

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

ANA PAULA DA SILVA KOLTUN

DIFUSÃO - USUAL E ANÔMALA, CÁLCULO FRACIONÁRIO E APLICAÇÕES

**PONTA GROSSA
2022**

ANA PAULA DA SILVA KOLTUN

DIFUSÃO - USUAL E ANÔMALA, CÁLCULO FRACIONÁRIO E APLICAÇÕES

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

2022

K81 Koltun, Ana Paula da Silva
Difusão - usual e anômala, cálculo fracionário e aplicações / Ana Paula da
Silva Koltun. Ponta Grossa, 2022.
93 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.

1. Difusão anômala. 2. Caminhantes aleatórios. 3. Equação de difusão
fracionária. 4. Dessorção. 5. Impedância elétrica. I. Lenzi, Ervin Kaminski. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530.1

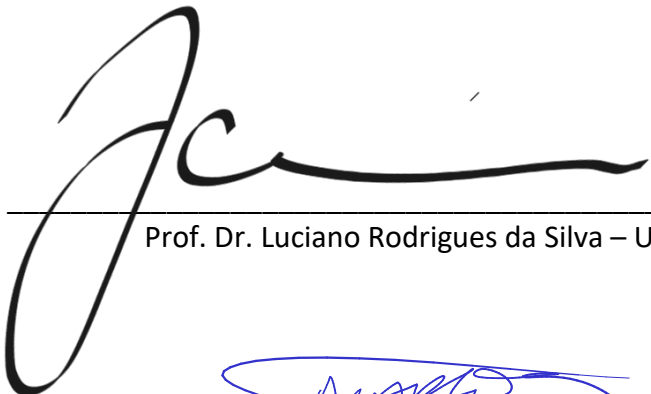
TERMO DE APROVAÇÃO

ANA PAULA DA SILVA KOLTUN

“Difusão - Usual e Anômala, Cálculo Fracionário e Aplicações”

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: 
Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi– UEPG – Presidente


Prof. Dr. Luciano Rodrigues da Silva – UFRN/RN – Titular


Prof. Dr. Antonio Marco Batista - UEPG/PR – Titular

Ponta Grossa, 27 de junho de 2022.

Dedico aos meus pais, que são a inspiração da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, ao meu orientador, Ervin Kaminski Lenzi, pela oportunidade que me deu, onde tive a chance de aprender, por compartilhar seus conhecimentos e agregar muito na minha formação, desde a graduação até o presente momento. Também pelos conselhos e toda experiência de vida compartilhada.

A minha mãe, que sempre tão calma e compreensiva me apoiou em todo instante, pelo suporte em todos os aspectos que necessito, sempre com o carinho e bondade de mãe, que me faz seguir firme no que preciso. Ao meu pai, o qual me inspiro, grande homem de boa índole, ao qual me orgulho de ser filha. Desta forma, agradeço aos dois, por todo suporte que me deram, o grande apoio, principalmente nos tempos de difíceis de pandemia, sempre me incentivando, sem eles nem consigo imaginar como passaria pelas dificuldades que contornamos juntos.

Agradeço aos professores da pós-graduação, que mesmo com a distância que a pandemia causou, deram seu melhor e se continuaram acessíveis, para o auxílio dos alunos.

Aos meus colegas de graduação e aos que continuaram comigo na pós-graduação, que de alguma maneira me ajudaram, mesmo que por meio de uma simples conversa.

Por fim, agradeço a Capes pelo apoio financeiro.

*"O que há de mais incompreensível no mundo é o fato de ele ser compreensível."
(Albert Einstein)*

RESUMO

Dedicamos esta dissertação ao estudo de diversas situações relacionadas aos processos difusivos, onde abordamos situações, que se estendem a processos usuais ou anômalos. Começamos por descrever e analisar os formalismos mais comumente utilizados na descrição destes cenários. Após a introdução e discussão destes formalismos passamos a discutir e analisar as funções que aparecem relacionadas com estes contextos. Depois aplicamos tais desenvolvimentos ao estudo de uma situação com adsorção e desorção e a uma possibilidade de extensão do modelo PNP. Em particular, aplicamos a extensão do modelo PNP a dados experimentais obtendo uma excelente concordância os dados experimentais.

Palavras-chave: Difusão Anômala. Caminhantes Aleatórios. Equação de Difusão Fracionária. Dessorção. Impedância elétrica.

ABSTRACT

We dedicate this dissertation to studying different situations related to diffusive processes, whether usual or anomalous. We start by describing and analyzing the most common formalisms used in describing scenarios. After, we analyze the special functions related to the contexts. Then we apply these developments to the analysis of a situation with adsorption and desorption and a possibility of extending the PNP model. In particular, we used the extension of the PNP model to experimental data, obtaining an excellent agreement with the experimental data.

Keywords: Diffusion. Anomalous Diffusion. Continuous Time Random Walk. Fractional Diffusion Equation. Impedance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Esta figura mostra o comportamento da $\langle(\Delta x)^2\rangle$ dado pela Equação (2.35) para diferentes valores de α . Consideramos, por simplicidade, $2k_B T/\alpha = 1$	21
Figura 2	–	Esta figura mostra o comportamento da distribuição $\rho(x, t)$ dado pela Equação (2.69) para diferentes valores de γ , considerando a condição inicial $\rho(x, 0) = \delta(x)$. Nós consideramos, por simplicidade, $D_\gamma = 1$ e $t = 1$	27
Figura 3	–	Esta figura mostra o comportamento da distribuição $\rho(x, t)$ dado pela Equação (2.82) para diferentes valores de μ , considerando a condição inicial $\rho(x, 0) = \delta(x)$. Consideramos, por simplicidade, $D_\mu = 1$ and $t = 1$	29
Figura 4	–	Representação da função Gamma.	39
Figura 5	–	Representação da função de Mittag-Leffler para alguns valores de γ	41
Figura 6	–	Esta figura mostra o comportamento da Equação (4.22) obtida da Equação (4.20) para diferentes valores de η , onde $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ e $\varphi(x) = \delta(x - x')$. É possível verificar que a escolha de η tem uma direta influência no comportamento assintótico de $\Phi(t)$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$	58
Figura 7	–	Esta figura mostra o comportamento da Equação (4.24) para diferente valores de η e γ , onde $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ and $\varphi(x) = \delta(x - x')$. É possível verificar que a escolha de η pode estar diretamente relacionada ao comportamento assintótico de $\Phi(t)$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$	59
Figura 8	–	Comportamento do deslocamento quadrático médio para diferente valores de η e γ , onde $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ e $\varphi(x) = \delta(x - x')$. É possível verificar que a escolha de η pode ser diretamente relacionada ao comportamento assintótico de $\Phi(t)$. Por simplicidade, consideramos que $\bar{\kappa} = 1$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$	60
Figura 9	–	Esta figura mostra o comportamento da distribuição para diferentes valores de η e γ , com $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $\tau' = \tau$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$	60

- Figura 10 – Esta figura mostra o comportamento do deslocamento quadrático médio para diferentes valores de η e γ , para a condição inicial $\varphi(x) = \delta(x - x')$. As linhas coloridas foram obtidas considerando $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ e as linhas pretas foram obtidas com $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$. Consideramos, por simplicidade, que $\bar{\kappa} = 1$, $\tau' = \tau$, $x' = 1/2$, e $D\tau = 1$ 61
- Figura 11 – Esta figura mostra o comportamento da Equação (4.27) para diferentes valores de η e γ , com $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $\tau' = \tau$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$ 61
- Figura 12 – Figuras (a) e (b) ilustram o comportamento do valor absoluto da impedância e a fase com a frequência, obtidos a partir da Equação (5.18) com: $\bar{\alpha}(\omega) = \alpha_\beta(j\omega)^\beta + \alpha_\gamma(j\omega)^\gamma$. As curvas são consideradas $S = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\kappa = 3.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\alpha_\beta = 0.5 \text{ s}^{\beta-1}$, $\alpha_\gamma = 0.5 \text{ s}^{\gamma-1}$, $\bar{x} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\epsilon = 6.94 \times 10^{-10} \text{ F/m}$, $\tau = 1 \text{ s}$ e $\mathcal{R} = 2167 \Omega$ 67
- Figura 13 – Ilustração do circuito equivalente relacionado com a Equação (5.26), onde $\mathcal{R}_{eff} = \mathcal{R} + 1/(\epsilon\kappa^2\bar{x}S)$ e sendo o elemento de fase constante (CPE) representado pelo termo $C_\gamma = 1/(\epsilon\kappa^2\bar{x}S(j\omega\tau)^\gamma)$ 70
- Figura 14 – Representação do circuito equivalente referente a Equação (5.28). (a) $\beta > 1$, onde $L_\beta = (j\omega\tau)^{\beta-1}/[\epsilon\kappa^2\bar{x}S]$. (b) $\beta < 1$, onde $C_\beta = 1/[\epsilon\kappa^2\bar{x}S(j\omega\tau)^{1-\beta}]$ e $C_\gamma = 1/[\epsilon\kappa^2\bar{x}S(j\omega\tau)^{1+\gamma-\beta}]$ 70
- Figura 15 – Comportamento do valor absoluto da impedância com a frequência é ilustrado na figura (a) e a fase na figura (b), ambas obtidas a partir da Equação (5.23), com $p(\gamma') = \delta(\gamma' - \gamma)$ e o núcleo de integração dado pela Equação (5.27). As curvas são mostradas para os valores que seguem $S = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\kappa = 3.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\bar{x} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\epsilon = 6.94 \times 10^{-10} \text{ F/m}$, $\tau = 1 \text{ s}$ e $\mathcal{R} = 2167 \Omega$. 71
- Figura 16 – Condutividade elétrica $\sigma'(\omega) = (S/d) \sigma(\omega)$ obtida da Equação (5.23) com $p(\gamma') = \delta(\gamma' - \gamma)$ e o núcleo de integração dado pela Equação (5.27) vs. frequência. Os valores dos parâmetros considerados são $S = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\kappa = 3.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\epsilon = 6.94 \times 10^{-10} \text{ F/m}$, $\bar{x} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\tau = 1 \text{ s}$, e $\mathcal{R} = 2167 \Omega$. 72
- Figura 17 – Figura (a) e (b) ilustram o comportamento do valor absoluto da impedância e da fase com a frequência para os modelos e o dado experimental. Os parâmetros são os usados na Ref. (1) (para a concentração $0.1M$ of KCl) e $\gamma = 0.1$, $\beta = 0.15$, e $\tau = 10.8 \text{ s}$ 73

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

CPE	Constant phase elements
CTRW	Continuous Time Random Walks
PDF	Probability density function
PNP	Modelo de Poisson-Nerst-Planck

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	DIFUSÃO E FORMALISMOS	15
2.1	MOVIMENTO BROWNIANO	15
2.2	EQUAÇÃO DE LANGEVIN	18
2.3	CAMINHANTES ALEATÓRIOS	21
2.4	EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK	30
2.5	EQUAÇÃO DE DIFUSÃO, LEI DE FICK E EQUAÇÃO DE CATTANEO	33
2.6	DISCUSSÕES	36
3	FORMULAÇÕES DO CÁLCULO FRACIONÁRIO	37
3.1	FUNÇÕES ESPECIAIS	37
3.1.1	Função Gamma	38
3.1.2	Função De Mittag-Leffler	40
3.1.3	Função H de Fox	43
3.2	INTEGRAL FRACIONÁRIA	44
3.3	DERIVADAS FRACIONÁRIAS	46
3.3.1	Operador Fracionário De Grünwald-Letnikov	46
3.3.2	Operador Fracionário De Riemann-Liouville	48
3.3.3	Operador Fracionário De Caputo	50
4	PROCESSOS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO	52
4.1	INTRODUÇÃO	52
4.2	DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA	53
4.3	EQUAÇÃO DE DIFUSÃO – ADSORÇÃO DESORÇÃO	55
4.4	DISCUSSÕES	62
5	DIFUSÃO ANÔMALA E IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	63
5.1	MODELO DE POISSON - NERST - PLANCK (PNP)	63
5.2	DERIVADA TEMPORAL FRACIONÁRIA DE ORDEM DISTRIBUÍDA	65
5.3	OPERADORES INTEGRO-DIFERENCIAIS – “KERNELS” NÃO SINGULARES	68
5.4	DISCUSSÕES	73
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77

APÊNDICE A – TRANSFORMADAS INTEGRAIS	82
APÊNDICE B – O PROBLEMA DE STURM-LIOUVILLE	86
APÊNDICE C – FUNÇÕES DE BESSEL	89
APÊNDICE D – PUBLICAÇÕES REALIZADAS	93

1 INTRODUÇÃO

Os processos difusivos são um dos processos importantes da natureza, de modo que estão presentes em diferentes situações, que abrangem desde contextos físicos até contextos biológicos, tendo diversas aplicações e sendo fundamental para a ocorrência de diversos fenômenos. Em particular, nos sistemas vivos, sendo um fenômeno essencial para a existência da vida (2, 3). Ela é também observada em outros contextos de interesse tais como a resposta elétrica (4), cristais líquidos (5, 6), nanopartículas de ouro em um polímero fundido (7), mobilidade de macromoléculas em células vivas (8) e meios desordenados (9). Nestas e em demais situações a difusão pode ser usual ou anômala, dependendo do meio ou da interação presente entre as partículas. Estas características têm uma direta influência no comportamento deslocamento quadrático médio que no caso usual temos uma dependência linear com tempo, ou seja,

$$\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \sim t, \quad (1.1)$$

é típico de processos markovianos, que apresentam formas mais simples de processos que são independentes, de forma que o resultado em qualquer instante, depende do resultado que vem a seguir, o passado não influencia nos resultados, ou seja, processos sem memória (10). No caso de uma difusão anômala temos uma dependência não linear com o tempo, por exemplo,

$$\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \sim t^\gamma, \quad (1.2)$$

onde $\gamma < 1$ e $\gamma > 1$ correspondem a subdifusão e superdifusão, respectivamente. Também é possível existir diferentes comportamentos como,

$$\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \sim \ln^\gamma t, \quad (1.3)$$

que estão relacionados a uma difusão ultra lenta (11). Em contraste com essas situações, o deslocamento quadrado médio não é definido para o processo de difusão conectado com as distribuições de Lévy. Em conexão com esses comportamentos para o deslocamento quadrado médio, temos, por exemplo, dinâmica de transporte de fluidos complexos (12), transporte em fluxos viscosos estáveis planos (13), movimento de bacteriófago na superfície da mucosa (14), citoplasma de células humanas (15), entre outros. Do ponto de vista teórico, esses cenários têm sido investigados por meio de diferentes abordagens para obter informações sobre os fenômenos e, conseqüentemente, sobre os processos de difusão presentes nesses sistemas. As equações fracionárias de Fokker-Planck são uma das abordagens utilizadas para investigar essas situações. Eles consideram operadores diferenciais de ordem fracionária, ao invés dos padrões de ordem inteira, e podem ser relacionados a outras abordagens como passeios aleatórios, equações de Langevin generalizadas (16), e equações mestras (17). Outra abordagem consiste em usar equações não lineares Fokker - Planck (18). Esta dissertação será desenvolvida ao longo destes

contextos relacionados aos formalismos usados na análise da difusão anômala. E, em particular, utilizamos os resultados com a extensão do modelo PNP a um contexto experimental. A descrição em detalhes da dissertação segue abaixo.

No Cap. 2 são abordados diferentes formalismos utilizados na descrição da difusão.

Particularmente, começamos pela equação de Langevin que é uma equação diferencial com um termo de força estocástica a qual pode nos conduzir a uma difusão usual ou uma difusão anômala. Tal fato, depende da escolha das funções de correlações que são escolhidas para cada uma das situações de interesse. Na sequência, dentro do mesmo capítulo, consideramos o formalismo de caminhantes aleatórios e mostramos que dependendo da função densidade de probabilidade que escolhemos, podemos obter diferentes processos. Em particular, mostramos uma conexão com as equações de ordem fracionárias sejam as que empregam operadores na variável temporal ou espacial. Neste último caso temos uma relação com as distribuições de Lévy que são assintoticamente caracterizadas por leis de potências. Ressaltando que demais situações como os processos de “resetting” estocástico podem ser abordados dentro deste contexto. Também analisamos como a equação de difusão emerge da equação de

Chapman-Kolmogorov mediante considerações adequadas. E por fim, analisamos a difusão do ponto de vista da combinação da equação de continuidade e da lei de Fick levando em conta as suas generalizações. No Cap. 3, vamos apresentar e discutir várias das funções e operadores presentes no cálculo fracionário. Tais funções serão importantes para os desenvolvimentos dos demais capítulos. Dentre estas funções, temos as funções de Mittag-Leffler, funções generalizadas de Mittag-Leffler, funções H de Fox, entre outras. No Cap. 4, vamos analisar como a heterogeneidade do meio, juntamente com as condições de contorno podem influenciar no processo difusivo das partículas presente em um substrato. Neste sentido, temos a influência de dois fatores que contribuem ao processo difusivo. Além disto, mostramos que os processos que ocorrem durante o processo difusivo têm uma influência direta sobre os processos que ocorrem na superfície, a qual esta adsorvendo e desorvendo partículas. Mostramos que a equação que dá a cinética do processo de adsorção e desorção apresenta uma derivada de ordem não inteira, isto é, fracionária, relacionada cujo o índice está relacionado com a não homogeneidade do meio. No Cap. 5, vamos incorporar as derivadas de ordem fracionárias no modelo PNP modificando a derivada de ordem inteira relacionada a variável temporal. Esta derivada foi estendida ao caso fracionário de forma a conter tanto os kernels que são singulares, como os que não são singulares. Resolvendo as equações vinculadas ao modelo PNP obtivemos a impedância elétrica a qual identificamos com elementos de um circuito elétrico e também com dados experimentais presentes na literatura. Vamos utilizar estes resultados para comparar com os resultados experimentais. Em particular, ao compararmos a impedância elétrica com os dados experimentais obtivemos uma excelente concordância entre o modelo e os dados, sugerindo que os processos tem características que fogem ao formalismo tradicional. No Cap. 6, apresentaremos as nossas conclusões e discussões sobre os desenvolvimentos realizados na dissertação.

2 DIFUSÃO E FORMALISMOS

Neste capítulo vamos apresentar alguns dos formalismos comumente utilizados na descrição dos processos difusivos. Veremos que podemos chegar a equação de difusão usual, utilizando mais de um tipo de formalismo. Também abordaremos através desses formalismos, considerando outros parâmetros, que nos levam a equações de difusão anômala. Desta forma, acrescentando ao nosso estudo ferramentas que podem ser utilizadas para a descrições de fenômenos que envolvem a difusão.

2.1 MOVIMENTO BROWNIANO

Segundo registros históricos foi em 1827, que o botânico Robert Brown (19), observou que partículas de pólen, suspensas em um fluido, neste caso foi a água, apresentam um movimento irregular. Este movimento altamente irregular, é denominado de movimento Browniano, que foi observado, motivou diversos pesquisadores a buscar uma explicação satisfatória. De fato, tiveram várias tentativas para explicar esse fenômeno, mas foi em 1905, com Albert Einstein, que tivemos uma explicação satisfatória para este movimento a qual foi seguida por várias outras contribuições de P. Langevin, A. D. Fokker, M. Smoluchowski, entre outros.

Vamos começar a nossa discussão pela explicação de Einstein (20) sobre o movimento Browniano, a qual nos leva a equação de difusão usual para este fenômeno. Para tal, vamos começar considerando n partículas suspensas em um líquido, sendo que o movimentos das partículas é independente. Também consideraremos que a condição de que o movimento de uma partícula em diferentes tempos é independente. Nesta formulação, temos a presença de um intervalo de tempo τ , uma coordenada x e um incremento Δ , que tem o valor diferente para cada partícula. Em um número dn de partículas, presente no fluido, que se deslocam entre Δ e $\Delta + d\Delta$, podemos escrever:

$$dn = np(\Delta)d(\Delta) . \quad (2.1)$$

A densidade de probabilidade deve ser simétrica e normalizada pois estamos falando de um movimento sem a presença de campos externos. Desta forma, vamos considerar no nosso sistema que $p(\Delta) = p(-\Delta)$ e

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(\Delta)d\Delta = 1 , \quad (2.2)$$

sendo $\rho(x, t)$ a distribuição de partículas, em um instante de tempo t , vamos calcular a distribuição de partículas em um tempo $t + \tau$. Para tal, vamos utilizar a equação de balanço que

segue abaixo:

$$\rho(x, t + \tau) = \int_0^\infty \rho(x + \Delta, t) p(\Delta) d\Delta . \quad (2.3)$$

Esta equação relaciona a densidade de probabilidade na posição, no tempo $t + \tau$, com a densidade de probabilidade no tempo t por meio de uma integral de convolução com $p(\Delta)$, esta dando a dinâmica das partículas no sistema. Considerando o intervalo de tempo τ e o incremento Δ , ambos suficientemente pequenos, podemos escrever as seguintes expansões:

$$\rho(x, t + \tau) = \rho(x, t) + \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} \tau + \dots \quad (2.4)$$

e

$$\rho(x + \Delta, t) = \rho(x, t) + \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \Delta^2 + \dots . \quad (2.5)$$

Substituindo as Equações (2.4) e (2.5) na Equação (2.3), temos:

$$\begin{aligned} \rho(x, t) + \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} \tau + \dots &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, t) p(\Delta) d\Delta + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \Delta p(\Delta) d\Delta \\ &+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta \dots . \end{aligned} \quad (2.6)$$

Devido a condição de simetria com relação a $p(\Delta)$, do lado direito pode ser simplificado. Assim, fazendo as simplificações pertinentes e considerando a expansão até a segunda ordem espacial e primeira ordem na expansão temporal podemos reescrever a Equação (2.6) como segue,

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta . \quad (2.7)$$

A Equação (2.7) é de fato a equação de difusão usual. Para tal basta identificar o coeficiente de difusão na equação acima, ou seja, considerando:

$$D = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta , \quad (2.8)$$

ressaltando que na equação acima estamos considerando que a razão entre τ e a integral referente ao segundo momento é finita no limite em que ambos tendem a zero. Assim, identificando o coeficiente de difusão D na Equação (2.7) chegamos a equação de difusão usual:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} . \quad (2.9)$$

Observe a equação acima que foi obtida fazendo manipulações formais as quais consideram situações envolvendo a questões probabilísticas. Por outro lado, agora vamos apresentar a forma com que Einstein relacionou o coeficiente de difusão com grandezas pertinentes ao sistema físico. Começaremos considerando as partículas como esferas, que estão contidas num volume Δx , e uma seção transversal ΔS , considerando a ação de uma força F_k atuando sobre estas partículas. Para o sistema que estamos analisando, podemos utilizar a Lei de Stokes, que relaciona o raio da esfera com a sua velocidade, ou seja,

$$F_k = 6\pi\eta a v, \quad (2.10)$$

sendo a o raio da partícula, v a velocidade e η a sua viscosidade. Por sua vez, as partículas estão se difundindo em um fluido, por exemplo, devido a um gradiente de pressão, desta forma, temos uma força por unidade de volume, dada por:

$$F_k = -\frac{m}{\bar{\rho}N_A} \frac{\partial P}{\partial x} . \quad (2.11)$$

Utilizando estes resultados, podemos escrever uma equação de balanço entre as forças, que atuam sobre as partículas neste sistema como:

$$F_k = -\frac{m}{\bar{\rho}N_A} \frac{\partial P}{\partial x} = 6\pi\eta av , \quad (2.12)$$

onde ρ é a densidade de massa, m é a massa molar do soluto, N_a é o número de Avogadro. Isso possibilita encontrar uma expressão para a velocidade e consequentemente definir o coeficiente de difusão em termos de quantidades pertinentes ao sistema. Desta forma, encontramos uma expressão para a velocidade da partícula, isolando v na Equação (2.12), podemos escrever a velocidade na forma:

$$v = -\frac{m}{6\pi\eta a \rho N_A} \frac{\partial P}{\partial x} . \quad (2.13)$$

A velocidade encontrada por meio da equação acima pode ser utilizada, para escrever o fluxo que ocorre ao longo do eixo x como segue:

$$J = \rho v = -\frac{m}{6\pi\eta a N_A} \frac{\partial P}{\partial x} . \quad (2.14)$$

Considerando a Lei dos Gases Ideais, que é bem estabelecida, podemos utilizá-la para escrever uma expressão para a pressão e juntamente com a definição de densidade ρ , temos:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{RT\rho}{m} . \quad (2.15)$$

Este resultado substituído na Equação (2.14) referente ao fluxo resulta em:

$$J = -\frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x} , \quad (2.16)$$

a partir da qual podemos obter o coeficiente de difusão em função de grandezas pertinentes ao sistema físico. Assim, fazendo algumas manipulações temos:

$$D = \frac{R}{6\pi\eta a N_A} T . \quad (2.17)$$

Este resultado é importante pois além de relacionar a o coeficiente de difusão com grandezas tais como a viscosidade, também nos mostra que em um fluido o coeficiente de difusão é proporcional a temperatura. Resultado este diferente dos obtidos para um gás que tem como relação $D \propto \sqrt{T}$.

