

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
BACHARELADO EM FÍSICA DEPARTAMENTO DE FÍSICA
ORIENTADOR: PROF. DR. HAROLDO VALENTIM RIBEIRO
BOLSISTA: LUIZ CARLOS MARTINS FILHO

EQUAÇÕES DE DIFUSÃO E APLICAÇÕES

Maringá, março de 2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
BACHARELADO EM FÍSICA CIENTÍFICA - CNPq
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
ORIENTADOR: PROF. DR. HAROLDO VALENTIM RIBEIRO
BOLSISTA: LUIZ CARLOS MARTINS FILHO

EQUAÇÕES DE DIFUSÃO E APLICAÇÕES

Maringá, março de 2012

Resumo

A compreensão da difusão anômala tem atraído a atenção de vários pesquisadores devido ao grande número de situações ligadas à física, a engenharia, a biologia e a economia que ela se encontra relacionada. De fato, ela esta presente em várias situações tais como difusão em meios fractais, na relaxação ao equilíbrio em sistemas com memória temporal longa, no transporte através de um meio poroso, nas flutuações de sistemas financeiros, nas batidas do coração de um indivíduo, em semicondutores amorfos, em micelas dissolvidas em água salgada. Particularmente, nas situações em que temos uma difusão anômala, podemos ter o segundo momento finito ou não. A difusão anômala com o segundo momento, $\langle x^2 \rangle$, finito geralmente tem como característica $\langle x^2 \rangle \sim t^\alpha$ ($\alpha < 1$ e $\alpha > 1$ correspondendo a sub- e superdifusão, respectivamente). Neste contexto, algumas equações representativas na descrição deste fenômeno são as equações de difusão que empregam derivadas fracionárias temporais, a equação de meios porosos (que é não linear) e a equação usual de difusão com coeficientes dependentes de variáveis de posição ou do tempo. Por sua vez, a difusão anômala quando não possui o segundo momento finito é caracterizada pelas distribuições largas do tipo Lévy. Para este caso, temos a equação de difusão com derivadas fracionárias na variável espacial cuja solução é dada em termos das distribuições de Lévy. De um ponto de vista formal, a partir da discussão acima, vemos que a difusão anômala pode ser investigada por meio de diferentes tipos de equações diferenciais parciais. Assim, neste projeto investigaremos soluções (analíticas ou numéricas) para equações de difusão que estendem a equação de difusão por levarem em conta a presença de derivadas fracionárias na variável temporal e/ou espacial e a presença de termos não lineares. Também, consideraremos a presença de forças externas e termos absorventes ou fontes atuando no sistema. Os resultados encontrados poderão ser aplicados em várias outras situações além das já citadas, por exemplo, na análise da distribuição de temperatura em hidrogênio cristalino sólido, na descrição de equilíbrio entre absorção e desabsorção mantida localmente num sólido permeável, para modelar uma difusão turbulenta, em modelos de lubrificação, no fluxo assimétrico de fluidos, na investigação da recuperação de petróleo pela inundação controlada de água em um reservatório de petróleo e no estudo do DNA.

Palavras-chaves: equação de difusão, movimento Browniano, difusão anômala, equações de difusão não lineares.

Sumário

1	Introdução	6
2	Equação de difusão usual	8
2.0.1	Soluções em uma dimensão	9
2.0.2	Fonte instantânea num plano	9
2.0.3	Reflexão na borda	11
2.0.4	Distribuições iniciais extendidas	11
2.0.5	Sistemas Finitos	12
2.1	Métodos de solução	12
2.1.1	Método de separação das variáveis	13
2.1.2	Transformadas de Laplace	14
2.1.3	A integral de Laplace	14
2.1.4	Aplicações da transformada de Laplace	14
2.1.5	Meio semi-infinito	15
2.1.6	Camada plana	15
3	Processos Estocásticos	17
3.0.1	Passeio Aleatório	18
3.1	A Equação de Langevin	19
3.1.1	Velocidade quadrática média	19
3.1.2	Deslocamento Quadrático Médio	21
3.1.3	Balanço Energético	22
3.1.4	Distribuição de Probabilidades	23
3.1.5	Conjunto de Equações de Langevin	25
3.1.6	Evolução temporal dos momentos	26
3.1.7	Simulação do Movimento Aleatório	26
3.1.8	Equação de Fokker-Planck	27
3.1.9	Solução Estacionária	27
3.1.10	Operador de Evolução	28
3.1.11	Equação Adjunta	30
3.1.12	Operador Hermitiano	31
3.1.13	Equação em várias variáveis	31
4	Equação de difusão fracionária	34
4.1	Equação de difusão fracionária linear unidimensional	34
4.2	Derivadas fracionárias aplicadas à variável temporal	34
4.3	Equação de difusão: derivadas fracionárias no espaço	40
4.4	Soluções para a equação de difusão com um termo não local	42
5	Conclusão	47

6	Introdução	48
7	Difusão em um cilindro	50
7.1	Difusão em duas dimensões	51
8	Difusão em uma esfera	56
8.1	Para o caso em que $C(a, t) = aC_0$	56
8.2	Para o caso em que $C(a, t) = a\phi(t)$	58
9	Caso n-dimensional	61
10	Equação de difusão fracionária numa região confinada com simetria radial	63
11	Discussão e Conclusão	67
	Bibliografia	68

Capítulo 1

Introdução

A difusão é um fenômeno de transporte pelo qual ocorre transferência de matéria entre diferentes regiões do espaço devido ao movimento molecular aleatório, isto é, embora não seja possível dizer para que direção uma determinada molécula se moverá, podemos saber pelo simples fato de existirem mais moléculas numa certa região do meio que noutras, que haverá um transporte líquido de moléculas para áreas de menor concentração, como resultado dos movimentos já citados. Um exemplo simples deste fenômeno pode ser verificado colocando-se um frasco aberto de perfume num ambiente fechado. O perfume que evapora tenderá a ocupar todo o volume do local, difundindo-se através do ar. Esta difusão se explica pela diferença de concentração entre o ar próximo à boca do frasco e seus arredores. Fato análogo se verifica no caso de um recipiente contendo água em que é colocada uma pequena quantidade de tinta. Após um tempo suficientemente grande, toda a tinta terá se dissolvido pela água, distribuindo-se uniformemente. A difusão é um dos poucos fenômenos na natureza que é onipresente. O comportamento coletivo das partículas envolvidas é macroscopicamente regular, seguindo uma dinâmica determinística. A partir daí, podemos obter o comportamento para um conjunto de elementos (por exemplo, átomos, moléculas e animais). O primeiro estudo importante sobre o fenômeno da difusão se deve ao químico escocês Thomas Graham. Graham, além de ter sido o inventor da diálise, realizou experimentos que resultaram nas primeiras determinações do coeficiente de difusão. Contudo, foi com o alemão Adolf Fick que tivemos o surgimento da primeira equação da difusão propriamente dita. Fick, embora tenha inicialmente visado estudar matemática e física, acabou por cursar medicina. Suas contribuições no campo da física restringem-se aos anos por volta de 1855, quando publicou trabalhos sobre difusão, estabelecendo a equação que hoje conhecemos por Equação da Difusão (primeira e segunda leis de Fick). Baseado nos resultados obtidos por Graham, Fick identificou uma profunda analogia entre a difusão e a condução de calor (Joseph Fourier, 1822). Assim sendo, ele concluiu que o fluxo de matéria seria proporcional ao gradiente de concentração, com um fator de proporcionalidade k , chamado por ele de “uma constante dependente da natureza das substâncias”. Além da abordagem macroscópica desenvolvida especialmente por Adolf Fick, surgiu no início do século XX, com Albert Einstein, uma nova visão dos processos difusivos. Estudando flutuações de sistemas termodinâmicos, Einstein desejava encontrar uma forma de determinar experimentalmente a constante de Boltzmann e a constante de Avogadro. Tendo-se convencido de que isso seria possível, Einstein se interessou pelo estudo de partículas suspensas em fluidos, pois estas poderiam oferecer auxílio na compreensão dos movimentos moleculares. Tais partículas moviam-se de forma irregular quando imersas numa solução, fato observado inicialmente pelo botânico inglês Robert Brown em 1828. A este movimento errático deu-se o nome de movimento browniano em homenagem ao seu descobridor. Em sua pesquisa, Einstein basicamente descreveu a segunda lei de Fick com a difusividade descrita microscopicamente.

Desde esse período até o presente momento muitos modelos e situações físicas envolvendo processos difusivos têm sido investigados [1]. Entretanto, investigações recentes de várias situações presentes na natureza têm mostrado que muitos fenômenos difusivos (ou relacionados à difusão) podem possuir um comportamento

difusivo diferente do observado usualmente, i.e., $\langle r^2 \rangle$ não varia linearmente com o tempo. Tais processos difusivos são considerados anômalos e têm despertado muito interesse, ocorrendo em situações tais como o crescimento de superfícies [19], transporte de um fluido através de um meio poroso, na análise do histograma obtido a partir das batidas do coração de um indivíduo saudável [20], na difusão através de uma superfície líquida e nas flutuações de sistemas financeiros [21]. Na maioria das situações em que difusão anômala está presente (por exemplo, nas mencionadas acima), podemos ter o segundo momento finito ou não. A difusão anômala com o segundo momento finito geralmente tem como característica $\langle r^2 \rangle \sim t^\alpha$ ($\alpha < 1$ e $\alpha > 1$ correspondendo a sub- e superdifusão, respectivamente). Algumas equações representativas na descrição deste fenômeno são as equações de difusão que empregam derivadas fracionárias temporais [18], a equação de meios porosos (que é não linear), a equação usual de difusão com coeficientes dependentes de variáveis de posição ou temporais. Em particular, estas equações de difusão têm sido aplicadas em várias situações de interesse físico, tais como, na relaxação ao equilíbrio em sistemas com memória temporal longa (por exemplo, cadeias de polímeros e membranas) [22], na descrição de transporte anômalo em sistemas desordenados [23], para modelar processos dinâmicos não Markovianos em proteínas [24], transporte de substâncias através de membranas [31], lei de Richardson [25] e a lei de Kolmogorov [26] (estas duas leis aplicam-se ao estudo de turbulência) e para modelar sistemas hidrológicos [27]. Por sua vez, a difusão anômala do tipo Lévy, em contraste com a difusão anômala do tipo correlacionada, não tem o segundo momento finito, sendo caracterizada pelas distribuições relacionadas com as distribuições de Lévy [28, 29]. Dentro deste contexto, temos a equação de difusão com derivadas fracionárias na variável espacial [28, 18] cuja solução é dada em termos das distribuições de Lévy [28, 18], que satisfazem o teorema de Levy-Gnedenko, i.e., uma generalização do teorema central do limite.

Cabe mencionar que as situações ressaltadas aqui poderiam ser analisadas por procedimentos alternativos como caminhadas aleatórias, equação mestra e equações generalizadas de Langevin. Entretanto, o emprego de equações diferenciais na descrição da difusão anômala nos proporciona um tratamento mais simples quando temos campos externos aplicados ao sistema. Devido a esse fato, vamos empregar em nosso trabalho essencialmente equações de difusão e quando se fizer necessário abordaremos a conexão entre estas equações e outros formalismos.

Capítulo 2

Equação de difusão usual

Para obtermos a equação diferencial da difusão, primeiramente devemos considerar que o fluxo de substância que atravessa uma unidade de área de uma seção transversal é proporcional ao gradiente de concentração, isto é

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2.1)$$

onde F é a densidade de corrente (taxa de transferência por unidade de área da seção), C a concentração da substância a se difundir, x a coordenada espacial normal à seção e D , o coeficiente de difusão (o fator de proporcionalidade k citado por Fick). Esta relação é comumente conhecida como Primeira Lei de Fick e é válida para meios isotrópicos, isto é, meios em que a estrutura e propriedades difusivas são as mesmas nas vizinhanças de qualquer ponto em todas as direções. Num meio anisotrópico, nem sempre isso é verdade, uma vez que as propriedades difusivas dependem da direção em que são medidas.

Consideremos um elemento de volume na forma de um paralelepípedo com lados paralelos aos eixos coordenados, medindo $2dx$, $2dy$, $2dz$, e com centro posicionado em $P(x,y,z)$, onde a concentração é igual a C . Chamemos de $ABCD$ e $A'B'C'D'$ as faces perpendiculares ao eixo x , como mostra a figura: Então, a taxa

Figura 2.1: Elemento de volume de dimensões $2dx$, $2dy$, $2dz$ centrado em $P(x,y,z)$.

com que a substância penetra no elemento de volume pela face $ABCD$ no plano $x - dx$ é dada por

$$4dydz \left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right), \quad (2.2)$$

onde F_x é a densidade de corrente correspondente ao plano que passa por P . A taxa com a qual a substância

sai pela face A'B'C'D' é dada por:

$$4dydz \left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right). \quad (2.3)$$

Podemos também encontrar a contribuição das faces para a taxa de incremento da substância a se difundir no elemento de volume. Para cada face, obtemos

$$-8dxdydz \frac{\partial F_x}{\partial x}, \quad (2.4)$$

$$-8dxdydz \frac{\partial F_y}{\partial y}, \quad (2.5)$$

$$-8dxdydz \frac{\partial F_z}{\partial z}. \quad (2.6)$$

A taxa com que a quantidade total de substância presente no elemento de volume aumenta é dada por

$$8dxdydz \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (2.7)$$

Adicionando a variação da quantidade total de substância no elemento às contribuições individuais das faces, o resultado será nulo, já que deve haver conservação da quantidade total.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0. \quad (2.8)$$

Para o caso em que os coeficientes de difusão são constantes, podemos substituí-los pela relação estabelecida pela 1ª Lei de Fick, originando

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0, \quad (2.9)$$

o que pode ser reescrito como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (2.10)$$

que se reduz a tão somente

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2.11)$$

nos casos em que a difusão é unidimensional, ou seja, quando só ocorre paralelamente ao eixo x. Esta equação é mais conhecida como 2ª Lei de Fick.

2.0.1 Soluções em uma dimensão

Inúmeras soluções podem ser obtidas para a equação da difusão com diferentes condições de contorno e condições iniciais. Considerando-se constante o coeficiente de difusão, foram estudadas algumas situações, que serão discutidas abaixo.

2.0.2 Fonte instantânea num plano

Consideremos o caso de um cilindro de comprimento infinito. Uma situação que se aproxima deste caso é a de um cano muito longo de pequeno diâmetro cheio de água. No instante $t = 0$, introduzimos no cano uma certa quantidade de substância - um sal, por exemplo - num dado ponto x_0 , longe das extremidades. A substância irá se difundir com o passar do tempo e desejamos descobrir sua concentração em um instante qualquer após $t = 0$. Como o diâmetro do cano é pequeno, o caso citado pode ser tratado em função apenas de duas variáveis, x e t , como um caso de difusão em uma dimensão, conforme o esboço abaixo: No problema proposto, consideramos as seguintes condições de contorno e valores iniciais, descritas por meio da função delta de Dirac:

$$C(x, 0) = (M/A)\delta(x - x_0), \quad (2.12)$$

Figura 2.2: Cilindro de extensão infinita

em que A é a área da seção transversal do cano e M a massa de substância a se difundir:

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, t) A dx \quad (2.13)$$

A curva $C(x, t)$ é muito suave, isto é, possui segunda derivada em relação a x . Além disso, é absolutamente integrável. Por isso, deve possuir transformada de Fourier. Seja

$$R(k, t) = \mathcal{F}\{C(x, t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, t) e^{ikx} dx \quad (2.14)$$

Diferenciamos ambos os lados da igualdade:

$$\frac{dR(k, t)}{dt} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} e^{ikx} dx \quad (2.15)$$

A propriedade $\mathcal{F}\{\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\} = -k^2 R(k, t)$, nos permite reescrever a equação acima da forma

$$\frac{dR(k, t)}{dt} = -Dk^2 R(k, t), \quad (2.16)$$

que é satisfeita por $R(k, t)$, isto é

$$R(k, t) = R(k, 0) e^{-Dk^2 t} \quad (2.17)$$

é solução da equação (19). Resta-nos agora aplicar à equação acima as condições iniciais e de contorno desejadas. Fazendo isso, obtemos:

$$\rho(x, t) = \frac{M}{A} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-x_0)^2/Dt}, \quad (2.18)$$

que por simples substituição verifica-se ser a solução da equação (11) da difusão para uma dimensão.

Considerando a solução simplificada

$$C = \frac{A}{t^{\frac{1}{2}}} e^{-x^2/4Dt}, \quad (2.19)$$

onde A é uma constante arbitrária, podemos encontrar a quantidade total de substância M a se difundir integrando-se a equação anterior com relação a x , como segue:

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A}{t^{\frac{1}{2}}} e^{-x^2/4Dt} dx. \quad (2.20)$$

A integral pode ser resolvida por substituição, fazendo-se

$$\frac{x^2}{4Dt} = \xi^2, \quad (2.21)$$

e conseqüentemente

$$dx = 2\sqrt{Dt} d\xi, \quad (2.22)$$

o que nos permite reduzir a equação (23) a

$$M = \frac{A}{2t\sqrt{D}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 2A\sqrt{\pi D} \quad (2.23)$$

2.0.3 Reflexão na borda

Consideremos agora o caso de um cilindro que, diferentemente daquele descrito anteriormente, é infinito apenas para valores positivos de x . Em $x = 0$, há uma borda impermeável. A situação é esboçada na figura abaixo.,

Figura 2.3: Cilindro semi-infinito, não há difusão em $x=0$.

Neste caso, podemos considerar que o fluxo que existiria no sentido negativo do eixo x para antes da origem é refletido na borda e se soma ao fluxo positivo. Sendo a solução para um cilindro infinito simétrica em relação à origem, a distribuição para o cilindro semi-infinito pode ser obtida somando-se as duas soluções parciais para $x > 0$ e $x < 0$, como segue:

$$C = 2 \left[\frac{M}{2\sqrt{Dt\pi}} \exp(-x^2/4Dt) \right] = \frac{M}{\sqrt{Dt\pi}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (2.24)$$

Esta equação satisfaz as condições iniciais $\frac{\partial C}{\partial x} = 0, x = 0$.

2.0.4 Distribuições iniciais extendidas

Consideremos agora o caso em que a substância está inicialmente confinada numa determinada região do espaço e não num único plano. Este é o caso, por exemplo, de uma coluna longa de água que repousa sobre uma longa coluna de solução. Para resolver este problema, consideremos a solução final é composta por um número infinito de linhas de fonte sobrepostas, cada linha correspondendo a uma solução para cada elemento de comprimento $\delta\xi$, com força $\delta\xi C_0$: Substituindo os dados na equação obtida para o cilindro

Figura 2.4: A imagem ilustra o caso em que a substância se encontra inicialmente confinada à esquerda da origem.

infinito, podemos escrever:

$$\frac{C_0 \delta\xi}{2\sqrt{Dt\pi}} \exp(-x^2/4Dt), \quad (2.25)$$

que é a concentração num ponto P qualquer a uma distância ξ do elemento. Neste caso, a concentração em $x < 0$ é sempre constante. Além disso, inicialmente temos $C = 0$ para todo $x > 0$. Somando as soluções para os sucessivos elementos $\delta\xi$ obtemos a solução completa:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2\sqrt{Dt\pi}} \int_x^\infty \exp(-\xi^2/4Dt) d\xi, \quad (2.26)$$

que pode ser simplificada se fizermos $\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} = \alpha$. Note que a equação acima nos fornece a quantidade total de substância difundida entre x (que corresponde a uma distância ξ do elemento de comprimento $\delta\xi$) e $+\infty$, que é, na verdade, a quantidade total de substância que se difundiu até o ponto P (ver área hachurada do esboço acima). Ficamos então com:

$$C(x, t) = C_0 \int_{x/2\sqrt{Dt}}^\infty \exp(-\alpha^2) d\alpha, \quad (2.27)$$

que pode ser reescrita em termos das funções erro e erro complementar. A solução acima se torna então:

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.28)$$

Este caso pode ser utilizado para se estudar a difusão de uma substância inicialmente confinada num intervalo $-h < x < +h$. Neste caso, devemos modificar os intervalos de integração da solução completa, substituindo-os por $x + h$ e $x - h$.

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \left\{ \operatorname{erfc} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\}. \quad (2.29)$$

2.0.5 Sistemas Finitos

A equação anterior aplica-se ao caso em que um cilindro contém uma camada de solução coberta por uma coluna infinita de água. Na prática, as mudanças de concentração nunca atingem o topo da coluna. No caso de um sistema finito, isto não é verdade. Consideramos, então, que não há fluxo de substância se difundindo através da parte superior do cilindro. A figura abaixo ilustra esta situação. A condição de borda citada acima pode ser resumida como:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = l. \quad (2.30)$$

e

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0. \quad (2.31)$$

Este caso envolve novamente reflexão na borda, como vimos anteriormente. Contudo, agora é necessário considerar não só a reflexão em $x = 0$, mas também em $x = l$. A solução é obtida considerando-se uma soma infinita de soluções tais como a obtida na seção anterior, envolvendo funções erro. O resultado é uma série infinita:

$$C = \frac{1}{2} C_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \operatorname{erf} \frac{h+2nl-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h-2nl+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \quad (2.32)$$

Esta solução é mais útil nos primeiros momentos da difusão, pois nestes casos a série converge rapidamente e poucos termos nos oferecem uma boa aproximação da concentração.

2.1 Métodos de solução

O estudo dos processos difusivos faz uso freqüente de alguns métodos que permitem simplificar os problemas, reduzindo a complexidade das equações diferenciais que os descrevem. Comentaremos aqui brevemente alguns destes, o método de separação das variáveis e as transformadas de Laplace.

Figura 2.5: Cilindro semi-infinito em que o fluxo na parte superior é zero.

