

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

LUIZ CARLOS MARTINS FILHO

UM ESTUDO SOBRE AS EQUAÇÕES DE DIFUSÃO

MARINGÁ

2023

LUIZ CARLOS MARTINS FILHO

UM ESTUDO SOBRE AS EQUAÇÕES DE DIFUSÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, realizado sob orientação do Prof. Dr. Haroldo Valentim Ribeiro como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

MARINGÁ

2023

Resumo

A compreensão da difusão anômala tem atraído a atenção de vários pesquisadores devido ao grande número de situações ligadas à física, à engenharia, à biologia e à economia que ela se encontra relacionada. De fato, ela está presente em várias situações tais como difusão em meios fractais, na relaxação ao equilíbrio em sistemas com memória temporal longa, no transporte através de um meio poroso, nas flutuações de sistemas financeiros, nas batidas do coração de um indivíduo, em semicondutores amorfos, em micelas dissolvidas em água salgada. Particularmente, nas situações em que temos uma difusão anômala, podemos ter o segundo momento finito ou não. A difusão anômala com o segundo momento $\langle x^2 \rangle$ finito geralmente tem como característica $\langle x^2 \rangle \sim t^\alpha$ ($\alpha < 1$ e $\alpha > 1$ correspondendo a sub- e superdifusão, respectivamente). Nesse contexto, algumas equações representativas na descrição desse fenômeno são as equações de difusão que empregam derivadas fracionárias temporais, a equação de meios porosos (que é não linear) e a equação usual de difusão com coeficientes dependentes de variáveis de posição ou do tempo. Por sua vez, a difusão anômala quando não possui o segundo momento finito é caracterizada pelas distribuições de Lévy. Para este caso, temos a equação de difusão com derivadas fracionárias na variável espacial, cuja solução é dada em termos das distribuições de Lévy. De um ponto de vista formal, a partir da discussão acima, vemos que a difusão anômala pode ser investigada por meio de diferentes tipos de equações diferenciais parciais. Assim, nesse trabalho investigaremos soluções (analíticas ou numéricas) para equações de difusão que estendem a equação de difusão usual por levarem em conta a presença de derivadas fracionárias na variável temporal e/ou espacial e a presença de termos não lineares.

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

Sumário

1	Introdução	6
2	Equação de difusão usual	9
2.1	Diferentes formas de difusão usual	9
2.1.1	Soluções em uma dimensão	11
2.1.2	Fonte instantânea num plano	11
2.1.3	Reflexão na borda	13
2.1.4	Distribuições iniciais estendidas	13
2.1.5	Sistemas finitos	15
2.2	Métodos de solução	16
2.2.1	Método de separação das variáveis	16
2.2.2	Transformadas de Laplace	17
2.2.3	A integral de Laplace	17
2.2.4	Aplicações da transformada de Laplace	18
2.2.5	Meio semi-infinito	18
3	Processos estocásticos	20
3.1	Introdução	20
3.1.1	Passeio aleatório	21
3.2	A equação de Langevin	22
3.2.1	Velocidade quadrática média	23
3.2.2	Deslocamento quadrático médio	25
3.2.3	Balanço energético	27
3.2.4	Distribuição de probabilidades	28
3.2.5	Conjunto de equações de Langevin	30

3.2.6	Simulação do movimento aleatório	32
3.2.7	Equação de Fokker-Planck	33
3.2.8	Solução estacionária	34
3.2.9	Operador de evolução	35
3.2.10	Equação adjunta	37
3.2.11	Operador hermitiano	39
3.2.12	Equação em várias variáveis	39
4	Equação de difusão fracionária	42
4.1	Equação de difusão fracionária linear unidimensional	43
4.2	Derivadas fracionárias aplicadas à variável temporal	43
4.3	Equação de difusão: derivadas fracionárias no espaço	49
5	Conclusão	52
	Bibliografia	53

Capítulo 1

Introdução

A difusão é um fenômeno de transporte pelo qual ocorre transferência de matéria entre diferentes regiões do espaço devido ao movimento molecular aleatório, isto é, embora não seja possível dizer para que direção uma determinada molécula se moverá, podemos saber pelo simples fato de existirem mais moléculas numa certa região do meio que noutras, que haverá um transporte líquido de moléculas para áreas de menor concentração, como resultado dos movimentos já citados. Um exemplo simples desse fenômeno pode ser verificado colocando-se um frasco aberto de perfume num ambiente fechado. O perfume que evapora tenderá a ocupar todo o volume do local, difundindo-se através do ar. Esta difusão se explica pela diferença de concentração entre o ar próximo à boca do frasco e seus arredores. Fato análogo se verifica no caso de um recipiente contendo água em que é colocada uma pequena quantidade de tinta. Após um tempo suficientemente grande, toda a tinta terá se dissolvido pela água, distribuindo-se uniformemente. A difusão é fenômeno onipresente. O comportamento coletivo das partículas envolvidas é macroscopicamente regular, seguindo uma dinâmica determinística. A partir daí, podemos obter o comportamento para um conjunto de elementos (por exemplo, átomos, moléculas e animais). O primeiro estudo importante sobre o fenômeno da difusão se deve ao químico escocês Thomas Graham. Graham, além de ter sido o inventor da diálise, realizou experimentos que resultaram nas primeiras determinações do coeficiente de difusão. Contudo, foi com o alemão Adolf Fick que tivemos o surgimento da primeira equação de difusão propriamente dita. Fick, embora tenha inicialmente visado estudar matemática e física, acabou por cursar medicina. Suas contribuições no campo da física restringem-se aos anos

