

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

LUIZ MARCELO SCUDLAREK GUILHERME

**DIFUSÃO EM UM SISTEMA 3D E PROCESSO DE *RESETTING* ESTOCÁSTICO -
UMA ABORDAGEM NUMÉRICA E ANALÍTICA APLICADA A FENÔMENOS DE
DIFUSÃO**

**PONTA GROSSA
2021**

LUIZ MARCELO SCUDLAREK GUILHERME

**DIFUSÃO EM UM SISTEMA 3D E PROCESSO DE *RESETTING* ESTOCÁSTICO -
UMA ABORDAGEM NUMÉRICA E ANALÍTICA APLICADA A FENÔMENOS DE
DIFUSÃO**

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
2021**

G956 Guilherme, Luiz Marcelo Scudlarek
Difusão em um sistema 3d e processo de resetting estocástico: uma
abordagem numérica e analítica aplicada a fenômenos de difusão / Luiz Marcelo
Scudlarek Guilherme. Ponta Grossa, 2021.
71 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.

1. Difusão anômala. 2. Equação de Langevin. 3. Processos de adsorção e
dessorção. 4. Processo de resetting. I. Kaminski Lenzi, Ervin. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530

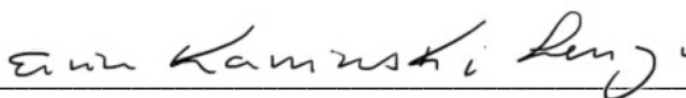
TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ MARCELO SCUDLAREK GUILHERME

“DIFUSÃO EM UM SISTEMA 3D E PROCESSO DE RESETTING ESTOCÁSTICO - UMA ABORDAGEM NUMÉRICA E ANALÍTICA APLICADA A FENÔMENOS DE DIFUSÃO”

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

Orientador:



Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi – UEPG/PR – Presidente



Prof. Dr. Antonio Marcos Batista – UEPG/PR – Titular



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

Ponta Grossa, 23 de novembro de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, amigos e professores, pelo suporte que me permitiu trilhar esse caminho. Por fim, agradeço à CAPES pelo fomento.

*“O aspecto mais triste da vida nesse momento
é que a ciência adquire conhecimento mais
rápido do que a sociedade adquire sabedoria.
(Isaac Asimov)”*

RESUMO

Difusão é um dos fenômenos mais importantes presentes na natureza, estando presente em diversas situações e sendo essencial em vários contextos abrangendo situações que vão desde contexto físicos a biológicos. Dentro deste contexto, este trabalho tem por objetivo investigar como a difusão pode ser influenciada por fenômenos que podem estar ocorrendo concomitantemente, enquanto as partículas se difundem. Particularmente, vamos começar por abordar um sistema limitado por superfícies com a possibilidade de absorver e/ou adsorver partículas do meio e desorver partículas para o meio. Tais processos vão ser considerados acoplados aos processos difusivos por meio das condições de contorno, as quais também vão levar em consideração a cinética de interação entre as partículas e a superfície. Seguindo, vamos considerar o processo de *resetting* e sua influência durante a difusão das partículas em um sistema heterogêneo. Em todas estas situações utilizaremos cálculos analíticos e numéricos para investigar o comportamento do sistema e mostrar a variedade de comportamentos difusivos obtidos em virtude da presença destes processos.

Palavras-chave: Difusão anômala. Equação de Langevin. Processos de adsorção e desorção. Processo de *resetting*.

ABSTRACT

Diffusion is one of the most important phenomena present in nature. It is present in various situations and essential in many contexts, covering physical and biological contexts. In this context, this work investigates how diffusion is influenced by phenomena that may occur concomitantly while particles diffuse. In particular, we will start our analysis with a system limited by surfaces with the possibility of absorbing and/or adsorbing particles from the medium and desorbing particles into the medium. These processes will be coupled to diffusive processes through boundary conditions, which will also consider the kinetics between the particles and the surface. Next, we will consider the *resetting* process and its influence during particle diffusion in a heterogeneous system. In all these situations, we will use analytical and numerical calculations to investigate the system's behavior and show the variety of diffusive behaviors obtained from these processes.

Keywords: Anomalous diffusion. Langevin equation. Sorption-desorption process. Resetting process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – As linhas em branco representam a trajetória de partículas se difundindo em um volume, a simulação tridimensional foi realizada utilizando a equação de Langevin para difusão com comportamento usual ($\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t$).	13
Figura 2.1 – Comparação da trajetória de uma partícula (linha em preto) com comportamento subdifusivo (A) e superdifusivo (B). A simulação do sistema bidimensional foi feita utilizando a equação de Langevin discretizada, para os dois casos foi utilizado o mesmo número de passos e os mesmos parâmetros.	23
Figura 2.2 – Gráfico comparando o comportamento do desvio quadrático médio entre a difusão usual ($\alpha = 1$) e a difusão anômala (superdifusivo: $1 < \alpha \leq 2$ e subdifusivo: $0 < \alpha < 1$).	24
Figura 3.1 – Simulação utilizando as Equações (3.11) e (3.12) para um sistema difusivo bidimensional, a trajetória da partícula é representada pela linha preta.	27
Figura 3.2 – Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio para o caso da equação de Langevin inercial (3.7)(linha em preto) e da equação de Langevin não Inercial (3.10)(linha tracejada).	28
Figura 3.3 – Simulação ilustrando a trajetória de duas partículas se difundindo (representado pelas linhas em preto e vermelho) e ao entrar em contato com esfera (representado pelo círculo da cor cinza translúcido) são adsorvidas e passam a se difundir na sua superfície, podendo se desorver e voltar a se difundir no volume.	29
Figura 3.4 – Ilustração da trajetória de uma partícula Browniana se difundindo em um sistema unidimensional (linha preta) sob a influência do processo de <i>resetting</i> (seta em azul), ocorrendo o reposicionamento da partícula para a posição X_r , representado pela reta em vermelho.	31
Figura 4.1 – Simulação da equação de Langevin para um sistema tridimensional ilustrando a trajetória de quatro partículas (linhas coloridas) se difundindo em um sistema com uma parede adsorvedora (plano em cinza), onde as partículas são adsorvidas ao entrar em contato com a parede.	33
Figura 4.2 – Simulação da equação de Langevin para um sistema tridimensional ilustrando a trajetória de uma partícula (linhas coloridas) difundindo em um sistema, onde a partícula ao entrar em contato com a superfície (plano em cinza) é adsorvida, vindo a se desorver da superfície após um certo período de tempo, voltando assim a se difundir no volume (ilustrado pela mudança de cor).	34

- Figura 4.3 – Simulação da equação de Langevin para um sistema tridimensional ilustrando a trajetória de uma partícula se difundindo livremente no volume (linhas preta) que é adsorvida ao entrar em contato com a superfície da parede (plano em cinza), e após esse contato passa a se difundir no plano (x,y) (linhas coloridas), vindo a se soltar da superfície após um determinado período de tempo voltando a se difundir novamente no volume. 35
- Figura 4.4 – Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio para a direção z e y no volume quando consideramos uma parede absorvente no sistema. Mostrando a comparação entre o resultado analítico (linha tracejada em vermelho) obtido e a simulação numérica (linha em preto), a qual foi realizada fazendo uso da equação de Langevin discretizada com ruído branco. As linhas em verde representam o comportamento do desvio quadrático médio com relação ao tempo t para cada intervalo. Foi utilizado $K_S = K_{||} = K_{\perp} = 5 \times 10^{-2}$, e $z' = 1/2$, em unidades arbitrárias. 40
- Figura 4.5 – Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $(\sigma_z(t'), \sigma_y(t))$ entre o resultado analítico (linha tracejada em vermelho) e o resultado numérico (linha em preto) com relação ao tempo (t) . A simulação numérica foi realizada fazendo uso da equação de Langevin com ruído branco e uma distribuição exponencial para o processo de desorção da partícula para voltar ao volume, para esse caso foi utilizado a distribuição de poisson com média um. As linhas em verde representam o comportamento do desvio quadrático médio com relação ao tempo t para cada intervalo. Foi utilizado $K_S = K_{||} = K_{\perp} = 5 \times 10^{-2}$, e $z' = 1/2$, em unidades arbitrárias. 41
- Figura 4.6 – Comportamento de $2\pi\rho'(\vec{r}',t)$ por $r'_{||}$ e $\bar{z}$ para $t' = 0.5$ e $t' = 1$, onde $\rho'(\vec{r}',t) = z'^3 \rho(\vec{r},t)$, $r'_{||} = r_{||}/z'$, e $\bar{z} = z/z'$. Foi considerado por simplicidade que $K_s/K_{b,\perp} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d/K_{b,\perp} = 0.1$, $z'k_s/K_{b,\perp} = 1$, $k_r = 0$, $t' = z'^2 t/K_{b,\perp}$, e $K_{b,||}/K_{b,\perp} = 1$ 42
- Figura 4.7 – Gráfico do comportamento de $C'(\vec{r}'_{||},t)$ por $r'_{||}$, para $k_r = 0$ e $t' = 1/2$, onde $C(\vec{r}_{||},t) = z'^2 C'(\vec{r}'_{||},t)$, $t' = z'^2 t/K_{b,\perp}$, and $r'_{||} = r_{||}/z'$. Por simplicidade, foi considerado que $K_s/K_{b,\perp} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d/K_{b,\perp}$, $z'k_s/K_{b,\perp} = 1$, e $K_{b,||}/K_{b,\perp} = 1$ 43
- Figura 4.8 – a: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma_{s,r_{||}}^2(t')$ com relação ao tempo (t') , onde $\sigma_{s,r_{||}}^2(t) = z'^2 \sigma_{s,r_{||}}^2(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t/z'^2$. b: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma_{b,r_{||}}^2(t')$ com relação ao tempo (t') , onde $\sigma_{b,r_{||}}^2(t) = z'^2 \sigma_{b,r_{||}}^2(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t/z'^2$. Por simplicidade, foi considerado que $K_s/K_{b,||} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d/K_{b,\perp}$, $k'_s = z'k_s/K_{b,\perp} = 1$, $k_r = 0$, e $K_{b,||}/K_{b,\perp} = 1$ 44

Figura 4.9 – a: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio ($\sigma_{s,r||}^{\prime 2}(t')$) com relação ao tempo (t'), onde $\sigma_{s,r||}^2(t) = z'^2 \sigma_{s,r||}^{\prime 2}(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t / z'^2$. b: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio ($\sigma_{b,r||}^{\prime 2}(t')$) com relação ao tempo (t'), onde $\sigma_{b,r||}^2(t) = z'^2 \sigma_{b,r||}^{\prime 2}(t')$ e $t' = K_{b,||} t / z'^2$. A linha preta tracejada considera que $k_s(t) = k_s / \sqrt{\pi t}$ ($k_s(s) = k_s / \sqrt{s}$) e a linha tracejada pontilhada em verde representa o caso onde $k_s(t) = k_s / \sqrt{\pi t} - k_s e^t \operatorname{erfc}(\sqrt{t})$ ($k_s(s) = k_s / (1 + \sqrt{s})$). Por simplicidade, foi considerado que $K_s / K_{b,||} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d / K_{b,||}$, $k'_s = z' k_s / K_{b,\perp} = 1$, $k_r = 0$, $k_r = 0$, e $K_{b,||} / K_{b,\perp} = 1$. 45

Figura 4.10 – a: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma_z^{\prime 2}(t')$ com relação ao tempo t' , onde $\sigma_z^2(t) = z'^2 \sigma_z^{\prime 2}(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t / z'^2$. b: Gráfico do comportamento da distribuição $\rho'_z(z, t)$ com relação ao tempo $\bar{z}$, onde $\rho'_z(z, t) = z' \rho_z(z, t)$, $\bar{z} = z / z'$, e $k'_d = 0.1$. Por simplicidade, foi considerado que $z'^2 k_d / K_{b,\perp} = 1$, $z' k_s / K_{b,\perp} = 1/2$, e $K_{b,||} / K_{b,\perp} = 1$ 46

Figura 5.1 – Evolução das distribuições de probabilidade e o estado estacionário do processo de difusão em um meio heterogêneo com *resetting* estocástico. Os gráficos (a), (b), e (c) mostram a distribuição de probabilidade definido pela Equação (5.14) para diferentes valores de η (indicado em cada gráfico) e t (indicado pela barra colorida). Nesses gráficos as linhas tracejadas representam as distribuições estacionárias. O gráfico (c) mostra a distribuição estacionária definida pelas Equações (5.15) e (5.16) para diferentes valores de η (indicado pela barra colorida). Foi considerado que $x' = 1$, $D = 1$, e $\varphi(x) = \delta(x - x')$, para todos os gráficos. 51

Figura 5.2 – Difusão anômala transiente e o comportamento não trivial da dependência do desvio quadrático médio com relação à taxa de *resetting* e a heterogeneidade do meio. (a) Dependência temporal do desvio quadrático médio $\sigma^2(t)$ para $\eta = -1/2$ com diferentes taxas de *resetting* (indicado pela barra colorida). A linha tracejada representa o comportamento difusivo sem a presença do *resetting* estocástico ($r = 0$). (b) Dependência temporal do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma^2(t)$ para $r = 0,01$ com diferentes valores do parâmetro η (indicado pela barra colorida). A linha tracejada representa o caso do meio homogêneo ($\eta = 0$), os marcadores indicam os resultados obtidos por meio da simulação numérica da equação de Langevin. Nos dois gráficos foi utilizado $x' = 1$, $D = 1$, e $\varphi(x) = \delta(x - x')$ 52

Figura 5.3 – Dependência da média da primeira passagem de tempo com relação à taxa de *resetting* e da heterogeneidade do meio. (a) Média da primeira passagem de tempo $T(x_0)$ em função da posição inicial x_0 (Equação (5.23)) para $\eta = -1/2$, $D = 1$, considerando diferentes valores de taxa de *resetting* r (indicado pela barra colorida). O gráfico presente no interior desta figura representa os valores de $T(x_0)$ em função de r para diferentes valores de x_0 (indicado pela barra colorida). (b) Média da primeira passagem de tempo $T(x_0)$ em função da posição inicial x_0 (Equação (5.23)) para $r = 0,01$ e diferentes valores de parâmetro η . Nesse gráfico, a linha tracejada representa o caso de difusão em um meio homogêneo ($\eta = 0$). O gráfico presente no interior mostra os valores de $T(x_0)$ em função de η para diferentes valores de x_0 (indicado pela barra colorida). 55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	DIFUSÃO	16
2.1	EQUAÇÃO DE LANGEVIN	16
2.2	EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANK	20
2.3	DIFUSÃO ANÔMALA	22
3	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	25
3.1	DISCRETIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE LANGEVIN	25
3.2	EQUAÇÃO DE LANGEVIN E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS MAIS COMPLEXOS: PROCESSO DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO E <i>RESETTING</i> ESTOCÁSTICO	28
4	DIFUSÃO EM UM SISTEMA 3D COM A PRESENÇA DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO	32
4.1	COMPORTAMENTO DE $\rho(\vec{r}, t)$ E $C(\vec{r}_{ }, t)$	37
5	DIFUSÃO EM UM MEIO HETEROGÊNEO COM PROCESSO DE <i>RESETTING</i>	47
5.1	COMPORTAMENTO DE $\rho(x, t)$	48
5.2	PRIMEIRA PASSAGEM DE TEMPO	53
6	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	58
	APÊNDICE A MÉTODO DE EULER PARA EQUAÇÃO DIFERENCIAL ESTO- CÁSTICA	65
	APÊNDICE B TRANSFORMADAS INTEGRAIS	68

1 INTRODUÇÃO

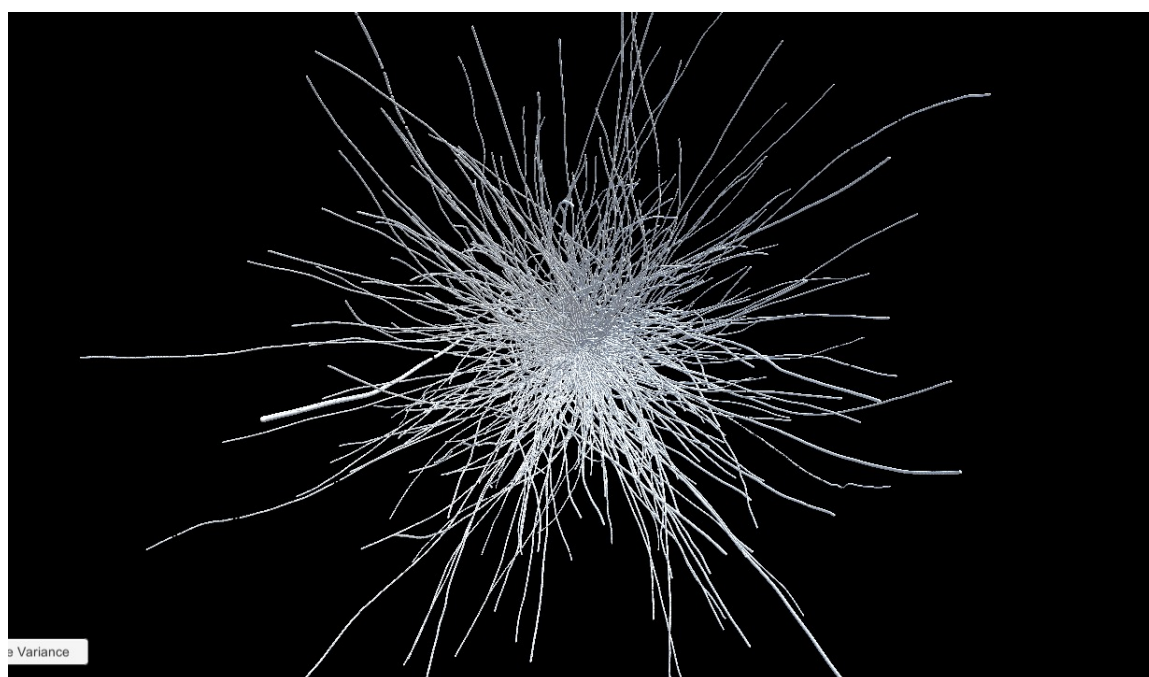
Desde os relatos feitos pelo botânico inglês Robert Brown (por volta de 1827) [1] a respeito de seus experimentos, sobre o movimento aleatório de grãos de pólen que se encontravam suspensos na superfície de um fluido, a comunidade científica vinha dispendendo esforços para descrever tal comportamento. Assim, começava um campo da ciência que ganharia grande amplitude em diversas áreas do conhecimento, os processos estocásticos. Em 1905, esse fenômeno foi explicado de forma satisfatória por Einstein [2], a partir da qual levou a uma maior compreensão da teoria molecular, onde para descrever o movimento aleatório das partículas ele considerou que esse tal comportamento era causado devido a colisões entre as moléculas do líquido e a partícula difusora, ocorrendo devido a agitação térmica das moléculas do líquido. Essa nova visão sobre o comportamento da matéria possibilitou também o trabalho de outros renomados cientistas nessa área como Langevin [3] e Marian Smoluchowski [4], que contribuíram enormemente para o desenvolvimento da física estatística e processos estocásticos, dando origem ao que conhecemos hoje como fenômenos difusivos.

Os fenômenos de transporte, dentre eles os fenômenos difusivos vêm sendo largamente estudados desde as suas primeiras observações, entretanto com o avanço das técnicas experimentais e da capacidade observacional de sistemas microscópicos, permitindo assim o rastreamento das partículas difusivas em sistemas reais, foi percebido que para muitos casos a teoria e a interpretação existente para sistemas mais complexos já não eram suficientes para descrever tais processos com exatidão, onde os sistemas podem deixar de exibir um comportamento usual (caracterizado por $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t$, sendo x a posição das partículas difusoras) e passar a ter um comportamento anômalo, dominando todo o comportamento do processo ou estar presente na forma de transientes. Apresentando um papel importante em inúmeros processos físicos, como sistemas biológicos [5, 6], armadilhas ópticas [7], células eletrolíticas [8], dinâmica de transporte em fluidos complexos [9], entre outros. A origem desses processos difusivos anômalos em diversos sistemas está associado há variadas situações, como um comportamento anômalo da força externa que age sobre a partícula ou em sua maioria restrições na liberdade de movimento, impostas pela própria configuração do sistema, como a presença de paredes, poros, aprisionamento de partículas através de processos como adsorção e absorção, heterogeneidade no meio difusivo, força externa, entre outros inúmeros casos possíveis, fenômenos os quais geram um comportamento não trivial do sistema. Uma das principais características de um sistema que apresenta difusão anômala é o comportamento não linear do desvio quadrático médio com relação ao tempo, possuindo um comportamento de forma que $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t^\alpha$, onde α é um parâmetro utilizado para classificar os diferentes tipos de comportamento anômalo, subdifusivo caso $0 < \alpha < 1$, superdifusivo se $1 < \alpha < 2$, balístico caso $\alpha = 2$ e turbulento se $\alpha > 2$.

É notório que uma das principais revoluções tecnológicas da era moderna foi a criação

e disseminação dos computadores, o qual vem sendo empregado cada vez mais e em todos os processos na nossa sociedade. Além de permitir a colaboração de grupos de pesquisa ao redor do mundo em conjunto com a internet, os computadores trouxeram consigo uma incrível capacidade para efetuar cálculos, tornando possível a implementação e o uso de forma prática do cálculo numérico e de simulações computacionais, utilizado de forma a corroborar com as soluções analíticas ou até mesmo resolver situações onde o cálculo analítico não pode ser aplicado. Essa nova maneira de se fazer ciência possibilitou nessas últimas décadas um grandes avanços em áreas como na física dos materiais e criação de novos compostos [10], estudo e desenvolvimento de novas moléculas na química [11], modelos astronômicos [12], entre outros casos. O estudo de fenômenos de transporte, o qual através do uso de simulações computacionais permite a análise e a observação de fenômenos complexos como o de difusão de partículas como mostrado na Figura 1.1, muitos dos quais necessitariam do uso de complexos aparatos experimentais para possibilitar a sua observação em sistemas reais, é uma forma rápida e prática do estudo de modelos teóricos.

Figura 1.1 – As linhas em branco representam a trajetória de partículas se difundindo em um volume, a simulação tridimensional foi realizada utilizando a equação de Langevin para difusão com comportamento usual ($\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t$).



Fonte: o autor.

Existem diversos métodos numéricos que podem ser aplicados para obter a solução de um sistema difusivo, e entre eles está o método de Euler-Maruyama aplica a discretização da equação de Langevin, sendo esta uma equação de movimento para sistemas estocásticos. Essa abordagem numérica na investigação de um sistema difusivo é poderosa e permite a modelagem de cenários complexos de uma forma simples e elegante, onde podemos incorporar de forma direta a dinâmica de inúmeros fenômenos; presença de superfícies (por exemplo, absorção,

adsorção e/ou dessorção), forças externas, heterogeneidade, fontes e sumidouros, entre outros inúmeros casos.

