tomando o limite $\lim_{\tau \rightarrow 0}$), é descartado imediatamente.

Os únicos termos remanescentes são aqueles com valores pares de n , e conseqüentemente com $\rho(x, t) \propto \tau^{n'-2}$, onde n' são os valores pares de n . Mas,

depois de tomar o limite $\lim_{\tau \rightarrow 0}$, todos os termos, com a exceção do termo com $\rho(x, t) \propto \tau^0$, tende a zero, simplificando os cálculos consideravelmente.

Tomando a média do ruído, nós temos:

$$\begin{aligned} \langle \bar{M}_\tau(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u)} (-k_1^2 D) \times \\ &\times \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq'}{2\pi} \langle f_q(t) f_{q'}(t) \rangle e^{i(q+q')u}. \end{aligned} \quad (3-40)$$

Aplicando as regras expostas acima e as Condições (3-36) e (3-37) na Equação (3-40), chegamos à seguinte forma para o operador de difusão:

$$\begin{aligned} \langle \bar{M}_\tau(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u)} (-k_1^2 D) \times \\ &\times \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq'}{2\pi} \langle f_q^2(t) \rangle \delta(q - q') e^{i(q+q')u}, \end{aligned} \quad (3-41)$$

$$\langle \bar{M}_\tau(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u)} (-k_1^2 D) \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \sigma_q^2 e^{i2qu}. \quad (3-42)$$

Agora podemos reescrever a Equação (3-39) nos utilizando da Equação (3-42), acima, da seguinte forma:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_1}{2\pi} e^{ik_1(x-u)} (-k_1^2 D) \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \sigma_q^2 e^{i2qu} \psi(u, t), \quad (3-43)$$

Agora nós iremos repetir os mesmos passos tomados nas Equações (3-21) e (3-22), usando as identidades da função delta, e usando a transformada de Fourier $\tilde{\psi}(k, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du' \psi(u', t) e^{-iku'}$, chegando a:

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{+\infty} dx \dot{\psi}(x, t) e^{-iKx} = \\
 & = \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dk_1 \delta(k_1 - K) (-k_1^2 D) \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \sigma_q^2 e^{i(2q-k_1)u} \psi(u, t) \\
 & = \int_{-\infty}^{+\infty} du (-K^2 D) \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \sigma_q^2 e^{i(2q-K)u} \psi(u, t) \\
 & = -K^2 D \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} \frac{dq}{2\pi} \sigma_q^2 \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} du' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_2}{2\pi} e^{i(2q-K)u} e^{ik_2(u-u')} \psi(u', t) \\
 & = -K^2 D \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dk_2 \sigma_q^2 \delta(k_2 - K + 2q) \tilde{\psi}(k_2, t)
 \end{aligned} \tag{3-44}$$

$$\Rightarrow \dot{\tilde{\psi}}(K, t) = -K^2 D \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dk_2 \sigma_q^2 \delta(k_2 - K + 2q) \tilde{\psi}(k_2, t),$$

resultando finalmente na Equação de Difusão Espacialmente Correlacionada (EDEC) (100):

$$\dot{\tilde{\psi}}(K, t) = -K^2 D \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \sigma_q^2 \tilde{\psi}(K - 2q, t). \tag{3-45}$$

A Equação (3-45) difere do caso difusivo usual por acoplar diferentes modos, devido à correlação espacial. Essa mistura vai depender fortemente da forma de σ_q^2 .

Um caso limite interessante surge quando fazemos o limite $L \rightarrow \infty$: o movimento no plano é completamente correlacionado. Por exemplo, fazendo $f = \pm a$ e deixando o sistema evoluir no tempo, qualquer distribuição inicial se difundirá como o caso usual não-correlacionado. Isso pode ser visto da Equação (3-45), com $1/L \rightarrow 0$ e $\sigma_q \rightarrow \delta(q)$:

$$\Rightarrow \dot{\tilde{\psi}}(K, t) \propto -K^2 \tilde{\psi}(K, t),$$

que é o operador para difusão gaussiana.

É notável também que a contribuição da correlação (expressa acima como referente à variável q), surge como um efeito de ordem superior, quando expandimos (dado que $L \rightarrow \infty$)

$$\tilde{\psi}(K - 2q, t) \cong \tilde{\psi}(K, t) - 2q \frac{\partial \tilde{\psi}(K, t)}{\partial K},$$

resultando em

$$\dot{\tilde{\psi}}(K, t) = -K^2 D \left[\int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \sigma_q^2 - \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \sigma_q^2 2q \frac{\partial}{\partial K} \right] \tilde{\psi}(K, t). \quad (3-46)$$

3.2.5

Modelo Teste

É fácil de ver que, na EDEC acima, se nosso $\sigma_q^2 \rightarrow \delta(q)$ então pode-se fazer uma expansão em torno de $q = 0$ - e a equação de difusão correlacionada também se torna uma equação de difusão comum:

$$\dot{\tilde{\psi}}(K, t) = -K^2 D \tilde{\psi}(K, t),$$

descrevendo o processo difusivo usual.