por volta de 1855, quando publicou trabalhos sobre difusão, estabelecendo a equação que hoje conhecemos por equação de difusão (primeira e segunda leis de Fick). Baseado nos resultados obtidos por Graham, Fick identificou uma profunda analogia entre a difusão e a condução de calor (Joseph Fourier, 1822). Assim sendo, ele concluiu que o fluxo de matéria seria proporcional ao gradiente de concentração, com um fator de proporcionalidade k , chamado por ele de “uma constante dependente da natureza das substâncias”. Além da abordagem macroscópica desenvolvida especialmente por Adolf Fick, surgiu no início do século XX, com Albert Einstein, uma nova visão dos processos difusivos. Estudando flutuações de sistemas termodinâmicos, Einstein desejava encontrar uma forma de determinar experimentalmente a constante de Boltzmann e a constante de Avogadro. Tendo-se convencido de que isso seria possível, Einstein se interessou pelo estudo de partículas suspensas em fluidos, pois estas poderiam oferecer auxílio na compreensão dos movimentos moleculares. Tais partículas moviam-se de forma irregular quando imersas numa solução, fato observado inicialmente pelo botânico inglês Robert Brown em 1828. A este movimento errático deu-se o nome de movimento browniano em homenagem ao seu descobridor. Em sua pesquisa, Einstein basicamente descreveu a segunda lei de Fick com a difusividade descrita microscopicamente.

Desde esse período até o presente momento, muitos modelos e situações físicas envolvendo processos difusivos têm sido investigados [1]. Entretanto, investigações recentes de várias situações presentes na natureza têm mostrado que muitos fenômenos difusivos (ou relacionados à difusão) podem possuir um comportamento difusivo diferente do observado usualmente, i.e., o segundo momento $\langle x^2 \rangle$ não varia linearmente com o tempo. Tais processos difusivos são considerados anômalos e têm despertado muito interesse, ocorrendo em situações tais como o crescimento de superfícies [14], transporte de um fluido através de um meio poroso, na análise do histograma obtido a partir das batidas do coração de um indivíduo saudável [15], na difusão através de uma superfície líquida e nas flutuações de sistemas financeiros [16]. Na maioria das situações em que difusão anômala está presente (por exemplo, nas mencionadas acima), podemos ter o segundo momento finito ou não. A difusão anômala com o segundo momento finito geralmente tem como característica $\langle x^2 \rangle \sim t^\alpha$ ($\alpha < 1$ e $\alpha > 1$ correspondendo a sub- e superdifusão, respectivamente). Algumas equações representativas na descrição deste fenômeno são as equações de difusão que empregam derivadas fracionárias temporais [13], a equação de meios porosos (que é não

linear), a equação usual de difusão com coeficientes dependentes de variáveis de posição ou temporais. Em particular, essas equações de difusão têm sido aplicadas em várias situações de interesse físico, tais como, na relaxação ao equilíbrio em sistemas com memória temporal longa (por exemplo, cadeias de polímeros e membranas) [17], na descrição de transporte anômalo em sistemas desordenados [18], para modelar processos dinâmicos não markovianos em proteínas [19], transporte de substâncias através de membranas [25], lei de Richardson [20] e a lei de Kolmogorov [21] (estas duas leis aplicam-se ao estudo de turbulência) e para modelar sistemas hidrológicos [22]. Por sua vez, a difusão anômala do tipo Lévy, em contraste com a difusão anômala do tipo correlacionada, não tem o segundo momento finito, sendo caracterizada pelas distribuições de Lévy [23, 24]. Dentro deste contexto, temos a equação de difusão com derivadas fracionárias na variável espacial [23, 13] cuja solução é dada em termos das distribuições de Lévy [23, 13], que satisfazem o teorema de Lévy-Gnedenko, uma generalização do teorema central do limite.

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

Capítulo 2

Equação de difusão usual

2.1 Diferentes formas de difusão usual

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

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

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

Consideremos um elemento de volume na forma de um paralelepípedo com lados paralelos aos eixos coordenados, medindo $2dx$, $2dy$, $2dz$, e com centro posicionado em $P(x, y, z)$, onde a concentração é igual a C . Chamemos de ABCD e A'B'C'D' as faces perpendiculares ao eixo x , como mostra a figura (2.1): Então, a taxa com que a substância penetra no elemento de volume pela face ABCD no plano $x - dx$ é dada por

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

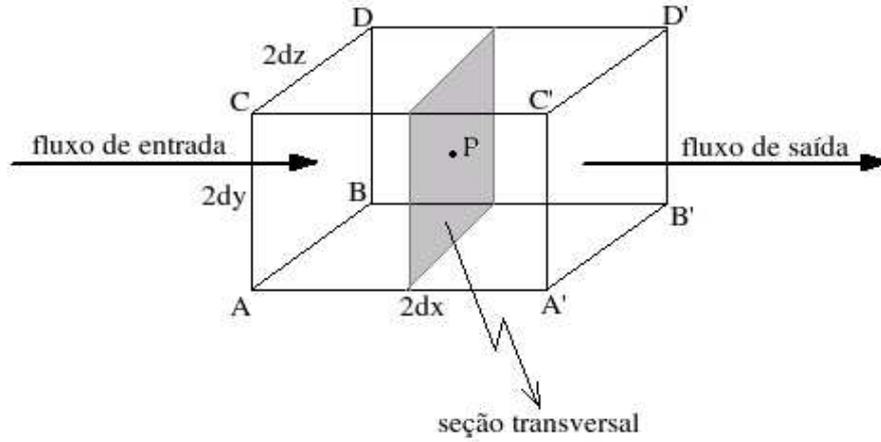


Figura 2.1: Elemento de volume de dimensões $2dx$, $2dy$, $2dz$ centrado em $P(x, y, z)$.

