

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
MESTRADO EM CIÊNCIAS/ FÍSICA**

DARA MARIN

O CÁLCULO FRACIONÁRIO APLICADO A FENÔMENOS DIFUSIVOS

**PONTA GROSSA
2020**

DARA MARIN

O CÁLCULO FRACIONÁRIO APLICADO A FENÔMENOS DIFUSIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração em Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências/Física.

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

PONTA GROSSA

2020

M336 Marin, Dara
 O cálculo fracionário aplicado a fenômenos difusivos / Dara Marin. Ponta Grossa, 2020.
 70 f.

 Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de Concentração: Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.

 1. Difusão anômala. 2. Modelo do pente. 3. Cálculo fracionário. I. Lenzi,
Ervin Kaminski. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1

TERMO DE APROVAÇÃO

DARA MARIN

“O Cálculo Fracionário Aplicado a Fenômenos Difusivos”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção no grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador: Ervin Kaminski Lenzi

Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi – UEPG – Presidente

Luiz Roberto Evangelista
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista - UEM/PR – Titular

Antonio Sergio Magalhães de Castro
Prof. Dr. Antonio Sergio Magalhães de Castro - UEPG/PR – Titular

Ponta Grossa, 09 de outubro de 2020.

Este trabalho é dedicado aos caminhantes aleatórios, espalhados pela vastidão do cosmos.

AGRADECIMENTOS

Em tempos difíceis, o que nos resta é esperança. Começo assim agradecendo a quem desempenhou com grande esmero a tarefa de me fazer acreditar na ciência e a sempre dar o melhor de mim. Por esta árdua tarefa, deixo meu mais profundo agradecimento ao meu orientador Ervin Kaminski Lenzi.

Ao professor Antônio Sérgio agradeço pelos conselhos e pela amizade, que contribuíram tanto para meu desempenho como cientista como para minha evolução pessoal.

Pelo ambiente aconchegante e acolhedor que apenas a família pode proporcionar, agradeço à minha irmã Bianca Marin, que se fez sempre presente durante toda a minha caminhada.

Pela paciência e suporte, agradeço ao Rafael Chuproski.

Deixo implícito meus agradecimentos àqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado e para que, acima de tudo, eu mesma acreditasse nele. Obrigada aos meus amigos.

Por fim, agradeço à CAPES pelo fomento.

*"I... a universe of atoms, an atom in the universe."
(Richard P. Feynman)*

RESUMO

Nesse trabalho temos como tema principal os processos difusivos em que o deslocamento quadrático médio das partículas não é proporcional ao tempo, ou seja, investigamos os processos de difusão anômala. Abordamos os conteúdos fundamentais pertinentes a esse assunto, como as primeiras observações realizadas por Robert Brown em 1827, que levaram ao desenvolvimento da teoria difusiva e à equação da difusão, primeiramente encontrada por Albert Einstein. Posteriormente, apresentamos de maneira sucinta o cálculo fracionário, com o objetivo de mostrar a eficiência dessa teoria para a descrição dos fenômenos de difusão anômala. Uma breve revisão sobre alguns métodos matemáticos úteis para encontrar a solução de equações diferenciais parciais do tipo difusão é também incluída e nesse contexto encontram-se as transformadas de Fourier e Laplace e a técnica da função de Green. Em seguida, aplicamos os conceitos da difusão e fazemos uso das técnicas do cálculo para resolver analiticamente um sistema difusivo cuja geometria é na forma de um pente (*comb - model*). Esse sistema é modelado primeiramente para o caso no qual as partículas presentes não estão sujeitas a termos de reação e a única influência no sistema é dada pela geometria restritiva característica do modelo do pente. Em seguida, acrescentamos os termos de reação, que podem ser relacionados à reação irreversível (unilateral) ou reversível (bilateral). Mostramos que para obter a solução das equações para o modelo do pente com termos de reação agregado, faz-se necessária a utilização de algumas funções provenientes do formalismo do cálculo fracionário, como função H de Fox e função de Mittag-Leffler. Utilizamos dos formalismos apresentados para realizar uma análise sobre o comportamento do deslocamento quadrático médio para cada direção nos casos de reação irreversível e reversível. O comportamento encontrado para reação irreversível revela-se altamente correlacionado com os sinais das taxas de reação do sistema. Isto significa que para sinais iguais, há a ocorrência de um comportamento, que é completamente modificado quando sinais opostos são considerados. Para ambos os casos, identifica-se a ocorrência de difusão anômala. Para o sistema contendo reação reversível, a dinâmica manifesta-se de forma igual tanto para tempos curtos quanto para tempos longos. Porém, o mesmo sistema sofre um processo de transição em tempos intermediários, efeito relacionado aos termos de reação presentes na equação.

Palavras-chave: Difusão anômala. Modelo do pente. Cálculo fracionário.

ABSTRACT

In this work we have as main theme the diffusive processes in which the mean squared displacement of the particles is not proportional to the time, that is, we investigate the anomalous diffusion processes. We approach the fundamental contents relevant to this subject, such as the first observations carried out by Robert Brown in 1827, which led to the development of diffusive theory and the diffusion equation, found later by Albert Einstein. Subsequently, we present briefly the fractional calculus, with the objective of showing the efficiency of this theory for the description of anomalous diffusion phenomena. A brief review of some useful mathematical methods to find the solution of partial differential equations of the diffusion type is also included and, in this context, it is requested the Fourier and Laplace transforms and the Green function technique. Then, we apply the concepts of diffusion and make use of calculation techniques to analytically solve a diffusive system whose geometry is in the form of a comb (*comb - model*). This system is primarily modeled for the case in which the substances present are not related to reaction terms and the only influence on the system is given by the restrictive geometry, characteristic of the comb model. Then, we add the reaction terms, which can be related to the irreversible (unilateral) or reversible (bilateral) reaction. We show that to obtain the solution of the equations for the comb model with the reaction terms, it is necessary to use some functions from the fractional calculus formalism, such as Fox's H function and Mittag-Leffler function. We use the necessary formalisms to perform an analysis on the behavior of the mean squared displacement for each direction in cases of irreversible and reversible reaction. The behavior found for irreversible reaction is highly correlated with the signs of the reaction terms. This means that for equal signs, the behavior of the system is in one type, which is modified when opposite signs are considered. For both cases, the occurrence of anomalous diffusion is identified. For the system containing reversible terms, the dynamic is the same for short and long times. However, the same system undergoes a transition process at intermediate times, an effect related to the reaction terms present in the equation.

Keywords: Anomalous diffusion. Comb-model. Fractional calculus.

LISTA DE FIGURAS

1	Ilustração esquemática do modelo do pente. As partículas podem se difundir em duas dimensões.	15
2	Composição de um sinal com efeitos de flutuação. No primeiro quadro, um sinal bem definido $Y(t)$. No segundo, a flutuação $X(t)$. No terceiro quadro, a sobreposição de $Y(t)$ e $X(t)$, resultando em um sinal bem definido porém com efeitos de flutuação agregados.	17
3	Em a), a média é obtida com a medida da mesma partícula em tempos diferentes. Em b), a média obtida é em relação a um ensemble, ou seja, partículas distintas são submetidas a mesmas condições e a média é extraída a partir do comportamento de cada partícula. A média temporal e de ensemble iguais representam um sistema ergódico	19
4	Comportamento do deslocamento quadrático médio para a difusão anômala. A linha em verde representa sistema subdifusivo ($\alpha = 0.3$), a linha em roxo representa sistema superdifusivo ($\alpha = 1.8$) e a linha vermelha representa o caso de difusão usual ($\alpha = 1.0$).	24
5	Ilustração da difusão ocorrendo em um modelo do pente, indicando a alimentação do sistema realizada pelo <i>backbone</i> , de onde as partículas podem sair e adentrar os <i>branches</i> . As partículas em vermelho representam estar imobilizadas e a partículas em verde representam ter passado por um processo de soltura, após terem permanecido um tempo de espera no regime de aprisionamento. Note que partículas em verde apenas existem para processos reversíveis. As partículas em preto simbolizam partículas que não estão sofrendo processos de reação no instante representado.	43
6	Comportamento das equações (5.19) e (5.20) versus t para diferentes valores de k_{xy} e k_x . Na Figura 6a, consideramos, por simplicidade, $k_{xy} = 1$ e $k_x = 1$. Na Figura 6b, consideramos, por simplicidade, $k_{xy} = 1$ e $k_x = -2\sqrt{k_{xy}}$. Aqui atribuímos $\mathcal{D}_x = \mathcal{D}_y = 1$	48
7	Comportamento das equações (5.51) e (5.52) considerando diferentes valores de k_b e k_f . A linha tracejada preta corresponde ao caso $k_b = 3k_f$. A linha sólida vermelha é o caso $k_b = 10k_f$. Também consideramos, para simplificação, $k_f = 1$, $\mathcal{D}_y = 1$, e $\mathcal{D}_x = 1$	54
8	Efeito da mudança no valor do primeiro, segundo e terceiro momento de uma Função Densidade de Probabilidade.	63

9	Comportamento da Função de Mittag-Leffler. A linha sólida representa a função de Mittag-Leffler $E_{\alpha}(-(t/\tau)^{\alpha})$. A linha tracejada representa a exponencial $\exp(-t^{\alpha}/\tau^{\alpha}\Gamma(1+\alpha))$. A linha pontilhada apresenta o comportamento da lei de potência $\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} (\frac{\tau}{t})^{\alpha}$. Para tempos curtos a função de Mittag-Leffler se assemelha à exponencial, já para tempos longos se assemelha a uma lei de potências inversa.	65
10	Comparação da delta de Dirac com a Gaussiana. No primeiro cenário, apenas a delta de Dirac está apresentada. Já no segundo caso, ambas são representadas simultaneamente, mostrando que a delta de Dirac pode ser obtida da Gaussiana, quando esta tem altura tendendo a infinito e largura tendendo a zero.	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	CONSIDERAÇÕES SOBRE A DIFUSÃO	17
2.1	RUÍDOS	18
2.2	MOVIMENTO BROWNIANO E A EQUAÇÃO DA DIFUSÃO	20
2.3	A EQUAÇÃO DE LANGEVIN	21
2.4	DIFUSÃO ANÔMALA	22
2.5	A EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANK	24
3	O CÁLCULO FRACIONÁRIO	27
3.1	UMA EXTENSÃO NATURAL AO CÁLCULO DE ORDEM INTEIRA	27
3.2	A INTEGRAÇÃO SEGUNDO RIEMANN-LIOUVILLE E WEYL	28
3.2.1	Condições de convergência	29
3.3	DERIVADAS FRACIONÁRIAS	30
4	MÉTODOS MATEMÁTICOS	34
4.1	TRANSFORMADAS INTEGRAIS	34
4.1.1	Transformada de Fourier	34
4.1.2	Transformada de Laplace	36
4.1.3	Transformada de Laplace de uma derivada fracionária	38
4.2	FUNÇÃO DE GREEN	39
4.2.1	Condições de contorno	40
5	O MODELO DO PENTE (<i>COMB MODEL</i>)	42
5.1	REAÇÃO IRREVERSÍVEL	43
5.2	REAÇÃO REVERSÍVEL	51
6	CONCLUSÃO	56
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	58
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A – VARIÁVEIS ALEATÓRIAS	62
	APÊNDICE B – A FUNÇÃO DE MITTAG-LEFFLER	64
	APÊNDICE C – A DISTRIBUIÇÃO DELTA DE DIRAC	66

APÊNDICE D – A FUNÇÃO H DE FOX	68
APÊNDICE E – PUBLICAÇÕES REALIZADAS	70

1 INTRODUÇÃO

Desde as primeiras análises que levaram ao desenvolvimento da teoria difusiva, realizadas por Robert Brown, em 1827, por meio da observação de grãos de pólen suspensos em água (1) até os recentes estudos realizados, o formalismo da dinâmica difusiva evoluiu por meio dos trabalhos pioneiros desenvolvidos por Albert Einstein, Paul Langevin, Adriaan Fokker, Max Planck, Ruslan Stratonovich, Donald Fisk, Kiyoshi Itô, entre outros, que se destacam com contribuições físicas ou matemáticas para agregar à teoria.

A difusão é um fenômeno intrínseco da natureza, que descreve o comportamento de sistemas compostos por muitas partículas. Os processos de natureza aleatória que descrevem o comportamento individual dos elementos presentes no sistema são transcritos para uma análise grupal, de forma que a difusão tem grande aplicação em sistemas de alto grau de complexidade.

Em sistemas vivos, por exemplo, a aplicabilidade desses conceitos tem se mostrado promissora, pois é capaz de modelar mecanismos que são fundamentais para o funcionamento dos organismos. Dentre os diferentes cenários, temos o transporte de substâncias através da membrana celular (2), o transporte de água em organismos (3) e na modelagem da cinética da cristalização de gelo dentro das células durante o processo da criopreservação¹ (5). Por sua vez, no desenvolvimento de materiais, tais como semicondutores $2D$, equações de difusão acopladas com termos de sumidouro são utilizadas para descrever o fenômeno de transporte de elétrons, buracos e quasipartículas por meio da aplicação de ondas acústicas nesses materiais (6).

A grande aplicabilidade da difusão se dá, em grande parte, pelo fato de que o formalismo que descreve a dinâmica desses sistemas pode ser modificado de forma a se adaptar para cada sistema em específico. Nas primeiras abordagens visando descrever o comportamento das partículas sob efeito da difusão, termos não lineares, efeitos de memória, termos de força externa, fontes, sumidouros, etc. não foram considerados. Consequentemente, o deslocamento quadrático médio da distribuição encontrada exibia-se sempre proporcional ao tempo ($\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = K_1 t$), e nesse regime a dinâmica da difusão era apenas afetada pelas constantes características do sistema (tamanho das partículas, viscosidade do meio e temperatura). Essa dinâmica passou a ser conhecida como difusão usual (ou normal) após descobrir-se que este comportamento era apenas um caso específico de um conjunto muito maior de fenômenos (7).

Quando a dinâmica do sistema é rígida por fatores que vão além das forças aleatórias de colisão entre as partículas, outros elementos devem ser agregados à equação de difusão, de forma a explicitar a influência destes novos elementos na dinâmica do sistema. Nesse caso, a dinâmica das partículas pode mudar e a forma como estas se afastam da origem passa a não ser mais necessariamente proporcional ao tempo. A essa mudança de comportamento dá-se o nome de **difusão anômala**, e o deslocamento quadrático médio passa a ser proporcional a

¹ Criopreservação é um processo no qual matéria viva, como células, organelas, tecidos, etc. são preservados por meio do resfriamento à temperaturas muito baixas (4). Com a utilização de técnicas adequadas, é possível interromper as atividades enzimáticas ou químicas que possam causar danos ao material biológico.

uma potência do tempo ($\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = K_\alpha t^\alpha$). Nesse regime, a difusão se subdivide em dois tipos: subdifusão, definida para $\alpha < 1$, sendo caracterizada pelo processo difusivo ocorrer mais lentamente quando comparada ao usual, podendo representar um processo de confinamento, e superdifusão, definida para $\alpha > 1$, caracterizando que as partículas se difundem de maneira mais rápida, podendo até mesmo comportar-se como no caso balístico, no qual $\alpha = 2$.

Conforme considerações mais reais sobre os sistemas observados na natureza foram sendo realizadas, mais fatores foram inseridos às equações de difusão. Nesse contexto, obter as soluções destas equações de forma analítica passou a exigir um desenvolvimento matemático mais adequado, e técnicas especiais passaram a ser de crucial importância. Logo, elementos como transformadas de Fourier e Laplace e funções de Green passaram a ser amplamente utilizadas nos problemas descritos pelas equações de difusão com termos de força, reação, sumidouros e fontes, etc. com a finalidade de simplificar a solução das equações diferenciais parciais intrínsecas desses sistemas,

Posteriormente, o cálculo fracionário surgiu naturalmente no cenário da difusão, como resultado dos avanços relacionados à difusão anômala e promovendo um avanço conceitual, descrevendo com sucesso situações em que o espalhamento das partículas do sistema se encontra entre um comportamento de difusão e de uma propagação de onda. Uma aplicação direta de tal conceito diz respeito ao fenômeno da propagação unidimensional de pulsos de tensão de forma linear em um meio viscoelástico, de crucial importância em sismologia (8). Por conseguinte, o cálculo fracionário, descoberto primeiramente como um impasse puramente matemático, passa a assumir um papel relevante no desenvolvimento do formalismo da difusão anômala. Muitos foram os erros cometidos no processo de consolidação do cálculo fracionário, levando a situações de aparente controvérsia com o cálculo usual (9). No entanto, a dedicação e perseverança de pesquisadores consolidaram essa extensão do cálculo usual, tornando o cálculo fracionário uma teoria aceita e uma ferramenta na linha de frente no desenvolvimento e solução de problemas ainda em aberto, dando uma nova perspectiva para a elaboração e desenvolvimento da Física como um todo.

A definição do cálculo fracionário é dada por uma generalização do cálculo usual, caracterizado pela mudança da diferenciação de ordem inteira n para uma ordem arbitrária, que pode assumir um valor real, complexo ou até mesmo ser descrito por uma função (10) ($n = \Re(\alpha)$, $\alpha \in \mathbb{C}$ ou $\alpha = \alpha(x, t)$), ou seja:

$$\frac{d^n}{dx^n} \rightarrow \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} . \quad (1.1)$$

A primeira menção a uma aplicação física do cálculo fracionário é obtida do problema da tautócrona¹ (9). Posteriormente, aplicações em difusão anômala começaram a surgir, mostrando que o cálculo fracionário era fundamental para a obtenção de soluções analíticas para sistemas nos quais a aplicação do cálculo usual não era suficiente. Mais recentemente, estudiosos de mecânica quântica perceberam que o cálculo fracionário também poderia ser utilizado para tratar

¹ curva na qual o tempo gasto por um corpo, para que este chegue até seu ponto de mínimo é independente de seu ponto de partida. Com as condições de que o corpo desliza sem fricção e realize o movimento devido ao efeito da gravidade

de sistemas com alto grau de complexidade. Aplicações nesse contexto começaram a ser obtidas após Laskin provar que a equação de Schrödinger fracionária apresentava Hermiticidade de seu Hamiltoniano e obedecia a uma lei de conservação de paridade. Laskin também mostrou que a equação de Schrödinger fracionária podia ser aplicada no estudo dos espectros de energia para um átomo do tipo hidrogenóide e para osciladores fracionários em uma aproximação semiclássica (11). Estudos feitos por Závada (12) apresentaram ainda uma generalização para equações de onda relativísticas por meio de operadores fracionários e pseudo-diferenciais, nos quais a equação de Dirac torna-se um caso especial desse conjunto.

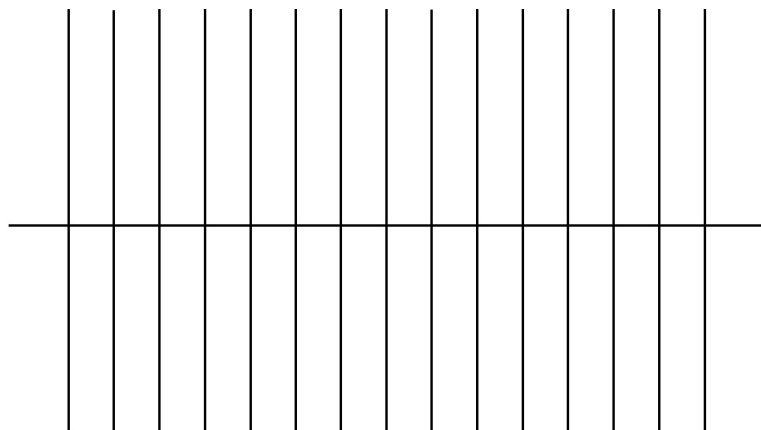
Em escalas quânticas, a própria concepção da estrutura do espaço-tempo é posta à prova e o princípio da localidade¹ falha ao explicar determinados fenômenos quânticos. Partículas separadas por grandes distâncias podem agir em uníssono, quebrando a ideia de que o universo é estritamente local (13). Surge assim a ideia de um espaço-tempo com caráter estocástico, ou seja, onde há flutuações na geometria do espaço-tempo. Dessa forma, fenômenos como não localidade a pequenas distâncias e o comportamento aleatório de um sistema seriam causados pela estocasticidade do espaço-tempo. Com isso, conceitos originalmente obtidos para explicar o comportamento de fenômenos difusivos, passam a ter uma interpretação que vai além destes fenômenos e pode explicar o comportamento de sistemas cujos a ciência ainda está a procura de explicações (14). Os efeitos de memória, amplamente estudados quando trata-se de fenômenos difusivos, nesse contexto diretamente influenciados pelo tipo de ruído presente no sistema, passam a ter a interpretação da não-localidade temporal, ou seja, o comportamento de uma partícula passa a não ser influenciado apenas pelo estado atual desta, mas também por eventos que aconteceram no passado (10). Esse surpreendente elo entre a difusão e os efeitos de não localidade mostra a Física mais uma vez agindo em uníssono e promove espaço para um novo ramo de estudos, que agrega conceitos de assuntos, que até então, acreditava-se serem distintos.