Portanto, para analisar a equação de difusão obtida acima (100), e compará-la com as simulações a serem realizadas, vamos nos utilizar de um modelo cuja condição inicial seja:

$$\psi(x, t = 0) = \psi_0 + \psi_1 \cos(k_0 x), \quad (3-47)$$

cuja forma possui, no espaço de Fourier, três picos distintos e bem-definidos em $q = (0, \pm k)$, como pode ser visto na Figura 3.7. As pequenas diferenças entre o modelo exato e a figura se devem às limitações técnicas da implementação da Equação (3-47). A sua transformada de Fourier pode ser descrita como um $\tilde{\psi}_{eff}(q, t)$ dado por, a menos de uma constante:

$$\tilde{\psi}_{eff}(q, t) = \psi_0 \delta(q) + \psi_1(t) [\delta(q + k_0) + \delta(q - k_0)], \quad (3-48)$$

a ser usada dentro da integral da Equação (3-45), pois convém frisar que, com este modelo simplista, estamos intencionalmente desprezando as ações do demais modos presentes na nossa equação de difusão correlacionada.

Como a Equação (3-45) nos dá $\tilde{\psi}(0, 0) \equiv \text{constante}$, e, para $t \approx 0$,

$$\tilde{\psi}(k_0, t) \propto \dot{\psi}_1(t),$$

então podemos escrever, renormalizando a constante D para D' :

$$\dot{\psi}_1(t) = -k_0^2 D' \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \sigma_q^2 (\psi_0 \delta(k_0 - 2q) + \psi_1(t) [\delta(2k_0 - 2q) + \delta(2q)]), \quad (3-49)$$

$$\dot{\psi}_1(t) = -\frac{k_0^2 D'}{2} \int_{-\frac{1}{L}}^{+\frac{1}{L}} dq \sigma_q^2 \left(\psi_0 \delta\left(\frac{k_0}{2} - q\right) + \psi_1(t) [\delta(k_0 - q) + \delta(q)] \right). \quad (3-50)$$

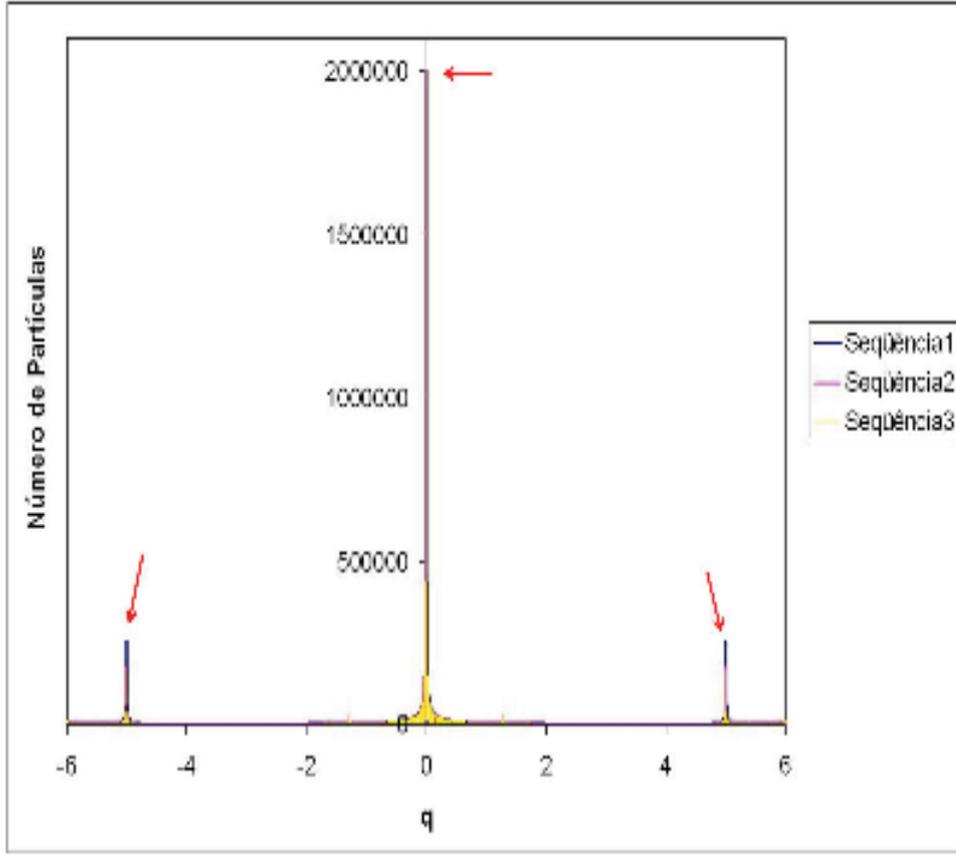


Figura 3.7: Gráfico da transformada de Fourier da distribuição escolhida para o modelo-teste, com os três picos indicados pelas setas. Nota-se também a evolução com o tempo, mostrando que o pico central permanece constante enquanto os laterais diminuem, em processo difusivo.