Assim, temos uma crescente necessidade da compreensão dos processos em sistemas complexos que apresentam um comportamento difusivo anômalo, devido a sua aplicabilidade em áreas de fundamental importância [13, 14, 15, 16, 17]. Em associação aos fenômenos de transporte, em particular a difusão anômala, muitos outros fenômenos podem estar presentes tais como a adsorção e dessorção de partículas, comum em sistemas biológicos e relacionado a inúmeros processos bioquímicos, entre eles a entrega de nutrientes e proteínas, que vêm a interagir com a membrana celular e outras superfícies. Pensando neste cenário fizemos um estudo analítico e numérico buscando compreender a influência causada da superfície (processo de adsorção e dessorção) no comportamento das partículas difusoras, onde o tempo de adsorção/dessorção, ou seja, o período de permanência da partícula na superfície é governado por uma distribuição de probabilidade. Outro fenômeno em sistemas complexos que vêm ganhando visibilidade nos últimos anos é a dinâmica de *resetting* estocástico. Esta dinâmica atua no sistema de maneira que a partícula difusora sofre um processo de constante reposicionamento, podendo vir a retornar ao ponto de origem ou a alguma outra dada posição específica, impondo um constante desequilíbrio sobre o sistema, presentes em estudos de dinâmica populacional [18], processos de busca [19, 20] e fluxo de partículas [21]. Em fenômenos de transporte muitas vezes os sistemas difusivos são tratados como meios homogêneos, porém para muitos casos isso não condiz com as observações experimentais e pouca é a atenção dada na literatura acerca da difusão em meios heterogêneo, incorporando um coeficiente de difusão dependente da posição com o comportamento de uma lei de potência do tipo $D(x) \sim |x|^{-\eta}$, nos permitiu incluir tal comportamento no sistema.

Este trabalho teve como principais objetivos:

- Apresentar conceitos teóricos fundamentais relacionados a processos estocásticos em sistemas difusivos e introduzir a base fundamental para o cálculo numérico desse processo.
- Analisar o comportamento de um sistema difusivo com a presença de uma parede reativa que aplica um processo de adsorção-dessorção quando em contato com a partícula.
- Analisar o comportamento de um sistema difusivo em um meio heterogêneo com a presença de um processo de *resetting* estocástico.

O corpo do presente trabalho está organizado em seis capítulos e dois apêndices. Em suma pode ser descrito da seguinte forma:

No Capítulo 2 é comentado sobre os principais modelos utilizados para a solução analítica de sistemas difusivos e sobre a caracterização de sistemas difusivos anômalos, estando dividido em três seções. Nas Seções 2.1 e 2.2 é feita uma introdução aos modelos e métodos matemáticos utilizados para solução do movimento Browniano, onde é apresentado a equação de Langevin e a equação de Fokker-Plank respectivamente. Na Seção 2.3 tratamos sobre o conceito de difusão anômala e os comportamentos desse fenômeno.

No Capítulo 3 é feita uma introdução a simulação numérica de sistemas estocásticos,

tratando sobre sistemas difusivos usuais e de sistemas mais complexos analisados nesse trabalho, estando dividido em duas seções. Na Seção 3.1 apresentamos o processo de discretização da equação de movimento de uma partícula Browniana a partir da equação de Langevin, utilizando o método de Euler e mostrando como deve ser incorporado a força estocástica nesse sistema. Na Seção 3.2 é comentado sobre a simulação numérica dos sistemas estudados nos Capítulos 4 e 5.

No Capítulo 4 abordamos um sistema difusivo na presença de uma parede reativa, onde incorporamos diferentes comportamentos com relação às reações que podem ocorrer entre o contato da parede com a partícula, sendo três os casos estudados: parede absorvedora, sistema de aprisionamento da partícula através do sistema de adsorção-dessorção, e terceiro caso durante o processo de adsorção-dessorção a partícula tem a liberdade de se difundir no plano da superfície da parede [22].

No Capítulo 5 é investigado um sistema difusivo sujeito a duas dinâmicas distintas. A primeira dinâmica está relacionada a heterogeneidade do sistema, de forma a criar uma dependência espacial no coeficiente de difusão $D(x)$ da partícula, e a segunda dinâmica está relacionada ao processo de *resetting*, que consiste no reposicionamento estocástico da partícula para uma determinada posição [23].

No Capítulo 6 está apresentado as conclusões acerca dos dois modelos estudados nesse trabalho.

E como material complementar para uma maior compreensão desse trabalho constam dois anexos. Nos dois primeiros é tratado de alguns dos principais métodos para obter a solução analítica e numérica utilizados para estudar os dois sistemas propostos no trabalho. No Apêndice A de forma breve descrevemos o método de Euler empregado na simulação numérica e na discretização da equação de Langevin. No Apêndice B são citadas algumas das propriedades acerca dos métodos matemáticos de transformadas integrais de Laplace e Fourier.

2 DIFUSÃO

O fenômeno de difusão é um processo de transporte estocástico [24], consistindo no estudo do espalhamento, ou melhor dizendo, do processo de como um grupo ou espécies de partículas ocupam um determinado meio. Uma das formas de se fazer este estudo é utilizar a lei de Fick, dada por $J = -D\nabla\phi$, a qual nos diz que o fluxo difusivo J vai de uma região de concentração ϕ maior para uma de concentração menor proporcional ao gradiente da concentração, D é o coeficiente de difusão. Esta lei combinada com a equação de continuidade, dada por $\partial_t\phi + \nabla J = 0$, nos leva a equação de difusão. O caso mais simples desse processo é chamado de movimento Browniano, o qual se trata da difusão de uma espécie de partículas devido a colisões estocásticas com as moléculas do meio onde estão inseridas, fazendo com que as partículas descrevam um comportamento aleatório do ponto de vista microscópico, mas com regularidade do ponto de vista macroscópico. E apesar de aleatório, o movimento causado pelas colisões, que aplicam forças de caráter estocástica nas partículas, deve poder ser descrito estatisticamente utilizando equações de distribuição de probabilidade. De fato, o caso do movimento Browniano (difusão usual ou normal) é representado a partir da distribuição Gaussiana, permitindo que possamos descrever tal comportamento de forma analítica. Se tratando de equação de difusão, existem diversos formalismos que podemos utilizar para obter a solução analítica, ou numérica vinculada a determinados sistemas, cada qual com as suas vantagens. Neste capítulo iremos tratar de dois formalismos relevantes na descrição dos fenômenos difusivos; a equação de Langevin e a equação de Fokker-Planck. Tais formalismos com modificações adequadas nos permitem descrever tanto processos usuais como anômalos de difusão. Na última seção desse capítulo é feita uma introdução acerca dos principais conceitos envolvendo a difusão anômala, um processo que possui uma dinâmica complexa e se faz presente em diversos sistemas físicos.

2.1 EQUAÇÃO DE LANGEVIN

O comportamento de uma partícula sujeita a forças aleatórias, como, por exemplo, um grão de pólen em suspensão em um fluido, experimento que deu o início a área relacionada a processos estocásticos (movimento Browniano), a dinâmica de uma proteína em sistemas biológicos, o movimento de partículas carregadas dentro de um capacitor eletrolítico, o controle do aprisionamento de nanopartículas em armadilhas ópticas, entre outros sistemas físicos. Por mais complexo que sejam, esperamos que possam ser descritos através das leis da mecânica clássica ou da mecânica quântica. Neste processo de análise, destes sistemas, o comportamento estocástico implica na presença de forças aleatórias ou termos que reflitam a natureza destes sistemas [25, 26].

Uma das formulações propostas para investigar estes sistemas é a equação de Langevin.

Esta formulação foi originalmente desenvolvida por Paul Langevin em 1908 [3], a qual ainda nos dias de hoje tem sido aplicada constantemente na investigação de diversos sistemas físicos [27]. Ela se baseia na equação de Newton, ou seja,

$$m \frac{d}{dt} \vec{v}(t) = \vec{F}_{total}(t), \quad (2.1)$$

onde $\vec{v}(t)$ é a velocidade de uma partícula, m é a sua massa, e $\vec{F}_{total}(t)$ é a soma das forças que atuam sobre a partícula. Para aplicarmos a Equação (2.1) a descrição do movimento Browniano, vamos inicialmente considerar que $\vec{F}_{total}(t)$ seja composta de uma força viscosa e uma força $\vec{F}(t)$, a qual discutiremos a sua natureza mais tarde. Assim, com estas considerações, a Equação (2.1) fica escrita na seguinte forma:

$$m \frac{d}{dt} \vec{v}(t) = -\gamma \vec{v}(t) + \vec{F}(t), \quad (2.2)$$

o primeiro termo do lado direito da equação é a força viscosa onde γ é o coeficiente de viscosidade entre a partícula e o meio, e $\vec{F}(t)$ representa as demais forças no sistema. Considerando, por simplicidade, um sistema unidimensional e inicialmente apenas com a presença da força viscosa, a Equação (2.2) fica dada por:

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -\gamma v(t), \quad (2.3)$$

que é uma equação diferencial linear de primeira ordem. A Equação (2.3) possui, para a condição inicial $v(0)$ em $t = 0$, a solução

$$v(t) = v(0) e^{-\frac{\gamma}{m}t}, \quad (2.4)$$

que implica em um decaimento exponencial. Desta forma, para tempos longos ($t \rightarrow \infty$) a velocidade média ao quadrado decai exponencialmente a zero

$$\langle v^2(t) \rangle_{eq} = \langle v^2(0) \rangle_{eq} e^{-\frac{2\gamma}{m}t} \rightarrow 0, \quad (2.5)$$

o que não condiz com as observações físicas para este tipo de movimento. Ressaltando que as médias que estamos considerando são médias com relação a réplicas e consideradas no limite de $t \rightarrow \infty$, para que possamos comparar com as médias da termodinâmica de equilíbrio. De fato, uma partícula em equilíbrio térmico possui uma a velocidade média ao quadrado do tipo

$$\langle v^2(t) \rangle_{eq} = \frac{1}{m} K_B T. \quad (2.6)$$

A discrepância entre estes resultados se deve ao fato de que precisamos então levar em consideração outros fatores como a colisão entre a partícula que está se difundindo e as partículas do meio devido à agitação térmica. Isto indica que a força $\vec{F}(t)$ tem um papel importante na descrição deste movimento e precisa ser levada em conta de forma adequada a descrever este cenário. Para saber a natureza desta força precisamos saber mais sobre os processos de colisões.

Em particular, em muitos fenômenos as colisões entre partículas nesse tipo de fenômeno ocorrem de forma estocástica. Assim, a Equação (2.2) precisa incorporar este processo, o qual é feito através de uma força de natureza estocástica como segue:

$$m \frac{dv}{dt} = -\gamma v(t) + W_a(t), \quad (2.7)$$

onde W_a é a força estocástica, possuindo as seguintes características

$$\langle W_a(t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad (2.8)$$

$$\langle W_a(t) W_a(t') \rangle = 2A \delta(t - t'). \quad (2.9)$$

A função delta representa a não correlação entre as colisões para qualquer intervalo de tempo dt e dt' e A é uma constante. Para o caso do movimento Browniano, onde temos a difusão usual, a força estocástica possui o comportamento da distribuição Gaussiana. Ficamos então com a seguinte equação diferencial para resolver

$$\frac{d}{dt} v(t) = -\zeta v(t) + \frac{W_a(t)}{m}, \quad (2.10)$$

onde $\zeta = \gamma/m$. Assumindo que $v(t) = e^{-\zeta t} y(t)$ é solução da Equação (2.10), temos

$$\frac{d}{dt} (e^{-\zeta t} y(t)) = -\zeta e^{-\zeta t} y(t) + \frac{W_a(t)}{m}, \quad (2.11)$$

$$dy(t) = e^{\zeta t} \frac{W_a(t)}{m} dt, \quad (2.12)$$

integrando com relação a t ,

$$y(t) = y(0) + \int_0^t e^{\zeta t'} \frac{W_a(t')}{m} dt', \quad (2.13)$$

onde $y(0) = v(0)$ e $y(t) = e^{\zeta t} v(t)$, dessa forma

$$v(t) = e^{-\zeta t} v(0) + \int_0^t e^{-\zeta(t-t')} \frac{W_a(t')}{m} dt', \quad (2.14)$$

considerando um *ensemble* de partícula, temos que o valor médio esperado da velocidade é dado por

$$\langle v(t) \rangle = e^{-\zeta t} v(0) + \int_0^t e^{-\zeta(t-t')} \frac{\langle W_a(t') \rangle}{m} dt', \quad (2.15)$$

e considerando que $\langle W_a(t') \rangle = 0$, obtemos

$$\langle v(t) \rangle = v(0) e^{-\zeta t}. \quad (2.16)$$

Podemos calcular agora o valor esperado do desvio quadrático médio, a partir da seguinte relação:

$$v(t) - \langle v(t) \rangle = \left[e^{-\zeta t} v(0) + \int_0^t e^{-\zeta(t-t')} \frac{W_a(t')}{m} dt' \right] - e^{-\zeta t} v(0), \quad (2.17)$$

que implica em

$$v(t) - \langle v(t) \rangle = e^{-\zeta t} \int_0^t e^{\zeta t'} \frac{W_a(t')}{m} dt'. \quad (2.18)$$

O valor médio do quadrado da equação acima corresponde ao desvio quadrático. Assim, temos que

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{e^{-2\zeta t}}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{\zeta(t'+t'')} \langle W_a(t') W_a(t'') \rangle dt' dt'', \quad (2.19)$$

onde temos que $\langle W_a(t) W_a(t') \rangle = 2A\delta(t - t')$, dessa forma

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{e^{-2\zeta t}}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{\zeta(t'+t'')} [2A\delta(t - t')] dt' dt'', \quad (2.20)$$

a função delta nos permite simplificar uma das integrais, assim ficamos com a equação que segue

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{2A}{m^2} e^{-2\zeta t} \int_0^t e^{\zeta(t+t')} dt', \quad (2.21)$$

que, após a integração, resulta em

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{A}{\zeta m^2} (1 - e^{-2\zeta t}). \quad (2.22)$$

Assumindo que a distribuição de velocidade no equilíbrio ($t \rightarrow \infty$) obedeça ao teorema da equipartição de energia e substituindo ζ por γ/m , podemos obter o valor do parâmetro A . De fato, para $t \rightarrow \infty$

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle \rightarrow \frac{A}{\gamma m}, \quad (2.23)$$

que igualado ao valor médio da energia cinética obtido pelo teorema da equipartição resulta em

$$\begin{aligned} \frac{A}{\gamma m} &= \frac{K_B T}{m} \\ A &= \gamma k_B T. \end{aligned} \quad (2.24)$$

A Equação (2.24) relaciona a constante A , que está ligada com a força do ruído, e as forças dissipativas que interagem com o movimento da partícula, sendo conhecida como teorema

da flutuação-dissipação. Utilizando os resultados já obtidos podemos também encontrar o desvio quadrático médio para o deslocamento da partícula Browniana, utilizando

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t') dt', \quad (2.25)$$

dessa forma, temos

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \int_0^t \langle v(t') \rangle dt', \quad (2.26)$$

utilizando a Equação (2.16) e resolvendo a integral obtemos

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{v_0}{\zeta} [1 - e^{-\zeta t}]. \quad (2.27)$$

Utilizando as equações acima é possível encontrar o desvio quadrático médio para o deslocamento, chegando ao seguinte resultado

$$\langle \Delta x(t)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} \rightarrow 2DT, \quad (2.28)$$

sendo $D = K_B T / \gamma$ o coeficiente de difusão da partícula Browniana.

2.2 EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANK

Apesar da equação de Langevin ser uma equação simples, nem todos os problemas de sistemas difusivos podem ser facilmente resolvidos por meio dela, de fato, obter a solução analítica como por exemplo para equações não lineares, entre outros casos, pode requerer um trabalho árduo. Nessa seção iremos tratar da equação de Fokker-Planck, um formalismo que nos permite encontrar a solução analítica para problemas complexos através de um caminho que pode ser menos trabalhoso dependendo das condições requeridas pelo sistema.

Dessa forma nos resta encontrar a equação de Fokker-Planck associada a equação de Langevin. Considerando um processo estocástico Markoviano com ruído branco, dessa forma Gaussiano, temos que a equação de Langevin pode ser escrita da seguinte forma

$$\frac{d\vec{a}}{dt} = \vec{v}_i(a_1, a_2, \dots) + W(t), \quad (2.29)$$

$$\frac{d\vec{a}}{dt} = v(\vec{a}) + W(t), \quad (2.30)$$

onde $(a_1, a_2, \dots)$ são um conjunto de variáveis, $\vec{v}(\vec{a})$ é uma função arbitrária dada em termos das variáveis $\vec{a}$. A força W estocástica, conhecida como ruído, está relacionada a uma distribuição Gaussiana que possui média zero e a variância unitária. A função de correlação desta força em tempos distintos é dada pela Equação (2.31).

$$\langle W(t)W(t') \rangle = 2A\delta(t - t'), \quad (2.31)$$

na Equação (2.31) a função δ de dirac representa que não há a correlação entre tempos $t \neq t'$.

Na formulação da equação de Fokker-Planck, ao invés de procurar a solução da Equação (2.30), buscamos a distribuição de probabilidade $f(\vec{a}, t)$ da variável $\vec{a}$ no tempo t , para que assim possamos saber a média dessa distribuição com relação ao ruído. Neste sentido, primeiro devemos fazer algumas consideração acerca desse nosso problema, dessa forma, assumindo que $f(\vec{a}, t)$ se conserva, ou seja:

$$\int d\vec{a} f(\vec{a}, t) = 1. \quad (2.32)$$

Como $f(\vec{a}, t)$ se conserva, podemos utilizar esse fato e pensar em termos da equação de Liouville para esse nosso caso. A equação de Liouville nos diz que a derivada temporal de uma quantidade que se conserva, mais o divergente do fluxo dessa quantidade é igual a zero, o que é mostrado pela seguinte equação

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \left(\frac{\partial \vec{a}}{\partial t} f \right) = 0. \quad (2.33)$$

Utilizando a Equação 2.30 e substituindo o valor da derivada temporal na equação acima

$$\frac{\partial f(\vec{a}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \vec{a}} [\vec{v}(\vec{a}) f(\vec{a}, t) + W(t) f(\vec{a}, t)], \quad (2.34)$$

por conter o termo do ruído $W(t)$, ficamos com uma equação diferencial estocástica. Para facilitar a solução podemos reescrevê-la definindo um operador L que age sobre uma função Φ , na seguinte forma

$$L\Phi \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{a}} (\vec{v}(\vec{a})\Phi) . \quad (2.35)$$

Utilizando esse operador na Equação 2.34 e ignorado momentaneamente a contribuição do ruído, ficamos com a seguinte equação

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -Lf, \quad (2.36)$$

que possui a solução dada por

$$f(\vec{a}, t) = e^{-Lt} f(\vec{a}, 0). \quad (2.37)$$

Adicionando em nossa análise o termo do ruído, temos

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -Lf - \frac{\partial}{\partial \vec{a}} W(t) f \quad (2.38)$$

$$f(\vec{a}, t) = e^{-tL} f(\vec{a}, 0) - \int_0^t dt' e^{-(t-t')L} \frac{\partial}{\partial \vec{a}} W(s) f(\vec{a}, t'). \quad (2.39)$$

Substituindo a Equação (2.39) na Equação (2.38), ficamos com a seguinte equação

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\vec{a}, t) &= -L f(\vec{a}, t) - \frac{\partial}{\partial \vec{a}} W(t) f(\vec{a}, 0) \\ &+ \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \left\{ W(t) \int_0^t dt' e^{-(t-t')L} \frac{\partial}{\partial \vec{a}} [W(t') f(\vec{a}, t')] \right\}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Fazendo a média sobre o ruído na Equação (2.40), podemos obter a equação de Fokker-Planck para a função de distribuição $\langle f(\vec{a}, t) \rangle$, dada na seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle f(\vec{a}, t) \rangle &= -L \langle f(\vec{a}, t) \rangle - \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \langle W(t) \rangle f(\vec{a}, 0) \\ &+ \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \int_0^t ds e^{-(t-s)L} \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \langle W(s) W(t) \rangle \langle f(\vec{a}, s) \rangle, \end{aligned} \quad (2.41)$$

da Equação (2.37) sabemos que o primeiro termo do lado direito da Equação (2.41) nos leva a $f(\vec{a}, 0)$, sendo o valor inicial da função de distribuição ele não é afetado pela média, o segundo termo com um único W , sendo um ruído com característica Gaussiana nos dá média zero, o terceiro e último termo utilizamos a relação dada pela Equação (2.31), ficamos assim com a seguinte equação

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle f(\vec{a}, t) \rangle = \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \vec{v}(\vec{a}) \langle f(\vec{a}, t) \rangle + \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \left\{ A \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \langle f(\vec{a}, t) \rangle \right\}, \quad (2.42)$$

o primeiro termo da direita é o resultado que tínhamos obtido na ausência do ruído, o segundo termo está relacionado a média da ruído, o termo A não foi definido, podendo vir a ser qualquer função de $\vec{a}$. Vale notar que o resultado dessa demonstração depende essencialmente de dois fatores, que o ruído seja Gaussiano e que seja correlacionado pela função delta, ou seja, o processo deve ser Markoviano.

No desenvolvimento da Equação (2.42) nada foi definido com relação ao comportamento de $\langle f(\vec{a}, t) \rangle$ para longos intervalos de tempo, sendo assim o seu comportamento se está relacionado com interação das forças presentes. Caso ocorra um desequilíbrio entre a força viscosa e a força estocástica, as partículas do sistema irão se dissipar não atingindo um estado estacionário caso a contribuição da força estocástica seja maior, ou o sistema irá cessar a sua agitação, caso a contribuição da força estocástica seja menor que a contribuição da força viscosa.

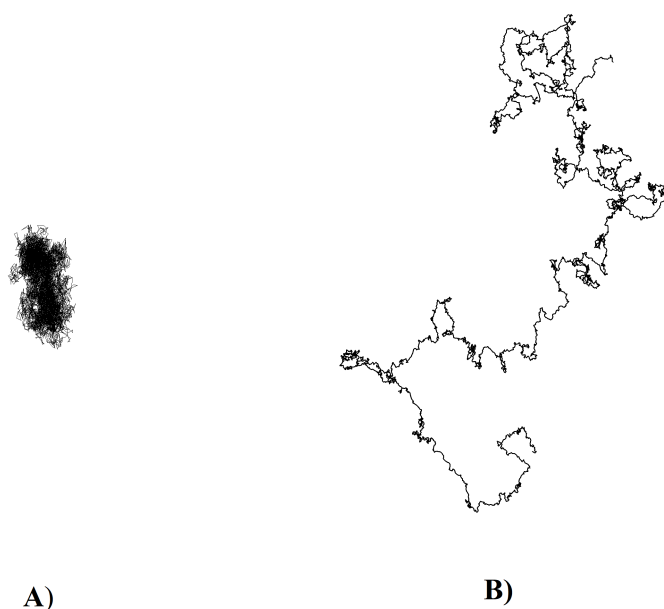
2.3 DIFUSÃO ANÔMALA

Os fenômenos difusivos podem, de forma geral, serem categorizados em dois processos distintos, os Markovianos e os não Markovianos. No primeiro caso, a variável estocástica envolvendo o sistema depende apenas da variável anterior, fazendo com que o sistema não sofra influência do seu passado, ou seja, fazendo com que o sistema não tenha memória. Dentro deste contexto temos a difusão usual, do qual o movimento Browniano faz parte. O segundo caso que

corresponde aos processos não Markovianos, estão englobados os casos de difusão anômala e diferentemente do caso anterior os efeitos de memória estão presentes neste caso.