2.1.1 Método de separação das variáveis

Há vários casos em que as condições impostas sobre nosso problema envolvem duas variáveis distintas. No caso da difusão, poderíamos agrupar os termos envolvendo x e t , como segue:

$$C(x, t) = X(x)T(t), \quad (2.33)$$

onde $X(x)$ é uma função somente de x e $T(t)$ somente de t . Substituindo o resultado anterior na equação da difusão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2.34)$$

nos dá:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2 X}{dx^2}, \quad (2.35)$$

em que $X=X(x)$, $T=T(t)$ e D é o coeficiente de difusão. Com isso, um lado da equação depende somente de x e o outro de t . Se a igualdade vale para todos os valores de x e t , então ambos os lados devem diferir por uma constante. Esta constante, representada por λ , é denominada constante de separação. Ficamos, assim, com:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \quad (2.36)$$

e

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2, \quad (2.37)$$

Neste caso, tomamos a constante como $-\lambda^2 D$ de maneira a simplificar os cálculos. As soluções individuais das equações acima são, respectivamente:

$$T = e^{-\lambda^2 D t} \quad (2.38)$$

e

$$X = A \sin \lambda x + B \cos \lambda x, \quad (2.39)$$

onde A e B são constantes de integração. Quando combinadas, as soluções parciais acima conduzem à solução comum:

$$C = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) e^{-\lambda^2 D t}. \quad (2.40)$$

que satisfaz a equação da difusão para uma dimensão. Contudo, uma solução mais geral escreve-se como uma soma de soluções do tipo anterior, como segue:

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \operatorname{sen} \lambda_m x + B_m \cos \lambda_m x) e^{-\lambda_m^2 D t}, \quad (2.41)$$

em que A_m , B_m e λ_m dependem das condições de iniciais e de contorno específicas para cada problema.

2.1.2 Transformadas de Laplace

Originário do Cálculo Operacional, este método permite simplificar a equação da difusão, transformando-a numa equação diferencial ordinária em função das variáveis espaciais x , y e z .

2.1.3 A integral de Laplace

Considere uma função $f(t)$ definida na região entre $0 \leq t \leq +\infty$, sendo $f(t)$ e t reais. Então a função $F(s)$, definida pela integral de Laplace

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad (2.42)$$

é denominada transformada de Laplace de $f(t)$, representada por

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}. \quad (2.43)$$

As transformadas de Laplace de funções comuns podem ser facilmente obtidas integrando-as conforme a definição. Por exemplo,

$$f(t) = 1, \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-pt} dt = \frac{1}{p} \quad (2.44)$$

$$f(t) = t, \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} t e^{-st} dt = \frac{1}{s^2} \quad (2.45)$$

$$f(t) = t^n, \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} t^n e^{-st} dt = \frac{n!}{s^{n+1}} \quad (2.46)$$

$$f(t) = \operatorname{sen} \omega t, \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} \operatorname{sen} \omega t dt = \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \quad (2.47)$$

$$f(t) = \cos \omega t, \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} \cos \omega t dt = \frac{s}{s^2 + \omega^2} \quad (2.48)$$

2.1.4 Aplicações da transformada de Laplace

Comentaremos aqui alguns exemplos da utilização da transformada de Laplace na resolução de problemas envolvendo a equação da difusão para uma dimensão. Na verdade, encontraremos as soluções para dois casos já citados, entretanto fazendo uso da técnica exposta.

2.1.5 Meio semi-infinito

Consideramos novamente aqui o caso do cilindro semi-infinito. A concentração em $x = 0$ é constante, igual a C_0 . Inicialmente, consideramos $C = 0$ para todo $x > 0$. Desejamos obter uma solução para a equação

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.49)$$

Primeiramente, multiplicamos ambos os lados da equação anterior por e^{-st} :

$$e^{-st} \frac{\partial C}{\partial t} = e^{-st} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.50)$$

e integramos ambos os lados da equação com respeito a t entre $0 \leq t \leq +\infty$:

$$\int_0^\infty e^{-st} \frac{\partial C}{\partial t} dt = \int_0^\infty e^{-st} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dt, \quad (2.51)$$

que pode ser reescrita como:

$$\int_0^\infty e^{-st} \frac{\partial C}{\partial t} dt = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \int_0^\infty C e^{-st} dt = \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2}, \quad (2.52)$$

que é a derivada segunda em relação a x da transformada de Laplace da concentração. Integrando por partes a integral anterior, obtemos:

$$\int_0^\infty C e^{-st} dt = (C e^{-st}) \Big|_0^\infty + s \int_0^\infty C e^{-st} dt = s \bar{C}, \quad (2.53)$$

que nos permite reescrever a equação inicial em termos das transformadas obtidas. Ficamos então com

$$D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = s \bar{C}. \quad (2.54)$$

Basta agora aplicarmos as condições de contorno para obtermos \bar{C} :

$$\bar{C} = \int_0^\infty C_0 e^{-st} dt = \frac{C_0}{s}, \quad x = 0, \quad (2.55)$$

que é a transformada de Laplace da solução desejada. Note que a transformada reduziu a equação diferencial inicial a uma equação diferencial ordinária mais simples. A solução para a nova equação é

$$\bar{C} = \frac{C_0}{s} e^{-qx}, \quad (2.56)$$

onde $q^2 = \frac{s}{D}$. Para chegarmos à solução da equação que tínhamos no início, uma tabela de transformadas é suficiente. Disso concluímos que a solução para a equação da difusão num meio semi-infinito é

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (2.57)$$

tal como se verificou anteriormente por método diferente.

2.1.6 Camada plana

Neste caso um tanto mais complicado, consideraremos uma camada plana com espessura $2l$. A superfície é mantida a uma concentração constante C_0 , enquanto o resto da camada tem $C = 0$ para $t = 0$:

$$C = C_0, \quad x = 0, \quad t \geq 0, \quad (2.58)$$

Figura 2.6: Uma camada de material apresenta concentração inicial nula em seu interior, enquanto a concentração nas faces externas é constante. Não há difusão em $x=0$.

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad x = 0, \quad t \geq 0, \quad (2.59)$$

$$C = 0, \quad -l \leq x \leq l, \quad t = 0. \quad (2.60)$$

O caso citado é ilustrado na figura abaixo: Por facilidade de cálculo, posicionemos o eixo das abcissas no centro da camada, de forma que esta se estenda entre $-l \leq x \leq l$. Como já foi dito, a concentração não varia em $x=0$, isto é, não há difusão através do plano que passa pela origem. Assim, podemos considerar somente a faixa $0 \leq x \leq l$. Então a equação

Capítulo 3

Processos Estocásticos

Pequenas partículas imersas em solução realizam um movimento aleatório conhecido popularmente como movimento browniano, pois fora descrito originalmente pelo botânico inglês Robert Brown, em 1828. Este movimento errático que se deve a constantes choques sofridos pela partícula com outras menores, permite uma descrição mais elegante do fenômeno da difusão, que será tratada com mais detalhes abaixo. As contínuas

Figura 3.1: Representação esquemática do movimento browniano: moléculas da substância se chocam com a partícula, produzindo o movimento errático desta.

colisões com partículas menores como as esboçadas na imagem acima fazem com que a partícula maior execute um movimento de trajetória semelhante à mostrada na figura abaixo. A curva extremamente irregular resultante deste processo quase não apresenta tangentes, isto é, não é diferenciável. Experimentos também demonstraram que o movimento nunca cessa, ficando mais intenso quando se reduz a viscosidade do meio ou o tamanho das partículas, ou também quando se aumenta a temperatura.

Figura 3.2: Trajetória browniana típica de uma partícula

3.0.1 Passeio Aleatório

Para compreendermos o que vem a ser passeio aleatório, será útil conhecer um exemplo clássico de sua aplicação. Neste, um bêbado caminha a partir de um poste ao longo de uma rua. Cada passo tem o mesmo comprimento l . Consideramos aqui que de tão bêbado, cada passo dado pelo homem independa do passo anterior. Assim, tudo o que podemos dizer é que a cada passo, há uma probabilidade p que o homem ande para a direita e q que ande para a esquerda, onde $q = 1 - p$. Note que p não necessariamente deve ser igual a q , pois a rua pode estar inclinada, de tal forma que um passo rua abaixo seria mais provável que outro rua acima. Se escolhermos o poste como origem e a rua como o eixo das abcissas, a localização do bêbado se escreveria como $x = nl$, onde n é um inteiro (positivo, negativo ou zero). Desejamos descobrir qual a

Figura 3.3: O exemplo do bêbado

probabilidade do bêbado, após N passos, estar a uma distância $x = ml$ da origem (poste). Ao analisarmos estatisticamente este problema, consideramos um número muito grande de casos similares, onde um bêbado parte da origem e aleatoriamente dá cada passo, ou para a direita, ou para a esquerda. A distância do homem ao poste pode ser representada por um vetor, e é justamente esta idéia que torna bastante útil a situação idealizada neste exemplo em vários ramos da física, como no magnetismo ou no estudo da difusão de substâncias.

3.1 A Equação de Langevin

Vejamos agora o caso de uma partícula de massa m imersa num líquido. Tal partícula estará sujeita a forças de caráter aleatório devido a impactos com moléculas do líquido, além de uma força viscosa proporcional à sua velocidade. Segundo Paul Langevin (1872-1946), o movimento descrito por esta partícula na ausência de um campo de força conservativo pode ser descrito por uma equação diferencial estocástica. Considerando o caso simples de um movimento unidimensional ao longo do eixo x , a equação será

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F(t), \quad (3.1)$$

com $v = \frac{dx}{dt}$, que é a velocidade da partícula e x sua posição. A primeira parcela do lado direito da equação representa a força viscosa, sendo α uma constante e $F(t)$ a força aleatória, que possui as seguintes propriedades:

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad (3.2)$$

que ilustra o fato de a força média exercida pelas moléculas sobre a partícula ser nula, além de

$$\langle F(t)F(t') \rangle = B\delta(t - t'), \quad (3.3)$$

já que consideramos os impactos como sendo independentes. A equação citada acima, em conjunto com as propriedades que a seguem, é conhecida como Equação de Langevin. Dividindo-se ambos os membros da equação pela massa m , a equação de Langevin é escrita na forma

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \zeta(t), \quad (3.4)$$

em que $\gamma = \alpha/m$ e $\zeta(t) = F(t)/m$. Esta é uma variável estocástica conhecida como ruído branco, apresentando as propriedades:

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad (3.5)$$

e

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t'), \quad (3.6)$$

onde $\Gamma = B/m^2$.

3.1.1 Velocidade quadrática média

A determinação da solução genérica da equação diferencial (2.4) é obtida como segue. Primeiramente, escrevemos $v(t) = u(t)e^{-\gamma t}$, em que $u(t)$ é uma função de t que queremos determinar. Substituindo $v(t)$ na equação em questão, obtemos

$$\frac{d}{dt}[u(t)e^{-\gamma t}] = -\gamma[u(t)e^{-\gamma t}] + \zeta(t), \quad (3.7)$$

que nos dá

$$\frac{du}{dt} = e^{\gamma t}\zeta(t), \quad (3.8)$$

que tem como solução

$$du = e^{\gamma t}\zeta(t)dt. \quad (3.9)$$

Integrando ambos os lados da equação anterior, obtemos $u(t)$:

$$\begin{aligned} \int_0^t du &= \int_0^t e^{\gamma t'}\zeta(t')dt' \\ u(t) - u_0 &= \int_0^t e^{\gamma t'}\zeta(t')dt' \end{aligned}$$

$$u(t) = u_0 + \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt'. \quad (3.10)$$

Como $v(t) = u(t)e^{\gamma t}$, da dedução anterior obtemos

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} dt', \quad (3.11)$$

onde v_0 é a velocidade inicial da partícula, sendo $v(t)$ válida para qualquer $\zeta(t)$. A média e a variância da velocidade podem ser calculados utilizando-se as propriedades do ruído. Como $\langle \zeta(t) \rangle = 0$ como já se comentou acima, velocidade média pode ser escrita como

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \quad (3.12)$$

já que a segunda parcela do lado direito da equação da velocidade é nada menos que própria média de $\zeta(t)$, que é nula. Assim sendo, podemos escrever

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt', \quad (3.13)$$

donde se obtém

$$(v - \langle v \rangle)^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} \zeta(t') \zeta(t'') e^{\gamma(t'+t'')} dt'' dt'. \quad (3.14)$$

Calculando a média da equação anterior e fazendo uso da propriedade $\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle$ para o ruído, temos:

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} \langle \zeta(t') \zeta(t'') \rangle e^{\gamma(t'+t'')} dt'' dt', \quad (3.15)$$

que pode ser reescrito como:

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \Gamma e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} \delta(t' - t'') e^{\gamma t''} dt'' e^{\gamma t'} dt'. \quad (3.16)$$

Resolvendo a integral em dt'' , ficamos com

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \Gamma e^{-2\gamma t} \int_0^t e^{2\gamma t'} dt', \quad (3.17)$$

donde podemos obter a variância σ^2 resolvendo a integral restante e simplificando:

$$\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (3.18)$$

Para tempos longos, a equação anterior se reduz a

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma}, \quad (3.19)$$

já que $\langle v \rangle = 0$ (regime estacionário). Para determinarmos a constante Γ , levamos em conta o teorema da equipartição, que nos garante ser a energia cinética média de uma partícula em movimento correspondente a $\frac{1}{2} k_B T$ para cada grau de liberdade, isto é:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (3.20)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Substituindo $\langle v^2 \rangle$ nesta equação, obtemos

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}. \quad (3.21)$$

Lembrando que $B = \Gamma m^2$ e $\alpha = \gamma m$, podemos escrever a relação entre B e a temperatura absoluta:

$$B = 2\alpha k_B T. \quad (3.22)$$

3.1.2 Deslocamento Quadrático Médio

Uma vez obtida a variância da velocidade, convém determinar também o deslocamento médio quadrático, haja vista se tratar duma grandeza experimental mensurável. Começamos por calcular $x(t)$:

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt', \quad (3.23)$$

onde x_0 é a posição da partícula no instante $t = 0$. Substituindo na integral da equação anterior o valor de $v(t)$ já obtido, ficamos com

$$x = x_0 + v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' + \int_0^t e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} e^{\gamma t''} \zeta(t'') dt'' dt' \quad (3.24)$$

Resolvendo a primeira integral, temos

$$v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' = -v_0 \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t'} \Big|_0^t = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.25)$$

Invertendo a ordem das integrais restantes da equação que tínhamos, obtemos

$$\int_0^t e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} e^{\gamma t''} \zeta(t'') dt'' dt' = \int_0^t \zeta(t'') e^{\gamma t''} \int_{t''}^t e^{-\gamma t'} dt' dt'', \quad (3.26)$$

que ao se integrar em t' , nos dá

$$\int_0^t \zeta(t'') e^{\gamma t''} \int_{t''}^t e^{-\gamma t'} dt' dt'' = \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt''. \quad (3.27)$$

Substituindo os resultados obtidos na equação de partida, ficamos com

$$x = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{-\gamma(t''-t)}) dt'', \quad (3.28)$$

válido para qualquer função temporal $\zeta(t)$. Como a média do ruído é nula, isto é, $\langle \zeta \rangle = 0$, o deslocamento médio da partícula se reduz a

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.29)$$

Para obtermos o desvio quadrático médio, primeiramente calculamos a diferença $x - \langle x \rangle$:

$$x - \langle x \rangle = \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt'' \quad (3.30)$$

de onde se obtém

$$(x - \langle x \rangle)^2 = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \zeta(t') \zeta(t'') (1 - e^{\gamma(t'-t)}) (1 - e^{-\gamma(t''-t)}) dt' dt''. \quad (3.31)$$

Da propriedade $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \Gamma \delta(t' - t'')$, chegamos a

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t \int_0^t \Gamma \delta(t' - t'') (1 - e^{\gamma(t'-t)}) (1 - e^{-\gamma(t''-t)}) dt' dt'', \quad (3.32)$$

ou seja,

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \int_0^t (1 - e^{\gamma(t'-t)})(1 - e^{-\gamma(t'-t)}) dt', \quad (3.33)$$

Calculando-se a integral restante, obtemos

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \left[t - \frac{2}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \right]. \quad (3.34)$$

Assim como se observa na equação acima, para tempos longos o termo dominante é o primeiro, fazendo com que fiquemos tão somente com

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = Dt, \quad (3.35)$$

em que $D = \frac{\Gamma}{\gamma^2} = \frac{B}{\alpha^2}$ é o coeficiente de difusão. Das relações obtidas acima, podemos então escrever:

$$D = \frac{\Gamma}{\gamma^2} = \frac{2k_B T}{\gamma m} = \frac{2k_B T}{\alpha} \quad (3.36)$$

Esta relação é conhecida como relação de Einstein-Smoluchowski, que apesar de ter sido obtida para uma dimensão, também pode ser extendida para o caso de partículas imersas num fluido. Para partículas esféricas de raio a imersas num fluido de viscosidade η , o coeficiente α é dado pela lei de Stokes:

$$\alpha = 6\pi\eta a, \quad (3.37)$$

de forma que a relação de Einstein-Smoluchowski pode ser reescrita como

$$D = \frac{2k_B T}{\gamma m} = \frac{k_B T}{3\pi\eta a}. \quad (3.38)$$

As equações acima permitem a determinação da constante de Boltzmann com base em medidas do desvio quadrático médio, experiência realizada por Jean Perrin examinando o movimento browniano de partículas imersas num fluido.

3.1.3 Balanço Energético

Os impactos das moléculas do fluido sobre a partícula browniana transferem energia cinética para esta, que a dissipa devido à força viscosa e, ao mesmo tempo, sofre alteração em sua própria energia cinética. Com isso, a taxa com que a energia é transferida à partícula deve ser igual à taxa com que é dissipada somada à variação de energia cinética da partícula. O balanço energético pode então ser obtido multiplicando-se ambos os membros da equação de Langevin por v e fazendo uso da igualdade $v dv/dt = (1/2) dv^2/dt$. Temos então

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} v^2 = -\alpha v^2 + vF, \quad (3.39)$$

que podemos reescrever como

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} v^2 \right) + vF_{at} = vF, \quad (3.40)$$

em que $F_{at} = \alpha v$ é a força viscosa ou força de atrito. Calculando a média da equação acima, obtemos

$$\frac{E_c}{dt} + P_{dis} = P, \quad (3.41)$$

em que $E_c = \frac{mv\langle v^2 \rangle}{2}$ é a energia cinética média, $P_{dis} = \langle vF_{at} \rangle = \langle \alpha v^2 \rangle$ é a taxa de dissipação de energia (potência dissipada) e $P = \langle vF \rangle$ é a taxa de transferência de energia para a partícula (potência transferida). As parcelas do membro à direita da equação acima podem ser reescritos levando em conta a igualdade $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t})$:

$$P = \frac{m\Gamma}{2} = \frac{B}{2m} = \frac{\alpha k_B T}{m}, \quad (3.42)$$

o que nos permite concluir ser a potência transferida independente do tempo. No regime estacionário a variação da energia cinética é nula e $P = P_{dis}$, sendo dissipada toda energia transferida para a partícula.

3.1.4 Distribuição de Probabilidades

Discutiremos nesta seção distribuições de probabilidade tanto para a velocidade quanto para a posição da partícula sujeita ao movimento browniano. Primeiramente, quanto à distribuição das velocidades, vimos que a velocidade das partículas livres quando sujeitas a forças aleatórias num meio viscoso podem ser descritas pela equação de Langevin. O termo $\zeta(t)$ presente na equação é uma variável estocástica dependente do tempo; a velocidade $v(t)$ também, embora esta seja desconhecida. Assim, se desejamos encontrar a distribuição de probabilidades associada a $v(t)$, primeiramente precisamos discretizar o tempo em intervalos τ , de forma que

$$t = n\tau. \quad (3.43)$$

Dessa forma, a equação de Langevin pode ser reescrita da forma aproximada:

$$v_{n+1} = av_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n, \quad (3.44)$$

em que $a = (1 - \tau\gamma)$. As variáveis ξ_j possuem as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} \langle \xi_j \rangle &= 0 \\ \langle \xi_j \xi_k \rangle &= \delta_{jk} \end{aligned} \quad (3.45)$$

Calculando sucessivamente os valores de v_{n+1} , chegamos à seguinte relação:

$$v_n = \sum_{l=0}^{n-1} w_l, \quad (3.46)$$

onde $w_l = a^l \sqrt{\tau\Gamma} \xi_{n-1-l}$ e v_0 é considerada nula por simplicidade. Como v_n é uma soma de variáveis aleatórias independentes, sua função característica escreve-se da forma

$$g_n(k) = \langle e^{ikv_n} \rangle = \prod_{l=0}^{n-1} \langle e^{ikw_l} \rangle. \quad (3.47)$$

Supondo que a distribuição de probabilidades da variável x_{ij} seja gaussiana de média zero e variância 1, concluímos que a distribuição de w_l também será uma gaussiana de média zero, porém com variância $a^{2l}\tau\Gamma$. Assim sendo,

$$\langle e^{ikw_l} \rangle = \exp\left(-\frac{a^{2l}\tau\Gamma k^2}{2}\right), \quad (3.48)$$

sendo que esta relação é obtida expandindo-se o expoente em séries de Taylor. Podemos, então, escrever:

$$g_n(k) = \exp\left(\frac{-b_n k^2}{2}\right), \quad (3.49)$$

em que

$$b_n = \tau\Gamma \sum_{l=0}^{n-1} a^{2l} = \frac{1 - a^{2n}}{1 - a^2} \tau\Gamma. \quad (3.50)$$

Conhecida a função característica, para calcularmos a densidade de probabilidades da variável v_n basta aplicar a antitransformada de Fourier à Eq. (3.49), isto é,

$$P_n(v_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b_n}} \exp\left\{-\frac{v_n^2}{2b_n}\right\}. \quad (3.51)$$

Para o limite em que $\tau \rightarrow 0$ e $n \rightarrow \infty$ com $n\tau = t$ fixo, a densidade de probabilidades $\rho(v, t)$ da variável v no instante t escreve-se

$$\rho(v, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b(t)}} \exp\left\{-\frac{v^2}{2b(t)}\right\}, \quad (3.52)$$

onde $b(t)$ é o limite de b_n , dado por

$$b(t) = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.53)$$

Para o regime estacionário, quando $t \rightarrow \infty$, $b(t) \rightarrow \frac{k_B T}{m}$. Podemos, então, escrever

$$\rho(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2k_B T} \right\}, \quad (3.54)$$

que é a distribuição de velocidades de Maxwell para o caso unidimensional.