onde F_x é a densidade de corrente correspondente ao plano que passa por P . A taxa com a qual a substância sai pela face $A'B'C'D'$ é dada por:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

o que pode ser reescrito como

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

que se reduz a

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

nos casos em que a difusão é unidimensional, ou seja, quando só ocorre paralelamente ao eixo x .

2.1.1 Soluções em uma dimensão

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

2.1.2 Fonte instantânea num plano

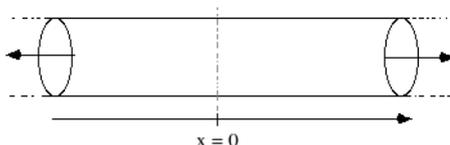


Figura 2.2: Cilindro de extensão infinita

Consideremos o caso de um cilindro de comprimento infinito. Uma situação que se aproxima deste caso é a de um cano muito longo de pequeno diâmetro cheio de água. No instante $t = 0$, introduzimos no cano uma certa quantidade de substância - um sal, por exemplo - num dado ponto x_0 , longe das extremidades. A substância irá se difundir com o passar do tempo e desejamos descobrir sua concentração em um instante qualquer após $t = 0$. Como o diâmetro do cano é pequeno, o caso citado pode ser tratado em função apenas de duas variáveis, x e t , como um caso de difusão em uma dimensão, conforme a figura (2.2).

No problema proposto, consideramos as seguintes condições de contorno e valores iniciais, descritas por meio da função delta de Dirac:

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

em que A é a área da seção transversal do cano e M a massa de substância a se difundir, ou seja.

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

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

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

Diferenciando ambos os lados da igualdade, temos

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

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

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

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

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

é solução da equação (2.16). Resta-nos, agora, aplicar a equação acima às condições iniciais e de contorno desejadas. Fazendo isso, obtemos:

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

que por simples substituição verifica-se ser a solução da equação (2.11) da difusão para uma dimensão.

Considerando a solução simplificada

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

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

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

A integral pode ser resolvida por substituição de variáveis. Fazendo-se

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

e conseqüentemente

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

o que nos permite reduzir a equação (2.20) a

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

2.1.3 Reflexão na borda

Consideremos agora o caso de um cilindro que, diferentemente daquele descrito anteriormente, é infinito apenas para valores positivos de x . Em $x = 0$, há uma borda impermeável. A situação é esboçada na figura (2.3).

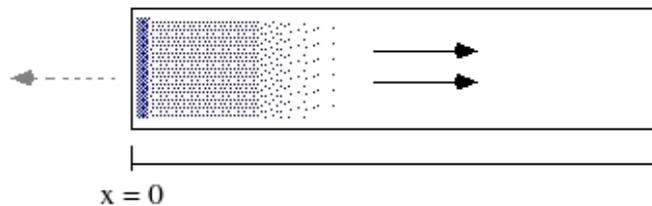


Figura 2.3: Cilindro semi-infinito, não há difusão em $x = 0$.

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

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

Esta equação satisfaz as condições de contorno $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ para $x = 0$.

2.1.4 Distribuições iniciais extendidas

Consideremos agora o caso em que a substância está inicialmente confinada numa determinada região do espaço e não num único plano. Esse é o caso, por exemplo, de uma coluna longa de água que repousa sobre uma longa coluna de solução, conforme ilustra a figura (2.4). Para resolver esse problema, consideremos que a solução final é composta por um número infinito de linhas de fonte sobrepostas, cada linha correspondendo a uma solução para cada elemento de comprimento $\delta\xi$, com força $\delta\xi C_0$. Substituindo os dados

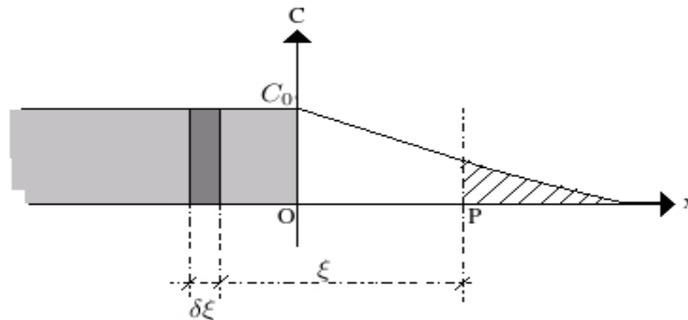


Figura 2.4: A imagem ilustra o caso em que a substância se encontra inicialmente confinada à esquerda da origem.

na equação obtida para o cilindro infinito, podemos escrever:

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

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

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

que pode ser simplificada se fizermos $\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}} = \alpha$. Note que a equação acima nos fornece a quantidade total de substância difundida entre x (que corresponde a uma distância ξ do elemento de comprimento $\delta\xi$) e $+\infty$, que é, na verdade, a quantidade total de substância que se difundiu até o ponto P (ver área hachurada da figura 2.4). Assim, ficamos com