Ao contrário do que o termo “anômalo” nos leva a pensar, a difusão anômala está presente em uma grande variedade de fenômenos de transporte como em sistemas biológicos [28, 29], bioengenharia [30, 31, 32], transporte intracelular [33], difusão e transporte de drogas [34], impedância [35], difusão em ambientes lotados [36], entre outros fenômenos, podendo dominar todo o comportamento do processo ou se fazer presente na forma de transientes. O comportamento anômalo pode estar vinculado a inúmeras situações, como por exemplo a força estocástica devido a colisões com as moléculas do sistema onde as partículas estão presentes pode possuir uma correlação, onde a distribuição que representa essa força estocástica obedece uma lei de potência, conhecido como ruídos coloridos [37], ou o sistema onde as partículas estão contidas impõe restrições de movimento da partícula, podendo haver a presença de armadilhas de aprisionamento, sistema poroso, paredes, membranas seletoras, forças externas devido a presença de campos elétricos, entre outros casos.

Figura 2.1 – Comparação da trajetória de uma partícula (linha em preto) com comportamento subdifusivo (A) e superdifusivo (B). A simulação do sistema bidimensional foi feita utilizando a equação de Langevin discretizada, para os dois casos foi utilizado o mesmo número de passos e os mesmos parâmetros.



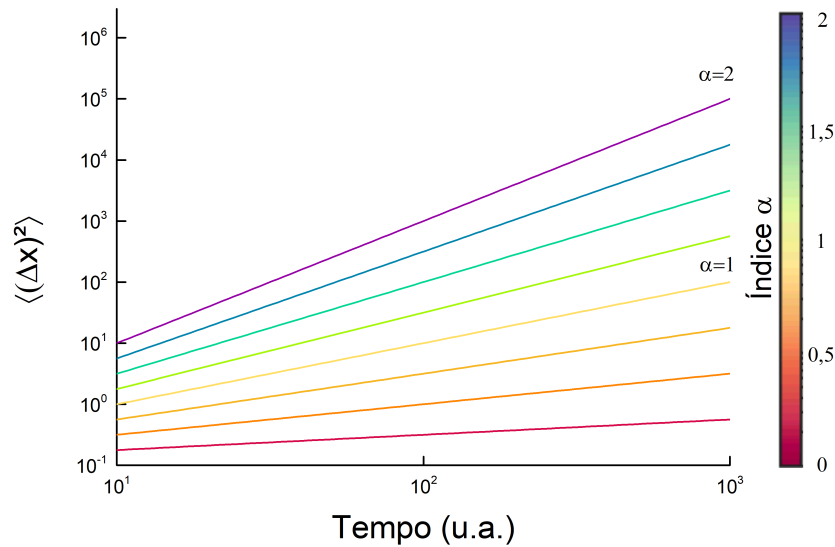
Fonte: o autor.

O comportamento difusivo de um sistema pode ser definido utilizando a Equação (2.43),

sendo o expoente $\alpha = 2H$ (onde H é o expoente de Hurst ¹) o que irá determinar a nomenclatura e o comportamento do sistema em questão. Para a difusão usual, como é o caso do movimento Browniano, temos um comportamento linear, onde $\alpha = 1$. Para a difusão anômala, temos como característica uma dependência não linear com o tempo com relação ao seu deslocamento quadrático médio, podendo ser subdifusivo se $0 < \alpha < 1$, onde o processo de difusão ocorre de maneira mais lenta, ou superdifusivo se $1 < \alpha < 2$ sendo caracterizado por uma difusão de forma mais rápida, como pode ser observado na Figura 2.1, balístico se $\alpha = 2$ e turbulento quando $\alpha > 2$ [40, 41], como mostrado na Figura 2.2. A difusão anômala tem como uma de suas características uma correlação de grande alcance, ou seja, um forte efeito de memória, fazendo com que o passado do sistema interfira com o seu estado presente.

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto t^\alpha. \quad (2.43)$$

Figura 2.2 – Gráfico comparando o comportamento do desvio quadrático médio entre a difusão usual ($\alpha = 1$) e a difusão anômala (superdifusivo: $1 < \alpha \leq 2$ e subdifusivo: $0 < \alpha < 1$).



Fonte: o autor.

Na literatura existem diversas formulações para investigar a difusão anômala. As abordagens mais utilizadas são o formalismo de caminhadas aleatórias (*Continuous Time Random Walk*), equações generalizadas de Langevin e modelos que utilizam equações de difusão fracionárias [42].

¹ Para mais informações acerca do expoente de Hurst ver referências [38, 39]

3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Com o advento dos computadores houve um avanço significativo na capacidade para realização de cálculos, permitindo assim a aplicação de forma mais simplificada e abrangente do trabalho realizado de grandes físicos e matemáticos como Euler, Gauss, Lagrange e Newton na área de cálculo numérico [43]. O uso de simulações computacionais e de cálculos numéricos está cada vez mais presente na ciência, com o avanço dessa ferramenta e o surgimento de computadores de novas gerações tornando possível toda uma nova gama de aplicações [44, 45], seja de forma a tornar possível a solução de problemas não solúveis analiticamente, ou atuando como ferramenta complementar para verificação de modelos teóricos analíticos e resultados experimentais. As simulações numéricas deste trabalho² foram realizadas utilizando o método de Euler-Maruyama descrito de forma mais detalhada no Apêndice A [46, 47, 48].

3.1 DISCRETIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE LANGEVIN

Pela simplicidade de poder incorporar sistemas complexos de forma direta, como a presença de forças externas, paredes, membranas seletoras, *resetting*, processos envolvendo fontes e sumidouros, entre outros, faz o uso da equação de Langevin em conjunto com o cálculo numérico ser uma incrível ferramenta com uma fácil implementação.

Para abordar de forma numérica a equação de Langevin 2.7, vamos discretizá-la e passar a tratar ela como uma equação tipo diferença finita, com passos de tempo uniformes definido da seguinte forma

$$t_i = i\Delta t, \quad (3.1)$$

onde i é um índice de valores inteiros ($i = 0, 1, 2, \dots$). Dessa forma se Δt for suficientemente pequeno podemos considerar que $x_i \approx x(i)$, conseqüentemente podemos fazer as seguintes relações para a discretização da primeira e segunda derivada temporal da posição, conforme segue abaixo:

$$\dot{x}(i) \approx (x_i - x_{i-1})/\Delta t, \quad (3.2)$$

e

$$\ddot{x}(i) \approx \frac{(x_i - x_{i-1})/\Delta t - (x_{i-1} - x_{i-2})/\Delta t}{\Delta t}. \quad (3.3)$$

Rearranjando os termos, podemos reescrever a Equação (3.3) da seguinte forma

$$\ddot{x}(i) \approx \frac{x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2}}{\Delta t^2}. \quad (3.4)$$

² Configurações do computador utilizadas para as simulações: AMD Ryzen 5 3500X, sistema operacional Windows 10 com 16 GB de memória ram, os programas foram feitos utilizando a linguagem C

A partir da discretização obtida das Equações (3.2) e (3.3), podemos voltar a tratar da discretização da equação de Langevin para uma partícula Browniana, a qual é descrita pela equação que segue

$$m\ddot{x}(t) = \gamma\dot{x}(t) + \sqrt{2k_B T \zeta} W(t), \quad (3.5)$$

onde todos os termos podem ser aproximados através das relações a cima obtidas, menos o termo $W(t)$ relacionado a força estocástica. O termo de força estocástica requer uma atenção especial, por ser uma função descontínua, não podendo assim ser discretizado utilizando o mesmo método. Para o caso de movimento Browniano o seu comportamento é dado pela distribuição Gaussiana, também conhecido como ruído branco, possuindo média $\langle W(t) \rangle = 0$, $\langle W^2(t) \rangle = 1$, e $W(t_i)$ e $W(t_{i+1})$ são independentes entre si (veja Ref. [40]), necessitando assim ser tratado de forma diferente que as demais funções. Existem algumas formas de lidarmos com esse problema, um deles é a possibilidade de comprar um acesso a bancos de dados ou geradores de números aleatórios disponibilizado por algumas empresas, outra forma mais simples e não dispendiosa é a utilização de algoritmos capazes de gerar números pseudoaleatório, os quais podemos utilizar para obter o ruído Gaussiano como Box-Muller, Marsaglia, entre outros [48]. Dessa forma $W(t)$ fica discretizado da seguinte forma $W(t_i) = \frac{w_i}{\sqrt{\Delta t}}$, onde w_i são números aleatórios gerados através da distribuição Gaussiana. Nesse trabalho foi utilizado o gerador de Distribuição Normal disponível na biblioteca do Accord.Net Framework [49]. Fazendo uso das relações obtidas e substituindo na Equação (3.5) podemos obter a equação de Langevin discretizada. Em particular, temos que

$$m \frac{x_i - 2x_{i-1} + x_{i-2}}{\Delta t^2} = -\zeta \frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} + \sqrt{2k_B T \zeta} \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} w_i. \quad (3.6)$$

Isolando o termo x_i na Equação (3.6), ficamos com

$$x_i = \frac{2 + \Delta t \frac{\zeta}{m}}{1 + \Delta t \frac{\zeta}{m}} x_{i-1} - \frac{1}{1 + \Delta t \frac{\zeta}{m}} x_{i-2} + \frac{\sqrt{2k_B T \zeta}}{m(1 + \Delta t \frac{\zeta}{m})} \Delta t^{3/2} w_i, \quad (3.7)$$

onde a Equação (3.7) é a equação de Langevin inercial por levarmos em conta a influência da massa da partícula que esta se difundindo. Tratando agora do caso da equação de Langevin não inercial, ou seja, considerando $m = 0$ na Equação (3.5), ficamos com a seguinte equação

$$0 = -\zeta \dot{x}(t) + \sqrt{2k_B T \zeta} W(t), \quad (3.8)$$

fazendo uso das relações discretizadas anteriormente e substituído na Equação (3.8), temos

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\Delta t} = \sqrt{2k_B T \zeta} \frac{w_i}{\sqrt{\Delta t}}, \quad (3.9)$$

dessa forma

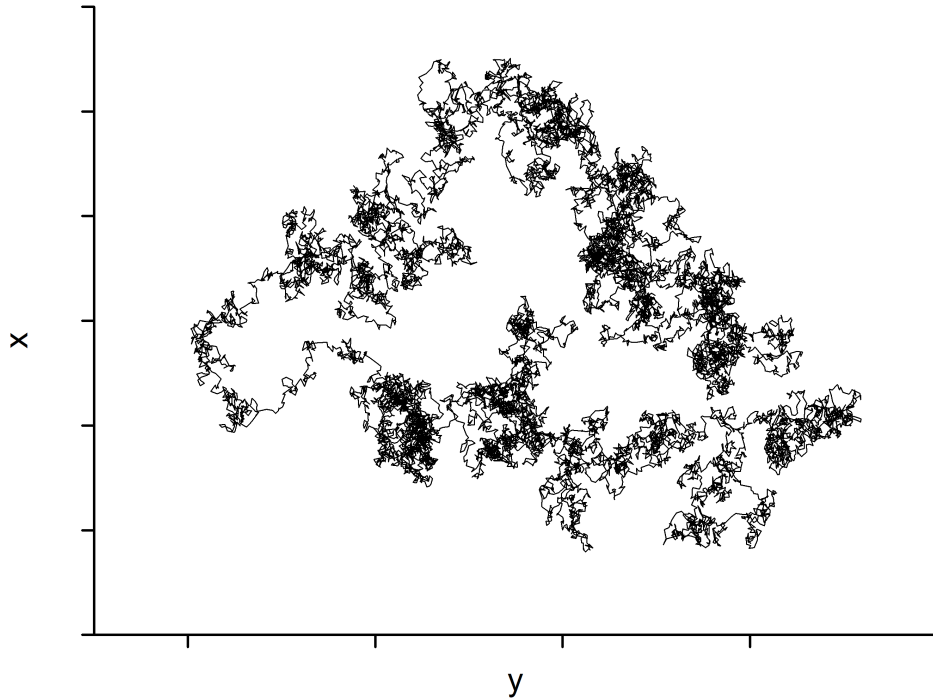
$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D \Delta t} w_i, \quad (3.10)$$

onde $D = k_B T \zeta$ é o coeficiente de difusão. Na Figura 3.1 está representada a simulação da Equação de Langevin não inercial para o caso de um sistema bidimensional, onde se faz necessário o uso de uma equação discretizada para cada direção (x,y) , como mostra as seguintes equações,

$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t}w_{i,x}, \quad (3.11)$$

$$y_i = y_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t}w_{i,y}. \quad (3.12)$$

Figura 3.1 – Simulação utilizando as Equações (3.11) e (3.12) para um sistema difusivo bidimensional, a trajetória da partícula é representada pela linha preta.

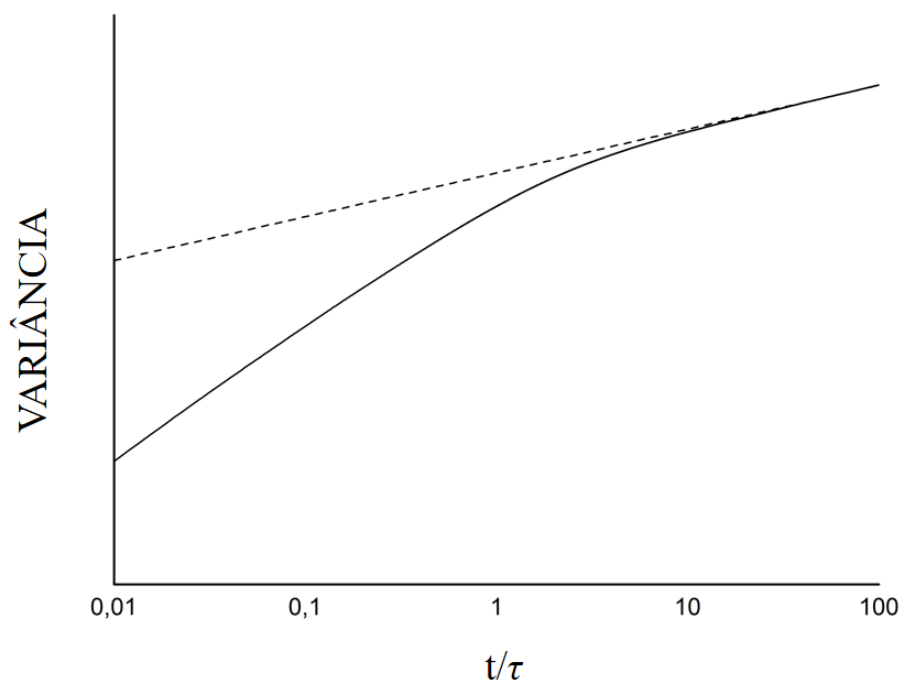


Fonte: o autor.

Observando o comportamento do desvio quadrático médio das simulações numéricas da equação de Langevin inercial (3.7) e não inercial (3.10) (Figura 3.2), podemos observar que para tempos próximos ou inferiores que o tempo de momento de relaxação da partícula ($\tau = \frac{m}{\gamma}$)[50], há uma discrepância relevante entre os dois casos, isso ocorre devido a sua inércia apresentar uma grande influência com relação ao seu comportamento inicial, havendo assim uma transição do comportamento balístico da partícula até atingir o comportamento difusivo. Porém para $t \gg \tau$ a equação de Langevin não inercial além de ser uma equação mais simples é uma boa aproximação

para se estudar o comportamento de uma partícula browniana. O processo de cálculo do desvio quadrático médio se dá através da criação de um *ensemble* de partículas, onde nesse processo simulamos repetidas vezes a equação de Langevin, cada qual representando uma partícula, para que assim possamos calcular as suas médias e consequentemente o desvio quadrático médio. Nesse trabalho em particular foi considerado 5×10^4 réplicas para o cálculo do desvio quadrático médio das simulações computacionais da equação de Langevin.

Figura 3.2 – Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio para o caso da equação de Langevin inercial (3.7)(linha em preto) e da equação de Langevin não Inercial (3.10)(linha tracejada).



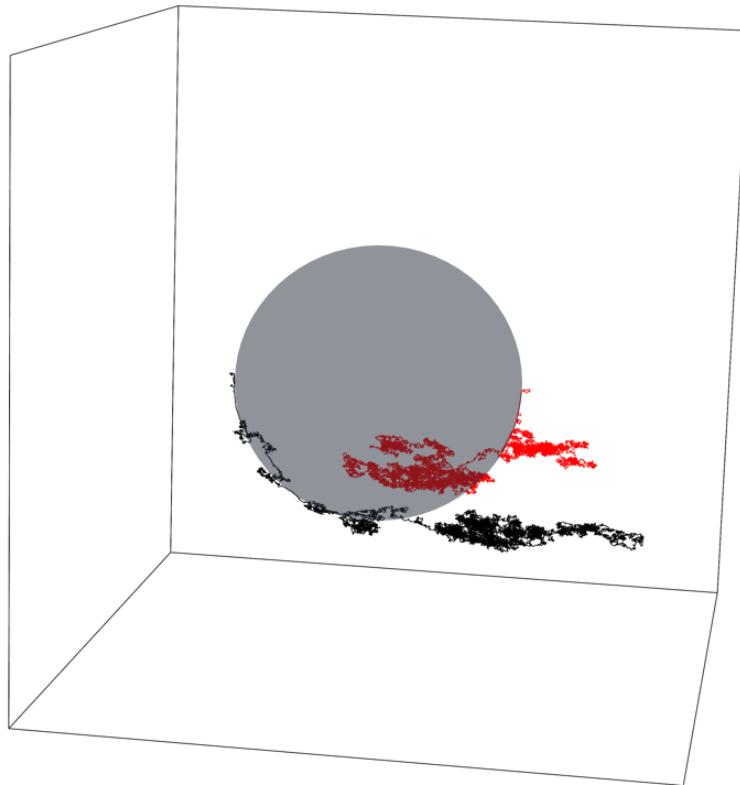
Fonte: o autor.

3.2 EQUAÇÃO DE LANGEVIN E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DE SISTEMAS MAIS COMPLEXOS: PROCESSO DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO E *RESETTING* ESTOCÁSTICO

Como já dito anteriormente, um dos principais benefícios da equação de Langevin é a fácil incorporação de processos mais complexos, onde isso pode nos levar a equações analíticas de difícil solução, entretanto essa complicação é facilmente contornada pelo cálculo numérico. Na simulação utilizando a equação de Langevin discretizada uma grande parte da parcela para obtermos a solução de um problema é dada por conseguirmos representar o meio e suas restrições impostas sobre a partícula difusora, onde devemos tomar cuidado com relação a nossa escolha

de referencial e posição do sistema. Como exemplo desse caso temos a Figura 3.3, onde uma partícula se difunde em um volume e ao entrar em contato com a esfera que está posicionada na origem é adsorvida, podendo ser desorvida mais tarde, para esse caso o movimento da partícula enquanto livre no meio é tratado com coordenada cartesiana, porém quando adsorvida na esfera passamos a tratar o seu movimento em coordenadas esféricas, visando simplificar o problema.

Figura 3.3 – Simulação ilustrando a trajetória de duas partículas se difundindo (representado pelas linhas em preto e vermelho) e ao entrar em contato com esfera (representado pela círculo da cor cinza translúcido) são adsorvidas e passam a se difundir na sua superfície, podendo se desorver e voltar a se difundir no volume.



Fonte: o autor.

Dessa forma cabe agora descrevermos em detalhes os principais aspectos dos sistemas estudados nesse trabalho (os quais são tratados de forma analítica nos Capítulos 4 e 5) a fim de nortear as simulações numéricas da equação de Langevin discretizada.

No problema tratado no Capítulo 4 foi considerado um sistema tridimensional ($\vec{r}(x,y,z)$), precisando assim dessa forma de três equações de Langevin, uma para cada componente de $\vec{r}$ para assim podermos representar o movimento da partícula no sistema, como mostrado na Equação (3.13).

$$x_i = x_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t}w_{x,i}; \quad y_i = y_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t}w_{y,i}; \quad z_i = z_{i-1} + \sqrt{2D\Delta t}w_{z,i}. \quad (3.13)$$

A liberdade de movimento das partículas está restrita com relação a componente z devido a presença de uma parede localizada em $z = 0$, onde a interação da partícula difusora

ao entrar em contato com a parede, ou seja, quando a posição da partícula na componente z é igual a zero, se dá através do processo de adsorção-dessorção, com relação a esse processo foram considerados três casos; no primeiro a partícula após entrar em contato com a parede é adsorvida e fica estática na parede, não se desorve e como consequência não voltando a se difundir no volume; no segundo caso a partícula ao entrar em contato com a parede é adsorvida, permanecendo estática durante um determinado tempo arbitrário, onde esse tempo é dado pela distribuição de Poisson, o qual foi gerado utilizando a biblioteca disponível em Accord.Net Framework [49], após o término desse tempo de aprisionamento a partícula é desorvida e passa a se difundir no volume; para o terceiro caso a partícula ao entrar em contato com a parede é adsorvida, porém a restrição de movimento da partícula é imposta apenas sobre a componente z , dessa forma a partícula é livre para se movimentar sobre a superfície da parede, o tempo de permanência da partícula sobre a parede no terceiro caso também é dado pela distribuição de Poisson, o qual foi gerado utilizando a biblioteca disponível em Accord.Net Framework, onde a partícula se desorve e passa a se difundir no volume após o término desse intervalo de tempo. Esses três casos e seus respectivos comportamentos podem ser observados através das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

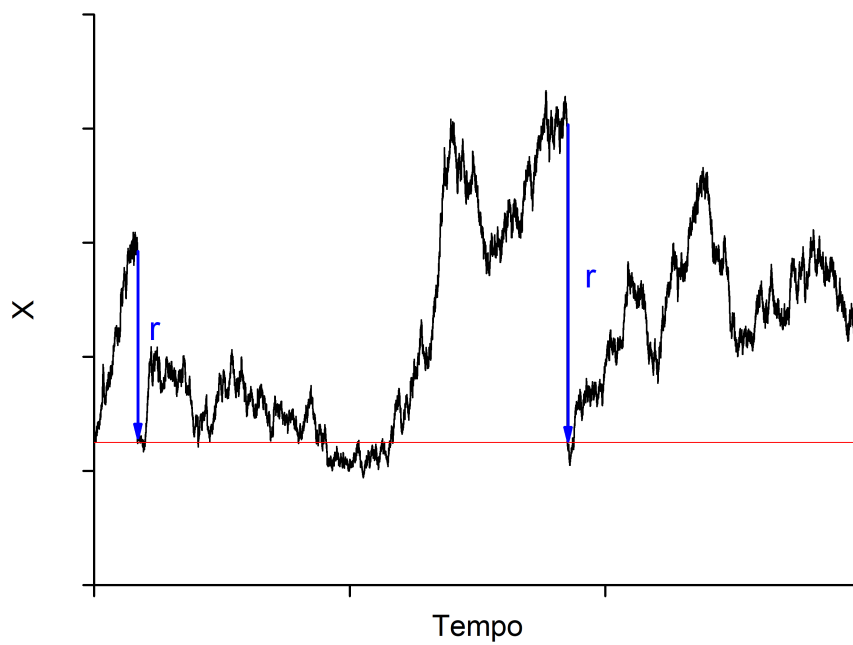
Tratando do problema que será estudado com mais detalhes no Capítulo 5, temos o processo de difusão unidimensional com a presença do *resetting* estocástico [51, 52, 53] em um meio heterogêneo, onde o movimento das partículas difusoras é governado pelas Equações (3.14 e 3.15), onde o processo de *resetting* consiste no reposicionamento da partícula difusora para uma determinada posição arbitrária X_r , como pode ser observado na Figura 3.4. Nesse trabalho foi considerado que após o processo de *resetting* a partícula retorna para a sua posição inicial, ou seja, $X_r = x(0)$, esse reposicionamento da partícula ocorre em intervalos de tempo aleatórios, onde a cada passo temporal a partícula pode sofrer esse processo de *resetting*, o qual se dá a uma determinada taxa r , e após o reposicionamento a partícula volta a se difundir pelo meio. A heterogeneidade do meio foi levada em conta considerando um coeficiente de difusão dependente da posição da partícula, obedecendo uma lei de potência do tipo $D(x) \approx |x|^{-\eta}$, sendo $\eta > -1$ um parâmetro, vale notar que caso seja escolhido $\eta = 0$, voltamos ao caso usual sem a presença da heterogeneidade no sistema dada pela Equação (3.10).

$$x_i = X_r \rightarrow \text{com probabilidade } r\Delta t, \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} x_i &= x_{i-1} - \eta D|x_{i-1}|^{-\eta-1} \Delta t (\Theta(x_{i-1}) - \Theta(-x_{i-1})) \\ &+ \sqrt{2D|x_{i-1}|^{-\eta} \Delta t} w_i \rightarrow \text{com probabilidade } 1 - r\Delta t, \end{aligned} \quad (3.15)$$

o termo $(\Theta(x_{i-1}) - \Theta(-x_{i-1}))$ é a função degrau, onde que para $x > 0$ seu valor é 1 e para $x < 0$ é -1.