Uma vez determinada a distribuição para as velocidades, falta-nos ainda encontrar a das posições. Para obtê-la, seguiremos um pensamento análogo ao anterior, começando por discretizar a equação da posição, o que nos dá

$$x_{n+1} = x_n + \tau v_n, \quad (3.55)$$

Igualmente, podemos escrever

$$x_n = \tau \sum_{l=1}^{n-1} v_l, \quad (3.56)$$

em que por simplicidade consideramos $v_0 = 0$ e $x_0 = 0$. Diferentemente do caso anterior, as variáveis v_l não são independentes. Para calcularmos a função característica de $x(t)$, primeiramente faz-se necessário reescrever v_l . Chamaremos de u_l as novas variáveis, como segue:

$$x_n = \sum_{l=1}^{n-1} u_l, \quad (3.57)$$

onde

$$u_l = \frac{1}{\gamma} (1 - a^l) \sqrt{\tau \Gamma} \xi_{n-1-l}. \quad (3.58)$$

Dessa forma, x_n é agora uma soma de variáveis aleatórias independentes. Isso nos permite escrever sua função característica como o produtório

$$G_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \prod_{l=1}^{n-1} \langle e^{iku_l} \rangle. \quad (3.59)$$

Assim como para a distribuição das velocidades, suporemos que ξ_l possui distribuição gaussiana de média zero e variância 1, de forma que a variável u_l também terá a mesma distribuição, diferindo na variância, que será de $(1 - a^l)^2 \tau \Gamma / \gamma^2$. Reescrevemos a função característica como

$$G_n(k) = \exp \left(-\frac{d_n k^2}{2} \right), \quad (3.60)$$

onde

$$d_n = \frac{\tau \Gamma}{\gamma^2} \sum_{l=1}^{n-1} (1 - a^l)^2 = \frac{\tau \Gamma}{\gamma^2} \left\{ n - 2 \frac{1 - a^n}{1 - a} + \frac{1 - a^{2n}}{1 - a^2} - (1 - a)^2 \right\} \quad (3.61)$$

No limite em que $\tau \rightarrow 0$ e $n \rightarrow \infty$ com $n\tau = t$ fixo, obtemos a densidade de probabilidade $\rho_1(x, t)$ da variável x na forma de uma gaussiana:

$$\rho_1(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D t}} \exp \left(-\frac{x^2}{2d(t)} \right). \quad (3.62)$$

3.1.5 Conjunto de Equações de Langevin

Primeiramente, suponha um sistema descrito por um conjunto de N variáveis $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$. A equação do movimento deste sistema será dada pelo conjunto de equações

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) + \zeta_i(t) \quad (3.63)$$

para $i = 1, 2, \dots, N$, em que as variáveis estocásticas $\zeta_1(t), \zeta_2(t), \dots, \zeta_N(t)$ possuem as seguintes propriedades:

$$\langle \zeta_1(t) \rangle = 0 \quad (3.64)$$

e

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \Gamma_{ij} \delta(t - t'), \quad (3.65)$$

em que $\Gamma_{11}, \Gamma_{12}, \Gamma_{22}, \dots$ são constantes. A equação de Langevin descrita no início deste capítulo é uma equação estocástica em que o ruído é aditivo. Frequentemente as equações de Langevin constituem um conjunto acoplado de equações. No caso mais simples, quando f_i são lineares, as equações de Langevin são dadas por

$$\frac{d}{dt} x_i = \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j + \zeta_i, \quad (3.66)$$

que pode ser escrita na forma matricial

$$\frac{d}{dt} x = Ax + \zeta, \quad (3.67)$$

onde x e ζ são matrizes colunas com elementos x_i e ζ_i , respectivamente, e A é a matriz quadrada $N \times N$ cujos elementos são A_{ij} . Para resolver a equação matricial anterior, determinamos inicialmente a matriz M que diagonaliza a matriz A , isto é, M tal que

$$MAM^{-1} = \Lambda, \quad (3.68)$$

em que Λ é a matriz diagonal cujos elementos Λ_i são os autovalores de A . Em seguida, construímos a matriz $R(t)$ cujos elementos são:

$$R_{ij}(t) = \sum_k M_{ik} e^{-\Lambda_k t} (M^{-1})_{kj}, \quad (3.69)$$

isto é,

$$R = MD(t)M^{-1}, \quad (3.70)$$

em que $D(t)$ é a matriz diagonal cujos elementos são $D_k = \exp \Lambda_k t$. Diferenciando ambos os membros de Eq.(3.69) com relação ao tempo, obtemos

$$\frac{d}{dt} R(t) = M \Lambda D(t) M^{-1}. \quad (3.71)$$

Como $M\Lambda = AM$, a equação anterior se reduz a

$$\frac{d}{dt} R(t) = AR(t). \quad (3.72)$$

A solução da equação matricial que inicialmente apontamos se dá com o auxílio de $R(t)$. Para condição inicial $x(0) = x_0$, a solução é dada por:

$$x(t) = R(t)x_0 + \int_0^t R(t-t') \zeta(t') dt', \quad (3.73)$$

que pode ser facilmente verificada se levarmos em conta as propriedades já enunciadas e o fato de que $R(0) = I$ (I é a matriz identidade).

3.1.6 Evolução temporal dos momentos

Consideremos o caso de uma equação de Langevin de apenas uma variável:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \zeta(t), \quad (3.74)$$

em que $f(x)$ é uma função somente de x - que denominamos força - e $\zeta(t)$ é a variável estocástica (ruído), cujas propriedades são conhecidas:

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad (3.75)$$

e

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t'), \quad (3.76)$$

ou seja, as variáveis $\zeta(t)$ e $\zeta(t')$ são independentes se considerarmos $t \neq t'$. Quando a variável aleatória em questão possui tais propriedades, recebe o nome de ruído branco, já que a transformada de Fourier de $\langle \zeta(0)\zeta(t) \rangle$ escreve-se como

$$\int e^{i\omega t} \langle \zeta(0)\zeta(t) \rangle dt = \Gamma, \quad (3.77)$$

que independe da frequência ω .

3.1.7 Simulação do Movimento Aleatório

Para simularmos o movimento de uma partícula cujo movimento obedece à equação de Langevin

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \zeta(t), \quad (3.78)$$

em que $\zeta(t)$ possui as propriedades

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad (3.79)$$

e

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t'), \quad (3.80)$$

começamos por discretizar o tempo em intervalos τ e denotamos por x_n a posição da partícula no instante $t = n\tau$. Com isso, a equação de Langevin pode ser reescrita de forma aproximada como

$$x_{n+1} = x_n + \tau f(x_n) + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n, \quad (3.81)$$

onde os ξ_n ($\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots$) formam uma seqüência de variáveis aleatórias independentes tais que

$$\langle \xi_n \rangle = 0 \quad (3.82)$$

e

$$\langle \xi_n^2 \rangle = 1. \quad (3.83)$$

Uma vez gerado uma seqüência de números aleatórios $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \dots$ e sendo dada a posição inicial x_0 , podemos gerar a seqüência de pontos x_1, x_2, \dots que corresponde à trajetória discretizada da partícula.

3.1.8 Equação de Fokker-Planck

Primeiramente, consideremos $P_n(x_n)$ a distribuição de probabilidades da variável x_n e $g_n(k)$ a função característica relacionada dada por

$$g_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \int e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n. \quad (3.84)$$

Desta forma, podemos escrever $g_{n+1}(k)$ como

$$\langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n) + \tau \zeta_n]} \rangle, \quad (3.85)$$

em que x_{n+1} foi substituído pela forma discretizada já vista na Eq. (3.55). Como as variáveis x_n e ζ_n são independentes, podemos escrever

$$\langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n)]} \rangle \langle e^{ik\tau \zeta_n} \rangle. \quad (3.86)$$

Expandindo $g_{n+1}(k)$ em série de Taylor até termos de primeira ordem em τ , obtemos

$$\langle e^{ikx_n \{1 + ik\tau f(x_n)\}} \rangle = \langle e^{ikx_n} \rangle + ik\tau \langle f(x_n) e^{ikx_n} \rangle \quad (3.87)$$

para o primeiro termo e

$$1 + ik\tau \langle \zeta_n \rangle - \frac{1}{2} k^2 \tau^2 \langle \zeta^2 \rangle = 1 - \frac{1}{2} k^2 \tau \Gamma. \quad (3.88)$$

Como $\langle \zeta_n \rangle = 0$ e $\langle \zeta_n^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\tau}$, chegamos então a

$$g_{n+1}(k) = g_n(k) + \tau \left\{ ik \langle f(x_n) e^{ikx_n} \rangle - \frac{\Gamma}{2} k^2 \langle e^{ikx_n} \rangle \right\} \quad (3.89)$$

Duas propriedades são então utilizadas,

$$ik \langle f(x) e^{ikx} \rangle = \langle f(x) \frac{d}{dx} e^{ikx} \rangle = - \int e^{ikx} \frac{d}{dx} [f(x) P_n(x)] dx \quad (3.90)$$

e

$$-k^2 \langle e^{ikx} \rangle = \langle \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} \rangle = \int e^{ikx} \frac{d^2}{dx^2} P_n(x) dx, \quad (3.91)$$

para obtermos, então:

$$P_{n+1}(x) - P_n(x) = -\tau \frac{d}{dx} [f(x) P_n(x)] + \tau \frac{\Gamma}{2} \frac{d^2}{dx^2} P_n(x). \quad (3.92)$$

Dividindo ambos os lados da equação por τ e tomando o limite quando $\tau \rightarrow 0$, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t), \quad (3.93)$$

que é conhecida como equação de Fokker-Planck, que nos dá a evolução temporal da distribuição $P(x, t)$.

3.1.9 Solução Estacionária

Desejamos agora obter a solução estacionária para a equação de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (3.94)$$

Começamos por escrever a equação acima da forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t), \quad (3.95)$$

em que $J(x, t)$ é dada por

$$J(x, t) = f(x)P(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t). \quad (3.96)$$

A equação 3.95 é uma equação de continuidade, sendo $J(x, t)$ a corrente de probabilidade. Supomos, então, que a variável x tome valores entre $[a, b]$ (sendo que tanto a como b podem ser infinitos). Integrando ambos os lados da Eq. 3.95, temos:

$$\frac{d}{dt} \int_a^b P(x, t) dx = J(a, t) - J(b, t) \quad (3.97)$$

A densidade de probabilidade $P(x, t)$ deve estar sempre normalizada. Por isso mesmo, o valor da integral no termo à esquerda da equação anterior é nulo. Assim, ficamos com:

$$J(a, t) - J(b, t) = 0 \quad (3.98)$$

Como podemos observar, a conservação da probabilidade não depende somente da equação de Fokker-Planck, mas também das condições de contorno $x = a$ e $x = b$. A condição para a qual a corrente de probabilidade é nula chama-se refletora. No regime estacionário, a densidade de probabilidades torna-se independente do tempo t . A equação 3.95 tem seu lado esquerdo anulado e a corrente $J(x, t)$ é também independente de x . Isto significa que seu valor será constante para qualquer valor de x ; como ela é nula nos extremos do intervalo $[a, b]$, concluímos então que será nula para qualquer x . A solução estacionária deve, portanto, satisfazer:

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) = 0, \quad (3.99)$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dx} \ln P(x) = \frac{2}{\Gamma} f(x). \quad (3.100)$$

Considerando $V(x)$ o potencial da força $f(x)$:

$$f(x) = -\frac{d}{dx} V(x), \quad (3.101)$$

escrevemos

$$\ln P(x) = -\frac{2}{\Gamma} V(x) + C, \quad (3.102)$$

que nos conduz a

$$P(x) = A \exp\left\{-\frac{2}{\Gamma} V(x)\right\}, \quad (3.103)$$

em que foi adicionada a constante A de normalização. Dependendo da força em questão, obtemos a constante A integrando a densidade de probabilidade para todo o intervalo.

3.1.10 Operador de Evolução

Para demonstrar que a solução $P(x, t)$ tende para a solução estacionária $P(x)$ em tempos longos, introduziremos na equação de Fokker-Planck o operador de evolução \mathcal{W} como segue:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\mathcal{W}P(x, t) \quad (3.104)$$

O operador age sobre funções $\phi(x)$ e é tal que

$$\mathcal{W}\phi(x) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x)\phi(x)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) \quad (3.105)$$

As funções sobre as quais atua o operador de evolução são tais que

$$-f(x)\phi(x) + \frac{\Gamma}{2}\phi'(x) \quad (3.106)$$

se anulam nos dois extremos $x = a$ e $x = b$. Vale também a propriedade:

$$\int_a^b \mathcal{W}\phi(x)dx = 0 \quad (3.107)$$

Isso significa que a distribuição que satisfaz a equação de Fokker-Planck estará sempre normalizada para $t > 0$, uma vez que estiver normalizada para $t = 0$. A distribuição estacionária $P(x)$ satisfaz:

$$\mathcal{W}P(x) = 0 \quad (3.108)$$

A solução formal da equação de Fokker-Planck pode, então, ser escrita em termos do operador de evolução \mathcal{W} como segue

$$P(x, t) = e^{t\mathcal{W}}P(x, 0) \quad (3.109)$$

em que $e^{t\mathcal{W}}$ é o operador definido por

$$e^{t\mathcal{W}} = 1 + t\mathcal{W} + \frac{t^2}{2!}\mathcal{W}^2 + \frac{t^3}{3!}\mathcal{W}^3 + \dots \quad (3.110)$$

Diferenciando ambos os membros da equação 3.109 com relação ao tempo e usando a definição anterior, podemos perceber que 3.108 fica satisfeita. Supomos agora que \mathcal{W} possua um espectro discreto. Assim

$$\mathcal{W}\phi_l(x) = \Lambda_l\phi_l(x) \quad (3.111)$$

com $l = 1, 2, \dots$, onde $\phi_l(x)$ são as autofunções e Λ_l são os autovalores de \mathcal{W} . Também consideramos que $P(x, 0)$ admita a expansão

$$P(x, 0) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l\phi_l(x) \quad (3.112)$$

Que pela Eq. 3.109 nos permite escrever:

$$P(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x) \quad (3.113)$$

As autofunções devem satisfazer a equação

$$\Lambda_l \int_a^b \phi_l(x)dx = 0. \quad (3.114)$$

Este resultado se obtém a partir de Eq. (3.108) e Eq. (3.111). Podemos mostrar que, de fato, uma das autofunções de \mathcal{W} deve ser a distribuição de probabilidade estacionária. $P(x)$ é a autofunção de valor nulo. Com $\phi_0(x) = P(x)$, $\Lambda_0 = 0$ e considerando $a_0 = 1$

$$P(x, t) = P(x) + \sum_{l=1}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x) \quad (3.115)$$

O comportamento da solução $P(x, t)$ será exponencial quando $t \rightarrow \infty$ e caracterizado pelo segundo autovalor dominante Λ_1 :

$$P(x, t) = P(x) + a_1\phi_1(x)e^{-t|\Lambda_1|} \quad (3.116)$$

A grandeza $t_R = \frac{1}{|\Lambda_1|}$ é denominada tempo de relaxação (para a solução estacionária). A solução da equação de autovalores deve respeitar as condições de contorno expostas de início, isto é, $-f(x)\phi(x) + (\Gamma/2)\phi'(x) = 0$ em $x = a$ e $x = b$.

3.1.11 Equação Adjunta

Associamos à equação de Fokker-Planck unidimensional escrita na forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = \mathcal{W}P(x, t) \quad (3.117)$$

a equação adjunta

$$\frac{\partial}{\partial t}Q(x, t) = \mathcal{W}^\dagger Q(x, t) \quad (3.118)$$

em que \mathcal{W}^\dagger é o operador adjunto de \mathcal{W} , definido por:

$$\int \phi(\mathcal{W}^\dagger \chi)^* dx = \int \chi^* (\mathcal{W} \phi) dx \quad (3.119)$$

para quaisquer funções $\phi(x)$ e $\chi(x)$ que pertençam à classe de funções sobre a qual opera o operador \mathcal{W} . Das definições dadas, podemos concluir que:

$$\mathcal{W}^\dagger \chi(x) = f(x) \frac{\partial}{\partial x} \chi(x) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x) \quad (3.120)$$

O operador \mathcal{W} é auto-adjunto (hermitiano) somente quando $f(x) \equiv 0$. Se denotarmos por $\chi_l(x)$ as autofunções de \mathcal{W}^\dagger , podemos escrever:

$$\mathcal{W}^\dagger \chi_l = \Lambda_l \chi_l \quad (3.121)$$

uma vez que o operador adjunto \mathcal{W}^\dagger deve ter os mesmos autovalores de \mathcal{W} . Os conjuntos das autofunções desses dois operadores formam um conjunto bi-ortonormal, possuindo as seguintes propriedades:

$$\int \chi_{l'}^*(x) \phi_l(x) dx = \delta_{l'l} \quad (3.122)$$

e

$$\sum_l \chi_l(x') \phi_l(x) = \delta(x - x') \quad (3.123)$$

Podemos relacionar as autofunções de \mathcal{W} e \mathcal{W}^\dagger pela seguinte equação:

$$\phi_l = P(x) \chi_l, \quad (3.124)$$

que ao ser substituída em $\mathcal{W} \phi_l = \Lambda_l \phi_l$ e usando

$$\mathcal{W} \phi(x) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) \phi(x)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) \quad (3.125)$$

e $\mathcal{W}P(x) = 0$, obtemos:

$$-Pf \frac{\partial}{\partial x} \chi_l + \frac{\Gamma}{2} P \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_l + \Gamma \frac{\partial P}{\partial x} \frac{\partial \chi_l}{\partial x} = \Lambda_l P \chi_l. \quad (3.126)$$

Por meio da relação

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) = 0 \quad (3.127)$$

chegamos à equação de autovalores para o operador adjunto \mathcal{W}^\dagger :

$$f \frac{\partial}{\partial x} \chi_l + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_l = \Lambda_l \chi_l \quad (3.128)$$

3.1.12 Operador Hermitiano

Uma vez que, em geral, o operador \mathcal{W} não é hermitiano, seria interessante poder fazer uma transformação sobre \mathcal{W} de modo a obter um operador que o seja. Denotamos tal operador por \mathcal{K} e o definimos como:

$$\mathcal{K}\phi(x) = [\psi_0(x)]^{-1}\mathcal{W}[\psi_0(x)\phi(x)], \quad (3.129)$$

em que $\psi_0(x) = \sqrt{P(x)}$. O operador \mathcal{K} apresenta os mesmos autovalores que \mathcal{W} e suas autofunções são

$$\psi_l(x) = [\psi_0(x)]^{-1}\phi_l(x), \quad (3.130)$$

pois temos

$$\mathcal{K}\psi_l = \psi_0^{-1}\mathcal{W}\phi_l = \phi_0^{-1}\Lambda_l\phi_l = \Lambda_l\phi_l, \quad (3.131)$$

em que observamos que de fato os autovalores são os mesmos. A forma explícita de \mathcal{K} obtemos aplicando-o numa função qualquer $\phi(x)$ com o auxílio da definição de \mathcal{W} :

$$\mathcal{K}\psi = \psi_0^{-1}\mathcal{W}(\psi_0\psi) = \psi_0^{-1}\left\{-\frac{\partial}{\partial x}(f\psi_0\psi) + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\psi_0\psi)\right\}, \quad (3.132)$$

que por meio da equação

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\psi_0 = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}\ln P(x) = \frac{1}{\Gamma}f(x) \quad (3.133)$$

nos permite obter

$$\mathcal{W}\psi = -\frac{1}{2}\left\{\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{1}{\Gamma}f^2\right\}\psi + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi^2 \quad (3.134)$$

3.1.13 Equação em várias variáveis

Neste capítulo estenderemos o caso anteriormente tratado da equação de Fokker-Planck para uma dimensão para o caso de mais de uma variável. Para isto, suponha que possamos descrever um sistema por um conjunto de N variáveis x_1, x_2, \dots, x_N . A equação do movimento para este sistema é dada pelo conjunto de equações

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) + \zeta_i(t), \quad (3.135)$$

com $i = 1, 2, \dots, N$ e tal que as variáveis estocásticas $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_N$ apresentam as seguintes propriedades:

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = 0 \quad (3.136)$$

e

$$\langle \zeta_i(t)\zeta_j(t') \rangle = \Gamma_{ij}(t - t') \quad (3.137)$$

onde Γ_{ij} são constantes. A equação da evolução temporal da distribuição de probabilidades para múltiplas variáveis é obtida de modo semelhante à do caso de uma variável. A equação que se obtém é denominada equação de Fokker-Planck em muitas variáveis:

$$\frac{\partial}{\partial t}P = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}(f_i P) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P. \quad (3.138)$$

Se considerarmos o caso duma partícula se movendo ao longo do eixo x , que realiza movimento browniano e esteja sujeita à uma força externa $F_e(x)$ e uma força viscosa, descrito por:

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_e(x) + F(t) \quad (3.139)$$

e tal que $\langle F(t) \rangle = 0$, $\langle F(t)F(t') \rangle = B\delta(t - t')$ e $dx/dt = v$, podemos obter após cálculos de rotina uma equação na forma da Eq.(3.135):

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -v\frac{\partial}{\partial x}P - \frac{1}{m}F_e(x)\frac{\partial}{\partial v}P + \frac{\alpha}{m}\frac{\partial}{\partial v}(vP) + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}P, \quad (3.140)$$

que é denominada equação de Kramers. Podemos também escrever a equação de Fokker-Planck na forma de uma equação de continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}J_i, \quad (3.141)$$

em que J_i é a i -ésima componente da corrente de probabilidade, dada por:

$$J_i = f_iP - \frac{1}{2}\sum_{j=1}^N \Gamma_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j}P. \quad (3.142)$$

As soluções da equação de Fokker-Planck dependerão das condições de contorno dadas. No caso seguinte, consideraremos somente aquelas condições tais que a corrente de probabilidade normal à superfície se anule e o contorno se situe no infinito. No regime estacionário a densidade de probabilidade independe do tempo e satisfaz:

$$-\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}(f_iP) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij}\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}P = 0 \quad (3.143)$$

Escrevendo na forma de equação de continuidade, temos:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_j}J_i = 0. \quad (3.144)$$

No presente caso, diferentemente do que tínhamos quando era apenas uma a variável, a corrente de probabilidade estacionária não é necessariamente constante. Temos que analisar as condições que tanto f_i quanto Γ_{ij} precisam satisfazer de modo que, no regime estacionário, a corrente se anule em todos os pontos. Nesta situação temos equilíbrio termodinâmico. Se $J_i = 0$ no regime estacionário, então

$$f_i = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^N \Gamma_{ij}\frac{\partial}{\partial x_j}\ln P. \quad (3.145)$$

Definimos então a matriz quadrada G cujos elementos são Γ_{ij} e construímos a grandeza F_i dada por:

$$F_i = 2\sum_{k=1}^N (G^{-1})_{ik}f_k, \quad (3.146)$$

sendo $(G^{-1})_{ij}$ os elementos da matriz inversa de G . Assim, podemos escrever:

$$F_i = \frac{\partial}{\partial x_i}\ln P \quad (3.147)$$

Dessa equação resulta a condição procurada:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}F_i = \frac{\partial}{\partial x_i}F_j \quad (3.148)$$

, que deve ser satisfeita para todos os pares i, j . Sistemas que não obedecem a essa condição são chamados irreversíveis. Sendo satisfeita a condição, então F_i deve ser o gradiente de um potencial $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$. Assim:

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i}\Phi. \quad (3.149)$$

Determinando Φ , escrevemos:

$$\ln P = -\Phi + \textit{constante}. \quad (3.150)$$

Tomando a exponencial da equação anterior:

$$P = A \exp(-\Phi), \quad (3.151)$$

em que A é uma constante de normalização.