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

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

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

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

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

2.1.5 Sistemas finitos

A equação anterior aplica-se ao caso em que um cilindro contém uma camada de solução coberta por uma coluna infinita de água. Na prática, as mudanças de concentração nunca atingem o topo da coluna. No caso de um sistema finito, isto não é verdade. Consideramos, então, que não há fluxo de substância se difundindo através da parte superior do cilindro. A figura (2.5) ilustra esta situação. A condição de borda citada

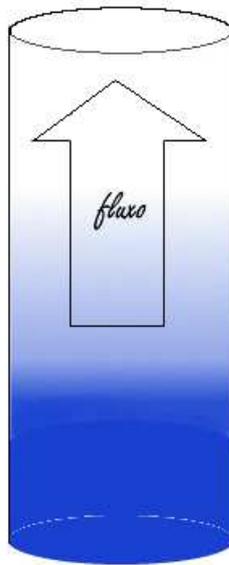


Figura 2.5: Cilindro semi-infinito em que o fluxo na parte superior é zero.

acima pode ser resumida como

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

e

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

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

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

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

2.2 Métodos de solução

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

2.2.1 Método de separação das variáveis

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

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

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

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

temos

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

em que $X = X(x)$, $T = T(t)$ e D é o coeficiente de difusão. Com isso, um lado da equação depende somente de x e o outro de t . Se a igualdade vale para todos os valores de x e

t , então ambos os lados devem ser iguais a uma constante. Essa constante, representada por λ' , é denominada constante de separação. Ficamos, assim, com:

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

e

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

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

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

e

$$X = A \operatorname{sen} \lambda x + B \operatorname{cos} \lambda x, \quad (2.39)$$

com A e B sendo constantes de integração. Quando combinadas, as soluções parciais acima conduzem a

$$C = (A \operatorname{sen} \lambda x + B \operatorname{cos} \lambda x) e^{-\lambda^2 Dt}, \quad (2.40)$$

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

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

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

2.2.2 Transformadas de Laplace

Originário do Cálculo Operacional, o método das transformadas de Laplace permite simplificar a equação da difusão, transformando-a numa equação diferencial ordinária em função das variáveis espaciais.

2.2.3 A integral de Laplace

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.2.4 Aplicações da transformada de Laplace

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

2.2.5 Meio semi-infinito

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

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

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

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

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

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

que pode ser reescrita como

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

que é a derivada segunda em relação a x da transformada de Laplace da concentração.

Integrando por partes a integral anterior, obtemos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

tal como se verificou anteriormente por método diferente.

Capítulo 3

Processos estocásticos

3.1 Introdução

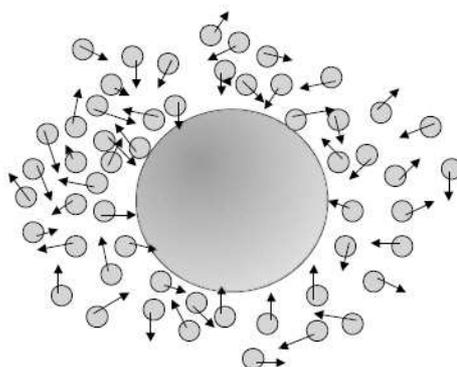


Figura 3.1: Representação esquemática do movimento browniano: moléculas da substância se chocam com a partícula, produzindo o seu movimento errático.

Pequenas partículas imersas em solução realizam um movimento aleatório conhecido popularmente como movimento browniano, pois fora descrito originalmente pelo botânico inglês Robert Brown, em 1828. Esse movimento errático que se deve a inúmeras colisões sofridas pela partícula com outras menores, permite uma descrição mais elegante do fenômeno da difusão, que será tratada com mais detalhes abaixo. As contínuas colisões com partículas menores como as esboçadas na figura (3.1) fazem com que a partícula maior execute um movimento de trajetória semelhante à mostrada na figura (3.2). A curva extremamente irregular resultante deste processo quase não apresenta tangentes, isto é, não é diferenciável. Experimentos também demonstraram que o movimento nunca cessa,

ficando mais intenso quando se reduz a viscosidade do meio ou o tamanho das partículas, ou também quando se aumenta a temperatura.

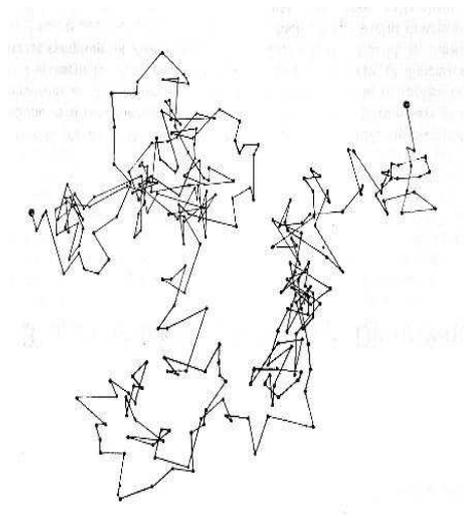


Figura 3.2: Trajetória browniana típica de uma partícula em duas dimensões.