Figura 3.4 – Ilustração da trajetória de uma partícula Browniana se difundindo em um sistema unidimensional (linha preta) sob a influência do processo de *resetting* (seta em azul), ocorrendo o reposicionamento da partícula para a posição X_r , representado pela reta em vermelho.



Fonte: o autor.

4 DIFUSÃO EM UM SISTEMA 3D COM A PRESENÇA DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO

Os fenômenos de transporte desempenham um papel importante em inúmeros sistemas físicos, apresentando os mais variados tipos de mecanismos, os quais em sua maioria nos levam a sistemas complexos com comportamentos não triviais. Entre eles temos o processo de adsorção-dessorção, um mecanismo de fundamental importância quando tratado de sistemas biológicos [33, 54], invasão cancerígena [55], dinâmica populacional [56], crescimento neuronal em superfícies com geometria controlada [57], entre outros. Esse tipo de processo associado com processo difusivo possui uma grande complexidade, onde seu comportamento é diretamente influenciado pelas características do sistema, como o volume, superfície e de como se dá a interface entre os dois.

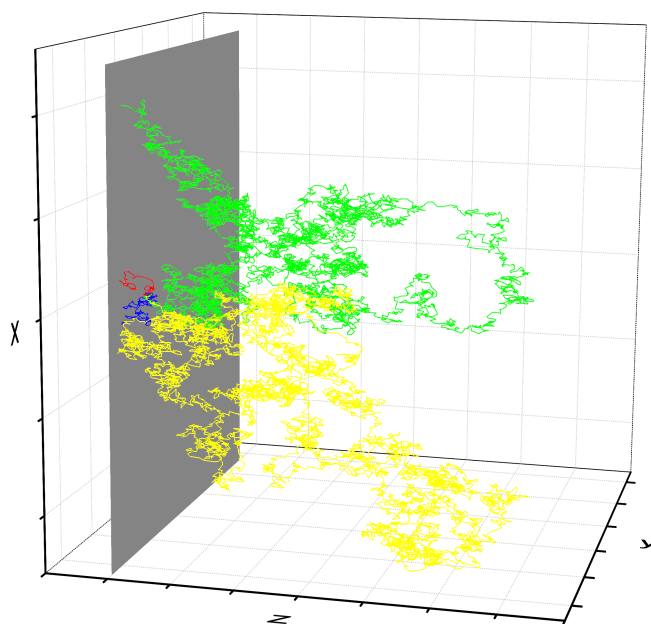
É comum na literatura quando tratado de fenômenos difusivos com adsorção optar por sistemas unidimensionais, onde a partícula após ser adsorvida não volta a se difundir no volume [58, 59, 60], essa consideração na sua grande maioria nos dá uma ótima aproximação para diversos sistemas e também uma maior simplicidade para obter a solução devido ao grau de liberdade se comparado com casos multidimensionais. Entretanto na sua maioria os sistemas difusivos apresentam comportamentos tridimensionais, como é o caso de proteínas que interagem com moléculas específicas do DNA [61]. O processo de difusão das partículas adsorvidas sobre a superfície é um cenário que com muita frequência não é levado em consideração na literatura. Entretanto resultados experimentais sugerem haver sim esse comportamento, ocorrendo a difusão na superfície com as partículas indo de um local para outro [62, 63]. Tal fenômeno desempenha um papel importante em diversos sistemas [63], como adsorção de cargas em supercapacitores [64], transporte de gás adsorvido através do xisto [65, 66], membranas finas [67], biossensores colocados na superfície [68], difusão de antibiótico no cérebro de ratos [69], entre outros.

Neste sentido, vamos investigar o processo de difusão acoplado com fenômenos de adsorção-dessorção presentes sobre a superfície e também considerar que as partículas possam se difundir sobre a mesma. A solução analítica para o problema foi obtida utilizando o método da função de Green, também tendo sido feito uso de simulações numéricas da equação de Langevin, que em conjunto foram utilizados para verificar a validade do sistema aqui proposto. O método numérico utilizado nesse capítulo em conjunto com o método analítico para a interpretação e validação do modelo teórico proposto está descrito de uma forma mais detalhada no Capítulo 3.

Devemos então definir o sistema com o qual iremos trabalhar. O problema consiste em um sistema difusivo semi-infinito, tri-dimensional definido pelas coordenadas cartesianas $\vec{r} = (x, y, z)$, onde as partículas que estão se difundindo no meio podem vir a interagir com uma superfície localizada em $z = 0$. Foram considerados três casos onde a superfície apresenta propriedades diferentes após o contato com a partícula difusora:

- Para o primeiro caso as partículas se difundem livremente no volume e ao entrar em contato com a superfície a partícula é adsorvida, não voltando a se difundir no volume, como é ilustrado pela Figura 4.1;

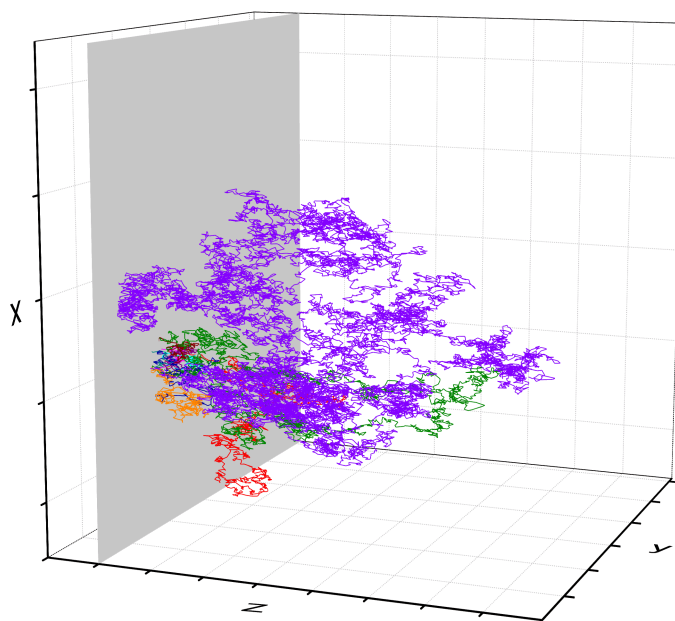
Figura 4.1 – Simulação da equação de Langevin para um sistema tridimensional ilustrando a trajetória de quatro partículas (linhas coloridas) se difundindo em um sistema com uma parede adsorvedora (plano em cinza), onde as partículas são adsorvidas ao entrar em contato com a parede.



Fonte: o autor.

- No segundo caso as partículas se difundem livremente pelo volume e ao entrar em contato com a superfície são adsorvidas, após um determinado período de tempo são desorvidas e voltam a se difundir pelo volume, como é ilustrado pela Figura 4.2;

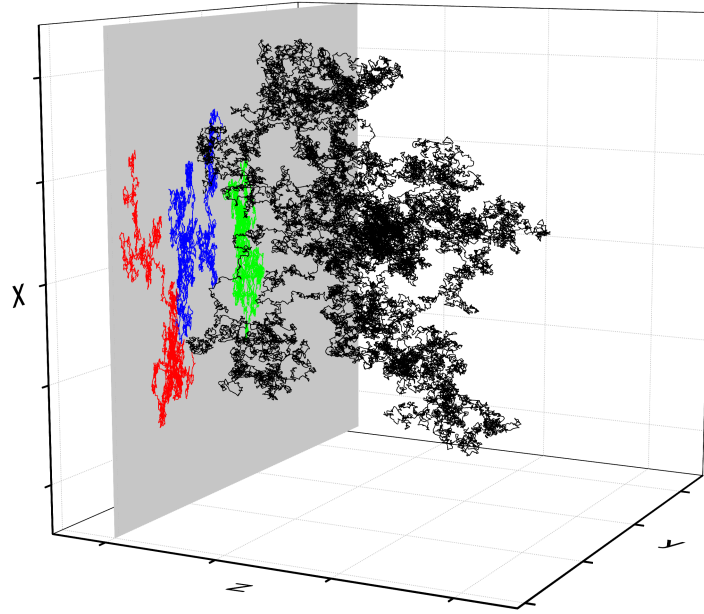
Figura 4.2 – Simulação da equação de Langevin para um sistema tridimensional ilustrando a trajetória de uma partícula (linhas coloridas) difundindo em um sistema, onde a partícula ao entrar em contato com a superfície (plano em cinza) é adsorvida, vindo a se desorver da superfície após um certo período de tempo, voltando assim a se difundir no volume (ilustrado pela mudança de cor).



Fonte: o autor.

- No terceiro caso as partículas se difundem livremente pelo volume e ao entrar em contato com a parede são adsorvidas e passam a se difundir no plano da superfície da parede, após um determinado período de tempo são desorvidas e voltam a se difundir no volume, como é ilustrado pela Figura 4.3.

Figura 4.3 – Simulação da equação de Langevin para um sistema tridimensional ilustrando a trajetória de uma partícula se difundindo livremente no volume (linhas preta) que é adsorvida ao entrar em contato com a superfície da parede (plano em cinza), e após esse contato passa a se difundir no plano (x,y) (linhas coloridas), vindo a se soltar da superfície após um determinado período de tempo voltando a se difundir novamente no volume.



Fonte: o autor.

Onde podemos separar em dois tipos de difusão presentes no sistema, uma relacionada a partícula se difundindo no volume e outra relacionada com a partícula se difundindo na parede da superfície. Dessa forma necessitamos de duas equações para sermos capazes de descrever todo o sistema. Para o volume a equação é dada da seguinte forma

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) = K_{b,\parallel}\nabla_{\parallel}^2\rho(\vec{r},t) + K_{b,\perp}\nabla_{\perp}^2\rho(\vec{r},t), \quad (4.1)$$

onde $\nabla_{\perp}^2 = \partial_z^2$ e $\nabla_{\parallel}^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2$. Os termos $K_{b,\parallel}$ e $K_{b,\perp}$ são os coeficientes de difusão na direção paralela e perpendicular a superfície respectivamente, e $\rho(\vec{r},t)$ representa a distribuição de partículas no volume.

Para o processo ocorrendo na superfície, utilizamos a seguinte equação [70]:

$$\frac{\partial}{\partial t}C(\vec{r}_{\parallel},t) = K_s\nabla_{\parallel}^2C(\vec{r}_{\parallel},t) + \int_0^t dt' k_s(t-t')\rho(\vec{r},t')|_{z=0} - k_dC(\vec{r}_{\parallel},t), \quad (4.2)$$

onde $C(\vec{r}_{\parallel},t)$ representa as partículas a superfície, $\vec{r}_{\parallel} = (x,y)$, K_s é o coeficiente de difusão da distribuição de partículas na superfície, k_d é a taxa de dessorção. O termo $k_s(t)$ chamado

de *kernel* ou núcleo de integração, define a natureza do processo de adsorção, ditando o quão importante o estado anterior da partícula no volume é para o processo de adsorção (Figura 4.3). Analisando a Equação (4.2) podemos notar que ela atua como uma equação de equilíbrio, o primeiro termo da direita nos dá que a variação temporal do número de partículas depende do gradiente das partículas que se difundem na superfície, o segundo termo está relacionado a quantidade de partículas que estão próximas a superfície e que podem ser adsorvidas, também sendo um termo de acoplamento com a Equação (4.1), e o terceiro termo está relacionado com o processo de remoção de partículas da superfície, ou seja, da dessorção da partícula da superfície para o volume. Sendo uma versão linear da equação cinética de Langmuir ³ com a presença de efeito de memória e da difusão na superfície.

Para representar a dinâmica de adsorção e dessorção, onde essa dinâmica é controlada pelas taxas k_s e k_d respectivamente, conectamos a Equação (4.1) e (4.2) por uma condição de contorno em $z = 0$, dada da seguinte forma

$$K_{\perp} (\vec{n} \cdot \nabla_{\perp} \rho)|_{z=0} = \frac{d}{dt} C(\vec{r}_{||}, t) + \int_0^t dt' k_r(t-t') \rho(\vec{r}, t)|_{z=0}, \quad (4.3)$$

o primeiro termo da direita está relacionado com a dinâmica de adsorção e dessorção entre a superfície e o volume, e o segundo termo está relacionado ao processo de reação da partícula, ou seja, com a remoção da partícula do volume para a superfície, por exemplo, por um processo de absorção. Dessa forma as partículas adsorvidas se difundem pela superfície e podem vir a ser dessorvidas com uma taxa k_d , ou podem sofrer uma reação na superfície com uma taxa k_r . Para a solução do nosso problema também foram consideradas as seguintes condições de contorno $\partial_z \rho(\vec{r}, t)|_{z \rightarrow \infty} = 0$, $\partial_x \rho(\vec{r}, t)|_{x \rightarrow \pm \infty} = 0$, $\partial_y \rho(\vec{r}, t)|_{y \rightarrow \pm \infty} = 0$, $\partial_x C(\vec{r}_{||}, t)|_{x \rightarrow \pm \infty} = 0$, e $\partial_y C(\vec{r}_{||}, t)|_{y \rightarrow \pm \infty} = 0$. Como condição inicial do sistema pressupomos que qualquer configuração inicial no volume pode ser admitida, ou seja, $\rho(\vec{r}, 0) = \varphi(\vec{r})$, e que no momento inicial não há partículas na superfície, $C(\vec{r}_{||}, 0) = 0$, estando todas presentes no volume.

Para analisar a mudança causada no sistema devido aos processos ocorrendo na superfície, substituímos a equação anterior na equação de difusão e aplicamos as condições de contorno, dessa forma ficamos com a seguinte equação

$$\frac{d}{dt} \left(\int d\vec{r}_{\perp} \int d\vec{r}_{||} \rho(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}_{||} C(\vec{r}_{||}, t) \right) = - \int \int_0^t k_r(t-t') \rho(\vec{r}, t') \Big|_{z=0} dt' d\vec{r}_{||}, \quad (4.4)$$

o termo da direita, está relacionado com o processo de reação das partículas do volume com a superfície, removendo-as ou imobilizando, onde esse processo ocorre a uma taxa $k_r(t)$. Podemos notar também que se considerarmos um caso particular, de forma que $k_r = 0$, obtemos a Equação (4.5), que é uma consequência direta da conservação do número total de partículas presentes no sistema.

$$\int d\vec{r}_{\perp} \int d\vec{r}_{||} \rho(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}_{||} C(\vec{r}_{||}, t) = \text{constante}, \quad (4.5)$$

³ Para mais informações acerca da equação cinética de Langmuir ver referência [71]

4.1 COMPORTAMENTO DE $\rho(\vec{r}, t)$ E $C(\vec{r}_{||}, t)$

Encontrar a solução para $\rho(\vec{r}, t)$ e $C(\vec{r}_{||}, t)$, consiste em resolvermos as equações acopladas relacionadas ao nosso problema. Dessa forma devemos utilizar as transformadas integrais, descrita no Apêndice B [72]. Primeiramente aplicamos a transformada de Laplace na variável temporal t , a partir da qual podemos de forma direta introduzir as condições iniciais do problema estudado, utilizando a seguinte notação $\mathcal{L}[\rho(\vec{r}, t)] = \bar{\rho}(\vec{r}, s)$ e $\mathcal{L}[C(\vec{r}_{||}, t)] = \bar{C}(\vec{r}_{||}, s)$. Em sequência, foi aplicado a transformada de Fourier na variável espacial $\vec{r}_{||}$, utilizando a seguinte notação $\mathcal{F}[\rho(\vec{r}_{||}, z, t)] = \tilde{\rho}(\vec{k}_{||}, z, t)$ e $\mathcal{F}[C(\vec{r}_{||}, t)] = \tilde{C}(\vec{k}_{||}, t)$. Aplicando assim o método da função de Green [73], ficamos com a seguinte equação

$$\rho(\vec{k}_{||}, z, s) = - \int_0^\infty dz' \varphi(\vec{k}_{||}, z') G(\vec{k}_{||}, z, z', s) + s C(\vec{k}_{||}, s) G(\vec{k}_{||}, 0, z, s), \quad (4.6)$$

e

$$C(\vec{k}_{||}, s) = \frac{k_s(s)}{s + K_s k_{||}^2 + k_d} \rho(\vec{k}_{||}, 0, s), \quad (4.7)$$

com a função de Green dada por

$$\begin{aligned} G(\vec{k}_{||}, z, z', s) &= - \frac{e^{-\sqrt{s+K_{b,||}k_{||}^2} \frac{|z-z'|}{\sqrt{K_{b,\perp}}}}}{2\sqrt{(s+K_{b,||}k_{||}^2) K_{b,\perp}}} - \frac{1}{2\sqrt{(s+K_{b,||}k_{||}^2) K_{b,\perp}}} \\ &\times \frac{\sqrt{(s+K_{b,||}k_{||}^2) K_{b,\perp}} - k_r(s)}{\sqrt{(s+K_{b,||}k_{||}^2) K_{b,\perp}} + k_r(s)} e^{-\sqrt{s+K_{b,||}k_{||}^2} \frac{|z+z'|}{\sqrt{K_{b,\perp}}}}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

a qual foi obtida por meio da seguinte equação

$$K_{b,\perp} \frac{\partial^2}{\partial z^2} G(\vec{k}_{||}, z, z', s) - (s + K_{b,||} \vec{k}_{||}^2) G(\vec{k}_{||}, z, z', s) = \delta(z - z'), \quad (4.9)$$

sujeito as condições de contorno

$$K_{b,\perp} \frac{\partial}{\partial z} G(\vec{k}_{||}, z, z', s) \Big|_{z=0} - k_r(s) G(\vec{k}_{||}, 0, z', s) = 0, \quad (4.10)$$

e $G(\vec{k}_{||}, \infty, z', s) = 0$.

Considerando um caso particular onde $k_r(s) = k_r = \text{constante}$ (ou $k_r(t) = k_r \delta(t)$), e aplicando a transformada inversa de Laplace e Fourier na função de Green, ficamos com

$$\begin{aligned} G(\vec{r}_{||}, z, z', t) &= -G_{K_{b,||}}(\vec{r}_{||}, t) [G_{K_{b,\perp}}(z - z', t) - G_{K_{b,\perp}}(z + z', t)] \\ &- G_{K_{b,||}}(\vec{r}_{||}, t) \int_0^t dt' \Phi(t - t') G_{K_{b,\perp}}^{(1)}(z + z', t) \end{aligned} \quad (4.11)$$

onde

$$G_{K_{b,\parallel}}(\vec{r}_{\parallel}, t) = \frac{e^{-\frac{|\vec{r}_{\parallel}|^2}{4K_{b,\parallel}t}}}{4\pi K_{b,\parallel}t}, \quad G_{K_{b,\perp}}(z, t) = \frac{e^{-\frac{z^2}{4K_{b,\perp}t}}}{\sqrt{4\pi K_{b,\perp}t}}, \quad G_{K_{b,\perp}}^{(1)}(z, t) = \frac{|z|e^{-\frac{z^2}{4K_{b,\perp}t}}}{2t\sqrt{\pi K_{b,\perp}t}}, \quad (4.12)$$

e

$$\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi K_{b,\perp}t}} - \left(\frac{k_r}{K_{b,\perp}} \right) e^{\frac{k_r^2 t}{K_{b,\perp}}} \operatorname{erfc} \left(k_r \sqrt{\frac{t}{K_{b,\perp}}} \right) \quad (4.13)$$

onde $\operatorname{erfc}(x)$ é a função erro.