Capítulo 4

Equação de difusão fracionária

Apesar de muito menos conhecido, o cálculo fracionário é tão antigo quanto o próprio cálculo diferencial e integral usual. Poderíamos enxergá-lo como uma extensão do cálculo de ordem inteira, sendo este uma parte daquele. Uma característica marcante do cálculo fracionário é que tanto as derivadas quanto as integrais de ordem fracionária relacionam-se não somente com pontos específicos, mas adquire um comportamento não-local. O nascimento do cálculo fracionário nos remete ao século XVII, quando numa carta a Leibnitz, L'Hospital o indagou quanto à notação que havia usado para a n -ésima derivada de uma função:

$$\frac{D^n f(x)}{Dx^n} \quad (4.1)$$

caso $n = 1/2$. Uma solução satisfatória para a questão só seria dada anos depois. O Cálculo Fracionário deve ser entendido como uma generalização do cálculo de ordem inteira, de forma semelhante ao que ocorre entre o fatorial

$$n! = 1.2.3...(n-1)n \quad (4.2)$$

onde n é um inteiro e sua versão definida pela função Gama:

$$n! = \Gamma(n+1), \quad (4.3)$$

em que n é um real qualquer. A Eq.(4.3) é nada mais do que uma extensão da Eq.(4.2). Mesmo que nos pareça difícil de visualizar quanto vale, por exemplo, $\pi!$, o resultado existe e de forma semelhante ocorre com o Cálculo Fracionário quando comparado com o cálculo de ordem inteira.

4.1 Equação de difusão fracionária linear unidimensional

Neste capítulo, vamos abordar algumas equações de difusão que envolvem derivadas fracionárias na variável temporal ou na variável espacial, usualmente empregadas na descrição de processos difusivos anômalos. Como veremos, a aplicação de derivadas fracionárias na variável temporal nos leva a uma difusão anômala com o segundo momento finito, i.e., $\langle x^2 \rangle \propto t^\alpha$, em contraste com a derivada fracionária aplicada na variável espacial, que resulta em uma difusão anômala cujo segundo momento não é finito. Neste contexto, usaremos o formalismo de caminhantes aleatórios para explorar as implicações obtidas pelo uso de derivadas fracionárias na equação de difusão.

4.2 Derivadas fracionárias aplicadas à variável temporal

Começaremos nosso estudo considerando a seguinte equação fracionária de Fokker-Planck:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) = \mathcal{D} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} [F(x, t) \rho(x, t)] , \quad (4.4)$$

onde o operador $\partial^\gamma / \partial t^\gamma$ representa o operador de derivada fracionária de Caputo, aplicado neste caso à variável temporal. Este operador é definido como

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) = \frac{1}{\Gamma(n - \gamma)} \int_0^t dt' \frac{\rho^{(n)}(x, t')}{(t - t')^{\gamma+1-n}} , \quad (4.5)$$

com $n - 1 < \gamma < n$ e $\rho^{(n)}(x, t)$ é a n -ésima derivada de $\rho(x, t)$ em relação ao tempo. Temos ainda a presença do termo de força externa $F(x, t)$ e do coeficiente de difusão \mathcal{D} , que inicialmente consideraremos constante. Mais adiante veremos situações nas quais \mathcal{D} poderá apresentar uma dependência, por exemplo, com o espaço e com o tempo. Ainda com relação à equação (4.4), vale comentar que ela generaliza a equação usual de difusão, conforme vimos acima, mediante a presença do operador fracionário atuando na variável temporal, e que para $\gamma = 1$ recuperamos a equação usual de difusão. Com o intuito de mostrar que a distribuição $\rho(x, t)$ na Eq.(4.4) é normalizável, vamos reescrevê-la na forma

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{J}(x, t) = 0 , \quad (4.6)$$

ou seja, na forma de uma equação de continuidade, com

$$\mathcal{J}(x, t) = \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) - F(x, t) \rho(x, t) . \quad (4.7)$$

A normalização é verificada quando integramos a Eq.(4.6) sobre todo o espaço e consideramos que $\mathcal{J}(x = \pm\infty, t) = 0$, pois estamos admitindo que $\rho(x = \pm\infty, t) = 0$. Assim, esta importante propriedade das densidades de probabilidades continua válida mesmo com a presença do operador de derivada fracionária do tipo Caputo.

Voltando à análise das soluções da Eq.(4.4) faremos desenvolvimentos para esta equação considerando diferentes situações para o coeficiente de difusão \mathcal{D} , para a força externa $F(x, t)$ e para as condições de contorno. Inicialmente, consideraremos uma situação caracterizada pela ausência de força externa, com \mathcal{D} constante e a condição inicial $\rho(x, 0) = \tilde{\rho}(x)$. Como condição de contorno vamos tomar inicialmente $\rho(x = \pm\infty, t) = 0$. Devido a estas considerações, a equação a ser resolvida é

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) = \mathcal{D} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) , \quad (4.8)$$

sujeita às já referidas condições de contorno e inicial. Tal situação é melhor trabalhada se fizermos uso de transformadas integrais. Realmente, empregando as transformadas de Fourier e Laplace na Eq.(4.8), obtemos

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + \mathcal{D} s^{1-\gamma} k^2} , \quad (4.9)$$

com $0 < \gamma < 1$, onde empregamos o resultado

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) \right\} = s^\gamma \rho(x, s) + \sum_{i=0}^{i-1} s^{\gamma-i-1} \left[\frac{\partial^{\gamma-1-i}}{\partial t^{\gamma-1-i}} \rho(x, t) \right]_{t=0} , \quad (4.10)$$

que é válido para $n - 1 < \gamma < n$. Agora, para obtermos a solução desejada temos que inverter ambas as transformadas. Realizando inicialmente a inversão da transformada de Fourier e levando em conta o teorema de convolução obtemos

$$\hat{\rho}(x, s) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \tilde{\rho}(x - x') \mathcal{G}(x', s) \quad (4.11)$$

onde

$$\mathcal{G}(x, s) = \frac{1}{2s} \left(\frac{s^\gamma}{\mathcal{D}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{s^\gamma}{\mathcal{D}} \right)^{\frac{1}{2}} |x| \right] . \quad (4.12)$$

Em particular, observando a Eq.(4.11) vemos que $\mathcal{G}(x, s)$ é a função de Green associada à condição inicial considerada. Por sua vez, para invertermos a transformada de Laplace faremos uso do seguinte procedimento: relacionaremos a transformada de Laplace com a transformada de Mellin, inverteremos esta transformada (Mellin) mediante a identificação do integrando da operação inversa desta transformada com o integrando das funções H de Fox, obtendo então $\rho(x, t)$. Observamos que as funções de Fox são definidas como [7]

$$\begin{aligned} H_{p\ q}^{m\ n} \left[x \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), (b_2, B_2), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] &= \frac{1}{2\pi i} \int_L ds \chi(s) x^s \\ \chi(s) &= \frac{\prod_{i=1}^m \Gamma(b_i - B_i s) \prod_{i=1}^n \Gamma(1 - a_i + A_i s)}{\prod_{i=m+1}^q \Gamma(1 - b_i + B_i s) \prod_{i=1+n}^p \Gamma(a_i - A_i s)} . \end{aligned} \quad (4.13)$$

Assim, aplicando o procedimento discutido acima, após alguns cálculos é possível mostrar que as transformadas de Laplace e de Mellin estão relacionadas uma com a outra por meio de

$$\rho(x, s') = \frac{1}{\Gamma(1 - s')} \int_0^\infty ds s^{-s'} \rho(x, s) , \quad (4.14)$$

onde $\rho(x, s')$ representa a função transformada em Mellin e $\rho(x, s)$ representa a função transformada em Laplace. Lembrando que a transformada de Mellin é definida como

$$\rho(x, s') = \int_0^\infty dt t^{s'-1} \rho(x, t) \quad \left(\rho(x, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \rho(x, s') t^{-s'} ds' \right) . \quad (4.15)$$

Assim, utilizando a relação (4.14) na Eq.(4.12), obtemos

$$\mathcal{G}(x, s') = \frac{1}{\gamma |x|} \left(\frac{|x|}{\sqrt{\mathcal{D}}} \right)^{\frac{2}{\gamma} s'} \frac{\Gamma\left(1 - \frac{2}{\gamma} s'\right)}{\Gamma(1 - s')} . \quad (4.16)$$

A partir de (4.16), após a inversão da transformada de Mellin, obtemos

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \mathcal{D} t^\gamma}} H_{1\ 2}^{2\ 0} \left[\frac{x^2}{4\mathcal{D} t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (\frac{1}{2}, 1) \end{matrix} \right. \begin{matrix} (0, 1) \end{matrix} \right] . \quad (4.17)$$

Este resultado é obtido mediante a comparação direta entre a integral de inversão de Mellin.

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_L \mathcal{G}(x, s') t^{-s'} ds' \quad (4.18)$$

e a forma integral das funções H de Fox anteriormente representadas pela relação (4.13). Com base nesses resultados, concluímos que nossa solução é

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \mathcal{D} t^\gamma}} \int_{-\infty}^\infty dx' \tilde{\rho}(x') H_{1\ 2}^{2\ 0} \left[\frac{(x - x')^2}{4\mathcal{D} t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (\frac{1}{2}, 1) \end{matrix} \right. \begin{matrix} (0, 1) \end{matrix} \right] . \quad (4.19)$$

Vamos agora considerar situações nas quais há a presença de barreiras absorventes e refletoras no sistema. Para estes casos a aplicação de transformadas integrais não é, ao contrário do caso anterior, apropriada. De fato, a imposição de condições de contorno finitas faz necessário o emprego de outros métodos para encontrarmos a solução desejada. Considerando inicialmente o caso de barreiras absorventes, ou seja, situação na qual $\rho(0, t) = \rho(L, t) = 0$, faremos uso de uma transformada finita no intervalo $0 < x < L$. Com a condição de contorno em mente, vamos considerar que a solução procurada possa ser escrita em termos de uma série em senos de Fourier. Assim, a série

$$\rho(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{B}_n(t) \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (4.20)$$

com

$$\mathcal{B}_n(t) = \frac{2}{L} \int_0^L dx \, \text{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) \rho(x, t) \quad (4.21)$$

é apropriada para o tratamento deste caso, pois satisfaz a condição de contorno. Substituindo a Eq.(4.20) na Eq.(4.8), multiplicando ambos os lados por $\text{sen}(nx\pi/L)$, integrando desde 0 a L e identificando $\mathcal{B}_n(t)$, obtemos

$$\frac{d^\gamma}{dt^\gamma} \mathcal{B}_n(t) = -\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \mathcal{D} \mathcal{B}_n(t) . \quad (4.22)$$

Para resolver a equação acima aplicaremos uma transformada de Laplace, permitindo-nos uma clara identificação do resultado a ser invertido com as funções de Mittag-Leffler $E_\alpha(x)$. Isto deve-se ao fato de que

$$\begin{aligned} E_\alpha(-t^\alpha) &= \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + s^{1-\alpha}} \right\} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-t^\alpha)^n}{\Gamma(1 + n\alpha)} . \end{aligned} \quad (4.23)$$

Então, após alguns cálculos podemos mostrar que

$$\mathcal{B}_n(t) = \mathcal{B}_n(0) E_\gamma \left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \mathcal{D} t^\gamma \right) . \quad (4.24)$$

Agora, considerando uma condição inicial do tipo $\rho(x, 0) = \tilde{\rho}(x)$ e utilizando o resultado acima em (4.20) temos

$$\rho(x, t) = \int_0^L dx' \, \mathcal{G}(x, x', t) \tilde{\rho}(x')$$

com

$$\mathcal{G}(x, x', t) = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \text{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x' \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi}{L} x \right) E_\gamma \left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \mathcal{D} t^\gamma \right) . \quad (4.25)$$

Figura 4.1: *Comportamento de $(4\pi \mathcal{D} t^\gamma)^{1/2} \mathcal{G}(x, t)$ vs. $x/(4\mathcal{D} t^\gamma)$, ilustra a Eq.(4.17) para valores típicos de γ .*

Figura 4.2: *Comportamento da Eq.(4.17) para grandes argumentos.*

Por outro lado, para o caso de barreiras refletoras, onde no contorno devemos ter $\partial_x \rho|_{x=0} = \partial_x \rho|_{x=L} = 0$, consideramos que a solução possa ser expressa em termos de uma série em cossenos de Fourier. Assim, aplicando o procedimento do caso anterior, obtemos

$$\rho(x, t) = \frac{1}{L} \int_0^L dx' \tilde{\rho}(x') + \int_0^L dx' \mathcal{G}(x, x', t) \tilde{\rho}(x')$$

com

$$\mathcal{G}(x, x') = \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{L} x'\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right) E_{\gamma}\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} \mathcal{D} t^{\gamma}\right). \quad (4.26)$$

Neste ponto, é interessante observar que para esta situação podemos obter uma solução estacionária. De fato, considerando $t \rightarrow \infty$ na solução acima chegamos em

$$\rho(x, t \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{L} \int_0^L dx' \tilde{\rho}(x'),$$

pois $E_{\gamma}(-n^2 \pi^2 \mathcal{D} t^{\gamma} / L^2) \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$. Isto se verifica porque a função $E_{\alpha}(x)$ no intervalo de γ considerado é uma função que decai de forma monotônica sem apresentar oscilações. O fato de termos uma solução estacionária nos permite também o cálculo da função de autocorrelação estacionária [8], que mostra de que forma as soluções geral e inicial estão relacionadas. Esta função é definida como

$$\langle x(t)x(0) \rangle_s = \int_0^L dx \int_0^L dx' x x' \rho(x, t) \rho_s(x), \quad (4.27)$$

onde $\rho_s(x)$ é a solução para o regime estacionário. Considerando, por simplicidade, $\rho(x, 0) = \delta(x - x')$ como nossa condição inicial, obtemos $\rho_s(x) = 1/L$. Com este resultado e a solução (4.26) encontramos, após alguns cálculos,

$$\langle x(t)x(0) \rangle_s = \frac{L^2}{4} + \frac{8L^4}{\pi^4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^4} E_{\gamma}\left[-\frac{(2n+1)^2}{L^2} \mathcal{D} t^{\gamma}\right]. \quad (4.28)$$

Se tomarmos o limite de tempos longos na equação acima verificaremos que $\langle x(t)x(0) \rangle \sim L^2/4$. Este resultado foi obtido em [8] para a equação de difusão usual, indicando que a derivada fracionária somente fará com que o sistema relaxe de forma anômala até a situação de equilíbrio.

Voltemos nossa atenção agora para a forma do segundo momento obtido para a Eq.(4.8), a partir da qual discutimos os três casos precedentes. O segundo momento rotula um processo difusivo como anômalo ou usual. Para a situação que aqui está em consideração, ou seja, aquela na qual há a presença de derivadas não inteiras na variável temporal de uma equação de difusão, o segundo momento se mostra na forma de uma potência de t , ou seja, $\langle x^2 \rangle \propto t^\gamma$. Além disso, é marcante a forma com que a presença do operador de Caputo altera a distribuição de tempo de espera $\omega(t)$. Neste sentido, utilizando os conceitos de caminhantes aleatórios anteriormente discutidos, chegamos em uma distribuição de probabilidades para a parte temporal da forma

$$w(t) = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\gamma-1} E_{\gamma,\gamma} \left(-\frac{t^\gamma}{\tau_0^\gamma} \right), \quad (4.29)$$

onde τ_0 é uma constante e $E_{\alpha,\beta}(t)$ é a função de Mittag-Leffler generalizada

$$E_{\alpha,\beta}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{\Gamma(n\alpha + \beta)}. \quad (4.30)$$

Vemos que agora a distribuição apresenta uma dependência com o parâmetro γ , que pode dar forma tanto a processos subdifusivos quanto a superdifusivos. Assim, a presença de operadores diferenciais fracionários na equação de difusão representa uma situação na qual as distribuições de probabilidades para o tempo e para o espaço, que emergem da abordagem de caminhantes aleatórios, são alteradas, ou seja, a difusão ocorre de forma anômala. Neste caso em particular, a alteração ocorreu apenas na distribuição de tempos, já que a derivada fracionária foi aplicada na variável temporal. Mais à frente veremos a alteração causada na distribuição de saltos quando da aplicação de derivadas fracionárias na variável espacial.

Vejamos agora o caso em que o coeficiente de difusão é dado por $\mathcal{D}(x,t) = \mathcal{D}|x|^{-\theta}$. Cabe mencionar aqui que esta dependência espacial no coeficiente de difusão tem sido empregada na investigação de, por exemplo, sistemas turbulentos e difusão em fractais. Ainda considerando $F(x,t) = 0$ na Eq.(4.4) e utilizando transformadas integrais definidas anteriormente, podemos mostrar que

$$\rho(x,t) = \frac{2+\theta}{2\Gamma\left(\frac{1}{2+\theta}\right)} \left[\frac{1}{(2+\theta)^2 \mathcal{D} t^\gamma} \right]^{\frac{1}{2+\theta}} H_{1,2}^{2,0} \left[\frac{|x|^{2+\theta}}{(2+\theta)^2 \mathcal{D} t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma}{2+\theta}, \gamma) \\ (1-\frac{1}{2+\theta}, 1) \end{matrix} \right. \right]_{(0,1)}, \quad (4.31)$$

lembrado que para $\gamma = 1$ e $\theta = 0$ recuperamos a solução gaussiana obtida para o caso usual. Se, além desta dependência do coeficiente de difusão com o espaço, tivermos a presença de uma força externa do tipo linear, ou seja, $F(x) = -kx$, obteremos mediante separação de variáveis o resultado

$$\begin{aligned} \rho(x,t) &= \int_0^\infty d\xi \tilde{\rho}(\xi) \xi^{-\theta-1} \mathcal{G}(x,\xi,t) \\ \mathcal{G}(x,\xi,t) &= \left[\frac{k}{(2+\theta)\mathcal{D}} \right]^{-\frac{(1+\theta)}{(2+\theta)}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{k|x|^{2+\theta}}{(2+\theta)\mathcal{D}}} L_n^{-\frac{(1+\theta)}{(2+\theta)}} \left[\frac{k|\xi|^{2+\theta}}{(2+\theta)\mathcal{D}} \right] \times \\ &\times L_n^{-\frac{(1+\theta)}{(2+\theta)}} \left[\frac{k|x|^{2+\theta}}{(2+\theta)\mathcal{D}} \right] E_\gamma [-(2+\theta)nk t^\gamma] \times \\ &\times \frac{\Gamma(1+n)}{\Gamma(1+n-a)}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

com $\lambda_n = (2+\theta)nk$.