3.1.1 Passeio aleatório

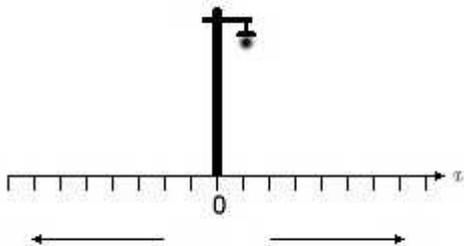


Figura 3.3: O exemplo do bêbado

Para compreendermos o que vem a ser passeio aleatório, será útil conhecer um exemplo clássico de sua aplicação. Nesse, um bêbado caminha a partir de um poste ao longo de uma rua, conforme ilustra a figura (3.3). Cada passo tem o mesmo comprimento l . Consideramos aqui que de tão bêbado, cada passo dado pelo homem independe do passo anterior. Assim, tudo o que podemos dizer é que a cada passo, há uma probabilidade p que o homem ande para a direita e q que ande para a esquerda, onde $q = 1 - p$. Note que

p não necessariamente deve ser igual a q , pois a rua pode estar inclinada, de tal forma que um passo rua abaixo seria mais provável que outro rua acima. Se escolhermos o poste como origem e a rua como o eixo das abcissas, a localização do bêbado se escreveria como $x = nl$, onde n é um inteiro (positivo, negativo ou zero).

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

3.2 A equação de Langevin

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

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

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

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

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

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

já que consideramos os impactos como sendo independentes. A equação citada acima, em conjunto com as propriedades que a seguem, é conhecida como Equação de Langevin.

Dividindo-se ambos os membros da equação pela massa m , a equação de Langevin é escrita na forma

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

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

$$\int e^{i\omega t} \langle \zeta(0)\zeta(t) \rangle dt = \Gamma, \quad (3.5)$$

que independe da frequência ω . Ela apresenta as propriedades

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad (3.6)$$

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t'), \quad (3.7)$$

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

3.2.1 Velocidade quadrática média

A determinação da solução genérica da equação diferencial (3.1) é obtida como segue. Primeiramente, escrevemos $v(t) = u(t)e^{-\gamma t}$, em que $u(t)$ é uma função de t que queremos determinar. Substituindo $v(t)$ na equação em questão, obtemos

$$\frac{d}{dt}[u(t)e^{-\gamma t}] = -\gamma[u(t)e^{-\gamma t}] + \zeta(t), \quad (3.8)$$

que nos dá

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

que tem como solução

$$du = e^{\gamma t}\zeta(t)dt. \quad (3.10)$$

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

$$\int_0^t du = \int_0^t e^{\gamma t'}\zeta(t')dt'$$

$$\begin{aligned}
u(t) - u_0 &= \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt' \\
u(t) &= u_0 + \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt'.
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Como $v(t) = u(t)e^{\gamma t}$, utilizando o resultado anterior obtemos

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} dt', \tag{3.12}$$

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

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t}, \tag{3.13}$$

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

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt', \tag{3.14}$$

donde se obtém

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

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

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} \langle \zeta(t') \zeta(t'') \rangle e^{\gamma(t'+t'')} dt'' dt', \tag{3.16}$$

que pode ser reescrita como

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

Resolvendo a integral em dt'' , ficamos com

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \Gamma e^{-2\gamma t} \int_0^t e^{2\gamma t'} dt', \tag{3.18}$$

donde podemos obter a variância σ^2 resolvendo a integral restante e simplificando, ou seja,

$$\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \tag{3.19}$$

Para tempos longos, a equação anterior se reduz a

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma}, \quad (3.20)$$

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

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T, \quad (3.21)$$

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

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m}. \quad (3.22)$$

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

$$B = 2\alpha k_B T. \quad (3.23)$$

3.2.2 Deslocamento quadrático médio

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

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt', \quad (3.24)$$

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

$$x = x_0 + v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' + \int_0^t e^{-\gamma t'} \int_0^{t'} e^{\gamma t''} \zeta(t'') dt'' dt'. \quad (3.25)$$

Resolvendo a primeira integral, temos

$$v_0 \int_0^t e^{-\gamma t'} dt' = -v_0 \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t'} \Big|_0^t = \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.26)$$

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

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

que ao se integrar em t' , nos dá

$$\int_0^t \zeta(t'') e^{\gamma t''} \int_{t''}^t e^{-\gamma t'} dt' dt'' = \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{-\gamma(t''-t)}) dt''. \quad (3.28)$$

Substituindo os resultados obtidos na equação de partida, ficamos com

$$x = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{-\gamma(t''-t)}) dt'', \quad (3.29)$$

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

$$\langle x \rangle = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.30)$$

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

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

obtendo

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

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

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

ou seja,

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t'-t)}) (1 - e^{-\gamma(t'-t)}) dt', \quad (3.34)$$

Calculando-se a integral restante, obtemos

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\gamma^2} \left[t - \frac{2}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \right]. \quad (3.35)$$

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

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = Dt, \quad (3.36)$$

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

$$D = \frac{\Gamma}{\gamma^2} = \frac{2k_B T}{\gamma m} = \frac{2k_B T}{\alpha} \quad (3.37)$$

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

$$\alpha = 6\pi\eta a, \quad (3.38)$$

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

$$D = \frac{2k_B T}{\gamma m} = \frac{k_B T}{3\pi\eta\alpha}. \quad (3.39)$$

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

3.2.3 Balanço energético

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

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} v^2 = -\alpha v^2 + vF, \quad (3.40)$$

que podemos reescrever como

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{2} v^2 \right) + vF_{at} = vF, \quad (3.41)$$