Desprezando o termo $\psi_1(t)\sigma_{k_0}^2$ como sendo muito pequeno, resolvemos a Equação (3-50):

$$\dot{\psi}_1(t) = -\frac{k_0^2 D'}{2} \left[\psi_0 \sigma_{\frac{k_0}{2}}^2 + \psi_1 \sigma_0^2 \right], \quad (3-51)$$

$$\dot{\psi}_1(t) = -\frac{k_0^2 D' \sigma_0^2}{2} \left[\psi_0 \frac{\sigma_{\frac{k_0}{2}}^2}{\sigma_0^2} + \psi_1 \right]. \quad (3-52)$$

Chamando $A \equiv \frac{k_0^2 D' \sigma_0^2}{2}$ e $r \equiv \frac{\sigma_{\frac{k_0}{2}}^2}{\sigma_0^2}$, podemos escrever a solução da equação acima como sendo

$$\psi_1(t) = \alpha e^{-At} + \beta \psi_0. \quad (3-53)$$

É fácil ver, comparando a Equação (3-52) com a solução acima, que $\beta = -r$ e, ao fazer $t = 0$,

$$\psi_{10} \equiv \psi_1(0) = \alpha - r\psi_0,$$

$$\alpha = \psi_{10} - r\psi_0.$$

Podemos então escrever a Equação (3-53) da seguinte forma:

$$\psi_1(t) = (r\psi_0 + \psi_{10}) e^{-At} - r\psi_0,$$

na qual podemos fazer, para valores pequenos de t , a expansão

$$\psi_1(t) = (r\psi_0 + \psi_{10}) (1 - At) - r\psi_0,$$

$$\psi_1(t) = \psi_{10} - At (r\psi_0 + \psi_{10}).$$

Definindo $Z(t) \equiv \frac{\psi_1(t)}{\psi_{10}}$, chegamos finalmente em:

$$Z(t) = 1 - At \left[r \frac{\psi_0}{\psi_{10}} + 1 \right], \quad (3-54)$$

o que mostra que a componente em k_0 ($\psi_1(t)$) decai de forma aproximadamente linear no princípio da evolução temporal. Outro ponto interessante da relação acima é que a forma de $Z(t)$ depende explicitamente de ψ_0 , ao contrário da equação de difusão usual, quando a solução é um operador diagonal no espaço de Fourier, como pode ser visto na Equação (3-17). Por isso a importância de analisarmos o $Z(t)$: como ψ_0 equivale ao número de partículas N , no caso da difusão usual no máximo o ψ_0 funcionaria como fator de escala, que é simplificado na normalização, enquanto no caso da Equação (3-54) a dependência de $Z(t)$ com ψ_0 é explícita, influenciando no comportamento do mesmo.

3.3 Simulações

Para verificar a validade da forma para a equação de difusão correlacionada obtida acima na EDEC (3-45), temos de recorrer a simulações computacionais para observar o comportamento difusivo de grãos, com a inclusão de uma correlação em seu movimento.

Para tanto, por meio de um simples programa em linguagem FORTRAN, simulamos um sistema discretizado com 2000 posições (2000 “caixas”, por assim dizer), onde 2000000 partículas são distribuídos inicialmente de forma senoidal (com uma pequena componente aleatória, para não viciar o sistema) ao longo das mesmas, de forma a reproduzir a condição inicial do nosso modelo teste, descrito acima. A partir do instante inicial, o sistema evolui no tempo de forma difusiva, mediante uma correlação do tipo lorentziana descrita por:

$$\sigma_q(a_i) = \frac{2(1 - 2\eta)}{1 + \left(\frac{2\pi a_i}{10L}\right)^2}, \quad (3-55)$$

onde a_i é a ordem do termo da série de Fourier, η é a componente aleatória e L é o comprimento de correlação.

Para observar o comportamento desenvolvido com nossa EDEC aplicada ao modelo teste, calculamos também a transformada de Fourier da difusão simulada a cada número N arbitrário de passos - não foi feito isso para cada passo de tempo por (falta de) eficiência computacional. Assim, é possível analisar o comportamento qualitativo da Equação (3-50), comparando-a com o resultado da simulação.

Mas, primeiramente, seria interessante checar se a simulação programada com a correlação expressa pela Relação (3-55) é, de fato, um processo difusivo, e se a correlação de fato influi no comportamento geral do sistema. Para testar isso, montamos um sistema de apenas 800 posições (*bins*), 1000000 de grãos e com distribuição inicial delta de Dirac, a fim de verificar o comportamento dessa distribuição ao longo do tempo. Em processos difusivos usuais, à medida que os grãos vão se difundindo, a variância do sistema tende a aumentar, enquanto a sua média permanece zero.