2.2 EQUAÇÃO DE LANGEVIN

Depois de abordarmos a formulação de Einstein para o movimento Browniano, vamos considerar a formulação proposta por P. Langevin, que se baseia essencialmente em uma equação de Newton com a presença de um termo de natureza estocástica (21). Neste sentido, a equação de Langevin, foi a primeira equação diferencial estocástica, onde temos um termo aleatório. Consequentemente o conjunto de soluções desse tipo de equação é uma "função aleatória". Assim, as soluções encontradas para essa equação vão representar uma trajetória aleatória. Então, vamos escrevendo a equação de Langevin. Para tal, vamos considerar que o movimento seja produzido por colisões entre as partículas e as moléculas do fluido, em que as partículas estão suspensas, devido a agitação térmica. Assim equação de Langevin em uma dimensão pode ser escrita como:

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha' v + F_a(t) , \quad (2.18)$$

onde $F_a(t)$ é uma força aleatória, essa força representa as colisões das moléculas do fluido, v é a velocidade de uma partícula, m é a massa dessa partícula, α' é o coeficiente de atrito viscoso. Neste caso estamos considerando que a força aleatória varia rapidamente com o tempo, isso em relação a variação que a velocidade pode sofrer, também não consideramos nenhuma força externa. Para simplificar, podemos reescrever a equação na forma:

$$\frac{dv}{dt} = -\alpha v + \xi(t), \quad (2.19)$$

sendo $\alpha = \alpha'/m$ e $\xi(t) = F_a(t)/m$. Para esta equação, temos que a solução é dada por:

$$v(t) = v_0 e^{-\alpha t} + e^{-\alpha t} \int_0^t e^{\alpha t} \xi(t) dt , \quad (2.20)$$

onde considerações sobre a função $\xi(t)$ devem ser feitas para que possamos calcular valor esperado da velocidade e também o valor esperado do desvio quadrático da velocidade. Neste sentido, vamos começar pelo valor esperado da velocidade que, em termos de um ensemble de partículas, pode ser escrito como segue:

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\alpha t} + e^{-\alpha t} \int_0^t e^{\alpha t} \langle \xi(t) \rangle dt . \quad (2.21)$$

Como discutido de forma breve acima é de se esperar que a força aleatória $\xi(t)$ esteja sujeita a duas condições. A primeira é que o valor esperado da força aleatória seja nulo, isto é, que as forças aleatórias obedeçam a seguinte relação:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 . \quad (2.22)$$

A segunda condição a ser satisfeita diz respeito com relação a função de correlação como segue:

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = C \delta(t - t') , \quad (2.23)$$

onde na segunda condição C é uma constante. Observe a presença da função delta de Dirac na equação acima indicando que a correlação é não nula somente quando $t = t'$ e nula nas demais circunstâncias. Tal característica para a função de correlação esta ligada as características da força aleatória atuando sobre o sistema, que neste caso é totalmente Markoviana. Situações diferentes podem ser consideradas para a função de correlação, implicando em diferentes tipos de forças aleatórias as quais poderão serem conectadas a processos não Markovianos. Aplicando a primeira condição na Equação (2.21), o valor esperado da velocidade pode fica dado por:

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\alpha t} . \quad (2.24)$$

Para encontrar o valor esperado do desvio quadrático da velocidade, começamos calculando a diferença $v(t) - \langle v(t) \rangle$. Neste sentido, temos que:

$$\Delta v = v(t) - \langle v(t) \rangle = e^{-\alpha t} \int_0^t e^{\alpha t} \xi(t) dt . \quad (2.25)$$

Utilizando o resultado dado pela Equação (2.25), o valor esperado do desvio quadrático da velocidade, fica dado por:

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = e^{-2\alpha t} \int_0^t \int_0^t e^{\alpha t' + \alpha t''} \langle \xi(t') \xi(t'') \rangle dt' dt'' . \quad (2.26)$$

A fim de completar nossa análise precisamos resolver esta integral definida. Para isso vamos considerar a condição dada pela Equação (2.23) que substituída na equação acima nos permite, após alguns cálculos, obter o resultado que segue abaixo:

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{C}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha t}) . \quad (2.27)$$

Observe que a Equação (2.27) obtida a partir da equação de Langevin tem um valor estacionário no limite de $t \rightarrow \infty$, este fato implica que a distribuição associada com este processo tem uma largura finita o que tem implicação direta com relação ao espalhamento do sistema. Este fato nos permite utilizar argumentos termodinâmicos para que possamos encontrar a constante C . De fato, considerando que a distribuição após um tempo suficientemente grande atinge um processo de equilíbrio, podemos conectar este resultado com o teorema da equipartição, presente na mecânica estatística. Assim, podemos escrever:

$$\frac{C}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha t}) \rightarrow \frac{C}{2\alpha} = \frac{k_B T}{m} , \quad (2.28)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura. O resultado presente na Equação (2.28) nos permite escrever a constante C , da seguinte forma:

$$C = \frac{2\alpha k_B T}{m} . \quad (2.29)$$

A Equação (2.29) conecta a constante C com a temperatura T , indicando que a força aleatória que atua sobre a partícula tem influencia direta da temperatura. Ou seja de como as demais

moléculas presentes no sistema estão sendo afetadas pela temperatura. Outra grandeza importante dentro deste contexto é o comportamento do valor esperado do deslocamento quadrático médio da posição, para obter tal grandeza devemos observar que $x(t)$ pode ser escrito na forma:

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t') dt' . \quad (2.30)$$

Então, o valor esperado de $x(t)$ pode ser escrito como segue:

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \int_0^t \langle v(t') \rangle dt' . \quad (2.31)$$

Substituindo $\langle v(t) \rangle$, definido pela Equação (2.24) que foi encontrada anteriormente, obtemos o seguinte resultado:

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{v_0}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) , \quad (2.32)$$

implicando que para $t \rightarrow \infty$ temos $\langle x(t) \rangle$. Para obter o comportamento temporal do valor esperado do desvio quadrático de $x(t)$, começaremos calculando a diferença entre $x(t)$ e $\langle x(t) \rangle$, que resulta:

$$x(t) - \langle x(t) \rangle = \frac{1}{\alpha} \int_0^t \xi(t') (1 - e^{\alpha(t-t')}) dt' , \quad (2.33)$$

e consequentemente em:

$$(x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 = \frac{1}{\alpha^2} \int_0^t \int_0^t \langle \xi(t') \xi(t'') \rangle (1 - e^{\alpha(t-t')}) (1 - e^{\alpha(t-t'')}) dt' dt'' . \quad (2.34)$$

A integral presente na equação acima pode ser resolvida utilizando a condição dada pela Equação (2.23), que define a função de correlação. Assim, fazendo alguns cálculos obtemos:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha m} \left[t - \frac{2}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) + \frac{1}{2\alpha} (1 - e^{-2\alpha t}) \right] . \quad (2.35)$$

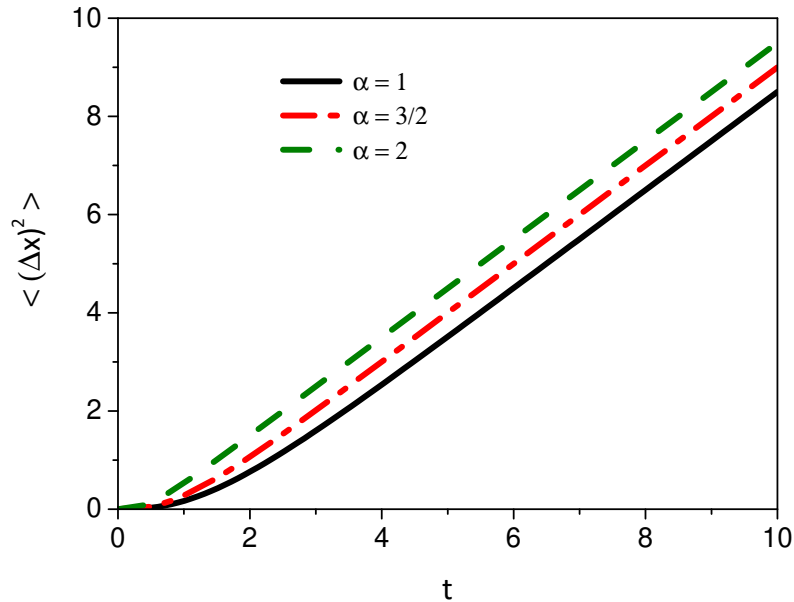
Na Fig. 1 ilustramos o comportamento da Equação (2.35) para diferentes valores de α , como vemos a situação ilustrada abaixo:

Similar ao resultado obtido para o valor esperado do desvio quadrático da velocidade, vamos considerar o limite de tempos longos na equação acima. Este resultado nos indica que o valor esperado do desvio quadrático das posições varia de forma linear com tempo, consequentemente, a distribuição de probabilidades associada a este sistema se espalha de forma linear com o tempo tendendo a uma distribuição uniforme. Utilizando este resultado para tempos suficiente longos e substituindo a constante C encontrada anteriormente, podemos fazer a conectar o coeficiente de difusão com a temperatura como segue abaixo,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \rightarrow 2 \frac{k_B T}{\alpha m} t = 2Dt . \quad (2.36)$$

Assim, encontramos a equação $D = k_B T / (\alpha m)$, que é a relação de Einstein-Smoluchoviski. Ressaltando que este comportamento linear com o tempo obtido para o valor esperado do desvio quadrático de $x(t)$ caracteriza um processo de difusão usual. A difusão anômala se caracteriza

Figura 1 – Esta figura mostra o comportamento da $\langle(\Delta x)^2\rangle$ dado pela Equação (2.35) para diferentes valores de α . Consideramos, por simplicidade, $2k_B T/\alpha = 1$.



Fonte: A autora.

por um comportamento não linear com o tempo para o valor esperado do desvio quadrático de $x(t)$, como por exemplo, $\langle(\Delta x)^2\rangle \sim t^\gamma$ com $\gamma \neq 1$. Tal comportamento pode ser obtido por meio da equação de Langevin desde que função de correlação seja escolhida de forma adequada, por exemplo com um decaimento na forma de lei de potência.

2.3 CAMINHANTES ALEATÓRIOS

Aqui vamos discutir o formalismo das caminhadas aleatórias em tempo contínuo, também conhecida como, em inglês, “Continuous Time Random Walks”, esse termo foi introduzido em 1965, por Elliott W. Montroll (22) e George H. Weiss (23), em um artigo de natureza matemática. Assim como no caso da equação de Langevin, este formalismo tem por objetivo analisar um sistema em um contexto onde processos estocásticos estão presentes. Neste sentido, temos uma relação direta deste formalismo com os processos difusivos, de forma análoga ao caso anterior que envolvia a equação de Langevin. Em particular, vamos abordar tal fato após apresentarmos este formalismo. Vamos começar a nossa discussão sobre o formalismo de caminhadas aleatórias introduzindo uma função densidade de probabilidade, também conhecida como PDF (“probability density function”), a qual denotaremos por $\psi(x, t)$, que está relacionada com o

comportamento do caminhante. Levando em conta $\psi(x, t)$, podemos encontrar a distribuição de probabilidade relacionada ao comprimento dos passos, denotada por $\lambda(x)$ e a distribuição relacionada ao tempo de espera, denotada por $w(t)$, que podem ser escritos respectivamente como:

$$\lambda(x) = \int_0^\infty dt \psi(x, t) \quad (2.37)$$

e

$$w(t) = \int_{-\infty}^\infty dx \psi(x, t) . \quad (2.38)$$

Assim, temos que $\lambda(x)dx$ é a probabilidade de ocorrência de um passo com um dado comprimento no intervalo $(x, x + dx)$ e $w(t)dt$ é a probabilidade de termos um dado tempo de espera entre passos no intervalo de tempo $(t, t + dt)$. Como os comprimentos de passos podem ter valores contínuos, temos duas possibilidades que podem ocorrer, uma delas é o caminhante dar um comprimento de passo x , em um intervalo de tempo entre t e $t + dt$, outra possibilidade é que mesmo após o tempo de espera, o caminhante permaneça no mesmo local, sendo o tamanho do comprimento de passo nulo, sendo $\phi(t)$ este último caso, podemos escrever:

$$\phi(t) + \int_0^t dt' w(t') = 1 . \quad (2.39)$$

Agora, vamos definir $\eta(x, t)$ como sendo a densidade de probabilidade da partícula estar em um ponto x no tempo t . E por sua vez definiremos $\eta(x', t')$ a de probabilidade da partícula estar em um ponto x' no tempo t' . Estas duas densidades de probabilidades estão conectadas por meio da equação:

$$\eta(x, t) = \int_{-\infty}^\infty dx' \int_0^\infty dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - t') + \delta(x) \delta(t), \quad (2.40)$$

que relaciona a pdf $\eta(x, t)$ de chegada na posição x no tempo t , com o evento em x' no tempo t' , dado por $\eta(x', t')$. Observe na Equação (2.40) que a dinâmica de como vai ocorrer a transição do sistema de (x', t') para (x, t) é definida por $\psi(x, t)$. A probabilidade $\rho(x, t)$ de se encontrar a partícula em x no tempo t , de acordo com a dinâmica dada pelas equações acima, que pode ser escrita como:

$$\rho(x, t) = \int_0^t dt' \eta(x, t - t') \phi(t'). \quad (2.41)$$

Desta forma, substituindo a Equação (2.40) na Equação (2.41), temos:

$$\rho(x, t) = \int_0^\infty dt'' \left[\int_{-\infty}^\infty dx' \int_0^\infty dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - t' - t'') + \delta(x) \delta(t - t'') \right] \phi(t''), \quad (2.42)$$

que pode ser reescrita considerando a mudança de variável $\tau = t' + t''$ e utilizando o fato de que $\rho(x', \tau) = \int_0^\infty dt'' \eta(x', \tau - t'') \phi(t'')$. Assim a Equação (2.42) fica dada por:

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^\infty dx' \int_0^\infty d\tau \rho(x', \tau) \psi(x - x', t - \tau) + \phi(t) \delta(x) . \quad (2.43)$$

Obtida a equação para $\rho(x, t)$, agora podemos aplicar as transformadas integrais, de Laplace e Fourier para simplificar a equação. Primeiramente aplicando a transformada de Laplace (veja o Apêndice A, para mais detalhes sobre transformadas integrais) utilizando sua definição e o teorema da convolução, obtemos:

$$\rho(x, s) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \rho(x', s) \phi(x - x', s) + \phi(s) \delta(x). \quad (2.44)$$

Seguindo, aplicamos a transformada de Fourier, utilizando sua definição e o teorema da convolução, podemos mostrar que:

$$\rho(k, s) = \rho(k, s) \psi(k, s) + \phi(s). \quad (2.45)$$

Vamos utilizar a Equação (2.39), para encontrar $\phi(s)$, assim aplicando a transformada de Laplace, obtemos:

$$\phi(s) = \frac{1 - w(s)}{s} \quad (2.46)$$

Substituindo em (2.45) e isolando $\rho(k, s)$:

$$\rho(k, s) = \frac{1}{1 - \psi(k, s)} \frac{1 - w(s)}{s}. \quad (2.47)$$

Utilizando a equação acima podemos descrever, dependendo das considerações que forem feitas, com relação as distribuições vinculadas, em relação a função densidade de probabilidade, diversas situações que podem ocorrer, envolvendo tanto os processos difusivos usuais, como também as situações de difusão anômala. Neste sentido, vamos considerar o caso mais simples, vinculado ao movimento Browniano, ou seja, a difusão usual. Para tal, a função de densidade de probabilidade $\psi(x, t)$ será considerada desacoplada, ou seja, a distribuição com relação ao comprimento dos saltos e ao tempo de espera são independentes um do outro, assim temos que:

$$\psi(k, s) = \lambda(k) w(s). \quad (2.48)$$

Como na difusão usual temos a variância e a média de tempos finitos, devemos ter distribuições associadas com estas funções, que reflitam estas características. Assim, no espaço de Fourier e Laplace, podemos escrever assintoticamente que:

$$\begin{aligned} \lambda(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \lambda(x) \\ &\approx 1 - \frac{k^2}{2} \langle x^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

e

$$\begin{aligned} w(s) &= \int_0^{\infty} dt e^{-st} w(t) \\ &\approx 1 - s \langle t \rangle, \end{aligned} \quad (2.50)$$

observando que $\langle t \rangle = \int_0^\infty dt w(t)t$ é o tempo médio e $\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^\infty dx \lambda(x)x$ é a variância, uma vez que a condição inicial é $\rho(x, 0) = \delta(x)$. Substituindo as Equações (2.49) e (2.50), na Equação (2.47), obtemos:

$$\rho(k, s) \approx \frac{1}{s + Dk^2}, \quad (2.51)$$

sendo o coeficiente de difusão dado por $D = \langle x^2 \rangle / \langle t \rangle$. Uma conexão direta com a equação de difusão pode ser feita ao comparar o resultado obtido, com o resultado da aplicação das transformadas de Laplace e Fourier diretamente na equação de difusão usual. Assim, temos que:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t), \quad (2.52)$$

aplicando as transformadas integrais, com a condição inicial $\rho(x, 0) = \delta(x)$ e as condições de contorno $\rho(\pm\infty, t)=0$, obtemos:

$$s\rho(s, k) = -Dk^2\rho(k, s) + 1, \quad (2.53)$$

isolando $\rho(k, s)$, temos:

$$\rho(k, s) = \frac{1}{s + Dk^2}. \quad (2.54)$$

Desta forma, temos que o resultado dado pela Equação (2.51) é o mesmo que resultado obtido na Equação (2.54), assim mostrando que a partir de considerações adequadas podemos obter a equação de difusão usual. Assim, dependendo das modificações que forem feitas com relação a função densidade de probabilidade, podemos obter várias situações e consequentemente diferentes equações associadas a cada uma destas situações. Neste sentido, vamos considerar que a distribuição de probabilidade relacionadas aos tempos de espera possui um comportamento assintótico de cauda longa, ou seja governado por leis de potências. Tal tipo de situação resulta em uma difusão anômala cujo segundo momento é caracterizado por uma lei de potencia, do tipo $\langle x^2 \rangle \propto t^\gamma$, que dependendo dos valores de γ pode nos resultar em um comportamento subdifusivo ($\gamma < 1$), usual ($\gamma = 1$) ou superdifusivo ($1 < \gamma < 2$). Usando conceitos de caminhantes aleatórios descritos acima é possível obter uma equação de difusão relacionada com este processo. Para tal, vamos considerar que a nossa densidade de probabilidade relativa a parte temporal (tempos de espera), tenha o seguinte aspecto:

$$w(t) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\gamma-1} E_{\gamma, \gamma} \left(-\frac{t^\gamma}{\tau^\gamma} \right) \quad (2.55)$$

onde τ é uma constante e $E_{\alpha, \beta}$ é a função de Mittag-Leffler generalizada, a qual descreveremos em maiores detalhes na próxima seção, que possui um comportamento de relaxação diferente do comportamento da exponencial usual, sendo caracterizada assintoticamente por uma lei de potência. No espaço de Laplace, a equação acima, no limite de $s \rightarrow 0$, fica dada por:

$$w(s) \approx 1 + (s\tau)^\gamma, \quad (2.56)$$

um comportamento bem diferente do obtido para a distribuição vinculada a difusão usual. Com relação a parte espacial, vamos considerar a definida pela Equação (2.49), isto é distribuições

que possuem o segundo momento finito. Substituindo as Equações (2.49) e (2.56) na Equação (2.47), obtemos que:

$$\rho(k, s) \approx \frac{s^{\gamma-1}}{s^\gamma - D_\gamma k^2}, \quad (2.57)$$

com $D_\gamma = \langle x^2 \rangle / \tau^\gamma$, representando o coeficiente de difusão vinculado com este processo. Para obter a equação de difusão vinculada com este processo, vamos começar reescrevendo a equação acima, da forma:

$$s^\gamma \rho(k, s) - s^{\gamma-1} = D_\gamma k^2 \rho(k, s), \quad (2.58)$$

e, conseqüentemente,

$$s\rho(k, s) - 1 = s^{1-\gamma} D_\gamma k^2 \rho(k, s). \quad (2.59)$$

Invertendo as transformadas integrais de Fourier e Laplace, a Equação (2.59) fica dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \frac{D_\gamma}{\Gamma(1-\gamma)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t'). \quad (2.60)$$

A Equação (2.60) possui uma convolução envolvendo o termo difusivo, diferentemente da equação de difusão usual obtida acima. Esta convolução representa o operador fracionário de Riemann-Liouville vinculado a variável temporal. Em particular, ele é definido como segue,

$${}_0D_t^{\bar{\gamma}} \rho(x, t) = \frac{1}{\Gamma(n-\gamma)} \frac{d^n}{dt^n} \int_0^t dt' \frac{\rho(x, t')}{(t-t')^{\bar{\gamma}+1-n}}, \quad (2.61)$$

com $n-1 < \bar{\gamma} < n$. Assim, identificando este operador na Equação (2.60), temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D_\gamma {}_0D_t^{1-\gamma} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) \right), \quad (2.62)$$

que corresponde a uma equação de difusão fracionária aplicada a variável temporal. Seguindo, vamos obter a solução para esta equação considerando uma condição inicial arbitrária do tipo $\rho(x, 0) = \tilde{\rho}(x)$ e as condições de contorno $\rho(x \rightarrow \pm\infty, t) \rightarrow 0$. Aplicando as transformadas integrais na equação acima obtemos:

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + D_\gamma s^{1-\gamma} k^2}, \quad (2.63)$$

para $0 < \gamma < 1$, que difere do resultado da Equação (2.57). Agora, ao invertermos a transformada de Fourier empregamos o teorema de convolução e obtemos:

$$\hat{\rho}(x, s) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \tilde{\rho}(x-x') \mathcal{G}(x', t), \quad (2.64)$$

com

$$\mathcal{G}(x, s) = \frac{1}{2s} \left(\frac{s^\gamma}{D_\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{s^\gamma}{D_\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} |x| \right]. \quad (2.65)$$

Observe que escrevemos a solução dada pela Equação (2.64) é a mais geral possível de forma a contemplar qualquer condição inicial. Em particular, a Equação (2.65) é a função de Green relativa a condição inicial para as condições de contorno dadas acima. Para inverter a transformada de Laplace vamos usar o seguinte procedimento: (i) vamos transformar a nossa transformada de Laplace em uma transformada de Mellin, e depois, (ii) invertemos a transformada de Mellin, obtendo $\rho(x, t)$. Usaremos este artifício devido a facilidade com que vamos poder identificar a nossa solução com a função H de Fox,

$$\mathbf{H}_{p\ q}^{m\ n} \left[x \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), (b_2, B_2), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_L ds \chi(s) x^s$$

$$\chi(s) = \frac{\prod_{i=1}^m \Gamma(b_i - B_i s) \prod_{i=1}^n \Gamma(1 - a_i + A_i s)}{\prod_{i=m+1}^q \Gamma(1 - b_i + B_i s) \prod_{i=1+n}^p \Gamma(a_i - A_i s)} . \quad (2.66)$$

Desta forma, aplicando o procedimento indicado acima obtemos que:

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_\gamma t^\gamma}} \mathbf{H}_{1\ 2}^{2\ 0} \left[\frac{x^2}{4D_\gamma t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (\frac{1}{2}, 1) \end{matrix} \right. \right]_{(0,1)} , \quad (2.67)$$

maiores detalhes sobre a função H de Fox estão na seção seguinte. O comportamento assintótico da equação acima é dado da forma que segue abaixo:

$$\mathcal{G}(x, t) \sim \frac{1}{\sqrt{4\pi D_\gamma t^\gamma}} \sqrt{\frac{1}{2-\gamma}} \left(\frac{2}{\gamma} \right)^{\frac{1-\gamma}{2-\gamma}} \left(\frac{|x|}{\sqrt{D_\gamma t^\gamma}} \right)^{\frac{\gamma-1}{2-\gamma}}$$

$$\times \exp \left[-\frac{2-\gamma}{2} \left(\frac{\gamma}{2} \right)^{\frac{\gamma}{2-\gamma}} \left(\frac{|x|}{\sqrt{D_\gamma t^\gamma}} \right)^{\frac{2}{2-\gamma}} \right] , \quad (2.68)$$

que possui o comportamento de uma exponencial alongada, diferente do comportamento presente na difusão usual que é do tipo Gaussiano. Substituindo esta equação em (2.64) temos a solução para uma condição inicial genérica como segue:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_\gamma t^\gamma}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \tilde{\rho}(x') \mathbf{H}_{1\ 2}^{2\ 0} \left[\frac{(x-x')^2}{4D_\gamma t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (\frac{1}{2}, 1) \end{matrix} \right. \right]_{(0,1)} . \quad (2.69)$$

Na Fig. 2 ilustramos o comportamento da solução para diferentes valores de γ , como podemos ver abaixo, seu comportamento é da forma:

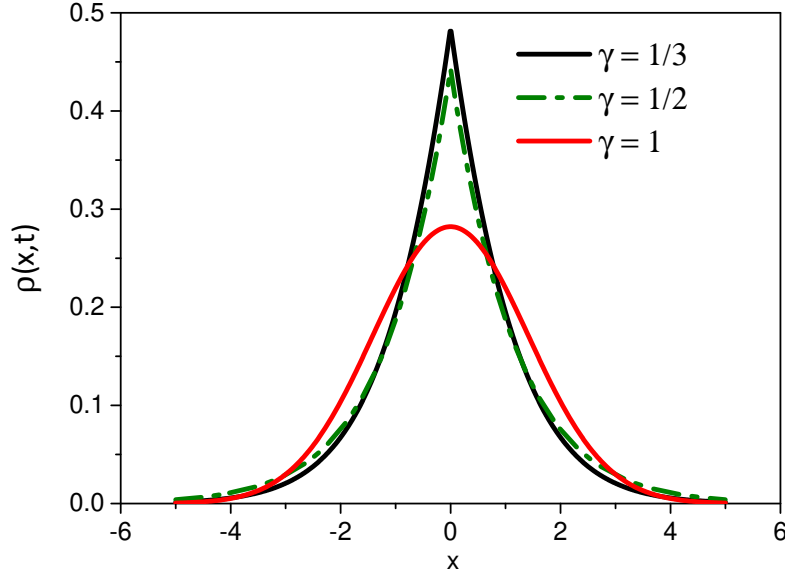
Por completeza, vamos retornar a Equação (2.62) e incorporar a presença de forças externas presente no sistema que neste caso nos conduzem a equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D_\gamma {}_0 D_t^{1-\gamma} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) - F(x, t) \rho(x, t) \right) , \quad (2.70)$$

e obter uma equação integral que nos permita fazer correções de forma perturbativa sobre a solução devido as forças que atuam sobre o sistema. Assim, para desenvolvermos os nossos procedimentos de cálculos vamos considerar o termo que contém a força externa como um termo de fonte. Então temos,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = {}_0 D_t^{1-\gamma} \left(D_\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) \right) - \alpha(x, t) \quad (2.71)$$

Figura 2 – Esta figura mostra o comportamento da distribuição $\rho(x, t)$ dado pela Equação (2.69) para diferentes valores de γ , considerando a condição inicial $\rho(x, 0) = \delta(x)$. Nós consideramos, por simplicidade, $D_\gamma = 1$ e $t = 1$.



Fonte: A autora.

e

$$\alpha(x, t) = {}_0D_t^{1-\gamma} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[F(x, t) \rho(x, t) \right] \right\} . \quad (2.72)$$

Repetindo o procedimento de cálculo, na ausência de forças externas, obtemos que a transformadas de Fourier e Laplace da Equação (2.71) implicam no resultado:

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + D_\gamma s^{1-\gamma} k^2} - \frac{\alpha(k, s)}{s + D_\gamma s^{1-\gamma} k^2} . \quad (2.73)$$

Invertendo ambas as transformadas temos,

$$\rho(x, t) = \rho^{(0)}(x, t) - \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}(x - x', t - t') \alpha(x', t') , \quad (2.74)$$

com

$$\rho^{(0)}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \tilde{\rho}(x - x') \mathcal{G}(x', t) . \quad (2.75)$$

Substituindo $\alpha(x, t)$ na Equação (2.74) e integrando por partes, obtemos:

$$\rho(x, t) = \rho^{(0)}(x, t) + \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}(x - x', t - t') {}_0D_t^{1-\gamma} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[F(x, t) \rho(x, t) \right] \right\} . \quad (2.76)$$

A Equação (2.76) é a equação que procuramos e ela pode ser usada, por exemplo, para calcular perturbativamente a influência de uma força externa aplicada ao sistema. Observando que na

ausência de forças externas ela recupera a Equação (2.62). Outra possibilidade, consiste em considerar um comportamento de cauda longa para a distribuição relacionada com o comprimento dos passos. Particularmente, no caso de um comportamento cauda longa temos uma relação direta com as derivadas de ordem fracionárias relacionadas a variável espacial. Dentro deste contexto, uma possibilidade é considerar:

$$\lambda(k) \approx 1 - \sigma_\mu |k|^\mu, \quad (2.77)$$

que implica em:

$$\rho(k, s) \approx \frac{1}{s - D_\mu |k|^\mu}, \quad (2.78)$$

com $D_\mu = \sigma_\mu / \langle t \rangle$, representando o coeficiente de difusão. A Equação (2.78) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} D_\mu \sin\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \Gamma(1 + \mu) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\rho(x', t)}{|x - x'|^{\mu+1}}, \quad (2.79)$$

onde temos uma convolução no termo difusivo envolve a variável espacial. Podemos relacionar tal convolução com o operador de do tipo Riez-Wely,

$$\frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} \rho(x, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \Gamma(1 + \mu) \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\rho(x', t)}{|x - x'|^{\mu+1}}. \quad (2.80)$$

Utilizando esta definição, a Equação (2.79) pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D_\mu \frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} \rho(x, t). \quad (2.81)$$

As soluções para a Equação (2.79) são dadas em termos da distribuição de Lévy. Em particular, temos que:

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \bar{\rho}(x) \mathcal{G}_\mu(x - x', t), \quad (2.82)$$

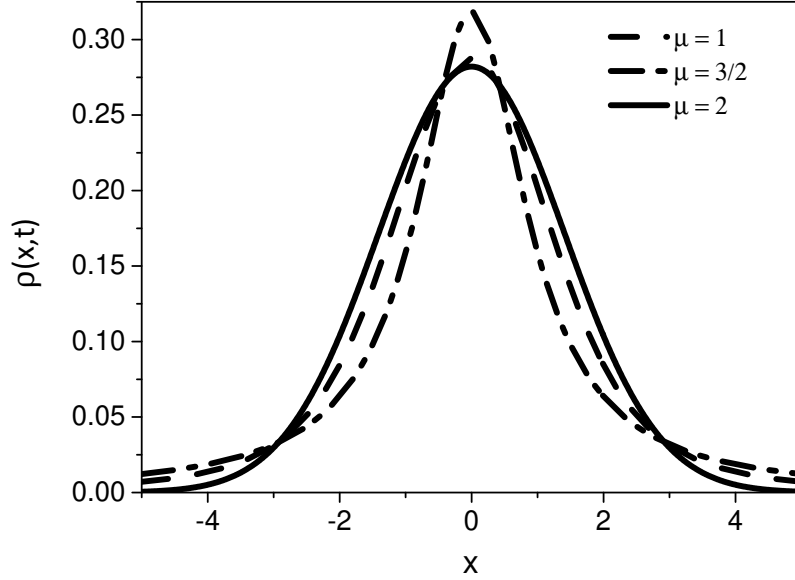
onde:

$$\mathcal{G}_\mu(x, t) = L_\mu(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx - |k|^\mu D_\mu t}. \quad (2.83)$$

Na Fig. 3 ilustramos o comportamento da solução para diferentes valores de μ :

Em contraste com o resultado que obtivemos ao empregarmos derivadas fracionárias na variável temporal as distribuições que emergem ao aplicarmos derivadas fracionárias na variável espacial não tem o segundo momento finito. Isto implica que elas não seguem o teorema do limite central, mas sim uma generalização do mesmo conhecida como teorema de Lévy-Gnedenko. Podemos obter mais informação da equação acima ao analisarmos ela sob o enfoque de caminhantes aleatórios. Neste caso, o que acontece é uma mudança nos comprimentos dos saltos provocada pelo emprego da derivada fracionária na variável espacial. Em particular, o caminhante passa a efetuar saltos longos. A densidade de probabilidade que caracteriza os saltos

Figura 3 – Esta figura mostra o comportamento da distribuição $\rho(x, t)$ dado pela Equação (2.82) para diferentes valores de μ , considerando a condição inicial $\rho(x, 0) = \delta(x)$. Consideramos, por simplicidade, $D_\mu = 1$ and $t = 1$.