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

$$\frac{dE_c}{dt} + P_{dis} = P, \quad (3.42)$$

em que $E_c = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2}$ é a energia cinética média, $P_{dis} = \langle vF_{at} \rangle = \langle \alpha v^2 \rangle$ é a taxa de dissipação de energia (potência dissipada) e $P = \langle vF \rangle$ é a taxa de transferência de energia para a

partícula (potência transferida). As parcelas do membro à direita da equação acima podem ser reescritos levando em conta a igualdade $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t})$, ou seja,

$$P = \frac{m\Gamma}{2} = \frac{B}{2m} = \frac{\alpha k_B T}{m}, \quad (3.43)$$

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

3.2.4 Distribuição de probabilidades

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

$$t = n\tau. \quad (3.44)$$

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

$$v_{n+1} = av_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n, \quad (3.45)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \xi_j \rangle &= 0, \\ \langle \xi_j \xi_k \rangle &= \delta_{jk}. \end{aligned} \quad (3.46)$$

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

$$v_n = \sum_{l=0}^{n-1} w_l, \quad (3.47)$$

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

$$g_n(k) = \langle e^{ikv_n} \rangle = \prod_{l=0}^{n-1} \langle e^{ikw_l} \rangle. \quad (3.48)$$

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

$$\langle e^{ikw_l} \rangle = \exp\left(-\frac{a^{2l}\tau\Gamma k^2}{2}\right), \quad (3.49)$$

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

$$g_n(k) = \exp\left(\frac{-b_n k^2}{2}\right), \quad (3.50)$$

em que

$$b_n = \tau\Gamma \sum_{l=0}^{n-1} a^{2l} = \frac{1 - a^{2n}}{1 - a^2} \tau\Gamma. \quad (3.51)$$

Conhecida a função característica $g_n(k)$, para calcularmos a densidade de probabilidades da variável v_n basta aplicar a antitransformada de Fourier à equação (3.50), isto é,

$$P_n(v_n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b_n}} \exp\left\{-\frac{v_n^2}{2b_n}\right\}. \quad (3.52)$$

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

$$\rho(v, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b(t)}} \exp\left\{-\frac{v^2}{2b(t)}\right\}, \quad (3.53)$$

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

$$b(t) = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (3.54)$$

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

$$\rho(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2k_B T}\right\}, \quad (3.55)$$

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

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

$$x_{n+1} = x_n + \tau v_n, \quad (3.56)$$

Igualmente, podemos escrever

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

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

$$x_n = \sum_{l=1}^{n-1} u_l, \quad (3.58)$$

com

$$u_l = \frac{1}{\gamma} (1 - a^l) \sqrt{\tau\Gamma} \xi_{n-1-l}. \quad (3.59)$$

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

$$G_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \prod_{l=1}^{n-1} \langle e^{iku_l} \rangle. \quad (3.60)$$

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

$$G_n(k) = \exp\left(-\frac{d_n k^2}{2}\right), \quad (3.61)$$

com

$$d_n = \frac{\tau\Gamma}{\gamma^2} \sum_{l=1}^{n-1} (1 - a^l)^2 = \frac{\tau\Gamma}{\gamma^2} \left\{ n - 2\frac{1 - a^n}{1 - a} + \frac{1 - a^{2n}}{1 - a^2} - (1 - a)^2 \right\}. \quad (3.62)$$

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

$$\rho_1(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{2d(t)}\right). \quad (3.63)$$

3.2.5 Conjunto de equações de Langevin

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

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) + \zeta_i(t) \quad (3.64)$$

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

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = 0 \quad (3.65)$$

e

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \Gamma_{ij} \delta(t - t'), \quad (3.66)$$

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

$$\frac{d}{dt} x_i = \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j + \zeta_i, \quad (3.67)$$

que pode ser escrita na forma matricial

$$\frac{d}{dt} x = Ax + \zeta, \quad (3.68)$$

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

$$MAM^{-1} = \Lambda, \quad (3.69)$$

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

$$R_{ij}(t) = \sum_k M_{ik} e^{-\Lambda_k t} (M^{-1})_{kj}, \quad (3.70)$$

isto é,

$$R = MD(t)M^{-1}, \quad (3.71)$$

em que $D(t)$ é a matriz diagonal cujos elementos são $D_k = \exp \Lambda_k t$. Diferenciando ambos os membros de equação (3.71) com relação ao tempo, obtemos

$$\frac{d}{dt}R(t) = M\Lambda D(t)M^{-1}. \quad (3.72)$$

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

$$\frac{d}{dt}R(t) = AR(t). \quad (3.73)$$

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

$$x(t) = R(t)x_0 + \int_0^t R(t-t')\zeta(t')dt', \quad (3.74)$$

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

3.2.6 Simulação do movimento aleatório

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

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \zeta(t), \quad (3.75)$$

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

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad (3.76)$$

e

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t-t'), \quad (3.77)$$

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

$$x_{n+1} = x_n + \tau f(x_n) + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n, \quad (3.78)$$

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

$$\langle \xi_n \rangle = 0 \quad (3.79)$$

e

$$\langle \xi_n^2 \rangle = 1. \quad (3.80)$$

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

3.2.7 Equação de Fokker-Planck

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

$$g_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \int e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n. \quad (3.81)$$

Usando a equação de Langevin discretizada, dada por

$$x_{n+1} = x_n + \tau f_n + \sqrt{\zeta \Gamma} \xi_n \quad (3.82)$$

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

$$\langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n) + \sqrt{\zeta \Gamma} \xi_n]} \rangle, \quad (3.83)$$

em que x_{n+1} foi substituído pela forma discretizada já vista na equação (3.56). Como as variáveis x_n e ζ_n são independentes, podemos escrever

$$\langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n)]} \rangle \langle e^{ik\sqrt{\zeta \Gamma} \xi_n} \rangle. \quad (3.84)$$