Da discussão feita acima percebemos que são poucos os potenciais cuja presença na equação de difusão nos conduz a uma solução exata expressa em termos de funções especiais conhecidas. Entretanto, na maioria das situações somos obrigados a fazer aproximações da situação original devido à dificuldade de encontrarmos uma solução em forma fechada. Neste sentido, é interessante obter a equação integral relativa à Eq.(4.4) que

torna possível uma solução recursiva na forma de uma abordagem perturbativa que pode ser relevante na análise do problema. Assim, vamos reescrever a Eq.(4.4) como

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) = \mathcal{D} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) - \alpha(x, t) , \quad (4.33)$$

com

$$\alpha(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} [F(x, t) \rho(x, t)] . \quad (4.34)$$

Empregando transformadas de Fourier e Laplace na Eq.(4.33) obtemos

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + \mathcal{D} s^{1-\gamma} k^2} - \frac{\alpha(k, s)}{s + \mathcal{D} s^{1-\gamma} k^2} . \quad (4.35)$$

A inversão destas transformadas fornece

$$\rho(x, t) = \rho^{(0)}(x, t) - \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\gamma(x - x', t - t') \alpha(x', t') . \quad (4.36)$$

com

$$\mathcal{G}_\gamma(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t^\gamma}} H_{1/2}^{2/0} \left[\frac{x^2}{4\mathcal{D}t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (\frac{1}{2}, 1) & (0, 1) \end{matrix} \right. \right] . \quad (4.37)$$

Substituindo $\alpha(x, t)$ na equação (2.33) obtemos, via integração por partes,

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \rho^{(0)}(x, t) \\ &+ \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\gamma^{(2)}(x - x', t - t') [F(x', t') \rho(x', t')] . \end{aligned} \quad (4.38)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\gamma^{(2)}(x, t) &= \frac{d}{dx} \mathcal{G}_\gamma(x, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi\mathcal{D}t^\gamma}} H_{2/3}^{2/1} \left[\frac{x^2}{4\mathcal{D}t^\gamma} \left| \begin{matrix} (0, 2) & (1-\frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (\frac{1}{2}, 1) & (0, 1) & (1, 2) \end{matrix} \right. \right] , \end{aligned} \quad (4.39)$$

onde utilizamos a propriedade (A.2) do apêndice. A Eq.(2.35) é a forma integral correspondente à Eq.(4.4) e pode ser empregada no cálculo da influência de uma força externa aplicada ao sistema.

4.3 Equação de difusão: derivadas fracionárias no espaço

Até o presente momento tratamos apenas de situações onde foram empregadas derivadas fracionárias na variável temporal, de modo que, à luz da abordagem de caminhantes aleatórios, obtivemos alterações somente na função distribuição de tempos de espera $\omega(t)$. Além disso, vimos que as soluções obtidas forneciam segundos momentos finitos, embora não fossem, como no caso usual, lineares com o tempo. O emprego de derivadas fracionárias na variável espacial é representativo de uma situação onde o segundo momento diverge. Este comportamento é característico de distribuições do tipo Lèvy, que têm sido aplicadas, por exemplo, no estudo de sistemas caóticos [10], na descrição de transporte em plasma turbulento [9], no movimento bacteriano [11, 12, 13] e também em estudos de Econofísica [14, 15] lembrando que estas distribuições apresentam a propriedade da auto-similaridade. Não entraremos em mais detalhes acerca do emprego de distribuições do tipo Lèvy em sistemas que apresentam comportamento caótico pois isto transcende os objetivos desta dissertação.

Iniciaremos com a observação de que a distribuição de Lèvy

$$L_\mu(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx - |k|^\mu \mathcal{D}t} \quad (4.40)$$

é solução da equação de difusão

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^\mu \rho}{\partial |x|^\mu} - \frac{\partial}{\partial x} [F(x, t) \rho(x, t)] , \quad (4.41)$$

quando consideramos a ausência de força externa. Para demonstrarmos esse resultado basta utilizarmos o fato de que $\mathcal{F}\{\partial_{|x|}^\mu \rho(x, t)\} \equiv -|k|^\mu \rho(k, t)$, onde

$$\mathcal{F}\{\rho(x, t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \rho(x, t) \quad (4.42)$$

é a transformada de Fourier. Esta consideração conduz a $\rho(x, t) = L_\mu(x)$, confirmando nossa afirmação inicial. Neste contexto, aplicando o procedimento do capítulo anterior relativo a caminhates aleatórios na Eq.(4.41) obtemos que a distribuição relacionada ao comprimento dos saltos é agora dada por $\lambda(k) = 1 - \sigma^\mu |k|^\mu$, com $\sigma^\mu = \mathcal{D}/\tau^\mu$, para a qual recuperamos o caso usual com $\mu = 2$. Esta distribuição apresenta comportamento assintótico de cauda longa, ou seja, saltos longos possuem uma maior probabilidade de ocorrerem quando comparados com o caso usual.

Ainda na ausência de força externa, vamos considerar agora que o coeficiente de difusão apresenta uma dependência temporal do tipo $\mathcal{D}(t) = \mathcal{D} t^{\alpha-1}/\Gamma(\alpha)$. Utilizando transformadas integrais e propriedades das funções de Mittag-Leffler e de Fox pode-se mostrar que

$$\rho(x, t) = \frac{\pi}{\mu |x|} H_{3 \ 3}^{2 \ 1} \left[\frac{|x|}{(\mathcal{D} t^{\alpha+1})^{\frac{1}{\mu}}} \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}) & (1, \frac{\alpha+1}{\mu}) & (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1) & (1, \frac{1}{\mu}) & (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right] \quad (4.43)$$

Se, por outro lado, considerarmos \mathcal{D} constante e $F(x) = -kx$ obtemos, empregando método semelhante ao do caso anterior, a solução

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\mu |x|} H_{1 \ 1}^{2 \ 2} \left[\left(\frac{\alpha \mu}{\mathcal{D}(t)} \right)^{\frac{1}{\mu}} |x| \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}) & (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1) & (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right] , \quad (4.44)$$

Figura 4.3: Comportamento de $(\mathcal{D}t)^{\frac{1}{\mu}} L_\mu(x, t)$ vs. $x/(\mathcal{D}t)^{\frac{1}{\mu}}$, ilustra a Eq.(4.43) para valores típicos de μ .

onde $\overline{\mathcal{D}}(t) = \mathcal{D}[1 - \exp(-\alpha\mu t)]$. Vamos analisar agora a Eq.(4.41) para uma condição inicial do tipo $\rho(x, 0) = \tilde{\rho}(x)$. Repetindo o procedimento empregado acima obtemos, tomando a transformada de Laplace e Fourier da equação (4.41), que

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + \mathcal{D}|k|^\mu} . \quad (4.45)$$

Invertendo a equação anterior obtemos

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\mu(x - x', t - t') \tilde{\rho}(x') , \quad (4.46)$$

onde $\mathcal{G}_\mu(x, t) = L_\mu(x, t)$. E a equação integral associada a Eq.(4.41) é

$$\rho(x, t) = \rho^{(0)}(x, t) - \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\mu^{(2)}(x - x', t - t') F(x', t') \rho(x', t') . \quad (4.47)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\mu^{(2)}(x, t) &= -\frac{d}{dx} L_\mu(x, t) \\ &= \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} k \sin(kx) e^{-t\mathcal{D}|k|^\mu} . \end{aligned} \quad (4.48)$$

A Eq.(4.47) é justamente a equação integral correspondente à Eq.(4.41) que pode ser usada para calcular perturbativamente a influência de uma força externa qualquer aplicada ao sistema.

Discutimos neste capítulo as conseqüências do emprego de derivadas fracionárias na equação de difusão, considerando também dependência espacial e temporal para o coeficiente de difusão, além da presença de uma força externa. Vimos que, quando aplicadas à variável espacial, a derivada fracionária nos conduz às distribuições de Lévy, que apresentam comportamento superdifusivo.

4.4 Solu  es para a equa  o de difusão com um termo não local

Recentemente, extensões da equa  o de difusão têm sido sucessivamente investigadas devido a grande variedade de aplica  es existentes, em particular, a difusão anômala. Entre elas temos as equa  es de difusão fracionárias [61, 17, 18, 30] que têm sido aplicadas a várias situa  es físicas tais como o transporte de uma substância de um recipiente a outro num solvente através de membranas finas [31], no transporte em semicondutores desordenados [32], meios porosos [33], no fluxo de fluidos [34] e no estudo do desenvolvimento de tumores modelando a taxa de dissemina  o do câncer [90]. Esta grande variedade de aplica  es também motivou o estudo de vários aspectos formais das equa  es de difusão fracionárias na tentativa de compreender sua aplica  o na descri  o de situa  es que possuem um comportamento dinâmico diferente do usual. De fato, [36] mostraram como uma equa  o fracionária de Fokker-Planck pode ser derivada da equa  o mestra generalizada, [37] estudou o comportamento da equa  o de difusão fracionária na origem, [38] introduziram uma equa  o fracionária de Kramers consistente com as equa  es fracionárias de difusão, a presença de rea  o têm sido analisadas por diversos pesquisadores [39, 40, 83] e várias solu  es têm sido obtidas para estas equa  es [65, 43, 66, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Neste sentido, dedicamos este trabalho ao estudo da seguinte equa  o de difusão:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \mathcal{D} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) - \int_0^t d\bar{t} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \mathcal{K}(x - \bar{x}, t - \bar{t}) \rho(\bar{x}, \bar{t}) \quad (4.49)$$

onde a última parte da equa  o acima representa um termo não local atuando sobre no sistema que depende de $\mathcal{K}(x, t)$. Este termo pode ser relacionado a vários contextos em particular, com processos de rea  o [87, 56] e com derivadas de ordem fracionárias [70] dependendo da escolha de $\mathcal{K}(x, t)$ e    tal que para $\mathcal{K}(x, t) = 0$ a forma usual da equa  o de difusão na ausência de forças externas    recuperada. O comportamento da soluço

é governado pelos termos difusivo e não local que dependendo da escolha do último pode manifestar diferentes regimes difusivos. Desta forma, um deles é dominado pelo comportamento gaussiano devido ao termo difusivo e o outro é dependente da escolha de $\mathcal{K}(x, t)$, conforme mencionamos anteriormente. Em particular, para $\mathcal{K}(x, t) \propto \delta(t)/|x|^{1+\mu}$ a solução é assintoticamente governada por uma lei de potência para tempos longos, que está relacionada com as distribuições de Lévy. Neste sentido, devemos ressaltar que situações caracterizadas pelos dois regimes têm sido relatadas em vários contextos físicos, como, por exemplo, sistemas com interações de longo alcance [53] e difusão intracelular [54]. A Eq. 4.49 ainda pode ser relacionada com as equações de fracionárias de ordem distribuída [60].

Investigaremos agora soluções para a Eq. 4.49 considerando algumas formas da função $\mathcal{K}(x, t)$ presentes no termo não local da mesma. Particularmente, analisaremos três casos: (i) $\mathcal{K}(x, t) \propto \delta(t)/|x|^{1+\mu}$ com $0 < \mu < 2$ ($\mathcal{K}(k, s) = \tilde{\mathcal{K}}|k|^\mu$), (ii) $\mathcal{K}(x, t) \propto \delta(t)\bar{\mathcal{K}}(x)$, (iii) $\mathcal{K}(x, t) \propto t^{\gamma-1}/|x|^{1+\mu}$ com $0 < \mu < 2$ ($\mathcal{K}(k, s) = \hat{\mathcal{K}}s^{-\gamma}|k|^\mu$) e após o estudo destes casos discutiremos o caso em que $\mathcal{K}(x, t)$ representa uma função arbitrária que possui transformada de Fourier e Laplace definidas. A primeira escolha para $\mathcal{K}(x, t)$ tem um comportamento de cauda longa e está relacionada com a derivada espacial de ordem fracionária do tipo Riesz-Weyl [70]. A solução para este caso apresenta dois regimes distintos, sendo que um deles, para tempos longos, pode ser relacionado com as distribuições de Lévy. Esta característica poderá ser verificada ao analisarmos a função de Green no limite de tempos longos, como será demonstrado mais tarde. O segundo caso pode ser relevante na investigação da solução quando temos um termo não local com uma dependência arbitrária na parte espacial. A terceira escolha incorpora uma dependência temporal no termo não local (discutida no primeiro caso) que poderá ser relacionada com uma derivada temporal de ordem fracionária [70] mediante uma escolha apropriada de γ . Começaremos nossa análise aplicando a transformada de Fourier $\mathcal{F}\{\dots\} = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \dots$ and $\mathcal{F}^{-1}\{\dots\} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{ikx} \dots$ na Eq. (4.49) de maneira a obter a equação integro-diferencial

$$\frac{d}{dt}\rho(k, t) = -\mathcal{D}k^2\rho(k, t) - \int_0^t d\bar{t}\mathcal{K}(k, t - \bar{t})\rho(k, \bar{t}) . \quad (4.50)$$

Esta equação integro-diferencial pode ser simplificada utilizando a transformada de Laplace ($\mathcal{L}\{\dots\} = \int_0^\infty dt e^{-st} \dots$ and $\mathcal{L}^{-1}\{\dots\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+c}^{i\infty+c} ds e^{st} \dots$). Assim, após aplicarmos a transformada de Laplace obtemos a equação algébrica:

$$s\rho(k, s) - \rho(k, 0) = -\mathcal{D}k^2\rho(k, s) - \mathcal{K}(k, s)\rho(k, s) \quad (4.51)$$

cuja solução é dada por $\rho(k, s) = \rho(k, 0)\mathcal{G}(k, s)$, com

$$\mathcal{G}(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{D}k^2 + \mathcal{K}(k, s)} \quad (4.52)$$

onde $\rho(k, 0)$ é a transformada de Fourier da condição inicial e $\mathcal{G}(k, s)$ é a função de Green da Eq.(4.49) no espaço de Fourier-Laplace. Note que a Eq. (4.52) retorna ao caso usual, isto é, à função de Green para o caso livre, quando $\mathcal{K}(k, s) = 0$. Substituindo a primeira escolha por $\mathcal{K}(x, t)$, que no espaço de Fourier-Laplace é dado por $\mathcal{K}(k, s) = \tilde{\mathcal{K}}|k|^\mu$, obtemos

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + \mathcal{D}k^2 + \tilde{\mathcal{K}}|k|^\mu} . \quad (4.53)$$

A Eq. (4.52) pode ser relacionada ao formalismo CTRW (Continuous Time Random Walk) [18] considerando-se a distribuição do tempo de espera $\omega(s) = 1/(1 + \tau s)$ e a função densidade de probabilidade de salto $\lambda(k) = 1 - \tau(\mathcal{D}k^2 + \tilde{\mathcal{K}}|k|^\mu)$, onde τ é o tempo de espera característico. O resultado obtido para $\omega(s)$ e $\lambda(k)$ indica que a opção anterior para o termo não local muda somente a função densidade de probabilidade do salto. Em particular, esta escolha para $\mathcal{K}(x, t)$ manifesta na solução um comportamento de cauda longa quando consideramos o limite de tempos grandes. Aplicando a transformada inversa de Laplace, a Eq. (4.53) fica dada por

$$\rho(k, t) = \rho(k, 0) \exp\left(-\mathcal{D}k^2 t - \tilde{\mathcal{K}}|k|^\mu t\right) . \quad (4.54)$$

A transformada inversa de Fourier da equação Eq. (4.54) é

$$\begin{aligned}\rho(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \mathcal{G}(x - \bar{x}, t) \rho(\bar{x}, 0) \\ \mathcal{G}(x, t) &= \frac{1}{2|x|} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\frac{\tilde{\mathcal{K}}t}{(\mathcal{D}t)^{\frac{\mu}{2}}} \right)^n \mathbf{H}_{2,2}^{1,1} \left[\frac{|x|}{\sqrt{\mathcal{D}t}} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{n\mu}{2}, \frac{1}{2}) \\ (1, 1), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right]\end{aligned}$$

onde $\mathbf{H}_{p,q}^{m,n} \left[x \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]$ é a função H de Fox [57] (ver figuras abaixo).

A presença desta função na solução indica que o termo não local na Eq. (4.49) produz uma dispersão anômala da solução. Neste sentido, uma característica importante da solução encontrada acima é a presença de dois regimes, um deles é caracterizado pelo caso usual (i.e., Gaussiano) e o outro é dominado assintoticamente por uma lei de potência (i.e., do tipo Lévy). De fato, é possível verificar que para tempos pequenos

$$\mathcal{G}(x, t) \sim \frac{e^{-\frac{x^2}{4\mathcal{D}t}}}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}} \quad (4.55)$$

enquanto que para tempos longos

$$\mathcal{G}(x, t) \sim \frac{1}{\mu|x|} \mathbf{H}_{2,2}^{1,1} \left[\frac{|x|}{(\mathcal{K}t)^{\frac{1}{\mu}}} \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}) \\ (1, 1), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right] \quad (4.56)$$

A equação (9) é essencialmente uma a distribuição do tipo Lévy comumente encontrada em situações onde temos difusão anômala. Agora, conduziremos nossa discussão ao segundo caso, caracterizado por $\mathcal{K}(x, t) = \bar{\mathcal{K}}(x)\delta(t)$, com $\bar{\mathcal{K}}(x)$ arbitrário. Utilizando a Eq. (4.52), com $\mathcal{K}(k, s) = \bar{\mathcal{K}}(k)$ e aplicando a transformada inversa de Laplace, obtemos

$$\rho(k, t) = \rho(k, 0) \exp(-\mathcal{D}k^2t - \bar{\mathcal{K}}(k)t) \quad (4.57)$$

Figura 4.4: Elemento de volume de dimensões 2dx, 2dy, 2dz centrado em P(x,y,z).

Fazendo uso da transformada inversa de Fourier, juntamente com o teorema de convolução, na Eq. (4.57), obtemos como solução

$$\begin{aligned}
\rho(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \rho(\bar{x}, 0) \mathcal{G}(x - \bar{x}, t) \\
\mathcal{G}(x, t) &= \bar{\mathcal{G}}(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-t)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \bar{\mathcal{K}}(x - x_n) \cdots \\
&\times \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \bar{\mathcal{K}}(x_2 - x_1) \bar{\mathcal{G}}(x_1, t)
\end{aligned} \tag{4.58}$$

onde $\rho(x, 0)$ é a condição inicial e

$$\bar{\mathcal{G}}(x, t) = \frac{e^{-\frac{x^2}{4\mathcal{D}t}}}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}} \tag{4.59}$$

é a função de Green usual obtida a partir da equação de difusão na ausência de forças e termos de reação. De forma análoga ao caso explorado acima, este caso também pode ser relacionado ao formalismo CTRW escolhendo-se a distribuição do tempo de espera $\omega(s) = 1/(1 + \tau s)$ e distribuição dos saltos $\lambda(k) = 1 - \tau(\mathcal{D}k^2 + \mathcal{K}(k))$.

Dando prosseguimento em nossa análise, vamos incorporar uma dependência temporal em $\mathcal{K}(x, t)$ considerando $\mathcal{K}(x, t) \propto t^{\gamma-1}/|x|^{1+\mu}$ ($\mathcal{K}(k, s) = \hat{\mathcal{K}} s^{-\gamma}|k|^{\mu}$) que nos leva a obter a partir da Eq. (4.53)

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + \mathcal{D}k^2 + \hat{\mathcal{K}} s^{-\gamma}|k|^{\mu}}. \tag{4.60}$$

Note que a Eq. (4.60) retorna ao caso anterior quando tomado $\gamma = 0$ e ao caso usual quando $\hat{\mathcal{K}} = 0$. Por outro lado, esta dependência no termo não-local introduz um efeito memória, de forma semelhante ao que ocorre

Figura 4.5: Elemento de volume de dimensões $2dx, 2dy, 2dz$ centrado em $P(x, y, z)$.

com as equações temporais fracionárias de difusão. Deste modo, a solução obtida para este caso (assim como os casos previamente estudados) tem um caráter não-Markoviano. Para encontrar a solução, começamos aplicando a transformada inversa de Laplace. Seguindo o procedimento apresentado por [58], após alguns cálculos é possível mostrar que

$$\rho(k, t) = \rho(k, 0) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(-\hat{\mathcal{K}} t^{1+\gamma} |k|^{\mu} \right)^n E_{1, 1+n\gamma}^{(n)} (-\mathcal{D} k^2 t) \quad (4.61)$$

onde $E_{\mu, \beta}^{(n)}(x)$ é a n -ésima derivada da função de Mittag-Leffler generalizada, isto é, $E_{\mu, \beta}^{(n)}(x) \equiv \frac{d^n}{dx^n} E_{\mu, \beta}(x)$ [70]. A transformada inversa de Fourier da equação (14) é dada por

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \rho(\bar{x}, 0) \mathcal{G}(x - \bar{x}, t) \\ \mathcal{G}(x, t) &= \frac{1}{2|x|} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \left(-\frac{\hat{\mathcal{K}} t^{\gamma}}{(\mathcal{D} t)^{\frac{\mu}{2}}} \right)^n H_{3,3}^{2,1} \left[\frac{|x|}{\sqrt{\mathcal{D} t}} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{n\mu}{2}, \frac{1}{2}), (1 + (1 + \gamma - \frac{\mu}{2})n, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1), (1 - (1 - \frac{\mu}{2})n, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right]. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Neste contexto, a solução geral que considera uma forma arbitrária para o termo não-local pode ser encontrada utilizando a transformada inversa de Laplace e o Teorema da Convolução correspondente. Assim sendo, após alguns cálculos de rotina, podemos mostrar que

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \rho(\bar{x}, 0) \mathcal{G}(x - \bar{x}, t) \\ \mathcal{G}(x, t) &= \bar{\mathcal{G}}(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \int_0^t dt_n \bar{\mathcal{K}}(x - x_n, t - t_n) \cdots \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_0^{t_2} dt_1 t_1^n \bar{\mathcal{K}}(x_2 - x_1, t_2 - t_1) \bar{\mathcal{G}}(x_1, t_1) \end{aligned} \quad (4.63)$$

onde $\rho(x, 0)$ é a condição inicial e $\bar{\mathcal{G}}(x, t)$ é dada pela Eq. (4.59). A Eq. (4.63) estende a Eq. (4.58) e pode ser usada para obter soluções aproximadas quando o termo não local permite ser considerado como uma perturbação na solução usual.