Fonte: A autora.

então adquire um comportamento de cauda longa caracterizando um processo superdifusivo do tipo Lévy. Vamos agora analisar a equação que segue:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_\mu \frac{\partial^\mu \rho}{\partial |x|^\mu} - \frac{\partial}{\partial x} [F(x, t)\rho], \quad (2.84)$$

considerando o termo de força externa de forma perturbativa, como no caso anterior. Repetindo o procedimento empregado acima obtemos tomando a transformada de Laplace e Fourier da Equação (2.84), dada por:

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + D_\mu |k|^\mu} . \quad (2.85)$$

Invertendo a equação acima obtemos:

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\mu(x - x', t - t') \tilde{\rho}(x') , \quad (2.86)$$

onde $\mathcal{G}_\mu(x, t) = L_\mu(x, t)$. E a Equação integral associada a Equação (2.84), e temos:

$$\rho(x, t) = \rho^{(0)}(x, t) - \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\mu^{(2)}(x - x', t - t') F(x', t') \rho(x', t') . \quad (2.87)$$

onde

$$\rho^{(0)}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \tilde{\rho}(x) \mathcal{G}_\mu(x - x', t) \quad (2.88)$$

e

$$\mathcal{G}_\mu^{(2)}(x, t) = -\frac{d}{dx}L_\mu(x, t) = \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} k \operatorname{sen}(kx) e^{-tD_\mu|k|^\mu} . \quad (2.89)$$

Outras possibilidades também são possíveis, tais como as que combinam estes dois últimos casos. Assim, com os desenvolvimentos feitos acima vemos que o formalismo de caminhantes aleatórios é uma ferramenta poderosa e nos permite obter a descrição de uma ampla classe de fenômenos.

2.4 EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK

De forma análoga às seções anteriores, vamos discutir mais um dos formalismos usados na descrição do movimento Browniano, a equação de Fokker-Planck que foi utilizada por Andriaan Daniel Fokker (24) e Max Karl Planck (25), para descrevê-lo. Para obter a equação de Fokker-Planck vamos seguir a abordagem descrita na Ref. (26), reproduzindo seus cálculos. Neste sentido, começaremos considerando um evento aleatório que ocorre em um instante também aleatório. Assim, em nossas considerações seja y_i um evento inicial em um instante t_i inicial e um evento final y_f em um instante final t_f , sendo a probabilidade condicional de ocorrência dada por $\rho(y_f, t_f; y_i, t_i)$. Como estamos considerando que a sequência de eventos é markoviana, ou seja, o próximo evento depende apenas do estado atual, não da sequência de eventos que o precederam. Devido a este fato, podemos utilizar a relação de Chapman-Kolmogorov, que é dada, na sua versão discreta por:

$$\rho(y_f, t_f; y_i, t_i) = \sum_k \rho(y_f, t_f; y_k, t_k) \rho(y_k, t_k; y_i, t_i), \quad (2.90)$$

onde os elementos intermediários são representados pelo índice k . Para escrever essa equação em sua versão contínua, para a densidade de probabilidades, devemos considerar ao invés do somatório uma integral, ou seja,

$$\rho(y_f, t_f; y_i, t_i) = \int \rho(y_f, t_f; y_k, t_k) \rho(y_k, t_k; y_i, t_i) dy_k. \quad (2.91)$$

Seguindo, podemos reescrever a relação de Chapman-Kolmogorov considerando que o instante inicial pode ser denotado aleatoriamente, de modo que as probabilidades condicionais dependem apenas do que ocorre entre o instante inicial e final, levando isso em consideração podemos escrever que:

$$\rho(y_f, t_f - t_i; y_i) = \int \rho(y_f, t_f - t_k; y_k) \rho(y_k, t_k - t_i; y_i) dy_k. \quad (2.92)$$

Agora para uma melhor manipulação da equação, introduzimos a mudança de variáveis $t_f - t_i = t + \Delta t$ e $t_k - t_i = t$, que substituídas na equação acima implicam em:

$$\rho(y_f, t + \Delta t; y_i) = \int \rho(y_k, t; y_i) \rho(y_f, \Delta t; y_k) dy_k . \quad (2.93)$$

Depois dos desenvolvimentos acima, vamos utilizar a relação de Chapman-Kolmogorov na forma da Equação (2.93), para o caso do movimento browniano, escrevendo a equação para a distribuição de velocidade, onde introduzimos a probabilidade $\rho(v, \Delta t; v')$, temos:

$$\rho(v, t + \Delta t; v_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', t; v_0) \rho(v, \Delta t; v') dv' . \quad (2.94)$$

Aqui temos uma espécie de probabilidade de transição, no sentido de transição de dois estados, com velocidades diferentes. Para conduzir os nossos cálculos, vamos introduzir uma função distribuição $\phi(v)$. Esta função aplicada na Equação (2.94) implica em:

$$\rho(v, t + \Delta t; v_0) \phi(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', t; v_0) \rho(v, \Delta t; v') \phi(v) dv' . \quad (2.95)$$

Integrando a equação com relação a velocidades v , temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v, t + \Delta t; v_0) \phi(v) dv = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', t; v_0) \rho(v, \Delta t; v') \phi(v) dv' dv, \quad (2.96)$$

manipulando ao lado direito da equação acima, isto é, expandindo $\phi(v)$ em série de Taylor, em torno de $v = v'$ obtemos:

$$\phi(v) = \phi(v') + \phi'(v')(v - v') + \frac{1}{2} \phi''(v')(v - v')^2 + \dots , \quad (2.97)$$

substituindo na integral definida pela Equação (2.96), temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v, t; v_0) \phi(v) dv = \int_{-\infty}^{\infty} dv \rho(v, \Delta t; v') \left[\phi(v') + \phi'(v')(v - v') + \frac{1}{2} \phi''(v')(v - v')^2 + \dots \right] \quad (2.98)$$

Para facilitar os cálculos, vamos considerar que:

$$A(v') \Delta t = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v, \Delta t; v') (v - v') dv \quad (2.99)$$

e

$$B(v') \Delta t = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v, \Delta t; v') (v - v')^2 dv , \quad (2.100)$$

substituindo as Equações (2.99) e (2.100), temos, considerando a expansão de $\phi(v)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', \Delta t; v') \phi(v) dv = \phi(v') + \phi'(v') A(v') \Delta t + \frac{1}{2} \phi''(v') B(v') \Delta t + \dots . \quad (2.101)$$

Utilizando os desenvolvimentos feitos acima com relação a distribuição $\phi(v)$, e usando $A(v') \Delta t$ e $B(v') \Delta t$ definidos acima, podemos reescrever o lado direito da Equação (2.96) como segue:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', t; v_0) \rho(v, \Delta t; v') \phi(v) dv' dv &= \int_{-\infty}^{\infty} dv' \rho(v', t; v_0) \phi(v') \\ + \int_{-\infty}^{\infty} dv' \rho(v', t; v_0) \phi'(v') A(v') \Delta t &+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dv' \rho(v', t; v_0) \phi''(v') B(v') \Delta t + \dots , \end{aligned}$$

fazendo integrações por partes, as integrais do lado direito da equação acima podem ser escritas como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', t; v_0) A(v') \phi'(v') dv' = - \int_{-\infty}^{\infty} \phi(v') \frac{\partial}{\partial v'} [A(v') \rho(v', t; v_0)] dv' \quad (2.102)$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v', t; v_0) B(v') \phi''(v') dv' = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(v') \frac{\partial^2}{\partial v'^2} [B(v') \rho(v', t; v_0)] dv' . \quad (2.103)$$

As Equações (2.102) e (2.103) substituídas na Equação (2.101), e também fazendo uma expansão com relação ao fato de Δt ser suficientemente pequeno temos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v, t; v_0) \phi(v) dv + \Delta t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t} \rho(v, t; v_0) \phi(v) dv + \dots = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v, t; v_0) \phi(v) dv \\ - \int_{-\infty}^{\infty} \phi(v') \frac{\partial}{\partial v'} [A(v') \rho(v', t; v_0)] dv' \Delta t + \int_{-\infty}^{\infty} \phi(v') \frac{\partial^2}{\partial v'^2} [B(v') \rho(v', t; v_0)] dv' \Delta t + \dots \end{aligned} \quad (2.104)$$

Desta forma, utilizando os resultados obtidos, organizando e reorganizando, encontramos:

$$\frac{\partial \rho(v, t; v_0)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v} [A(v) \rho(v, t; v_0)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} [B(v) \rho(v, t; v_0)], \quad (2.105)$$

que é a equação de Fokker-Planck, sendo que os coeficientes $A(v)$ e $B(v)$ são escolhidos de acordo com o problema a ser trabalhado. Particularmente, podemos ter várias formas para os coeficientes presentes na equação acima. Uma possibilidade é considerar:

$$A(v) = -kv, \quad (2.106)$$

onde k é constante e,

$$B(v) = 2D = \text{const} . \quad (2.107)$$

Neste caso a Equação (2.105), fica escrita como:

$$\frac{\partial \rho(v, t; v_0)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v} [(-kv) \rho(v, t; v_0)] + D \frac{\partial^2}{\partial v^2} \rho(v, t; v_0) , \quad (2.108)$$

que para a condição inicial do tipo $\rho(v, 0; v_0) = \delta(v - v_0)$ e condições de contorno do tipo $\rho(\pm\infty, t; v_0) = 0$, tem como solução:

$$\rho(v, t; v_0) = \sqrt{\frac{k}{2D\pi(1 - e^{-2kt})}} \exp\left(-\frac{k(v - v_0 e^{-kt})^2}{2D(1 - e^{-2kt})}\right) . \quad (2.109)$$

Esta solução possui um comportamento estacionário para tempos longos, diferente dos casos estudados anteriormente devido a dependência de $A(v)$ com a velocidade.

2.5 EQUAÇÃO DE DIFUSÃO, LEI DE FICK E EQUAÇÃO DE CATTANEO

Das situações investigadas anteriormente, vimos algumas formas de abordar um processo difusivo, sendo que todas estas formas nos levam a uma equação de difusão, que envolve uma derivada temporal e um termo de derivada segunda que resulta das forças estocásticas que estão atuando no sistema. Sendo claro que outros termos podem estar presentes na equação, tais como termos de força externa e fontes (ou sumidouros). Outras maneiras de formular, a abordagem de um processo difusivo podem também serem consideradas como a combinação da equação de continuidade com a Lei de Fick (27, 28), ou modificações da lei de Fick.

Neste sentido, vamos começar apresentando a equação de continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) + \frac{\partial}{\partial x}J(x, t) = 0, \quad (2.110)$$

que relaciona os fluxos de partículas em um determinado volume, com as variações de partículas dentro do volume considerado. Ressaltando que integrando a Equação (2.110) sobre todo o espaço e levando em conta que J deve se anular em $x \rightarrow \pm\infty$, devido as condições de contorno, podemos mostrar que $\int dx \rho(x, t) = \text{constante}$. Assim, considerando termos adicionais na equação de continuidade tem implicações diretas sobre a conservação de partículas no sistema. A questão com relação a descrição do processo difusivo é qual a forma para o fluxo que devemos escolher, a fim de que tenhamos a descrição adequada do sistema. Neste sentido, temos a lei de Fick que estabelece que:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) , \quad (2.111)$$

onde D é o coeficiente de difusão que contém as propriedades do meio. A Equação (2.118) substituída na Equação (2.110) resulta na equação que segue:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) , \quad (2.112)$$

que é a equação de difusão em sua forma usual. Particularmente a solução desta equação para o caso em que temos as condições de contorno do tipo $\rho(\pm\infty, t) = 0$ e a condição inicial $\rho(x, 0) = \bar{\rho}(x)$, é dada por:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \bar{\rho}(x') \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) . \quad (2.113)$$

Utilizando esta solução, podemos obter o segundo momento, que para o caso da condição inicial do tipo $\rho(x, 0) = \delta(x)$ fica dado por:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \rho(x, t) , \quad (2.114)$$

que é uma das propriedades importantes na descrição de processo difusivo, conforme já discutimos anteriormente. De fato, ele nos diz com que rapidez ocorre o nosso processo de difusão.

Outra possibilidade para o fluxo é considerar:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) + F(x, t) \rho(x, t) , \quad (2.115)$$

que corresponde a uma generalização da lei de Fick, onde temos a presença de campos externos atuando no sistema. A Equação (2.115) substituída na Equação (2.110) implica em:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} \left[F(x, t) \rho(x, t) \right] , \quad (2.116)$$

cujas soluções dependem também da escolha da força externa que atua no sistema em consideração. Particularmente, no caso em que temos uma força externa independente do tempo que pode ser associada a um potencial com mínimo a Equação (2.116) admite uma solução estacionária. No limite de tempos longos, isto é, $t \rightarrow \infty$ ela fica dada por:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(x, t) = e^{-V(x)/D} / Z , \quad (2.117)$$

onde $Z = \int dx e^{-V(x)/D}$, corresponde ao fator de normalização.

A descrição de processos difusivos dado pela equação de difusão, apresentada acima, apresenta limitações, sendo válida somente para escalas de tempo grandes, comparadas com a escala de tempo das colisões que causam a difusão. O mesmo vale para os demais desenvolvimentos feitos anteriormente. Uma das limitações físicas mais intrigantes da equação de difusão usual (que é do tipo parabólica) é a velocidade de propagação infinita inerente a ela. Em muitos lugares, têm sido apontado que tal comportamento é causado pela hipótese implícita de que a frequência de colisões não é ilimitada. Por outro lado, tomar uma frequência de colisões finita em consideração num processo difusivo é muito difícil. Uma das formas de levar tal fato em consideração, consiste em considerar a modificação que segue para o fluxo,

$$\tau_c \frac{\partial}{\partial t} J(x, t) + J(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) , \quad (2.118)$$

que sob condições apropriadas pode ser escrita como:

$$J(x, t) = - \int_0^t dt' K(t - t') \frac{\partial}{\partial x} \rho(x; t'). \quad (2.119)$$

Nesta equação, o núcleo é dado por:

$$K(t) = \frac{D}{\tau_c} \exp \left(-\frac{|t|}{\tau_c} \right) , \quad (2.120)$$

que substituído na equação de continuidade resulta em:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x; t) = \frac{D}{\tau_c} \int_0^t dt' e^{-\frac{|t-t'|}{\tau_c}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x; t') . \quad (2.121)$$

Observe que a Equação (2.121) diferentemente das equações anteriores possui um kernel exponencial, refletindo o fato de termos uma velocidade de fase finita para este sistema. Agora, aplicando o operador $\tau \partial_t e^{t/\tau}$ na equação acima obtemos:

$$\left(\tau_c \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \right) \rho(x; t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x; t) . \quad (2.122)$$

A Equação (2.122) é a equação de Cattaneo, que é uma equação de difusão usual acrescida de um termo de derivada segunda no tempo, i.e., uma equação do tipo hiperbólica.

Vamos analisar esta equação e seus momentos considerando as condições iniciais:

$$\rho(x) = \delta(x) \quad \text{e} \quad \left. \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) \right|_{t=0} = 0, \quad (2.123)$$

e a condição de contorno $\rho(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$. Para investigar a solução da Equação (2.122) vamos fazer a seguinte mudança de variável $t = 2\tau_c \tau$, $x = \sqrt{4D\tau_c} \xi$. Então aplicando a transformação de variáveis obtemos:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + 2 \frac{\partial}{\partial \tau} \right) \rho(x; t) = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \rho(x; t) . \quad (2.124)$$

A transformada de Fourier-Laplace da Equação (2.124) é:

$$\rho(k; s) = \frac{s + 2}{s^2 + 2s + k^2} . \quad (2.125)$$

Invertendo a transformada de Laplace e usando as propriedades das funções de Bessel (que podem ser vistas em mais detalhes no apêndice C) e da função delta de Dirac obtemos:

$$\begin{aligned} \rho(\xi, \tau) &= \frac{e^{-\tau}}{\sqrt{4\pi D\tau_c}} \left\{ \left[I_0 \left(\sqrt{\tau^2 - \xi^2} \right) + \frac{\tau}{\sqrt{\tau^2 - \xi^2}} I_1 \left(\sqrt{\tau^2 - \xi^2} \right) \right] \right. \\ &\quad \times \left. \chi_{-\tau, \tau} + (\delta(\xi + \tau) + \delta(\xi - \tau)) \right\} , \end{aligned} \quad (2.126)$$

onde $I_0(x)$ e $I_1(x)$ são funções de Bessel modificadas, $\chi_{-\tau, \tau}$ é uma função de valor unitário para $-\tau < \xi < \tau$ e zero para os demais intervalos. Observe que para tempos suficientemente longos, i.e., $\tau_c \rightarrow 0$, a solução acima recupera a solução obtida da equação de difusão usual. Para verificarmos tal fato basta, usarmos a expansão assintótica da, função de Bessel para o grande argumento. Assim, após alguns cálculos podemos verificar que:

$$\rho(x, t) \approx \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{4D\pi t}} \left(1 - \frac{\tau_c}{4t} + \frac{3\tau}{4t} \left(\frac{x^2}{Dt} \right) + \dots \right) . \quad (2.127)$$

O primeiro termo corresponde ao processo de difusão usual, os demais termos correspondem a influência do tempo finito de colisões quando consideramos tempos maiores do que o tempo destas colisões. Com relação aos momentos, podemos calcular eles por meio de derivadas com relação a k na Equação (2.125). Assim, após alguns cálculos temos que $\langle \xi \rangle = 0$ e,

$$\langle \xi^2 \rangle = (2\tau - 1 + e^{-2\tau}) / 4 , \quad (2.128)$$

que implica em uma situação caracterizada por dois diferentes regimes de difusão presente no sistema, isto é, $\langle \xi^2 \rangle \approx \tau^2/8$ para $\tau \ll 1$ e $\langle \xi^2 \rangle \approx 2\tau$.

2.6 DISCUSSÕES

Apresentamos diversos formalismo utilizados na descrição dos processos difusivos ao longo deste capítulo. Particularmente, começamos nossa discussão com a abordagem de Einstein sobre o movimento Browniano e como podemos chegar na equação de difusão usual, em seguida abordamos equação de Langevin a qual foi analisada e mostrou que dependendo da escolha das funções de correlação nos leva a uma difusão usual ou pode nos levar a uma difusão anômala. Na sequência, analisamos o formalismo de caminhadas aleatórias e suas conexões com diversas equações de difusão, em particular as fracionárias. Seguindo consideramos a equação de Chapman-Kolmogorov e suas conexões com os processos difusivos. E por fim, analisamos as relações entre a equação de continuidade e a escolhas da densidade de corrente que podem ser relacionadas com a Lei de Fick e suas generalizações. Através de nossas análises, em alguns casos, podemos constatar a presença de funções e operadores que não aparecem no cálculo usual. Essas ferramentas, como vimos, podem nos ajudar na descrição mais geral de situações. Desta forma, sistemas podem ser descritos através de equações diferenciais fracionárias, como situações onde ocorre a difusão anômala. Desta forma é pertinente a abordagem dessas funções e operadores. Decorrente disso, em nosso próximo capítulo abordaremos essas ferramentas, onde temos suas definições, propriedades, entre outras características, que contribuem para a resolução de equações diferenciais fracionárias.

3 FORMULAÇÕES DO CÁLCULO FRACIONÁRIO

O cálculo fracionário, diferente do que pode-se pensar a primeira vista, é tão antigo quanto o cálculo de ordem inteira, tendo registros desde meados de 1695, (29) e têm questões em aberto até os dias de hoje. De fato sua investigação durante anos foi puramente matemática, de modo que nas últimas décadas que estão sendo investigadas suas aplicações. De início, foi em uma carta, de L'Hôpital para Gottfried Wilhelm Leibniz, com a data de 30 de setembro de 1695, sobre a notação $D^n x / Dx^n$, sendo que n denota a ordem da derivada, questiona se, por exemplo, $n = 1/2$, o que ocorreria, a resposta de Leibniz foi "um aparente paradoxo, do qual um dia serão tiradas consequências úteis"(30). Após isso, grandes mentes trabalharam com o cálculo fracionário, como Laplace, Fourier, entre outros. Esses estudiosos, estudaram e definiram, os operadores para essa parte mais abrangente de ordem-não inteira, de forma que tentaram definir os operadores integrais e diferenciais. Houve um longo caminho para a determinação dos operadores como conhecemos hoje. Como vamos ver ao longo do capítulo, houveram erros na tentativa de estabelecer essas definições, mas cada contribuição foi útil e válida para a consolidação do cálculo de ordem-não inteira. Vamos abordar algumas das principais definições de derivada fracionária, como de Grünwald-Letnikov, Riemann-Liouville e Caputo, cada uma sendo útil para o auxílio da resolução de problemas. Com isso vamos ver que para essas definições, são necessárias a utilização de funções especiais, para a generalização, para casos de ordem-não inteira, como a função Gamma, função de Mittag-Leffler, entre outras que serão vistas aqui, sendo que apresentaremos algumas das funções especiais que comumente aparecem dentro do cálculo fracionário. Desta forma, iniciando nosso capítulo, que será útil para o desenvolvimento do capítulos subsequentes.

3.1 FUNÇÕES ESPECIAIS

Começamos essa seção definindo funções especiais que são utilizadas, e desempenham um papel fundamental, no cálculo de ordem não-inteira. Essas funções são importantes na resolução de equações diferenciais fracionárias, tanto que comumente aparecem em suas soluções, assim ajudando na descrição de processos, desde esses possam ser analisados através de equações diferenciais fracionárias. São mostradas a função gamma, beta, Mittag-leffler, função H de Fox, como também algumas de suas propriedades.

3.1.1 Função Gamma

Vamos começar com uma das funções mais básicas, utilizadas no cálculo fracionário. A função Gamma, que foi introduzida a primeira vez por Euler em 1730, também foi estudada posteriormente por grandes matemáticos como Legendre, Gauss, Liouville, Hermite, entre outros (31). Como vemos tem grande importância dentro do cálculo fracionário. Essa função é a generalização do fatorial, este que conhecemos no cálculo usual como $n!$, segue a definição da função gamma, dada por (29):

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt, \quad (3.1)$$

que converge para todo $z \in \mathbb{C}$ com $\text{Re}(z) > 0$. Essa função pertence as funções transcendentais especiais, também aparece em outras áreas, como séries assintóticas, hipergeométricas, entre outras (31). Como essa função é muito utilizada, é conveniente conhecer algumas propriedades importantes, uma delas, é que a função gamma satisfaz:

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad (3.2)$$

para chegar nesse resultado, com alguns passos, primeiramente aplicamos a integral (3.1), para $\Gamma(z+1)$, temos:

$$\Gamma(z+1) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^z dt, \quad (3.3)$$

integrando por partes, comprando com (3.1), ficamos com:

$$z + \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt = z\Gamma(z) = \Gamma(z+1), \quad (3.4)$$

esse resultado é muito útil para os cálculos, de modo que podemos simplifica-los, aplicando essa propriedade. Também, podemos começar calculando a função gamma com $z = 1$, para em seguida fazer uma generalização, resolvendo a integral, ficamos com:

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

como $\Gamma(z=1) = 1$, podemos escolher valores arbitrários de z , como $z = 2, 3, 4, \dots$, para valores inteiros, utilizando (3.2), podemos escrever:

$$\Gamma(2) = 1 \times \Gamma(1) = 1!$$

$$\Gamma(3) = 2 \times \Gamma(2) = 2 \times 1! = 2$$

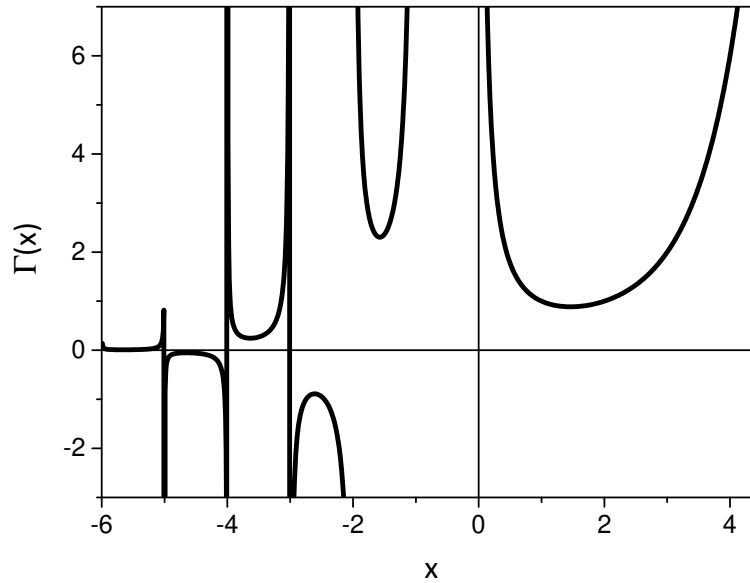
...

...

...

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n \times (n-1)! = n!,$$

Figura 4 – Representação da função Gamma.