Combinando os conceitos pertinentes aos sistemas difusivos juntamente com os formalismos matemáticos do cálculo usual e também do cálculo fracionário, é possível promover uma análise profunda de sistemas difusivos com geometria restritiva, ou seja, nos casos em que a geometria do reservatório onde as partículas se difundem possui papel principal na modelagem do comportamento do sistema. Com diversas aplicações práticas, às quais se destacam polímeros ramificados (15), transporte de cálcio em detritos espinhosos (16), proliferação de câncer (17), difusão de partículas em ambientes aglomerados e difusão de átomos ultrafrios (18), apresentamos de forma detalhada o modelo do pente, conhecido na literatura internacional como *comb-model*. Esse sistema se baseia basicamente em um recipiente no formato de um pente, com um duto principal, também conhecido como *backbone*, alimentando dutos secundários (*branches*) com partículas que podem sofrer processos de aprisionamento e de liberação após certo tempo decorrido (19). Esse sistema é modelado primeiramente na forma mais simples,

¹ Pela concepção de Einstein, a localidade é definida por dois aspectos: a separabilidade, ou seja, o ato de poder separar dois corpos e tratá-los de maneira distinta e o princípio de uma ação local, que remete ao fato de que dois corpos apenas interagem entre si quando há uma conexão direta entre eles ou por meio de um agente que atua ligando os dois corpos espacialmente

no qual o único fator que promove a mudança no comportamento do sistema é a geometria restritiva apresentada pelo reservatório. De forma simplista, a geometria do modelo do pente está representada na Figura 1.

Figura 1 – Ilustração esquemática do modelo do pente. As partículas podem se difundir em duas dimensões.



Fonte: A autora.

Para complementar o estudo da difusão ocorrendo no modelo do pente, termos de reação são implementados, primeiramente no regime em que a reação é unilateral, ou seja, irreversível e posteriormente no regime de reação bilateral (reversível). Uma ampla análise da influência desses fatores é efetuada e o sistema por fim pode ser amplamente compreendido, analisando-se forma do deslocamento quadrático médio apresentada pelo sistema em cada um dos regimes abordados.

Em resumo, o objetivo do presente trabalho pode ser apresentado por três tópicos principais:

- Apresentar os conceitos fundamentais da difusão, bem como os métodos matemáticos necessários para realizar a análise desses sistemas;
- Apresentar de forma sucinta o cálculo fracionário, destacando sua eficiência no tratamento de sistemas difusivos;
- Utilizar os itens anteriores para promover uma ampla análise da difusão ocorrendo no modelo do pente com termos de reação agregados, sendo esta análise inédita na literatura;

Para abordar de forma clara e objetiva os tópicos a serem discutidos, o trabalho está dividido em 7 capítulos:

No Capítulo 2, abordaremos o desenvolvimento da difusão. Iniciamos considerando as forças estocásticas que regem a dinâmica da difusão e mostramos as primeiras observações realizadas por Robert Brown sobre o movimento browniano. Em seguida, apresentamos as contribuições realizadas por Einstein, Langevin e Fokker-Planck. O conceito de difusão anômala e as implicações que este fenômeno gera nos sistemas também é abordado.

No Capítulo 3 apresentamos de forma breve o cálculo fracionário. Restringimos nossa abordagem aos elementos necessários desta teoria para o desenvolvimento da difusão ocorrendo no modelo do pente. Algumas definições e propriedades são mostradas, bem como particularidades impostas a este formalismo.

No Capítulo 4 abordamos os métodos matemáticos que se fazem necessários para o desenvolvimento dos cálculos relacionados às equações diferenciais parciais com termos de reação acoplados, comumente encontrados no trato de difusão anômala. Assim, apresentaremos as transformadas integrais, que são ferramentas úteis para a simplificação de equações diferenciais parciais e a técnica de função de Green, a qual é eficaz para encontrar soluções para equações diferenciais não homogêneas.

No Capítulo 5 tratamos do modelo do pente e desenvolvemos uma análise abrangente do comportamento das partículas quando sujeitas à restrições geométricas. Analisamos os efeitos que ocorrem no sistema quando termos de reação reversível e irreversível são incorporados.

No Capítulo 6 expressamos as conclusões pertinentes ao trabalho, concedendo enfoque nos resultados inéditos obtido pelo estudo do modelo do pente.

Por fim, no Capítulo 7 apresentamos as perspectivas relacionadas tanto à difusão anômala quanto ao cálculo fracionário.

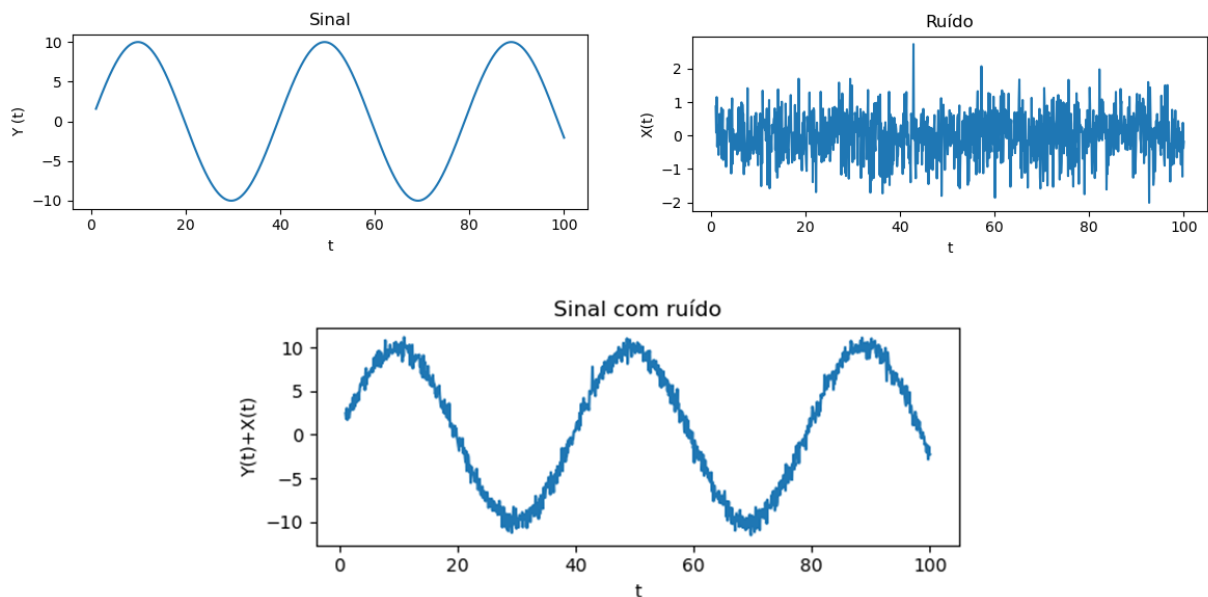
Como material complementar, cinco anexos encontram-se ao final do trabalho, para adicionar uma explicação mais detalhada dos assuntos que venham a ser abrangidos de forma sucinta no decorrer dos capítulos. No Apêndice E relatamos as publicações realizadas, as quais são frutos do desenvolvimento desse trabalho.

2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A DIFUSÃO

Difusão é um fenômeno estocástico definido pelo transporte de matéria em um meio devido às colisões aleatórias que ocorrem entre as partículas inseridas no meio e a estrutura do substrato onde ocorre a difusão (20). Este movimento aleatório provocado pelas colisões, embora possua certa irregularidade, pode ser visto com um padrão de comportamento bem definido se uma observação cuidadosa for realizada.

Ilustrando como esse tipo de comportamento ocorre, pode-se pensar em uma sobreposição entre um evento puramente aleatório e outro puramente determinístico. Por exemplo, consideremos um evento aleatório $X(t)$ e um sinal bem definido $Y(t)$. A sobreposição desses dois elementos resulta em um sinal relativamente comportado porém com os efeitos de flutuação atrelados. Esta situação está ilustrada na figura abaixo:

Figura 2 – Composição de um sinal com efeitos de flutuação. No primeiro quadro, um sinal bem definido $Y(t)$. No segundo, a flutuação $X(t)$. No terceiro quadro, a sobreposição de $Y(t)$ e $X(t)$, resultando em um sinal bem definido porém com efeitos de flutuação agregados.



Fonte: A autora.

Uma vez que esses efeitos de perturbação, também conhecidos como ruído, são de crucial importância para o tratamento de sistemas estocásticos, esse assunto tem sido amplamente abordado pelos cientistas ao longo do tempo em diversos contextos considerando situações que envolvem situações caracterizadas por ruídos “brancos” e “coloridos” (21).

2.1 RUÍDOS

O ruído pode ser definido como um conjunto de variáveis aleatórias colocadas em uma ordem específica (21). Assim, para que seja possível identificar como o ruído influencia um sistema, é necessário saber a informação estatística contida nessa variável. Para isso, estipula-se uma função, conhecida como **função densidade de probabilidade (FDP)**, que contém toda a informação estatística pertinente ao sistema. Correlacionada com a função densidade de probabilidade, estão os momentos, que são responsáveis por traduzir a informação contida na FDP para quantidades observáveis, como média e deslocamento quadrático médio das partículas. Mais informações sobre estas variáveis estão disponíveis no Apêndice A.

Outra propriedade fundamental do ruído diz respeito às correlações que ocorrem para a mesma partícula em tempos posteriores. Dessa forma, para explicitar como o estado da partícula depende dos estados assumidos em tempos passados, faz-se uso da função de correlação $F(\tau)$, definida por

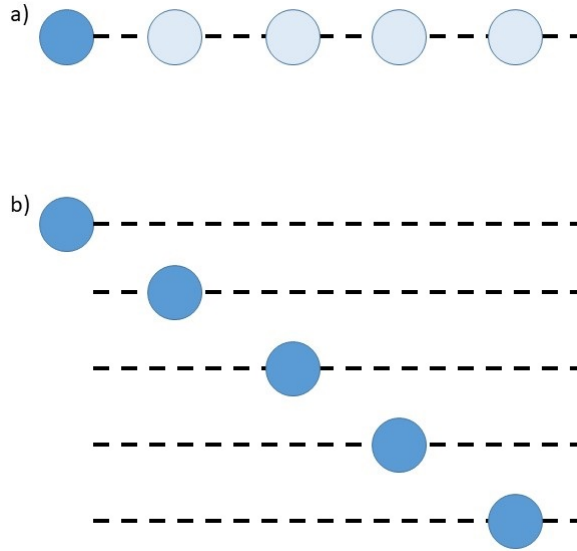
$$F(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt. \quad (2.1)$$

Nesta equação, T representa o tempo final do intervalo analisado, $x(t)$ a variável aleatória que evolui no tempo e τ o incremento temporal que definirá a correlação entre sucessivos valores para a variável x . Assim, esta equação nada mais é do que uma média temporal do produto do integrando no intervalo $(0, T)$. Essa média está fortemente conectada em como as variáveis aleatórias se correlacionam entre si, ou seja, o quanto a obtenção de um valor em um dado instante influencia no valor seguinte que será obtido. Desta forma, se o sistema possui ou não efeitos de memória, o resultado desta quantidade nos informará, na forma de um comportamento pontual (ruído branco) ou alongado (ruído colorido).

Tratando-se de um sistema estatístico, parte da informação contida no sistema será descrita pelo comportamento das médias. A obtenção desse valor para uma variável estocástica X pode acontecer de dois modos distintos: o primeiro diz respeito à medição em cima de uma única partícula em tempos distintos, ou seja, deixa-se a partícula evoluir no tempo e diversas medidas são realizadas sobre a mesma partícula nesse intervalo de tempo. A média extraída sob essas condições será uma média temporal ($\langle X \rangle_t$). Em contrapartida, pode-se ainda fazer o uso de sistemas distintos contendo partículas sob as mesmas condições. Se a média é extraída de partículas variadas, obtém-se uma média de ensemble ($\langle X \rangle_e$).

A partir disso, define-se um sistema ergódico como um sistema no qual a média de ensemble e a média temporal são iguais, ou seja, $\langle X \rangle_e = \langle X \rangle_t$. O caso de um sistema ergódico está representado na Figura 3.

Figura 3 – Em a), a média é obtida com a medida da mesma partícula em tempos diferentes. Em b), a média obtida é em relação a um ensemble, ou seja, partículas distintas são submetidas a mesmas condições e a média é extraída a partir do comportamento de cada partícula. A média temporal e de ensemble iguais representam um sistema ergódico



Fonte: A autora.

Para um sistema ergódico, a função de correlação é simplificada e se apresenta na forma

$$F(\tau) = \langle X(t)X(t + \tau) \rangle . \quad (2.2)$$

Os valores obtidos para a função de correlação mostrarão a intensidade da dependência da variável com os estados anteriores. Dessa forma, se a função de correlação possui um valor elevado, significa que o ruído possui uma forte dependência dos estados anteriores, ou seja, possui efeito de memória. Se a função de correlação resulta em valores reduzidos, os efeitos de memória são pouco relevantes ou até mesmo desprezíveis. A forma da função de correlação atribuí ao ruído as suas propriedades, e para cada categoria é designada uma cor, que está associada com a posição do pico da distribuição no espaço de Fourier. Dentre as diversas cores de ruído, o mais utilizado na descrição de fenômenos difusivos é o chamado ruído branco, caracterizado por uma função de correlação expressa por uma delta de Dirac,

$$F(\tau) = A\delta(\tau), \quad (2.3)$$

com A representando uma constante. O ruído branco está associado a um sistema sem efeito de memória, ou seja, cada valor subsequente não depende de forma alguma do valor anterior. Isso representa que o tempo de correlação τ_{cor} é tão pequeno que é desprezível quando comparado com os tempos observáveis. A forma geral que engloba todos os tipos de ruído é conhecida como ruído colorido e é caracterizado por uma função de correlação na forma de uma exponencial decrescente:

$$F(\tau) = Ae^{-t/\tau_{cor}}. \quad (2.4)$$

Dessa equação, as diversas cores de ruído, como vermelho, violeta etc. podem ser extraídas. Com os limites apropriados $\tau \rightarrow 0$ e $A \rightarrow \infty$, até mesmo o ruído branco é extraído dessa formulação mais geral (22).

O ruído tem papel fundamental no desenvolvimento da dinâmica estocástica, de forma que é primordial para o desenvolvimento do formalismo do movimento browniano e da equação da difusão.

2.2 MOVIMENTO BROWNIANO E A EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

As primeiras observações que levaram ao desenvolvimento da dinâmica difusiva foram realizadas por Robert Brown em 1827. Estudando a vida de plantas, Brown percebeu que quando partículas de pólen estavam suspensas na água, estas realizavam um movimento desordenado e incessante, que posteriormente foi denominado movimento browniano, em sua homenagem (23).

Diversos cientistas da época se dedicaram para levantar hipóteses que explicassem a causa do movimento browniano, mas somente Einstein, em 1905 foi capaz de explicar com precisão a dinâmica destas partículas. Einstein presumiu que o movimento ocorria devido às colisões entre as partículas Brownianas e as moléculas do meio onde estas estavam inseridas. Adicionalmente, ele considerou que:

1. O movimento das moléculas seria tão irregular que só poderia ser tratado de maneira probabilística.
2. O movimento das partículas poderia ser tratado de maneira independente.
3. O sistema não teria efeito de memória.

A partir dessas considerações, que levava em conta fatores macroscópicos (24) e essencialmente representava a atuação de um ruído branco sobre o sistema, Einstein conseguiu deduzir uma equação diferencial que explicitava a evolução espacial e temporal das partículas, que ficou conhecida como equação da difusão:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (2.5)$$

A concentração da substância que está difundindo (os grãos de pólen no caso do movimento browniano) está representada por ρ e D é nomeado coeficiente de difusão, sendo responsável pela rapidez com que a difusão ocorre. A teoria de Einstein foi audaciosa e de crucial importância para a época, pois ele atribuía como causa do movimento as colisões entre moléculas em um período em que nem mesmo a teoria molecular estava consolidada.

Posteriormente, um desenvolvimento mais minucioso sobre esse tema foi realizado por Langevin, dessa vez levando em conta aspectos microscópicos do sistema, fazendo com que a difusão pudesse ser exibida em termos de elementos já conhecidos pela teoria cinética dos gases.

2.3 A EQUAÇÃO DE LANGEVIN

De acordo com Langevin, uma partícula realizando movimento browniano estaria sujeita a duas forças: Uma força dissipativa, semelhante à um amortecimento e proporcional à velocidade da partícula e uma força aleatória, provocada pelas constantes colisões com as moléculas do meio. Considerando essas forças, Langevin aplicou a segunda lei de Newton sobre uma partícula Browniana de massa m , explicitando a sua respectiva equação de movimento:

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_a(t), \quad (2.6)$$

Com α sendo o coeficiente de fricção, relacionado com a viscosidade do meio e $F_a(t)$ é a força aleatória proveniente das colisões, possuindo a propriedade $\langle F_a(t) \rangle = 0$. Devido ao fato das colisões serem independentes, como tratado na seção anterior, a seguinte relação é válida:

$$\langle F_a(t) F_a(t') \rangle = B \delta(t - t'). \quad (2.7)$$

A Equação 2.6 acompanhada das propriedades acima mencionadas é chamada Equação de Langevin (25) e sua versão contendo o ruído estocástico $\xi(t) = F_a(t)/m$ explícito é obtida por meio da divisão da Equação 2.6 pela massa da partícula Browniana:

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \xi(t), \quad \gamma = \alpha/m \quad (2.8)$$

que pode ser resolvida para a velocidade da partícula:

$$v = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \xi(t') dt', \quad (2.9)$$

na qual v_0 é a velocidade da partícula no instante inicial ($t = 0$). Devido ao fato do ruído, estar diretamente relacionado com a força aleatória, este também possui a característica

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.10)$$

de forma que a velocidade média, obtida pela Equação 2.9 é dada por $\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t}$, mostrando que os efeitos de amortecimento do meio atuam reduzindo a velocidade da partícula ao longo do tempo. Com esse resultado, $\langle v^2 \rangle$ pode também ser encontrado e no limite em que $t \rightarrow \infty$, a combinação com a teoria cinética dos gases é válida, resultando em uma relação dos parâmetros macroscópicos da formulação de Langevin com os parâmetros microscópicos provenientes da termodinâmica. De fato, com algumas manipulações matemáticas e utilizando-se do princípio da teoria cinética,

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.11)$$

encontra-se a relação que B , a constante que precede a delta de Dirac na Equação 2.7 possui com a temperatura T e a constante de Boltzmann k_B :

$$B = 2\alpha k_B T. \quad (2.12)$$

De posse das velocidades, a evolução da posição das partículas pode ser encontrada, mostrando como o espalhamento está ocorrendo no sistema. Em outras palavras, decorrido certo tempo t , é relevante saber o quanto as partículas se afastaram da origem. A relação entre a posição e a velocidade é dada pelas relações já bem estabelecidas pela mecânica clássica:

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt', \quad (2.13)$$

com x_0 representando a posição inicial da partícula. Substituindo a velocidade, já encontrada pela Equação 2.9, obtém-se a equação que escreve a posição da partícula:

$$x = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \xi(t'') (1 - e^{\gamma(t''-t)}) dt''. \quad (2.14)$$

Tomando a média da posição e utilizando a propriedade apresentada pela Equação 2.10, o valor resultante da integral na Equação 2.14 é anulado e o deslocamento médio é obtido:

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (2.15)$$

De posse do deslocamento médio, é possível calcular a dispersão das partículas no sistema. Recomenda-se uma consulta no Apêndice A para maiores informações sobre essa quantidade. Deste modo, associando as Equações 2.14 e 2.15, o deslocamento quadrático médio é facilmente calculado:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{2k_B T}{\alpha} t. \quad (2.16)$$

A constante α é dada pela lei de Stokes e para uma partícula esférica de raio a inserida em um meio viscoso com coeficiente de viscosidade μ , é apresentada pela relação

$$\alpha = 6\pi\mu a. \quad (2.17)$$

Dessa forma, o coeficiente de difusão pode ser expresso a partir dessas constantes mais fundamentais, de forma que fica claro como as características do meio e das partículas difundidas afetam a dinâmica da difusão:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a}. \quad (2.18)$$

Essa relação é conhecida como relação de Sutherland-Einstein (25).