Capítulo 5

Conclusão

Inicialmente buscamos melhor compreender o fenômeno da difusão, sendo que para isso nos utilizamos tanto da história do desenvolvimento desta área, quanto da resolução de problemas simples envolvendo as leis de Fick. Terminada esta fase inicial, dedicamo-nos ao estudo de vários casos envolvendo a equação de difusão usual, destacando-se as soluções para uma dimensão referentes a uma fonte instantânea no plano, aos casos em que ocorre reflexão numa borda, distribuições iniciais extendidas e sistemas finitos. Dando prosseguimento ao estudo, seguiram-se os métodos de rotina utilizados na resolução de equações diferenciais parciais do tipo da equação da difusão. Neste passo, situações envolvendo o método de separação das variáveis e das transformadas de Laplace foram analisadas. A abordagem estocástica da difusão foi também estudada, tendo sido deduzida da equação de Langevin a equação de Fokker-Planck, que nos dá a evolução temporal da distribuição de probabilidades. Na segunda parte do trabalho, partiu-se para o estudo das equações de difusão fracionárias, que se diferenciam do caso usual por apresentar o segundo momento $\langle x^2 \rangle \propto t^\alpha$, em que $\alpha > 1$ ou $\alpha < 1$. Foi então analisado primeiramente o caso mais simples, da difusão unidimensional, seguindo-se aquele em que a derivada fracionária atua na derivada temporal. O comportamento da solução para a situação em que a derivada espacial é de ordem fracionária termina a parte inicial do capítulo, que é fechado por uma discussão acerca da influência de um termo não-local na equação de difusão. Particularmente, obtivemos soluções exatas para os casos: (i) $\mathcal{K}(x, t) \propto \delta(t)/|x|^{1+\mu} (\mathcal{K}(k, s) = \tilde{\mathcal{K}}|k|^\mu)$, (ii) $\mathcal{K}(x, t) \propto \delta(t)\tilde{\mathcal{K}}(x) (\mathcal{K}(k, s) = \tilde{\mathcal{K}}(k))$, (iii) $\mathcal{K}(x, t) \propto t^{\gamma-1}/|x|^{1+\mu} (\mathcal{K}(k, s) = \hat{\mathcal{K}}s^{-\gamma}|k|^\mu)$, além de termos discutido a situação geral. Constatamos regimes de dispersão diferenciados para cada um dos casos acima citados.

Capítulo 6

Introdução

A difusão é um fenômeno de transporte pelo qual ocorre transferência de matéria entre diferentes regiões do espaço devido ao movimento molecular aleatório, isto é, embora não seja possível dizer para que direção uma determinada molécula se moverá, podemos saber pelo simples fato de existirem mais moléculas numa certa região do meio que noutras, que haverá um transporte líquido de moléculas para áreas de menor concentração, como resultado dos movimentos já citados. Um exemplo simples deste fenômeno pode ser verificado colocando-se um frasco aberto de perfume num ambiente fechado. O perfume que evapora tenderá a ocupar todo o volume do local, difundindo-se através do ar. Esta difusão se explica pela diferença de concentração entre o ar próximo à boca do frasco e seus arredores. Fato análogo se verifica no caso de um recipiente contendo água em que é colocada uma pequena quantidade de tinta. Após um tempo suficientemente grande, toda a tinta terá se dissolvido pela água, distribuindo-se uniformemente. A difusão é um dos poucos fenômenos na natureza que é onipresente. O comportamento coletivo das partículas envolvidas é macroscopicamente regular, seguindo uma dinâmica determinística. A partir daí, podemos obter o comportamento para um conjunto de elementos (por exemplo, átomos, moléculas e animais). O primeiro estudo importante sobre o fenômeno da difusão se deve ao químico escocês Thomas Graham. Graham, além de ter sido o inventor da diálise, realizou experimentos que resultaram nas primeiras determinações do coeficiente de difusão. Contudo, foi com o alemão Adolf Fick que tivemos o surgimento da primeira equação da difusão propriamente dita. Fick, embora tenha inicialmente visado estudar matemática e física, acabou por cursar medicina. Suas contribuições no campo da física restringem-se aos anos por volta de 1855, quando publicou trabalhos sobre difusão, estabelecendo a equação que hoje conhecemos por Equação da Difusão (primeira e segunda leis de Fick). Baseado nos resultados obtidos por Graham, Fick identificou uma profunda analogia entre a difusão e a condução de calor (Joseph Fourier, 1822). Assim sendo, ele concluiu que o fluxo de matéria seria proporcional ao gradiente de concentração, com um fator de proporcionalidade k , chamado por ele de “uma constante dependente da natureza das substâncias”. Além da abordagem macroscópica desenvolvida especialmente por Adolf Fick, surgiu no início do século XX, com Albert Einstein, uma nova visão dos processos difusivos. Estudando flutuações de sistemas termodinâmicos, Einstein desejava encontrar uma forma de determinar experimentalmente a constante de Boltzmann e a constante de Avogadro. Tendo-se convencido de que isso seria possível, Einstein se interessou pelo estudo de partículas suspensas em fluidos, pois estas poderiam oferecer auxílio na compreensão dos movimentos moleculares. Tais partículas moviam-se de forma irregular quando imersas numa solução, fato observado inicialmente pelo botânico inglês Robert Brown em 1828. A este movimento errático deu-se o nome de movimento browniano em homenagem ao seu descobridor. Em sua pesquisa, Einstein basicamente descreveu a segunda lei de Fick com a difusividade descrita microscopicamente.

Desde esse período até o presente momento muitos modelos e situações físicas envolvendo processos difusivos têm sido investigados. Entretanto, investigações recentes de várias situações presentes na natureza têm mostrado que muitos fenômenos difusivos (ou relacionados à difusão) podem possuir um comportamento

difusivo diferente do observado usualmente, i.e., $\langle r^2 \rangle$ não varia linearmente com o tempo. Tais processos difusivos são considerados anômalos e têm despertado muito interesse, ocorrendo em situações tais como o crescimento de superfícies, transporte de um fluido através de um meio poroso, na análise do histograma obtido a partir das batidas do coração de um indivíduo saudável, na difusão através de uma superfície líquida e nas flutuações de sistemas financeiros.

Iniciaremos nosso estudo analisando soluções para a equação de difusão com simetria radial. Prosseguiremos, então, passando pela simetria esférica até a equação de difusão \mathcal{N} -dimensional, que engloba todos os casos anteriores. Desta forma, levando em conta as aplicações das equações de difusão fracionárias à difusão anômala e sua conexão a outros formalismos como o CTRW (Continuous Random Walk), abordagem de Langevin e equação mestra, que têm motivado o estudo destas equações de forma a compreender suas aplicações a contextos físicos onde comportamentos dinâmicos não-convencionais podem ser encontrados, consideraremos, então, a seguinte equação de difusão fracionária

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(\bar{r}, t) = \int_0^t d\bar{t} \nabla \cdot \left(\tilde{\mathcal{D}}(r, t - \bar{t}) \nabla \rho(r, \bar{t}) \right) + \tilde{\alpha}(r, t) \quad (6.1)$$

tomando em conta o caso \mathcal{N} -dimensional com simetria radial ($\nabla \cdot (\tilde{\mathcal{D}}(r, t) \nabla \dots) \equiv r^{1-\mathcal{N}} \partial_r (r^{\mathcal{N}-1} \tilde{\mathcal{D}}(r, t) \partial_r \dots)$), $0 < \gamma \leq 1$ (caso subdifusivo), $\tilde{\alpha}(r, t)$ representa um termo de reação, sendo o coeficiente de difusão dado por $\tilde{\mathcal{D}}(\bar{r}, t) = \mathcal{D}(t) r^{-\eta}$ em que $\mathcal{D}(t)$ é uma função arbitrária dependente do tempo e a derivada fracionária do tempo considerada aqui é a de Caputo [70]. A Equação (6.1) tem como casos particulares várias situações como aquelas abordadas em [71] e [72] para os casos de duas e três dimensões numa região confinada e os resultados apresentados em [73] para a simetria cilíndrica. Deste modo, muitos dos casos presentes na literatura foram extendidos a um contexto amplo que pode apresentar, por exemplo, diferentes regimes de dispersão da solução ou conexão com a equação fracionária de ordem distribuída para uma escolha apropriada de $\mathcal{D}(t)$.

Para investigar a Eq. (6.1) sujeita a condições de borda dependentes do tempo, i.e. superfícies que não sejam homogêneas, usaremos a abordagem da função de Green [74]. A função de Green será útil para encontrar várias propriedades relacionadas ao sistema e devem esclarecer a influência da superfície na dispersão da solução e o comportamento da probabilidade de sobrevivência. A este respeito, as soluções obtidas têm características importantes e podem encontrar aplicações, por exemplo, no fenômeno da adsorção onde o efeito memória possivelmente apresentam um importante papel [76, 75], na presença de uma borda reativa [77] e no primeiro tempo de passagem em regiões confinadas [78, 79]. Nossa análise será primeiramente realizada considerando-se a Eq. (6.1) com $\tilde{\mathcal{D}}(t) = \mathcal{D}\delta(t)r^{-\eta}$, na ausência do termo de reação, i.e., $\alpha(r, t) = 0$, sujeito à condição de borda $\rho(r, t)|_{r=a} = \tilde{\Phi}_a(t)$ e $\rho(r, t)|_{r=b} = \tilde{\Phi}_b(t)$, onde $\tilde{\Phi}_a(t)$ e $\tilde{\Phi}_b(t)$ são duas funções arbitrárias dependentes do tempo. A solução para este caso tem um caso particular encontrado em [71, 72, 80] e tomando-se o limite de $a \rightarrow 0$ com $\rho(b, t) = 0$ recupera-se o resultado encontrado em [81]. Após isso, analisamos as soluções para a Eq. (6.1) com o coeficiente de difusão $\tilde{\mathcal{D}}(\bar{r}, t) = (\mathcal{D}\delta(t) + \bar{\mathcal{D}}(t))r^{-\eta}$ e incorporando o termo de reação $\tilde{\alpha}(r, t)$ que representa a taxa de geração ou remoção da substância a se difundir [82]. Assim, também é interessante salientar que as equações de difusão fracionárias com termos de reação tem sido investigadas tomando-se variadas situações em consideração, como por exemplo, a conversão monomolecular [83] (uma extensão deste modelo e condições para a aparição da instabilidade de Turing é pode ser encontrado em [84]), reação reversível de isomerização linear [85] e reação auto-catalítica de conversão [86].

Capítulo 7

Difusão em um cilindro

Iniciaremos nosso estudo analisando a situação em que a difusão se processa radialmente num cilindro longo, dependendo tão somente de t e r . A equação de difusão para uma dimensão toma a seguinte forma em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (7.1)$$

O cilindro em questão pode ser esboçado como segue:

Figura 7.1: Cilindro infinito

O caso mais simples é o estacionário, no qual $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, o que nos dá

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0, \quad (7.2)$$

com $a < r < b$. A solução para este caso pode ser facilmente encontrada integrando-se a equação 7.2 duas vezes e, posteriormente, dadas as condições de contorno, determinando-se os valores de A e B :

$$C = A + B \ln r. \quad (7.3)$$

Para o caso específico em que a concentração é C_1 em $r = a$ e C_2 para $r = b$, a solução é da forma:

$$C = \frac{C_1 \ln(b/r) + C_2 \ln(r/a)}{\ln(b/a)} \quad (7.4)$$

Podemos pensar também em outra situação estacionária. Consideremos a superfície $r = a$ com concentração constante C_1 e que, em $r = b$, há evaporação para a atmosfera, sendo C_2 a concentração de equilíbrio. A

condição de borda, então, será:

$$\frac{dC}{dr} + h(C - C_2) = 0 \quad (7.5)$$

em $r = b$. Aplicando as condições de contorno dadas à equação 7.2, obtemos como solução:

$$C = \frac{C_1 [1 + hb \ln(b/r)] + hbC_2 \ln(r/a)}{1 + hb \ln(b/a)} \quad (7.6)$$

7.1 Difusão em duas dimensões

Consideraremos agora o caso mais geral da equação 7.1 já explorada acima. Seja a o raio do cilindro. As condições de contorno consideradas são $C(a, t) = 0$ e $C(0, t)$ (que deve ser finito). A condição inicial será $C(r, 0) = \tilde{C}(r)$. Começamos a resolução deste caso separando as variáveis:

$$C(r, t) = T(t)\Phi(r) \quad (7.7)$$

Substituímos a solução acima na equação 7.1, de maneira a obter:

$$\frac{1}{\mathcal{D}T_n(t)} \frac{d}{dt} T_n(t) = \frac{1}{\Phi_n(r)} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \frac{d}{dr} \Phi_n(r) \right] = -\lambda_n^2 \quad (7.8)$$

Duas equações resultam da igualdade acima:

$$\frac{d}{dt} T_n(t) = -\lambda_n^2 \mathcal{D} T_n(t) \quad (7.9)$$

e

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Phi_n}{dr} \right) = -\lambda_n^2 r \Phi_n(r). \quad (7.10)$$

Obtemos, então, para a primeira equação a solução $T_n(t) = \exp(-\lambda_n^2 \mathcal{D} t)$. Reescrevemos a equação 7.10, assumindo $\Phi_n(a)T_n(t) = 0$, $t > 0$, uma vez que $\Phi_n(a) = 0$, ficando com:

$$\frac{d^2 \Phi_n}{dr^2} + \left(\frac{1}{r} \right) \frac{d\Phi_n}{dr} + \lambda_n^2 \Phi_n = 0, \quad (7.11)$$

ou

$$\Phi_n'' + \left(\frac{1}{r} \right) \Phi_n' + \lambda_n^2 \Phi_n = 0. \quad (7.12)$$

Comparando à solução tabelada para a equação

$$u'' + \left(\frac{1 - 2\alpha}{z} \right) u' + \left(\beta^2 + \frac{\alpha^2 - \nu^2}{z^2} \right) u = 0, \quad (7.13)$$

que é

$$u = z^\alpha Z_\nu(\beta z), \quad (7.14)$$

onde $Z = AJ_\nu(\beta z) + BJ_{-\nu}(\beta z)$ ou $Z = AJ_\nu(\beta z) + BY_\nu(\beta z)$, concluímos que $z = r$, $\alpha = 1 - n/2$, $\nu = \pm\alpha$, $\beta = \pm\lambda$. Como nossos autovalores são positivos, temos $\beta = k$. Construímos então nossa solução:

$$\Phi_n(r) = A_n J_0(\lambda_n r) \quad (7.15)$$

A solução geral é obtida retornando à 9.2 combinando-se os resultados obtidos acima:

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\lambda_n r) \exp(-\lambda_n^2 \mathcal{D} t). \quad (7.16)$$

Necessitamos também determinar os auto-valores para completar nossa solução. Uma vez que

$$A_n = \frac{\int_0^a \tilde{C}(r) J_0(\lambda_n r) r dr}{\int_0^a J_0(\lambda_n r) r dr} \quad (7.17)$$

Como:

$$\int_0^a J_0(\lambda_n r) r dr = \frac{a^2}{2} J_1^2(\lambda_n r), \quad (7.18)$$

Temos então como solução completa:

$$C(r, t) = \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\lambda_n^2 \mathcal{D}t) \int_0^a \tilde{C}(r) J_0(\lambda_n r) r dr \frac{J_0(\lambda_n r)}{J_1^2(\lambda_n r)} \quad (7.19)$$

Se M_t denota a quantidade de substância a se difundir que entrou ou saiu do cilindro em um tempo t e M_∞ a quantidade correspondente para $t \rightarrow \infty$, a relação M_t/M_∞ é dada por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mathcal{D}\lambda_n^2 t) J_0(\lambda_n r)}{k_n J_1(\lambda_n a)}, \quad (7.20)$$

que está graficamente representada na figura 7.2.

Figura 7.2: Relação M_t/M_∞

Resolveremos agora a equação 9.1 para o caso em que $C(a, t) = \Phi(r)$. As condições iniciais do problema são análogas às do caso anterior, com $C(r, 0) = \tilde{C}(r)$. Estabelecemos também que $C(r, t) = \tilde{C}(r, t) + C_0$, $\tilde{C}(a, t) = 0$ e $\tilde{C}(r, 0) = \Phi(r) - C_0$. Começamos por substituir $C(r, t)$ na equação 7.1:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\tilde{C}(r, t) + C_0] &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial r} [\tilde{C}(r, t) + C_0] \right\} \\ \frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}(r, t) &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial r} \tilde{C}(r, t) \right] \end{aligned} \quad (7.21)$$

Supondo separável \tilde{C} , isto é, $\tilde{C} = \Phi(r)T(t)$, obtemos:

$$\frac{1}{\mathcal{D}} \frac{1}{T_n(t)} \frac{dT_n(t)}{dt} = \frac{1}{r} \frac{1}{\Phi_n(r)} \frac{d}{dr} \left[r \frac{d\Phi_n(r)}{dr} \right] \quad (7.22)$$

Como no caso anterior, da equação acima obtemos outras duas. Sendo $-\lambda^2$ a variável de separação:

$$\frac{dT_n}{dt} + \mathcal{D}T_n\lambda_n^2 = 0 \quad (7.23)$$

e

$$\frac{d^2\Phi_n}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Phi_n}{dr} + \lambda_n^2 \Phi_n = 0 \quad (7.24)$$

A primeira equação é de fácil solução, sendo $T_n(t) = \exp(-\mathcal{D}\lambda_n t)$. A segunda equação resolvemos por comparação com soluções tabeladas da equação de Bessel. Com isso, chegamos a:

$$\Phi_n(r) = A_n J_0(\lambda_n r). \quad (7.25)$$

Retomando a suposição inicial de que $\tilde{C} = \Phi(r)T(t)$ e lembrando que a solução geral será a soma de todas as soluções individuais possíveis (princípio da superposição), podemos então escrever nossa solução geral:

$$\tilde{C} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\lambda_n r) \exp(-\mathcal{D}\lambda_n^2 t) \quad (7.26)$$

Precisamos agora obter os autovalores A_n . Faremos isso usando a condição inicial $\tilde{C}(r, 0) = f(r) - C_0$ em 7.26:

$$\tilde{C}(r, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(\lambda_n r). \quad (7.27)$$

Multiplicando ambos os lados por $rJ_0(\lambda_n r)$ e integrando em $0 \leq r \leq a$, suponho a soma integrável termo a termo:

$$\int_0^a dr r J_0(\lambda_n r) [f(r) - C_0] = A_n \int_0^a dr r J_0^2(\lambda_n r), \quad (7.28)$$

que nos leva a

$$A_n = \frac{\int_0^a dr r J_0(\lambda_n r) [f(r) - C_0]}{\int_0^a dr r J_0^2(\lambda_n r)}. \quad (7.29)$$

Resolvendo as integrais, substituímos então A_n em 7.26 e retomamos $C(r, t) = \tilde{C} + C_0$ e chegamos à solução completa:

$$\begin{aligned} C(r, t) &= C_0 \left(1 - \frac{2}{a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{J_0(\lambda_n r)}{J_1(\lambda_n a)} e^{-\mathcal{D}\lambda_n^2 t} \right) \\ &+ \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\mathcal{D}\lambda_n t) \frac{J_0(\lambda_n r)}{J_1^2(\lambda_n a)} \int_0^a dr r J_0(\lambda_n r) f(r) \end{aligned} \quad (7.30)$$

Resolveremos agora o caso em que a equação da difusão assume para $r = a$ a condição $C = \Phi(t)$. Partimos considerando os seguintes dados:

$$\begin{aligned} C(a, t) &= \Phi(t) \\ C(r, 0) &= \tilde{C}(r) \\ C(r, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} A_n \Psi_n(r), \end{aligned} \quad (7.31)$$

em que $\Psi_n(r) = r^{\frac{1}{2}(2-\mathcal{N})} J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r)$ e $\Psi(a) = 0$. Começamos multiplicando ambos os lados de $C(r, t)$ por $r^{\mathcal{N}-1}\Psi_n(r)$:

$$\int_0^a C(r, t) r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n(r) dr = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \int_0^a r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n(r) \Psi_{n'}(r) dr \quad (7.32)$$

Devido às condições de ortogonalidade, a integral no segundo membro pode ser simplificada. Isolando $A_n(t)$, obtemos:

$$A_n = \frac{\int_0^a dr C(r, t) r^{\mathcal{N}-1}}{\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n^2(r)} \quad (7.33)$$

Prosseguimos integrando ambos os membros da equação de difusão e aplicando alguns artifícios de cálculo:

$$\begin{aligned} \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n(r) \frac{\partial C}{\partial t} &= D \int_0^a dr \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\mathcal{N}-1} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \Psi_n(r) \\ \frac{d}{dt} \left[\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n(r) C \right] &= D r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n(r) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_0^a - \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Psi_n}{dr} \frac{\partial C}{\partial r} \\ \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Psi_n}{dr} \frac{\partial C}{\partial r} &= C r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Psi_n}{dr} \Big|_0^a - \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \frac{C}{r^{\mathcal{N}}-1} \frac{d}{dr} \left(r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Psi_n}{dr} \right) \\ \frac{1}{r^{\mathcal{N}-1}} \frac{d}{dr} \left(r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Psi_n}{dr} \right) &= -\lambda_n^2 \Psi_n \\ \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Psi_n}{dr} \frac{\partial C}{\partial r} &= \Phi(t) \frac{d\Psi_n}{dt} + \lambda_n^2 \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n C \\ \frac{\frac{d}{dt} \int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n C}{\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n^2} &= -D \frac{\Phi(t) \frac{d\Psi_n}{dr} \Big|_{r=a}}{\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n^2} - \lambda_n^2 A_n(t) \\ \frac{d}{dt} A_n(t) &= -D \frac{\frac{d\Psi_n}{dr} \Big|_{r=a}}{\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n^2} - \lambda_n^2 A_n(t) \end{aligned} \quad (7.34)$$

$$\frac{d}{dt} A_n(t) = -D \frac{\frac{d\Psi_n}{dr} \Big|_{r=a}}{\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n^2} - \lambda_n^2 A_n(t) \quad (7.35)$$

Chamando o primeiro termo do lado direito de $\mathcal{K}(t)$, reescrevemos a equação anterior como:

$$\frac{d}{dt} A_n(t) + \lambda_n^2 A_n(t) = -\mathcal{K}(t). \quad (7.36)$$

Resolvemos então a EDO:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_n(t) \exp(\lambda_n^2 t) + \lambda_n^2 \exp(\lambda_n^2 t) A_n(t) &= -\mathcal{K}(t) \exp(\lambda_n^2 t) \\ \frac{d}{dt} (A_n(t) \exp(\lambda_n^2 t)) &= - \int_0^t d\bar{t} \mathcal{K}(\bar{t}) \exp(-\lambda_n^2 \bar{t}) \end{aligned} \quad (7.37)$$

Chegamos, então, a:

$$A_n(t) = A_n(0) \exp(-\lambda_n^2 t) - \int_0^t d\bar{t} \exp[-\lambda_n^2(t - \bar{t})], \quad (7.38)$$

onde $A_n(0)$ é dado por:

$$A_n(0) = \frac{\int_0^a dr C(r, 0) r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n(r)}{\int_0^a dr r^{\mathcal{N}-1} \Psi_n^2(r)} \quad (7.39)$$

Capítulo 8

Difusão em uma esfera

Iniciaremos agora o estudo da difusão com simetria esférica.