Por meio desses resultados é possível agora obtermos o comportamento das partículas presentes no volume ($\rho(\vec{r}, t)$) e na superfície ($C(\vec{r}_{\parallel}, t)$). Antes do processo de inversão das transformadas de Laplace e Fourier temos que

$$\begin{aligned} C(\vec{k}_{\parallel}, s) &= \frac{k_s(s) \left(\sqrt{(s + K_{b,\parallel}k_{\parallel}^2) K_{b,\perp} + k_r(s)} \right)}{(s + K_s k_{\parallel}^2 + k_d) \left(\sqrt{(s + K_{b,\parallel}k_{\parallel}^2) K_{b,\perp} + k_r(s)} \right) + s k_s(s)} \\ &\times \int_0^\infty dz' \varphi(\vec{k}_{\parallel}, z') G(\vec{k}_{\parallel}, 0, z', s) \end{aligned} \quad (4.14)$$

e

$$\begin{aligned} \rho(\vec{k}_{\parallel}, 0, s) &= \frac{(s + K_s k_{\parallel}^2 + k_d) \left(\sqrt{(s + K_{b,\parallel}k_{\parallel}^2) K_{b,\perp} + k_r(s)} \right)}{(s + K_s k_{\parallel}^2 + k_d) \left(\sqrt{(s + K_{b,\parallel}k_{\parallel}^2) K_{b,\perp} + k_r(s)} \right) + s k_s(s)} \\ &\times \int_0^\infty dz' \varphi(\vec{k}_{\parallel}, z') G(\vec{k}_{\parallel}, 0, z', s). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Invertendo as transformadas para voltarmos para o espaço convencional, e utilizando o caso partículas onde $k_r(s) = k_r = \text{const}$ (ou $k_r(t) = k_r \delta(t)$), ficamos com as seguintes equações

$$\begin{aligned} C(\vec{r}_{\parallel}, t) &= \Omega(\vec{r}_{\parallel}, t) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t dt_n \int_S dA_n \mathfrak{C}(\vec{r}_{\parallel} - \vec{r}_{\parallel,n}, t - t_n) \cdots \\ &\times \int_0^{t_2} dt_1 \int_S dA_1 \mathfrak{C}(\vec{r}_{\parallel} - \vec{r}_{\parallel,1}, t_2 - t_1) \Omega(\vec{r}_{\parallel,1}, t_1) \end{aligned} \quad (4.16)$$

e

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}_{\parallel}, 0, t) &= P_0(\vec{r}_{\parallel}, t) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t dt_n \int_S dA_n \mathfrak{C}(\vec{r}_{\parallel} - \vec{r}_{\parallel,n}, t - t_n) \cdots \\ &\times \int_0^{t_2} dt_1 \int_S dA_1 \mathfrak{C}(\vec{r}_{\parallel} - \vec{r}_{\parallel,1}, t_2 - t_1) P_0(\vec{r}_{\parallel,1}, t_1), \end{aligned} \quad (4.17)$$

com

$$\begin{aligned} \mathfrak{C}(\vec{r}_{\parallel}, t) &= \int_0^t dt' k_s(t - t') \Phi(t') G_{K_S}(\vec{r}_{\parallel}, t') \\ &- \int_0^t \int_S dA' \Upsilon(\vec{r}_{\parallel} - \vec{r}_{\parallel}', t - t') \Phi(t') G_S(\vec{r}_{\parallel}', t'), \end{aligned} \quad (4.18)$$

sendo

$$\int_S dA \cdots = \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdots, \quad (4.19)$$

$$\Upsilon(\vec{r}_{||}, t) = \int_0^t dt' k_s(t-t') \partial_{t'} \left(e^{-k_d t'} G_{K_S}(\vec{r}_{||}, t') \right), \quad (4.20)$$

$$\Omega(\vec{r}_{||}, t) = \int_0^t dt' \int_S dA' e^{-k_d(t-t')} G_{K_S}(\vec{r}_{||} - \vec{r}'_{||}, t-t') \int_0^{t'} dt'' k_s(t'-t'') P_0(\vec{r}_{||}, t''), \quad (4.21)$$

e

$$P_0(\vec{r}_{||}, t) = - \int_0^{\infty} dz' \int_S dA' \varphi(\vec{r}') G(\vec{r}_{||} - \vec{r}'_{||}, 0, z', t), \quad (4.22)$$

onde $G_{K_S}(\vec{r}_{||}, t') = G_{K_{||}}(\vec{r}_{||}, t')$ para $K_{||} \rightarrow K_S$. Utilizando os resultados obtidos anteriormente a distribuição de partículas no volume fica dada pela seguinte equação

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}, t) = & - \int_S dA' \int_0^{\infty} dz' \varphi(\vec{r}'_{||}, z') G(\vec{r}_{||} - \vec{r}'_{||}, z, z', t) \\ & + \int_S dA' \int_0^t dt' G(\vec{r}_{||} - \vec{r}'_{||}, 0, z, t-t') \frac{\partial}{\partial t'} C(\vec{r}'_{||}, t'). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Para o primeiro caso onde a partícula é absorvida pela superfície e não há a presença de difusão na mesma, onde o desvio quadrático médio nas direções z e y é mostrado na Figura 4.4. Na figura é mostrado o resultado obtido da Equação 4.23, com condição de contorno levando em consideração um sistema absorvedor, que para o caso unidimensional, com difusão no sentido do eixo z , temos

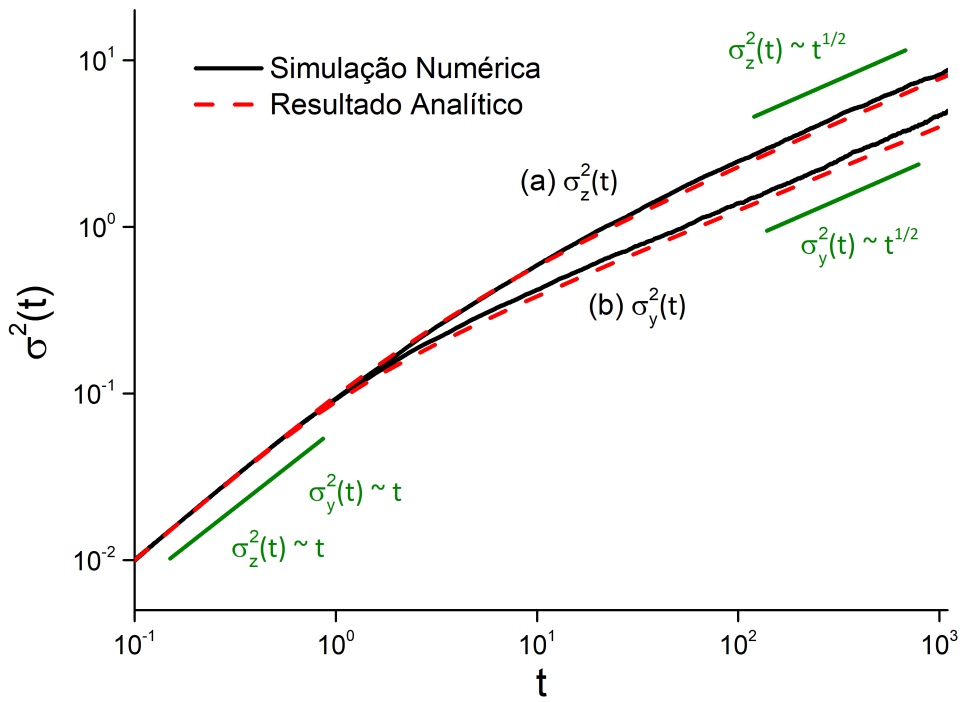
$$\rho(\vec{r}, t) = \int_S dA' \int_0^{\infty} dz' \varphi(z') G_{K_{b,||}}(\vec{r}_{||} - \vec{r}'_{||}, t) [G_{K_{b,\perp}}(z - z', t) - G_{K_{b,\perp}}(z + z', t)], \quad (4.24)$$

com condição inicial $\varphi(\vec{r}) = \delta(z - z') \delta(\vec{r}_{||})$. Como pode ser observado na Figura 4.4, o resultado analítico (linha tracejada em vermelho) e numérico (linha em preto) estão em perfeito acordo, mesmo tendo sido obtido por métodos distintos, contribuindo assim para validar o sistema proposto nesse trabalho. Para o caso do sistema onde as partículas podem vir a se difundir na superfície após serem adsorvidas, temos que o comportamento do seu desvio quadrático médio nas direções z e y é mostrado pela Figura 4.5, também sendo feita a comparação entre o modelo analítico e o modelo numérico (linha em preto), mostrando assim a concordância entre os dois métodos. Como pode claramente ser observado através das Figuras 4.4 e 4.5, há uma mudança no comportamento dos sistemas com relação ao desvio quadrático médio, tanto para o caso onde há a presença de difusão na superfície quanto para o caso onde não há, essa mudança de comportamento vêm a ocorrer em ambas as direções, estando ligado ao momento onde as partículas atingem a superfície, começando assim a serem adsorvidas impondo uma restrição no movimento das partículas. Essa análise pode ser confirmada quando observamos o

comportamento inicial dos dois casos, onde é obtido um comportamento de difusão usual devido as partículas ainda não terem alcançado a superfície.

Na Figura 4.5, como já comentado, há uma mudança no comportamento difusivo tanto para o volume quanto para a superfície, entretanto para a superfície pode ser observado que para

Figura 4.4 – Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio para a direção z e y no volume quando consideramos uma parede absorvente no sistema. Mostrando a comparação entre o resultado analítico (linha tracejada em vermelho) obtido e a simulação numérica (linha em preto), a qual foi realizada fazendo uso da equação de Langevin discretizada com ruído branco. As linhas em verde representam o comportamento do desvio quadrático médio com relação ao tempo t para cada intervalo. Foi utilizado $K_S = K_{\parallel} = K_{\perp} = 5 \times 10^{-2}$, e $z' = 1/2$, em unidades arbitrárias.



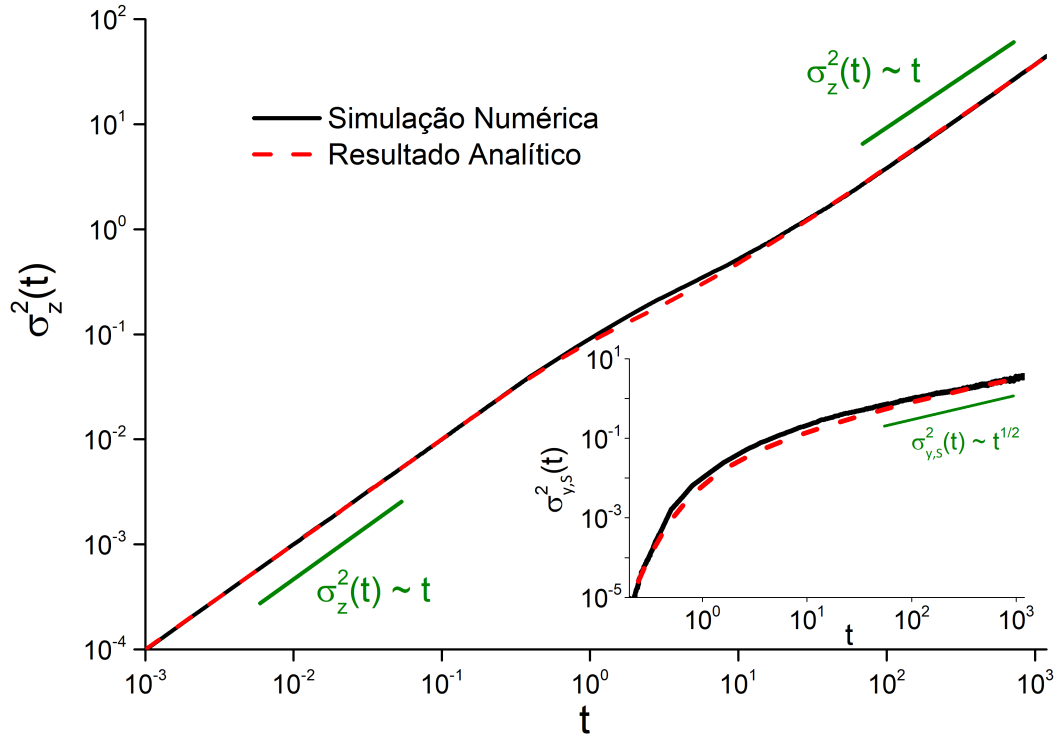
Fonte: o autor.

curtos períodos de tempo e para longos temos a presença de uma difusão usual, ocorrendo apenas um transiente anômalo entre esses intervalos de tempo, esse pequeno transiente corresponde ao período onde as partículas atingem a superfície e passam a ser adsorvidas. Entretanto o comportamento do desvio quadrático médio das partículas no volume apresenta uma variação devido ao processo de adsorção permanecendo usual em tempos longos. Por sua vez, as partículas que são adsorvidas pela superfície atingem um comportamento anômalo em curto período de tempo, apresentando uma característica subdifusiva.

Como mostrado nas discussões anteriores a solução analítica proposta está em total

concordância com os resultados numéricos, demonstrando a validade do sistema proposto, dessa forma podemos então passar a analisar o comportamento das Equações 4.16 e 4.23, sempre tendo em mente que elas refletem um sistema físico onde processos estocásticos estão presentes. Olhando primeiro para a distribuição associada a partículas no volume, temos uma distribuição tridimensional, devido a característica do sistema, apresentando um espalhamento causado pela difusão das partículas, como mostra a Figura 4.6, onde foi considerado dois intervalos de tempo t' , com as seguintes condições iniciais do sistema $\rho(\vec{r},0) = \delta(\vec{r}_{||})\delta(z - \bar{z})$ com $k_s(t) = k_s\delta(t)$. A Figura 4.7 mostra a distribuição a superfície para um valor fixo de t' , considerado dois valores diferentes da taxa $k'_d = z'^2 k_d / K_{b,||}$. Na superfície também é observado um comportamento de espalhamento a partir da origem de $r_{||}$ devido a difusão que ocorre na superfície.

Figura 4.5 – Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio ($\sigma_z(t'), \sigma_y(t)$) entre o resultado analítico (linha tracejada em vermelho) e o resultado numérico (linha em preto) com relação ao tempo (t). A simulação numérica foi realizada fazendo uso da equação de Langevin com ruído branco e uma distribuição exponencial para o processo de dessorção da partícula para voltar ao volume, para esse caso foi utilizado a distribuição de poisson com média um. As linhas em verde representam o comportamento do desvio quadrático médio com relação ao tempo t para cada intervalo. Foi utilizado $K_S = K_{||} = K_{\perp} = 5 \times 10^{-2}$, e $z' = 1/2$, em unidades arbitrárias.

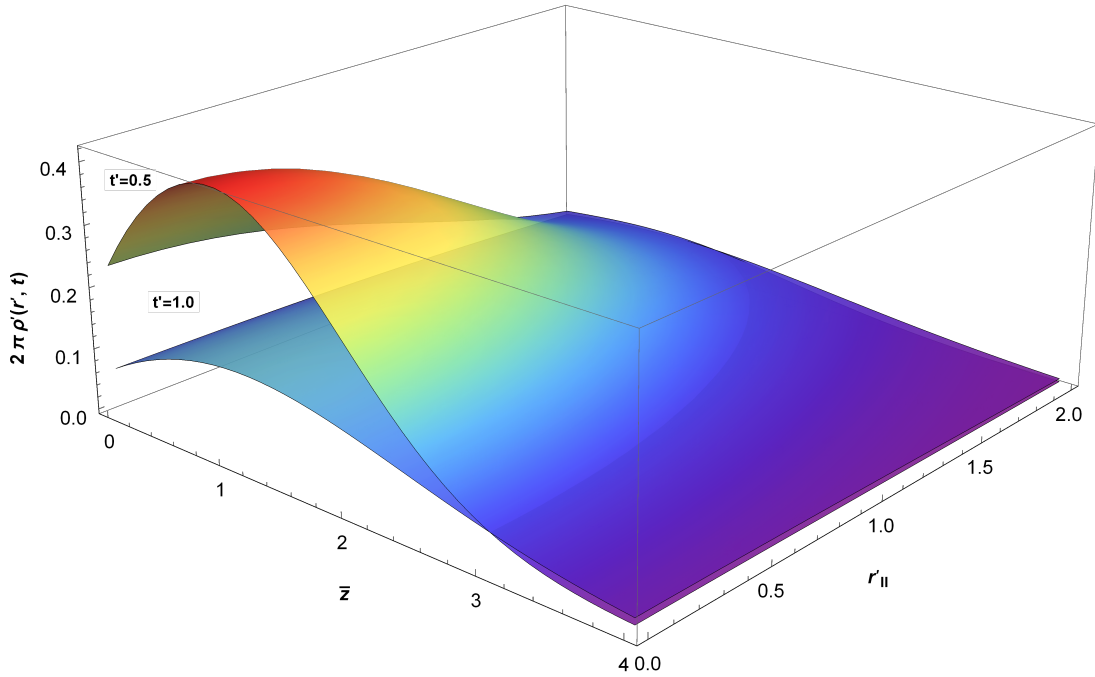


Fonte: o autor.

Por meio da análise do desvio quadrático médio podemos compreender com uma

maior clareza o comportamento dos sistemas difusivos, indicando o cenário correspondente ao processo estudado, fazendo com que possamos saber se o processo pertence a classe de difusão usual ou anômalo, e sendo assim permitindo a sua classificação. Como mostrado na literatura [70], a presença de uma superfície e de como se dá a interação entre as partículas difusivas com a mesma pode vir a levar a comportamentos difusivos não usuais. Em processos com comportamento difusivo usual temos uma dependência linear com relação ao tempo de forma que $\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \sim t$, sendo uma característica de processos Markovianos, entretanto para processos anômalos há um comportamento não linear com relação a dependência temporal de forma que $\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \sim t^\alpha$, podendo vir a assumir diferentes comportamentos difusivos, sendo $1 < \alpha < 2$ superdifusivo e $0 < \alpha < 1$ subdifusivo. Porém existem outras formas de comportamento possíveis como $\langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle \sim \ln^\alpha t$ ligados a processos difusivos super lentos.

Figura 4.6 – Comportamento de $2\pi\rho'(\vec{r}',t)$ por $r'_{||}$ e $\bar{z}$ para $t' = 0.5$ e $t' = 1$, onde $\rho'(\vec{r}',t) = z'^3 \rho(\vec{r},t)$, $r'_{||} = r_{||}/z'$, e $\bar{z} = z/z'$. Foi considerado por simplicidade que $K_s/K_{b,\perp} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d/K_{b,\perp} = 0.1$, $z'k_s/K_{b,\perp} = 1$, $k_r = 0$, $t' = z'^2 t/K_{b,\perp}$, e $K_{b,||}/K_{b,\perp} = 1$.

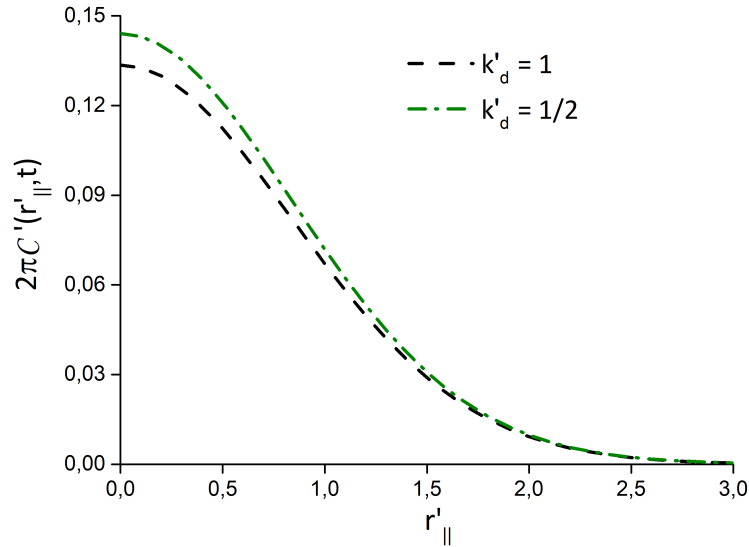


Fonte: o autor.

Na Figura 4.8a mostra o comportamento do desvio quadrático médio na direção x ($\sigma_{s,r_{||}}^2(t) = \langle (r_{||} - \langle r_{||} \rangle)^2 \rangle$), o qual está relacionado com as partículas se difundindo na superfície, tendo sido obtido através da Equação 4.16. Vale notar o comportamento assintótico do desvio quadrático médio, possuindo um comportamento subdifusivo dado por $\sigma_{s,r_{||}} \sim t^{1/2}$, esse tipo de comportamento também foi observado em sistemas difusivos do tipo "pente"[14], um sistema

também caracterizado por aplicar restrições de movimento sobre as partículas difusoras devido a configuração do sistema. A Figura 4.8b mostra o comportamento do desvio quadrático médio na direção x ($\sigma_{b,r_{||}}^2(t) = \langle (r_{||} - \langle r_{||} \rangle)^2 \rangle$) relacionada com as partículas que estão se difundindo no volume, obtido da distribuição dada pela Equação 4.23, onde o seu comportamento sofre pouca perturbação devido a presença do processo de adsorção, onde o desvio quadrático médio em grande parte possui uma dependência linear com relação ao tempo t' . A Figura 4.9a e 4.9b, mostra o comportamento de $\sigma_{s,r_{||}}^2(t)$ e $\sigma_{b,r_{||}}^2(t)$ respectivamente, para dois diferentes casos da dependência temporal da taxa $k_s(t)$, onde essa diferença na dependência temporal de $k_s(t)$ implica em um diferente comportamento com relação ao efeito de memória da partícula no processo de adsorção. Em particular, essas escolhas de $k_s(t)$ implicam em um comportamento assintótico de $\sigma_{b,r_{||}}^2(t) \sim t$ (para $k_s(s) \propto 1/(1 + \sqrt{s})$) e $\sigma_{b,r_{||}}^2(t) \sim t + k\sqrt{t}$ (para $k_s(s) \propto 1/\sqrt{s}$) no limite $t \rightarrow \infty$.

Figura 4.7 – Gráfico do comportamento de $C'(\vec{r}_{||}, t)$ por $r'_{||}$, para $k_r = 0$ e $t' = 1/2$, onde $C(\vec{r}_{||}, t) = z'^2 C'(\vec{r}_{||}, t)$, $t' = z'^2 t / K_{b,\perp}$, and $r'_{||} = r_{||} / z'$. Por simplicidade, foi considerado que $K_s / K_{b,\perp} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d / K_{b,\perp}$, $z' k_s / K_{b,\perp} = 1$, e $K_{b,||} / K_{b,\perp} = 1$.

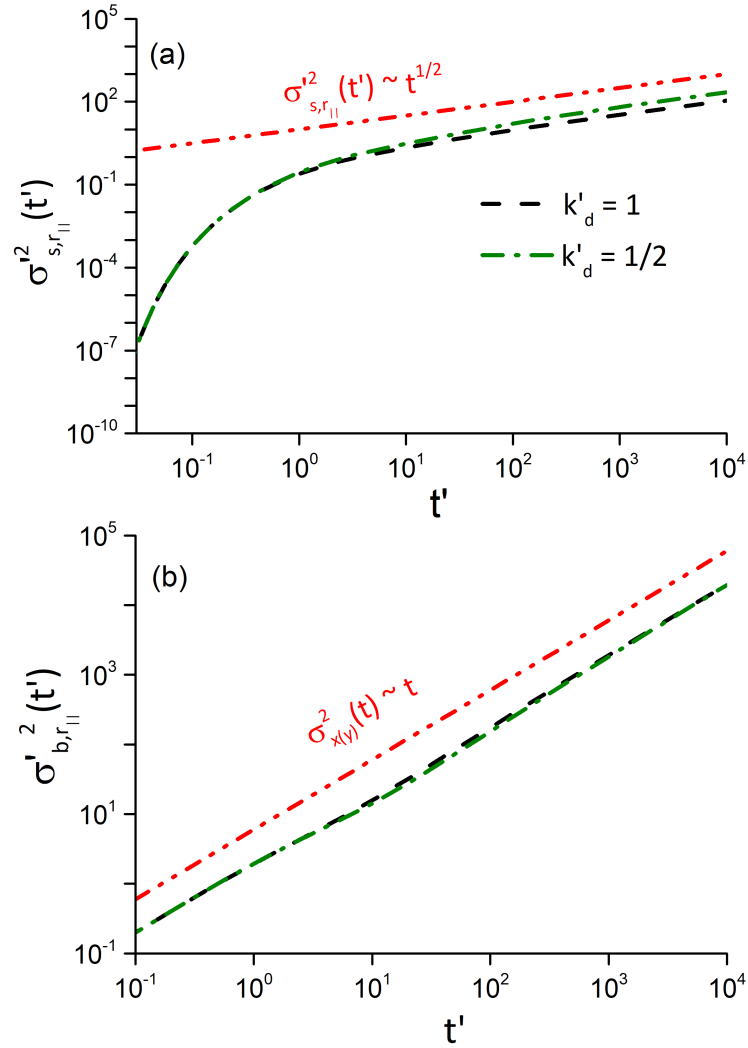


Fonte: o autor.