Nota-se que o deslocamento quadrático médio é proporcional ao tempo, uma característica da difusão usual. Alguns fatores podem fazer com que a difusão manifeste um comportamento diferente, caracterizado pelo deslocamento quadrático médio ser proporcional a uma potência de t . Estes casos são denominados **difusão anômala**.

2.4 DIFUSÃO ANÔMALA

Dada uma partícula que inicia um processo de difusão, é interessante saber quão longe do ponto de partida a partícula estará em média após decorrido certo tempo. Este valor pode ser obtido pelo cálculo do deslocamento quadrático médio das partículas.

Como mostrado anteriormente, em uma difusão usual, o espalhamento das partículas será proporcional ao tempo, ou seja

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t. \quad (2.19)$$

à estes casos, uma distribuição Gaussiana está associada ao sistema, ou seja, a solução para a equação da difusão usual é dada por uma função do tipo Gaussiana. Essa característica advém do teorema central do limite.

Porém, para que o teorema central do limite seja válido, são necessárias três condições (21):

- Os deslocamentos individuais da trajetória devem ser independentes;
- Os deslocamentos devem todos seguir a mesma estatística, ou seja, possuírem a mesma função densidade de probabilidade;
- O valor médio, bem como a variância da função densidade de probabilidade devem ser finitos;

Grande parte dos fenômenos de transporte obedecem essas características, porém em alguns sistemas, como os presentes em ecologia e/ou sistemas biológicos, essas condições não são razoáveis e o sistema apresenta um comportamento diferente do usual, ou seja, é governado por uma difusão anômala, cuja característica é o deslocamento quadrático médio ser proporcional a uma potência do tempo:

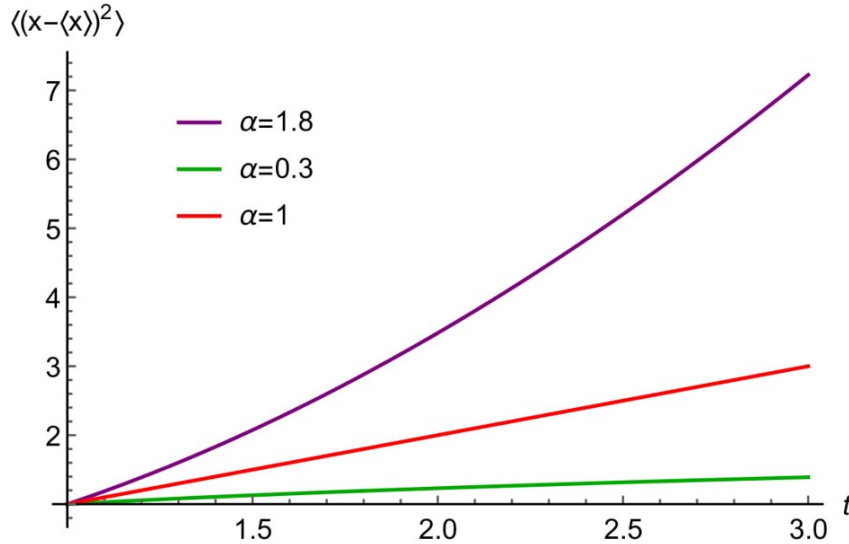
$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t^\alpha, \quad (2.20)$$

Com α sendo uma constante. Da Equação 2.20, três casos possíveis surgem:

- subdifusão: Definida para $\alpha < 1$
- difusão usual: Definida para $\alpha = 1$
- superdifusão: Definida para $\alpha > 1$

Para $\alpha = 2$, o movimento é denominado movimento balístico. O fator α influencia na capacidade de espalhamento do sistema, ou seja, quanto menor for α , mais aprisionadas as partículas estão. O comportamento do deslocamento quadrático médio para a difusão usual está ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Comportamento do deslocamento quadrático médio para a difusão anômala. A linha em verde representa sistema subdifusivo ($\alpha = 0.3$), a linha em roxo representa sistema superdifusivo ($\alpha = 1.8$) e a linha vermelha representa o caso de difusão usual ($\alpha = 1.0$).



Fonte: A autora.

Diversos fatores podem fazer com o que um sistema apresente difusão anômala. Como exemplos, temos correlações de longo alcance, que consiste na partícula estar se movendo em uma direção e não sofrer alteração por um longo período, resultando em superdifusão, ou em contrapartida, permanecer em repouso por um longo período, ocasionando subdifusão. Outro caso bastante comum são sistemas nos quais as partículas não sofrem deslocamentos iguais, ou seja, o espaçamento entre consecutivas colisões tornam-se cada vez menores (resultando em subdifusão) ou maiores (resultando superdifusão). Geralmente essas condições são consequência de fatores externos, como interação com campos elétricos, forças externas, etc. Por fim, temos o caso no qual as trajetórias obedecem a FDPs de média ou variância não finita e para esse caso em particular, a expansão de Taylor (como o método de Einstein exige) não pode ser aplicada e forma que o uso do cálculo fracionário faz-se necessário.

2.5 A EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANK

Para descrever a evolução temporal da distribuição de probabilidade dos fenômenos difusivos, deduz-se a equação de Fokker-Planck, essencial na descrição da de sistemas estocásticos. De forma geral, as equações de Fokker-Planck podem ser aplicadas tanto para sistemas cuja dinâmica encontra-se próxima do equilíbrio térmico, levando a situações estacionárias, quanto para sistemas que encontram-se fora do equilíbrio (26).

Considerando a equação de Langevin sob efeito de um ruído branco, o método seguido

por MÉNDEZ et al. (2014) é utilizado para deduzir a equação de Fokker-Planck. Assim, considerando um processo estocástico $x(t)$ com funções arbitrárias $q(x, t)$ e $g(x, t)$ e um termo de ruído branco $\xi(t)$, defini-se a equação de evolução temporal para esse processo:

$$\frac{dx}{dt} = q(x, t) + g(x, t)\xi(t), \quad (2.21)$$

Com $\xi(t)$ obedecendo as propriedades

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t)\xi(t') \rangle &= D\delta(t - t'), \end{aligned} \quad (2.22)$$

associadas ao ruído branco.

Não se pode obter uma solução determinística para $x(t)$, uma vez que esta é uma variável estocástica. Porém, pode-se definir uma função que resulta na probabilidade $P(x, t) = \langle \delta(x - x(t)) \rangle$ em termos de $x(t)$ no tempo t . Tomando a derivada temporal desta função $P(x, t)$, obtém-se:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta(x - x(t)) \rangle = -\frac{\partial}{\partial x} \left\langle \frac{dx(t)}{dt} \delta(x - x(t)) \right\rangle. \quad (2.23)$$

Inserindo a Equação (2.21) na Equação (2.23), a seguinte relação é apresentada:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [q(x, t)P(x, t)] - \frac{\partial}{\partial x} [g(x, t)\langle \xi(t)\delta(x - x(t)) \rangle], \quad (2.24)$$

e o teorema de Novikov para um ruído branco Gaussiano pode ser aplicado (27)¹. Neste sentido, seja $\rho(x, t)$ uma função arbitrária, de forma que a média $\langle \rho(x, t)\xi(t) \rangle$ possa ser escrita na forma

$$\langle \rho(x, t)\xi(t) \rangle = \int_0^t \langle \xi(t)\xi(s) \rangle \left\langle \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial \xi(s)} \right\rangle ds, \quad (2.25)$$

Usando as propriedades citadas na Equação (2.10), tem-se que:

$$\langle \rho(x, t)\xi(t) \rangle = \frac{D}{2} \left\langle \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial \xi(t)} \right\rangle = \frac{D}{2} \left\langle \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x(t)} \frac{\partial x(t)}{\partial \xi(t)} \right\rangle, \quad (2.26)$$

e nesse caso a interpretação de Stratonovich para o cálculo estocástico pode ser utilizada:

$$\int_0^t g(x, t) dW = \sum_{i=0}^{\infty} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{g(x, t_{i+1}) + g(x, t_i)}{2} [W(t_{i+1}) - W(t_i)], \quad (2.27)$$

com W representando um processo de Wiener². A solução formal para a Equação (2.21) é dada por

$$x(t) = x(0) + \int_0^t q(x(s), s) ds + \int_0^t g(x(s), s) \xi(s) ds, \quad (2.28)$$

¹ Teorema de Novikov: desde que o processo estocástico $\eta_i(t)$ seja Gaussiano, a seguinte relação é verdadeira: $\langle g(\phi_i(t))\eta_i(t) \rangle = \sum_{j=1}^N \int_0^t dt' \langle \eta_i(t)\eta_j(t') \rangle \left\langle \frac{\delta g(\phi_i(t))}{\delta \eta_j(t')} \right\rangle$

² Processo estocástico de tempo contínuo intimamente relacionado com o movimento Browniano. Esse processo consiste em um caso particular dos processos markovianos, no qual a única informação necessária para a determinação do estado futuro da partícula é o estado atual. Além disso, as seguintes propriedades são apresentadas: O processo é estacionário, os incrementos são independentes, o processo é contínuo e não diferenciável.

de forma que

$$\frac{\delta x(t)}{\delta \xi(t)} = \int_0^t g(x(s), s) \frac{\delta \xi(s)}{\delta \xi(t)} ds = \int_0^t g(x(s), s) \delta(s - t) ds = g(x(t), t), \quad (2.29)$$

com

$$\langle \rho(x, t) \xi(t) \rangle = \frac{D}{2} \left\langle \frac{\delta \rho(x, t)}{\delta x(t)} g(x(t), t) \right\rangle. \quad (2.30)$$

Como o principal interesse reside no caso no qual $\rho(x, t) = \delta(x - x(t))$, levando em conta que a derivada da delta é uma função par, obtém-se

$$\langle \xi(t) \delta(x - x(t)) \rangle = -\frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} [g(x(t), t) P(x, t)]. \quad (2.31)$$

Inserindo a Equação (2.31) na Equação (2.24), a equação de Fokker-Planck é obtida, na forma da interpretação de Stratonovich:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ g(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [g(x, t) P(x, t)] \right\} - \frac{\partial}{\partial x} [q(x, t) P(x, t)]. \quad (2.32)$$

Comparando a Equação (2.32) à equação macroscópica de balanço da probabilidade

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} = 0, \quad (2.33)$$

identifica-se o termo $J(x, t)$ como o fluxo de probabilidade atravessando o espaço x (em uma dimensão) no tempo t :

$$J(x, t) = q(x, t) P(x, t) - \frac{D}{2} g(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [g(x, t) P(x, t)]. \quad (2.34)$$

O resultado acima deixa evidente que a equação da difusão usual, obtida por Einstein, nada mais é do que um caso particular da equação de Fokker-Planck. Esta, por sua vez, é uma equação diferencial parcial parabólica de segunda ordem e obter soluções para tal equação exige o conhecimento das condições de contorno e iniciais do caso estudado.

3 O CÁLCULO FRACIONÁRIO

Nesse capítulo, aborda-se o cálculo fracionário, visando demonstrar que esse se trata de uma extensão natural do cálculo usual, ou seja, as derivadas e integrais de ordem inteira são simplesmente um caso especial de um conjunto muito maior, formado por diferenciações que não se limitam ao domínio dos números naturais.

3.1 UMA EXTENSÃO NATURAL AO CÁLCULO DE ORDEM INTEIRA

Embora a ideia do cálculo fracionário seja tão antiga quanto o próprio cálculo em si, apenas no último século este tomou uma posição de destaque na Ciência. Até então acreditava-se que esta ramificação do cálculo usual não se estendia além de um recurso puramente matemático, desenvolvido sem pretensão de representar fenômenos naturais ou com aplicações práticas.

Esse pensamento foi abandonado com a chegada do século XXI, quando diversas aplicações começaram a ser encontradas em Física, Engenharia e até mesmo em Economia. Embora muitas vezes o significado físico de situações associadas ao cálculo fracionário seja difícil de ser compreendido, a eficiência que esta teoria mostra ter dissolve um aparente paradoxo que decorre desde a época de Leibniz e L'Hopital¹ (28).

A primeira menção formal, com objetivo de explicitar como seria uma derivada de ordem não inteira foi feita por Lacroix, em 1819. Com isso, Lacroix mostrou qual seria o resultado do suposto paradoxo encontrado por L'Hopital. Para uma função $y = x^a$, com $a \in \mathbb{R}$, a derivada de ordem $1/2$ seria dada por meio da utilização da função Gama:

$$\frac{d^{1/2}y}{dx^{1/2}} = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+1/2)} x^{a-1/2}. \quad (3.1)$$

Com sucesso, para o caso particular em que $a = 1$, obtém-se

$$\frac{d^{1/2}x}{dx^{1/2}} = 2\sqrt{x/\pi}. \quad (3.2)$$

Este resultado preliminar encontra-se em concordância com estudos mais aprofundados posteriormente realizados por Bernhard Riemann e Joseph Liouville (28).

¹ Há registros de que em cartas trocadas entre Leibniz e L'Hopital, discutindo sobre as propriedades do cálculo, L'Hopital pergunta qual seria o resultado de uma derivada de ordem $1/2$, com o que Leibniz responde "um aparente paradoxo a partir do qual um dia consequências úteis serão extraídas".

3.2 A INTEGRAÇÃO SEGUNDO RIEMANN-LIOUVILLE E WEYL

Uma abordagem clássica no tratamento do cálculo fracionário diz respeito à realização de uma generalização integral realizada por meio de sucessivas integrações aplicadas sobre uma função (29). Dessa forma, se uma função $f(x)$, localmente integrável no intervalo (a, ∞) for considerada, e sobre ela forem aplicadas sucessivas integrações na forma

$${}_a I_x^n f(x) := \int_a^x du_1 \int_a^{u_1} du_2 \dots \int_a^{u_{n-1}} f(u_n) du_n , \quad (3.3)$$

então a integral resultante obtida após esse procedimento é representada por

$${}_a I_x^n f(x) = \frac{1}{(n-1)!} \int_a^x (x-u)^{n-1} f(u) du . \quad (3.4)$$

A partir dessa equação, pode-se fazer uma generalização mais abrangente, que não esteja restrita ao uso dos números naturais associados ao fatorial. Com efeito, pela definição da função Gama (30),

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt , \quad (3.5)$$

a técnica de integração por partes pode ser utilizada para efetuar a integração, resultando em

$$\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1) . \quad (3.6)$$

Considerando que x represente um número inteiro ($x \rightarrow n$), o procedimento anterior pode ser realizado repetidas vezes, ocasionando

$$\Gamma(n) = (n-1)(n-2)\dots(n-(n-1))\Gamma(1) = (n-1)! . \quad (3.7)$$

O termo remanescente da função Gama pode ser facilmente obtido da Definição 3.5, levando a $\Gamma(1) = 1$.

Dessa forma, se o resultado encontrado na Equação 3.7 utilizando este simples artifício matemático for usado na Equação 3.4, obtêm-se naturalmente uma generalização da integral para ordens não inteiras, uma vez que a função Gama possui validade nesse domínio:

$${}_a I_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-u)^{\alpha-1} f(u) du \quad (-\infty \leq a < x < \infty) \quad (3.8)$$

$${}_x I_b^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^b (u-x)^{\alpha-1} f(u) du, \quad (-\infty < x < b \leq \infty) \quad (3.9)$$

com α satisfazendo a condição $\alpha > 0$. As Equações 3.8 e 3.9 diferenciam-se entre si pelos limites de integração impostos (note a mudança nos índices de I), caso que leva na mudança do núcleo de integração. Devido aos limites de integração e a disposição do núcleo, as Equações 3.8 e 3.9 são conhecidas como integral fracionária de mão esquerda e integral fracionária de mão direita, respectivamente. Essa nomenclatura aborda o fato de que a integral da mão esquerda

coleta os valores à esquerda de x , ou seja $u < x$, já a da mão direita coleta os valores que estão à direita de x , ou seja, $u > x$.

A definição de Liouville é dada quando $a = -\infty$ na Equação 3.8. Já a definição de Riemann é posta quando $a = 0$ nesta mesma equação. Dessa forma, de uma maneira mais ampla, fala-se de ${}_a I_x^\alpha f(x)$ como a integral fracionária de $f(x)$, de ordem α segundo a definição de **Riemann-Liouville** (29). Além destas definições, existe ainda a integral fracionária de Weyl, definida para funções f apropriadas:

$${}_x W_\infty^\alpha f(x) = {}_x I_\infty^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^\infty (u-x)^{\alpha-1} f(u) du . \quad (3.10)$$

As integrais 3.8 e 3.9 se relacionam pela igualdade de Parseval, que para $a = 0$ e $b = \infty$ é dada por:

$$\int_0^\infty f(x) ({}_0 I_x^\alpha g)(x) dx = \int_0^\infty ({}_x W_\infty^\alpha f)(x) g(x) dx . \quad (3.11)$$

É interessante apontar que a única diferença entre as definições até então apresentadas diz respeito aos limites de integração. O leitor familiarizado com a física matemática deve já ter percebido certa semelhança entre as integrais fracionárias e a fórmula de Cauchy. De fato, o teorema de Cauchy, que define a diferenciação no domínio dos números complexos por meio de uma forma integral, apresenta várias similaridades quando comparado com as definições apresentadas, como pode ser visualizado pela equação abaixo:

$$\frac{d^n f(z)}{dz^n} = \frac{n!}{2\pi i} \oint_C (\zeta - z)^{-n-1} f(\zeta) d\zeta . \quad (3.12)$$

Tal semelhança não foi despercebida pelos estudiosos que tentavam dar uma forma ao cálculo fracionário e personagens de grande renome, como Laurent, utilizaram como ponto de partida a fórmula integral de Cauchy no intento de generalizar o cálculo fracionário para ordens não inteiras (9). Como consequências, diversas definições para derivadas e integrais fracionárias foram obtidas ao longo do tempo.

3.2.1 Condições de convergência

Para que as integrais de Riemann-Liouville sejam convergentes, algumas condições tem que ser verificadas, levando em conta os limites de integração estipulados. Dessa forma, para que a integral de Riemann ${}_0 I_x^\alpha f(x)$ seja convergente, basta que a função $f(u)$ apresente a característica

$$f\left(\frac{1}{x}\right) = O(x^{1-\epsilon}), \quad \epsilon > 0 \quad (3.13)$$

ou seja, que a função $1/f$ tomada em x resulte em uma potência menor de x do que x^1 . Funções integráveis que obedecem essa propriedade são chamadas funções da classe de Riemann (9).

Um exemplo de função de Riemann é u^b com $b > -1$, pois quando a condição é aplicada, obtém-se

$$\frac{1}{x^b} = x^{-b}, \quad (3.14)$$

que para qualquer valor de b que satisfaça a condição $b > -1$, tem-se uma potência de x menor que a unidade. Já para a forma integral de Riemann ${}_{-\infty}I_x^\alpha f(x)$ a condição a ser analisada é

$$f(-x) = O(x^{-\alpha-\epsilon}). \quad \epsilon > 0 \quad x \rightarrow \infty \quad (3.15)$$

Deve-se notar que a condição de convergência para esse caso não depende apenas do limite de integração, mas leva em conta também a ordem de integração proposta. Funções que obedecem esse limite são chamadas funções da classe de Liouville (9) e como exemplo simplista, temos a função u^{-a} , com $a > \alpha > 0$.

3.3 DERIVADAS FRACIONÁRIAS

Seguindo estudos de Leibniz, Euler, Fourier, Liouville e Riemann (10) entre 1738 e 1847, quatro diferentes definições para a derivada fracionária foram propostas e embora tais definições sejam aparentemente divergentes entre si, estas devem compartilhar algumas propriedades para que sejam válidas no trato de funções arbitrárias.