Fonte: A autora.

assim temos que $\Gamma(n + 1) = n!$, é por isso que a função gamma é uma extensão do fatorial, para números reais positivos (31). A Fig. 4 ilustra a função gamma. A função gamma também pode ser definida de outras formas. Uma delas, é pela definição de Gauss, onde a função gamma é definida através de um limite, temos o seguinte: (4):

$$\Gamma_n(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^z}{z(z+1)\dots(z+n)}, \quad (3.6)$$

se o limite existir, temos que, a função gamma é definida para todo z , exceto os inteiros negativos. Também temos a fórmula de Weierstrass, dada por:

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = ze^{\gamma z} \prod_{n=1}^{\infty} (1 + z/n)e^{-\frac{z}{n}} \quad (3.7)$$

onde temos um produtório, e o onde γ é a constante de Euler-Mascheroni, com valor $\gamma = 0,5772156619\dots$ (32). Em alguns casos, é conveniente além do uso da função gamma, o uso de outra função, a função beta, que pode ser relacionada com a função gamma, é chamada também de integral de Euler de primeiro tipo (4), é dada por:

$$B(z, w) = \int_0^1 \tau^{z-1} (1 - \tau)^{w-1} d\tau, \quad (3.8)$$

com $Re(z) > 0$ e $Re(w) > 0$, e também é uma função simétrica, onde temos $B(z, w) = B(w, z)$. Utilizamos a transformada de Laplace, para através dela estabelecer a sua relação com a função gamma, assim temos:

$$h_{z,w}(t) = \int_0^t \tau^{z-1} (1 - \tau)^{w-1} d\tau, \quad (3.9)$$

sendo $h_{z,w}(t)$ a convolução das duas funções t^{z-1} e t^{w-1} , e também $h_{z,w}(1) = B(z, w)$. Devido o teorema da convolução podemos escrever:

$$H_{z,w}(s) = \frac{\Gamma(z)}{s^z} \frac{\Gamma(w)}{s^w} = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{s^{z+w}}, \quad (3.10)$$

considerando $\Gamma(z)\Gamma(w)$ uma constante, a transformada inversa é dada por:

$$h_{z,w}(t) = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)} t^{z+w-1}, \quad (3.11)$$

fazendo $t = 1$, obtemos a relação entre a função beta e a função gamma:

$$B(z, w) = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)}, \quad (3.12)$$

isso implica na continuação analítica da função beta para todo plano complexo, se a função gamma for analiticamente continuada.

3.1.2 Função De Mittag-Leffler

É uma função muito importante no cálculo fracionário, foi introduzida por G.M. Mittag-Leffler em 1903 (33) e também estudada por A. Wiman (29). Apesar de que sua importância, foi reconhecida recentemente, por sua aplicação em problemas em diversas áreas, como na física, biologia, engenharia e ciências aplicadas (34). Tem grande utilidade especificamente, na resolução de equações diferenciais fracionárias, especialmente no estudo de sistemas onde ocorre a difusão anômala, com equações cinéticas que governam o sistema, no estudo de caminhadas aleatórias (4). A função de Mittag-Leffler, é a generalização de uma função muito relevante na resolução de equações diferenciais, no cálculo de ordem inteira, a função exponencial, e^z , é dada por (29):

$$E_\alpha(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + 1)}, \quad (3.13)$$

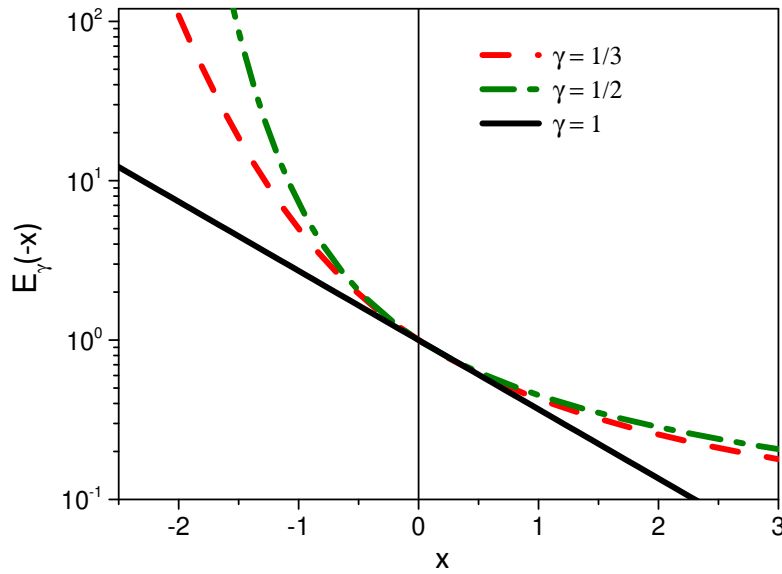
Na Fig. 5 a função de Mittag-Leffler é ilustrada para alguns valores de γ , seu comportamento é da forma:

Agora, substituindo alguns valores e analisando o que encontramos, começando por $\alpha = 1$, retomamos a função exponencial:

$$E_1(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(k+1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} = e^z. \quad (3.14)$$

Como vimos (3.13) é a função de Mittag-Leffler de um parâmetro, temos ainda as definições de dois e três parâmetros, vamos ver suas definições e também atribuir valores, para mostrar

Figura 5 – Representação da função de Mittag-Leffler para alguns valores de γ .



Fonte: A autora.

algumas das funções que são casos especiais da função de Mittag-Leffler, que nos traz funções muito importantes usadas na matemática. A definição da função de Mittag-Leffler de dois parâmetros, é dada por:

$$E_{\alpha\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}, \quad (3.15)$$

substituindo $\beta = 1$, voltamos a função de Mittag-leffler de um parâmetro:

$$E_{\alpha,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + 1)} = E_{\alpha}(z), \quad (3.16)$$

muito utilizada no cálculo fracionário, foi introduzida por Agarwal, através da técnica da transformada de Laplace. Agarwal e Humbert obtiveram relações úteis para essa função (29). Agora vamos atribuir alguns valores para α e β , para ver como a função se comporta, para $\alpha = \beta = 1$, podemos ver que recuperamos a função exponencial:

$$E_{1,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(k+1)} = e^z,$$

atribuindo os valores de $\alpha = 1$ e $\beta = 2$, a função obtida, é dada por:

$$E_{1,2}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(k+2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{(k+1)!} = \frac{1}{z} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{k+1}}{k+1} = \frac{e^z - 1}{z},$$

temos que em geral para o valor de $\alpha = 1$, apenas variando o valor de β , podemos utilizar a generalização:

$$E_{1,m}(z) = \frac{1}{z^{m-1}} \left[e^z - \sum_{k=0}^{m-2} \frac{z^k}{k!} \right]. \quad (3.17)$$

Conseguimos obter funções hiperbólicas através da função de Mittag-Leffler (29). Para isso, colocamos o valor de $\alpha = 2$, vemos que nos retorna o cosseno e seno hiperbólico, isso para $\beta = 1$ e $\beta = 2$ respectivamente, e com $z \rightarrow z^2$, desta forma, temos:

$$E_{2,1}(z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{\Gamma(2k+1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{(2k)!} = \cosh(z), \quad (3.18)$$

$$E_{2,2}(z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{\Gamma(2k+2)} = \frac{1}{z} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k+1}}{(2k+1)!} = \frac{\sinh(z)}{z}. \quad (3.19)$$

Podemos utilizar a função de Mittag-Leffler, para expressar mais funções hiperbólicas, como generalizações das funções hiperbólicas de seno e cosseno, de ordem n , para isso podemos seguir (29):

$$h_r(z, n) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{nk+r-1}}{(nk+r-1)!} = z^{r-1} E_{n,r}(z^n), \quad (3.20)$$

com $r = 1, 2, 3, 4, \dots, n$, isso também se estende a funções trigonométricas, de ordem n , para generalizações das funções seno e cosseno, podemos utilizar da seguinte relação:

$$k_r(z, n) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j z^{nj+r-1}}{(nj+r-1)!} = z^{r-1} E_{n,r}(-z^n), \quad (3.21)$$

com $r = 1, 2, 3, 4, \dots, n$. Da forma, que com os valores de $\alpha = 1/2$ e $\beta = 1$, também obtemos um resultado interessante, que é dado por:

$$E_{1/2,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\frac{k}{2}+1)} = e^{z^2} \operatorname{erfc}(-z) \quad (3.22)$$

onde aparece a função complementar erro $\operatorname{erfc}(z)$, dada por:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-t^2} dt. \quad (3.23)$$

Podemos abordar a generalização da função de Mittag-Leffler para três parâmetros, que tem a seguinte forma:

$$E_{\alpha,\beta}^{\gamma}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\gamma)_k z^k}{k! \Gamma(\beta + \alpha k)}, \quad (3.24)$$

essa generalização, tem um caso especial, que é a função H de Fox (4), que veremos na próxima seção, pois essa função é de grande importância para os nossos estudos, de forma que temos, nesse caso:

$$E_{\alpha,\beta}^{\gamma}(z) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \mathbf{H}_{1,2}^{1,1} \left[z \left| \begin{matrix} (1-\gamma, 1) \\ (0, 1), (1-\beta, 1) \end{matrix} \right. \right], \quad (3.25)$$

com $\operatorname{Re}(\gamma > 0)$. Como podemos ver a função de Mittag-Leffler é de muita utilidade para os cálculos, pois conforme são escolhidos seus parâmetros, podemos obter funções fundamentais, que já conhecemos, também é útil para resolução de equações diferenciais fracionárias.

3.1.3 Função H de Fox

A função H de Fox é definida através de uma integral de Mellin-Barnes. Tem papel fundamental na teoria de probabilidade e no cálculo fracionário, este último de nosso interesse. E suas aplicações podem ser incluídas para descrição processos de difusão anômala (35). Um dos grandes motivos para ser considerada importante no cálculo fracionário é que inclui quase todas funções especiais da matemática aplicada. Como citado, sua definição envolve uma integral de Mellin-Barnes, que estão relacionadas a função G de Meijer. A definição da função H de Fox é dada por (4):

$$\begin{aligned} H_{p,q}^{m,n}(z) &= \mathbf{H}_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), (b_2, B_2), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_L ds h(s) z^{-s}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

com o kernel $h(s)$, é definido por:

$$h(s) = \frac{h_m(s)h_n(s)}{h_p(s)h_q(s)}, \quad (3.27)$$

onde temos as definições através dos produtórios:

$$\begin{aligned} h_m(s) &= \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j + B_j s), & h_p(s) &= \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j + A_j s), \\ h_n(s) &= \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j - A_j s), & h_q(s) &= \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j - B_j s), \end{aligned}$$

sendo $1 \leq m \leq q, 0 \leq n \leq p$, com $m, n, p, q \in \mathbb{N}$, $(A_j, B_j) \in \mathbb{R}^+$ e $(a_j, b_j) \in \mathbb{C}$, temos que $z^{-s} = \exp(-s[\ln(|z|) + i \arg(z)])$, isso com $z \neq 0$. Existem situações em que os limites inferiores de algum produtório são maiores que os limites superiores, nesse caso denominamos de produto nulo, que por convenção, são iguais a um (4). De forma que se tivermos os valores de $n = 0, m = q$ e $m = p$, temos respectivamente que $h_n(s) = 1, h_q(s)$ e $h_p(s) = 1$. Os pontos singulares do kernel $h(s)$, na integral (3.26), possui polos, devido a função gamma não estar definida para valores inteiros negativos (35). Sendo L , denotado um contorno que separa esses polos, através de um valor apropriado de L , primeiramente para $\Gamma(b_j + B_j s)$, os polos são dados por:

$$\zeta_{j\nu} = -\frac{b_j + \nu}{B_j}, \quad (3.28)$$

com $j = 1, 2, 3, 4, \dots, m$ e $\nu = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Para $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$, temos:

$$w_{\lambda k} = \frac{1 - a_\lambda + k}{B_j}, \quad (3.29)$$

com $\lambda = 1, 2, 3, 4, \dots, m$ e $k = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Também temos o fato de que os polos não coincidem, assim:

$$A_\Lambda(b_j + \nu) \neq B_j(a_\Lambda - k - 1). \quad (3.30)$$

O contorno L pode ser escolhido, de três formas diferentes, como segue:

- $L = L_{+\infty}$, nesse caso temos um loop, que começa em $\infty + i\varphi_1$ e termina em $\infty + i\varphi_2$, contém os polos de $\Gamma(1 - a_\lambda - A_{\lambda s})$, sendo $\lambda = 1, 2, 3, 4, \dots, n$, não contém os polos de $\Gamma(b_j + B_j s)$, sendo $j = 1, 2, 3, 4, \dots, m$.
- $L = L_{-i\infty, +i\infty}$, deve haver uma escolha de forma que o contorno deve ir $-i\infty$ para $+i\infty$. Contém separadamente os polos de $\Gamma(b_j + B_j s)$ e $\Gamma(1 - a_\lambda - A_{\lambda s})$.
- $L = L_{-\infty}$, nesse caso temos um loop, que começa em $-\infty + i\varphi_1$ e termina em $-\infty + i\varphi_2$. Também comentando sobre os polos nesse caso, temos o oposto do primeiro caso abordado, contém todos os polos de $\Gamma(b_j + B_j s)$, sendo $j = 1, 2, 3, 4, \dots, m$, não contém os polos de $\Gamma(1 - a_\lambda - A_{\lambda s})$, sendo $\lambda = 1, 2, 3, 4, \dots, n$.

Assim vemos algumas características da função H de Fox, que já foi abordada no Cap. 2, onde vemos que é uma função importante para os nossos estudos sobre processos difusivos.

3.2 INTEGRAL FRACIONÁRIA

A formulação para derivadas e integrais fracionárias, vem como consequência da integração, derivação do cálculo usual, como veremos nas próximas seções. Nesse caso, a integração fracionária, pode vir da integração usual repetida sobre uma função. Esta abordagem, vinda do cálculo usual, foi utilizada na definição de Riemann-Liouville (30). Para mostrar isso, vamos utilizar a fórmula de Cauchy, para a n-ésima integração:

$$\int_0^t \dots \int_0^t f(\tau) d\tau = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^t (t-\tau)^{n-1} f(\tau) d\tau. \quad (3.31)$$

Vamos introduzir o operador para esse caso, onde está agindo sobre uma função $f(t)$, da forma que temos $J^n f(t)$, pode ser escrita como:

$$J^n \{f(t)\} = f_n(t) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^t (t-\tau)^{n-1} f(\tau) d\tau, \quad (3.32)$$

podemos fazer uma generalização substituindo o fatorial $(n-1)!$, pela função gamma, $\Gamma(\alpha)$, onde ficamos com:

$$J^\alpha \{f(t)\} = f_\alpha(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau, \quad (3.33)$$

assim estendendo para valores de $\alpha \in \mathbb{R}_+$, onde a notação para a integral fracionária de uma função $f(t)$, é dada por $J^\alpha\{f(t)\}$, ou também podemos encontrar na literatura como $I^\alpha f(t)$, na próxima seção também vamos abordar outra notação para a integral fracionária. Podemos abordar algumas propriedades, de forma que, estas propriedades ajudam nos cálculos de uma equação diferencial fracionária, por exemplo, para isso, vamos considerar como operador identidade, quando temos o valor de $\alpha = 0$, com isso podemos escrever, considerando uma função $f(t)$:

$$J^0\{f(t)\} = f(t). \quad (3.34)$$

Devido a sua origem, baseada na integral repetida de Cauchy, temos a seguinte propriedade:

$$J^m J^n = J^{m+n} = J^n J^m, \quad (3.35)$$

com $m, n \in \mathbb{N}$, podemos estender essa propriedade para o conjunto dos números reais:

$$J^\alpha J^\beta = J^{\alpha+\beta} = J^\beta J^\alpha, \quad (3.36)$$

com $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$. Do teorema da convolução de Laplace, temos:

$$J^\alpha\{f(t)\} = \Phi_\alpha(t) * f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t - \tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau \quad (3.37)$$

sendo $\Phi_\alpha = t^{\alpha-1}/\Gamma(\alpha)$, aqui introduzindo a função $\Phi_\alpha(t)$, que é uma função que se anula para $t \leq 0$. Expressando a integral fracionária de Rioumann-Liouville, considerenado a convolução das funções $f(t)$ e $\Phi_\alpha(t)$, podemos encontrar a transformada de Laplace da integral fracionária, começando pela transformada de Laplace de $t^{\alpha-1}$:

$$\mathcal{L}\{t^{\alpha-1}\} = \Gamma(\alpha)s^{-\alpha}, \quad (3.38)$$

assim considerando a convolução mencionada anteriormente, temos a transformada de Laplace, para a integral fracionária de Riemann-Liouville, é dada por:

$$\mathcal{L}\{J^\alpha\{f(t)\}\} = s^{-\alpha}\hat{f}(s), \quad (3.39)$$

as transformadas integrais, são de grande utilizade para resolver equações diferenciais e também equações integro-diferenciais, tanto no cálculo usual, como também no cálculo fracionário. Após essa análise da integral fracionária, onde começamos por uma caminho que envolve o cálculo usual, vamos agora abordar definições de derivadas fracionárias, onde também vamos ver que com considerações do cálculo usual podemos obter resultados interessantes.

3.3 DERIVADAS FRACIONÁRIAS

Existe mais de uma forma de se definir uma derivada fracionária, vamos abordar três operadores nesta seção, são eles de Grünwald-Letnikov, Riemann-Liouville e Caputo. Esse é um tópico muito importante, devido a sua relação com as equações diferenciais fracionárias, em conjunto com as funções especiais mencionadas anteriormente, assim compondo um aparato para a resolução das equações diferenciais fracionárias. De forma que temos aplicações na física, como essas equações podem descrever um problema em que ocorre a difusão anômala (4).

3.3.1 Operador Fracionário De Grünwald-Letnikov

Foi desenvolvido por Anton Karl Grünwald e Aleksey Letnikov, através do limite de uma soma, foi baseada na técnica de Liouville de usar o limite de um quociente (4). Esse operador tem grande utilidade em problemas de cálculo numérico (36). Para essa formulação, vamos abordar primeiramente a definição da derivada no cálculo usual, a primeira derivada de uma função $f(x)$, é dada por:

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x) - f(x - h)}{h}, \quad (3.40)$$

generalizando para a n -ésima derivada, podemos escrever, (29):

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^n} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} f(x - rh), \quad (3.41)$$

onde, temos a notação usual para coeficientes binomiais:

$$\binom{n}{r} = \frac{n(n-1)(n-2) \cdots (n-r+1)}{r!}, \quad (3.42)$$

utilizando essa formulação, podemos fazer uma modificação, que engloba valores de ordem arbitrária p , desta forma:

$$f_h^{(p)}(x) = \frac{1}{h^p} \sum_{r=0}^n (-1)^k \binom{p}{r} f(t - rh) \quad (3.43)$$

sendo n um número inteiro, para $p \leq n$, segue a derivada dada por:

$$\frac{d^p f}{dt^p} = \lim_{h \rightarrow 0} f_h^{(p)}(t) = f^{(p)}(t). \quad (3.44)$$

Se p for um número negativo, com isso, temos que:

$$\binom{-p}{r} = (-1)^r \binom{p}{r} = (-1)^r \frac{p(p+1) \dots (p+r-1)}{r!}, \quad (3.45)$$

então para valores negativos, podemos escrever, com $-p$ em (3.43):

$$f_h^{-p} = \frac{1}{h^p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x - rh). \quad (3.46)$$

Vamos considerar agora situações para h e n , com n fixo e $h \rightarrow 0$, temos que (3.46) também tende a zero. Para obtermos um resultado diferente para $h \rightarrow 0$, vamos supor que $h = \frac{x-c}{n}$, onde c é constante e pertencente aos reais, e também com $n \rightarrow \infty$. Desta forma, podemos relacionar o limite com o operador:

$$\lim_{h \rightarrow 0} f_h^{-p}(x) = {}_c D_x^{-p} f(x). \quad (3.47)$$

A partir disso podemos escrever a expressão geral (4):

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \lim_{h \rightarrow 0} h^p \sum_{r=0}^n \binom{p}{r} f(x - rh) = \frac{1}{(p-1)!} \int_c^x (x-t)^{p-1} f(t) dt, \quad (3.48)$$

sendo válida para qualquer valor de p , sendo que (3.48) representa p sucessivas integrais da função $f(x)$, para deixar isso mais claro, vamos derivar a equação acima. De forma que, em relação a x :

$$\frac{d}{dx} [{}_c D_x^{-p} f(x)] = \frac{1}{(p-2)!} \frac{d}{dx} \int_c^x (x-t)^{p-2} f(t) dt, \quad (3.49)$$

percebemos que o resultado encontrado é igual a ${}_c D_x^{-p+1} f(x)$, usando isso e integrando no intervalo escolhido de (c, x) , temos:

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \int_0^c {}_c D_x^{-p+2} f(x) dx \quad (3.50)$$

repetindo esse processo várias vezes, podemos escrever ${}_x D_x^{-p}$, como:

$${}_x D_x^{-p} = \int_0^c dx \int_0^x \dots \int_0^x f(x) dx, \quad (3.51)$$

sendo que essa equação é um caso particular, da expressão geral, dada por:

$${}_c D_p^x = \lim_{h \rightarrow 0} h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x - rh), \quad (3.52)$$

isso p vezes. Através de (3.52), resolvendo o seu limite, podemos encontrar a definição da integral e derivada fracionárias de Grünwald-Letnikov. Podemos generalizar a expressão (3.52), para uma ordem arbitrária, onde substituímos $p = -\alpha$, ficamos com:

$${}_c D_x^{-\alpha} = \lim_{h \rightarrow 0} h^\alpha \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{\alpha}{k} f(x - kh), \quad (3.53)$$

com $\alpha > 0$. A partir de (3.53), substituindo a função gamma, no coeficiente binomial $\begin{bmatrix} \alpha \\ k \end{bmatrix}$, temos a integral fracionária de Grünwald-Letnikov, em sua forma discretizada, mas também podemos resolver o limite, e escrever a equação na forma:

$${}_c D_x^{-\alpha} f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_c^x (x-t)^{\alpha-1} f(t) dt \quad (3.54)$$

onde podemos ver que obtemos o operador fracionário de Riemann-Liouville, discutido anteriormente. Vemos que a notação utilizada aqui, mostra uma integral de ordem α , com os limites de integração (c, x) . Integrando por partes, obtemos o operador fracionário de Grünwald-Letnikov, isso se a função tiver $m+1$ derivadas contínuas, desta forma:

$${}_c D_x^{-\alpha} = \sum_{k=0}^m \left[\frac{f^{(k)}(c)(x-c)^{\alpha+k}}{\Gamma(\alpha+k+1)} + \frac{1}{\Gamma(\alpha+k+1)} \int_c^x (x-t)^{\alpha+k} f^{(k+1)}(t) dt \right], \quad (3.55)$$

essa é outra forma para o operador integral fracionário de Grünwald-Letnikov. Para $p > 0$ em (3.52), encontramos a expressão para a derivada de Grünwald-Letnikov:

$${}_c D_x^p f(x) = \lim_{h \rightarrow 0} h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x-rh), \quad (3.56)$$

como podemos ver tem um caráter discreto. Podemos abordar as propriedades, da comutividade, em seguida abordando o elemento neutro como temos respectivamente (37):

$$D_f^\alpha [D_f^\beta f(x)] = D_f^\beta [D_f^\alpha f(x)] = D_f^{\alpha+\beta} f(x), \quad (3.57)$$

$$D_f^\alpha [D_f^{-\alpha} f(x)] = D_f^0 f(x) = f(x) = D_f^{-\alpha} [D_f^\alpha f(x)]. \quad (3.58)$$

Essa definição é muito utilizada em problemas que envolvem cálculo numérico, mas para a aplicação direta em algumas aplicações que não são dessa natureza, é mais vantajoso utilizar outras definições, por isso, vamos em seguida apresentar a definição de Riemann-Liouville, que é outra forma de utilizarmos a derivada de ordem não-inteira.

3.3.2 Operador Fracionário De Riemann-Liouville

Temos duas grandes classes de derivadas fracionárias, dentro do cálculo fracionário, que incluem as definições de Grünwald-Letnikov, abordada anteriormente e definição de Riemann-Liouville, essas são as principais classes (38). Podemos fazer algumas comparações com o caso anterior, na definição dada por Grünwald-Letnikov, vemos que a fórmula (3.55)

contém um somatório, no caso da definição dada por Riemann-Liouville, vamos encontrar na fórmula uma integral, essa definição é dada pela expressão integro-diferencial, com a forma (29):

$${}_c D_x^\nu f(x) = \frac{1}{\Gamma(m-\nu)} \frac{d^m}{dx^m} \int_c^x (x-t)^{m-\nu-1} f(t) dt. \quad (3.59)$$

Mas foi um longo caminho para chegar nessa definição como a conhecemos. Liouville começou com, com a derivada bem conhecida, dada por (39):

$$D^n e^{ax} = a^n e^{ax}, \quad (3.60)$$

onde reescrevendo, estendendo a definição para uma ordem arbitrária:

$$D^\nu e^{ax} = a^\nu e^{ax}, \quad (3.61)$$

como sabemos podemos expandir certas funções em série, considerando isso a função foi expandida, da forma que, escrevendo $f(x)$ como:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n e^{a_n x}, \quad (3.62)$$

sendo derivada, de ordem arbitrária, dessa função $f(x)$, da forma:

$$D^\nu f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n a_n^\nu e^{a_n x}, \quad (3.63)$$

essa é a primeira definição de Liouville, para uma derivada de ordem arbitrária (39), mas essa definição tem problemas, como que ν deve ser restrito a valores onde a série é convergente.

Liouville também teve um segundo método, onde ele considera uma integral:

$$I = \int_0^\infty u^{a-1} e^{-xu} du, \quad (3.64)$$

também é aplicada funções da forma x^{-a} , com $a > 0$, fazendo a substituição $xu = t$, podemos relacionar com a função gamma, da forma que temos:

$$x^{-a} = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt = \frac{1}{\Gamma(a)} I, \quad (3.65)$$

aplicando o operador D^ν , nos dois lados da equação (3.65):

$$D^\nu x^{-a} = \frac{(-1)^\nu \Gamma(a+\nu)}{\Gamma(a)} x^{-a-\nu}. \quad (3.66)$$

Mas os dois métodos aplicados por Liouville, são muito restritos, sendo que sua validade não abrange uma grande classe de funções. Por Riemann, temos a expressão:

$$D^\nu f(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x (x-t)^{\nu-1} f(t) dt + \Psi(t), \quad (3.67)$$

onde $\Psi(t)$ é uma função complementar, mas esta, em 1880, foi constatada que é uma função de natureza indeterminada. Como abordamos em (3.33), a integral fracionária de

Riemann-Liouville, para escrever a derivada fracionária, vamos supor que $\nu = m - p$, isso para que a expressão seja convergente (39):

$${}_c D_x^\nu f(x) = {}_c D_x^m {}_c D_x^p f(x), \quad (3.68)$$

escrevendo termo a termo da equação acima, ficamos com:

$${}_c D_x^\nu f(x) = \frac{d^m}{dx^m} \frac{1}{\Gamma(p)} \int_c^x (x-t)^{p-1} f(t) dt, \quad (3.69)$$

onde encontramos um operador de derivada usual e um operador de integral fracionária, que definem a derivada de Riemann-Liouville. Para alguns casos, principalmente em aplicações na física, o operador de Riemann-Liouville pode não ser o mais adequado para a resolução de problemas, mas que com certeza tem grande importância no desenvolvimento do cálculo não usual. Em seguida mostraremos o operador de Caputo, que utilizamos muito em problemas da física, onde temos algumas diferenças na hora de utilizá-lo.