O desvio quadrático médio para a direção z pode ser visualizado na Figura 4.10a, a distribuição reduzida $\rho_z(z, t)$, i.e., $\rho_z(z, t) = \int_S dA' \rho(\vec{r}', t)$, obtida por meio da Equação 4.23 é mostrada na 4.10b. Como pode ser visualizado por meio das figuras, o comportamento difusivo das partículas na superfície apresentam um comportamento anômalo com comportamento subdifusivo e contando com a presença de um transiente inicial, devido as condições iniciais escolhidas do sistema. Para o volume entretanto temos que para tempos iniciais e para tempos longos o sistema possui um comportamento difusivo usual, porém para tempos intermediário onde ocorre o processo de interação das partículas difusoras com a parede surge um processo

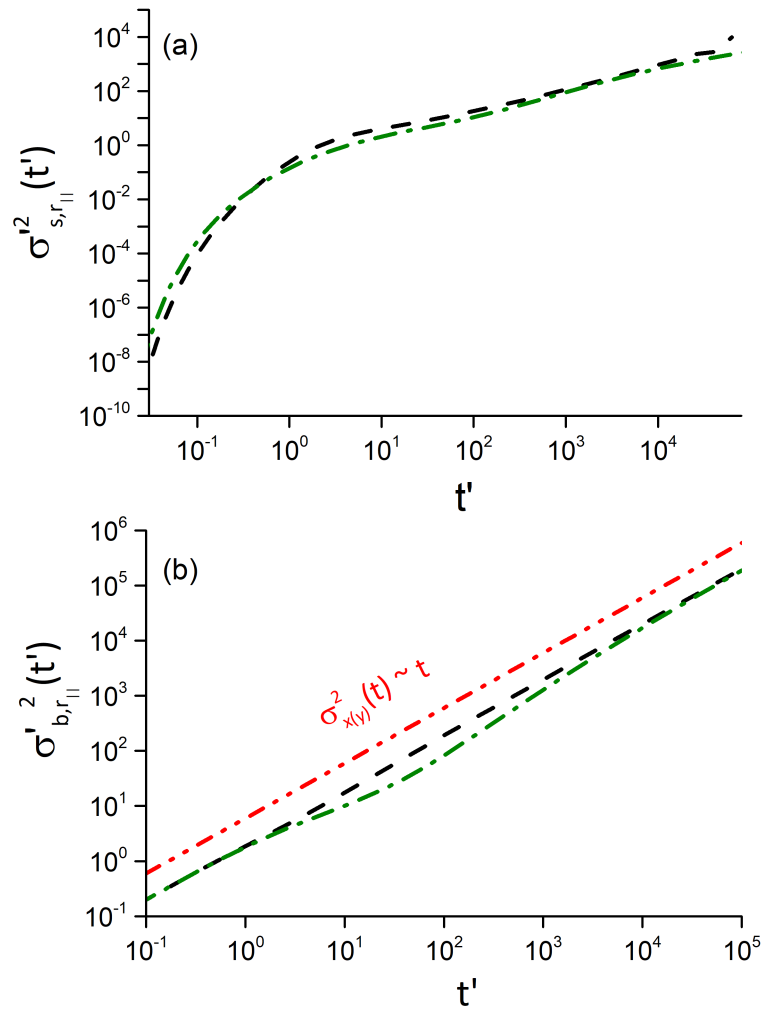
anômalo no sistema.

Figura 4.8 – a: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma_{s,r||}^{\prime 2}(t')$ com relação ao tempo (t'), onde $\sigma_{s,r||}^2(t) = z'^2 \sigma_{s,r||}^{\prime 2}(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t / z'^2$. b: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma_{b,r||}^{\prime 2}(t')$ com relação ao tempo (t'), onde $\sigma_{b,r||}^2(t) = z'^2 \sigma_{b,r||}^{\prime 2}(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t / z'^2$. Por simplicidade, foi considerado que $K_s/K_{b,||} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d / K_{b,\perp}$, $k'_s = z' k_s / K_{b,\perp} = 1$, $k_r = 0$, e $K_{b,||}/K_{b,\perp} = 1$.



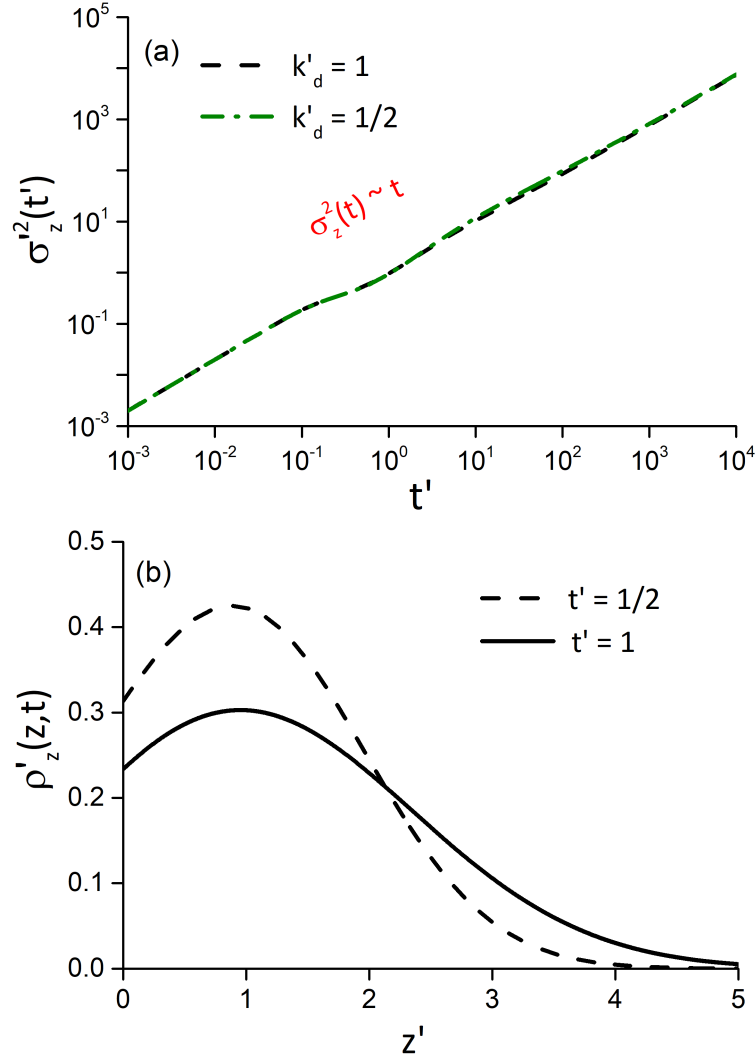
Fonte: o autor.

Figura 4.9 – a: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio ($\sigma_{s,r||}^2(t')$) com relação ao tempo (t'), onde $\sigma_{s,r||}^2(t) = z'^2 \sigma_{s,r||}^2(t')$ e $t' = K_{b,\perp} t / z'^2$. b: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio ($\sigma_{b,r||}^2(t')$) com relação ao tempo (t'), onde $\sigma_{b,r||}^2(t) = z'^2 \sigma_{b,r||}^2(t')$ e $t' = K_{b,||} t / z'^2$. A linha preta tracejada considera que $k_s(t) = k_s / \sqrt{\pi t}$ ($k_s(s) = k_s / \sqrt{s}$) e a linha tracejada pontilhada em verde representa o caso onde $k_s(t) = k_s / \sqrt{\pi t} - k_s e^{t \operatorname{erfc}(\sqrt{t})}$ ($k_s(s) = k_s / (1 + \sqrt{s})$). Por simplicidade, foi considerado que $K_s / K_{b,||} = 1/2$, $k'_d = z'^2 k_d / K_{b,||}$, $k'_s = z' k_s / K_{b,\perp} = 1$, $k_r = 0$, $k_r = 0$, e $K_{b,||} / K_{b,\perp} = 1$.



Fonte: o autor.

Figura 4.10 – a: Gráfico do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma_z'^2(t')$ com relação ao tempo t' , onde $\sigma_z^2(t') = z'^2 \sigma_z'(t)$ e $t' = K_{b,\perp} t / z'^2$. b: Gráfico do comportamento da distribuição $\rho_z'(z, t)$ com relação ao tempo $\bar{z}$, onde $\rho_z'(z, t) = z' \rho_z(z, t)$, $\bar{z} = z/z'$, e $k_d' = 0.1$. Por simplicidade, foi considerado que $z'^2 k_d / K_{b,\perp} = 1$, $z' k_s / K_{b,\perp} = 1/2$, e $K_{b,\parallel} / K_{b,\perp} = 1$.



Fonte: o autor.

5 DIFUSÃO EM UM MEIO HETEROGÊNEO COM PROCESSO DE *RESETTING*

Dentro dos fenômenos de difusão, podemos ter inúmeros processos, entre eles o de *resetting* [52, 51], o qual aplica uma espécie de processo de renovação sobre o sistema, fazendo com que a partícula difusora retorne repetidamente a uma determinada posição x' (em muitos casos essa posição é escolhida como sendo a posição inicial $x(0)$ da partícula). Esse processo de *resetting* ou renovação do sistema ocorre de forma estocástica, como mostrado na Figura 3.4, onde essa dinâmica de reposicionamento ocorre a uma certa taxa r , governada por uma distribuição de probabilidade. Por retornar o sistema ao seu estado inicial o processo de *resetting* é uma maneira simples de manter o sistema em um constante estado de desequilíbrio. A compreensão de sistemas que apresentam essa espécie de comportamento é de fundamental importância para a compreensão de processos presentes em sistemas reais, como por exemplo, como de busca estocástica em sistemas biológicos [74, 75], o comportamento de animais em busca por alimento [75] e funcionamento da memória visual em humanos [76].

Ao longo das últimas décadas o comportamento de sistemas difusivos em meio homogêneos vêm sendo amplamente estudados, entretanto experimentos nos mostram que esse tipo de comportamento não descreve de maneira adequada inúmeros sistemas reais, onde os meios apresentam uma heterogeneidade. Apresentando uma significativa relevância para uma maior compreensão de sistemas difusivos reais e de suas variabilidades espaciais. Dentre os sistemas com presença de heterogeneidade se destacam áreas de estudo como geometrias de confinamento [77], meios porosos [78], plasma confinado por um campo magnético [13], difusão em sistemas fractais [79], difusão atmosférica [80], meios turbulentos [81] entre outros casos. Dessa forma, esse trabalho foi pensado com o viés de compreender a interação entre esses dois processos com características distintas, o *resetting* estocástico com o reposicionamento da partícula difusora e o meio heterogêneo sendo abordado de forma a atribuir uma dependência espacial no coeficiente de difusão $D(x)$. Essas duas dinâmicas provocam a presença de uma espécie de restrições no movimento das partículas, causando um comportamento não trivial no deslocamento das partículas difusoras, dando origem a um sistema difusivo anômalo.

A solução analítica para o problema que será discutido a seguir foi obtida utilizando o método da função de Green, também tendo sido feito uso de simulações numéricas da equação de Langevin, que em conjunto foram utilizados para verificar a validade do sistema aqui proposto. O método numérico utilizado nesse capítulo em conjunto com o método analítico para a interpretação e validação do modelo teórico proposto está descrito de uma forma mais aprofundada no Capítulo 3.

5.1 COMPORTAMENTO DE $\rho(x,t)$

O sistema difusivo que iremos abordar engloba o conjunto dos dois fenômenos descritos acima. Como ponto de partida podemos formular uma equação de difusão para esse sistema, considerando um meio heterogêneo com coeficiente de difusão $D(x)$ dependente da posição, o qual para o caso aqui estudado possui o portamento de uma lei de potência $D(x) \sim |x|^{-\eta}$, onde $\eta > -1$ é um parâmetro associado a heterogeneidade do meio, e estando esse sistema sujeito ao processo de *resetting* estocástico ocorrendo a uma certa taxa r , ficamos então com a seguinte equação de difusão

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(x) \frac{\partial}{\partial x} \rho(x,t) \right\} - r [\rho(x,t) - \delta(x - x')], \quad (5.1)$$

sendo $\rho(x,t)$ a distribuição de probabilidade do sistema. O segundo termo do lado direito está vinculado com o processo de *resetting* do sistema e o reposicionamento da partícula para a posição x' . O sistema está sujeito a condição inicial $\rho(x,0) = \phi(x)$ e a condição de contorno $\rho(\pm\infty, t) = 0$.

Fazendo uma mudança de variável na Equação 5.1, de forma que $\rho(x,t) = e^{-rt} \bar{\rho}(x,t)$, ficamos com a seguinte equação

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}(x,t) = D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ |x|^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} \bar{\rho}(x,t) \right\} + r e^{tr} \delta(x - x'). \quad (5.2)$$

Podemos então agora obter a solução da Equação 5.2 utilizando o método da função de Green e encontrar a solução relacionada a essa equação, a qual pode ser obtida resolvendo o seguinte problema

$$\frac{\partial}{\partial t} G(x, \bar{x}, t) - D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ |x|^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} G(x, \bar{x}, t) \right\} = \delta(x - \bar{x}) \delta(t), \quad (5.3)$$

sujeito a condição $G(x, x', t) = 0$, para $t < 0$, e $G(\pm\infty, x', t) = 0$. A distribuição de probabilidade de $\bar{\rho}(x,t)$, em termos da função de Green fica dado por

$$\bar{\rho}(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \varphi(\bar{x}) G(x, \bar{x}, t) + r \int_0^t dt' e^{rt'} G(x, \bar{x}, t - t'), \quad (5.4)$$

e por meio da qual podemos obter $\rho(x,t)$.

Utilizando as autofunções do problema de Sturm-Liouville relacionados com a equação diferencial dada abaixo, nós podemos encontrar a função de Green relacionada a Equação 5.3,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ |x|^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, k) \right\} = -k^2 \psi(x, k) \quad (5.5)$$

onde a solução da Equação 5.5, com a condição de contorno $\psi(\pm\infty, k) = 0$, é dada por

$$\psi_+(x, k) = |x|^{\frac{1}{2}(1+\eta)} \mathbf{J}_{-\nu} \left(\frac{2k|x|^{\frac{1}{2}(2+\eta)}}{2+\eta} \right) \quad (5.6)$$

e

$$\psi_{-}(x,k) = x|x|^{\frac{1}{2}(1+\eta)-1} J_{\nu} \left(\frac{2k|x|^{\frac{1}{2}(2+\eta)}}{2+\eta} \right), \quad (5.7)$$

onde $\nu = (1 + \eta)/(2 + \eta)$ e $J_{\nu}(x)$ é a função de Bessel [82]. Podemos obter agora a função de Green a partir das autofunções definidas pelas Equações 5.6 e 5.7, e por meio disso analisar o comportamento do sistema proposto.

A função de Green pode então ser escrita da seguinte forma

$$G(x,\bar{x},t) = \frac{2}{2+\eta} \int_0^{\infty} dk \, k \left[\psi_{+}(x,k) \tilde{G}_{+}(k,\bar{x},t) + \psi_{-}(x,k) \tilde{G}_{-}(k,\bar{x},t) \right], \quad (5.8)$$

sendo

$$\tilde{G}_{\pm}(k,\bar{x},t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi_{\pm}(x,k) G(x,\bar{x},t), \quad (5.9)$$

onde $G_{\pm}(k,\bar{x},t)$ é determinado pela Equação 5.3. Substituindo a Equação 5.8 na Equação 5.3 e utilizando a ortogonalidade das autofunções, obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{G}_{\pm}(k,\bar{x},t) + k^2 D \tilde{G}_{\pm}(k,\bar{x},t) = \frac{1}{2} \psi_{\pm}(\bar{x},k) \delta(t), \quad (5.10)$$

que possui a seguinte solução

$$\tilde{G}_{\pm}(k,\bar{x},t) = \frac{1}{2} \psi_{\pm}(\bar{x},k) e^{-Dk^2 t}. \quad (5.11)$$

Substituindo a Equação 5.11 na Equação 5.8, para $t > 0$, ficamos com

$$G(x,\bar{x},t) = \frac{1}{2+\eta} \int_0^{\infty} dk \, k \left[\psi_{+}(x,k) \psi_{+}(\bar{x},k) + \psi_{-}(x,k) \psi_{-}(\bar{x},k) \right] e^{-Dk^2 t}, \quad (5.12)$$

que finalmente nos leva a seguinte equação

$$\begin{aligned} G(x,\bar{x},t) &= \frac{|x\bar{x}|^{\frac{1}{2}(1+\eta)}}{2(2+\eta)Dt} e^{-\frac{|x|^{2+\eta} + |\bar{x}|^{2+\eta}}{(2+\eta)^2 Dt}} \\ &\times \left\{ I_{-\nu} \left(\frac{2|x\bar{x}|^{\frac{1}{2}(2+\eta)}}{(2+\eta)^2 Dt} \right) + \frac{x\bar{x}}{|x\bar{x}|} I_{\nu} \left(\frac{2|x\bar{x}|^{\frac{1}{2}(2+\eta)}}{(2+\eta)^2 Dt} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde $I_{\nu}(x)$ é a função de Bessel modificada de primeira espécie. Em mãos da função de Green, podemos agora escrever a distribuição de probabilidade associada a Equação 5.1, dada por

$$\rho(x,t) = e^{-rt} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \varphi(\bar{x}) G(x,\bar{x},t) + r \int_0^t dt' e^{-rt'} G(x,x',t'). \quad (5.14)$$

Nas Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c é mostrado o comportamento da dependência temporal da distribuição $\rho(x,t)$ para três diferentes valores do parâmetro η , ligado a heterogeneidade do meio difusivo. A Equação 5.14 utilizada para a construção dos gráficos foi integrada numericamente, fazendo as seguintes considerações: $x' = 1$, $D = 1$, e $\varphi(x) = \delta(x - x')$. Vale notar a diferença

significativa entre o caso homogêneo $\eta = 0$ (Figura 5.1b) e os casos heterogêneos $\eta \neq 0$ (Figuras 5.1a e 5.1c)), apresentando uma grande distinção de comportamento nas regiões próximas da origem, ou seja, $x = 0$. A diminuição da diferença entre as distribuições de probabilidade devido o aumento do tempo t , indica uma aproximação do sistema a um estado estacionário. Dessa forma tomando o limite $t \rightarrow \infty$ e integrando a Equação 5.14, encontramos a solução do estado estacionário

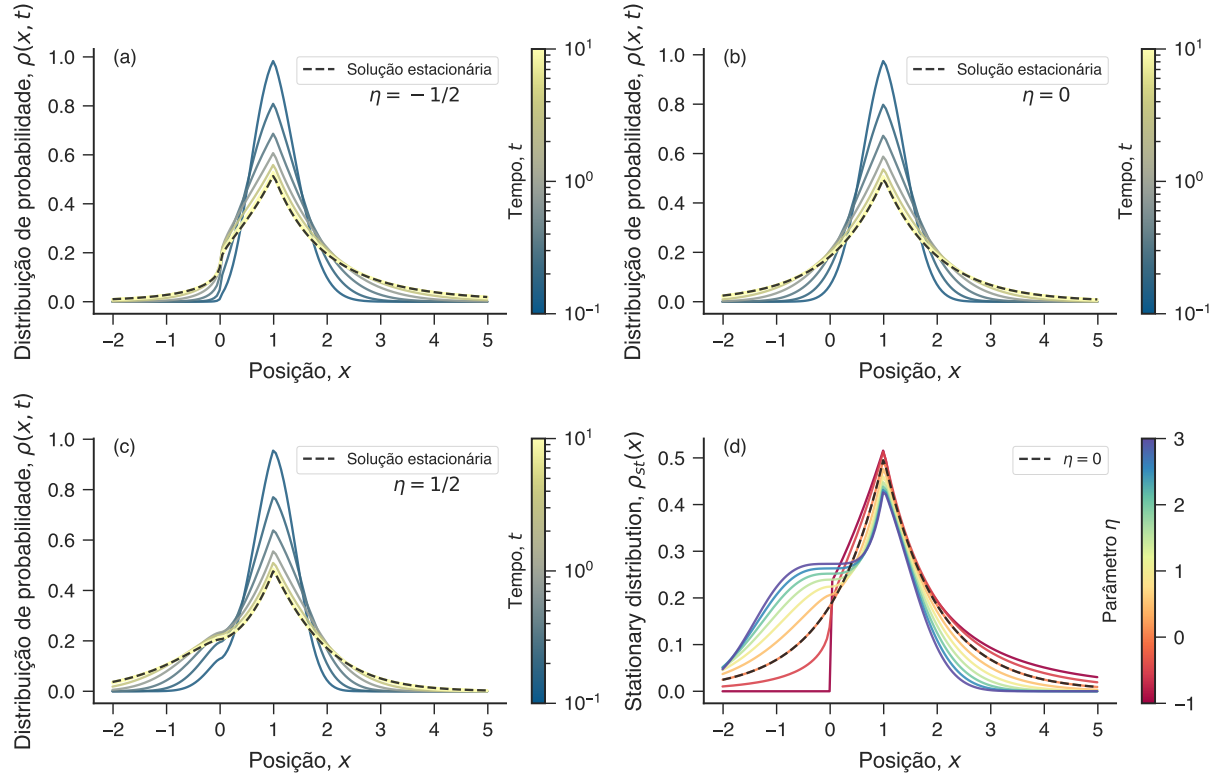
$$\begin{aligned} \rho_{st}(x) &= \frac{r|xx'|^{\frac{1}{2}(1+\eta)}}{(2+\eta)D} \left[I_{-\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) K_{-\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x'|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{xx'}{|xx'|} I_{\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) K_{\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x'|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right], \end{aligned} \quad (5.15)$$

para $|x| < |x'|$, e

$$\begin{aligned} \rho_{st}(x) &= \frac{r|xx'|^{\frac{1}{2}(1+\eta)}}{(2+\eta)D} \left[I_{-\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x'|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) K_{-\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{xx'}{|xx'|} I_{\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x'|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) K_{\nu} \left(\frac{2}{2+\eta} \sqrt{\frac{r}{D}} |x|^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right], \end{aligned} \quad (5.16)$$

para $|x| > |x'|$, onde $K_{\nu}(x)$ é a função de Bessel modificada de segundo tipo.

Figura 5.1 – Evolução das distribuições de probabilidade e o estado estacionário do processo de difusão em um meio heterogêneo com *resetting* estocástico. Os gráficos (a), (b), e (c) mostram a distribuição de probabilidade definido pela Equação (5.14) para diferentes valores de η (indicado em cada gráfico) e t (indicado pela barra colorida). Nesses gráficos as linhas tracejadas representam as distribuições estacionárias. O gráfico (c) mostra a distribuição estacionária definida pelas Equações (5.15) e (5.16) para diferentes valores de η (indicado pela barra colorida). Foi considerado que $x' = 1$, $D = 1$, e $\varphi(x) = \delta(x - x')$, para todos os gráficos.