Ao rodar a simulação, no entanto, o primeiro comportamento observado é a forma geral da distribuição granular não se mantendo centrada em zero, mas “caminhando” - como não estamos privilegiando nenhuma direção (excluindo também a possibilidade de difusão com “drift”), o centro da distribuição não se afasta muito da origem, mas é visível que não se comporta como em uma difusão usual, como pode ser visto na Figura 3.8, mas como uma difusão correlacionada. Podemos também concluir que o processo não é um processo difusivo usual observando o gráfico disposto na Figura 3.9, onde a variação da média da distribuição com o tempo é mostrada. Em um processo difusivo usual a variação da média em relação ao zero é proporcional a $\frac{1}{\sqrt{N}}$, o que implica que à medida que aumenta-se o número N de partículas a amplitude da oscilação em torno do zero torna-se menor, mas aqui observamos o processo com variações da posição da média em relação ao zero completamente independentes de N . No entanto, ao se olhar para o gráfico da variação de sua variância com o tempo, disposto na Figura 3.10, pode-se concluir que o processo é, de fato, difusivo, uma vez que a variância aumenta linearmente com o tempo - como era de se esperar.

Satisfeitos que estamos observando, na simulação, um processo difusivo sob influência da correlação, voltamos então para o modelo da seção anterior, a fim de comparar seus resultados com nosso modelo teste da equação de difusão correlacionada.

Para tanto, olharemos agora o comportamento dos picos dispostos em $q = \pm k$. O pico localizado em $q = 0$, de acordo com o previsto pela Equação

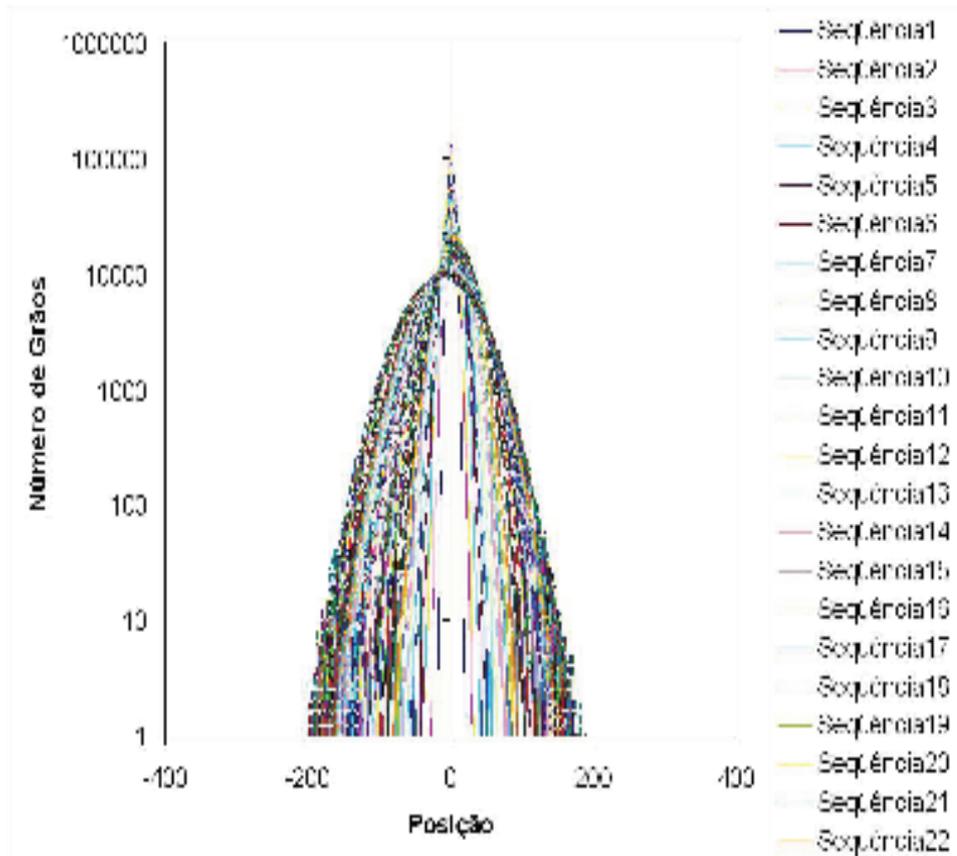


Figura 3.8: Gráfico da distribuição granular, a partir de uma distribuição inicial delta, para passos sucessivos de tempo, representado pela numeração da seqüência, à direita. É evidente que o centro da distribuição não permanece em zero, mas varia com o tempo, demonstrando uma influência clara da correlação, enquanto o pico da distribuição vai diminuindo e alargando, indicando um processo difusivo.

(3-45), não varia, mantendo-se constante.