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

$$\langle e^{ikx_n} \{1 + ik\tau f(x_n)\} \rangle = \langle e^{ikx_n} \rangle + ik\tau \langle f(x_n) e^{ikx_n} \rangle \quad (3.85)$$

para o primeiro termo e

$$1 + ik\tau \langle \zeta_n \rangle - \frac{1}{2} k^2 \tau^2 \langle \zeta^2 \rangle = 1 - \frac{1}{2} k^2 \tau \Gamma. \quad (3.86)$$

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

$$g_{n+1}(k) = g_n(k) + \tau \left\{ ik \langle f(x_n) e^{ikx_n} \rangle - \frac{\Gamma}{2} k^2 \langle e^{ikx_n} \rangle \right\}. \quad (3.87)$$

Duas propriedades são então utilizadas,

$$ik \langle f(x) e^{ikx} \rangle = \langle f(x) \frac{d}{dx} e^{ikx} \rangle = - \int e^{ikx} \frac{d}{dx} [f(x) P_n(x)] dx \quad (3.88)$$

e

$$-k^2 \langle e^{ikx} \rangle = \langle \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} \rangle = \int e^{ikx} \frac{d^2}{dx^2} P_n(x) dx, \quad (3.89)$$

para obtermos, então

$$P_{n+1}(x) - P_n(x) = -\tau \frac{d}{dx} [f(x) P_n(x)] + \tau \frac{\Gamma}{2} \frac{d^2}{dx^2} P_n(x). \quad (3.90)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t), \quad (3.91)$$

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

3.2.8 Solução estacionária

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

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (3.92)$$

Começamos por escrever a equação acima da forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t), \quad (3.93)$$

em que $J(x, t)$ é dada por

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

A equação (3.93) é uma equação de continuidade, sendo $J(x, t)$ a corrente de probabilidade. Supomos, então, que a variável x tome valores entre $[a, b]$ (sendo que tanto a como b podem ser infinitos). Integrando ambos os lados da equação (3.93), temos

$$\frac{d}{dt} \int_a^b P(x, t) dx = J(a, t) - J(b, t). \quad (3.95)$$

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

$$J(a, t) - J(b, t) = 0. \quad (3.96)$$

Como podemos observar, a conservação da probabilidade não depende somente da equação de Fokker-Planck, mas também das condições de contorno $x = a$ e $x = b$. A condição para a qual a corrente de probabilidade é nula chama-se refletora. No regime estacionário, a densidade de probabilidades torna-se independente do tempo t . A equação (3.93) tem seu lado esquerdo anulado e a corrente $J(x, t)$ é também independente de x . Isto significa que seu valor será constante para qualquer valor de x ; como ela é nula nos extremos do intervalo $[a, b]$, concluímos então que será nula para qualquer x . A solução estacionária deve, portanto, satisfazer

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) = 0, \quad (3.97)$$

que pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dt} \ln P(x) = \frac{2}{\Gamma} f(x). \quad (3.98)$$

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

$$f(x) = -\frac{d}{dx} V(x), \quad (3.99)$$

escrevemos

$$\ln P(x) = -\frac{2}{\Gamma} V(x) + C, \quad (3.100)$$

que nos conduz a

$$P(x) = A \exp\left\{-\frac{2}{\Gamma} V(x)\right\}, \quad (3.101)$$

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

3.2.9 Operador de evolução

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

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = -\mathcal{W}P(x, t). \quad (3.102)$$

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

$$\mathcal{W}\phi(x) = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x)\phi(x)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x). \quad (3.103)$$

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

$$-f(x)\phi(x) + \frac{\Gamma}{2}\phi'(x) \quad (3.104)$$

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

$$\int_a^b \mathcal{W}\phi(x)dx = 0. \quad (3.105)$$

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

$$\mathcal{W}P(x) = 0. \quad (3.106)$$

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

$$P(x, t) = e^{t\mathcal{W}}P(x, 0), \quad (3.107)$$

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

$$e^{t\mathcal{W}} = 1 + t\mathcal{W} + \frac{t^2}{2!}\mathcal{W}^2 + \frac{t^3}{3!}\mathcal{W}^3 + \dots \quad (3.108)$$

Diferenciando ambos os membros da equação (3.107) com relação ao tempo e usando a definição anterior, podemos perceber que a equação (3.106) fica satisfeita. Supomos agora que \mathcal{W} possua um espectro discreto. Assim

$$\mathcal{W}\phi_l(x) = \Lambda_l\phi_l(x), \quad (3.109)$$

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

$$P(x, 0) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \phi_l(x), \quad (3.110)$$

que, pela equação (3.107), permite-nos escrever

$$P(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x). \quad (3.111)$$

As autofunções devem satisfazer a equação

$$\Lambda_l \int_a^b \phi_l(x) dx = 0. \quad (3.112)$$

Este resultado se obtém a partir de equação (3.106) e equação (3.109). Podemos mostrar que, de fato, uma das autofunções de \mathcal{W} deve ser a distribuição de probabilidade estacionária. $P(x)$ é a autofunção de valor nulo. Com $\phi_0(x) = P(x)$, $\Lambda_0 = 0$ e considerando $a_0 = 1$, temos

$$P(x, t) = P(x) + \sum_{l=1}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x) \quad (3.113)$$