Dentre os aspectos compartilhados, todas as definições devem ser capazes de retornarem às definições usuais do cálculo no limite $\alpha \rightarrow n$, com α representando um número arbitrário e n um número inteiro. Ou seja,

$$\lim_{\alpha \rightarrow n} \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} f(x) = \frac{d^n}{dx^n} f(x). \quad (3.16)$$

Além disso, O operador derivada fracionário também deve apresentar linearidade:

$$\frac{d^\alpha}{dx^\alpha} (f(x) + g(x)) = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} f(x) + \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} g(x), \quad (3.17)$$

e quando aplicado sobre uma função multiplicada por uma constante, este não atua sobre a constante, apenas sobre a função, ou seja,

$$\frac{d^\alpha}{dx^\alpha} c f(x) = c \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} f(x). \quad (3.18)$$

De posse dessas propriedades e com o devido cuidado, obteremos algumas das definições associadas ao operador derivada fracionário, na interpretação de Riemann-Liouville e Caputo. Para ambos os casos, a derivada fracionária será o operador inverso da integral fracionária. Sendo assim, o que diferenciara uma definição da outra, será apenas a ordem na qual essa operação é realizada.

A recuperação da função original é dada para a derivada aplicada sobre a integral da função, ou seja, a relação

$$D_x^n \circ {}_a I_x^n f(x) = f(x) \quad (3.19)$$

é obtida para uma função bem comportada, com $x > 0$. Por outro lado, se a ordem inversa é aplicada, isto é, aplica-se a integral na derivada, obtém-se

$${}_a I_x^n \circ D_x^n f(x) = f(x) - \sum_{k=0}^{n-1} f^{(k)}(a^+) \frac{(x-a)^k}{k!} \quad (3.20)$$

para $x > 0$. O somatório resultante advém da propriedade do operador integral em relação aos limites de integração, sendo representado pelo somatório por se tratar de uma n -ésima integração sobre uma n -ésima derivada e a^+ representa que a é sempre positivo (8). Considerando $a = 0$, tem-se a derivada fracionária ${}_0 D_t^\alpha$ como a inversa esquerda de ${}_0 I_x^\alpha$.

Um número fracionário arbitrário α pode sempre ser definido como situado entre dois números inteiros sucessivos. Dessa forma, considerando um número inteiro m , obtemos a relação

$$m - 1 < \alpha \leq m, \quad (3.21)$$

que especifica que α é necessariamente um número fracionário. Com essa definição, a derivada fracionária de Riemann-Liouville para uma função $f(x)$ é explicitada:

$${}_0 D_x^\alpha f(x) = D_x^m \circ {}_0 I_x^{m-\alpha} f(x). \quad (3.22)$$

Com sucesso, a formulação generalizada da derivada fracionária de Riemann-Liouville é apresentada por meio da função Gama, mas retoma às definições usuais do cálculo quando $\alpha = m$:

$${}_0 D_x^\alpha f(x) := \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \frac{d^m}{dx^m} \int_0^x \frac{f(\tau) d\tau}{(x-\tau)^{\alpha+1-m}}, & m - 1 < \alpha < m \\ \frac{d^m}{dx^m} f(x), & \alpha = m \end{cases} \quad (3.23)$$

Definindo ${}_0 D_x^0 = I$, por simplicidade, as definições abaixo são reconhecidas, pela propriedade de grupos:

$${}_0 D_x^\alpha \circ {}_0 I_x^\alpha = D_x^m \circ {}_0 I_x^{m-\alpha} \circ {}_0 I_x^\alpha = D_x^m \circ {}_0 I_x^m = I. \quad (3.24)$$

Aplicando a derivada de Riemann-Liouville para uma função $f(x) = x^a$, o resultado obtido é

$${}_0 D_x^\alpha x^a = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+1-\alpha)} x^{a-\alpha}, \quad (3.25)$$

que para $\alpha = 1/2$, resulta em

$${}_0 D_x^{1/2} x^a = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+1/2)} x^{a-1/2}, \quad (3.26)$$

mostrando concordância com os resultados obtidos por Lacroix.

Se, de maneira análoga, a ordem dos elementos na Equação 3.22 é alterada, a derivada fracionária segundo Caputo, para $\alpha > 0$ é explicitada:

$${}_0^*D_x^\alpha f(x) = {}_0I_x^{m-\alpha} \circ D_x^m f(x), \quad (3.27)$$

para $m - 1 < \alpha \leq m$. Note que na notação da derivada de Caputo é adicionado um $*$ para diferenciá-la da derivada de Riemann-Liouville. Com isso, apresenta-se a forma generalizada para a derivada de Caputo:

$${}_0^*D_x^\alpha f(x) := \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(m-\alpha)} \int_0^x \frac{f^{(m)}(\tau) d\tau}{(x-\tau)^{\alpha+1-m}}, & m - 1 < \alpha < m \\ \frac{d^m}{dx^m} f(x), & \alpha = m \end{cases} \quad (3.28)$$

Para que a derivada de Caputo possa ser utilizada, é necessário que a derivada de ordem m da função seja inteiramente integrável, condição exigida pela Equação 3.27.

De modo geral as derivadas ${}_0D_x^\alpha f(x)$ e ${}_0^*D_x^\alpha f(x)$ não são equivalentes. A equivalência só ocorre quando a função $f(x)$ juntamente com suas derivadas de ordem $m - 1$ são eliminadas em $x = 0^+$.

Considerando que a troca na ordem da derivada e integral é legítima, relaciona-se a derivada de Caputo com a derivada de Riemann-Liouville por meio da expressão

$${}_0^*D_x^\alpha f(x) = {}_0D_x^\alpha f(x) - \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(0^+) \frac{x^{k-\alpha}}{\Gamma(k-\alpha+1)}, \quad (3.29)$$

que com certo rearranjo matemático pode ser escrita na forma

$${}_0^*D_x^\alpha f(x) = {}_0D_x^\alpha \left[f(x) - \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(0^+) \frac{x^k}{k!} \right]. \quad (3.30)$$

Com base na Equação 3.30, é possível observar que a derivada fracionária de Caputo representa uma espécie de regularização da derivada de Riemann-Liouville na origem. Para o caso especial em que $f^{(k)}(0^+) \equiv 0$, a identidade entre as duas derivadas é recuperada.

Algumas diferenças entre a continuidade das derivadas de Riemann-Liouville e Caputo podem ser observadas, de forma que, a respeito do expoente α , a derivada de Riemann-Liouville se apresenta como um operador contínuo para inteiros positivos, enquanto a derivada de Caputo é apenas contínua à esquerda.

Um empecilho surge quando tenta-se encontrar unanimidade de resultados para a derivada fracionária de uma função utilizando duas ou mais diferentes abordagens, pois, diferente do esperado, o resultado obtido não é o mesmo. Essa controvérsia tem sido tema de estudo durante vários anos, uma vez que ainda não existe uma versão unificada do cálculo fracionário e para cada caso em particular, uma das abordagens se aplica melhor.

Devido a estas peculiaridades, muito cuidado deve ser tomando quando tenta-se estender regras, mesmo as mais básicas do cálculo convencional ao cálculo fracionário. Um exemplo que

mostra como erros podem ser agregados nesse processo é a regra do produto de Leibniz, que na abordagem do cálculo convencional se apresenta na seguinte forma:

$$\frac{d}{dx}(\psi\chi) = \left(\frac{d}{dx}\psi\right)\chi + \psi\left(\frac{d}{dx}\chi\right). \quad (3.31)$$

Se esta forma é usada sem o devido cuidado, produz resultado errôneo e, para estabelecer sua generalização para ordens fracionárias, primeiro deve-se analisar seu comportamento para derivadas inteiras de ordem superiores. Usando a notação $\partial_x^n = \frac{d^n}{dx^n}$, obtém-se para $n \in \mathbb{N}$ a generalização

$$\partial_x^n(\psi\chi) = \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} (\partial_x^{n-j}\psi)(\partial_x^j\chi), \quad (3.32)$$

Sendo

$$\binom{n}{j} = \frac{n!}{j!(n-j)!}. \quad (3.33)$$

Esta equação sim é apropriada pra efetuar a generalização e a troca $n \rightarrow \alpha$ pode ser realizada sem perda de validade.

Tomando os devidos cuidados, várias relações extensamente utilizadas na física matemática podem ser estendidas para ordens não inteiras. Exemplos úteis são os polinômios de Laguerre, a relação de recorrência dos polinômios de Legendre, a representação integral dos polinômios de Hermite, entre outros (10).

4 MÉTODOS MATEMÁTICOS

4.1 TRANSFORMADAS INTEGRAIS

Transformadas do tipo integrais podem ser muito úteis na Física, pois além da bem conhecida propriedade de levar uma função do espaço das posições para o espaço das frequências (transformada de Fourier), também podem, se usadas adequadamente, tornar uma equação diferencial complicada em um problema mais simples, devido a algumas propriedades pertinentes a este tipo de operação. Uma transformação do tipo integral é composta basicamente de um núcleo de integração e uma função a ser transformada dentro de um intervalo conveniente. Seja $v(t)$ uma função arbitrária, integrando-se esta função com o núcleo $K(x, t)$ no intervalo $[a, b]$ obtém-se a função transformada $u(x)$:

$$u(x) = \int_a^b K(x, t)v(t)dt. \quad (4.1)$$

Diversos tipos de núcleo são encontrados na literatura, sendo os mais utilizados o de Fourier e o de Laplace. Além destes, possuem utilização física ainda as transformadas de Mellin (31), Hankel (32), Abel (33), Hilbert (34), entre outras.

4.1.1 Transformada de Fourier

Sendo diretamente relacionada com a densidade espectral em processos estocásticos e com distribuições de frequência em processamento de sinais, a transformada de Fourier é amplamente utilizada em Física e Engenharia. Esta transformada possui como característica um núcleo cuja forma é a de uma exponencial complexa, $K(x, t) = e^{itx}$ e é definida no intervalo $(-\infty, +\infty)$. Assim, sendo $f(x)$ uma função arbitrária, define-se sua transformada de Fourier pela integração

$$\mathcal{F}[f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx = F(k). \quad (4.2)$$

Para que a transformada de Fourier possua aplicação prática, é necessária a existência de uma transformada inversa, que desempenhe o papel de trazer uma função $F(k)$ do espaço de Fourier para o espaço convencional. Tal inversa é representada por

$$\mathcal{F}^{-1}[F(k)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx}dk = f(x). \quad (4.3)$$

A definição acima apresentada é apenas uma das formas na qual a transformada de Fourier pode ser definida. Comumente, encontra-se a definição na qual a integral é precedida por

um fator $1/\sqrt{2\pi}$ e nesse caso a única diferença entre a transformada e a transformada inversa é o sinal da exponencial complexa (35).

Se $f(x)$ for uma função integrável e sua integral convergir, então a existência da sua transformada $F(k)$ é garantida. Substituindo a Equação 4.2 no lugar de $F(k)$ na Equação 4.3, a seguinte propriedade, que garante a validade dessa operação, é encontrada (30):

$$\mathcal{F}^{-1}\mathcal{F}[f] = \mathcal{F}\mathcal{F}^{-1}[f] = f. \quad (4.4)$$

Tratando-se da transformada de funções compostas, O operador de convolução entre duas funções f e g é definido como

$$(f * g)(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x - \tau)g(\tau)d\tau, \quad x \in \mathbb{R} \quad (4.5)$$

A convolução é de extrema importância pois permite que diferentes funções multiplicadas possam ser facilmente transformadas ou transformada inversamente pela transformada de Fourier. A convolução também possui a propriedade comutativa, ou seja,

$$f * g = g * f. \quad (4.6)$$

Utilizando dessas propriedades, é possível extrair a propriedade da transformada de Fourier da convolução. A dedução explícita pode ser encontrada na referência (35) e o resultado é expressado por

$$\mathcal{F}[(g * f); k] = F(k)G(k). \quad (4.7)$$

Além disso, a transformada de Fourier também apresenta uma interessante propriedade relacionada à derivada de uma função arbitrária f :

$$\mathcal{F}[f^{(1)}(x)] = -ik\mathcal{F}[f(x)]. \quad (4.8)$$

Com $f^{(1)}$ representando a primeira derivada de f em relação a x . A extensão à ordens superiores é obtida facilmente (36):

$$\mathcal{F}[f^{(n)}(x)] = (-ik)^{(n)}\mathcal{F}[f(x)]. \quad (4.9)$$

Esta característica faz com que a transformada de Fourier seja uma ferramenta bastante útil para resolver equações diferenciais, uma vez que possui a capacidade de reduzir uma diferencial a uma equação linear da função f .

A extensão à ordens fracionárias pode ser realizada sem perda de generalidade com a substituição de n por α . Escrevendo $f(x)$ como a inversa de $F(k)$ e derivando em relação a x , obtém-se:

$$\frac{d^\alpha}{dx^\alpha}f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)(-ik)^\alpha e^{-ikx} dk. \quad (4.10)$$

Este método simples porém elegante define a derivada fracionária segundo Fourier. Algumas funções e suas derivadas fracionárias usando este procedimento estão apresentadas abaixo:

Tabela 1 – Exemplos de funções e suas derivadas fracionárias segundo o formalismo de Fourier

$f(x)$	$\frac{d^\alpha}{dx^\alpha} f(x)$
e^{ikx}	$(ik)^\alpha e^{ikx}$
$\sin(kx)$	$k^\alpha \sin\left(kx + \frac{\pi}{2}\alpha\right)$
$\cos(kx)$	$k^\alpha \cos\left(kx + \frac{\pi}{2}\alpha\right)$
$\ln(x)$	$\frac{\Gamma(\alpha)}{2 x ^\alpha} (e^{i\pi\alpha} + 1 + \text{sign}(x)(e^{i\pi\alpha} - 1))$
$ x ^{-k}$	$\frac{\Gamma(k+\alpha)}{\Gamma(k)} x ^{-k-\alpha}$

Fonte: Adaptado de: HERRMANN, Richard. Fractional Calculus An Introduction For Physicists: World Scientific, pg. 35, 2014.

Para que se possa obter a derivada fracionária de uma função segundo este método, a única condição necessária é que a função a ser derivada possa ser transformada em Fourier (37), ou seja, que a operação transformada de Fourier seja válida pra a função escolhida.

4.1.2 Transformada de Laplace

De forma análoga à transformada de Fourier, a transformada de Laplace é também uma transformada do tipo integral amplamente utilizada na descrição de Fenômenos físicos. Enquanto a transformada de Fourier é mais comumente usada para efetuar simplificações por meio da mudança da variável espacial, a transformada de Laplace efetua similar realização na coordenada temporal, de forma que é nesta variável que possui maiores aplicações.

Seja $f(t)$ uma função suficientemente bem comportada, então a transformada de Laplace dessa função é dada por

$$\mathcal{L}[f(t)] = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt . \quad (4.11)$$

Diferentemente da transformada de Fourier, a transformada de Laplace não possui uma fórmula tão simples para a transformada inversa, de forma que a tarefa mais árdua se tratando das transformadas de Laplace é justamente encontrar uma transformada inversa para determinadas funções (30).

Embora a transformada de Laplace possua aplicação prática à equações diferenciais ordinárias, a extensão à equações diferenciais parciais deve ser feito com muito cuidado, pois esta não se adapta de maneira simplista à esse tipo de equação.

Algumas propriedades interessantes da transformada de Laplace são:

- Linearidade: A linearidade se apresenta para a transformada e sua inversa:

$$\mathcal{L}[af + bg] = a\mathcal{L}[f] + b\mathcal{L}[g] ; \quad (4.12)$$

$$\mathcal{L}^{-1}[af + bg] = a\mathcal{L}^{-1}[f] + b\mathcal{L}^{-1}[g] ; \quad (4.13)$$

com a e b representando constantes e f e g funções.

- Propriedade da convolução: A transformada de Laplace da convolução de duas funções é o produto das transformadas de Laplace das duas funções:

$$(f * g)(t) = \mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L}[f](s) \cdot \mathcal{L}[g](s)] ; \quad (4.14)$$

$$\mathcal{L}[f * g](s) = \mathcal{L}[f](s) \cdot \mathcal{L}[g](s) ; \quad (4.15)$$

- Propriedade da diferenciação:

$$\frac{d^n}{ds^n} \mathcal{L}[f(t)] = \mathcal{L}[(-1)^n t^n f(t)] ; \quad (4.16)$$

$$\mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L}[f(t)]^{(n)}] = [(-1)^n t^n \mathcal{L}^{-1} \mathcal{L}[f(t)]] ; \quad (4.17)$$

com $\mathcal{L}[f(t)]^{(n)}$ representando a n -ésima derivada temporal de $\mathcal{L}[f(t)]$. Esta ultima propriedade torna-se muito útil para encontrar transformadas inversas, pois possibilita que se encontre a seguinte relação:

$$\mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L}[f(t)]] = -\frac{1}{t} \mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L}[f(t)]^{(1)}], \quad (4.18)$$

que permite encontrar a inversa de uma função em relação à inversa de sua derivada e vice-versa.

O grande ganho de utilizar a transformada de Laplace para resolver equações diferenciais é dado quando aplicadas condições de contorno apropriadas. Isso pode ser constatado quando realizamos a transformada de Laplace sobre a derivada de uma função:

$$\mathcal{L}[f'(t)] = \int_0^\infty e^{-st} f'(t) dt. \quad (4.19)$$

Uma integração por partes pode então ser efetuada, gerando a expressão

$$\mathcal{L}[f'(t)] = e^{-st} f(t)|_0^\infty + s \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt, \quad (4.20)$$

resultado que é facilmente reconhecido como:

$$\mathcal{L}[f'(t)] = s\mathcal{L}[f(t)] - f(0). \quad (4.21)$$

Dessa forma, tendo-se conhecimento da condição inicial do problema, ou seja, $f(0)$, a transformada de Laplace pode ser facilmente empregada para simplificar equações diferenciais. Esta propriedade pode ser estendida para derivadas de ordens superiores. Para derivadas de segunda ordem, têm-se:

$$\mathcal{L}[f''(t)] = s^2 \mathcal{L}[f(t)] - sf(0) - f'(0). \quad (4.22)$$

e também é necessário conhecer a condição inicial para a primeira derivada da função.

4.1.3 Transformada de Laplace de uma derivada fracionária

A generalização da transformada de Laplace é realizada primordialmente no domínio dos números inteiros. Seja m um inteiro, a transformada de Laplace para a m -ésima derivada em relação a t da função $f(t)$ é expressa como:

$$\mathcal{L}[D_t^m f(t)] = s^m \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{m-1} f^{(k)}(0^+) s^{m-1-k} \quad (4.23)$$

com

$$f^{(k)}(0^+) \equiv \lim_{t \rightarrow 0^+} D_t^k f(t) \quad (4.24)$$

Devido às duas definições apresentadas no capítulo anterior para as derivadas fracionárias possuírem propriedades diferentes, a generalização da transformada de Laplace para cada uma das definições apresentadas devem ser feitas separadamente, considerando as propriedades de cada operação. Diante disso, segundo a definição de **Caputo**, a transformada de Laplace para ordens fracionárias é dada por (8):

$$\mathcal{L}[_0^* D_t^\alpha f(t)] = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{m-1} s^{\alpha-1-k} f^{(k)}(0^+) , \quad (4.25)$$

com a definição já apresentada anteriormente para $f^{(k)}(0^+)$.

Para a definição de **Riemann-Liouville**, a transformada fica

$$\mathcal{L}[_0 D_t^\alpha f(t)] = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{m-1} s^{m-1-k} g^{(k)}(0^+) , \quad (4.26)$$

com a função $g(t)$ definida por

$$g(t) = {}_0 I_t^{m-\alpha} f(t) , \quad (4.27)$$

e conseqüentemente,

$$g^{(k)}(0^+) \equiv \lim_{t \rightarrow 0^+} D_t^k g(t) . \quad (4.28)$$

Note que as funções consideradas são dependentes do tempo, bem como as derivadas fracionárias estão expressas em função dessa variável. Isso se dá pelo fato da transformada de Laplace ser amplamente empregada para realizar transformações no tempo, uma vez que automaticamente as condições iniciais são incorporadas sem maior dificuldade.

A transformada de Laplace da derivada fracionária segundo as definições de Riemann-Liouville apresenta maior complexidade, pois se mostra dependente de uma nova função $g(t)$, relacionada com a função $f(t)$ por meio de uma integral fracionária, como mostrado na relação 4.27.