3.3.3 Operador Fracionário De Caputo

A definição da derivada fracionária, dada por Riemann-Liouville, foi de grande importância para o desenvolvimento do cálculo fracionário, com grande utilidade em aplicações na matemática pura. Com o avanço da tecnologia, foram observados ao longo do tempo, variações na forma de como estava sendo utilizada a derivada fracionária, foi constatado que haviam melhores formas para lidar com descrição dos problemas abordados, neste sentido, se fez necessária uma nova formulação para melhor descrição dos problemas (29). Foi introduzido em 1967, por Caputo, esta definição, que está relacionada aos operadores de Riemann-Liouville, com os operadores integrais e diferenciais (4). É definido por:

$${}_c D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha - n)} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\tau) d\tau}{(t - \tau)^{\alpha-1-n}}, \quad (3.70)$$

com $n - 1 < \alpha < n$. Percebemos que a ordem da derivação e integração está diferente da definição de Riemann-Liouville, de modo que nessa definição temos uma derivação de ordem inteira, em seguida uma integral de ordem não-inteira. Desta forma, podemos aproximar a forma de resolver equações diferenciais fracionárias, das técnicas que utilizamos para resolver as equações diferenciais usuais, assim simplificando o problema (4). Contudo para chegar a sua representação da forma acima, podemos considerar, a propriedade da comutatividade, já abordada antes. Com operador agindo em uma função $f(x)$, pode ser escrito:

$${}_c D_x^\alpha f(x) = {}_c D_x^{-p+n} f(x) = {}_c D_x^{n-p} f(x) = {}_c D_x^{-p} {}_c D_x^n f(x) = {}_c D_x^n {}_c D_x^{-p} f(x), \quad (3.71)$$

sendo $\alpha \in \mathbb{R}$ com $\alpha = n - p$, onde p está no intervalo $0 < p < 1$, com $n \in \mathbb{N}$. Desta forma, a partir da equação (3.33), rearranjando:

$${}_c D_\alpha^x f(x) = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_c^x (x-t)^{p-1} f^{(n)}(t) dt = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_c^x \frac{f^{(n)}(t)}{(x-t)^{\alpha-n+1}} dt. \quad (3.72)$$

Como mencionado, sua simplificação para resolver os problemas, está no fato de que, temos a existência de constantes de integração ao longo da resolução do problema, e as condições iniciais, da equação diferencial que descreve o que está sendo estudado, pode ser escrito como derivadas de ordem inteira, $f^{(k)} = b_K$, com $k = 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$, assim nos aproximando dos problemas onde utilizamos o cálculo usual, que já estamos familiarizados (4).

Desta forma, com o aparato mostrado ao longo do capítulo, podemos ver que além do cálculo usual podemos abordar os problemas, em física por exemplo, através do cálculo fracionário, de forma que essas ferramentas podem simplificar alguns casos, assim sendo vantajoso seu uso.

4 PROCESSOS DE SORÇÃO-DESSORÇÃO

Neste capítulo, vamos investigar um processo difusivo, onde esse processo ocorre em um meio heterogêneo, o qual está sujeito a uma superfície, que pode adsorver-dessorver as partículas. Em particular, investigaremos como o processo de adsorção-dessorção modifica o processo de difusão, e também como o processo difusivo modifica o processo de adsorção-desorção presente no sistema.

4.1 INTRODUÇÃO

Recentemente, temos trabalhos que envolvem a difusão com processos de sorção, onde esses dois processos ocorrem ao mesmo tempo, no capítulo 2 discutimos com detalhes sobre como ocorre a difusão, agora vamos discutir sobre os processos sorção e dessorção, vamos definir e diferenciar esses fenômenos. Desta forma, considerando um sistema composto por uma superfície sólida e um fluido, onde há interação interatômica nesse sistema, mesmo que o sólido tenha passado por processos de limpeza, processos de polimento, esse sólido a níveis microscópicos possui imperfeições, onde podem ocorrer algumas situações (40):

1. Absorção: as moléculas vão para o interior de uma substância.
2. Adsorção: as moléculas do fluido ficam presas á superfície.
3. Dessorção: é o inverso do processo de adsorção, sendo que nesse caso, é necessário que a partícula adsorvida ganhe energia, para que ocorra a quebra da ligação com a superfície.
4. Sorção: é o termo geral para todos os processos acima, este termo foi introduzido por McBrain (41).

Vamos agora discutir mais detalhadamente o fenômeno da adsorção. As imperfeições que existem em níveis microscópicos no sólido, podem ser chamados de sítios de adsorção, além disso, temos forças interatômicas, essas forças estão atuando entre as partículas do fluido e do sólido, desta forma, as partículas do fluido podem se fixar nos sítios de adsorção do sólido. Temos dois tipos de mecanismos que a adsorção, que podem ocorrer em sistemas químicos e físicos, esses são chamados de adsorção química, onde ocorre uma ligação química entre as partículas do fluido e da superfície, e de adsorção física, neste caso as partículas do fluido e da superfície se ligam por forças físicas, mantendo sua estrutura inicial, sem modificações. Podemos relacionar o fenômeno da adsorção á difusão, devido a difusão ser o processo que geralmente ocorre quando as partículas atingem as superfícies adsorventes, desta forma, esses dois fenômenos estão acoplados. Considerando a evolução do sistema, a medida que as

partículas saem do volume e são adsorvidas pela superfície, o gradiente de concentração muda em direção a superfície, de modo que a difusão ocorre para uniformizar a concentração. Para o caso contrário da adsorção, onde temos a dessorção, a difusão compensa o aumento da concentração próximo a superfície, desta forma, estudar e entender o funcionamento desses dois fenômenos é importante.

Em sistemas onde a difusão e a adsorção ocorrem ao mesmo tempo, é importante entender como a difusão é afetada pelas superfícies adsorventes, isso geralmente é analisado através da distribuição das partículas ao longo do tempo, ou seja, é analisado o desvio quadrático médio. E como vimos anteriormente analisando o desvio quadrático médio, também podemos classificar a o tipo de difusão, que ocorre no sistema estudado. Temos casos de sistemas em que a adsorção interfere na difusão do tipo anômala, os estudos para esses casos podem ser limitados, devido a complexibilidade dos sistemas físico-químicos, que desenvolvem esse tipo de comportamento. Por isso, é importante o estudo desses casos, para termos uma melhor compreensão das aplicações que podem ser encontradas, é necessário encontrar maneiras de simplificar esses casos, para que possam ser mais explorados.

Geralmente para o estudo teórico dos fenômenos de adsorção-dessorção, são utilizadas equações cinéticas, sendo que para simplificar os cálculos é considerado que a cinética em ambas superfícies é a mesma, se houver mais de uma superfície, ou seja, isso inclui os tempos de adsorção-dessorção das superfícies e o seu mecanismo (adsorção química ou física), desta forma, a dinâmica das superfícies é a mesma, onde pode se considerar que a distribuição de partículas é uniforme. No caso em que a cinética seja diferente nas superfícies, uma pode afetar a dinâmica da outra superfície, assim afetando o sistema inteiro (42). Outro ponto que podemos discutir é o uso do cálculo fracionário para o estudo de sistemas que apresentam o comportamento da difusão anômala, podemos utilizar uma classe de equações diferenciais fracionárias, para estudar esse fenômeno. Podemos considerar situações em que pode-se introduzir um operador fracionário temporal ou espacial, ou utilizando os dois, na presença de termos de reação, sendo que esses termos podem atuar nos limites do sistema (4). Contudo podemos utilizar essas ferramentas para analisar e simplificar esses sistemas.

4.2 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA

Investigaremos a difusão de partículas em um meio heterogêneo, sendo limitado por uma superfície, onde ocorre os fenômenos de sorção-dessorção, governados por uma equação cinética. Para tal, consideraremos a dinâmica das partículas governada, no volume, por uma

equação do tipo difusão:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{K}(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \right), \quad (4.1)$$

onde $\rho(x, t)$ é a distribuição de partículas, o coeficiente de difusão é dado por $\mathcal{K}(x) = D|x|^{-\eta}$, com uma dependência espacial, e com D sendo uma constante e $-1 < \eta$. A dependência espacial utilizada no coeficiente de difusão, pode ser utilizada para modelar sistemas com estruturas heterogêneas. O sistema é analisado em uma região semifinita, ou seja, no intervalo $[0, \infty)$. As condições de contorno consideradas aqui são:

$$\mathcal{K}(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \Big|_{x=0} = \frac{d}{dt} \Phi(t), \quad (4.2)$$

$$\mathcal{K}(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x, t) \Big|_{x=\infty} = 0, \quad (4.3)$$

onde $\Phi(t)$ está relacionado com os processos que ocorrem na superfície. Com relação a condição inicial para o sistema no volume, vamos considerar que $\rho(x, 0) = \varphi(x)$. Integrando (4.1), e aplicando as condições impostas, chegamos a equação de conservação:

$$\Phi(t) + \int_0^\infty dx \rho(x, t) = \text{constante}. \quad (4.4)$$

Desta equação podemos observar uma conservação no número de partículas, ou seja, é constante, quando consideramos a contribuição da superfície e do volume. A função temporal $\Phi(t)$ presente na Equação (4.2) esta relacionada aos processos de efeitos de superfície, da forma, que o fluxo de partículas pode ser injetado, devido a um processo de dessorção, que pode ocorrer no sistema, ou pode ocorrer uma taxa de remoção, devido algum processo de sorção.

Podemos considerar uma equação de cinética para o nosso sistema, que modela os processos de sorção-dessorção do sistema, que pode ser da forma:

$$\tau^\gamma \frac{d^\gamma}{dt^\gamma} \Phi(t) = \int_0^t \kappa(t-t') \rho(0, t') dt' - \Phi(t), \quad (4.5)$$

onde $\rho(0, t)$ é a densidade logo a frente a superfície, $\kappa(t)$ é o kernel da equação, que está conectado ao fenômeno da adsorção, representa a importância do estado anterior de uma determinada partícula do sistema, para o processo de adsorção que ocorre, esses dois termos compõem o primeiro termo da integral. O segundo termo, $-\Phi(t)$, está relacionado ao fenômeno da dessorção. Do lado esquerdo da equação temos uma derivada fracionária, a derivada de Caputo, que é definida como:

$$\frac{d^\gamma}{dt^\gamma} \Phi(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\gamma)} \int_0^t dt' \frac{\Phi^{(n)}(t')}{(t-t')^{\gamma-1+n}} \quad (4.6)$$

onde $n-1 < \gamma < n$, $\Phi^{(n)}(t) \equiv d^n \Phi(t)/dt^n$ que representa n-ésima derivada temporal, e consideramos $0 < \gamma \leq 1$, a derivada fracionária é utilizada para representar comportamentos

anômalos, que podem ocorrer durante no sistema. A Equação (4.5) é uma versão modificada, devido a derivada fracionária inserida, da equação de equilíbrio, onde esta significa que a variação temporal da densidade superficial (devido a derivada da esquerda), é igual a quantidade de partículas disponível para a adsorção, menos a quantidade de partículas desorvida para o volume. E também podemos comentar, que essa equação é uma simplificação da dinâmica clássica de Langmuir, no caso em que o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de partículas.

4.3 EQUAÇÃO DE DIFUSÃO – ADSORÇÃO DESORÇÃO

Queremos encontrar soluções para a Equação (4.1), primeiramente vamos encontrar as soluções dependentes do tempo, para isso vamos considerar as autofunções que vem do problema de Sturm-Liouville (veja o Apêndice B, para mais detalhes sobre o problema de Sturm-Liouville), também considerando as condições de contorno citadas anteriormente, sendo que a Equação (4.5), representa o processo de adsorção-desorção, no ponto $x = 0$, outra consideração feita é que $D(t) = D = \text{constant}$, para o coeficiente de difusão, depois é considerada uma dependência arbitrária do tempo, desta forma, podemos escrever a seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(x^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, k) \right) = -k^2 \psi(x, k), \quad (4.7)$$

para este caso as condições de borda são dadas por:

$$x^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, k) \Big|_{x=0} = 0 \text{ e } x^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, k) \Big|_{x=\infty} = 0, \quad (4.8)$$

a partir dessas considerações, para obter a Equação (4.7), utilizamos os resultados que estão presentes na referência (43), concluímos que $\psi(x, k)$ é da forma:

$$\psi(x, k) = x^{\frac{1}{2}(1+\eta)} J_{-\nu} \left(\frac{2k}{2+\eta} x^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right), \quad (4.9)$$

onde temos uma função de Bessel, com $\nu = (1 + \eta)/(2 + \eta)$. Usando esses resultados, multiplicando a Equação (4.1), pela (4.9), em seguida integrando, com os limites de integração de 0 a ∞ , podemos mostrar que $\rho(k, t)$, é dado por:

$$\bar{\rho}(k, t) = \int_0^\infty dx \psi(x, k) \rho(x, t) \text{ e } \rho(x, t) = \frac{2}{2+\eta} \int_0^\infty dk k \psi(x, k) \bar{\rho}(k, t), \quad (4.10)$$

o resultado obtido está relacionado com uma transformada generalizada de Hankel. Utilizando as Equações (4.1), (4.2), e (4.3) obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}(k, t) = -k^2 D \bar{\rho}(k, t) - \frac{2+\eta}{k \Gamma\left(\frac{1}{2+\eta}\right)} \left(\frac{k}{(2+\eta)} \right)^{\frac{1}{2+\eta}} \frac{d}{dt} \Phi(t), \quad (4.11)$$

e conseqüentemente para $\bar{\rho}(k, t)$:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(k, t) &= \bar{\varphi}(k) e^{-k^2 D t} \\ &- \frac{2 + \eta}{k \Gamma\left(\frac{1}{2 + \eta}\right)} \int_0^t \left(\frac{k}{(2 + \eta)}\right)^{\frac{1}{2 + \eta}} e^{-k^2 D(t-t')} \frac{d}{dt'} \Phi(t') dt'. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Substituindo a Equação (4.12) em (4.10) e realizando alguns cálculos, obtemos:

$$\rho(x, t) = \int_0^\infty d\bar{x} \varphi(\bar{x}) \mathcal{G}(x, \bar{x}, t) - \int_0^t dt' \mathcal{G}(x, 0, t - t') \frac{d}{dt'} \Phi(t'), \quad (4.13)$$

onde a função de Green é dada por:

$$\mathcal{G}(x, \bar{x}, t) = \frac{1}{(2 + \eta) D t} (x \bar{x})^{\frac{1}{2}(1 + \eta)} e^{-\frac{x^{2 + \eta} + \bar{x}^{2 + \eta}}{(2 + \eta)^2 D t}} I_{-\nu} \left(\frac{2 (x \bar{x})^{\frac{1}{2}(2 + \eta)}}{(2 + \eta)^2 D t} \right), \quad (4.14)$$

sendo $I_{-\nu}$ uma função modificada de Bessel, e onde:

$$\mathcal{G}(x, 0, t) = \frac{(2 + \eta) e^{-\frac{x^{2 + \eta}}{(2 + \eta)^2 D t}}}{((2 + \eta)^2 D t)^{\frac{1}{2 + \eta}} \Gamma\left(\frac{1}{2 + \eta}\right)}. \quad (4.15)$$

Das Equações (4.5) e (4.13), é possível obter a equação que governa o processo de adsorção-dessorção, na superfície que está sob o efeito do processo difusivo. Em particular temos:

$$\tau^\gamma \frac{d^\gamma}{dt^\gamma} \Phi(t) + \int_0^t dt' \kappa(t - t') \int_0^{t'} d\bar{t} \mathcal{G}(0, 0, t' - \bar{t}) \frac{d}{d\bar{t}} \Phi(\bar{t}) = \mathcal{I}(t) - \Phi(t), \quad (4.16)$$

com

$$\mathcal{I}(t) = \int_0^\infty d\bar{x} \varphi(\bar{x}) \int_0^t dt' \kappa(t' - \bar{t}) \mathcal{G}(0, \bar{x}, t - t'). \quad (4.17)$$

Vale a pena mencionar que a Equação (4.16) é uma equação integro-diferencial com dois termos. Um deles representa uma relaxação exponencial e o segundo depende da dependência do coeficiente de difusão no tempo. Pode ser relacionado com uma derivada de ordem fracionária no tempo,

$$\int_0^t dt' \mathcal{G}(0, 0, t - t') \frac{d}{dt'} \Phi(t') \propto \int_0^t dt' \frac{1}{(t - t')^{\frac{1}{2 + \eta}}} \frac{d}{dt'} \Phi(t'), \quad (4.18)$$

onde vemos a forma da derivada fracionária de Caputo, sendo η a ordem da derivada fracionária temporal, desta forma, podemos reescrever a Equação (4.16) como:

$$\tau \frac{d}{dt} \Phi(t) + \bar{\kappa} \tau^{\bar{\eta}} \frac{d^{\bar{\eta}}}{dt^{\bar{\eta}}} \Phi(t) = \mathcal{I}(t) - \Phi(t), \quad (4.19)$$

onde $\bar{\eta} = 1/(2 + \eta)$,

$$\frac{d^{\bar{\eta}}}{dt^{\bar{\eta}}} \Phi(t) = \frac{1}{\Gamma(1 - \bar{\eta})} \int_0^t dt' \frac{1}{(t - t')^{\bar{\eta}}} \frac{d}{dt'} \Phi(t'), \quad (4.20)$$

e

$$\bar{\kappa} = \frac{\Gamma\left(\frac{1+\eta}{2+\eta}\right) \kappa}{((2+\eta)^2 D\tau)^{\frac{1}{2+\eta}} \Gamma\left(\frac{3+\eta}{2+\eta}\right)} . \quad (4.21)$$

Observamos na Equação (4.19) que temos dois tipos diferentes de operadores, sendo um usual e outro fracionário, isso representa que quando as partículas do volume são submetidos a difusão, os processos de adsorção-dessorção que ocorrem na superfície apresenta dois regimes distintos, que são governados um por um operador usual e outro por um operador fracionário. Esse operador de ordem não-inteira, é uma derivada fracionária temporal, que esta relacionada com os efeitos de volume, depende da heterogeneidade do substrato, onde as partículas estão, onde estão se difundindo.

A solução para a Equação (4.19) considerando $\Phi(0) = 0$, ou seja, as partículas estão inicialmente no volume, é dada por:

$$\Phi(t) = \kappa \int_0^t dt' \Lambda_\eta(t-t') \int_0^\infty d\xi \varphi(\xi) \mathcal{G}(0, \xi, t') , \quad (4.22)$$

com

$$\Lambda_\eta(t) = \frac{\bar{\kappa}}{\pi\tau} \text{sen}(\pi\bar{\eta}) \int_0^\infty dv \frac{v^{\bar{\eta}} e^{-vt/\tau}}{(1-v)^2 + 2\bar{\kappa} \cos(\pi\bar{\eta})(1-v)v^{\bar{\eta}} + \bar{\kappa}^2 v^{2\bar{\eta}}} . \quad (4.23)$$

Figura (6) mostra o comportamento temporal de $\Phi(t)$ para diferentes valores de η . Podemos observar também nesta figura que o comportamento difusivo tem influência direta no processo de adsorção das partículas pela superfície. De fato, a heterogeneidade do meio, medida pelo parâmetro η , pode promover um espalhamento mais rápido do sistema ao permitir que uma grande quantidade de partículas, em comparação com outros regimes, atinja a superfície onde ocorre o processo de adsorção.

Para o caso $\gamma \neq 1$, o resultado anterior obtido para $\Phi(t)$ muda para:

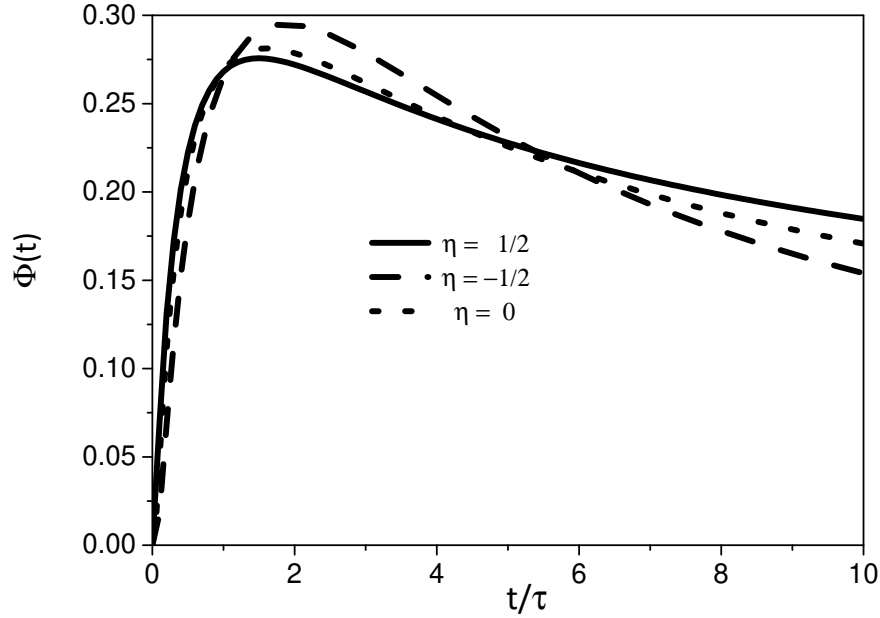
$$\Phi(t) = \kappa \int_0^t dt' \Lambda_{\eta,\gamma}(t-t') \int_0^\infty d\xi \varphi(\xi) \mathcal{G}(0, \xi, t') , \quad (4.24)$$

com

$$\Lambda_{\eta,\gamma}(t) = \frac{1}{\pi\tau} \int_0^\infty dv \frac{[\bar{\kappa} v^{\bar{\eta}} \text{sen}(\pi\bar{\eta}) + v^\gamma \text{sen}(\pi\gamma)] e^{-vt/\tau}}{1 + 2v \cos(\pi\gamma) \cos(\pi\bar{\eta}) + v^{2\gamma} + 2\bar{\kappa} v^{\bar{\eta}} [\cos(\pi\bar{\eta}) + v^\gamma \cos(\pi(\gamma - \bar{\eta}))] + \bar{\kappa}^2 v^{2\bar{\eta}}} . \quad (4.25)$$

A Figura (7) mostra o comportamento do processo de adsorção para o caso $\eta \neq 0$ e $\gamma \neq 1$. Neste caso, temos uma interação entre dois fenômenos diferentes, um relacionado à heterogeneidade do bulk, e o outro relacionado à natureza fracional da equação cinética. Nas três curvas, observa-se um comportamento geral onde um processo de adsorção rápida é seguido por uma dessorção lenta. No entanto, é surpreendente como esse processo dinâmico é alterado pela heterogeneidade do volume e pelos processos que ocorrem na superfície, que por sua vez poderiam ser aplicados na abordagem fenomenológica de vários sistemas como discutido anteriormente.

Figura 6 – Esta figura mostra o comportamento da Equação (4.22) obtida da Equação (4.20) para diferentes valores de η , onde $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ e $\varphi(x) = \delta(x - x')$. É possível verificar que a escolha de η tem uma direta influência no comportamento assintótico de $\Phi(t)$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$.



Fonte: A autora.

Para um processo de adsorção arbitrário, ou seja, para um kernel geral, é possível obter uma expressão formal que pode ser usada para obter casos particulares. Nesse sentido, começamos expandindo a solução obtida da Equação (4.16) no espaço de Laplace da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}(s) &= \frac{\tilde{\mathcal{I}}(s)}{1 + (\tau s)^\gamma + \tilde{\kappa}_\eta(s) (\tau s)^\eta} \\ &= \frac{\tilde{\mathcal{I}}(s)}{1 + (\tau s)^\gamma} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\tilde{\kappa}_\eta(s) \frac{(\tau s)^\eta}{1 + (\tau s)^\gamma} \right]^n \right\},\end{aligned}\quad (4.26)$$

onde $\tilde{\kappa}_\eta(s) = \tilde{\kappa}(s)/\bar{\kappa}$. Aplicando a transformada inversa de Laplace na Equação (4.26), obtemos:

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= \Xi_\gamma(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t dt_n \Upsilon_{\eta,\gamma}(t - t_n) \\ &\quad \times \int_0^{t_n} dt_{n-1} \Upsilon_{\eta,\gamma}(t_n - t_{n-1}) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \Upsilon_{\eta,\gamma}(t_2 - t_1) \Xi_\gamma(t_1),\end{aligned}\quad (4.27)$$

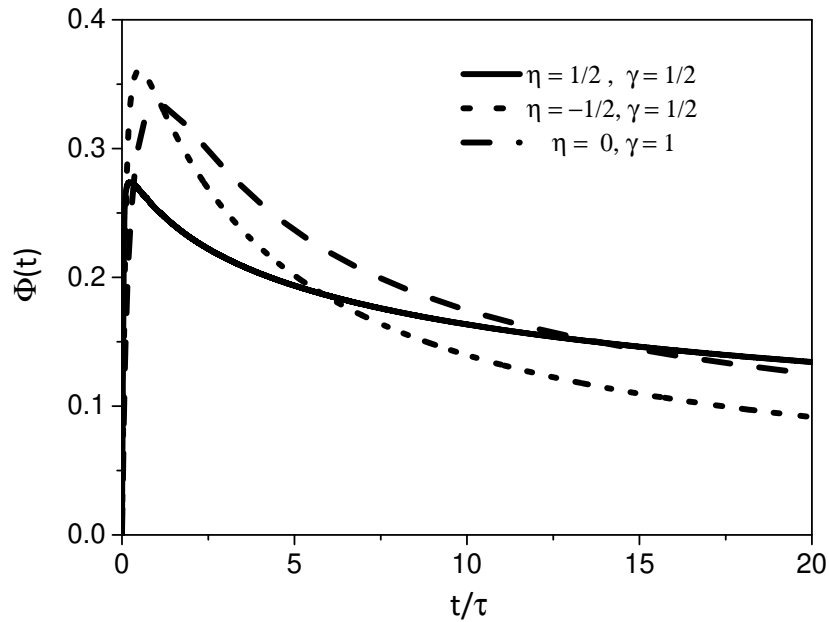
com

$$\Xi_\gamma(t) = \int_0^t \frac{dt'}{t'} \mathcal{I}(t - t') \left(\frac{t'}{\tau} \right)^\gamma E_{\gamma,\gamma} \left(- \left(\frac{t'}{\tau} \right)^\gamma \right), \quad (4.28)$$

e

$$\Upsilon_{\eta,\gamma}(t) = \int_0^t \frac{dt'}{t'} \kappa_\eta(t - t') \left(\frac{t'}{\tau} \right)^{\gamma-\eta} E_{\gamma,\gamma-\eta} \left(- \left(\frac{t'}{\tau} \right)^\gamma \right). \quad (4.29)$$

Figura 7 – Esta figura mostra o comportamento da Equação (4.24) para diferentes valores de η e γ , onde $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ and $\varphi(x) = \delta(x - x')$. É possível verificar que a escolha de η pode estar diretamente relacionada ao comportamento assintótico de $\Phi(t)$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$.

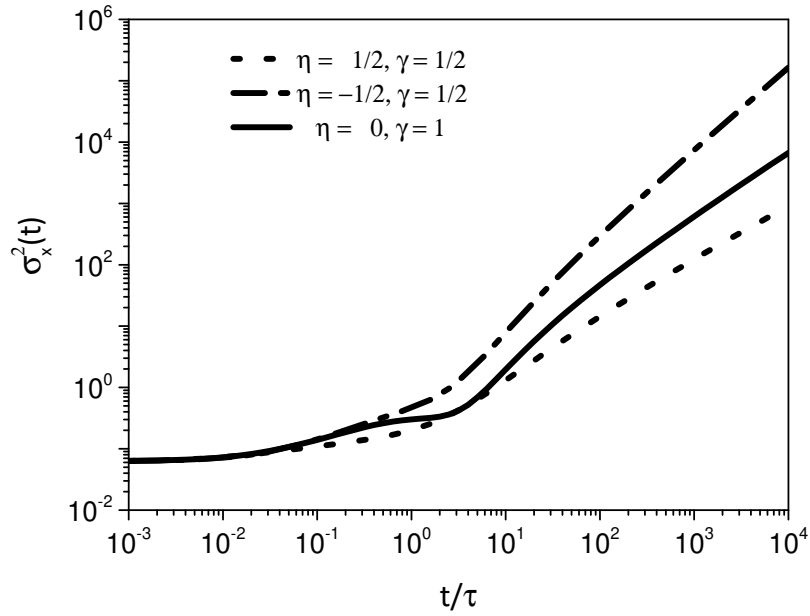


Fonte: A autora.