Analisando o gráfico da Figura 3.11, pode-se ver que, confirmando o esperado pelo modelo teste acima, há um decaimento linear (com um ajuste razoavelmente preciso) com o tempo. Diminuindo-se o passo de tempo na simulação e tomando pontos para a transformada de Fourier mais espaçados no tempo - o ajuste linear fica mais preciso (conforme disposto na Figura 3.12), evidenciando o comportamento esperado pelo modelo teste: o decaimento linear. Dessa forma, pode-se depreender que o comportamento em $q = \pm k$ oscila em torno desta reta de decaimento, e que essas variações tornam-se cada vez mais desprezíveis à medida em que o tempo passa. Uma observação: convém explicitar que a diferença na escala dos gráficos é oriunda de uma variação na escala do D , simulado diferentemente para testar essa dependência.

Outro resultado interessante e que reforça a validade da Equação (3-45) foi obtido variando-se o valor da razão $\frac{\psi_0}{\psi_{10}}$. Na equação de difusão usual, a

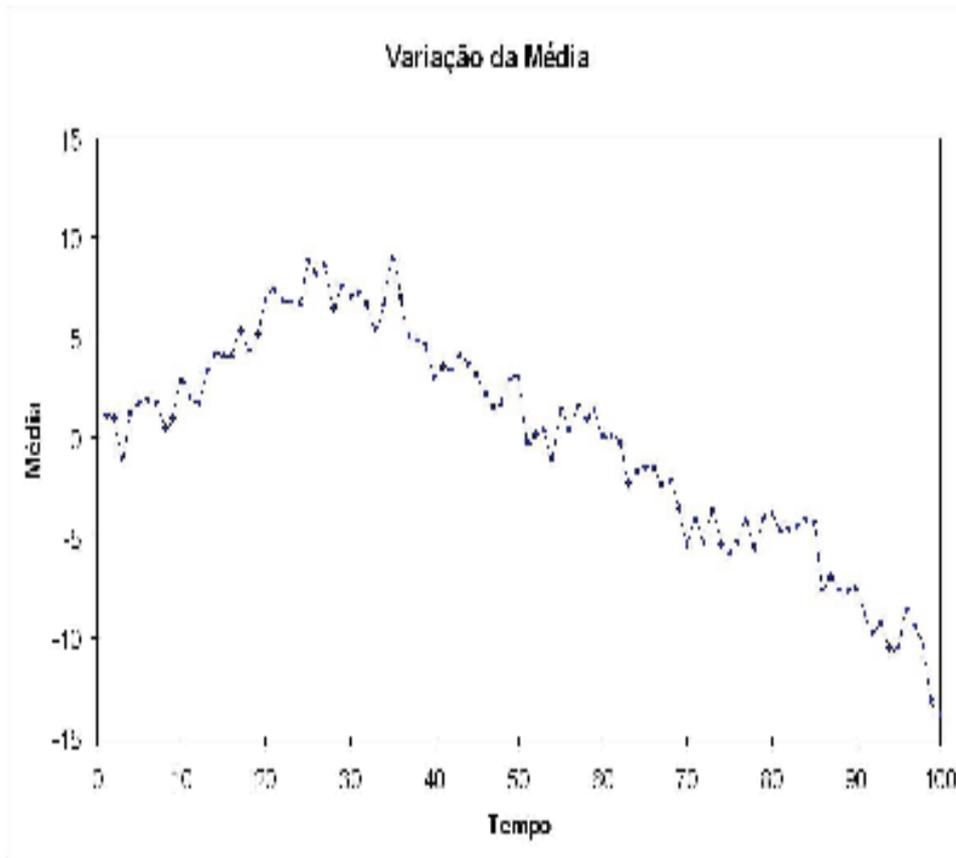


Figura 3.9: Gráfico da evolução temporal da média para uma realização da simulação, a partir de uma distribuição inicial delta - o deslocamento, independente do número de partículas, em relação ao zero demonstra que este não é um processo difusivo usual.

forma da difusão das partículas fora do pico central não pode ser alterada pelo valor da razão acima, como explicitado pela solução delta de Dirac da Equação de Difusão usual (resolvida e obtida na seção 3.1.1. deste capítulo, na Equação (3-17), acima). No entanto, não é isso que é observado neste caso - como pode ser visto na Figura 3.13, o ângulo de inclinação do ajuste linear para ambos os casos é bem diferente, mostrando que o processo difusivo nos picos adjacentes é afetado pelo pico central, como esperado pela dependência de $Z(t)$ com a razão $\frac{\psi_0}{\psi_{10}}$, que entra na Equação (3-54) como o coeficiente angular da parte linear da função - comprovando, desta forma, o efeito da correlação na difusão. É interessante notar também que, no caso da Figura 3.13, as simulações foram feitas para $\frac{\psi_0^B}{\psi_{10}^B} = 2 \frac{\psi_0^A}{\psi_{10}^A}$, e pelos ajustes obtidos, pode-se perceber que o coeficiente angular do ajuste para B é o dobro do correspondente para o A, reforçando o comportamento esperado para o $Z(t)$.