Entretanto, uma simplificação bastante útil pode ser feita quando os valores de $f^{(k)}(0^+)$ com $k = 0, 1, 2, \dots$ são finitos e não inteiros. Nesse caso os valores da função correspondente $g^{(k)}(0^+)$ são eliminados e a transformada resume-se a:

$$\mathcal{L}[_0 D_t^\alpha f(t)] = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)] , \quad m-1 < \alpha < m . \quad (4.29)$$

Essa propriedade pode ser verificada aplicando a transformada de Laplace na Equação 3.29. Como a derivada de Caputo está expressa em função da derivada de Riemann-Liouville, pode-se comparar este resultado com as equações 4.26 e 4.29.

4.2 FUNÇÃO DE GREEN

Como último método essencial abordado para a solução de problemas com maior grau de complexabilidade de sistemas difusivos, abordamos o método de solução de equações diferenciais utilizando a função de Green.

De modo simplista, o método da função de Green consiste em substituir a parte não-homogênea de uma equação diferencial por uma delta de Dirac (para mais detalhes sobre a delta de Dirac, ver Apêndice D). Para que esse artifício seja válido, é necessário a substituição da função original por uma nova função que atenda certos requisitos. Essa nova função é a função de Green.

Seja um operador diferencial parcial linear D , explicitado por

$$D \equiv \sum a_m(x) \frac{\partial^{|m|}}{\partial x_1^{m_1} \dots \partial x_n^{m_n}} , \quad (4.30)$$

com x pertencendo aos reais, m aos inteiros e a_m representando funções diferenciáveis. Pode-se escrever uma equação diferencial por meio do operador D :

$$Df(x) = g(x) , \quad (4.31)$$

com $f(x)$ e $g(x)$ definidas sobre um aberto Ω de $\mathbb{R}^n$.

Montamos então uma equação auxiliar, na qual a variável $f(x)$ é substituída pela função de Green, com sua respectiva alteração na parte não-homogênea da equação. Dessa forma, tem-se:

$$D_x G(x, x') = \delta(x - x') , \quad (4.32)$$

em que o subscrito x no operador de diferenciação apenas representa que este operador opera apenas em x , mantendo x' como um ponto fixo (38).

Se a Equação 4.2 for multiplicada por $G(x, x')$ e a Equação 4.32 por $f(x)$, comparando as duas equações e usando a propriedade de integração da delta, obtemos que a função $f(x)$ é dada por:

$$f(x) = \int_{\Omega} G(x, x') g(x') dx' , \quad (4.33)$$

mostrando que a função original pode ser recuperada por meio da convolução entre a função de Green e a parte não homogênea da função principal.

Com este artifício aplicado, diz-se que $G(x, x')$ é uma possível função de Green para a Equação 4.2. Dessa forma, o problema fica reduzido a encontrar as funções de Green da equação, que diferem entre si por uma solução da equação homogênea associada $Dh = 0$.

Normalmente não estamos interessados em todas as possíveis soluções da equação analisada, mas sim da função que se adequa às condições de contorno intrínsecas do problema. A esta função que verifica as condições de contorno homogêneas, atribui-se o nome de Função de Green do problema e a solução é dada por

$$f(x) = \int_{\Omega} G(x, x')g(x')dx' + h(x) , \quad (4.34)$$

na qual a solução da equação homogênea $Dh = 0$ gera $h(x)$, que satisfaz as condições não-homogêneas.

Considerando equações diferenciais parciais de segunda ordem, que é onde encontra-se a equação do tipo difusão, podemos escrever uma equação com n variáveis independentes, na forma

$$\sum_{i,j=1}^n A_{ij} \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} = \Phi \left(x_1, \dots, x_n, u, \frac{\partial u}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial u}{\partial x_n} \right) a; , \quad (4.35)$$

com A_{ij} representando funções analíticas das variáveis $x_1, \dots, x_n$.

Para o caso de duas variáveis independentes, caso mais comumente encontrado em Física, principalmente no que diz respeito às equações de difusão, a equação anterior gera:

$$A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \Phi \left(x, y, u, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y} \right) . \quad (4.36)$$

O determinante definido por $\Delta = B^2 - AC$ vai determinar se a equação é classificada como hiperbólica ($\Delta > 0$), parabólica ($\Delta = 0$) ou elíptica ($\Delta < 0$) (38). Exemplos de equações que seguem essa classificação são as equações de Laplace-Poisson (elíptica), a equação da onda (hiperbólica) e a equação do calor (parabólica). Se A, B e C forem variáveis em uma equação, esta equação pode ter apresentar mais de uma classificação, apresentando diferentes características em diferentes regiões.

4.2.1 Condições de contorno

Para cada problema, determinadas condições de contorno deverão ser tomadas, para que a solução perca o caráter genérico e se adequa exatamente à situação imposta. As condições mais usuais são:

1. Condição de Dirichlet: O valor da solução u é determinado sobre a fronteira Σ de uma região limitada.

$$u|_{\Sigma} = valor ; \quad (4.37)$$

2. Condição de Neumann: O valor da primeira derivado é estipulado, tomado na fronteira Σ de uma região limitada:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_{\Sigma} = valor ; \quad (4.38)$$

3. Condição de Cauchy: o valor tanto da função u como de sua primeira derivada $\frac{\partial u}{\partial n}$ é estipulado, sobre a fronteira (aberta) de uma região limitada.

Cada tipo de equação requer condições apropriadas, de forma que as equações elípticas em domínios limitados são definidas pelas condições de Dirichlet e Neumann. Para domínios ilimitados essas equações exigem condições estipuladas no infinito. As equações hiperbólicas são normalmente definidas pelas equações de Cauchy. Já pra as equações parabólicas, as condições de Dirichlet ou Neumann são amplamente empregadas (38).

5 O MODELO DO PENTE (*COMB MODEL*)

Referindo-se a sistemas difusivos, diversos são os fatores que podem afetar o espalhamento das partículas no meio. Nesse cenário, fenômenos como reações químicas, interação com campos externos, forças externas aplicadas, fontes e sumidouros de partículas e características próprias do reservatório podem ser agregados às equações de difusão, visando explicitar de forma mais realista o fenômeno físico modelado.

Em particular, sistemas onde as partículas não podem se mover livremente pelo espaço, ou seja, possuem movimento restrito a certas direções específicas, apresentam um comportamento fortemente dependente da geometria imposta no reservatório.

Nesses sistemas, é comum encontrar restrições que se apresentam na forma de um duto principal (*backbone structure*) que pode ou não estar associado a subdutos (*branches*). Quando estes dois termos são combinados, têm-se um modelo de pente (*comb model*), que é estudado por ser capaz de modelar uma variedade de fenômenos físicos. Como exemplos, temos difusão ocorrendo em polímeros, vidros e fractais (39) e a dinâmica de íons em dendritos de neurônios (40). O modelo do pente apresenta semelhança com os aglomerados de percolação (41), mostrando-se relevante também para o estudo de transição de fase em materiais. Além disso, mostra-se um modelo efetivo para o entendimento de processos não Markovianos, tanto no regime contínuo como discreto (42).

Para descrever a geometria do modelo do pente, agrega-se um duto principal, que chamaremos de *backbone*, juntamente com as ramificações secundárias, que chamaremos de *branches*. Essa nomenclatura é adotada por motivos de padronização com a literatura. Quando partículas dentro desse sistema estão aptas para se difundir, o *backbone* servirá como duto de alimentação para os *branches*. Para que a partícula mude sua direção de difusão, ela precisa necessariamente estar alinhada com o orifício do *branch* e sofrer então um impulso que mova-a para dentro (19). Posteriormente, essa partícula pode ou não voltar para o *backbone* e adentrar outro *branch*.

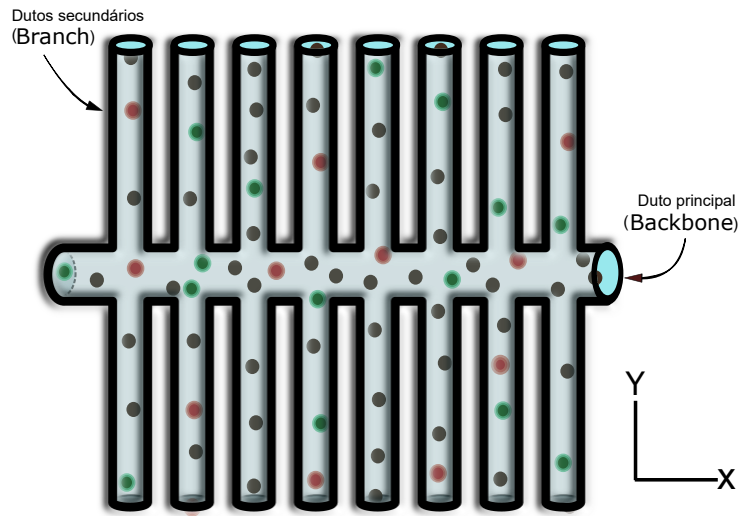
Além da geometria restritiva intrínseca do modelo do pente, as partículas podem ainda sofrer interações químicas (na forma de reações), ou físicas (na forma de aprisionamentos). Esses elementos causam uma mudança significativa na dinâmica já bem conhecida do modelo do pente, no qual simulações realizadas via equação de Langevin mostram concordância com os resultados analíticos obtidos pela equação de Fokker-Planck para o sistema (43).

Os efeitos de reação considerados encontram-se em dois regimes distintos:

- Reação Irreversível: As partículas que estão no sistema podem sofrer um processo de captura e ficar imobilizadas no sistema;
- Reação reversível: Após decorrido um tempo de espera, as partículas imobilizadas podem voltar a se difundir;

A representação esquemática do modelo do pente incorporado com os fenômenos de reação está ilustrado na figura 5.

Figura 5 – Ilustração da difusão ocorrendo em um modelo do pente, indicando a alimentação do sistema realizada pelo *backbone*, de onde as partículas podem sair e adentrar os *branches*. As partículas em vermelho representam estar imobilizadas e a partículas em verde representam ter passado por um processo de soltura, após terem permanecido um tempo de espera no regime de aprisionamento. Note que partículas em verde apenas existem para processos reversíveis. As partículas em preto simbolizam partículas que não estão sofrendo processos de reação no instante representado.



Fonte: A autora.

Efetuada primeiramente a modelagem geométrica do sistema, a equação de difusão generalizada que descreve o movimento das partículas é apresentada na forma

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t), \quad (5.1)$$

Com $\mathcal{D}_x$ e $\mathcal{D}_y$ representando os coeficientes de difusão associados à cada coordenada. A restrição de movimento na direção x é representada pela delta de Dirac, ou seja, as partículas podem se mover em x apenas para a condição $y = 0$.

5.1 REAÇÃO IRREVERSÍVEL

Para analisar os efeitos que a reação promove no sistemas, incorpora-se primeiramente um termo de reação arbitrário na Equação 5.1, dado por $\Upsilon(x, y; t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) - \frac{\partial}{\partial t}\Upsilon(x, y; t), \quad (5.2)$$

e o acréscimo do termo $\Upsilon(x, y; t)$ representa a consideração de reações ocorrendo. Para o caso de reação irreversível, este se apresenta na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \Upsilon(x, y; t) = k(x, y) \rho(x, y; t). \quad (5.3)$$

O termo $k(x, y)$ é o responsável pela taxa de reação entre as partículas. Considerando $k(x, y) = k_{xy} + k_x \delta(y)$, a equação está modelada de forma que a reação ocorra no *backbone* e também nos *branches* do sistema. Além disso, devido às características do sistema, as condições apropriadas de contorno devem ser adotadas:

- O sistema é infinitamente extenso nas direções x e y e a concentração de partículas nos extremos é nula:

$$\rho(\pm\infty, y; t) = \rho(x, \pm\infty; t) = 0. \quad (5.4)$$

- Atrelado à condição anterior, não existe reação ocorrendo no infinito:

$$\Upsilon(\pm\infty, y; t) = \Upsilon(x, \pm\infty; t) = 0. \quad (5.5)$$

- A condição inicial do sistema é definida por uma função φ arbitrária, que depende de x e y :

$$\rho(x, y; 0) = \varphi(x, y). \quad (5.6)$$

- Não há reação ocorrendo no instante inicial, $t = 0$:

$$\Upsilon(x, y; 0) = 0. \quad (5.7)$$

Para resolver a Equação 5.2, utilizamos o método das transformadas integrais, com a técnica e eficácia descritas no capítulo anterior. Primeiramente, aplicamos a transformada de Laplace na variável temporal t , de forma que a condição inicial do sistema fica embutida nesse processo. A nomenclatura para a função transformada em Laplace é representada por $\mathcal{L}\{\rho(x, y; t)\} = \bar{\rho}(x, y; s)$, com a existência da transformada inversa, que retorna à função original $\mathcal{L}^{-1}\{\bar{\rho}(x, y; s)\} = \rho(x, y; t)$.

Simultaneamente, aplicamos a transformada de Fourier na variável espacial x , representada por $\mathcal{F}\{\rho(x, y; t)\} = \tilde{\rho}(p_x, y; t)$ e definindo a inversa $\mathcal{F}^{-1}\{\tilde{\rho}(p_x, y; t)\} = \rho(x, y; t)$. Com essas duas transformações aplicadas na Equação 5.2, já com a devida substituição de $\Upsilon(x, y; t)$ pela sua forma explícita e após agrupar os termos semelhantes, obtém-se:

$$\mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \tilde{\rho}(p_x, y; s) - \left\{ s + k_{xy} + [k_x + \mathcal{D}_x p_x^2] \delta(y) \right\} \tilde{\rho}(p_x, y; s) = \tilde{\varphi}(p_x, y). \quad (5.8)$$

Para evitar confusão na notação, observamos que as funções sobrescritas por dois sinais, como $\tilde{\tilde{\rho}}(p_x, y; s)$ por exemplo, representam que a função original sofreu duas transformações, sendo elas em Laplace e Fourier.

Para resolver a Equação 5.8, aplicamos o método da função de Green, substituindo a função original pela função de Green e, com isso, promovendo a substituição da parte não homogênea da equação por uma delta de Dirac na coordenada y , gerando a equação

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \tilde{\mathcal{G}}(p_x, y, y'; s) &= (s + k_{xy}) \tilde{\mathcal{G}}(p_x, y, y'; s) \\ &- (k_x + \mathcal{D}_x p_x^2) \delta(y) \tilde{\mathcal{G}}(p_x, y, y'; s) = \delta(y - y'). \end{aligned} \quad (5.9)$$

É importante salientar que a função original do problema pode ser obtida pela relação

$$\tilde{\rho}(p_x, y; s) = - \int_{-\infty}^{\infty} dy' \tilde{\mathcal{G}}(p_x, y, y'; s) \tilde{\varphi}(p_x, y'). \quad (5.10)$$

Uma vez que a equação original foi modificada para se enquadrar no método de solução por meio da função de Green, a condição de contorno original também deve ser adaptada. Como a condição de borda diz respeito à fronteiras no infinito, a função de Green segue a mesma abordagem, de forma que $\tilde{\mathcal{G}}(p_x, \pm\infty, y'; s) = 0$. Com isso, a solução para a Equação 5.9 é dada por

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}(p_x, y, y'; s) &= - \frac{e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}} |y-y'|}}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y}} \\ &- \frac{k_x + \mathcal{D}_x p_x^2}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y}} e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}} |y|} \tilde{\mathcal{G}}(p_x, 0, y'; s), \end{aligned} \quad (5.11)$$

na qual a condição em $y = 0$ deve ser expressa para se obter a forma completa da solução. Esta condição $\tilde{\mathcal{G}}(p_x, 0, y'; s)$ é dada por

$$\tilde{\mathcal{G}}(p_x, 0, y'; s) = - \frac{e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}} |y'|}}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y} + k_x + \mathcal{D}_x p_x^2}. \quad (5.12)$$

A devida substituição do resultado 5.12 na Equação 5.11 gera a solução completa para a função de Green:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}(p_x, y, y'; s) &= - \frac{1}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y}} \left\{ e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}} |y-y'|} - e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}} (|y|+|y'|)} \right\} \\ &- \frac{e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}} (|y|+|y'|)}}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y} + k_x + \mathcal{D}_x p_x^2}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Realizando a transformada inversa de Fourier e de Laplace na função de Green, esta fica expressa em termos das variáveis originais, que são as que apresentam significado físico e

permitem que o comportamento do sistema seja analisado:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, y, y'; t) &= -\delta(x) \frac{e^{-k_{xy}t}}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t}} \left\{ e^{-\frac{|y-y'|^2}{4\mathcal{D}_y t}} - e^{-\frac{(|y|+|y'|)^2}{4\mathcal{D}_y t}} \right\} \\ &- e^{-k_{xy}t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|y|+|y'|}{\Gamma(1+n)} \left(-\frac{k_x}{\sqrt{4\mathcal{D}_x}} \right)^n \int_0^t \frac{dt' t'^{n/2}}{\sqrt{8\mathcal{D}_x t'} \sqrt{\mathcal{D}_y t'}} \\ &\times H_{1,1}^{1,0} \left[\left(\frac{4\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_x t'} \right)^{\frac{1}{4}} |x| \left| \begin{matrix} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right] \frac{e^{-\frac{(|y|+|y'|)^2}{4\mathcal{D}_y (t-t')}}}{\sqrt{4\pi [\mathcal{D}_y (t-t')]^3}}, \end{aligned} \quad (5.14)$$

com a função Fox H presente na solução definida nesse caso como (44):

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Omega} \Phi(s) z^s ds.$$

Esta função, advinda do cálculo fracionário, merece maior atenção e por isso suas definições, bem como algumas propriedades e características apresentadas por ela encontram-se melhor apresentados no Apêndice E. A variável Φ pertencente à integral mostrada na Equação 5.30 é definida por:

$$\Phi(s) = \frac{\prod_{j=1}^m \Gamma(b_j - B_j s) \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j + A_j s)}{\prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j + B_j s) \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j - A_j s)},$$

$0 \leq n \leq p, 1 \leq m \leq q, a_i, b_j \in C, A_i, B_j \in R^+, i = 1, \dots, p, j = 1, \dots, q.$

O contorno Ω , que se estende de $c - i\infty$ até $c + i\infty$ separa os polos da função $\Gamma(b_j + B_j s)$, $j = 1, \dots, m$ dos polos da função $\Gamma(1 - a_i - A_i s)$, $i = 1, \dots, n$.

Dessa solução, é possível obter o deslocamento quadrático médio das partículas no sistema, mostrando como a dispersão ocorre no regime apresentado. Devido à assimetria geométrica do modelo do pente, o deslocamento quadrático médio na direção x é diferente do relativo à direção y , de forma que essas duas grandezas devem ser analisadas separadamente.

Seja a condição inicial manifestada por $\varphi(x, y) = \delta(x)\delta(y)$, representando que no tempo inicial a concentração de partículas está inteiramente concentrada em um único ponto. Então, o deslocamento quadrático médio para a direção x apresenta-se sob a forma

$$\Delta^2 x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\mathcal{D}_x}{\sqrt{\mathcal{D}_x}} \sqrt{t} e^{-k_{xy}t} E_{\frac{1}{2}}^{(1)} \left(-\frac{k_x}{2} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}_y}} \right), \quad (5.15)$$

na qual $E_{\frac{1}{2}}$ refere-se à função de Mittag-Leffler, definida como

$$E_{\alpha,\beta}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(\beta + \alpha k)}. \quad (5.16)$$

Mais informações sobre a função de Mittag-Leffler, bem como suas características encontram-se no Apêndice B. O termo explicitado na relação 5.15 representa a primeira derivada dessa função. Generalizando a derivada para n -ésima ordem, têm-se

$$E_{\alpha,\beta}^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} E_{\alpha,\beta}(x), \quad (5.17)$$

que pode ser escrita em termos da função de Mittag-Leffler de três parâmetros, pela relação

$$E_{\alpha,\beta}^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} E_{\alpha,\beta}(x) = \Gamma(1+n) E_{\alpha,\beta+\alpha n}^{n+1}(x). \quad (5.18)$$

A dedução dessa equivalência está detalhadamente apresentada na página 42 da referência (45).