8.1 Para o caso em que $C(a, t) = aC_0$

Queremos resolver a equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (8.1)$$

Para tal, nos valeremos da substituição $u(r, t) = C(r, t)r$, permitindo-nos escrever a equação anterior da seguinte forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad (8.2)$$

que é análoga àquela da difusão unidimensional. Consideraremos as condições iniciais e de borda abaixo:

$$\begin{aligned} u(0, t) &= 0 \\ u(a, t) &= aC_0 \\ u(r, 0) &= rf(r), \end{aligned} \quad (8.3)$$

para $0 < r < a$ na última condição. Iniciaremos supondo $u(r, t)$ separável em r, t , isto é:

$$u(r, t) = \Phi(r)T(t), \quad (8.4)$$

onde T é uma função somente de t e Φ é uma função somente de r . Substituindo a Eq.(8.4) em Eq.(8.2) e separando as variáveis, chegamos a

$$\frac{1}{\mathcal{D}} \frac{1}{T_n(t)} \frac{dT_n(t)}{dt} = \frac{1}{\Phi_n(r)} \frac{d^2 \Phi_n(r)}{dr^2}. \quad (8.5)$$

Como os lados desta equação são independentes, devem ser iguais a uma constante, que chamaremos λ_n . Ficamos então com duas equações a resolver:

$$\frac{dT_n(t)}{dt} - \lambda_n \mathcal{D} T_n(t) = 0 \quad (8.6)$$

e

$$\frac{d\Phi_n(r)^2}{dr^2} - \lambda_n \Phi_n(r) = 0. \quad (8.7)$$

A primeira das equações é de fácil resolução, mas por motivos que serão esclarecidos logo a frente, será resolvida mais tarde. A segunda equação tem como solução:

$$\Phi_n(r) = B'_n \sin \left(r \sqrt{-\lambda_n} \right), \quad (8.8)$$

que é determinada com base nas condições de contorno citadas acima, onde $\lambda_n = -\frac{n^2\pi^2}{a^2}$. Até o momento, determinamos apenas parcialmente solução e ainda não lidamos com a parte temporal. A forma inicial da função $u(r, t)$ é:

$$u(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right). \quad (8.9)$$

Nosso objetivo agora será encontrar a função $A_n(t)$, que corresponde à parte temporal de nossa solução. Começamos por multiplicar ambos os lados da equação anterior por $\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)$, posteriormente integrando em $0 \leq r \leq a$:

$$\int_0^a dr \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) u(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \int_0^a dr \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \sin\left(\frac{\bar{n}\pi r}{a}\right). \quad (8.10)$$

Considerando o resultado,

$$\int_0^a dr \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \sin\left(\frac{\bar{n}\pi r}{a}\right) = \frac{a}{2} \delta_{n\bar{n}} \quad (8.11)$$

escrevemos, então, a Eq.(8.10) como:

$$A_n(t) = \frac{a}{2} \int_0^a dr \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) u(r, t) \quad (8.12)$$

Prosseguimos multiplicando a Eq.(8.2) por $\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)$ em ambos os lados:

$$\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = \mathcal{D} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (8.13)$$

Integramos em $0 \leq r \leq a$:

$$\frac{1}{\mathcal{D}} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (8.14)$$

Resolvendo a integral por partes, reorganizando chegamos a:

$$\frac{dA_n(t)}{dt} + \mathcal{D} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 A_n(t) = -\frac{2\pi C_0 \mathcal{D} n \cos(n\pi)}{a} \quad (8.15)$$

Resolvendo esta EDO, obtemos:

$$A_n(t) = -\frac{2\pi C_0 \mathcal{D} n \cos n\pi}{a} \exp\left(\frac{-\mathcal{D} n^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\mathcal{D} \pi^2 n^2 \bar{t}}{a}\right) d\bar{t} \quad (8.16)$$

$$+ A_0 \exp\left(\frac{-\mathcal{D} n^2 \pi^2 t}{a}\right) \quad (8.17)$$

Uma vez que

$$A_n(0) = \frac{2}{a} \int_0^a dr \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) r f(r), \quad (8.18)$$

após cálculos de rotina chegamos a:

$$A_n(t) = -\frac{2C_0 a \cos(n\pi)}{n\pi} - \frac{2C_0 a \cos(n\pi)}{n\pi} \exp\left(\frac{-\mathcal{D} n^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \quad (8.19)$$

$$+ \exp\left(\frac{-\mathcal{D} n^2 \pi^2 t}{a^2}\right) \int_0^a d\bar{r} \bar{r} \sin\left(\frac{n\pi \bar{r}}{a}\right) f(\bar{r}) \quad (8.20)$$

Figura 8.1: Solução $C(r, t)$ para vários tempos ($r = 3, \mathcal{D} = 1$)

Substituindo o resultado anterior em $u(r, t)$ e lembrando que $u(r, t) = C(r, t)r$, obtemos a solução final:

$$C(r, t) = -\frac{2C_0a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \quad (8.21)$$

$$-\frac{2C_0a}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(\frac{-\mathcal{D}\pi^2 n^2 t}{a}\right) \quad (8.22)$$

$$+\frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(\frac{-\mathcal{D}\pi^2 n^2 t}{a^2}\right) \int_0^a d\bar{r} \bar{r} \sin\left(\frac{n\pi \bar{r}}{a}\right) f(\bar{r}) \quad (8.23)$$

8.2 Para o caso em que $C(a, t) = a\phi(t)$

Prosseguiremos agora nossos cálculos generalizando o resultado anterior. Ao invés de uma constante, consideraremos $C(a, t)$ uma função dependente do tempo. As condições iniciais e de fronteira deste caso são:

$$u(a, t) = a\phi(t) \quad (8.24)$$

$$u(0, t) = 0$$

$$u(r, 0) = 0, \quad (8.25)$$

com $0 \leq r \leq a$ (para a última condição). Repetimos os procedimentos adotados para a resolução do caso anterior. Chegamos à mesma forma de $u(r, t)$:

$$u(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \quad (8.26)$$

É neste ponto que as duas resoluções diferem. Consideraremos, agora, a nova condição de borda. Inicialmente, multiplicamos ambos os membros da equação anterior por $\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)$ e integramos:

$$\int_0^a d\bar{r} \bar{r} \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) u(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n(t) \int_0^a d\bar{r} \sin\left(\frac{n\pi \bar{r}}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi \bar{r}'}{a}\right) \quad (8.27)$$

Resolvendo as integrais, ficamos com

$$A_n(t) = \frac{2}{a} \int_0^a d\bar{r} \sin\left(\frac{n\pi \bar{r}}{a}\right) u(\bar{r}, t) \quad (8.28)$$

Multiplicando a equação de difusão (já se tendo substituído $u = Cr$) por $\sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right)$ e integrando, chegamos, após cálculos de rotina, a:

$$\frac{dA_n(t)}{dt} + \mathcal{D} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 A_n(t) = -\frac{2\mathcal{D}\pi}{a} \cos(n\pi) \phi(t) \quad (8.29)$$

Resolvendo esta EDO, chegamos à expressão final para $A_n(t)$:

$$A_n(t) = -\frac{2\mathcal{D}\pi n}{a} \cos(n\pi) \exp\left(\frac{-\mathcal{D}\pi^2 n^2 t}{a^2}\right) \times \quad (8.30)$$

$$\int_0^t \phi(\bar{t}) \exp\left(\frac{\mathcal{D}n^2\pi^2 \bar{t}}{a^2}\right) d\bar{t} \quad (8.31)$$

Substituindo na expressão para $u(r, t)$ considerada no início e lembrando que $u = Cr$, obtemos a solução final para o presente caso:

Figura 8.2: Solução $C(r, t)$ para vários tempos ($r = 3, \mathcal{D} = 1$)

$$C(r, t) = -\frac{2\mathcal{D}}{ra} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-\mathcal{D}\pi^2 n^2 t}{a^2}\right) n\pi \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \times \quad (8.32)$$

$$\int_0^t \phi(\bar{t}) \exp\left(\frac{\mathcal{D}n^2\pi^2\bar{t}}{a^2}\right) d\bar{t} \quad (8.33)$$

Capítulo 9

Caso n-dimensional

Consideraremos agora o caso de uma equação da difusão \mathcal{N} -dimensional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 C, \quad (9.1)$$

em que

$$\nabla^2 \equiv \frac{1}{r^{\mathcal{N}-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{\mathcal{N}-1} \frac{\partial}{\partial r} \right),$$

definida na região $0 \leq r \leq a$. Como condições de contorno, temos que $C(a, t) = 0$ e $C(0, t)$ deve ser finito por motivos que exporemos mais adiante. Como condição inicial, faremos $C(r, 0) = \tilde{C}(r)$. Iniciamos a resolução deste caso separando as variáveis:

$$C(r, t) = T(t) \Phi(r) \quad (9.2)$$

Substituímos, então, a solução acima na equação 9.1, de maneira a obter:

$$\frac{1}{\mathcal{D}T_n(t)} \frac{d}{dt} T_n(t) = \frac{1}{\Phi_n(r)} \frac{1}{r^{\mathcal{N}-1}} \frac{d}{dr} \left[r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Phi_n(r)}{dr} \right] = -\lambda_n^2 \quad (9.3)$$

Disto, extraímos duas equações ordinárias que devem ser satisfeitas:

$$\frac{d}{dt} T_n(t) = -\lambda_n^2 \mathcal{D} T_n(t) \quad (9.4)$$

e

$$\frac{d}{dr} \left(r^{\mathcal{N}-1} \frac{d\Phi_n}{dr} \right) = -\lambda_n^2 r^{\mathcal{N}-1} \Phi_n(r). \quad (9.5)$$

Para a primeira, chegamos à solução $T_n(t) = \exp(-\lambda_n^2 \mathcal{D} t)$, sendo que a constante de normalização foi omitida aqui por não ser necessária. Expandimos a equação 9.5, assumindo $\Phi(a)T(t) = 0$, $t > 0$, uma vez que $\Phi(a) = 0$, ficando com:

$$\frac{d^2 \Phi_n}{dr^2} + \left(\frac{\mathcal{N}-1}{r} \right) \frac{d\Phi_n}{dr} + \lambda_n^2 \Phi_n = 0, \quad (9.6)$$

ou

$$\Phi_n'' + \left(\frac{\mathcal{N}-1}{r} \right) \Phi_n' + \lambda_n^2 \Phi_n = 0. \quad (9.7)$$

Comparando à solução tabelada para a equação

$$u'' + \left(\frac{1-2\alpha}{z} \right) u' + \left(\beta^2 + \frac{\alpha^2 - \nu^2}{z^2} \right) u = 0, \quad (9.8)$$

que é

$$u = z^\alpha Z_\nu(\beta z), \quad (9.9)$$

onde $Z = AJ_\nu(\beta z) + BJ_{-\nu}(\beta z)$ ou $Z = AJ_\nu(\beta z) + BY_\nu(\beta z)$, concluimos que $z = r$, $\alpha = 1 - n/2$, $\nu = \pm\alpha$, $\beta = \pm\lambda_n$. Como nossos autovalores são positivos, temos $\beta = \lambda$. Construimos então nossa solução:

$$\Phi_n(r) = r^{1-\frac{\mathcal{N}}{2}} \left[A_n J_{1-\frac{\mathcal{N}}{2}}(\lambda_n r) + B_n J_{-(1-\frac{\mathcal{N}}{2})}(\lambda_n r) \right] \quad (9.10)$$

Substituímos, então, $J_{-(1-\frac{\mathcal{N}}{2})}(\lambda_n r)$ pela função de Neumann, sua correspondente. Uma vez que $Y_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) \rightarrow \infty$ quando $\mathcal{N}/2 - 1 \rightarrow 0$, seria útil omiti-la da solução. Isso é fisicamente possível, pois temos $B_n = 0$ (note a restrição que fizemos no início sobre as condições de contorno serem finitas). A solução fica:

$$\Phi_n(r) = r^{1-\frac{\mathcal{N}}{2}} \left(A_n J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) \right) \quad (9.11)$$

com $\mathcal{N} = 1, 2, 3, \dots$. A solução será dada combinando-se os resultados obtidos acima, retomando 9.2. Já a solução geral será a combinação de todas as soluções existentes:

$$C(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n r^{1-\frac{\mathcal{N}}{2}} J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) \exp(-\lambda_n^2 \mathcal{D}t). \quad (9.12)$$

Precisamos agora encontrar os auto-valores para substitui-los na solução. Faremos isso sabendo que:

$$A_n = \frac{\int_0^a \tilde{C}(r) J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) r dr}{\int_0^a J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) r dr} \quad (9.13)$$

Como:

$$\int_0^a J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) r dr = \frac{a^2}{2} J_{\frac{\mathcal{N}}{2}}^2(\lambda_n r), \quad (9.14)$$

a solução final fica dada por:

$$C(r, t) = \frac{2}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\lambda_n^2 \mathcal{D}t) r^{\frac{\mathcal{N}}{2}-1} \int_0^a \tilde{C}(r) J_{\frac{\mathcal{N}}{2}-1}(\lambda_n r) r dr \frac{1}{J_{\frac{\mathcal{N}}{2}}^2(\lambda_n r)} \quad (9.15)$$

Capítulo 10

Equação de difusão fracionária numa região confinada com simetria radial

Começemos nossa análise considerando a Eq. (6.1) sujeita às condições de borda dependentes do tempo $\rho(r, t)|_{r=a} = \tilde{\Phi}_a(t)$ e $\rho(r, t)|_{r=b} = \tilde{\Phi}_b(t)$, à condição inicial $\rho(r, 0) = \tilde{\rho}(r)$ e coeficiente de difusão $\tilde{\mathcal{D}}(r, t) = \mathcal{D}\delta(t)r^{-\eta}$. Para este caso, a Eq. (6.1) pode ser escrita

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(r, t) = \mathcal{D} \nabla \cdot (r^{-\eta} \nabla \rho(r, t)) \quad (10.1)$$

com $0 < \gamma \leq 1$. Esta equação estende a difusão usual ao incorporar a derivada fracionária, que produz uma dispersão anômala das condições iniciais e pode ser obtida por meio do formalismo CTRW utilizando o procedimento descrito em [87]. Além disso, é digno de nota o fato de que dependendo a escolha de $\Phi_a(t)$ e $\Phi_b(t)$ o sistema pode exibir uma solução estacionária que é a mesma obtida para o caso da difusão usual. Esta propriedade indica que a presença da derivada temporal fracionária produz uma relaxação anômala num estado estacionário, em contraste com as derivadas espaciais fracionárias que nos levam às distribuições de Lévy.

Para se obter uma solução para a Eq. (10.1) e investigar a influência da condição de borda na relaxação do sistema e na probabilidade de sobrevivência, utilizamos a abordagem da transformada de Laplace e função de Green. Depois de alguns cálculos, pode-se mostrar que a solução para a Eq. (10.1) no espaço de Laplace é dada por

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(r, s) = & -s^{\gamma-1} \int_a^b dr' r'^{\mathcal{N}-1} \hat{\mathcal{G}}(r, r'; s) \tilde{\rho}(r') \\ & + \left[\mathcal{D} b^{\mathcal{N}-1-\eta} \tilde{\Phi}_b(s) \frac{\partial}{\partial r'} \hat{\mathcal{G}}(r, r'; s) \Big|_{r'=b} - \mathcal{D} a^{\mathcal{N}-1-\eta} \tilde{\Phi}_a(s) \frac{\partial}{\partial r'} \hat{\mathcal{G}}(r, r'; s) \Big|_{r'=a} \right] \end{aligned} \quad (10.2)$$

na qual os últimos termos correspondem aos efeitos de superfície e determinam a existência de uma solução estacionária para o processo. Eles podem estar relacionados a inúmeros casos, em particular com a adsorção em superfícies fractais [88]. A função de Green $\hat{\mathcal{G}}(\bar{r}, \bar{r}'; s)$ satisfaz a equação

$$\mathcal{D} \nabla \cdot (r^{-\eta} \nabla \hat{\mathcal{G}}(r, r'; s)) - s^\gamma \hat{\mathcal{G}}(r, r'; s) = \frac{1}{r^{\mathcal{N}-1}} \delta(r - r') \quad (10.3)$$

sujeita às condições $\mathcal{G}(r, r'; s)|_{r=b} = 0$ e $\mathcal{G}(r, r'; s)|_{r=a} = 0$. Reorganizando para as funções características do problema de Sturm-Liouville relacionado ao operador espacial da Eq. (10.3) $(\nabla \cdot (r^{-\eta} \nabla \Psi(r, k_n)) = -k_n^2 \Psi(r, k_n)$ with $\Psi(a, k_n) = \Psi(b, k_n) = 0$), é possível mostrar que

$$\hat{\mathcal{G}}(\bar{r}, \bar{r}'; s) = -\frac{1}{2+\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathcal{N}_n}{s^\gamma + \mathcal{D} k_n^2} \Psi(r, k_n) \Psi(r', k_n). \quad (10.4)$$

onde

$$\begin{aligned}\Psi(r, k_n) &= r^{\frac{1}{2}(2+\eta-\mathcal{N})} \left(J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} r^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) N_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right. \\ &\quad \left. - J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) N_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} r^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right),\end{aligned}\quad (10.5)$$

$\alpha = \mathcal{N}/(2+\eta) - 1$, $J_{|\alpha|}(x)$ e $N_{|\alpha|}(x)$ são funções de Bessel de primeira e segunda espécie, respectivamente, k_n são soluções da equação característica

$$J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} b^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) N_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) - J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\theta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) N_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} b^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) = 0, \quad (10.6)$$

e $\mathcal{N}_n = (\pi k_n)^2 / \left[\left(J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) / J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} b^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right)^2 - 1 \right]$. Tomando a inversa da transformada de Laplace da Eq. (10.2), nós obtemos

$$\begin{aligned}\rho(r, t) &= -\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^t dt' \frac{1}{(t-t')^\gamma} \int_a^b dr' r'^{\mathcal{N}-1} \mathcal{G}(r, r'; t') \tilde{\rho}(r') \\ &\quad + \int_0^t dt' \left[\mathcal{D} b^{\mathcal{N}-1-\eta} \tilde{\Phi}_b(t-t') \frac{\partial}{\partial r'} \mathcal{G}(r, r'; t') \right]_{r'=b} \\ &\quad - \left[\mathcal{D} a^{\mathcal{N}-1-\eta} \tilde{\Phi}_a(t-t') \frac{\partial}{\partial r'} \mathcal{G}(r, r'; t') \right]_{r'=a}\end{aligned}\quad (10.7)$$

com

$$\mathcal{G}(r, r'; t) = -\frac{t^{\gamma-1}}{2+\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{N}_n \Psi(r, k_n) \Psi(r', k_n) E_{\gamma, \gamma}(-\mathcal{D} k_n^2 t^\gamma), \quad (10.8)$$

onde $E_{\alpha, \beta}(x) = \sum_{i=0}^{\infty} x^i / \Gamma(\beta + \alpha i)$ é a função generalizada de Mittag-Leffler [70] (ver Fig. (1)).