A Figura (8) mostra o comportamento do deslocamento quadrado médio para os casos relacionados aos casos super, usual e subdifusivo:

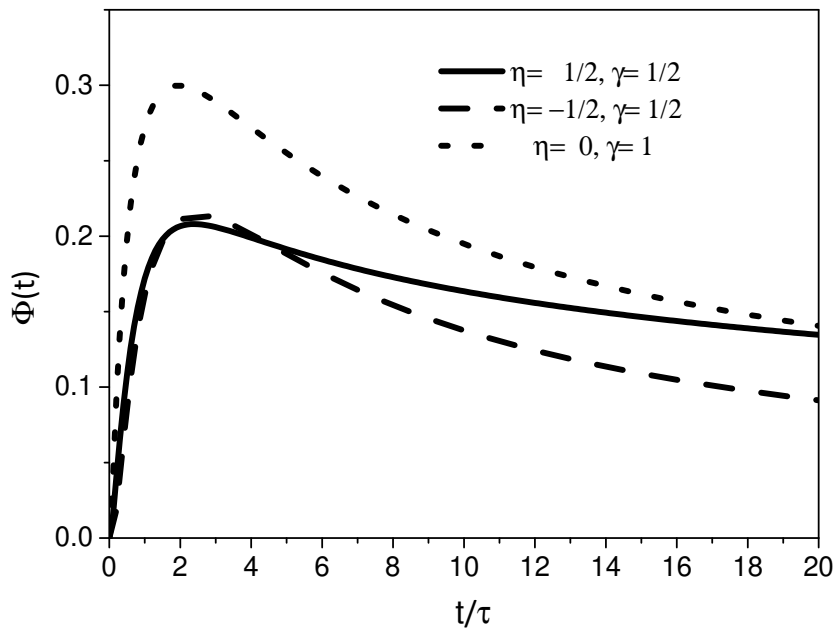
As Figs. (9), (10), e (11) mostram o comportamento do sistema para $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$, onde se considera uma exponencial para o “kernel” relacionado ao processo de adsorção. Observamos um comportamento semelhante para o deslocamento quadrado médio nos limites assintóticos de tempos pequenos e longos. Para tempos intermediários observa-se um comportamento diferente. O recurso está ligado aos diferentes processos de adsorção presentes em cada caso.

Figura 8 – Comportamento do deslocamento quadrático médio para diferentes valores de η e γ , onde $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ e $\varphi(x) = \delta(x - x')$. É possível verificar que a escolha de η pode ser diretamente relacionada ao comportamento assintótico de $\Phi(t)$. Por simplicidade, consideramos que $\bar{\kappa} = 1$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$.



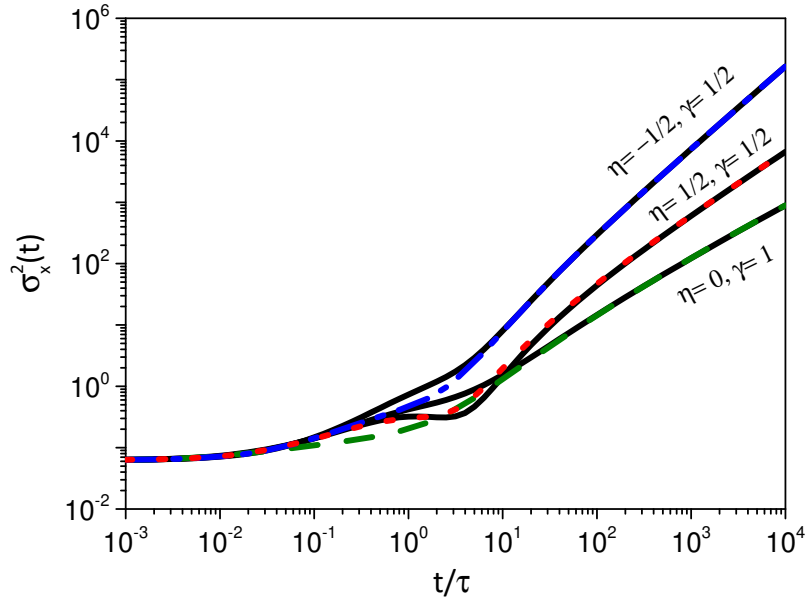
Fonte: A autora.

Figura 9 – Esta figura mostra o comportamento da distribuição para diferentes valores de η e γ , com $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $\tau' = \tau$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$.



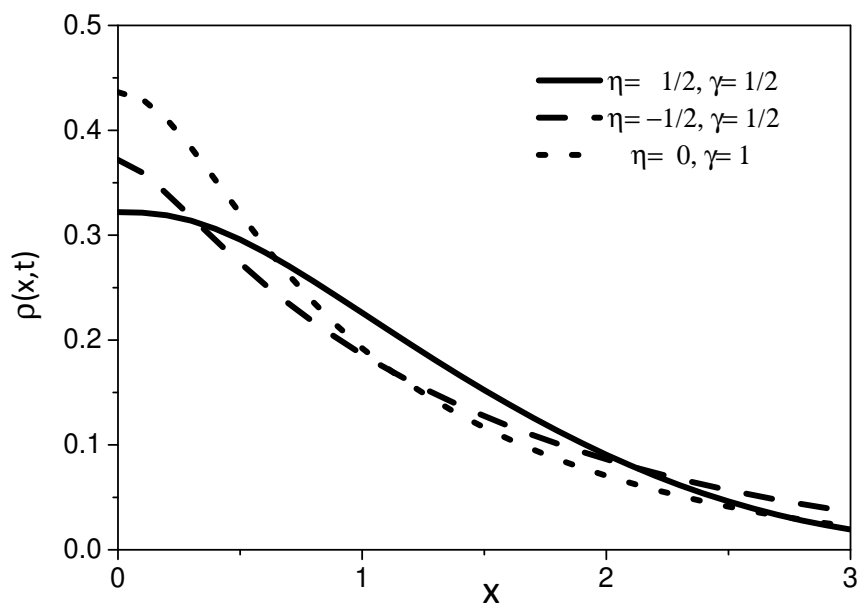
Fonte: A autora.

Figura 10 – Esta figura mostra o comportamento do deslocamento quadrático médio para diferentes valores de η e γ , para a condição inicial $\varphi(x) = \delta(x - x')$. As linhas coloridas foram obtidas considerando $\kappa(t) = \kappa\delta(t)$ e as linhas pretas foram obtidas com $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$. Consideramos, por simplicidade, que $\bar{\kappa} = 1$, $\tau' = \tau$, $x' = 1/2$, e $D\tau = 1$.



Fonte: A autora.

Figura 11 – Esta figura mostra o comportamento da Equação (4.27) para diferentes valores de η e γ , com $\kappa(t) = (\kappa/\tau') e^{-t/\tau'}$. Consideramos, por simplicidade, $\bar{\kappa} = 1$, $\tau' = \tau$, $x' = 1/2$ e $D\tau = 1$.



Fonte: A autora.

4.4 DISCUSSÕES

Investigamos os processos de adsorção-dessorção de um sistema governado por uma equação de difusão com dependência espacial do coeficiente de difusão. A dependência espacial presente no coeficiente de difusão considerada foi $\mathcal{K}(x) = D|x|^{-\eta}$ a qual tem sido relacionada a diversos contextos físicos. Essa dependência é dada em termos de uma exponencial alongada, característica de um sistema submetido a um processo heterogêneo. Para os processos na superfície, consideramos uma equação cinética fracionária levando em conta os efeitos de memória no termo de adsorção. Esta equação cinética pode abranger diferentes cenários que podem ser relacionados com relaxações do tipo não-Debye. As condições de contorno acoplam os processos presentes no volume e na superfície de modo que um modifica o outro com a evolução do tempo. Para este sistema, encontramos uma solução geral e analisamos casos particulares para diferentes situações. A primeira considera o efeito da heterogeneidade no processo de adsorção-dessorção. Nesse sentido, a Figura (6) mostra a influência dos diferentes regimes nos efeitos da superfície relacionados ao parâmetro η . A seguir, consideramos $\gamma \neq 1$ no cenário anterior, e uma interação entre dois efeitos diferentes pode estar presente enquanto as partículas se difundem (veja as Figuras. (7) e (8)). Um deles está relacionado à heterogeneidade, e o outro processo cinético conectado que determina a interação entre a superfície e o volume. Neste cenário, também consideramos o caso $\kappa(t) = (k/\tau_a) e^{-t/\tau_a}$, (veja as Figs. (9), (10), e (11)). O deslocamento quadrático médio relacionado com estes resultados também foram ilustrados e mostraram um comportamento que pode ser relacionado com a difusão anômala.

5 DIFUSÃO ANÔMALA E IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Como vimos no capítulo anterior, o uso de operadores fracionários nos ajudam na descrição de sistemas onde ocorrem a difusão anômala. Neste capítulo pretendemos abordar a impedância elétrica, também utilizando operadores fracionários, neste caso usando o modelo PNP em situações que incorporem operadores diferenciais com “kernels” singulares e não singulares.

5.1 MODELO DE POISSON - NERST - PLANCK (PNP)

Vamos analisar a conexão do modelo PNP, com sistemas que envolvem difusão. Temos fluxos relacionados aos íons positivos (+) e negativos (−), em algum ponto x , que são dados por:

$$J_+(x, t) = -D_+ \frac{\partial}{\partial x} C_+(x, t) - \frac{z_+ F}{RT} D_+ C_+(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t) , \quad (5.1)$$

$$J_-(x, t) = -D_- \frac{\partial}{\partial x} C_-(x, t) + \frac{z_- F}{RT} D_- C_-(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t) , \quad (5.2)$$

onde $D_{+(-)}$ é a constante de difusão, $C_{+(-)}$ é a constante de concentração e $z_{+(-)}$ é a constante das cargas, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura absoluta e $\phi(x, t)$ é a distribuição de potencial elétrico. Vamos utilizar a equação da continuidade para cada íon:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_{\pm}(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} J_{\pm}(x, t) = 0 , \quad (5.3)$$

para isso obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_+(x, t) = D_+ \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_+(x, t) + \frac{z_+ F}{RT} D_+ \frac{\partial}{\partial x} \left[C_+(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t) \right] \quad (5.4)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial t} C_-(x, t) = D_- \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_-(x, t) - \frac{z_- F}{RT} D_- \frac{\partial}{\partial x} \left[C_-(x, t) \frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t) \right] , \quad (5.5)$$

onde as cargas iônicas absolutas são usadas. As Equações (5.4) e (5.5) geralmente estão sujeitas a condições de contorno apropriadas de acordo com a célula eletrolítica que está sendo considerada. A mais simples é $J_+(0, t) = J_-(d, t) = 0$ em ambos os eletrodos, ou seja, condições de contorno referentes a eletrodos que são perfeitamente bloqueantes, no caso de uma amostra finita de espessura d . Essas condições expressam o fato de que não há corrente Faradaica. Outras condições podem servir como, por exemplo,

$\rho(x, 0) = Fz_+C_+(x, 0) - Fz_-C_-(x, 0) = \rho^0$ e $\rho(x, \infty) = Fz_+C_+(x, \infty) - Fz_-C_-(x, \infty) = \rho^\infty$. Elas fornecem a distribuição de carga espacial (densidade) na vizinhança imediata de cada superfície do eletrodo, conforme determinado pelos potenciais nos planos externos de Helmholtz e expresso através da teoria linearizada de Gouy-Chapman. Ressaltando que as Equações (5.4) e (5.5) também foram elaboradas levando em consideração diferentes condições de contorno (44, 45, 46, 1). A distribuição do potencial elétrico é determinada pela equação de Poisson, dada por:

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x, t) = \frac{zF}{\varepsilon} [C_+(x, t) - C_-(x, t)] \quad (5.6)$$

onde o sistema MKS de unidades é considerado. Para prosseguir, também consideraremos $z_+ = z_- = z$ e $D_+ = D_- = D$. Em vista de pequenas perturbações de carga e potencial, os excessos da superfície de $C_+(x, t)$ e $C_-(x, t)$ se compensam para que $C_+(x, t) + C_-(x, t) = 2\mathcal{N}$ e a densidade de carga $\rho(x, t)$ é dada em todos os lugares por $\rho(x, t) = zF[C_+(x, t) - C_-(x, t)]$. Das equações anteriores, após alguns cálculos, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t) - D\kappa^2\rho(x, t) \quad (5.7)$$

onde κ , a espessura recíproca de Debye, é dada por $\kappa = \sqrt{2\mathcal{N}z^2F^2/(\varepsilon RT)}$. Observe que, da Equação (5.7), também é possível obter a equação linearizada de Debye-Falkenhagen para potencial (47). A densidade de corrente em qualquer seção transversal e tempo é:

$$i(x, t) = -D\frac{\partial}{\partial x}\rho(x, t) - \kappa^2D\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}\phi(x, t) \quad (5.8)$$

e a condutividade específica da solução é $\kappa^2D\varepsilon$. As Equações (5.4) e (5.8) são essencialmente as usadas na análise da impedância elétrica no contexto do modelo PNP (48, 49). Eles também foram considerados com termos de reação relacionados à recombinação dos íons (50) ou com condições de contorno integrodiferenciais (4). Na Ref. (1), elas foram consideradas levando em conta as condições $\rho(\infty, t) = 0$ e $\rho(0, t) = -\varepsilon\kappa^2\varphi(t)$, com $\rho(x, 0) = 0$ (eletroneutralidade). Essas condições correspondem à carga a uma distância semi-infinita do eletrodo de trabalho e a condição de interface da teoria de Gouy-Chapman com restrição de baixa perturbação, onde $\varphi(t)$ é o potencial na superfície do eletrodo, que é considerado dependente do tempo.

O resultado obtido para a impedância na Ref. (1) a partir dessas equações foi modificado pela incorporação de propriedades relacionadas aos elementos de fase constante e utilizado para analisar o comportamento experimental obtido de uma célula eletrolítica com KCl (solução eletrolítica fraca). Um dos pontos principais na impedância elétrica utilizada na Ref. (1) diz respeito ao comportamento no limite de baixa frequência, ou seja, $Z \sim 1/(j\omega)^\delta$ (j é a unidade imaginária e ω é a frequência) com $0 < \delta < 1$, que pode ser conectado a um elemento de fase constante.

5.2 DERIVADA TEMPORAL FRACIONÁRIA DE ORDEM DISTRIBUÍDA

Vamos analisar a impedância elétrica incorporando a derivada fracionária no tempo nas Equações (5.4) e (5.5) e as condições apresentadas na Ref. (1). Procedendo desta forma, podemos obter o resultado utilizado na Ref. (1) e estendê-lo para uma ampla classe de situações. Neste sentido, vamos começar incorporando nas Equações (5.4) e (5.5) uma derivada fracionária no tempo de ordem distribuída, ou seja,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \int_0^t d\gamma p(\gamma) \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma}, \quad (5.9)$$

que implica em:

$$\int_0^1 d\gamma' p(\gamma') \frac{\partial^{\gamma'}}{\partial t^{\gamma'}} \rho(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t) - D\kappa^2 \rho(x, t), \quad (5.10)$$

onde $p(\gamma)$ representa uma distribuição relacionada aos índices γ . O operador fracionário é definido por:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{1-\gamma}} \frac{\partial}{\partial t'} \rho(x, t'), \quad (5.11)$$

com $0 < \gamma < 1$. A presença da derivada fracionária de ordem distribuída na equação acima implicam em diferente regimes difusivos para os íons na célula eletrolítica. As escolhas para $p(\gamma)$ serão feitas tal forma que a dimensão do coeficiente de difusão serão preservadas. Em particular, a presença de diferentes regimes pode ser verificada analisando a Equação (5.10), como feito na Ref. (51), de forma a mostrar a influência de cada termo da derivada de ordem fracionária presente na Equação (5.10) com relação ao espalhamento do sistema. Este comportamento introduzido pela derivada de ordem fracionária implica em diferente comportamentos para a impedância, dependendo do intervalo de frequência considerada, que pode ser relacionado a modelos de armadilhas, como os discutidos na Ref. (52) para investigar padrões de difusão anômala em materiais eletrotivos. Ressaltando que a equação de difusão com derivadas de ordem fracionária de ordem distribuídas, levando em conta a equação de Poisson, tem sido utilizada para investigar a morfologia e a condutividade iônica de filmes de gelatina-LiClO₄ (53, 54), filmes plastificados de gelatina (55), cristais líquidos (56) e hidrogéis (57). Além disso, um cenário semelhante com equação de difusão fracionária de ordem distribuída já foi investigado levando em conta diferentes condições como discutido na Ref. (58). Outras aplicações de derivadas fracionárias de ordem distribuída podem ser encontradas na Ref. (59). Na sequência consideraremos a extensão acima do formalismo para operadores fracionários com “kernels” não singulares (60, 61, 62).

A Equação (5.10) pode ser resolvida usando a transformada de Laplace, $\mathcal{L}\{\rho(x, t); s\} = \bar{\rho}(x, s)$, e sua inversa, $\mathcal{L}^{-1}\{\bar{\rho}(x, s); t\} = \rho(x, t)$. Então, após alguns cálculos, temos que:

$$\frac{d^2}{dx^2} \bar{\rho}(x, s) - \kappa^2 \bar{\rho}(x, s) = \alpha(s) \bar{\rho}(x, s) \quad (5.12)$$

com $\bar{\alpha}(s) = (1/D) \int_0^\gamma d\bar{\gamma} p(\bar{\gamma}) s^{\bar{\gamma}}$. A solução da Equação (5.12) pode ser obtida, e tem a forma, dada por:

$$\tilde{\rho}(x, s) = \bar{A}(s)e^{-\bar{\eta}(s)x} + \bar{B}(s)e^{\bar{\eta}(s)x} \quad (5.13)$$

onde $\bar{\eta}(s) = \sqrt{\kappa^2 + \bar{\alpha}(s)}$ e $\rho(x, 0) = 0$. Os coeficientes podem ser encontrados usando as condições de contorno: $\rho(\infty, t) = 0$ e $\rho(0, t) = -\varepsilon\kappa^2\varphi(t)$ (veja Ref. (1) para detalhes). Aplicando a solução nas condições de contorno, obtemos que $\bar{A}(s) = -\varepsilon\kappa^2\bar{\varphi}(s)$ e $\bar{B}(s) = 0$, nos levando a equação:

$$\bar{\rho}(x, s) = -\varepsilon\kappa^2\bar{\varphi}(s)e^{-\bar{\eta}(s)x}. \quad (5.14)$$

O potencial elétrico através da amostra pode ser obtido da Equação (5.6) levando em consideração a condição de contorno $i(0, t) = 0$. Substituindo o resultado dado pela Equação (5.14) na Equação (5.6), obtemos:

$$\frac{d^2}{dx^2}\bar{\phi}(x, s) = \kappa^2\bar{\varphi}(s)e^{-\bar{\eta}(s)x}. \quad (5.15)$$

Depois de integrar uma vez e usar a condição $\bar{i}(0, s) = 0$, a Equação (5.15) resulta em:

$$\frac{d}{dx}\bar{\phi}(x, s) = \kappa^2\bar{\varphi}(s)\frac{e^{-\bar{\eta}(s)x}}{\bar{\eta}(s)} + \frac{\bar{\varphi}(s)}{\bar{\eta}(s)}[\kappa^2 - \bar{\eta}^2(s)]. \quad (5.16)$$

As equações anteriores implicam que a corrente no espaço de Laplace é:

$$\bar{i}(x, s) = -D\kappa^2\bar{\varphi}(s)\frac{\varepsilon}{\bar{\eta}(s)}[\kappa^2 - \bar{\eta}^2(s)](e^{-\bar{\eta}(s)x} - 1), \quad (5.17)$$

a partir do qual se pode obter a admitância da interface, conforme feito na Ref. (1). Neste caso, a transferência de carga está ausente, ou seja, estamos considerando uma interface idealmente polarizada. Outros casos podem ser resolvidos alterando as condições de contorno.

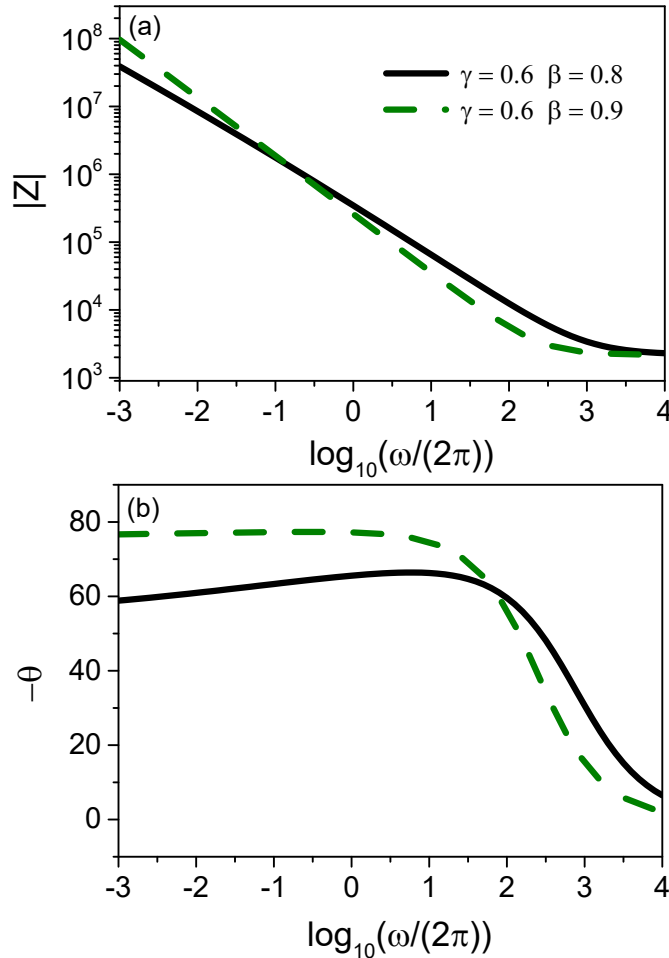
Considerando $x = \bar{x}$ (distância do eletrodo de trabalho ao plano de Helmholtz) na Equação (5.17) e fazendo a substituição da variável de Laplace s por $j\omega$, ou seja, $s \rightarrow j\omega$, podemos calcular o inverso da admitância para obter a impedância elétrica na forma:

$$Z(\omega) = -\frac{\sqrt{\kappa^2 + \bar{\alpha}(\omega)}}{\varepsilon\kappa^2SD\bar{\alpha}(\omega)\left(e^{-\sqrt{\kappa^2 + \bar{\alpha}(\omega)}\bar{x}} - 1\right)}, \quad (5.18)$$

onde S é a área do eletrodo de trabalho. Observamos que a Equação (5.18) prevê a impedância capacitiva de uma interface em termos de parâmetros físicos e químicos como temperatura, concentração, comprimento de Debye e coeficiente de difusão. A impedância total da interface $Z_T(\omega)$ é avaliada adicionando a contribuição da resistência em série $\mathcal{R}$, ou seja,

$$Z_T(\omega) = \mathcal{R} - \frac{\sqrt{\kappa^2 + \bar{\alpha}(\omega)}}{\varepsilon\kappa^2SD\bar{\alpha}(\omega)\left(e^{-\sqrt{\kappa^2 + \bar{\alpha}(\omega)}\bar{x}} - 1\right)}. \quad (5.19)$$

Figura 12 – Figuras (a) e (b) ilustram o comportamento do valor absoluto da impedância e a fase com a frequência, obtidos a partir da Equação (5.18) com: $\bar{\alpha}(\omega) = \alpha_\beta(j\omega)^\beta + \alpha_\gamma(j\omega)^\gamma$. As curvas são consideradas $S = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\kappa = 3.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\alpha_\beta = 0.5 \text{ s}^{\beta-1}$, $\alpha_\gamma = 0.5 \text{ s}^{\gamma-1}$, $\bar{x} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\epsilon = 6.94 \times 10^{-10} \text{ F/m}$, $\tau = 1 \text{ s}$ e $\mathcal{R} = 2167 \Omega$.



Fonte: A autora.

A Figura 12 mostra o comportamento da Equação (5.19) levando em conta $\bar{\alpha}(\omega) = \alpha_\beta(j\omega)^\beta + \alpha_\gamma(j\omega)^\gamma$, o que corresponde a considerar um operador fracionário de ordem distribuída com $p(\bar{\gamma}) = \alpha_\beta\delta(\bar{\gamma} - \beta) + \alpha_\gamma\delta(\bar{\gamma} - \gamma)$ (onde, numericamente, $\alpha_\beta + \alpha_\gamma = 1$), respectivamente. É interessante notar que as constantes α_β e α_γ possuem dimensões diferentes, de modo que multiplicadas pelo operador de tempo fracionário preservam a dimensão do coeficiente de difusão. Observe também que a generalização para operadores fracionários de ordem distribuída amplia consideravelmente o alcance geral do modelo, uma vez que generalizam o comportamento multiescala intrínseco de sistemas com interação complexa de efeitos de memória não locais e outros, que ocorrem na vizinhança de eletrodos, ao analisar a resposta dielétrica de sistemas soluto-solvente. Portanto, incorporando estes operadores na Equação (5.19), uma infinidade de possíveis fenômenos físico-químicos podem ser encontrados simplesmente ajustando os parâmetros decorrentes do operador fracionário, incluindo aqueles

que só existem na abordagem de circuito quando os componentes do CPE são invocados. O comportamento da impedância mostrado nesta figura é influenciado na baixa frequência pelo operador fracionário de ordem distribuída. Também é notável que a Equação (5.19) para uma escolha adequada de $\bar{\alpha}(\omega)$ nos permita recuperar os resultados apresentados na Ref. (1). Em outras palavras, consideramos a aproximação $|\sqrt{\kappa^2 + \bar{\alpha}(\omega)}\bar{x}| \ll 1$, que resulta em:

$$Z_T(\omega) \approx \mathcal{R} + \frac{1}{\varepsilon \kappa^2 S \bar{\alpha}(\omega) \bar{x}}. \quad (5.20)$$

A equação (5.20) tem essencialmente dois comportamentos, um deles é resistivo, ou seja, relacionado a $\mathcal{R}$, e o outro está ligado a um comportamento capacitivo (ou CPE), dependendo da escolha de $\bar{\alpha}(\omega)$. Para o caso particular $p(\gamma) = \alpha_1 \delta(\gamma' - 1) + \alpha_\gamma \delta(\gamma' - \gamma)$, Equação (5.20) é semelhante ao obtido em Ref. (58) para condições de contorno de adsorção-dessorção. Na verdade, para esse caso, temos $\bar{\alpha}(\omega) = \alpha_1(j\omega) + \alpha_\gamma(j\omega)^\gamma$ (onde, numericamente, $\alpha_1 + \alpha_\gamma = 1$), resultando em:

$$Z_T(\omega) \approx \mathcal{R} + \frac{1}{\varepsilon \kappa^2 S \bar{x} [\alpha_1(j\omega) + \alpha_\gamma(j\omega)^\gamma]}. \quad (5.21)$$

Portanto, simplesmente modificando os parâmetros em nosso modelo generalizado, podemos adicionar novos ingredientes ao modelo e obter resultados que vão além dos mostrados na Ref. (1), prevendo assim como o sistema responderá, por exemplo, se os eletrodos podem apresentar adsorção-dessorção.