Utilizando da relação 5.18, o deslocamento quadrático médio em x pode ser reescrito na forma

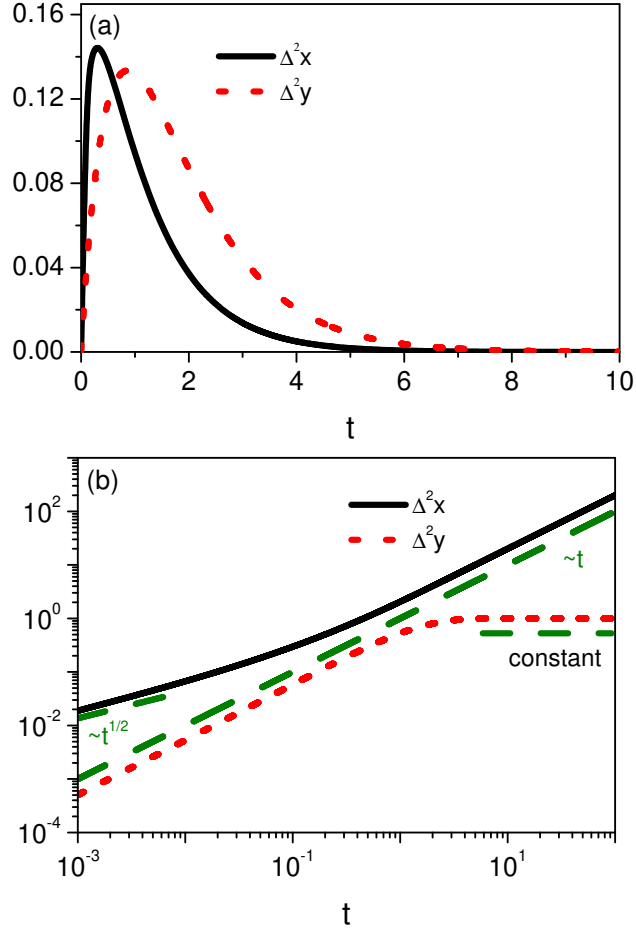
$$\Delta^2 x = \frac{\mathcal{D}_x}{\sqrt{\mathcal{D}_x}} \sqrt{t} e^{-k_{xy}t} E_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}^2 \left(-\frac{k_x}{2} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}_y}} \right). \quad (5.19)$$

Já para a direção y , um procedimento análogo é realizado, de forma que para essa direção, tem-se

$$\Delta^2 y = \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle = 2\mathcal{D}_y t e^{-k_{xy}t} E_{\frac{1}{2}, 2} \left(-\frac{k_x}{2} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}_y}} \right). \quad (5.20)$$

O comportamento dessas funções, que representam a dispersão das partículas no modelo do pente sob efeito de reação irreversível é exibido na Figura 6.

Figura 6 – Comportamento das equações (5.19) e (5.20) versus t para diferentes valores de k_{xy} e k_x . Na Figura 6a, consideramos, por simplicidade, $k_{xy} = 1$ e $k_x = 1$. Na Figura 6b, consideramos, por simplicidade, $k_{xy} = 1$ e $k_x = -2\sqrt{k_{xy}}$. Aqui atribuímos $\mathcal{D}_x = \mathcal{D}_y = 1$.



Fonte: A autora.

Na Figura 6a, os valores de k_{xy} e k_x considerados são constantes e não negativos ($k_{xy} > 0$ e $k_x > 0$). O comportamento do deslocamento quadrático médio para cada direção sob esse regime é dado por $\Delta^2 x \sim \sqrt{t}$ e $\Delta^2 y \sim t$, para tempos curtos. Para tempos longos, o comportamento do sistema é modificado, assumindo a forma $\Delta^2 x \sim \frac{e^{-k_{xy}t}}{\sqrt{t}}$ e $\Delta^2 y \sim \sqrt{t}e^{-k_{xy}t}$. Para realizar a análise nesse regime, o comportamento assintótico da função de Mittag-Leffler de três parâmetros, $E_{\alpha,\beta}^\gamma(-z) \sim z^{-\gamma}$, para $z \rightarrow \infty$ foi aplicado (46).

Na Figura 6b, consideramos $k_{xy} > 0$ e $k_x < 0$, o que implica que nos *branches* as partículas são absorvidas, em contraste com as partículas presentes no duto principal. Em outras palavras, a reação que ocorre nos *branches* é a inversa da reação que ocorre no *backbone*. O efeito dessa diferença de sinal é evidenciado pelo comportamento do deslocamento quadrático médio. Para tempos curtos, o comportamento apresentado é caracterizado por $\Delta^2 x \propto \sqrt{t}$ e $\Delta^2 y \propto t$. Para tempos longos, tem-se $\Delta^2 x \propto t$ e $\Delta^2 y \propto \text{const}$, que é diferente do cenário padrão (47), no

qual os termos de reação são ausentes. O comportamento assintótico da função de Mittag-Leffler de três parâmetros $E_{\alpha,\beta}^\gamma(z) \sim z^{\frac{\gamma-\beta}{\alpha}} e^{z^{1/\alpha}}$ para $z \rightarrow \infty$ (46) foi novamente utilizado, levando a $\Delta^2 x \propto t \exp \left[\left(\frac{\kappa_x^2}{4\mathcal{D}_y} - k_{xy} \right) t \right]$ e $\Delta^2 y \propto \exp \left[\left(\frac{\kappa_x^2}{4\mathcal{D}_y} - k_{xy} \right) t \right]$, com $\kappa_x = -k_x > 0$. Entretanto, para $\kappa_x = -k_x = 2\sqrt{k_{xy}\mathcal{D}_y}$ observa-se uma difusão normal ao longo do *backbone* e um comportamento estacionário ao longo dos *branches*. Em particular, este resultado também mostra que as partículas têm uma difusão usual na direção x e na direção y estas atingem um regime estacionário.

Promovendo uma mudança na forma dos coeficientes de reação da equação de difusão, buscamos analisar a dependência do comportamento do sistema vinculado a esses termos. Dessa forma, considerando $k(x, y) = k_{xy} + k_0\delta(x)\delta(y)$ e aplicando este na equação de difusão

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) - \frac{\partial}{\partial t}\Upsilon(x, y; t) , \quad (5.21)$$

De forma análoga ao desenvolvimento apresentado anteriormente, realiza-se a transformada de Laplace:

$$\begin{aligned} \left(\mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \bar{\rho}(x, y; s) - (s + k_{xy}) \bar{\rho}(x, y; s) \\ - k_0\delta(x)\delta(y)\bar{\rho}(x, y; s) = \varphi(x, y). \end{aligned} \quad (5.22)$$

O método da função de Green é empregado e a equação diferencial associada pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \left(\mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \bar{\mathcal{G}}(x, x', y, y'; s) + (s + k_{xy})\bar{\mathcal{G}}(x, x', y, y'; s) \\ + k_0\delta(x)\delta(y)\bar{\mathcal{G}}(x, x', y, y'; s) = \delta(y - y')\delta(x - x') . \end{aligned} \quad (5.23)$$

As condições de contorno permanecem as mesmas, uma vez que não foram realizadas alterações nas configurações espaciais do sistema. Como método utilizado para resolver a equação anterior, realizamos a transformada de Fourier na variável y , de forma que $(\mathcal{F}_y \{ \mathcal{G}(x, x', y, y', t) \}) = \hat{\mathcal{G}}(x, x', p_y, y', t)$ e $\mathcal{F}_y^{-1} \{ \hat{\mathcal{G}}(x, x', p_y, y', t) \} = \mathcal{G}(x, x', y, y', t)$, com isso tem-se a equação diferencial para a função de Green apresentada no espaço de Laplace e de Fourier:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\mathcal{G}}}(p_x, x', p_y, y', s) &= -\frac{e^{-ip_x x'} e^{-ip_y y'}}{s + k_{xy} + \mathcal{D}_y p_y^2} - \frac{1}{s + k_{xy} + \mathcal{D}_y p_y^2} \\ &\times \left[\mathcal{D}_x p_x^2 \tilde{\mathcal{G}}(p_x, x', 0, y', s) + k_0 \bar{\mathcal{G}}(0, x', 0, y', s) \right]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Uma vez encontrada a função de Green, a transformada inversa de Fourier na coordenada y é realizada, buscando a função do espaço de Fourier e trazendo-o para o espaço das posições:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}(p_x, x', 0, y', s) &= -\frac{e^{-ip_x x'} e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}}|y|}}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y} + \mathcal{D}_x p_x^2 \bar{\mathcal{G}}_y(0, s+k_{xy})} \\ &- \frac{k_0}{2\sqrt{(s+k_{xy})\mathcal{D}_y} + \mathcal{D}_x p_x^2} \bar{\mathcal{G}}(0, x', 0, y', s) , \end{aligned} \quad (5.25)$$

com

$$\bar{\mathcal{G}}_y(y, s) = \frac{1}{2\sqrt{sD_y}} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_y}}|y|}. \quad (5.26)$$

Consequentemente, a função de Green no ponto $x = 0$ e $y = 0$ pode ser isolada:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(0, x', 0, y', s) &= -\frac{2\sqrt{(s + k_{xy})\mathcal{D}_y}}{k_0 + 2\sqrt{2\mathcal{D}_x}\sqrt{(s + k_{xy})\mathcal{D}_y}} \\ &\times e^{-\sqrt{\frac{2}{\mathcal{D}_x}}\sqrt{(s+k_{xy})}|x'|}\bar{\mathcal{G}}_y(y', s + k_{xy}). \end{aligned} \quad (5.27)$$

Substituindo esses resultados na Equação 5.24, a função de Green em sua forma geral é encontrada:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\mathcal{G}}}(x, x', y, y', s) &= -\delta(x - x') [\bar{\mathcal{G}}_y(y - y', s + k_{xy}) - \bar{\mathcal{G}}_y(|y| + |y'|, s + k_{xy})] \\ &- \bar{\mathcal{G}}_x(x - x', s + k_{xy}) e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|y'|)} \\ &- \frac{k_0 e^{-\sqrt{\frac{s+k_{xy}}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|y'|)}}{k_0 + 2\sqrt{2\mathcal{D}_x}\sqrt{(s + k_{xy})\mathcal{D}_y}} \bar{\mathcal{G}}_x(|x| + |x'|, s + k_{xy}), \end{aligned} \quad (5.28)$$

com

$$\bar{\mathcal{G}}_x(x, s) = \frac{1}{\sqrt{8\mathcal{D}_x}\sqrt{s\mathcal{D}_y}} e^{-\sqrt{\frac{2}{\mathcal{D}_x}}\sqrt{\mathcal{D}_y s}|x|} \quad (5.29)$$

Realizando a operação de transformada inversa de Laplace, para que a função de Green seja novamente escrita em função do tempo, tem-se

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, x', y, y'; t) &= -\delta(x - x') \frac{e^{-k_{xy}t}}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t}} \left\{ e^{-\frac{|y-y'|^2}{4\mathcal{D}_y t}} - e^{-\frac{(|y|+|y'|)^2}{4\mathcal{D}_y t}} \right\} \\ &- e^{-k_{xy}t} \int_0^t dt' \left(|y| + |y'| \right) \mathcal{G}_x(x - x', t') \frac{e^{-\frac{(|y|+|y'|)^2}{4\mathcal{D}_y(t-t')}}}{\sqrt{4\pi[\mathcal{D}_y(t-t')]^3}} \\ &- \int_0^t dt' \left(|y| + |y'| \right) \\ &\times \int_0^{t'} dt'' \frac{E_{\frac{1}{4}, \frac{1}{4}} \left(-k'_0 t''^{\frac{1}{4}} \right) e^{-\frac{(|y|+|y'|)^2}{4\mathcal{D}_y(t-t')}}}{\sqrt{4\pi[\sqrt{t''}\mathcal{D}_y(t-t')]^3}} \mathcal{G}_x(x - x', t' - t''), \end{aligned} \quad (5.30)$$

com $k'_0 = k_0/\sqrt{8\mathcal{D}_x}\sqrt{\mathcal{D}_y}$ e

$$\mathcal{G}_x(x, t) = \frac{1}{\sqrt{8\mathcal{D}_x t}\sqrt{\mathcal{D}_y t}} H_{1,1}^{1,0} \left[\left(\frac{4\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_x^2 t} \right)^{\frac{1}{4}} |x| \left| \begin{matrix} (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right. \right]. \quad (5.31)$$

Este resultado mostra que para os termos de reação considerados, a função de Green é novamente descrita em termos da função H de Fox.

5.2 REAÇÃO REVERSÍVEL

Incorpora-se a situação em que a reação é bilateral, ou seja, após decorrido um tempo de espera em processo de aprisionamento, as partículas podem ser liberadas novamente e continuar a se difundir no sistema. Nesse cenário, o termo que afeta os termos de reação é dado por

$$\frac{\partial}{\partial t}\Upsilon(x, y; t) = k_f \rho(x, y; t) - k_b \Upsilon(x, y; t), \quad (5.32)$$

Se for considerado que no instante inicial a reação entre partículas é nula, ou seja, $\Upsilon(x, y, 0) = 0$, a equação acoplada relacionada ao termo de reação é encontrada:

$$\Upsilon(x, y, t) = k_f \int_0^t dt' e^{-k_b(t-t')} \rho(x, y, t'). \quad (5.33)$$

Substituindo esse termo na equação geral que governa a difusão, ou seja, em

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) - \frac{\partial}{\partial t}\Upsilon(x, y; t), \quad (5.34)$$

obtem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) + k_f \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' e^{-k_b(t-t')} \rho(x, y, t') &= \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) \\ + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Nesse caso há a presença de dois processos de relaxação diferentes ocorrendo no modelo do pente. O primeiro processo de relaxação está relacionado ao operador diferencial padrão. Já o outro é um operador integro-diferencial no núcleo da integral. A presença desse operador integro-diferencial é consequência da forma escolhida para representar os efeitos de reação, ou seja, a forma da Equação 5.32. Se considerarmos uma forma diferente para essa equação, dada por exemplo, por

$$\frac{\partial}{\partial t}\Upsilon(x, y; t) = k_f \rho(x, y; t) - \int_0^t dt' k_b(t-t') \Upsilon(x, y; t'), \quad (5.36)$$

então a forma da Equação 5.35 é alterada, dependendo da escolha realizada para $k_b(t)$. Em particular, a Equação 5.36 implica em

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) + k_f \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \mathfrak{K}(t-t') \rho(x, y, t') &= \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) \\ + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t), \end{aligned} \quad (5.37)$$

com

$$\mathfrak{K}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + k_b(s)} \right\},$$

que para o caso particular $k_b(s) = \text{const}$ recupera Equação 5.35.

Utilizamos novamente a técnica de transformada de Laplace e função de Green a fim de encontrar a solução para a Equação 5.35. Dessa forma, a equação para a função de Green no domínio de Laplace é dado por

$$\left(\mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \delta(y) \mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \bar{\mathcal{G}}(x, x', y, y', s) - (s + k(s)) \bar{\mathcal{G}}(x, x', y, y', s) = \delta(x - x') \delta(y - y'), \quad (5.38)$$

com $k(s) = sk_f / (s + k_b)$. Aplicando a transformada de Fourier, obtemos a função de Green do problema:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\mathcal{G}}}(p_x, x', p_y, y', s) &= -\frac{1}{s + k(s) + \mathcal{D}_y p_y^2} \\ &\times \left(e^{-ip_x x'} e^{-ip_y y'} + \mathcal{D}_x p_x^2 \hat{\hat{\mathcal{G}}}(0, x', p_y, y', s) \right) \end{aligned} \quad (5.39)$$

Após alguns cálculos, é possível mostrar que a seguinte relação é válida:

$$\begin{aligned} \hat{\hat{\mathcal{G}}}(p_x, x', p_y, y', s) &= -\frac{1}{s + k(s) + \mathcal{D}_y p_y^2} \left(e^{-ip_x x'} e^{-ip_y y'} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\mathcal{D}_x p_x^2}{1 + \mathcal{D}_x p_x^2 \hat{\mathcal{G}}_y(0, s + k(s))} \bar{\mathcal{G}}_y(|y'|, s + k(s)) \right). \end{aligned} \quad (5.40)$$

A fim de obter as transformadas inversas de Fourier e Laplace das equações anteriores, analisamos cada termo da Equação 5.40. O primeiro termo a ser considerado é

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}(p_x, s) &= \frac{1}{2\sqrt{(s + k(s)) \mathcal{D}_y} + \mathcal{D}_x p_x^2} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{s \mathcal{D}_y} + \mathcal{D}_x p_x^2} \\ &\quad + \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{D}_y}} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\left[\sqrt{s} \left(\sqrt{\frac{s+k_t}{s+k_b}} - 1 \right) \right]^n}{\left(\sqrt{s} + \frac{\mathcal{D}_x}{2\sqrt{\mathcal{D}_y}} p_x^2 \right)^{n+1}}, \end{aligned} \quad (5.41)$$

com $k_t = k_f + k_b$. A transformada de Laplace inversa relacionada a essa parte da equação é

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}(p_x, t) &= \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{D}_y} t} E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \left(-\frac{\mathcal{D}_x}{2} \sqrt{\frac{t}{\mathcal{D}_y}} p_x^2 \right) \\ &\quad + \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{D}_y}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(1+n)} \int_0^t dt_n \Phi(t - t_n) \\ &\quad \times \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \Phi(t_2 - t_1) t_1^{\frac{1}{2}(n-1)} E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{(n)} \left(-\frac{\mathcal{D}_x}{2} \sqrt{\frac{t_1}{\mathcal{D}_y}} p_x^2 \right) \end{aligned} \quad (5.42)$$

com a função $\Phi(t)$ definida por

$$\Phi(t) = \Theta(t) + \frac{k_b}{2} \int_0^t dt' \Theta(t - t') e^{-\frac{k_b}{2} t'} \left\{ I_1 \left(\frac{k_b}{2} t' \right) - I_0 \left(\frac{k_b}{2} t' \right) \right\}, \quad (5.43)$$

com $\Theta(t) = (e^{-k_b t} - e^{-k_t t}) / (2t\sqrt{\pi t})$ e $I_n(x)$ é a função de Bessel do argumento modificado. A transformada inversa de Fourier da equação anterior é dada por

$$\begin{aligned} \Delta(x, t) = & \frac{1}{4|x|\sqrt{\mathcal{D}_y t}} H_{1,1}^{1,0} \left[\left(\frac{4\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_x^2 t} \right)^{\frac{1}{4}} |x| \left| \begin{matrix} (\frac{1}{2}, \frac{1}{4}) \\ (1,1) \end{matrix} \right. \right] \\ & + \frac{1}{4|x|\sqrt{\mathcal{D}_y}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(1+n)} \int_0^t dt_n \Phi(t - t_n) \\ & \times \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \Phi(t_2 - t_1) t_1^{\frac{1}{2}(n-1)} H_{1,1}^{1,0} \left[\left(\frac{4\mathcal{D}_y}{\mathcal{D}_x^2 t_1} \right)^{\frac{1}{4}} |x| \left| \begin{matrix} (\frac{1}{2}(1+n), \frac{1}{4}) \\ (1,1) \end{matrix} \right. \right]. \end{aligned} \quad (5.44)$$

De forma que para o primeiro termo, a transformada inversa é encontrada em termos da função H de Fox, já apresentada anteriormente.