3.4

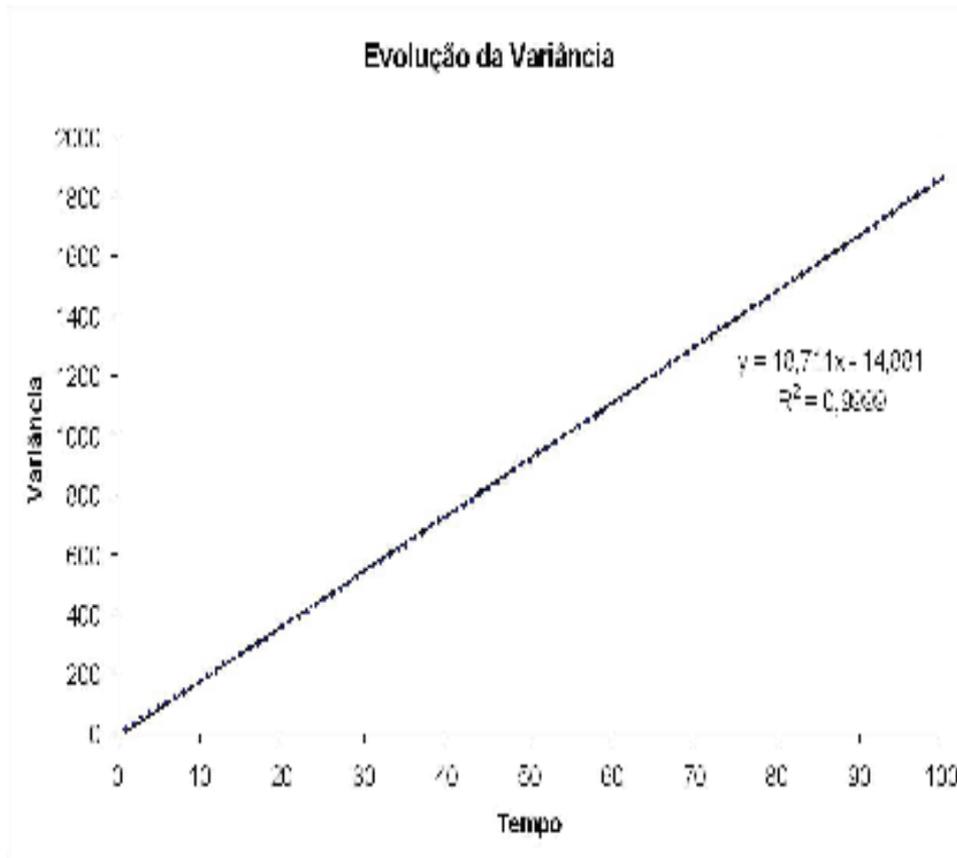


Figura 3.10: Gráfico da evolução temporal da variância, a partir de uma distribuição inicial delta, incluindo um ajuste linear - o crescimento linear com o tempo é típico de um processo difusivo, verificando a validade da simulação. Convém observar que o coeficiente linear da equação exibida é diferente de zero por um efeito do ajuste utilizado. O valor exato da variância no ponto $t = 0$ é zero, obviamente.

Discussão

Podemos concluir que o modelo para a difusão correlacionada gera uma equação de difusão que se comporta diferentemente da equação para difusão usual, mas que ainda assim descreve um processo difusivo sob efeito de uma correlação espacial, o que era o intuito original. É interessante destacar que, apesar de nosso enfoque e motivação terem sido, desde o começo, em materiais granulares, a EDEC obtida é genérica, servindo para descrever quaisquer tipos de partículas (não-carregadas).

O modelo está agora pronto para ser aplicado diretamente em materiais granulares, em especial para se testar a hipótese de segregação granular devido a processos difusivos correlacionados. Isso será feito em um futuro trabalho, provavelmente com a necessidade de se introduzir no sistema um segundo comprimento de correlação, o que geraria um comprimento de correlação