A presença desta função na solução indica uma dispersão anômala da distribuição devido à presença de derivadas temporais fracionárias na Eq. (6.1), que pode ser verificada analisando-se o comportamento do segundo momento $\langle r^2 \rangle = \int_a^b dr r^{\mathcal{N}-1} (r^2 \rho(r, t))$. Particularmente, para o caso caracterizado pelas condições de borda $\rho(a, t) = 0$ e $\rho(b, t) = 0$ satisfazendo a condição inicial $\rho(r, 0) = 1/r^{\mathcal{N}-1} \delta(r - \tilde{r})$ e $\theta = 0$, o segundo momento é dado por

$$\begin{aligned}\langle r^2 \rangle &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathcal{N}_n}{\pi k_n^2} \left(b^{\frac{\mathcal{N}}{2}+1} \frac{J_{|\alpha|}(k_n a)}{J_{|\alpha|}(k_n b)} - a^{\frac{\mathcal{N}}{2}+1} \right) \Psi_n(\tilde{r}, k_n) E_\gamma(-\mathcal{D} k_n^2 t^\gamma) \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\mathcal{N}\mathcal{N}_n}{\pi k_n^4} \left(a^{\frac{\mathcal{N}}{2}-1} - b^{\frac{\mathcal{N}}{2}-1} \frac{J_{|\alpha|}(k_n a)}{J_{|\alpha|}(k_n b)} \right) \Psi_n(\tilde{r}, k_n) E_\gamma(-\mathcal{D} k_n^2 t^\gamma)\end{aligned}\quad (10.9)$$

(ver Fig. (2)). Um resultado importante é obtido a partir de Eq. (10.7) ao se tomar o limite $b \rightarrow \infty$, compatível com a condição de contorno $\rho(\infty, t) = 0$. Para este caso, a solução é dada por

$$\begin{aligned}\rho(r, t) &= -\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^t dt' \frac{1}{(t-t')^\gamma} \int_a^b dr' r'^{\mathcal{N}-1} \mathcal{G}(r, r'; t') \tilde{\rho}(r') \\ &\quad - \mathcal{D} \int_0^t dt' a^{\mathcal{N}-1-\eta} \tilde{\Phi}_a(t-t') \frac{\partial}{\partial r'} \mathcal{G}(r, r'; t') \Big|_{r'=a}\end{aligned}\quad (10.10)$$

com a função de Green

$$\mathcal{G}(r, r'; t) = -\frac{2t^{\gamma-1}}{2+\eta} \int_0^\infty dk \frac{k \Psi(r, k) \Psi(r', k) E_{\gamma, \gamma}(-k^2 t^\gamma)}{J_{|\alpha|}^2 \left(\frac{2k}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) + N_{|\alpha|}^2 \left(\frac{2k}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right)}. \quad (10.11)$$

Agora, analisemos a Eq. (6.1) para o coeficiente de difusão $\tilde{\mathcal{D}}(r, t) = \mathcal{D}(t) r^{-\eta}$, com $\mathcal{D}(t) = \mathcal{D} + \bar{\mathcal{D}}(t)$. Nós também incorporamos na Eq. (6.1) o termo de reação ou adsorção $\alpha(r, t)$, de forma a estender a solução a um contexto mais amplo para que se possa investigar, por exemplo, adsorção de drogas [89], desenvolvimento de

tumores [90] e fluxo de calor envolvendo produção de calor [91]. Aplicando o mesmo procedimento utilizado acima, a solução da Eq. (6.1) para este caso é dada por

$$\begin{aligned}
\rho(r, t) = & -\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^t dt' \frac{1}{(t-t')^\gamma} \int_a^b dr' r'^{N-1} \tilde{\mathcal{G}}(r, r'; t') \tilde{\rho}(r') \\
& - \int_0^t dt' \int_a^b dr' r'^{N-1} \tilde{\alpha}(r', t') \tilde{\mathcal{G}}(r, r'; t-t') \\
& + \int_0^t dt' \left[\mathcal{D} b^{N-1-\eta} \tilde{\Phi}_b(t-t') \frac{\partial}{\partial r'} \tilde{\mathcal{G}}(r, r'; t') \right]_{r'=b} \\
& - \left[\mathcal{D} a^{N-1-\eta} \tilde{\Phi}_a(t-t') \frac{\partial}{\partial r'} \tilde{\mathcal{G}}(r, r'; t') \right]_{r'=a}
\end{aligned} \tag{10.12}$$

com a função de Green dada por

$$\tilde{\mathcal{G}}(r, r'; t) = \mathcal{G}(r, r'; t) - \frac{1}{2+\eta} \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{N}_n \Psi(r, k_n) \Psi(r', k_n) \Theta(t, k_n) \tag{10.13}$$

com

$$\begin{aligned}
\Theta(t, k_n) = & \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-k_n^2)^m}{m!} \int_0^t dt_m \bar{\mathcal{D}}(t-t_m) \cdots \int_0^{t_3} dt_2 \bar{\mathcal{D}}(t_3-t_2) \\
& \times \int_0^{t_2} dt_1 \bar{\mathcal{D}}(t_2-t_1) t_1^{(m+1)\gamma-1} E_{\gamma, \gamma}^{(m)}(-k_n^2 t_1^\gamma)
\end{aligned} \tag{10.14}$$

onde $E_{\alpha, \beta}^{(m)}(y) \equiv d^m E_{\alpha, \beta}(y) / dy^m$. Este resultado amplia aqueles encontrados em [71, 72, 73] considerando o caso \mathcal{N} -dimensional, com coeficiente de difusão dependente do espaço e do tempo e tomando uma condição de contorno não homogênea. Dessa forma os resultados obtidos em [80, 81] foram também estendidos.

Por meio dos resultados acima na ausência do termo de reação, podemos obter a probabilidade de sobrevivência $\mathcal{S}(t)$, que está relacionada à distribuição do tempo da primeira passagem, i.e., $\mathcal{F}(t) = -\partial \mathcal{S}(t) / \partial t$ [92]. Após alguns cálculos, é possível mostrar que aquela fica dada por

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}(t) = & -\frac{a^{\frac{1}{2}(\mathcal{N}-\eta)-1}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathcal{N}_n}{k_n^2} \left(1 - \frac{b^{\frac{1}{2}(\mathcal{N}-\eta)-1} J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right)}{a^{\frac{1}{2}(\mathcal{N}-\eta)-1} J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} b^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right)} \right) \\
& \times \left\{ \int_a^b dr' r'^{N-1} \tilde{\rho}(r') \Psi(r, k_n) \Upsilon(t, k_n) - \frac{2+\eta}{\pi^2} \mathcal{D} a^{\frac{1}{2}(\mathcal{N}-\eta)-1} \right. \\
& \times \left. \int_0^t d\bar{t} \Theta(t-\bar{t}, k_n) \left[\Phi_a(\bar{t}) - \frac{b^{\frac{1}{2}(\mathcal{N}-\eta)-1} J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} a^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right)}{a^{\frac{1}{2}(\mathcal{N}-\eta)-1} J_{|\alpha|} \left(\frac{2k_n}{2+\eta} b^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right)} \Phi_b(\bar{t}) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{10.15}$$

com

$$\begin{aligned}
\Upsilon(t, k_n) = & \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-k_n^2)^m}{m!} \int_0^t dt_m \bar{\mathcal{D}}(t-t_m) \cdots \int_0^{t_3} dt_2 \bar{\mathcal{D}}(t_3-t_2) \\
& \times \int_0^{t_2} dt_1 \bar{\mathcal{D}}(t_2-t_1) t_1^{m\gamma} E_{\gamma}^{(m)}(-\mathcal{D} k_n^2 t_1^\gamma)
\end{aligned} \tag{10.16}$$

(ver Fig. (3)).

Investigamos uma equação de difusão fracionária \mathcal{N} -dimensional considerando uma simetria radial. Também consideramos uma dependência espacial e temporal no coeficiente de difusão, ou seja, $\mathcal{D}(r, t) = \mathcal{D}(t) r^{-\eta}$. A equação de difusão fracionária foi primeiramente trabalhada na ausência do termo de reação, com $\mathcal{D}(t) = \mathcal{D} \delta(t)$ ao se considerarem condições de borda não-homogêneas dependentes do tempo. O resultado obtido para tal caso mostra que a distribuição apresenta dispersão anômala devido à presença da derivada fracionária e da dependência no tempo da condição de borda. Ele também estende os resultados encontrados

em [71, 72, 73] a um contexto mais amplo para o caso subdifusivo, isto é, $0 < \gamma \leq 1$. Outras quantidades relacionadas a este processo difusivo, como a probabilidade de sobrevivência, também mudam. De fato, a Eq.(10.15) mostra que para tempos longos o limite assintótico é $\mathcal{S}(t) \sim t^{-\gamma}$ quando o sistema está sujeito a condições de borda homogêneas, com $\rho(a, t) = \rho(b, t) = 0$. Este comportamento concorda com os resultados apresentados em [78] para geometria confinada. Mais a frente, estudamos as mudanças produzidas pela incorporação de uma dependência temporal ao coeficiente de difusão, fazendo $\mathcal{D}(t) = \mathcal{D} + \overline{\mathcal{D}}(t)$ e o termo de reação $\alpha(r, t)$ na solução. Esta dependência temporal na solução deve produzir diferentes regimes difusivos na solução e deve estar relacionada a equações de difusão fracionárias de ordem distribuída. Por fim, esperamos que os resultados encontrados aqui sejam úteis no estudo de sistemas onde a difusão anômala está presente e a superfície tem papel importante.

Capítulo 11

Discussão e Conclusão

Nosso estudo teve início com o estudo da equação de difusão num cilindro, para o caso estacionário, isto é, para $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, dependendo apenas de r, t . Obtivemos então a solução para o caso em duas dimensões. No capítulo seguinte, obtivemos soluções para a equação de difusão com simetria esférica para duas condições de contorno distintas, primeiramente $C(a, t) = aC_0$ e então $C(a, t) = a\phi(t)$. Generalizamos, então, as situações anteriores deduzindo a solução para o caso \mathcal{N} -dimensional, após o qual estudamos a equação de difusão fracionária numa região confinada sob simetria radial. Obtivemos soluções para dois casos, $\tilde{\mathcal{D}}(r, t) = \mathcal{D}\delta(t)r^{-\eta}$, com $\rho(r, t)|_{r=a} = \tilde{\Phi}_a(t)$, $\rho(r, t)|_{r=b} = \tilde{\Phi}_b(t)$ e $\rho(r, 0) = \tilde{\rho}(r)$. No segundo caso, consideramos $\tilde{\mathcal{D}}(t) = (\mathcal{D}\delta(t) + \tilde{\mathcal{D}}(t))r^{-\eta}$, no qual adicionamos o termo de reação $\tilde{\alpha}(r, t)$.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Crank, The Mathematics of Diffusion (Oxford University Press, London, 1956)
- [2] E. Butkov, Física Matemática (LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1988)
- [3] J. M. Silva e J. A. S. Lima, Quatro Abordagens para o movimento browniano, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 29, n. 1, p. 25-35 (2007).
- [4] J. Philibert, One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, Before and Beyond, Diffusion Fundamentals 4, 6.1-6.19 (2006).
- [5] T. Tomé e M. J. de Oliveira, Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001).
- [6] Das, Shantanu, Functional fractional calculus for system identification and controls (Springer, Berlin, 2008).
- [7] C.Fox, The G and H functions as symetrical Fourier kernels, Trans.Amer.Matth.Soc. **98**, 395 (1961).
- [8] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* (Springer Series in Synergetics, New York, 1996).
- [9] R.Balescu, Phys. Rev. E **51**, 4807 (1995).
- [10] G.M.Zaslavsky, Physics Reports **371**, 461 (2002).
- [11] J.Klafter,B.S. White,M.Levandowsky, in:W.Alt, G.Hoffmann (Eds.), Biological motion, *Lecture Notes in Biomathematics*, Vol. 89, Spriger, Berlin, 1990.
- [12] C.K. Mathews,K.E.van Holde, *Biochemistry*, 2nd Edition, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA,1996.
- [13] H.Linder,J.B.Metzler, *Biologie*, Stuttgart,1984.
- [14] N.M. Rosario, Physica A **179**, 232 (1991).
- [15] A.Figueiredo, I.Gleria, R.Matsushita e S.Da Silva Physica A **323**, 601 (2003).
- [16] R. Hilfer, R. Metzler, A. Blumen and and J. Klafter, *Strange Kinetics*, Chemical Physics, **284** Numbers 1-2 (Pergamon-Elsevier, Amsterdam, 2004).
- [17] R. Hilfer, *Applications of Fractional Calculus in Physics* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [18] R. Metzler and J. Klafter, Phys. Rep. **339**, 1 (2000).
- [19] H. Spohn, J. Phys. I France 3, 69 (1993).
- [20] C.-K. Peng, J. Mietus, J.M. Hausdorff, S. Havlin, H.E. Stanley e A. L. Goldberger, Phys. Rev. Lett. 70, 1343 (1993).
- [21] V. Plerou, P. Gopikrishnan, L. A. N. Amaral, et al., Phys. Rev. E 62, R3023 (2000).

- [22] H. Schriessel e A. Blumen, *Fractals* **3**, 483 (1995).
- [23] R. Metzler, E. Barkai e J. Klafter, *Physica A* **266**, 343 (1999).
- [24] S. S. Plotkin e P. G. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5015 (1998).
- [25] L. F. Richardson, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **110**, 709 (1926).
- [26] A. N. Komolgorov, *C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS* **30**, 301 (1941).
- [27] N. Su, *Environ. Modell. Softw.* **19**, 345 (2004).
- [28] M.F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky e U. Frisch., *Lévy flights and related topics in physics* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [29] C. Tsallis, S.V.F. Levy, A. M. C. Souza e R. Maynard, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3589 (1995) [Erratum: **77**, 5442 (1996)]; D.H. Zanette e P.A. Alemany, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 366 (1995); M. O. Caceres e C. E. Budde, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2589 (1996); D. H. Zanette e P. A. Alemany, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2590 (1996); M. Buiatti, P. Grigolini e A. Montagnini, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3383 (1999); D. Prato e C. Tsallis, *Phys. Rev. E* **60**, 2398 (2000).
- [30] E. Heinsalu, M. Patriarca, I. Goychuk, and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 120602 (2007).
- [31] T. Kosztolowicz, K. Dworecki, and St. Mrowczynski, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 170602 (2005).
- [32] V. V. Uchaikin and R. T. Sibatov, *Communication Nonlinear Science and Numerical Simulation* **13**, 715 (2008).
- [33] F. J. Valdes-Parada, J. A. Ochoa-Tapia and, J. Alvarez-Ramirez, *Physica A* **373**, 339 (2007).
- [34] K. Chukbar and V. Zaburdaev, *Phys. Rev. E* **71**, 061105 (2005).
- [35] A. Iomin, *Phys. Rev. E* **73**, 061918 (2006); S. Fedotov and A. Iomin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 118101 (2007).
- [36] R. Metzler, E. Barkai, and J. Klafter, *Europhys. Lett.* , **46**, 431 (1999).
- [37] Y. E. Ryabov, *Phys. Rev. E* **68**, 030102(R) (2003).
- [38] Y. P. Kalmykov, W. T. Coffey and, S. V. Titov, *Phys. Rev. E* **75**, 031101 (2007).
- [39] K. Seki, M. Wojcik, and M. Tachiya, *J. Chem. Phys.* **119**, 2165 (2003).
- [40] S. B. Yuste, L. Acedo, and K. Lindenberg, *Phys. Rev. E* **69**, 036126 (2004).
- [41] I. M. Sokolov, M. G. W. Schmidt, and F. Sagués, *Phys. Rev. E* **73**, 031102 (2006).
- [42] T. Srokowski, *Phys. Rev. E* **75**, 051105 (2007).
- [43] N. Krepyshcheva, L. Di Pietro, and M. C. Neel, *Phys. Rev. E* **73**, 021104 (2006).
- [44] B. N. N. Achar and J. W. Hanneken, *J. Mol. Liq.* **114**, 147 (2004).
- [45] Fu-Yao Ren, Jin-Rong Liang, wei-Yuan Qiu, Xiao-Tian Wang, Y. Xu, and R. R. Nigmatullin, *Phys. Lett. A* **312**, 187 (2003).
- [46] OM P. Agrawal, *Nonlinear Dynamics* **29**, 145 (2002).
- [47] A. Hanyga, *Proc. R. Soc. London A* **458**, 429 (2002).
- [48] S. A. El-Wakil, A. Elhanbaly, and M. A. Zahran, *Chaos Solitons & Fractals* **12**, 1035 (2001).

- [49] E. K. Lenzi, R. S. Mendes, K. S. Fa, L. C. Malacarne, and L. R. da Silva, J. Math. Phys. **44**, 2179 (2003).
- [50] E. K. Lenzi, R. S. Mendes, J. S. Andrade, L. R. da Silva, and L. S. Lucena, Phys. Rev. E **71**, 052109 (2005).
- [51] P. C. Assis da Silva, R. P. de Souza, P. C. da Silva, L. R. da Silva, L. S. Lucena, and E. K. Lenzi, Phys. Rev. E **73**, 032101 (2006).
- [52] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1999).
- [53] V. Latora, A. Rapisarda and S. Ruffo, Phys. Rev. Lett. **83**, 2104 (1999); V. Latora, A. Rapisarda and C. Tsallis, Phys. Rev. E **64**, 056134 (2001).
- [54] A. Caspi, R. Granek, and M. Elbaum, Phys. Rev. Lett. **85**, 5655 (2000); A. Caspi, R. Granek, and M. Elbaum, Phys. Rev. E **66**, 011916 (2002).
- [55] B. I. Henry, T. A. M. Langlands, and S. L. Wearne, Phys. Rev. E **74**, 031116 (2006).
- [56] A. Schot, M. K. Lenzi, L. R. Evangelista, L. C. Malacarne, R. S. Mendes and E. K. Lenzi, Phys. Lett. A **366**, 346 (2007).
- [57] A. M. Mathai and R. K. Saxena, *The H-function with Application in Statistics and other Disciplines* (Wiley Eastern, New Delhi, 1978).
- [58] T. A. M. Langlands, Physica A **367**, 136 (2006).
- [59] L. C. Malacarne, R. S. Mendes, E. K. Lenzi, and M. K. Lenzi, Phys. Rev. E **74**, 042101 (2006).
- [60] A. V. Chechkin, R. Gorenflo, and I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **66**, 046129 (2002); I. M. Sokolov, A. V. Chechkin, and J. Klafter, Acta Phys. Polon. **35**, 1323 (2004); F. Mainardia and G.
- [61] R. Hilfer, R. Metzler, A. Blumen e J. Klafter, *Strange Kinetics*, Chemical Physics, **284** Numbers 1-2 (Pergamon-Elsevier, Amsterdam, 2004).
- [62] R. Hilfer, *Applications of Fractional Calculus in Physics* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [63] R. Metzler e J. Klafter, Phys. Rep. **339**, 1 (2000).
- [64] G. M. Zaslavsky, Phys. Rep. **371**, 461 (2002).
- [65] W. R. Schneider e W. Wyss, J. Math. Phys. **30**, 134 (1989).
- [66] B. N. N. Achar e J. W. Hanneken, J. Mol. Liq. **114**, 147 (2004).
- [67] W.T. Coffey, D.S.F. Crothers, D. Holland e S.V. Titov, J. Mol. Liq. **114**, 165 (2004).
- [68] S. Eule, R. Friedrich, F. Jenko, and D. Kleinhans, J. Phys. Chem. B **111**, 11474 (2007).
- [69] R. Metzler, E. Barkai, e J. Klafter, Europhys. Lett **46**, 431 (1999).
- [70] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1999).
- [71] R. Rossato, M. K. Lenzi, L. R. Evangelista e E. K. Lenzi, Phys. Rev. E **76**, 032102 (2007).
- [72] L. S. Lucena, L. R. da Silva, L. R. Evangelista, M. K. Lenzi, R. Rossato, e E. K. Lenzi, Chem. Phys. **344**, 90 (2008).
- [73] Y.Z. Povstenko, J. Mol. Liq. **137**, 46 (2008).
- [74] M. P. Morse e H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill, New York, 1953).

- [75] G. Barbero e L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).
- [76] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista e G. Barbero, Phys. Rev. E **75**, 0422601 (2007).
- [77] M. A. Lomholt, I. M. Zaid e R. Metzler, Phys Rev. Lett. **98**, 200603 (2007).
- [78] S. Condamin, O. Bénichou e J. Klafter, Phys. Rev. Lett. **98**, 250602 (2007).
- [79] S. Condamin, O. Bénichou, V. Tejedor, R. Voituriez, e J. Klafter, Nature **450**, 77 (2007).
- [80] T. Bickel, Physica A **377**, 24 (2007).
- [81] E.K. Lenzi, R.S. Mendes, J.S. Andrade, L.R. da Silva, L.S. Lucena, Phys. Rev. E **71**, 052101 (2005).
- [82] Crank J. The Mathematics of Diffusion. London; Oxford University Press: 1956.
- [83] I. M. Sokolov, M. G. W. Schmidt, e F. Sagués, Phys. Rev. E **73**, 031102 (2006).
- [84] Y. Nec e A. A. Nepomnyashchy, J. Phys. A: Math. Theor. **40**, 14687 (2007).
- [85] F. Sagués, V. P. Shkilev, e I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **77**, 032102 (2008).
- [86] D. Froemberg, H. Schmidt-Martens, e I. M. Sokolov, Phys. Rev. E **78**, 011128 (2008).
- [87] B. I. Henry, T. A. M. Langlands, e S. L. Wearne, Phys. Rev. E **74**, 031116 (2006).
- [88] M. Giona e M. Giustiniani, J. Phys. Chem. 16690 **100**, (1996).
- [89] P. Macheras e A. Iliadis, *Modeling in Biopharmaceutics, Pharmacokinetics, and Pharmacodynamics* (Springer, New York, 2006).
- [90] A. Iomin, J. Phys.: Conf. Ser. **7**, 57 (2005).
- [91] Carslaw HS e Jaeger JC. Conduction of Heat in Solids. London; Oxford University Press: 1959.
- [92] S. Redner, A Guide to First-Passage Processes Cambridge University Press, Cambridge, England, 2001.