5.3 OPERADORES INTEGRO-DIFERENCIAIS – “KERNELS” NÃO SINGULARES

Podemos estender os resultados anteriores para um cenário geral, levando em consideração diferentes operadores integro-diferenciais, em particular aqueles que consideram kernels não singulares (60, 61). Para isso, podemos considerar, em vez da derivada fracionária, pela definição de Caputo, podemos considerar o seguinte operador integro-diferencial:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \rho(x, t) = \int_0^t dt' K(t - t', \gamma) \frac{\partial}{\partial t'} \rho(x, t'), \quad (5.22)$$

onde o kernel $K(t, \gamma)$, representa os efeitos de memória, difusão-adsorção não-markovianas devido ao arranjo complexo entre a superfície e o volume, por exemplo, presentes no sistema. Para a expressão de lei de potência do tipo $K(t, \gamma) = t^{-\gamma}/\Gamma(1 - \gamma)$ para o “kernel”, o caso apresentado anteriormente é recuperado. Da mesma forma, diferentes escolhas do kernel fornecem novos cenários nos quais uma grande classe de processo pode ser descrita. De fato, o processo de relaxação para cada caso será diferente dependendo da escolha do “kernel”, pois

cada escolha poderá ter um comportamento diferente com o tempo, o que tem uma consequência direta no comportamento de frequência da impedância. Escolhas para “kernel”, semelhantes à que iremos usar aqui, têm sido empregadas para investigar relaxação não exponencial ou não-Debye, incluindo vários contextos, como relaxação dielétrica, relaxação controlada por difusão em líquidos, cristais líquidos, polímeros amorfos e para descrever fenômenos de adsorção-dessorção (63, 64). Isso implica que estamos considerando um processo de relaxação diferente para o sistema que é representada em termos de um operador integro-diferencial, em vez do usual presente no processo de difusão. A principal mudança nos resultados anteriores promovida pela consideração da Equação (5.22) é que $\bar{\alpha}(\omega) \rightarrow \bar{\xi}(\omega) = (1/D) \int_0^1 d\gamma' p(\gamma') (j\omega) \bar{K}(\omega, \gamma')$. Assim, a impedância pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Z_T(\omega) = \mathcal{R} - \frac{\sqrt{\kappa^2 + \bar{\xi}(\omega)}}{\varepsilon \kappa^2 S D \bar{\xi}(\omega) \left(e^{-\sqrt{\kappa^2 + \bar{\xi}(\omega)} \bar{x}} - 1 \right)}, \quad (5.23)$$

sendo que o comportamento para $p(\gamma') = \delta(\gamma' - \gamma)$, com $\gamma < 1$ e $|\sqrt{\kappa^2 + \bar{\xi}(\omega)} \bar{x}| \ll 1$, é dado por:

$$Z_T(\omega) = \mathcal{R} + \frac{1}{\varepsilon \kappa^2 S D \bar{\xi}(\omega)}, \quad (5.24)$$

no qual o segundo termo depende da escolha de $\bar{K}(\omega, \gamma)$. Assumindo um “kernel” escrito em termos da função de Mittag-Leffler como segue $K(t, \gamma) = (1/\tau) E_\gamma[-(t/\tau)^\gamma]$, que pode ser relacionado a operadores diferenciais não singulares Ref. (61), nós temos:

$$\bar{\xi}(\omega) = \frac{(j\omega\tau)^\gamma}{[1 + (j\omega\tau)^\gamma] D}, \quad (5.25)$$

onde τ é um tempo de relaxação. Substituindo a Equação (5.25) na Equação (5.24) temos:

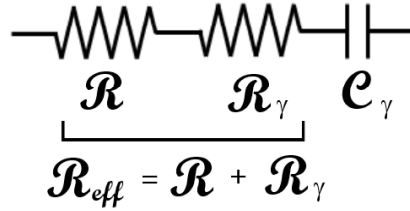
$$Z_T(\omega) = \mathcal{R}_{eff} + \frac{1}{\varepsilon \kappa^2 \bar{x} S (j\omega\tau)^\gamma}, \quad (5.26)$$

onde $\mathcal{R}_{eff} = \mathcal{R} + \mathcal{R}_\gamma$, com $\mathcal{R}_\gamma = 1/(\varepsilon \kappa^2 \bar{x} S)$ e $\gamma < 1$. A Equação (5.26) pode ser conectada com o circuito equivalente mostrado na Figura (13), que pode ser representado por uma resposta resistiva devido ao complexo arranjo iônico e a interação ocorrendo com a superfície uma vez que temos um potencial externo aplicado, que por sua vez proporcionam um incremento da resistência do eletrólito.

A partir da equação anterior, verificamos que os “kernels” não singulares como o de Atangana-Baleanu têm uma contribuição para o termo resistivo, em contraste com a derivada temporal fracionária de Caputo analisada anteriormente, que é singular. Também é possível considerar diferentes kernels como $K(t, \gamma, \beta) = (1/\tau) (t/\tau)^{\beta-1} E_{\gamma, \beta}[-(t/\tau)^\gamma]$, em termos da função generalizada de Mittag-Leffler, que implica em:

$$\bar{\xi}(\omega) = \frac{(j\omega\tau)^{\gamma-\beta+1}}{[1 + (j\omega\tau)^\gamma] D} \quad (5.27)$$

Figura 13 – Ilustração do circuito equivalente relacionado com a Equação (5.26), onde $\mathcal{R}_{eff} = \mathcal{R} + 1/(\varepsilon\kappa^2\bar{x}S)$ e sendo o elemento de fase constante (CPE) representado pelo termo $C_\gamma = 1/(\varepsilon\kappa^2\bar{x}S(j\omega\tau)^\gamma)$.



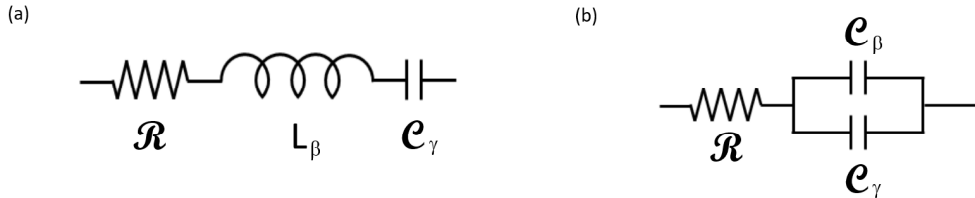
Fonte: A autora.

consequentemente, ficamos com:

$$Z_T(\omega) = \mathcal{R} + \frac{1}{\varepsilon\kappa^2\bar{x}S}(j\omega\tau)^{\beta-1} + \frac{1}{\varepsilon\kappa^2\bar{x}S} \frac{1}{(j\omega\tau)^{1+\gamma-\beta}}, \quad (5.28)$$

onde se observa a presença de um termo indutivo para $\beta > 1$, ao contrário do caso anterior. Para $\beta < 1$, temos a presença de dois elementos de CPE diferentes e, para $\beta = 1$, a Equação (5.26) é recuperada. A Equação (5.28) pode estar relacionada aos circuitos equivalentes mostrados na Fig. 14:

Figura 14 – Representação do circuito equivalente referente a Equação (5.28). (a) $\beta > 1$, onde $L_\beta = (j\omega\tau)^{\beta-1}/[\varepsilon\kappa^2\bar{x}S]$. (b) $\beta < 1$, onde $C_\beta = 1/[\varepsilon\kappa^2\bar{x}S(j\omega\tau)^{1-\beta}]$ e $C_\gamma = 1/[\varepsilon\kappa^2\bar{x}S(j\omega\tau)^{1+\gamma-\beta}]$.

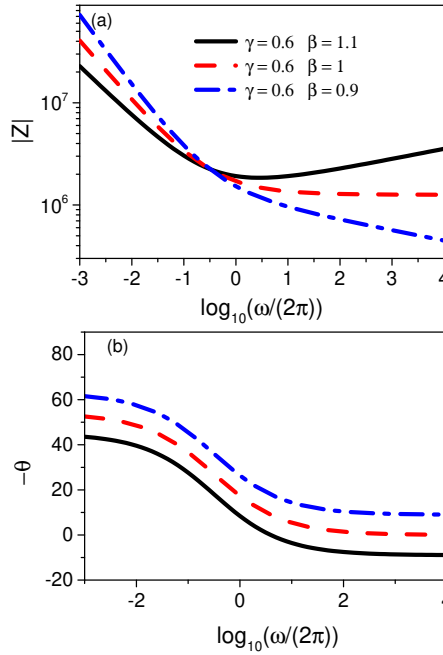


Fonte: A autora.

Para ilustrar a Equação (5.27), a Figura (15) mostra o valor absoluto da impedância e a fase em relação à frequência para três valores diferentes de β , quando $\gamma = 0,6$. A natureza anômala da difusão, aqui representada por β e γ influencia profundamente a resposta elétrica da célula, que,

como mostrado na Figura (15), que pode ser verificada através de uma simples medição de impedância.

Figura 15 – Comportamento do valor absoluto da impedância com a frequência é ilustrado na figura (a) e a fase na figura (b), ambas obtidas a partir da Equação (5.23), com $p(\gamma') = \delta(\gamma' - \gamma)$ e o núcleo de integração dado pela Equação (5.27). As curvas são mostradas para os valores que seguem $S = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\kappa = 3.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\bar{x} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\epsilon = 6.94 \times 10^{-10} \text{ F/m}$, $\tau = 1 \text{ s}$ e $\mathcal{R} = 2167 \Omega$.



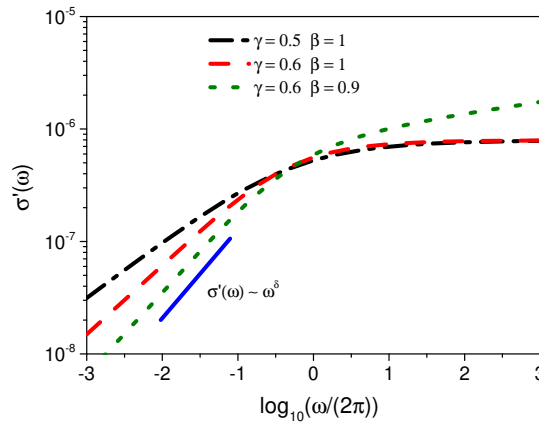
Fonte: A autora.

Para os casos reportados aqui, também é possível obter a condutividade elétrica, isto é, $\sigma = dR/(S|Z_T|^2)$, onde $R = \text{Re}(Z_T)$ representa a parte real da impedância e d é a espessura da amostra. Desta maneira, o espalhamento dos íons em uma célula eletrolítica também pode ser obtida utilizando a relação existente entre a condutividade elétrica e o deslocamento quadrático médio (65, 66). Neste sentido, a relação $\sigma(\omega) \propto D(\omega)$ é válida e $D(\omega)$ pode ser relacionada com o deslocamento quadrático médio por meio da equação:

$$D(\omega) = -\frac{1}{2}\omega^2 \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle (\Delta z)^2 \rangle. \quad (5.29)$$

Usando estas relações, os resultados na Figura (16) mostram que a condutividade elétrica obtida a partir da Equação (5.28) apresenta, no limite de baixa frequência, a seguinte dependência com a frequência: $\sigma(\omega) \approx \sigma_\delta \omega^\delta$, com $\delta < 1$, que nos leva a existência de uma difusão anômala, que implica em $\langle (\Delta z)^2 \rangle \sim t^{1-\delta}$ Refs. (67, 68, 69, 70)). No outro limite, isto é, no limite de alta frequência, podemos ter uma difusão usual ($\beta = 1$), ou anômala ($\beta < 1$).

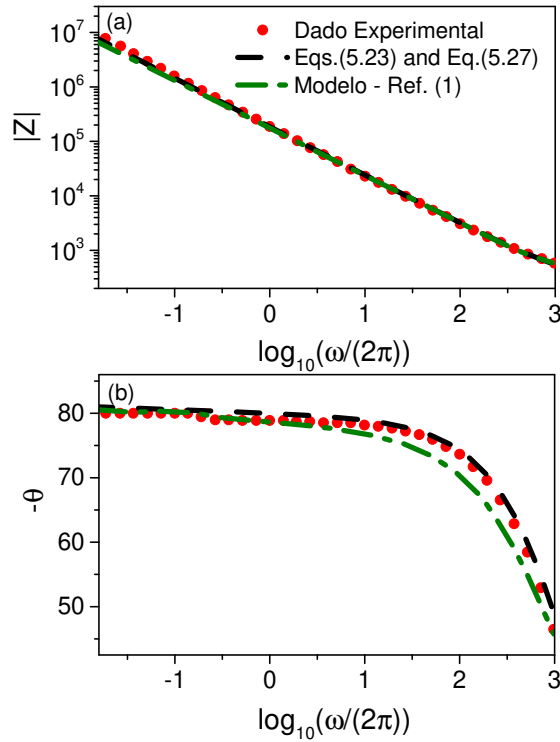
Figura 16 – Condutividade elétrica $\sigma'(\omega) = (S/d) \sigma(\omega)$ obtida da Equação (5.23) com $p(\gamma') = \delta(\gamma' - \gamma)$ e o núcleo de integração dado pela Equação (5.27) vs. frequência. Os valores dos parâmetros considerados são $S = 0.6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\kappa = 3.2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, $\epsilon = 6.94 \times 10^{-10} \text{ F/m}$, $\bar{x} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\tau = 1 \text{ s}$, e $\mathcal{R} = 2167 \Omega$.



Fonte: A autora.

Em seguida, comparamos a Equação (5.23) com $\bar{\xi}(\omega)$, dada pela Equação (5.27), considerando os dados experimentais obtidos em um célula de três eletrodos, em conjunto com o modelo exibido na Ref. (1) para uma solução eletrolítica KCl (ver na Ref.(1), para obter mais detalhes sobre o experimento). Figura (17) mostra os dados experimentais, os pontos vermelhos no caso, Equação (5.23) (curva tracejada preta) e o modelo apresentado na referência Ref.(1), que não assume comportamentos anômalos em consideração. A figura superior mostra o valor absoluto da impedância, enquanto a figura inferior mostra a fase. Para o cálculo usando em Equação (5.23), usamos os parâmetros de Ref.(1), deixamos os parâmetros β , γ and τ como parâmetros apropriados. Assim, pode-se observar que o comportamento dos dados experimentais é capturado com mais detalhes pelo modelo aqui apresentado, o que sugere uma possível aplicação física, não singulares também para o contexto da resposta de espectroscopia de impedância elétrica e movimento iônico em células eletrolíticas.

Figura 17 – Figura (a) e (b) ilustram o comportamento do valor absoluto da impedância e da fase com a frequência para os modelos e o dado experimental. Os parâmetros são os usados na Ref. (1) (para a concentração $0.1M$ of KCl) e $\gamma = 0.1$, $\beta = 0.15$, e $\tau = 10.8 s$.



Fonte: A autora.

5.4 DISCUSSÕES

Neste capítulo abordamos o modelo de Poisson-Nernst-Planck apresentado nas Refs. (48, 1) dentro do contexto do cálculo fracionário envolvendo “kernels” singulares e não singulares para os operadores diferenciais. Para os “kernels” singulares relacionados à derivada fracionária de Caputo os resultados obtidos aqui estendem os resultados apresentados na Ref. (1). Também analisamos a conexão dos resultados analíticos encontrados neste cenário com circuitos equivalentes contendo elementos de fase resistivos, capacitivos e constantes. Para operadores com “kernels” não singulares, analisamos o comportamento da impedância considerando o operador Antagana-Baleanu e outro kernel baseado em uma função de Mittag-Leffler generalizada contendo dois índices. No primeiro caso, a impedância apresentou um comportamento de frequência semelhante ao encontrado no caso singular, com uma resistência efetiva. O outro caso envolvendo uma função de Mittag-Leffler de dois índices tem dois resultados diferentes, ou seja, um elemento resistivo associado a um elemento de fase constante

efetivo ou um elemento resistivo associado a um elemento do tipo indutivo e um elemento de fase constante, dependendo da valores dos parâmetros na Equação (5.28).

Para as discutidas acima, obtivemos o deslocamento quadrado médio por meio de sua conexão com a condutividade elétrica de acordo com os resultados apresentados nas Refs. (65, 66).

Usando essa conexão, verificamos que uma ampla variedade de comportamentos pode ser prevista para a movimentação iônica, dependendo da escolha do “kernel” presente na Equação (5.23). Além disso, aplicamos os resultados aqui apresentados na modelagem dos dados experimentais presentes Ref. (1) e obtivemos um bom acordo entre o modelo e os dados experimentais. Tais fatos sugerem que a movimentação iônica tem um comportamento não usual.

6 CONCLUSÃO

Ao longo desta dissertação abordamos os processos difusivos de várias formas, levando em conta diferentes formalismos que podem ser usados na descrição dos mesmos. Neste sentido, começamos por apresentar os formalismos que são mais comumente empregados na descrição da difusão, tais desenvolvimentos foram feitos no Cap. 2. Particularmente, começamos pela equação de Langevin que é uma equação diferencial com um termo de força estocástica a qual pode nos conduzir a uma difusão usual ou uma difusão anômala. Seguindo, consideramos o formalismo de caminhantes aleatórios e mostramos que dependendo da função densidade de probabilidade que escolhemos, podemos obter diferentes processos. Em particular, mostramos uma conexão com as equações de ordem fracionárias, sejam as que empregam operadores na variável temporal ou espacial. Neste último caso temos uma relação com as distribuições de Lévy que são assintoticamente caracterizadas por leis de potências. Também analisamos como a equação de difusão emerge da equação de Chapman-Kolmogorov mediante considerações adequadas. E por fim, analisamos a difusão do ponto de vista da combinação da equação de continuidade e da lei de Fick levando em conta as suas generalizações. Seguindo no Cap. 3, apresentamos e discutimos várias das funções e operadores presentes no cálculo fracionário, começamos pelas funções especiais, primeiramente uma função básica e muito útil, a função gamma, seguindo abordamos as funções de Mittag-Leffler e a função H de Fox, que são úteis para a resolução de equações diferenciais parciais fracionárias. Em seguida abordamos a definição de integral fracionária e algumas propriedades, que podem ser relacionadas com a seção seguinte, que fala sobre a derivada fracionária, onde abordamos as definições de Grunwald-Letnikov, Riemann-Liouville e Caputo, assim tendo um aparato matemático para relacionar com as equações diferenciais de ordem não-inteira. No Cap. 4 analisamos como a heterogeneidade do meio, juntamente com as condições de contorno podem influenciar no processo difusivo das partículas presente em um substrato. Neste sentido, temos a influência de dois fatores que contribuem ao processo difusivo. Além disto, mostramos que os processos que ocorrem durante o processo difusivo têm uma influência direta sobre os processos que ocorrem na superfície, a qual esta adsorvendo e desorvendo partículas. Mostramos que a equação que descreve a cinética do processo de adsorção e desorção apresenta uma derivada de ordem não inteira, isto é, fracionária, relacionada cujo o índice esta relacionado com a não homogeneidade do meio. Seguindo, no Cap. 5 incorporamos as derivadas de ordem fracionárias no modelo PNP modificando a derivada de ordem inteira relacionada a variável temporal. Esta derivada foi estendida ao caso fracionário de forma a conter tanto os kernel que são singulares como os que são não singulares. Resolvendo as equações vinculadas ao modelo PNP obtivemos a impedância elétrica a qual identificamos com elementos de um circuito elétrico e também com dados experimentais presentes na literatura. No caso em que comparamos com elementos presentes em circuitos elétricos observamos que podemos ter elementos de natureza resistivo, capacitivo,

indutivo e elementos de fase constante ("constant phase elements") CPE que estão relacionados com a dispersão presente na frequência. Ao compararmos a impedância elétrica com os dados experimentais obtivemos uma excelente concordância entre o modelo e os dados, sugerindo que os processos têm características que fogem ao formalismo tradicional. Fato este que observamos ao considerar a condutividade elétrica e sua relação com o deslocamento quadrático médio.

Desta comparação observamos que os processos estão relacionados com uma subdifusão devido ao fato de que $\sigma(\omega) \sim \omega^\delta$ (com $\delta < 1$) implicar em $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \sim t^{1-\delta}$.

Desta forma, vemos que a difusão é um fenômeno presente em uma grande variedade de sistemas, e encontra dentro do contexto do cálculo fracionário uma poderosa ferramenta na abordagem de diversas situações. Além de abrir a possibilidade investigar diferentes cenários, incorporando efeitos de memória, correlações de longo alcance, entre outros, com uma simples extensão do operador diferencial. Por fim, esperamos que os resultados apresentados aqui sejam úteis na discussão de situações relacionadas com a difusão, seja ela usual ou anômala.

REFERÊNCIAS

- 1 GÓMEZ-ZAMUDIO, F. et al. Development of the electrochemical impedance response of ideally polarized interfaces based on transport phenomena laws through the nernst-planck-poisson equation linearized by the debye-falkenhagen approximation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 11, p. 475–485, 2016.
- 2 WEISS, M.; HASHIMOTO, H.; NILSSON, T. Anomalous protein diffusion in living cells as seen by fluorescence correlation spectroscopy. *Biophysical Journal*, v. 84, n. 6, p. P4043–4052, 20037.
- 3 GAL, N.; WEIHS, D. Experimental evidence of strong anomalous diffusion in living cells. *Physical Review E*, American Physical Society, v. 81, p. 020903, Feb 2010.
- 4 EVANGELISTA, L. R.; LENZI, E. K. *Fractional Diffusion Equations and Anomalous Diffusion*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018. 395 p.
- 5 LENZI, E. K. et al. Ion motion in electrolytic cells: Anomalous diffusion evidences. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 121, n. 13, p. 2882–2886, 2017.
- 6 ALMEIDA, R. R. R. de et al. Electrical transport properties and fractional dynamics of twist-bend nematic liquid crystal phase. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, v. 70, p. 248 – 256, 2019.
- 7 SONG, J.-J. et al. One-dimensional anomalous diffusion of gold nanoparticles in a polymer melt. *Physical Review Letters*, v. 122, p. 107802, 2019.
- 8 WU, J.; BERLAND, K. M. Propagators and time-dependent diffusion coefficients for anomalous diffusion. *Biophysical Journal*, v. 95, p. 2049 – 2052, 2008.
- 9 ALCÁZAR-CANO, N.; DELGADO-BUSCALIONI, R. A general phenomenological relation for the subdiffusive exponent of anomalous diffusion in disordered media. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 9937–9949, 2018.
- 10 PAPOULIS, A. *Random variables and stochastic processes*. [S.l.]: McGraw Hill, 1965.
- 11 LIANG, Y. et al. A Survey of Models of Ultraslow Diffusion in Heterogeneous Materials. *Applied Mechanics Reviews*, v. 71, n. 4, 2019.
- 12 SONG, S. et al. Transport dynamics of complex fluids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 116, n. 26, p. 12733–12742, 2019.
- 13 ZAKS, M. A.; NEPOMNYASHCHY, A. Subdiffusive and superdiffusive transport in plane steady viscous flows. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, 2018.
- 14 BARR, J. J. et al. Subdiffusive motion of bacteriophage in mucosal surfaces increases the frequency of bacterial encounters. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 112, n. 44, p. 13675–13680, 2015.
- 15 KALWARCZYK, T. et al. Apparent anomalous diffusion in the cytoplasm of human cells: The effect of probes' polydispersity. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 121, n. 42, p. 9831–9837, 2017.

- 16 COFFEY, W. T.; KALMYKOV, Y. P.; WALDRON, J. T. *The Langevin Equation*. [S.l.]: World Scientific, 2004. (World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics - Vol. 14).
- 17 OPPENHEIM, I.; SHULER, K. E.; WEISS, G. H. *Stochastic Processes in Chemical Physics: The Master Equation*. [S.l.]: MIT, 1977. ISBN 0262150174.
- 18 RISKEN, H.; FRANK, T. *The Fokker-Planck equation: methods of solution and applications*. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 1996. (Springer series in synergetics).
- 19 BROWN, R. Xxvii. a brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The philosophical magazine*, Taylor & Francis, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828.
- 20 EINSTEIN, A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. [S.l.]: Courier Corporation, 1956.
- 21 LEMONS, D.; GYTHIEL, A.; LANGEVIN'S, P. Sur la théorie du mouvement brownien [on the theory of brownian motion]. *CR Acad. Sci. Paris*, v. 146, p. 530–533, 1908.
- 22 MONTROLL, E. W. Random walks in multidimensional spaces, especially on periodic lattices. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, SIAM, v. 4, n. 4, p. 241–260, 1956.
- 23 MONTROLL, E. W.; WEISS, G. H. Random walks on lattices. ii. *Journal of Mathematical Physics*, American Institute of Physics, v. 6, n. 2, p. 167–181, 1965.
- 24 FOKKER, A. D. Die mittlere energie rotierender elektrischer dipole im strahlungsfeld. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag Leipzig, v. 348, n. 5, p. 810–820, 1914.
- 25 BORN, M. *Max karl ernst ludwig planck, 1858-1947*. [S.l.]: The Royal Society London, 1948.
- 26 SALINAS, S. R. *Introdução a física estatística vol. 09*. [S.l.]: Edusp, 1997.
- 27 FICK, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, v. 170, n. 1, p. 59–86, 1855.
- 28 LEBOWITZ, J. L.; SPOHN, H. Microscopic basis for fick's law for self-diffusion. *Journal of Statistical physics*, Springer, v. 28, n. 3, p. 539–556, 1982.
- 29 PODLUBNY, I. *Fractional differential equations, mathematics in science and engineering*. [S.l.]: Academic press New York, 1999.
- 30 LOVERRO, A. et al. Fractional calculus: history, definitions and applications for the engineer. *Rapport technique, Univeristy of Notre Dame: Department of Aerospace and Mechanical Engineering*, p. 1–28, 2004.
- 31 SEBAH, P.; GOURDON, X. Introduction to the gamma function. *American Journal of Scientific Research*, p. 2–18, 2002.
- 32 ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J. *Mathematical methods for physicists international student edition*. [S.l.]: Elsevier, 2005.
- 33 MATHAI, A. *Mittag-Leffler Functions*. [S.l.: s.n.], 2016. 19-46 p.

- 34 MATHAI, A. Chapter 3: Mittag-leffler functions and fracational calculus. *Recent Developments and Recent Applications in Statistics and Astrophysics*, -1, p. 71, 01 2005.
- 35 MAINARDI, F.; PAGNINI, G.; SAXENA, R. Fox h functions in fractional diffusion. *Journal of computational and applied mathematics*, Elsevier, v. 178, n. 1-2, p. 321–331, 2005.
- 36 SCHERER, R. et al. The grünwald–letnikov method for fractional differential equations. *Computers Mathematics with Applications*, v. 62, n. 3, p. 902–917, 2011. ISSN 0898-1221. Special Issue on Advances in Fractional Differential Equations II. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0898122111002173>>.
- 37 ORTIGUEIRA, M. D.; MACHADO, J. T. What is a fractional derivative? *Journal of computational Physics*, Elsevier, v. 293, p. 4–13, 2015.
- 38 HEYMANS, N.; PODLUBNY, I. Physical interpretation of initial conditions for fractional differential equations with riemann–liouville fractional derivatives. *Rheologica Acta*, Springer, v. 45, n. 5, p. 765–771, 2006.
- 39 ROSS, B. A brief history and exposition of the fundamental theory of fractional calculus. *Fractional calculus and its applications*, Springer, p. 1–36, 1975.
- 40 BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. [S.l.]: CRC press, 2005.
- 41 LENNARD-JONES, J. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 28, p. 333–359, 1932.
- 42 GUIMARAES, V. G. et al. Unusual diffusing regimes caused by different adsorbing surfaces. *Soft Matter*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 9, p. 1658–1666, 2015.
- 43 BUTKOV, E. *Mathematical Physics*. Addison-Wesley, 1973. (Addison-Wesley world student series). ISBN 9780201007473. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=oz_8AAAACAAJ>.
- 44 CHANG, H.; JAFFE, G. Polarization in electrolytic solutions. part i. theory. *J. Chem. Phys.*, v. 20, p. 1071–1077, 1952.
- 45 CIUCHI, F. et al. Fractional diffusion equation and the electrical impedance: Experimental evidence in liquid-crystalline cells. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 8773–8777, 2012.
- 46 LELIDIS, I.; MACDONALD, J. R.; BARBERO, G. Poisson–nernst–planck model with chang–jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions. *J. Phys. D*, IOP Publishing, v. 49, n. 2, p. 025503, nov 2015.
- 47 SINGH, M. B.; KANT, R. Debye–falkenhagen dynamics of electric double layer in presence of electrode heterogeneities. *J. Electroanal. Chem.*, v. 704, p. 197–207, 2013. ISSN 1572-6657.
- 48 BUCK, R. Diffuse layer charge relaxation at the ideally polarized electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.*, Elsevier, v. 23, n. 2, p. 219–240, 1969.
- 49 BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.