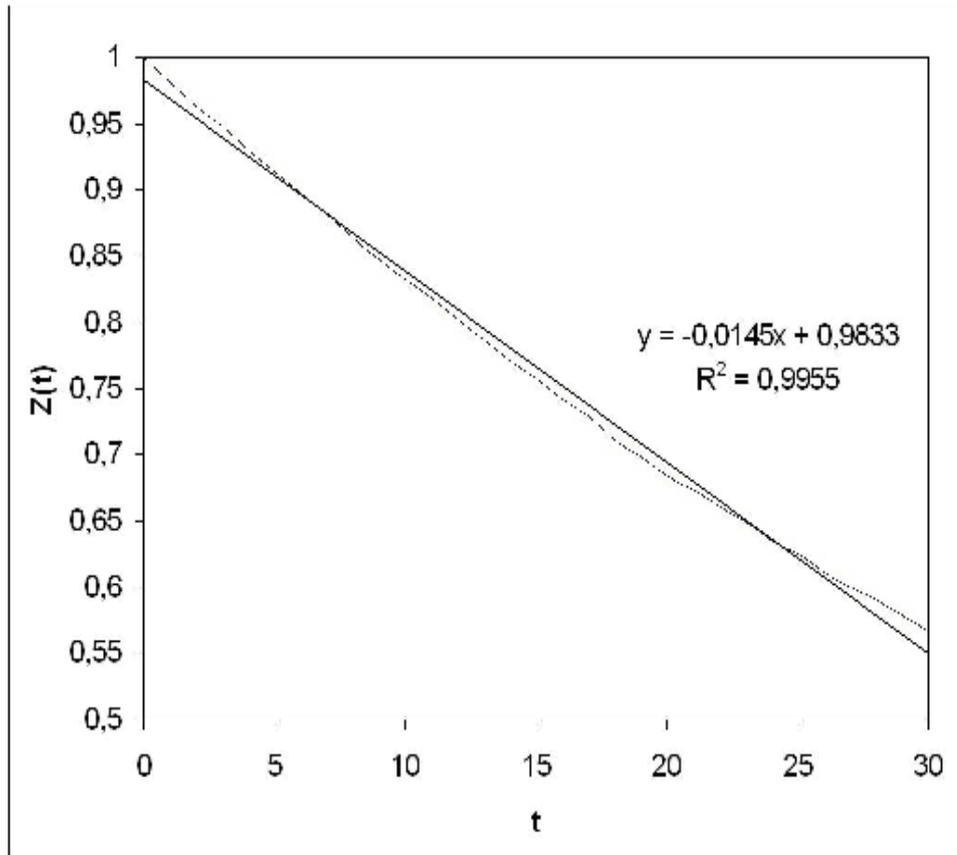


Figura 3.11: Gráfico da variação do módulo da transformada de Fourier em $q = \pm k$ com o tempo, que apresenta um decaimento linear. Está disposto também ajuste linear razoável para o decaimento linear ($R^2 = 0,9955$).

efetivo da forma

$$L_{eff} = xL_1 + (1 - x)L_2,$$

relacionando as duas espécies diferentes de grãos pelas suas frações de ocupação x e $(1 - x)$. É de se esperar que as equações obtidas acima sejam divididas em dois termos, gerando uma EDEC com dois termos difusivos, um para cada espécie. Apenas com o resultado obtido para a evolução das médias nas simulações (ver Figura 3.9, acima), já é de se esperar que haverá um direcionamento no sentido de segregar as duas espécies de grãos.

Mas o importante de se ressaltar é que a EDEC (3-45) obtida consegue descrever um processo difusivo sob efeito de uma correlação espacial, através de uma função de correlação no espaço de Fourier (até onde sabemos, inédito na literatura), ao invés de um comprimento fixo, como havia sido sugerido anteriormente (47). A vantagem aqui é que é mais facilmente aplicável a espécies diferentes (misturadas ou não - bastando variar os parâmetros L e σ_q),