O segundo termo considerado para efetuar a transformação inversa é

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}(p_y, s) = & \frac{\sqrt{s + k(s)}}{s + k(s) + \mathcal{D}_y p_y^2} = \frac{1}{s + \mathcal{D}_y p_y^2} \sqrt{s + k(s)} \\ & + \frac{1}{s + \mathcal{D}_y p_y^2} \sqrt{s + k(s)} \sum_{n=1}^{\infty} (-k_f)^n \left[\left(\frac{s}{s + k_b} \right) \frac{1}{s + \mathcal{D}_y p_y^2} \right]^n, \end{aligned} \quad (5.45)$$

que no espaço das posições e do tempo se apresenta na forma

$$\begin{aligned} \Pi(y, t) = & \mathfrak{P}_y(y, t) + \sum_{n=1}^{\infty} (-k_f)^n \\ & \times \int_0^t dt_n \Xi(t - t_n) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \Xi(t_2 - t_1) \mathfrak{P}_y(y, t_1) \end{aligned} \quad (5.46)$$

Na qual a função $\Xi(t)$ utilizada é apresentada juntamente com a função $\mathfrak{P}_y(y, t)$:

$$\Xi(t) = \mathcal{G}_y(y, t) - k_b \int_0^t dt' e^{-k_b(t-t')} \mathcal{G}_y(y, t') \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}_y(y, t) = & \mathfrak{G}_y(y, t) \\ & + \frac{k_f}{2} \int_0^t dt' \mathfrak{G}_y(y, t - t') e^{-(k_b + \frac{k_f}{2})t'} \left\{ I_1 \left(\frac{k_f}{2} t' \right) + I_0 \left(\frac{k_f}{2} t' \right) \right\}, \end{aligned} \quad (5.48)$$

e o termo $\mathfrak{G}_y(y, t)$ tem dependência explícita da função H de Fox:

$$\mathfrak{G}_y(y, t) = \frac{1}{2|y|\sqrt{t}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y|}{\sqrt{\mathcal{D}_y t}} \left| \begin{matrix} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (1,1) \end{matrix} \right. \right]. \quad (5.49)$$

Juntando os resultados obtidos separadamente, a Equação 5.40 pode por fim ser inteiramente escrita por meio de duas variáveis originais:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, x', y, y', s) = & -\delta(x - x') (\Pi(|y - y'|, t) - \Pi(|y| + |y'|, t)) \\ & - \int_0^t dt' \Delta(|x - x'|, t - t') \Pi(|y| + |y'|, t'). \end{aligned} \quad (5.50)$$

Com isso, o comportamento do deslocamento quadrático médio pode ser analisado para as direções x e y . Em particular, para a direção x , temos que

$$\Delta^2 x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\mathcal{D}_x}{\sqrt{\pi \mathcal{D}_y}} \int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{t'}} (1 - 2k_f t') e^{-(k_b + k_f)t'} \xi(t - t') \quad (5.51)$$

com

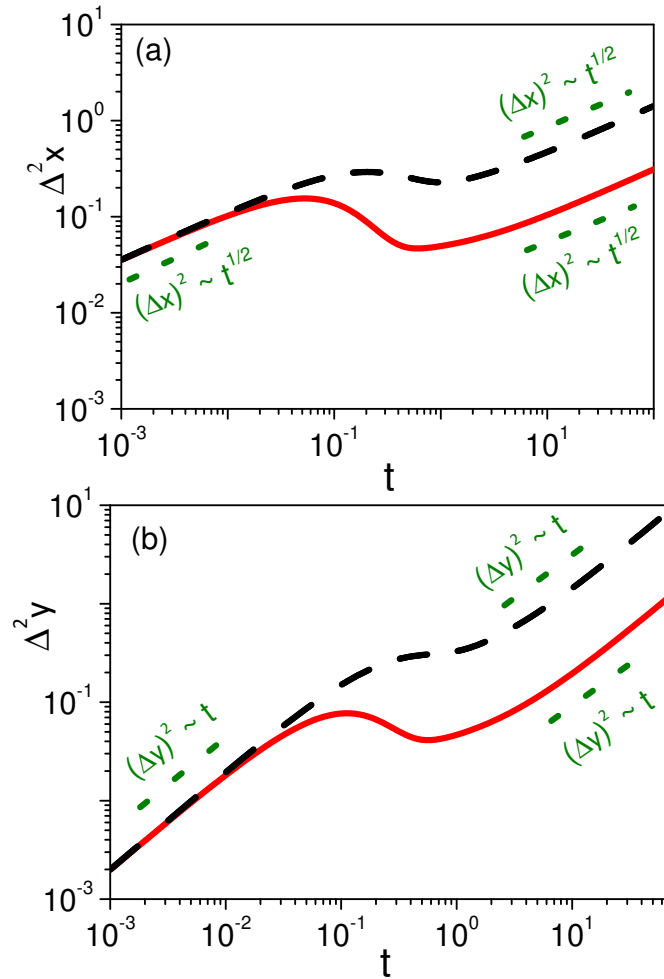
$$\xi(t) = e^{-\frac{1}{2}k_b t} \left\{ (1 + k_b t) I_0 \left(\frac{k_b}{2} t \right) + k_b t I_1 \left(\frac{k_b}{2} t \right) \right\}.$$

Para a direção y , temos que

$$\Delta^2 y = \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle = \frac{2\mathcal{D}_y}{k_t^3} \left\{ 2k_b k_f (1 - e^{-k_t t}) + k_t t (k_b^2 + k_f^2 e^{-k_t t}) \right\}. \quad (5.52)$$

O comportamento do deslocamento quadrático médio para esse cenário definido pelas equações 5.51 e 5.52 está ilustrado na Figura 7:

Figura 7 – Comportamento das equações (5.51) e (5.52) considerando diferentes valores de k_b e k_f . A linha tracejada preta corresponde ao caso $k_b = 3k_f$. A linha sólida vermelha é o caso $k_b = 10k_f$. Também consideramos, para simplificação, $k_f = 1$, $\mathcal{D}_y = 1$, e $\mathcal{D}_x = 1$.



Pela análise da Figura 7, é possível perceber que para tempos curtos o deslocamento quadrático médio para cada direção no cenário da reação reversível é dado por $\Delta^2 x \sim \sqrt{t}$ e $\Delta^2 y \sim t$ em tempos curtos. Em seguida, o sistema passa por um processo de transição, associado aos efeitos de reação presentes no sistema, e retorna novamente a assumir o comportamento inicial em tempos longos. O comportamento fora da fase de transição pode ser identificado como o comportamento do modelo do pente padrão, indicando que o sistema atinge um equilíbrio dinâmico. Ou seja, nesse regime, a soma líquida das reações é nula.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos vários aspectos vinculados à difusão anômala e seus formalismos, mostrando que diversos fatores podem alterar a dispersão das partículas nesses sistema. Nesses casos, o deslocamento quadrático médio perde o caráter linear com o tempo, que é característico de uma difusão usual. Apresentamos também de maneira sucinta o cálculo fracionário, enfatizando as ferramentas necessárias ao desenvolvimento do modelo do pente, e mostramos como ele pode ser amplamente utilizado para descrever os processos de difusão anômala. De fato, uma simples extensão do operador diferencial a uma ordem fracionária (ou não inteira), nos permite abordar várias situações físicas.

Utilizamos os formalismos expostos para investigar um processo de difusão com reação ocorrendo em um sistema sujeito a uma geometria restritiva, apresentada na forma de um pente (ver Figura 5). Para isso, primeiramente mostramos como a geometria poderia ser modelada por meio de uma equação difusão com um dos coeficientes precedido por uma delta de Dirac e então consideramos os termos de reação dados por $k(x, y) = k_{xy} + k_x \delta(y)$ e $k(x, y) = k_{xy} + k_0 \delta(y) \delta(x)$, que estão relacionados à ocorrência de reação irreversível ocorrendo tanto no *backbone* quanto nos *branches*. O termo que apresenta a multiplicação das duas deltas de Dirac representa que reação também ocorre na origem. A solução para a equação de difusão com termos de reação unilateral foi obtida na forma da função H de Fox e das funções de Mittag-Leffler, ambas intimamente relacionadas com o cálculo fracionário. O deslocamento quadrático médio de cada coordenada para esse cenário foi observado nos regimes em que k_{xy} e k_x possuíam sinal igual e também para o caso em que possuíam sinal oposto. Observe que obtivemos uma variedade de comportamentos para os deslocamentos quadráticos médios em virtude da presença destes termos de reação, mostrando que a reação afeta fortemente a dinâmica do sistema.

O processo de difusão contendo reação reversível também foi analisado e neste cenário mostramos que este fenômeno faz com que esse caso seja similar a considerar uma equação de difusão fracionária com ordens distribuídas ou ainda o caso de considerar equação de difusão com diferentes operadores fracionários, dependendo da forma como se considera a equação para o termo de reação. Nesse regime, encontramos a solução para as equações dadas pela função H de Fox e pela função de Bessel de argumento modificado. O deslocamento quadrático médio foi encontrado e verificamos que o comportamento para pequenos e longos tempos exibem a mesma dependência. Para tempos intermediários o comportamento obtido foi essencialmente governado pelo processo de reação. Ressalta-se que comportamento exibido para longos tempos indica que o sistema, dentro deste regime, se comporta como um modelo de pente padrão com coeficientes de difusão efetivos e, conseqüentemente, exibe uma difusão anômala na direção x .

Por fim, observamos que as soluções analíticas para o modelo do pente incorporam as funções relacionadas ao cálculo fracionário no processo de obtenção das transformadas inversas, devido ao vínculo geométrico existente entre as direções x e y . Isso evidencia que a difusão

anômala apresentada pelo sistema é efeito do vínculo existente entre as direções, uma vez que a equação primária que descreve a difusão não possui derivadas de ordem fracionária.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

A difusão anômala e o cálculo fracionário tem evoluído de maneira esplendorosa juntos, de forma que muitos comportamentos nos quais apenas o cálculo usual mostrava-se insuficiente, foram analiticamente resolvidos pela aplicação dos métodos matemáticos pertinentes ao cálculo fracionário. Como exemplo, temos o modelo do pente, que mostra-se promissor na modelagem de fenômenos físicos nos quais a geometria do reservatório restringe o movimento das partículas. As simulações numéricas, quando comparadas com os resultados analíticos, mostram a validade e eficiência do cálculo fracionário no trato desses sistemas. Assim, acredita-se que sistemas envolvendo diferentes geometrias restritivas, coeficientes de difusão fracionários, não linearidades, etc. podem ser bem modelados por esses métodos. Dentre esses casos, o estudo de paredes absorvedoras, de grande interesse físico, é um dos tópicos que estamos investigando atualmente.

As generalizações que o cálculo fracionário tem se mostrado capaz de fazer mostra que muito do cálculo usual ainda pode ser estendido, de maneira que grande potencial de estudo encontra-se nesse tópico, não se restringindo apenas aos fenômenos difusivos. Nesse sentido, sistemas quânticos associados a equações de Schrödinger fracionárias são exemplos de estudos ainda em aberto.

REFERÊNCIAS

- 1 GARDINER, C. W. et al. *Handbook of stochastic methods*. [S.l.]: springer Berlin, 1985. v. 3.
- 2 MCCLOSKEY, M.; POO, M.-m. Protein diffusion in cell membranes: some biological implications. In: *International review of cytology*. [S.l.]: Elsevier, 1984. v. 87, p. 19–81.
- 3 LATOUR, L. L. et al. Time-dependent diffusion of water in a biological model system. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. [S.l.], National Acad Sciences, v. 91, n. 4, p. 1229–1233, 1994.
- 4 PEGG, D. E. Principles of cryopreservation. In: *Cryopreservation and freeze-drying protocols*. [S.l.]: Springer, 2007. p. 39–57.
- 5 KARLSSON, J.; CRAVALHO, E.; TONER, M. A model of diffusion-limited ice growth inside biological cells during freezing. *Journal of Applied Physics*. [S.l.], American Institute of Physics, v. 75, n. 9, p. 4442–4455, 1994.
- 6 HUANG, T. et al. Theoretical study on dynamic acoustic modulation of free carriers, excitons, and trions in 2d mos2 flake. *Journal of Physics D: Applied Physics*. [S.l.], IOP Publishing, v. 50, n. 11, p. 114005, 2017.
- 7 METZLER, R.; KLAFTER, J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Tel Aviv, Israel: Physics reports*. [S.l.], Elsevier, v. 339, n. 1, p. 1–77, 2000.
- 8 MAINARDI, F. *Fractional calculus and waves in linear viscoelasticity: an introduction to mathematical models*. [S.l.]: World Scientific, 2010.
- 9 MILLER, K. S.; ROSS, B. *An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations*. [S.l.]: Wiley, 1993.
- 10 RICHARD, H. *Fractional calculus: an introduction for physicists*. [S.l.]: World Scientific, 2014.
- 11 LASKIN, N. Fractional schrödinger equation. *Physical Review E*. [S.l.], APS, v. 66, n. 5, 2002.
- 12 ZÁVADA, P. Relativistic wave equations with fractional derivatives and pseudodifferential operators. *Journal of Applied Mathematics*. [S.l.], Hindawi, v. 2, n. 4, p. 163–197, 2002.
- 13 MUSSER, G. *Spooky Action at a Distance: The Phenomenon that Reimagines Space and Time—and what it Means for Black Holes, the Big Bang, and Theories of Everything*. [S.l.]: Macmillan, 2015.
- 14 NAMSRAI, K. *Nonlocal quantum field theory and stochastic quantum mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 13.
- 15 SONG, J.-J. et al. One-dimensional anomalous diffusion of gold nanoparticles in a polymer melt. *Physical review letters*. [S.l.], APS, v. 122, n. 10, p. 107802, 2019.
- 16 NIMCHINSKY, E. A.; SABATINI, B. L.; SVOBODA, K. Structure and function of dendritic spines. *Annual review of physiology*. [S.l.], Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, v. 64, n. 1, p. 313–353, 2002.

- 17 IOMIN, A. Superdiffusion of cancer on a comb structure. In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.]. Carry Le Rouet, France, 2005. v. 7, n. 1, p. 57.
- 18 IOMIN, A. Superdiffusive comb: Application to experimental observation of anomalous diffusion in one dimension. *Physical Review E*. [S.l.], APS, v. 86, n. 3, p. 032101, 2012.
- 19 MARIN, D. et al. Diffusion—reaction processes on a backbone structure. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. [S.l.], Elsevier, v. 85, p. 105218, 2020.
- 20 CRANK, J. et al. *The mathematics of diffusion*. [S.l.]: Oxford university press, 1979.
- 21 MÉNDEZ, V.; CAMPOS, D.; BARTUMEUS, F. *Stochastic foundations in movement ecology: anomalous diffusion, invasion fronts and random searches*. Berlin, Germany: Springer Verlag, 2014.
- 22 MÉNDEZ, V.; CAMPOS, D.; BARTUMEUS, F. *Stochastic foundations in movement ecology*. [S.l.]: Springer, 2016.
- 23 FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R.; SANDS, M. u. Lições de física—vol. 1. *Tradução de Adriana VR da Silva e Kaline R. Coutinho*. Porto Alegre: Bookman. [S.l.], 2008.
- 24 GARDINER, C. *Stochastic methods*. [S.l.]: springer Berlin, 2009. v. 4.
- 25 TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. D. *Stochastic dynamics and irreversibility*. [S.l.]: Springer, 2015.
- 26 FRANK, T. D. *Nonlinear Fokker-Planck equations: fundamentals and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2005.
- 27 GARCÍA-OJALVO, J.; SANCHO, J. *Noise in spatially extended systems*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- 28 ECKERT, M.; KUPPER, M.; HOHMANN, S. Functional fractional calculus for system identification of battery cells. *at—Automatisierungstechnik*. [S.l.], De Gruyter Oldenbourg, v. 62, n. 4, p. 272–281, 2014.
- 29 HILFER, R. et al. *Applications of fractional calculus in physics*. [S.l.]: World scientific Singapore, 2000. v. 35.
- 30 HASSANI, S. *Mathematical methods: for students of physics and related fields*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008. v. 720.
- 31 RHOADS, G. B.; SHARMA, R. K. *Watermark detection using a fourier mellin transform*. [S.l.]: Google Patents. [S.l.], 2002. US Patent 6,408,082.
- 32 LAYMAN, J. W. The hankel transform and some of its properties. *J. Integer Seq.* [S.l.], v. 4, n. 1, p. 1–11, 2001.
- 33 SMITH, L. M.; KEEFER, D. R.; SUDHARSANAN, S. Abel inversion using transform techniques. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. [S.l.], Elsevier, v. 39, n. 5, p. 367–373, 1988.
- 34 FELDMAN, M. Hilbert transform in vibration analysis. *Mechanical systems and signal processing*. [S.l.], Elsevier, v. 25, n. 3, p. 735–802, 2011.

- 35 EVANGELISTA, L. R.; LENZI, E. K. *Fractional diffusion equations and anomalous diffusion*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.
- 36 BUTKOV, E. *Física matemática*. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos, 1988. v. 2. 264–288 p.
- 37 HERRMANN, R. *Fractional calculus: an introduction for physicists*. [S.l.]: World scientific, 2014.
- 38 BRAGA, C. L. R. *Notas de Física Matemática*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2006.
- 39 BURIONI, R. et al. Anomalous diffusion and hall effect on comb lattices. *Physical Review E*. [S.l.], APS, v. 67, n. 1, p. 016116, 2003.
- 40 SANTOS, M. A. F. d. *Sobre difusões normal e anômala-formalismos e aplicações*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- 41 DVORETSKAYA, O. A.; KONDRATENKO, P. S. Anomalous transport regimes and asymptotic concentration distributions in the presence of advection and diffusion on a comb structure. *Physical Review E*. [S.l.], APS, v. 79, n. 4, p. 041128, 2009.
- 42 IOMIN, A. Subdiffusion on a fractal comb. *Physical Review E*. [S.l.], APS, v. 83, n. 5, p. 052106, 2011.
- 43 RIBEIRO, H. V. et al. Investigating the interplay between mechanisms of anomalous diffusion via fractional brownian walks on a comb-like structure. *New Journal of Physics*. [S.l.], IOP Publishing, v. 16, n. 9, p. 093050, 2014.
- 44 MATHAI, A. M.; SAXENA, R. K.; HAUBOLD, H. J. *The H-function: theory and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009.
- 45 KILBAS ANATOLI, A.; SRIVASTAVA, H. M.; TRUJILLO, J. J. *Theory and applications of fractional differential equations*. [S.l.]: Elsevier, 2006. v. 204.
- 46 GARRA, R.; GARRAPPA, R. The prabhakar or three parameter mittag–leffler function: Theory and application. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*. [S.l.], Elsevier, v. 56, p. 314–329, 2018.
- 47 SILVA, L. D. et al. Green function for a non-markovian fokker-planck equation: Comb-model and anomalous diffusion. *Brazilian Journal of Physics*. [S.l.], SciELO, v. 39, n. 2A, p. 438–487, 2009.
- 48 MAINARDI, F.; PAGNINI, G.; SAXENA, R. Fox h functions in fractional diffusion. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. [S.l.], Elsevier, v. 178, n. 1-2, p. 321–331, 2005.

APÊNDICE A – VARIÁVEIS ALEATÓRIAS

Seja X uma variável aleatória, que pode assumir valores $x = x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Esses possíveis valores de X formam um conjunto Ω , que pode ser contínuo ou discreto. Dessa forma, define-se uma função $P_X(x)$, responsável por atribuir a probabilidade de ocorrência para cada elemento de Ω . Dentre as características pertinentes a essa função, tem-se que a probabilidade deve sempre assumir valor positivo para qualquer x pertencente a Ω , ou seja,

$$P_X(x) \geq 0. \quad (\text{A.1})$$

Além disso, a soma da probabilidade de todos os valores contidos em Ω deve ser unitária. Ou seja, quando considera-se o conjunto todo, não há possibilidade do valor obtido estar fora desse conjunto. Para uma função discreta, a normalização é apresentada pelo somatório:

$$\sum_x P_X(x) = 1 \quad (\text{A.2})$$

Tratando-se do espectro contínuo, a função $P_X(x)$ passa a ser conhecida como **função densidade de probabilidade (FDP)**, de forma que esta função apenas apresentará uma probabilidade quando integrada em um intervalo. Nesse regime, a normalização é apresentada na forma

$$\int_{\Omega} P_X(x) dx = 1. \quad (\text{A.3})$$

Toda a informação estatística de uma variável aleatória X está contida na sua função densidade de probabilidade, porém para alguns sistemas, a informação precisa ser expressa na forma de observáveis. Nesse contexto, o ente responsável por traduzir a informação contida na função densidade de probabilidade na forma de quantidades são os momentos.