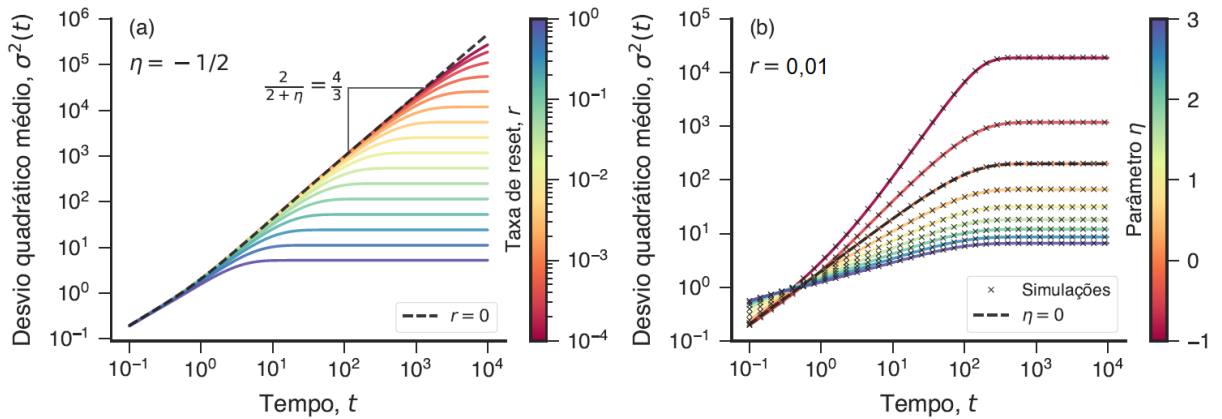
Fonte: o autor.

O comportamento estacionário é representado nas Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c pela linha tracejada em preto. A Figura 5.1d mostra o comportamento dos diferentes estados estacionários para diferentes valores do parâmetro η , onde fica nítido a distinção entre o comportamento do meio homogêneo $\eta = 0$ (linha tracejada em preto na Figura 5.1d) e os demais sistemas heterogêneos (linhas coloridas na Figura 5.1d).

Fazendo uso da Equação 5.14, podemos obter numericamente o desvio quadrático médio ($\sigma^2(t) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$) do sistema. Sem a presença do *resetting* estocástico, ou seja, considerando $r = 0$, o desvio quadrático médio é dado por $\sigma^2(t) \propto t^{\frac{2}{2+\eta}}$ [83], e dessa forma teremos um comportamento subdifusivo para $\eta > 0$ e superdifusivo para $\eta < 0$. Como mostrado na Figura 5.1b, o processo de *resetting* estocástico resulta em um estado estacionário, onde o regime anômalo apresenta um comportamento transiente até o sistema atingir o seu estado estacionário. Visando atestar a presença desse comportamento foi calculado o $\sigma^2(t)$ para diferentes valores da taxa de *resetting* r , utilizando os seguintes parâmetros: $\eta = -1/2$, $x' = 1$, $D = 1$, e

$$\varphi(x) = \delta(x - x').$$

Figura 5.2 – Difusão anômala transiente e o comportamento não trivial da dependência do desvio quadrático médio com relação à taxa de *resetting* e a heterogeneidade do meio. (a) Dependência temporal do desvio quadrático médio $\sigma^2(t)$ para $\eta = -1/2$ com diferentes taxas de *resetting* (indicado pela barra colorida). A linha tracejada representa o comportamento difusivo sem a presença do *resetting* estocástico ($r = 0$). (b) Dependência temporal do comportamento do desvio quadrático médio $\sigma^2(t)$ para $r = 0,01$ com diferentes valores do parâmetro η (indicado pela barra colorida). A linha tracejada representa o caso do meio homogêneo ($\eta = 0$), os marcadores indicam os resultados obtidos por meio da simulação numérica da equação de Langevin. Nos dois gráficos foi utilizado $x' = 1$, $D = 1$, e $\varphi(x) = \delta(x - x')$.



Fonte: o autor.

A Figura 5.2a mostra o comportamento do desvio quadrático médio calculado numericamente por meio da Equação 5.14 para diferentes valores da taxa de *resetting* r , onde a linha tracejada em preto indica o comportamento do sistema sem a presença do *resetting* estocástico, ou seja, para $r = 0$. Podemos observar que para valores grandes da taxa de *resetting* o desvio quadrático médio do sistema rapidamente é saturado. Entretanto, para sistemas com taxa de *resetting* menores, o desvio quadrático médio dos sistemas apresentam um transiente com comportamento difusivo anômalo, obedecendo o seguinte comportamento $\sigma^2(t) \propto t^{\frac{2}{2+\eta}}$ antes de atingirem o seu comportamento estacionário. O comportamento do platô do estado estacionário do desvio quadrático médio e a duração do regime transiente anômalo são inversamente proporcionais a taxa de *resetting*. Na Figura 5.2b são apresentados os cálculos para o comportamento do desvio quadrático médio para diferentes valores do parâmetro η , a uma taxa constante de *resetting* ($r = 0,01$). Podemos visualizar que o comportamento do platô do desvio quadrático médio também é dependente do valor do parâmetro η , mostrando que quanto maior o valor de η , menor será o platô. Vale notar que o desvio quadrático médio apresenta também um transiente para tempos iniciais ($t \lesssim 1$) como pode ser observado nas Figuras 5.2a e 5.2b, onde esse transiente inicial é dependente do parâmetro η e da taxa r , vale salientar que esse comportamento de transiente apenas se manifesta quando $x' \neq 0$, ou seja, o comportamento $\sigma^2(t) \propto t^{\frac{2}{2+\eta}}$ só é

observado antes do estado estacionário se $x' = 0$.

Visando mostrar a validade do sistema aqui proposto foi realizado uma simulação numérica da equação de Langevin para diferentes valores do parâmetro η (-1, -1/2, 0, ..., 3), a partir da qual foi calculado o desvio quadrático médio, como pode ser visualizado na Figura 5.2b, onde os resultados numéricos estão representados pelos marcadores “x”, a concordância entre os dois modelos corrobora em afirmar a validade do sistema proposto nesse trabalho.

5.2 PRIMEIRA PASSAGEM DE TEMPO

De forma a acrescentar a compreensão do sistema difusivo aqui abordado e a sua distribuição de probabilidade, assim como para o desvio quadrático médio, foi investigado o problema da primeira passagem de tempo associado a Equação 5.1. Para isso foi utilizado a abordagem *backward* da equação mestre para a probabilidade de sobrevivência $Q(x, t)$, tendo sido assumido a posição inicial $x > 0$ como uma variável e a posição de *resetting* como sendo $x' = x_0$, dessa forma temos

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D|x|^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} Q(x, t) \right\} - rQ(x, t) + rQ(x_0, t), \quad (5.17)$$

com condição de contorno $Q(0, t) = 0$ e $Q(\infty, t) = 0$, e condição inicial $Q(x, 0) = 1$. A Equação 5.17 representa a probabilidade de que partícula que posicionada inicialmente em x não alcance a origem $x = 0$ em um determinado tempo t , onde o segundo e o terceiro termo do lado direito da equação está relacionado com o processo de *resetting* da partícula para a posição x para a posição x_0 , implicando em uma perda de probabilidade relacionado ao termo $Q(x, t)$, e um ganho de probabilidade relacionado ao termo $Q(x_0, t)$. Para obter a solução da Equação 5.17, primeiramente aplicamos a transformada de Laplace de forma que $\tilde{Q}(x, s) = L\{Q(x, t); s\}$, nos levando a seguinte equação

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ D|x|^{-\eta} \frac{\partial}{\partial x} \tilde{Q}(x, s) \right\} - (r + s)\tilde{Q}(x, s) = -1 - r\tilde{Q}(x_0, s), \quad (5.18)$$

que possui a seguinte solução

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(x, s) = & Ax^{\frac{1}{2}(1+\eta)} I_\nu \left(\frac{2\alpha}{2+\eta} x^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) + Bx^{\frac{1}{2}(1+\eta)} K_\nu \left(\frac{2\alpha}{2+\eta} x^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \\ & + (1 + rQ(x_0, s)) / (r + s), \end{aligned} \quad (5.19)$$

onde A e B são constantes de integração e $\alpha = \sqrt{(r+s)/D}$. A condição de contorno $Q(\infty, s) = 0$ nos leva a $A = 0$, e a condição $\tilde{Q}(0, s) = 0$ implica que

$$B = -\frac{1 + r\tilde{Q}(x_0, s)}{s + r} \left[1 - \frac{2}{\Gamma\left(\frac{1+\eta}{2+\eta}\right)} \left(\frac{\alpha}{2+\eta} \right)^{\frac{1+\eta}{2+\eta}} x_0^{\frac{1}{2}(1+\eta)} K_\nu \left(\frac{2\alpha}{2+\eta} x_0^{\frac{1}{2}(2+\eta)} \right) \right] \quad (5.20)$$

onde $\tilde{Q}(x_0, s)$ é determinado de forma autoconsistente, dessa forma

$$\tilde{Q}(x_0, s) = \frac{1 - \frac{2}{\Gamma(\frac{1+\eta}{2+\eta})} \left(\frac{\alpha}{2+\eta}\right)^{\frac{1+\eta}{2+\eta}} x_0^{\frac{1}{2}(1+\eta)} K_\nu \left(\frac{2\alpha}{2+\eta} x_0^{\frac{1}{2}(2+\eta)}\right)}{s + \frac{2r}{\Gamma(\frac{1+\eta}{2+\eta})} \left(\frac{\alpha}{2+\eta}\right)^{\frac{1+\eta}{2+\eta}} x_0^{\frac{1}{2}(1+\eta)} K_\nu \left(\frac{2\alpha}{2+\eta} x_0^{\frac{1}{2}(2+\eta)}\right)}. \quad (5.21)$$

Considerando a posição inicial como sendo igual à posição de *resetting*, ou seja, $x = x_0$, dessa forma a média da primeira passagem $T(x_0)$ pode ser obtido por meio da seguinte equação

$$T(x_0) = - \int_0^\infty dt \, t \frac{\partial}{\partial t} Q(x_0, t) = \tilde{Q}(x_0, 0), \quad (5.22)$$

nos levando ao seguinte resultado

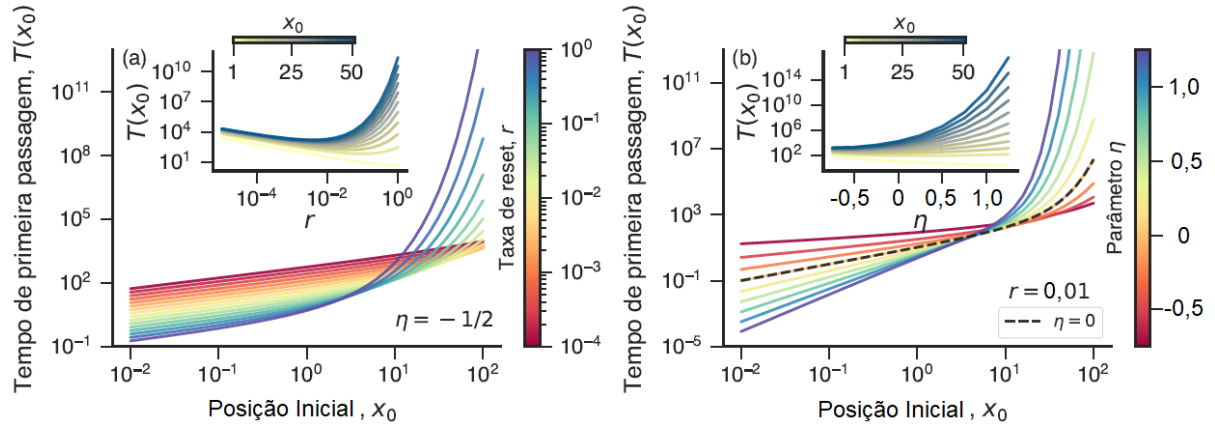
$$T(x_0) = \frac{1 - \frac{2}{\Gamma(\frac{1+\eta}{2+\eta})} \left(\frac{\bar{\alpha}}{2+\eta}\right)^{\frac{1+\eta}{2+\eta}} x_0^{\frac{1}{2}(1+\eta)} K_\nu \left(\frac{2\bar{\alpha}}{2+\eta} x_0^{\frac{1}{2}(2+\eta)}\right)}{\frac{2r}{\Gamma(\frac{1+\eta}{2+\eta})} \left(\frac{\bar{\alpha}}{2+\eta}\right)^{\frac{1+\eta}{2+\eta}} x_0^{\frac{1}{2}(1+\eta)} K_\nu \left(\frac{2\bar{\alpha}}{2+\eta} x_0^{\frac{1}{2}(2+\eta)}\right)}, \quad (5.23)$$

onde $\bar{\alpha} = \sqrt{r/D}$.

Vale notar na Equação 5.23 que $T(x_0)$ é finito quando a taxa $r > 0$ e diverge quando $r \rightarrow 0$, ou seja, sem a presença do *resetting* estocástico. Podendo ser recuperado o comportamento associado a média da primeira passagem do movimento Browniano, $T \sim 1/r^{\frac{1}{2+\eta}}$ para $\eta = 0$, quando considerado o limite $r \rightarrow 0$. Para o limite onde $r \rightarrow \infty$ vale notar que T diverge, isso ocorre devido ao aumento no tempo da taxa de *resetting*, fazendo com que as partículas tenham um menor tempo entre os seus reposicionamentos para alcançar a origem.

Na Figura 5.3a é mostrado o comportamento da média da primeira passagem $T(x_0)$ em função da posição inicial x_0 com $\eta = -1/2$ para diferentes valores da taxa de *resetting* r . Podemos observar que quando a posição inicial da partícula é muito próxima da origem ($x = 0$), ocorre uma redução no $T(x_0)$ quando é aumentado os valores da taxa r . Entretanto quando a posição inicial da partícula se encontra distante da origem, um aumento na taxa r provoca um aumento no $T(x_0)$. Esse comportamento do sistema estudado indica haver uma relação entre a melhor taxa de *resetting* para o qual a média da primeira passagem de tempo $T(x_0)$ seja mínima, como mostrado no gráfico presente no interior da Figura 5.3a. Como o comportamento da média da primeira passagem não é dependente apenas do processo de *resetting* e de sua taxa r , devemos analisar também o comportamento causado pela heterogeneidade do sistema, dado pelo índice η , na Figura 5.3b é mostrado valores de $T(x_0)$ em função de x_0 , com taxa de *resetting* $r = 0.01$ e diferentes valores do parâmetro η . Para valores próximos da origem, é observado que um aumento de η leva a uma diminuição da média da primeira passagem de tempo, porém quando a posição inicial da partícula se encontra distante da origem obtemos um efeito contrário, ou seja, um aumento em η provoca um aumento em $T(x_0)$, como mostrado no gráfico presente no interior da Figura 5.3.

Figura 5.3 – Dependência da média da primeira passagem de tempo com relação à taxa de *resetting* e da heterogeneidade do meio. (a) Média da primeira passagem de tempo $T(x_0)$ em função da posição inicial x_0 (Equação (5.23)) para $\eta = -1/2$, $D = 1$, considerando diferentes valores de taxa de *resetting* r (indicado pela barra colorida). O gráfico presente no interior desta figura representa os valores de $T(x_0)$ em função de r para diferentes valores de x_0 (indicado pela barra colorida). (b) Média da primeira passagem de tempo $T(x_0)$ em função da posição inicial x_0 (Equação (5.23)) para $r = 0,01$ e diferentes valores de parâmetro η . Nesse gráfico, a linha tracejada representa o caso de difusão em um meio homogêneo ($\eta = 0$). O gráfico presente no interior mostra os valores de $T(x_0)$ em função de η para diferentes valores de x_0 (indicado pela barra colorida).



Fonte: o autor.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado situações relacionadas aos fenômenos difusivos, as quais podem envolver diferentes tipos de dinâmicas com processos (absorção, adsorção-dessorção, *resetting*, heterogeneidades) que podem vir a estar presentes concomitantes com a difusão. Mostramos que tais processo atuam de forma a influenciar o comportamento difusivo do sistema. Processos os quais são de fundamental importância para o entendimento de inúmeros sistemas reais. Foi constatado que as restrições de movimento causadas pelas dinâmicas presentes nos sistemas estudados, atuaram de forma a modificar o comportamento do regime difusivo, vindo a adquirir um comportamento não usual, ou seja, um comportamento difusivo anômalo. Exemplificando também o uso do cálculo numérico e de simulações computacionais, os quais cada dia mais vêm se mostrando importantes para a ciência moderna, pondo-se como uma ferramenta chave para comparação e validação de estudos teóricos para sistemas complexos.

Utilizando a abordagem do método da função de Green em conjunto das transformadas integrais fomos capazes de estudar o comportamento, bem como obter a solução da distribuição de probabilidade de dois fenômenos difusivos distintos. O primeiro processo difusivo investigado trata-se de um sistema de transporte com a presença de uma parede reativa, a qual é responsável por uma dinâmica de adsorção e dessorção de partículas no sistema, onde as partículas adsorvidas podem vir a se difundir lateralmente sobre a superfície. Os processos que ocorrem na superfície estão acoplados com a equação do volume, relacionando o fluxo de partículas da superfície com o volume, causando uma interdependência entre os processos. Por meio da análise do desvio quadrático médio foi possível verificar um comportamento anômalo do volume, apresentando um comportamento transiente para tempos intermediários. Com relação à superfície foi observado que inicialmente o desvio quadrático médio possui um comportamento transiente, relacionado com a condição inicial do sistema, tendo sido considerado que as partículas inicialmente estão todas presentes no volume, passando em tempos mais longos a apresentar um comportamento difusivo anômalo com características subdifusivas. No segundo processo difusivo analisado nesse trabalho tratamos da dinâmica de *resetting* estocástico, considerando um sistema heterogêneo, onde essa heterogeneidade é levado em conta na equação de difusão por uma dependência espacial do coeficiente de difusão. Em mãos da solução para esse problema, analisamos o comportamento do seu desvio quadrático médio, o qual mostrou diferentes comportamentos causados pela sua dependência com a taxa de *resetting* r e o parâmetro de heterogeneidade η . O sistema apresentou um comportamento anômalo, com características sub e superdifusivas, dependendo da escolha dos parâmetros. Tendo sido calculado também o tempo de primeira passagem, o qual também se mostrou influenciado pelas configurações escolhidas para o sistema. Mostrando haver uma relação entre a heterogeneidade e a taxa de *resetting* para se obter o melhor tempo de busca.

Os resultados analíticos dos dois casos estudados foram comparados com a simulações

numéricas da equação de Langevin discretizada, mostrando assim haver uma total concordância com relação aos dois formalismos utilizados, vindo a corroborar com os resultados obtidos. Mostrando assim a solidez do trabalho teórico, bem como as aproximações e considerações feitas para levar em conta as complexas dinâmicas dos sistemas difusivos estudados nesse presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Brown, “Brownian motion,” *Unpublished experiment*, 1827. Citado na página 12.
- [2] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen,” *Ann. Phys.*, vol. 322, pp. 549–560, 1905. Citado na página 12.
- [3] D. S. Lemons and A. Gythiel, “Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion”[“sur la théorie du mouvement brownien,” *cr acad. sci.(paris)* 146, 530–533 (1908)],” *American Journal of Physics*, vol. 65, no. 11, pp. 1079–1081, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 17.
- [4] M. V. Smoluchowski, “Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen,” *Ann. Phys.*, vol. 326, pp. 756–780, 1906. Citado na página 12.
- [5] J. J. Barr, R. Auro, N. Sam-Soon, S. Kassegne, G. Peters, N. Bonilla, M. Hatay, S. Mourtada, B. Bailey, M. Youle, *et al.*, “Subdiffusive motion of bacteriophage in mucosal surfaces increases the frequency of bacterial encounters,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, no. 44, pp. 13675–13680, 2015. Citado na página 12.
- [6] T. Kalwarczyk, K. Kwapiszewska, K. Szczepanski, K. Sozanski, J. Szymanski, B. Michalska, P. Patalas-Krawczyk, J. Duszynski, and R. Holyst, “Apparent anomalous diffusion in the cytoplasm of human cells: the effect of probes’ polydispersity,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, no. 42, pp. 9831–9837, 2017. Citado na página 12.
- [7] J. Wang, Z. Li, C. Yao, F. Xue, Z. Zhang, and G. Hüttmann, “Brownian diffusion of gold nanoparticles in an optical trap studied by fluorescence correlation spectroscopy,” *Laser Physics*, vol. 21, no. 1, pp. 130–136, 2011. Citado na página 12.
- [8] A. Alexe-Ionescu, G. Barbero, L. Evangelista, and E. Lenzi, “Current–voltage characteristics and impedance spectroscopy: Surface conduction and adsorption–desorption effects in electrolytic cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 5, pp. 3150–3158, 2020. Citado na página 12.
- [9] S. Song, S. J. Park, M. Kim, J. S. Kim, B. J. Sung, S. Lee, J.-H. Kim, and J. Sung, “Transport dynamics of complex fluids,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, no. 26, pp. 12733–12742, 2019. Citado na página 12.
- [10] R. Komanduri and L. Raff, “A review on the molecular dynamics simulation of machining at the atomic scale,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 215, no. 12, pp. 1639–1672, 2001. Citado na página 13.

- [11] F. Noé, A. Tkatchenko, K.-R. Müller, and C. Clementi, “Machine learning for molecular simulation,” *Annual review of physical chemistry*, vol. 71, pp. 361–390, 2020. Citado na página 13.
- [12] R. Weinberger, V. Springel, R. Pakmor, D. Nelson, S. Genel, A. Pillepich, M. Vogelsberger, F. Marinacci, J. Naiman, P. Torrey, *et al.*, “Supermassive black holes and their feedback effects in the illustriatng simulation,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 479, no. 3, pp. 4056–4072, 2018. Citado na página 13.
- [13] R. Wittkowski, A. Schelin, and K. Spatschek, “Mean motion in stochastic plasmas with a space-dependent diffusion coefficient,” *Contributions to Plasma Physics*, vol. 49, no. 1-2, pp. 55–69, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 47.
- [14] D. Marin, L. Guilherme, M. K. Lenzi, L. R. da Silva, E. K. Lenzi, and T. Sandev, “Diffusion—reaction processes on a backbone structure,” *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, vol. 85, p. 105218, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 42.
- [15] A. Sabri, X. Xu, D. Krapf, and M. Weiss, “Elucidating the origin of heterogeneous anomalous diffusion in the cytoplasm of mammalian cells,” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 5, p. 058101, 2020. Citado na página 14.
- [16] A. Kumar, H. Barda, L. Klinger, M. W. Finnis, V. Lordi, E. Rabkin, and D. J. Srolovitz, “Anomalous diffusion along metal/ceramic interfaces,” *Nature communications*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, 2018. Citado na página 14.
- [17] R. Satija, A. Das, and D. E. Makarov, “Transition path times reveal memory effects and anomalous diffusion in the dynamics of protein folding,” *The Journal of chemical physics*, vol. 147, no. 15, p. 152707, 2017. Citado na página 14.
- [18] T. T. da Silva and M. D. Fragoso, “The interplay between population genetics and diffusion with stochastic resetting,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 51, no. 50, p. 505002, 2018. Citado na página 14.
- [19] J. Masoliver, “Telegraphic processes with stochastic resetting,” *Physical Review E*, vol. 99, no. 1, p. 012121, 2019. Citado na página 14.
- [20] A. Chechkin and I. Sokolov, “Random search with resetting: a unified renewal approach,” *Physical review letters*, vol. 121, no. 5, p. 050601, 2018. Citado na página 14.
- [21] K. Capała, B. Dybiec, and E. Gudowska-Nowak, “Dichotomous flow with thermal diffusion and stochastic resetting,” *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 31, no. 6, p. 063123, 2021. Citado na página 14.