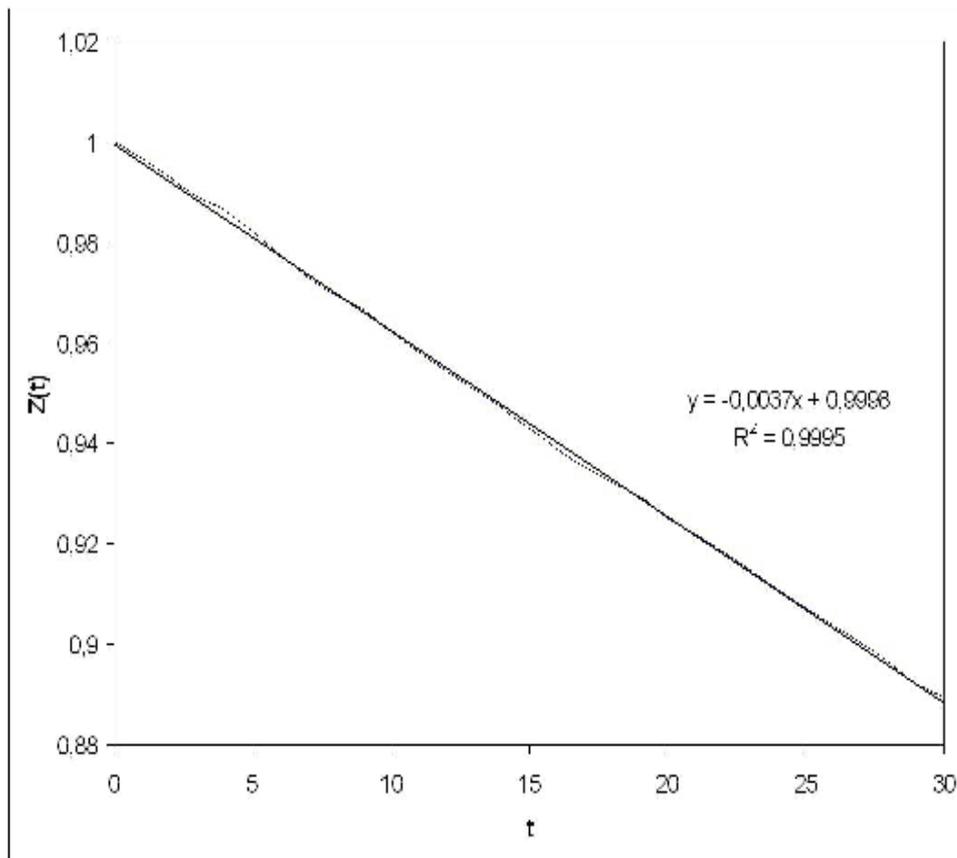


Figura 3.12: Gráfico da variação do módulo da transformada de Fourier em $q = \pm k$ com o tempo, mas com um passo de tempo maior que na Figura 3.11. O ajuste linear neste caso mostra maior precisão ($R^2 = 0,9995$), mostrando que as oscilações em torno da reta de ajuste tornam-se desprezíveis com a passagem do tempo.

e que obtemos uma mistura de modos, o que parece retratar melhor sistemas físicos.

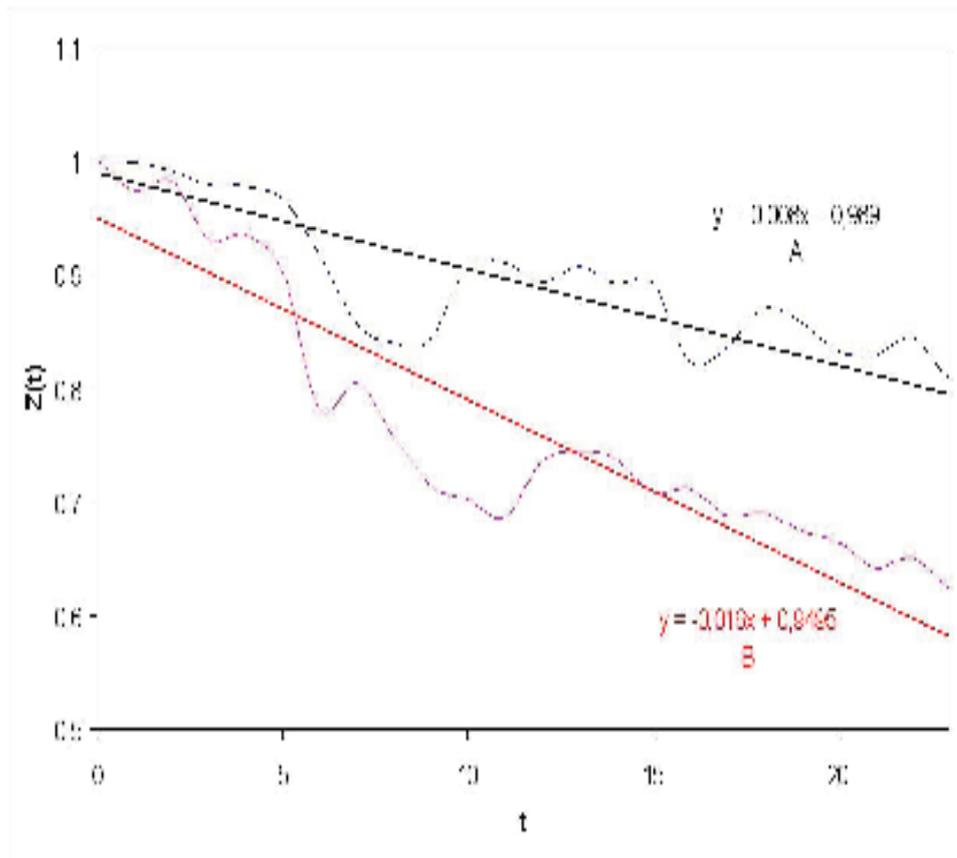


Figura 3.13: Gráfico da variação do módulo da transformada de Fourier em $q = \pm k$ com o tempo, para dois valores diferentes da razão $\frac{\psi_0}{\psi_{10}}$, com $\psi_0^B = \psi_0^A$ e $\psi_{10}^B = \frac{1}{2}\psi_{10}^A$. Pelos ajustes para A ($y = -0,008x + 0,988$) e para B ($y = -0,016x + 0,948$), nota-se claramente que o ajuste linear denota processos difusivos correlacionados, ao contrário do esperado para uma difusão usual, onde não deveria haver variação.