Considerando o espectro contínuo, O momento de ordem n de uma variável aleatória X é definido por meio de sua função densidade de probabilidade (22):

$$\langle X^n \rangle = \int_{\Omega} x^n P_X(x) dx. \quad (\text{A.4})$$

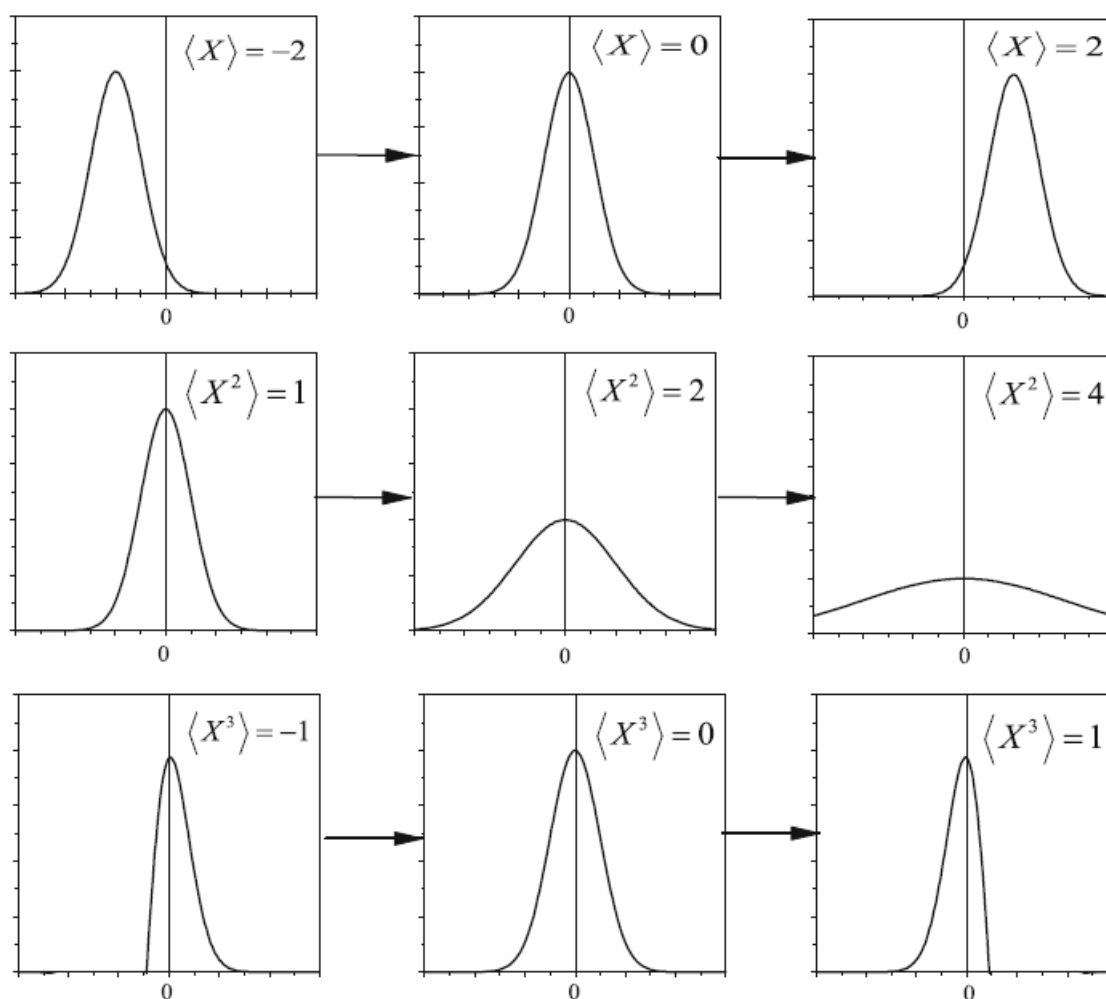
Quando $n = 1$, tem-se o primeiro momento, que recebe atenção especial e é chamado de valor médio, média ou ainda valor esperado de X e é comumente representado como $\langle X \rangle$. Já a diferença entre o segundo momento e o quadrado da média é conhecido como variância ou dispersão e é comumente representado como σ^2 , uma vez que esta quantidade representa o quadrado do desvio padrão σ :

$$\sigma^2 \equiv \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2. \quad (\text{A.5})$$

Cada momento contém parte da informação do sistema. O primeiro momento define a posição do "centro de massa" da função densidade de probabilidade, ou seja, onde a distribuição está centralizada. O segundo momento informa como os valores estão distribuídos em torno

do valor médio, caracterizando as distribuições em altamente concentradas ou fracamente concentradas. O terceiro momento identifica assimetrias da distribuição. Já o quarto momento fornece informações sobre o pico em torno do valor médio. A Figura 8 mostra como os momentos interferem na forma da distribuição:

Figura 8 – Efeito da mudança no valor do primeiro, segundo e terceiro momento de uma Função Densidade de Probabilidade.



Fonte: MÉNDEZ, Vicenç; CAMPOS, Daniel; BARTUMEUS, Frederic. Stochastic foundations in movement ecology. Springer-Verlag Berlin An, 2016. Pg 7

Nem todas as distribuições possuem momentos finitos, caso que acontece quando a integral A.4 não converge. Nesse caso, é pertinente definir um intervalo apropriado no qual a distribuição será bem comportada e só então utilizar os conceitos apresentados. Exemplos de distribuições que possuem essa característica são as distribuições de Lévy e de Lorentz.

APÊNDICE B – A FUNÇÃO DE MITTAG-LEFFLER

Além da já conhecida função Gama, outra função essencial no trato do cálculo fracionário é a função de Mittag-Leffler, que é obtida pela generalização da função exponencial. Assim, escrevendo a exponencial por meio de uma série de potências, tem-se

$$e^z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!}. \quad (\text{B.1})$$

Utilizando o artifício de estender o fatorial ao domínio dos não-inteiros utilizando a função Gama, segundo os argumentos já apresentados no capítulo 3, obtém-se:

$$e^z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(1+n)}. \quad (\text{B.2})$$

Estendendo esta definição com a introdução de um número arbitrário α , com a condição $\alpha > 0$, a definição da função de Mittag-Leffler (que leva este nome por ser primeiramente estudada por este autor em 1903) é apresentada:

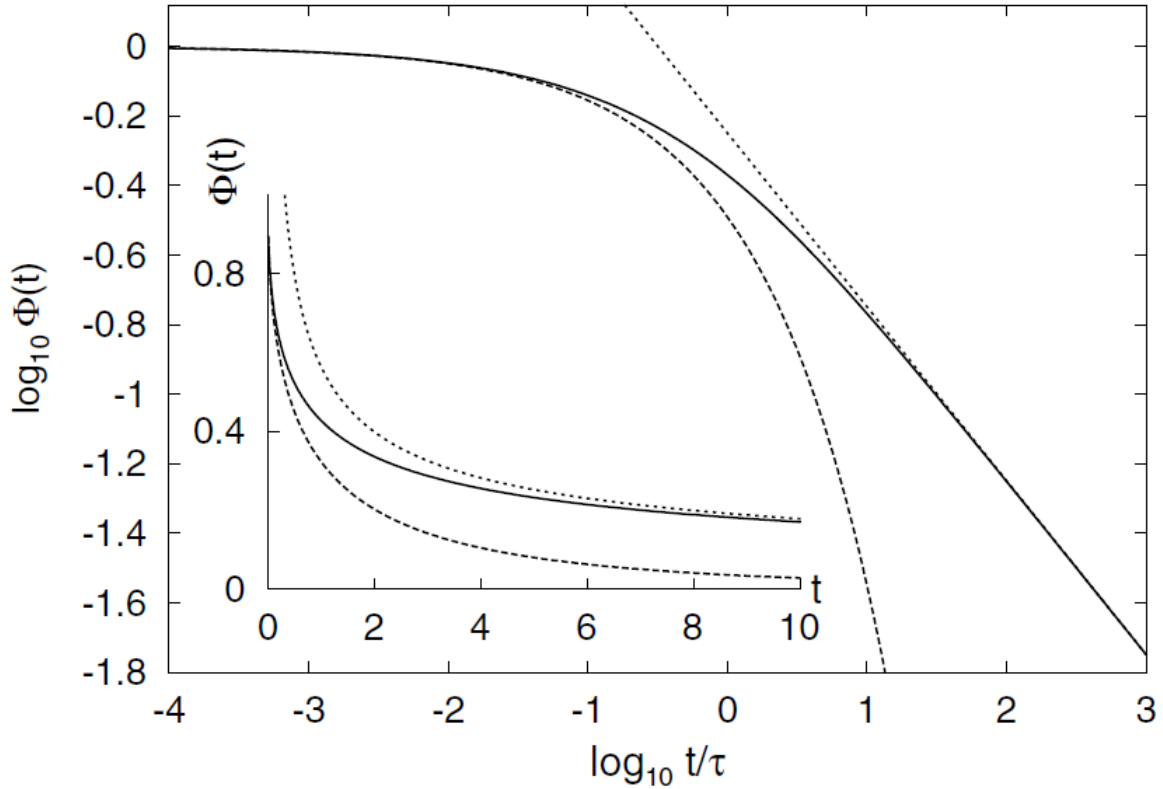
$$E(\alpha, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(1+n\alpha)}. \quad (\text{B.3})$$

Uma extensão ainda mais ampla é obtida pela introdução de um novo parâmetro β , dando origem à função generalizada de Mittag-Leffler:

$$E(\alpha, \beta, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(n\alpha + \beta)}. \quad (\text{B.4})$$

O comportamento desta função está representado na Figura B, na qual é possível identificar que para tempos curtos a função de Mittag-Leffler se assemelha à exponencial e para tempos longos, se assemelha a uma lei de potências.

Figura 9 – Comportamento da Função de Mittag-Leffler. A linha sólida representa a função de Mittag-Leffler $E_\alpha(-(t/\tau)^\alpha)$. A linha tracejada representa a exponencial $\exp(-t^\alpha/\tau^\alpha\Gamma(1+\alpha))$. A linha pontilhada apresenta o comportamento da lei de potência $\frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} (\frac{\tau}{t})^\alpha$. Para tempos curtos a função de Mittag-Leffler se assemelha à exponencial, já para tempos longos se assemelha a uma lei de potências inversa.



Fonte: KLAFTER, Joseph; LIM, SC; METZLER, Ralf. Fractional dynamics recent advances. World Scientific-Hackensack;London. An 2012. Pg 6

Com parâmetros apropriados, várias funções amplamente conhecidas no cálculo usual podem ser obtidas como casos especiais da função de Mittag-Leffler. Alguns exemplos são mostrados na sequência (10):

$$E(2, -z^2) = \cos(z) \quad (\text{B.5})$$

$$E(1, 2, z) = \frac{e^z - 1}{z} \quad (\text{B.6})$$

$$E(2, 2, z) = \frac{\sinh(x)}{z} \quad (\text{B.7})$$

A função de Mittag-Leffler desempenha no cálculo fracionário importância semelhante à função exponencial no cálculo usual. De fato, esta pode ser entendida como a generalização da função exponencial para o domínio dos não-inteiros.

APÊNDICE C – A DISTRIBUIÇÃO DELTA DE DIRAC

Embora muitas vezes referida como uma função, a delta de Dirac representa na verdade um tipo de distribuição, cuja característica é uma concentração pontual e infinita em um determinado ponto do espaço, ou seja,

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

A grande aplicabilidade da função delta de Dirac advém de suas duas principais propriedades quanto à integração:

- Área finita:

Embora a definição da função delta de Dirac apresente um valor infinito, a área representada por essa função em todo o espaço é unitária, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (\text{C.2})$$

Devido à essa propriedade, a função delta de Dirac é muito útil para representar efeitos tidos como instantâneos em Física, como o fechamento de um circuito elétrico, que produz uma corrente fortemente concentrada em um intervalo muito curto de tempo, um corpo submetido a um golpe, uma força concentrada atuando sobre uma viga, (36) etc.

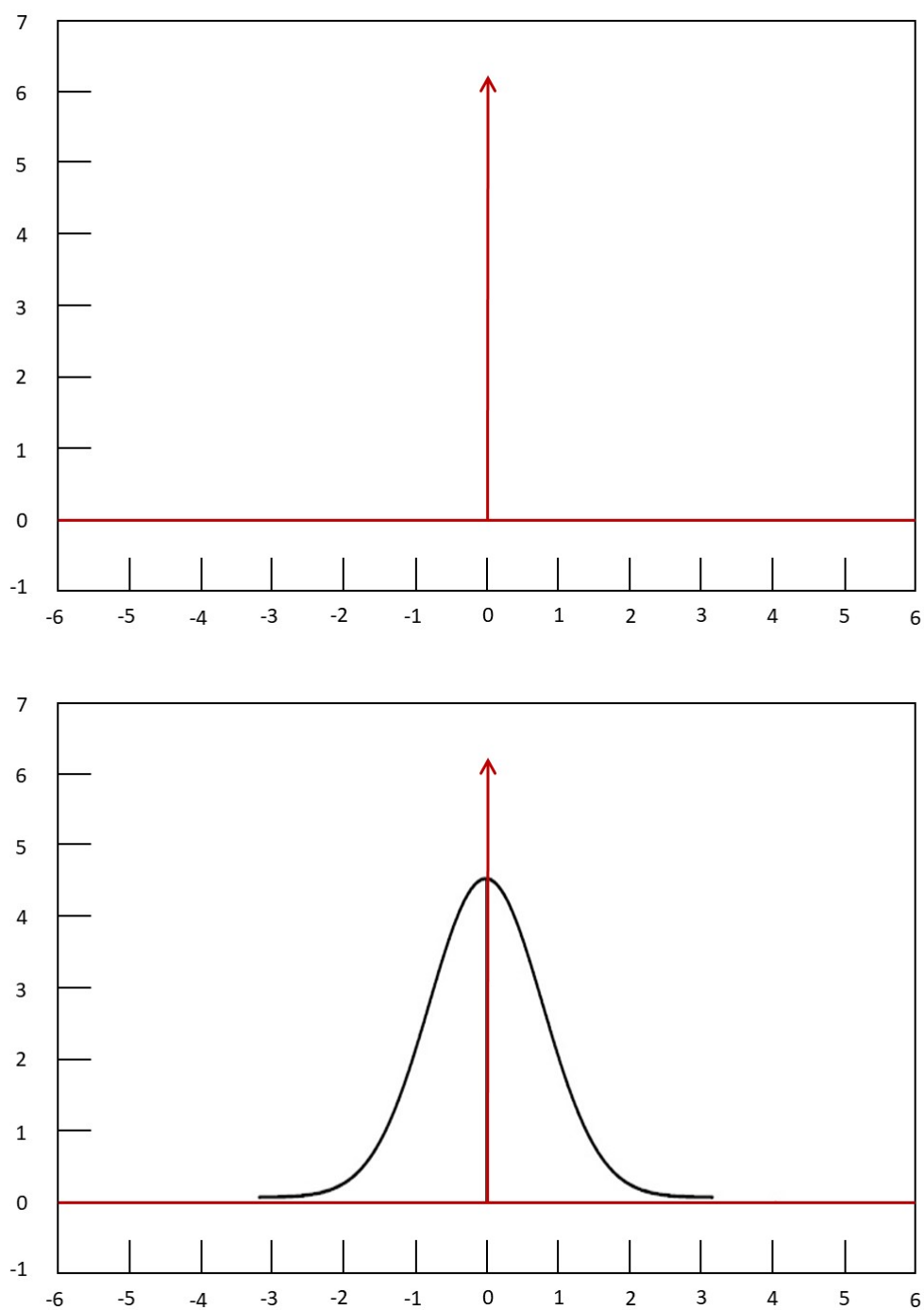
- Propriedade da integração com uma função $f(x)$:

Seja uma função $f(x)$ bem comportada, a integração desta função com a delta de Dirac resulta na própria função tomada na origem, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0). \quad (\text{C.3})$$

A distribuição delta de Dirac está ilustrada na Figura 10, mostrando que esta pode ser obtida da distribuição Gaussiana, no limite em que a largura da distribuição tende a zero e a altura tende a infinito.

Figura 10 – Comparação da delta de Dirac com a Gaussiana. No primeiro cenário, apenas a delta de Dirac está apresentada. Já no segundo caso, ambas são representadas simultaneamente, mostrando que a delta de Dirac pode ser obtida da Gaussiana, quando esta tem altura tendendo a infinito e largura tendendo a zero.



Fonte: A autora

APÊNDICE D – A FUNÇÃO H DE FOX

Também conhecida na literatura como função-H, Mellin–Barnes generalizado ou ainda função de Meijer G (35), a função H de fox tem se mostrado de fundamental importância em teoria da probabilidade e também em cálculo fracionário. Devido a isso, está intimamente ligada aos fenômenos de processos estocásticos não gaussianos e difusão anômala (48).

A função de Fox é definida por meio das integrais de Mellin-Barnes e sua notação pode ser encontrada nas seguintes formas (44):

$$H(x) = H_{p,q}^{m,n}(z) = H_{p,q}^{m,n} \left[z \middle| \begin{smallmatrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{smallmatrix} \right] = H_{p,q}^{m,n} \left[z \middle| \begin{smallmatrix} (a_1, A_1), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_q, B_q) \end{smallmatrix} \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_L \Theta(s) z^{-s} ds, \quad (\text{D.1})$$

seguido da definição $i = (-1)^{1/2}$ e da condição $z \neq 0$. A função z é dada por $z^{-s} = \exp[-s \{ \ln|z| + i \arg z \}]$. Já a função Θ é apresentada pela forma

$$\Theta(s) = \frac{\left\{ \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j + B_j s) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j - A_j s) \right\}}{\left\{ \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j - B_j s) \right\} \left\{ \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j + A_j s) \right\}}. \quad (\text{D.2})$$

Os índices $m, n, p, q \in \mathbb{N}$, com $1 \leq m \leq q, 0 \leq n \leq p$. Os termos $(A_j, B_j) \in \mathbb{R}^+$ e $(a_j, b_j) \in \mathbb{C}$. No caso dos limites inferiores de algum produtório serem maiores do que o respectivo limite superior, levando a produtos vazios ou nulos, define-se que o resultado desse produtório é igual à identidade multiplicativa (ou seja, igual a 1) (35). Como a função Gama não é definida para os números inteiros negativos, a integral à direita da Equação D.1 possui polos, que são separados por meio da escolha do contorno apropriado L . Os polos apresentados por cada produtório são

- Para $\Gamma(b_j + B_j s)$:

$$\xi_{j\nu} = - \left(\frac{b_j + \nu}{B_j} \right), \quad j = 1, \dots, m; \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{D.3})$$

- Para $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$:

$$\omega_{\lambda k} = - \left(\frac{1 - a_\lambda + k}{A_\lambda} \right), \quad \lambda = 1, \dots, n; \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{D.4})$$

Os polos não coincidem entre si, ou seja $A_\lambda(b_j + \nu) \neq B_j(a_\lambda - k - 1)$. O contorno L apresentado na integral D.1 deve separar os polos e pode ter uma das três formas (35, 44):

1. $L = L_{-\infty}$: Esse contorno é um loop que começa em $-\infty + i\phi_1$ e termina em $-\infty + i\phi_2$. Esse loop engloba todos os polos contidos em $\Gamma(b_j + B_j s)$ e nenhum dos polos contidos em $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$.
2. $L = L_{+\infty}$: Esse contorno é um loop que começa em $+\infty + i\phi_1$ e termina em $+\infty + i\phi_2$. Em contraste com o caso anterior, envolve todos os polos contidos em $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$ e nenhum dos polos contidos em $\Gamma(b_j + B_j s)$.

3. $L = L_{i\gamma\infty}$: É um contorno que inicia em $\gamma - i\infty$ e se estende até $\gamma + i\infty$, com $\gamma \in \mathbb{R}$, de forma que todos os polos contidos em $\Gamma(b_j + B_j s)$ são separados dos polos contidos em $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$.

Alguns polos contidos no núcleo da Equação D.1 podem ficar contidos no contorno, dependendo da escolha desse, de forma que a função H de Fox pode ser escrita na forma de uma série.

A função H de Fox contém em si a maior parte das funções especiais utilizadas em matemática aplicada. Dessa forma, funções de Mittag-Leffler, Meijer, Bessel, Whitakker, polinômios de Legendre, entre outras podem ser extraídos da função H de Fox por meio da escolha de parâmetros apropriados (35).

APÊNDICE E – PUBLICAÇÕES REALIZADAS

Os resultados obtidos durante a elaboração desse trabalho foram publicados na forma de artigo sob o nome “*Diffusion—Reaction processes on a backbone structure*”, publicado pela revista “*Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*”. O leitor interessado pode acessar esse artigo pelo link [<https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2020.105218>]. Também desenvolvemos o capítulo “*Chapter 4. Solutions for Fractional Reaction-Diffusion Equations*” do livro “*A Closer Look at the Diffusion Equation*”, aceito e com previsão de publicação para novembro de 2020, pela editora “*NOVA science publishers*”