- [22] P. M. Ndiaye, F. W. Tavares, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, H. V. Ribeiro, D. Marin, L. M. S. Guilherme, and R. S. Zola, “Sorption-desorption, surface diffusion, and memory effects in a3d system,” *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2021 (aceito para publicação). Citado na página 15.
- [23] M. K. Lenzi, E. K. Lenzi, L. M. S. Guilherme, L. R. Evangelista, and R. H. V., “Transient anomalous diffusion in heterogeneous media with stochastic resetting,” *Physica A*, 2021 (submetido para publicação). Citado na página 15.
- [24] V. Balakrishnan, *Elements of nonequilibrium statistical mechanics*, vol. 3. Springer, 2008. Citado na página 16.
- [25] R. Zwanzig, *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, 2001. Citado na página 16.
- [26] L. Sjögren, “Lecture notes on stochastic processes,” *University of Gothenburg, Sweden*, 2015. Citado na página 16.
- [27] W. Coffey and Y. P. Kalmykov, *The Langevin equation: with applications to stochastic problems in physics, chemistry and electrical engineering*, vol. 27. World Scientific, 2012. Citado na página 17.
- [28] R. Hancock and K. W. Jeon, “New models of the cell nucleus: Crowding, entropic forces, phase separation, and fractals,” 2013. Citado na página 23.
- [29] K. Burrage, J. Hancock, A. Leier, and D. V. Nicolau Jr, “Modelling and simulation techniques for membrane biology,” *Briefings in Bioinformatics*, vol. 8, no. 4, pp. 234–244, 2007. Citado na página 23.
- [30] R. L. Magin, “Fractional calculus in bioengineering, part 1,” *Critical Reviews™ in Biomedical Engineering*, vol. 32, no. 1, 2004. Citado na página 23.
- [31] R. L. Magin, “Fractional calculus in bioengineering, part 2,” *Critical Reviews™ in Biomedical Engineering*, vol. 32, no. 2, 2004. Citado na página 23.
- [32] R. L. Magin, “Fractional calculus in bioengineering, part3,” *Critical Reviews™ in Biomedical Engineering*, vol. 32, no. 3&4, 2004. Citado na página 23.
- [33] S. Fedotov, N. Korabel, T. A. Waigh, D. Han, and V. J. Allan, “Memory effects and lévy walk dynamics in intracellular transport of cargoes,” *Physical Review E*, vol. 98, no. 4, p. 042136, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 32.
- [34] E. Lenzi, A. Novatski, P. Farago, M. Almeida, S. Zawadzki, and R. Menechini Neto, “Diffusion processes and drug release: Capsaicinoids-loaded poly (ϵ -caprolactone) microparticles,” *PloS one*, vol. 11, no. 6, p. e0157662, 2016. Citado na página 23.

- [35] J. Bisquert and A. Compte, “Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, no. 1, pp. 112–120, 2001. Citado na página 23.
- [36] I. M. Sokolov, “Models of anomalous diffusion in crowded environments,” *Soft Matter*, vol. 8, no. 35, pp. 9043–9052, 2012. Citado na página 23.
- [37] J. Łuczka, “Non-markovian stochastic processes: Colored noise,” *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 15, no. 2, p. 026107, 2005. Citado na página 23.
- [38] G. Millán, “On the hurst exponent, markov processes, and fractional brownian motion,” *arXiv preprint arXiv:2103.05019*, 2021. Citado na página 24.
- [39] J. L. McCauley, G. H. Gunaratne, and K. E. Bassler, “Hurst exponents, markov processes, and fractional brownian motion,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 379, no. 1, pp. 1–9, 2007. Citado na página 24.
- [40] V. Méndez, D. Campos, and F. Bartumeus, *Stochastic foundations in movement ecology*. Springer, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 26.
- [41] R. Metzler and J. Klafter, “The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 37, no. 31, p. R161, 2004. Citado na página 24.
- [42] I. M. Sokolov and J. Klafter, “From diffusion to anomalous diffusion: a century after einstein’s brownian motion,” *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, vol. 15, no. 2, p. 026103, 2005. Citado na página 24.
- [43] R. L. Burden and J. D. Faires, “Numerical analysis,” 2011. Citado na página 25.
- [44] R. P. Feynman, “Simulating physics with computers,” in *Feynman and computation*, pp. 133–153, CRC Press, 2018. Citado na página 25.
- [45] R. P. Feynman, *Feynman lectures on computation*. CRC Press, 2018. Citado na página 25.
- [46] G. Maruyama, “Continuous markov processes and stochastic equations,” *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo*, vol. 4, no. 1, p. 48, 1955. Citado na página 25.
- [47] T. Sauer, “Numerical solution of stochastic differential equations in finance,” in *Handbook of computational finance*, pp. 529–550, Springer, 2012. Citado na página 25.
- [48] P. E. Kloeden and E. Platen, “Stochastic differential equations,” in *Numerical Solution of Stochastic Differential Equations*, pp. 103–160, Springer, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

- [49] C. R. Souza, “The accord .net framework,” *São Carlos, Brazil*, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- [50] T. Li, S. Kheifets, D. Medellin, and M. G. Raizen, “Measurement of the instantaneous velocity of a brownian particle,” *Science*, vol. 328, no. 5986, pp. 1673–1675, 2010. Citado na página 27.
- [51] M. R. Evans and S. N. Majumdar, “Diffusion with resetting in arbitrary spatial dimension,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 47, no. 28, p. 285001, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 47.
- [52] M. R. Evans and S. N. Majumdar, “Diffusion with stochastic resetting,” *Physical review letters*, vol. 106, no. 16, p. 160601, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 47.
- [53] M. R. Evans, S. N. Majumdar, and G. Schehr, “Stochastic resetting and applications,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 53, no. 19, p. 193001, 2020. Citado na página 30.
- [54] L. L. Latour, K. Svoboda, P. P. Mitra, and C. H. Sotak, “Time-dependent diffusion of water in a biological model system.,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 91, no. 4, pp. 1229–1233, 1994. Citado na página 32.
- [55] R. A. Gatenby and E. T. Gawlinski, “A Reaction-Diffusion Model of Cancer Invasion,” *Cancer Res.*, vol. 56, no. 31, pp. 5745–5753, 1996. Citado na página 32.
- [56] A. I. Barakat, “Yongyun hwang, praveen kumar &,” *J. Math. Biol*, vol. 69, pp. 213–242, 2014. Citado na página 32.
- [57] I. Yurchenko, J. M. V. Basso, V. S. Syrotenko, and C. Staii, “One-dimensional anomalous diffusion of gold nanoparticles in a polymer melt,” *PLoS ONE*, vol. 14, p. e021618, 2019. Citado na página 32.
- [58] R. Zola, F. Freire, E. Lenzi, L. Evangelista, and G. Barbero, “Kinetic equation with memory effect for adsorption–desorption phenomena,” *Chemical physics letters*, vol. 438, no. 1-3, pp. 144–147, 2007. Citado na página 32.
- [59] R. Zola, E. Lenzi, L. Evangelista, and G. Barbero, “Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles,” *Physical Review E*, vol. 75, no. 4, p. 042601, 2007. Citado na página 32.
- [60] E. Lenzi, L. Guilherme, B. da Silva, A. Koltun, L. Evangelista, and R. Zola, “Anomalous diffusion and electrical impedance response: Fractional operators with singular and non-singular kernels,” *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, p. 105907, 2021. Citado na página 32.

- [61] B. van den Broek, M. A. Lomholt, S.-M. Kalisch, R. Metzler, and G. J. Wuite, “How dna coiling enhances target localization by proteins,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, no. 41, pp. 15738–15742, 2008. Citado na página 32.
- [62] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama, *Surface science: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 32.
- [63] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. Ying, “Collective and single particle diffusion on surfaces,” *Advances in Physics*, vol. 51, no. 3, pp. 949–1078, 2002. Citado na página 32.
- [64] A. Eftekhari, “Surface diffusion and adsorption in supercapacitors,” 2018. Citado na página 32.
- [65] W. Ren, G. Li, S. Tian, M. Sheng, and L. Geng, “Adsorption and surface diffusion of supercritical methane in shale,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, no. 12, pp. 3446–3455, 2017. Citado na página 32.
- [66] K. Wu, X. Li, C. Guo, C. Wang, and Z. Chen, “A unified model for gas transfer in nanopores of shale-gas reservoirs: coupling pore diffusion and surface diffusion,” *Spe Journal*, vol. 21, no. 05, pp. 1583–1611, 2016. Citado na página 32.
- [67] Y. Zhai, “Molecular dynamics studies of surface dynamics and dynamic heterogeneity of supercooled metallic liquid,” 2019. Citado na página 32.
- [68] T. M. Squires, R. J. Messinger, and S. R. Manalis, “Making it stick: convection, reaction and diffusion in surface-based biosensors,” *Nature biotechnology*, vol. 26, no. 4, pp. 417–426, 2008. Citado na página 32.
- [69] M. E. Pizzo, D. J. Wolak, N. N. Kumar, E. Brunette, C. L. Brunnquell, M.-J. Hannocks, N. J. Abbott, M. E. Meyerand, L. Sorokin, D. B. Stanimirovic, *et al.*, “Intrathecal antibody distribution in the rat brain: surface diffusion, perivascular transport and osmotic enhancement of delivery,” *The Journal of physiology*, vol. 596, no. 3, pp. 445–475, 2018. Citado na página 32.
- [70] V. G. Guimaraes, H. V. Ribeiro, Q. Li, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and R. S. Zola, “Unusual diffusing regimes caused by different adsorbing surfaces,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 9, pp. 1658–1666, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 42.
- [71] Y. Liu and L. Shen, “From langmuir kinetics to first-and second-order rate equations for adsorption,” *Langmuir*, vol. 24, no. 20, pp. 11625–11630, 2008. Citado na página 36.
- [72] S. Hassani, *Mathematical methods: for students of physics and related fields*, vol. 720. Springer Science & Business Media, 2008. Citado na página 37.

- [73] G. B. Arfken and H. J. Weber, “Mathematical methods for physicists,” 1999. Citado na página 37.
- [74] G. Adam and M. Delbrück, “Reduction of dimensionality in biological diffusion processes,” *Structural chemistry and molecular biology*, vol. 198, pp. 198–215, 1968. Citado na página 47.
- [75] F. Bartumeus and J. Catalan, “Optimal search behavior and classic foraging theory,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 42, no. 43, p. 434002, 2009. Citado na página 47.
- [76] H. Balaban and R. Luria, “Neural and behavioral evidence for an online resetting process in visual working memory,” *Journal of Neuroscience*, vol. 37, no. 5, pp. 1225–1239, 2017. Citado na página 47.
- [77] P. Lançon, G. Batrouni, L. Lobry, and N. Ostrowsky, “Brownian walker in a confined geometry leading to a space-dependent diffusion coefficient,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 304, no. 1-2, pp. 65–76, 2002. Citado na página 47.
- [78] G. Li, W. Gu, and X. Jia, “Numerical inversions for space-dependent diffusion coefficient in the time fractional diffusion equation,” *Journal of Inverse and Ill-Posed Problems*, vol. 20, no. 3, pp. 339–366, 2012. Citado na página 47.
- [79] B. O’Shaughnessy and I. Procaccia, “Analytical solutions for diffusion on fractal objects,” *Physical review letters*, vol. 54, no. 5, p. 455, 1985. Citado na página 47.
- [80] L. F. Richardson, “Atmospheric diffusion shown on a distance-neighbour graph,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 110, no. 756, pp. 709–737, 1926. Citado na página 47.
- [81] J. L. Lumley *et al.*, *Statistical fluid mechanics: mechanics of turbulence*, vol. 1. Courier Corporation, 2007. Citado na página 47.
- [82] H. W. Wyld, *Mathematical Methods for Physics*. Advanced book classics, Advanced Book Program, Perseus Books, 2nd ed., 1999. Citado na página 49.
- [83] L. R. Evangelista and E. K. Lenzi, *Fractional diffusion equations and anomalous diffusion*. Cambridge University Press, 2018. Citado na página 51.

APÊNDICE A – MÉTODO DE EULER PARA EQUAÇÃO DIFERENCIAL ESTOCÁSTICA

Neste apêndice trataremos sobre o método de Euler, também conhecido como método de Euler-Maruyama para sistemas estocásticos, um método recursivo e de fácil implementação para a discretização temporal de equações de trajetórias. Sendo assim o método de Euler é de grande ajuda para verificação e validação de sistemas propostos através do cálculo numérico e simulação de sistemas estocásticos por meio do uso da equação de Langevin discretizada no tempo.

Consideremos assim a seguinte equação diferencial estocástica

$$dX_t = a(t, X_t)dt + b(t, X_t)dW_t, \quad (\text{A.1})$$

a qual é satisfeita pelo processo estocástico dado por A.2, sendo a e b constantes e W_t são incrementos aleatórios, também chamado de processo de Wiener, onde esses incrementos são por característica variáveis Gaussianas independentes, com média zero e $\langle (\Delta W_n)^2 \rangle = \Delta_n t$. Compreendido no intervalo $t_0 \leq t \leq T$, e com valor inicial definido como $X_{t_0} = X_0$.

$$X = (X_t, t_0 \leq t \leq T). \quad (\text{A.2})$$

Considerando uma discretização temporal entre o intervalo de tempo inicial t_0 e um dado tempo final T , temos que os intervalos de tempo podem ser discretizados na seguinte forma $t_0 = \tau_0 < \tau_1 < \dots < \tau_n < \dots < \tau_N = T$, onde $n = 0, 1, 2, \dots, N - 1$, ou seja, n é um índice inteiro. Dessa forma temos que para a discretização temporal em um determinado τ_n a aproximação é feita da seguinte forma

$$\Delta_n t = \tau_{n+1} - \tau_n, \quad (\text{A.3})$$

e para o n -ésimo termo, temos

$$\delta = \max_n \Delta_n t, \quad (\text{A.4})$$

o qual é o passo de tempo máximo. Nesse apêndice estamos considerando uma discretização com intervalos de tempo equidistantes, dada na seguinte forma

$$\tau_n = t_0 + n\delta, \quad (\text{A.5})$$

sendo $\delta = \Delta_n t = \frac{T-t_0}{N}$, chamado tamanho de passo ou passo temporal. Onde temos que quando $\Delta_n t \rightarrow 0$, a nossa solução discreta se aproxima da solução analítica. O índice no Δ se deve pelo fato de que para algumas aplicações é desejado uma flexibilidade na escolha da discretização, permitindo um controle com relação ao passo temporal para um determinado intervalo n .

Sendo um método contínuo no tempo, o método de Euler pode ser escrito de uma forma recursiva, podemos reescrever a Equação (A.2) e transformá-la em um processo iterativo, dada na seguinte forma

$$Y_{n+1} = Y_n + a(\tau_n, Y_n)(\tau_{n+1} - \tau_n) + b(\tau_n, Y_n)(W_{\tau_{n+1}} - W_{\tau_n}), \quad (\text{A.6})$$

onde $Y = (Y_t, t_0 \leq t \leq T)$ é um processo estocástico, com condição inicial $Y_0 = X_0$.

Considerando na Equação A.6 como sendo $b = 0$, ou seja, o coeficiente de difusão igual a zero se analisarmos do ponto de vista da equação de Langevin para o movimento Browniano, reduzimos o problema a uma equação diferencial ordinária, do tipo

$$\frac{dx}{dt} = a(t, x), \quad (\text{A.7})$$

sendo facilmente resolvida tanto pelo método analítico quando numérico. Ficamos então com a tarefa de gerar os incrementos aleatórios

$$\Delta W_n = W_{\tau_{n+1}} - W_{\tau_n}. \quad (\text{A.8})$$

Considerando um sistema difusivo usual, ou seja, com média

$$\langle \Delta W_n \rangle = 0, \quad (\text{A.9})$$

e variância

$$\langle (\Delta W_n)^2 \rangle = \Delta_n t, \quad (\text{A.10})$$

o qual pode ser facilmente obtido usando algoritmos de criação de números pseudoaleatório. Dessa forma podemos reescrever a Equação A.6 da seguinte forma

$$Y_{n+1} = Y_n + a\Delta_n t + b\Delta W_n, \quad (\text{A.11})$$

para $n = 0, 1, \dots, N - 1$, onde a recursividade disponibilizada através do uso do método de Euler é uma de suas principais fontes de sucesso na implementação em computadores.

Outra forma que podemos analisar o problema para uma melhor visualização do método de Euler é pensando na definição do cálculo para a derivada de uma determinada função $y(t)$ em um ponto $t = a$, o qual é dada por

$$y'(a) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{y(a+h) - y(a)}{h}, \quad (\text{A.12})$$

que graficamente nos diz que se pegarmos a inclinação da junção da linha secante $(a, y(a))$ e $(a+h, y(a+h))$ quando $a+h$ se aproxima de a , temos que a inclinação da reta secante se aproxima do valor da inclinação da linha tangente de a , sendo o valor de $y'(a)$. Dessa forma quando aproximamos h para valores pequenos obtemos uma aproximação de $y'(a)$, dessa forma

definindo $h > 0$, $h = \Delta t$, $a = t_0$ e $a + h = t_1$, substituindo essas relações na Equação A.12 ficamos com

$$y'(t_0) \approx \frac{y(t_1) - y(t_0)}{\Delta t}. \quad (\text{A.13})$$

Podemos então fazer uso dessa relação de aproximação para resolver uma equação diferencial simples do tipo $y'(t) = f(y(t), t)$ através de algumas modificações, fazendo $y(t_i) = Y_i$ e $y(t_0) = Y_0$, onde $y(t_0)$ é a condição inicial do problema, ficamos então com a seguinte relação de aproximação para $y(t_1)$

$$\frac{Y_1 - Y_0}{\Delta t} = f(t_0, Y_0), \quad (\text{A.14})$$

$$Y_1 = Y_0 + \Delta t f(t_0, Y_0), \quad (\text{A.15})$$

utilizando a Equação A.15 podemos facilmente montar um processo iterativo, o qual poderá de forma simples ser implementado para realizar cálculos numéricos. O processo recursivo fica dado da seguinte forma

$$Y_{i+1} = Y_i + \Delta t f(t_i, Y_i). \quad (\text{A.16})$$

APÊNDICE B – TRANSFORMADAS INTEGRAIS

Trataremos nesse apêndice acerca do método matemático de transformadas integrais, um método poderoso no auxílio para a solução de equações diferenciais. Mais precisamente de duas das transformadas mais utilizadas na solução de problemas físicos, a transformada de Laplace e a transformada de Fourier, as quais possuem uma grande utilidade na solução de equações diferenciais, a transformadas integrais atuam de a transformar uma função $v(t)$ em uma outra função $u(x)$, como mostra a Equação B.1, com o intuito de obter um caminho mais simplificado para a obtenção da solução analítica da equação diferencial. Dessa forma serão listadas aqui algumas das propriedades acerca da transformada de Laplace e da transformada de Fourier, de forma a clarificar algumas passagens matemáticas presentes nesse trabalho.

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

onde (a, b) é um intervalo conveniente de integração e K é conhecido como *Kernel* ou núcleo de integração da transformada integral.

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

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

onde s pertence ao conjunto dos complexos.

A seguir iremos listar algumas das propriedades da transformada de Laplace

- Transformada Inversa:

O processo de inversão da transformada é de importante necessidade para obter a solução de uma equação diferencial. Entretanto, a transformada inversa de Laplace pode ser um processo mais complexo se comparado com outras transformadas como, por exemplo a de Fourier. A transformada inversa de Laplace é obtida por meio da integral de inversão de Merllin, dada da seguinte forma

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}[F(s)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} f(s)e^{st}ds. \quad (\text{B.3})$$

onde γ é um número real arbitrário.

- Linearidade da Transformada:

Existindo a transformada de Laplace das funções $f(t)$ e $g(t)$, temos a linearidade da transformada dada da seguinte forma

$$\mathcal{L}[af(t) + bg(t)] = a\mathcal{L}[f(t)] + b\mathcal{L}[g(t)], \quad (\text{B.4})$$

e a linearidade de sua transformada inversa é dado por

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

onde a e b são constantes.

- Convolução:

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

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

dessa forma

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

- Derivada:

Tendo com uma de suas maiores aplicações o auxílio a obtenção da solução de equações diferenciais, torna-se imprescindível conhecermos como a transformada de Laplace 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:

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

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

substituindo a Equação B.2 em B.9 e tomando e tomando os limites no primeiro termo obtemos a seguinte equação

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

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

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

Analisando as Equações B.10 e B.11 pode ser observado uma das grandes vantagens do uso da transformada de Laplace para a solução de equações diferenciais, onde as condições de contorno ou condições iniciais são inseridas de forma direta. Para o caso da transformada de Laplace derivada de $f(t)$ de ordem n , temos a seguinte equação

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

onde $f^n(t)$ representa enésima derivada da função $f(t)$.

Transformada de Fourier:

A transformada integral de Fourier possui um núcleo de integração dado da seguinte forma $k(x, t) = e^{itx}$, aplicada em sua maioria sobre a variável espacial, afim de gerar simplificações no cálculo analítico devido à mudança de variável, levando uma função $f(x)$ do espaço convencional para o espaço de Fourier $\mathcal{F}(k)$, onde a transformada de Fourier é definida pela Equação B.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 elétricos e sistemas difusivos. A transformada de Fourier é definida da seguinte forma

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

onde temos que se a função $f(x)$ é integrável e se essa integral converge, então a Equação B.13 é válida.

A seguir iremos listar algumas das propriedades da transformada de Fourier,

- Transformada Inversa:

A transformada inversa de Fourier é definida da seguinte forma

$$f(x) = \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(k) e^{-ikx} dx, \quad (\text{B.14})$$

onde podemos perceber se compararmos a Equação B.14 com a Equação B.13 a única diferença é o sinal da exponencial no núcleo de integração.

- Linearidade da Transformada:

Existindo a transformada de Fourier das funções $f(x)$ e $g(x)$, temos a linearidade da transformada é dada na seguinte forma

$$\mathcal{F}[af(x) + bg(x)] = a\mathcal{F}[f(x)] + b\mathcal{F}[g(x)] \quad (\text{B.15})$$

e a sua inversa é dado por

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

onde a e b são constantes.

- Convolução:

Outra propriedade com grande utilidade é a convolução entre duas funções $f(x)$ e $g(x)$, dada por

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

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

Onde a convolução possui a propriedade de comutatividade

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

- Derivada:

Tratando-se da solução de equações diferenciais por meio de transformadas integrais, uma propriedade de grande utilidade é a transformada da derivada de uma função qualquer $f'(x)$, a qual é dada por

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f'(x) e^{ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} f(x) e^{ikx} \Big|_0^{\infty} - \frac{ik}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx, \quad (\text{B.20})$$

que simplificando podemos escrever da seguinte forma

$$\mathcal{F}[f'(x)] = -ik \mathcal{F}[f(x)], \quad (\text{B.21})$$

e estendendo para a n -ésima derivada, temos

$$\mathcal{F}[f^n(x)] = -(ik)^n \mathcal{F}[f(x)]. \quad (\text{B.22})$$

Onde podemos observar um dos grandes benefícios da transformada, reduzindo uma equação diferencial para uma equação linear de $\mathcal{F}$.