- 50 DERFEL, G. et al. Electrical impedance of an electrolytic cell in the presence of generation and recombination of ions. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics, v. 132, n. 22, p. 224901, 2010.
- 51 LENZI, E. K.; MENDES, R. S.; TSALLIS, C. Crossover in diffusion equation: Anomalous and normal behaviors. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 67, p. 031104, Mar 2003.
- 52 BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; PITARCH, Á. An explanation of anomalous diffusion patterns observed in electroactive materials by impedance methods. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 4, n. 3, p. 287–292, 2003.
- 53 BASU, T.; TARAFDAR, S. Influence of gamma irradiation on the electrical properties of liclo4-gelatin solid polymer electrolytes: Modelling anomalous diffusion through generalized calculus. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 125, p. 180–198, 2016.
- 54 BASU, T. et al. Morphology and ion-conductivity of gelatin–liclo4 films: fractional diffusion analysis. *J. Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 116, n. 36, p. 11362–11369, 2012.
- 55 BASU, T.; MIDDYA, T.; TARAFDAR, S. Ion-conductivity study and anomalous diffusion analysis of plasticized gelatin films. *J. Appl. Polym. Sci.*, Wiley Online Library, v. 130, n. 4, p. 3018–3024, 2013.
- 56 CIUCHI, F. et al. Fractional diffusion equation and the electrical impedance: Experimental evidence in liquid-crystalline cells. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 15, p. 8773–8777, 2012.
- 57 SCALERANDI, M.; BARBERO, G.; ALEXE-IONESCU, A. Evidence for frequency dependent diffusion in hydrogel. *J. Appl. Phys.*, American Institute of Physics, v. 116, n. 9, p. 094104, 2014.
- 58 LENZI, E. K.; EVANGELISTA, L. R.; BARBERO, G. Diffusion equation and impedance spectroscopy of electrolytic cells. *J. Phys. Chem Lett. B*, v. 113, p. 11371 – 11374, 2009.
- 59 DING, W. et al. Applications of distributed-order fractional operators: A review. *Entropy*, v. 23, n. 1, 2021.
- 60 CAPUTO, M.; FABRIZIO, M. A new definition of fractional derivative without singular kernel. *Progr. Fract. Differ. Appl*, v. 1, n. 2, p. 1–13, 2015.
- 61 ATANGANA, A.; BALEANU, D. New fractional derivatives with nonlocal and non-singular kernel: Theory and application to heat transfer model. *Therm. Sci.*, v. 20, n. 2, p. 763–769, 2016.
- 62 TATEISHI, A. A.; RIBEIRO, H. V.; LENZI, E. K. The role of fractional time-derivative operators on anomalous diffusion. *Frontiers in Physics*, v. 5, p. 52, 2017.
- 63 ZOLA, R. S. et al. Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 75, p. 042601, Apr 2007.
- 64 RECANELLO, M. et al. Extended adsorbing surface reach and memory effects on the diffusive behavior of particles in confined systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 151, p. 119433, 2020. ISSN 0017-9310. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931019356467>>.
- 65 SCHER, H.; LAX, M. Stochastic transport in a disordered solid. i. theory. *Phys. Rev. B*, v. 7, p. 4491–4502, 1973.

- 66 SCHER, H.; LAX, M. Stochastic transport in a disordered solid. ii. impurity conduction. *Phys. Rev. B*, v. 7, p. 4502–4519, 1973.
- 67 PEKALSKI, A.; SZNAJD-WERON, K. *Anomalous Diffusion: From Basics to Applications*. [S.l.]: Springer, 1999.
- 68 TSALLIS, C. *Introduction to nonextensive statistical mechanics: approaching a complex world*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009.
- 69 BORLAND, L. et al. The nonlinear fokker-planck equation with state-dependent diffusion-a nonextensive maximum entropy approach. *Eur. Phys. J. B*, Springer, v. 12, n. 2, p. 285–297, 1999.
- 70 METZLER, R.; KLAFTER, J. The random walk’s guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Rep.*, v. 339, n. 1, p. 1 – 77, 2000.
- 71 HOSCH., W. L. *Sturm-Liouville problem*. [S.l.]: <http://precog.iiitd.edu.in/people/anupama>.

APÊNDICE A – TRANSFORMADAS INTEGRAIS

Abordamos nesse apêndice, o método matemático de transformadas integrais, um método poderoso para a solução de equações diferenciais. Sendo duas das transformadas integrais, que são mais utilizadas na solução de problemas físicos, aqui abordadas. A transformada de Laplace e a transformada de Fourier, as quais possuem uma grande utilidade na solução de equações diferenciais em geral. As transformadas integrais atuam no sentido de transformar uma função $v(t)$ em uma outra função $u(x)$, como mostra a Equação:

$$u(x) = \int_a^b K(x, t)v(t)dt, \quad (\text{A.1})$$

onde (a, b) é um intervalo de integração, vai depender do tipo de transformada considerada, e K é chamado de *Kernel* ou núcleo de integração da transformada integral, que também depende de qual transformada estamos utilizando. A partir disso, conseguimos uma poderosa ferramenta matemática para a resolução de equações diferenciais, que impactam diretamente nosso estudo. Vamos abordar as transformadas de Laplace e Fourier, bem conhecidas e de grande importância no nosso trabalho.

- Transformada de Laplace

A transformada integral de Laplace possui em seu núcleo de integração uma função exponencial na forma e^{-st} , vindo a efetuar uma mudança na variável temporal do problema. Considerado assim uma função $f(t)$ bem comportada, temos que a transformada de Laplace $\mathcal{L}$ da função $f(t)$ é dada por:

$$F(s) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t)dt, \quad (\text{A.2})$$

onde s pertence ao conjunto dos complexos.

Vamos abordar algumas, das principais propriedades da transformada de Laplace, começando com a linearidade da transformada, o que nos permite escrever:

$$\mathcal{L}[af(t) + bg(t)] = a\mathcal{L}[f(t)] + b\mathcal{L}[g(t)], \quad (\text{A.3})$$

onde consideramos duas funções arbitrárias $f(t)$ e $g(t)$, e existindo a transformada de Laplace das funções, podemos utilizar a linearidade descrita acima. Um ponto importante, é a transformada inversa da função, que é dada por:

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}[F(s)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} f(s)e^{st}ds. \quad (\text{A.4})$$

onde γ é um número real arbitrário. Aqui está a chave da questão, com a transformada inversa conseguimos encontrar a solução da equação diferencial, o que dependendo da

função pode ser um pouco complicado para encontrar. A linearidade de sua transformada inversa é dada por:

$$\mathcal{L}^{-1}[af(s) + bg(s)] = a\mathcal{L}^{-1}[f(s)] + b\mathcal{L}^{-1}[g(s)]. \quad (\text{A.5})$$

onde a e b são constantes. Outra propriedade com grande utilidade é a convolução entre duas funções $f(x)$ e $g(x)$, dada pelo produto da transformada de Laplace das duas funções:

$$[f * g](t) = \mathcal{L}^{-1}(\mathcal{L}[f](s) \cdot \mathcal{L}[g](s)), \quad (\text{A.6})$$

dessa forma, temos:

$$\mathcal{L}[f * g](t) = \mathcal{L}[f](s) \cdot \mathcal{L}[g](s). \quad (\text{A.7})$$

Essa propriedade é de grande utilidade nos cálculos. Para resolução de equações diferenciais, é conveniente usarmos a transformada de Laplace, que atua com relação com a derivada de uma dada função $f(t)$. Dessa forma temos que a transformada de uma derivada, pode ser obtida da seguinte forma:

$$\mathcal{L}[f'(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} f'(t) dt, \quad (\text{A.8})$$

$$\mathcal{L}[f'(t)] = e^{-st} f(t)|_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt, \quad (\text{A.9})$$

substituindo a Equação (A.2) em (A.9), fazendo algumas manipulações matemáticas, tomando os limites no primeiro termo obtemos a chegamos a:

$$\mathcal{L}[f'(t)] = -f(0) + s\mathcal{L}[f(t)], \quad (\text{A.10})$$

podemos assim repetir o processo para obter a transformada de Laplace da segunda derivada,

$$\mathcal{L}[f''(t)] = s^2\mathcal{L}[f(t)] - sf(0) - f'(0), \quad (\text{A.11})$$

para o caso da transformada de Laplace derivada de $f(t)$ de ordem n , podemos utilizar:

$$\mathcal{L}[f^n(t)] = s^n\mathcal{L}[f(t)] - s^{n-1}f(0) - \dots - f^{n-1}(0), \quad (\text{A.12})$$

onde $f^n(t)$ representa enésima derivada da função $f(t)$. Essas propriedades são de extrema importância para resolução de equações diferenciais, em conjunto com a transformada de Fourier, que veremos a seguir, temos uma técnica poderosa para a resolução desses problemas.

- Transformada de Fourier

Como sabemos, as transformadas integrais, nos levam a simplificações nos cálculos, desta forma, a transformada integral de Fourier, geralmente é utilizada na aplicação sobre a variável espacial do sistema, devido aos seus limites de integração, possui um núcleo de

integração dado da seguinte forma $k(x, t) = e^{itx}$, nesse caso, mudança de variável, ocorre de modo que temos uma função $f(x)$ do espaço, retornamos com uma função no espaço de Fourier $\mathcal{F}(k)$. A transformada de Fourier é definida através de:

$$F(k) = \mathcal{F}[f(x)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx, \quad (\text{A.13})$$

tendo em seu núcleo de integração uma função utilizada para descrever ondas, faz com que a transformada de Fourier possua uma grande utilidade em áreas onde seja necessário obter informações a partir de ondas, como por exemplo a análise de dados de interferômetros, distribuição de elétrons em um átomo, circuitos eletrônicos e sistemas difusivos (32). Onde temos que se a função $f(x)$ é integrável e se essa integral converge, então a Equação (A.13) é válida. Vamos abordar algumas propriedades da transformada de Fourier, começando com a sua linearidade:

$$\mathcal{F}[af(x) + bg(x)] = a\mathcal{F}[f(x)] + b\mathcal{F}[g(x)], \quad (\text{A.14})$$

considerando as funções arbitrárias, $f(x)$ e $g(x)$, e que existam suas transformadas, temos essa propriedade. A transformada inversa de Fourier, que é muito importante, pois através dela que podemos encontrar a solução do problema considerado, tem seguinte forma:

$$f(x) = \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(k) e^{-ikx} dx, \quad (\text{A.15})$$

onde podemos perceber se compararmos a Equação (A.15) com a Equação (A.13) a única diferença é o sinal da exponencial no núcleo de integração. A transformada inversa também obedece a propriedade da linearidade:

$$\mathcal{F}^{-1}[af + bg] = a\mathcal{F}^{-1}[f] + b\mathcal{F}^{-1}[g], \quad (\text{A.16})$$

onde a e b são constantes. Também temos o teorema da convolução entre duas funções $f(x)$ e $g(x)$, para a transformada de Fourier, dada por:

$$(f * g)(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) g(x - \xi) d\xi, \quad (\text{A.17})$$

$$\mathcal{F}[(g * f); k] = F(k)G(k). \quad (\text{A.18})$$

onde a convolução possui a propriedade de comutatividade, e podemos escrever:

$$f(x) * g(x) = g(x) * f(x). \quad (\text{A.19})$$

A derivada é importante na resolução dos problemas, em nosso caso de grande utilidade é a transformada da derivada de uma função qualquer $f'(x)$, que é dada, em sua forma simplificada:

$$\mathcal{F}[f'(x)] = -ik\mathcal{F}[f(x)], \quad (\text{A.20})$$

e generalizando para a n -ésima derivada, podemos utilizar:

$$\mathcal{F}[f^n(x)] = (-ik)^n \mathcal{F}[f(x)]. \quad (\text{A.21})$$

Aplicando essas propriedades, temos um grande ganho na resolução de equações diferenciais parciais, devido ao simplificação do problema. Podemos observar um dos grandes benefícios da transformada, é reduzir uma equação diferencial para uma equação linear de $\mathcal{F}$, onde depois de resolvê-la encontramos sua transformada inversa e assim a solução do problema.

APÊNDICE B – O PROBLEMA DE STURM-LIOUVILLE

- Equação de Sturm-Liouville

Os matemáticos Charles François Sturm e Joseph Liouville, trabalharam no problema de condução de calor, de forma independente, onde através disso, desenvolveram técnicas para resolver equações diferenciais (71). De forma que, para nossos estudos envolvendo equações diferenciais, é importante abordar o problema de Sturm-Liouville, onde a equação de Sturm-Liouville, é escrita como:

$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dy}{dx} \right] - s(x)y + \lambda r(x)y = 0, \quad (\text{B.1})$$

encontramos equações dessa forma com uma certa frequência, assim podemos utilizar de suas características para resolve-las com um pouco mais de facilidade. Temos definido como o operador diferencial de Sturm-Liouville, um operador diferencial linear de segunda ordem, dado por:

$$\mathcal{L} \equiv \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{d}{dx} \right] - s(x), \quad (\text{B.2})$$

assim podemos reescrever a Equação (B), desta forma, com a notação simplificada:

$$\mathcal{L}\{y(x)\} = -\lambda r(x)y(x), \quad (\text{B.3})$$

devido a sua linearidade, o operador segue a propriedade:

$$\mathcal{L}\{C_1 y_1 + C_2 y_2\} = C_1 \mathcal{L}\{y_1\} + C_2 \mathcal{L}\{y_2\}. \quad (\text{B.4})$$

para $p(x) = 1$ e $s(x) = 0$, temos o operador bem conhecido:

$$\mathcal{L} \equiv \frac{d}{dx} \left[\frac{d}{dx} \right] = \frac{d^2}{dx^2}, \quad (\text{B.5})$$

usando a ortogonalidade das funções características do operador de Sturm-Liouville, vamos considerar duas funções características y_n e y_m , com um intervalo (a, b) :

$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dy_n}{dx} \right] - s(x)y_n + \lambda_n r(x)y_n = 0, \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dy_m}{dx} \right] - s(x)y_m + \lambda_m r(x)y_m = 0, \quad (\text{B.7})$$

utilizando as duas equações acima, fazendo algumas manipulações matemáticas, com as duas equações, onde alguns termos se anulam, ficamos com:

$$p(x) \left[y_n(x) \frac{dy_m(x)}{dx} - y_m(x) \frac{dy_n(x)}{dx} \right]_a^b = (\lambda_n - \lambda_m) \int_a^b r(x) y_m(x) y_n(x) dx, \quad (\text{B.8})$$

se o lado esquerdo, que depende diretamente das condições de contorno do problema considerado, for igual a zero, ficamos com:

$$(\lambda_n - \lambda_m) \int_a^b r(x) y_m(x) y_n(x) dx = 0, \quad (\text{B.9})$$

podemos concluir que os autovalores, correspondentes as funções características, tem a condição, onde $\lambda_n \neq \lambda_m$, de modo que, são ortogonais duas a duas, com o peso $r(x)$. Vamos fazer algumas considerações para a análise dos coeficientes de uma série de funções características. Considerando que há uma quantidade de funções características y_m , sendo essa quantidade finita, essas funções sendo, também ortogonais duas a duas com peso $r(x)$, uma função sendo da forma $f(x) = \sum_m a_m y_m(x)$. Fazendo algumas manipulações matemáticas, usando a ortogonalidade, com o único termo que permanece do lado direito, com $m = n$, assim:

$$\int_a^b f(x) r(x) y_n(x) dx = a_n \int_a^b [y_n(x)]^2 r(x) dx, \quad (\text{B.10})$$

o n -ésimo coeficiente, para esse caso, pode ser escrito como:

$$a_n = \frac{\int_a^b f(x) r(x) y_n(x) dx}{\int_a^b r(x) [y_n]^2 dx} \quad (\text{B.11})$$

Podemos abordar as questões, relacionadas as condições de contorno, que se referem a a parte esquerda da Equação (B.8):

$$p(x) \left[y_n(x) \frac{dy_m(x)}{dx} - y_m(x) \frac{dy_n}{dx} \right]_a^b = 0 \quad (\text{B.12})$$

vamos citar algumas das mais importantes condições de contorno, e não-mistas, satisfeitas por (B.12):

- Condições homogêneas de Dirichlet, se aplicam quando $y_n(x)$ e $y_m(x)$, se anulam quando $x = a$ e $x = b$;
- Condições homogêneas de Neumann, se aplicam quando $\frac{dy_n(x)}{dx}$ e $\frac{dy_m(x)}{dx}$, se anulam quando $x = a$ e $x = b$;
- condições homogêneas intermediárias, onde temos a combinação linear:

$$y_m(a) + \alpha \frac{dy_m(a)}{dx} = 0, \quad (\text{B.13})$$

$$y_m(b) + \beta \frac{dy_m(b)}{dx} = 0, \quad (\text{B.14})$$

com $\alpha, \beta = \text{constante}$, sendo α e β , os mesmos para todas as funções características.

Contudo, vemos que é possível representar a solução de uma equação diferencial parcial, considerando as condições iniciais e de contorno, através de uma série de funções características, com um operador de Sturm-Liouville que se adeque ao problema.

- Operadores Auto-Adjuntos Através do que foi visto, podemos tirar algumas considerações, como vamos ver os operadores do tipo Sturm-Liouville são considerados operadores auto-adjuntos. Começando com mostrando o critério, para um operador linear diferencial ser considerado auto-adjunto, esse deve seguir:

$$\int_a^b h(\mathcal{D}g)dx = \int_a^b g(\mathcal{D}h) \quad (\text{B.15})$$

sendo $\mathcal{D}$ o operador, e as funções $h(x)$ e $g(x)$ sendo funções reais. Agora comparando com os operadores do tipo Sturm-Liouville, do que foi visto anteriormente, também considerando que y_n e y_m sigam as condições de contorno que abordamos, podemos escrever:

$$\int_a^b y_n(\mathcal{L}y_m)dx - \int_a^b y_m(\mathcal{L}y_n)dx = (y_n - y_m) \int_a^b r y_m y_n dx, \quad (\text{B.16})$$

a partir disso, podemos concluir que:

$$\int_a^b y_n(\mathcal{L}y_m)dx = \int_a^b y_m(\mathcal{L}y_n)dx, \quad (\text{B.17})$$

sendo que essa fórmula deve ser válida para duas funções quaisquer, $h(x)$ e $g(x)$, assim:

$$\int_a^b h(\mathcal{L}g)dx = \int_a^b g(\mathcal{L}h)dx, \quad (\text{B.18})$$

desta forma, podemos ver que os operadores do tipo Sturm-Liouville são operadores auto-adjuntos. A abordagem sobre os operadores de Sturm-Liouville é de grande importância, devido a classe de equações diferenciais que se adequam ao que foi visto, assim podendo ser aplicadas propriedades para resolvê-las.

APÊNDICE C – FUNÇÕES DE BESSEL

- Equação de Bessel

As funções de Bessel, assim como funções relacionadas a ela, formam uma área de grande interesse na Análise Matemática (32), também são de grande utilidade para resolver problemas na física, como podemos ver no capítulo 4. As soluções da equação de Bessel, nos trazem as funções de Bessel, como veremos a seguir, mas também podemos obtê-la a partir de uma função geradora:

$$f(x, t) = e^{(x/2)(t-1/t)}, \quad (\text{C.1})$$

utilizando a série de Laurent, podemos reescrever:

$$e^{(x/2)(t-1/t)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) t^n, \quad (\text{C.2})$$

sendo o coeficiente de t^n , J_n , definido para que tenhamos uma função de Bessel de primeira espécie, de ordem inteira n (32). Mas nosso interesse de estudo maior através da análise das equações diferenciais parciais, onde veremos aqui, a chamada de equação de Bessel de ordem μ , e suas primeiras soluções, a equação é da forma: (43):

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left(1 - \frac{\mu^2}{x^2}\right) y = 0, \quad (\text{C.3})$$

temos como soluções mais conhecidas as funções de Bessel, vamos ver como se chega até ela. Vamos considerar que a solução tenha a forma, em série:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n x^{s+n}, \quad (\text{C.4})$$

onde temos uma série de Frobenius. Resolvendo e fazendo manipulações matemáticas, chegamos a fórmula de recorrência:

$$b_n = -\frac{1}{(s + \mu + n)(s - \mu + n)} b_{n-2}, \quad (\text{C.5})$$

com $n \geq 2$, podemos escrever a fórmula, para os coeficientes pares, a partir de b_0 como:

$$b_n = -\frac{1}{(2\mu + n)} b_{n-2}, \quad (\text{C.6})$$

sendo $n \geq 2$, também considerando os casos em que $s = \mu$, para todos coeficientes pares. No caso de coeficientes ímpares, para b_1 , temos:

$$b_1[(s + 1)^2 - \mu^2] = b_1(2\mu + 1) = 0, \quad (\text{C.7})$$

assim sendo $b_1 = 0$, todos os coeficientes ímpares são nulos. Desta forma, a solução é função par e x , sendo multiplicada por x^μ , fazendo a substituição $n = 2k$, assim:

$$b_{2k} = -\frac{1}{2^2 k(\mu + k)} b_{2k-2} \quad (\text{C.8})$$

com $k \geq 1$, aplicando a fórmula k vezes, em função de b_0 :

$$b_{2k} = (-1)^k \frac{1}{2^{2k} k! (\mu + 1)(\mu + 2) \dots (\mu + k)} b_0. \quad (\text{C.9})$$

Por padrão escolhemos:

$$b_0 = \frac{1}{2^\mu \Gamma(1 + \mu)}, \quad (\text{C.10})$$

sendo a função de Bessel de primeira espécie, de ordem μ , dada por:

$$J_\mu(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k! \Gamma(\mu + k + 1) 2^{\mu+2k}} x^{\mu+2k}, \quad (\text{C.11})$$

como segunda solução, vem da raiz $s = -\mu$, podemos considerar:

$$b_1 = [(s + 1)^2 - \mu^2] = b_1(1 - 2\mu) = 0, \quad (\text{C.12})$$

com

$$b_n = -\frac{1}{n(n - 2\mu)} b_{n-2}, \quad (\text{C.13})$$

com $n \geq 2$. Sendo a função de Bessel de primeira espécie de ordem $-\mu$, dada por:

$$J_{-\mu}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k! \Gamma(k - \mu + 1) 2^{2k-\mu}} x^{2k-\mu}, \quad (\text{C.14})$$

sendo a solução geral da equação de Bessel, dada pela combinação linear:

$$y(x) = c_1 J_\mu(x) + c_2 J_{-\mu}(x). \quad (\text{C.15})$$

Temos algumas fórmulas úteis, de forma que a partir delas podemos obter relações de recorrência, então temos, levando em conta a derivada em relação a x :

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{J_\mu(x)}{x^\mu} \right] = -\frac{J_{\mu+1}}{x_\mu}, \quad (\text{C.16})$$

$$\frac{d}{dx} [x^\mu J_\mu(x)] = x^\mu J_{\mu-1}(x), \quad (\text{C.17})$$

a partir disso, tira-se as relações de recorrência:

$$J_{\mu+1}(x) + J_{\mu-1}(x) = \frac{2\mu}{x} J_\mu(x), \quad (\text{C.18})$$

$$J_{\mu+1}(x) = -2 \frac{d}{dx} J_\mu(x), \quad (\text{C.19})$$

com $\mu \geq 1$. Além dessas formas vistas acima, considerando outras condições, podemos chegar a outras formas da função de Bessel, como as suas funções modificadas, que também desempenham um papel muito importante na resolução de equações diferenciais parciais, que são fundamentais na descrição dos sistemas em que ocorre a difusão.

- Funções de Bessel Modificadas

Também temos outros tipos de função de Bessel, como vamos ver aqui, para isso vamos utilizar a equação:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left(-1 - \frac{m^2}{x^2} \right) y = 0, \quad (\text{C.20})$$

as soluções para essas equação são dadas por $J_m(ix)$ e $N_m(ix)$. No primeiro caso, temos a função de Bessel modificada de primeira espécie:

$$I_\mu(x) = \frac{1}{i^\mu} J_\mu(ix), \quad (\text{C.21})$$

sendo essa função sempre real, devido a série de potências para J_μ , temos:

$$I_\mu(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(\mu + k + 1) 2^{\mu+2k}} x^{\mu+2k}. \quad (\text{C.22})$$

Para auxílio nos cálculos, temos uma tabela de recorrência, vamos colocar em seguida as relações mais usadas:

$$\begin{aligned} I_{\mu+1}(x) &= -\frac{\mu}{x} I_\mu(x) + \frac{d}{dx} I_\mu(x), \\ I_{\mu-1}(x) &= \frac{\mu}{x} I_\mu(x) + \frac{d}{dx} I_\mu(x), \\ I_{\mu-1}(x) - I_{\mu+1}(x) &= \frac{2\mu}{x} I_\mu(x), \\ \frac{d}{dx} [x^\mu I_\mu(x)] &= x^\mu I_{\mu-1}, \\ \frac{d}{dx} \left[\frac{I_\mu(x)}{x^\mu} \right] &= -\frac{I_{\mu+1}}{x^\mu}. \end{aligned}$$

Na segunda solução para a equação (C), temos o que chamamos de função de Bessel modificada de segunda espécie $K_\mu(x)$, é dada por:

$$K_\mu(x) = \frac{\pi}{2} \frac{I_{-\mu}(x) - I_\mu(x)}{\operatorname{sen} \pi \mu}, \quad (\text{C.23})$$

com $\mu \neq \text{inteiro}$, caso temos que μ seja um inteiro, então devemos considerar:

$$K_m = \frac{(-1)^m}{2} \left[\frac{\partial I_{-m}(x)}{\partial \mu} - \frac{\partial I_m(x)}{\partial \mu} \right]_{\mu=m}. \quad (\text{C.24})$$

Para esse caso também temos as relações de recorrência, colocando as relações mais importantes, vemos que diferem em alguns aspectos das relações observadas para a função

de Bessel modificada de segunda espécie, da forma:

$$\begin{aligned}
 K_{\mu+1}(x) &= \frac{\mu}{x}K_{\mu}(x) - \frac{d}{dx}K_{\mu}(x), \\
 K_{\mu-1}(x) &= -\frac{\mu}{x}K_{\mu}(x) - \frac{d}{dx}K_{\mu}(x), \\
 K_{\mu-1}(x) - K_{\mu+1}(x) &= -\frac{2\mu}{x}K_{\mu}(x), \\
 \frac{d}{dx}[x^{\mu}K_{\mu}(x)] &= -x^{\mu}I_{\mu-1}, \\
 \frac{d}{dx}\left[\frac{K_{\mu}(x)}{x^{\mu}}\right] &= -\frac{K_{\mu+1}}{x^{\mu}}.
 \end{aligned}$$

As funções de Bessel tem grande utilidade, principalmente na resolução de equações diferenciais, muito utilizadas na área da física-matemática, também apresentando mais variações na sua forma, que podem ter outras aplicações dependendo do problema considerado.

APÊNDICE D – PUBLICAÇÕES REALIZADAS

Os resultados obtidos durante a elaboração desse trabalho foram publicados na forma de artigo sob o nome "Diffusion in Heterogenous Media and Sorption—Desorption Processes". O leitor interessado pode acessar esse artigo pelo link [<https://doi.org/10.3390/fractalfract5040183>], também temos o artigo sob o nome "Anomalous diffusion and electrical impedance response: Fractional operators with singular and non-singular kernels". O leitor interessado pode acessar esse artigo pelo link [<https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2021.105907>].