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

$$P(x, t) = P(x) + a_1 \phi_1(x) e^{-t|\Lambda_1|}. \quad (3.114)$$

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

3.2.10 Equação adjunta

Associamos à equação de Fokker-Planck unidimensional escrita na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = \mathcal{W}P(x, t) \quad (3.115)$$

a equação adjunta

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(x, t) = \mathcal{W}^\dagger Q(x, t), \quad (3.116)$$

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

$$\int \phi(\mathcal{W}^\dagger \chi)^* dx = \int \chi^*(\mathcal{W}\phi) dx, \quad (3.117)$$

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

$$\mathcal{W}^\dagger \chi(x) = f(x) \frac{\partial}{\partial x} \chi(x) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x). \quad (3.118)$$

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

$$\mathcal{W}^\dagger \chi_l = \Lambda_l \chi_l. \quad (3.119)$$

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

$$\int \chi_l^*(x) \phi_l(x) dx = \delta_{l'l} \quad (3.120)$$

e

$$\sum_l \chi_l(x') \phi_l(x) = \delta(x - x'). \quad (3.121)$$

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

$$\phi_l = P(x) \chi_l, \quad (3.122)$$

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

$$\mathcal{W}\phi(x) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x)\phi(x)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) \quad (3.123)$$

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

$$-Pf \frac{\partial}{\partial x} \chi_l + \frac{\Gamma}{2} P \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_l + \Gamma \frac{\partial P}{\partial x} \frac{\partial \chi_l}{\partial x} = \Gamma \Lambda_l P \chi_l. \quad (3.124)$$

Por meio da relação

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) = 0 \quad (3.125)$$

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

$$f \frac{\partial}{\partial x} \chi_l + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi_l = \Lambda_l \chi_l \quad (3.126)$$

3.2.11 Operador hermitiano

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

$$\mathcal{K}\phi(x) = [\psi_0(x)]^{-1}\mathcal{W}[\psi_0(x)\phi(x)], \quad (3.127)$$

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

$$\psi_l(x) = [\psi_0(x)]^{-1}\phi_l(x), \quad (3.128)$$

pois temos

$$\mathcal{K}\psi_l = \psi_0^{-1}\mathcal{W}\phi_l = \phi_0^{-1}\Lambda_l\phi_l = \Lambda_l\phi_l, \quad (3.129)$$

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

$$\mathcal{K}\psi = \psi_0^{-1}\mathcal{W}(\psi_0\psi) = \psi_0^{-1} \left\{ -\frac{\partial}{\partial x}(f\psi_0\psi) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\psi_0\psi) \right\}, \quad (3.130)$$

que por meio da equação

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \psi_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \ln P(x) = \frac{1}{\Gamma} f(x) \quad (3.131)$$

nos permite obter

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

3.2.12 Equação em várias variáveis

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

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N) + \zeta_i(t), \quad (3.133)$$

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

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = 0 \quad (3.134)$$

e

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \Gamma_{ij}(t - t') \quad (3.135)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (f_i P) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P. \quad (3.136)$$

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

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_e(x) + F(t) \quad (3.137)$$

e tal que $\langle F(t) \rangle = 0$, $\langle F(t) F(t') \rangle = B \delta(t - t')$ e $dx/dt = v$, podemos obter uma equação na forma da equação (3.136):

$$\frac{\partial}{\partial t} P = -v \frac{\partial}{\partial x} P - \frac{1}{m} F_e(x) \frac{\partial}{\partial v} P + \frac{\alpha}{m} \frac{\partial}{\partial v} (v P) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} P, \quad (3.138)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} P = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} J_i, \quad (3.139)$$

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

$$J_i = f_i P - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} P. \quad (3.140)$$

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

$$- \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} (f_i P) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P = 0. \quad (3.141)$$

Escrevendo na forma de equação de continuidade, temos

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_j} J_i = 0. \quad (3.142)$$

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

$$f_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \ln P. \quad (3.143)$$

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

$$F_i = 2 \sum_{k=1}^N (G^{-1})_{ik} f_k, \quad (3.144)$$

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

$$F_i = \frac{\partial}{\partial x_i} \ln P. \quad (3.145)$$

Dessa equação resulta a condição procurada

$$\frac{\partial}{\partial x_j} F_i = \frac{\partial}{\partial x_i} F_j, \quad (3.146)$$

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

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial x_i} \Phi. \quad (3.147)$$

Determinando Φ , escrevemos

$$\ln P = -\Phi + \text{constante}, \quad (3.148)$$

tomando a exponencial da equação anterior, temos

$$P = A \exp(-\Phi), \quad (3.149)$$

em que A é uma constante de normalização.

Capítulo 4

Equação de difusão fracionária

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

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

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

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

em que n é um inteiro, e sua versão definida pela função Gama

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

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

4.1 Equação de difusão fracionária linear unidimensional

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

4.2 Derivadas fracionárias aplicadas à variável temporal

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

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

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

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

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

mostrar que a distribuição $\rho(x, t)$ na equação (4.4) é normalizável, vamos reescrevê-la na forma

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

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

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

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

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

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

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

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

com $0 < \gamma < 1$, na qual empregamos o resultado

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

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

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

com

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

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

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

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

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

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

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

Assim, utilizando a relação (4.14) na equação (4.12), obtemos

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

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

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

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

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

e a forma integral das funções H de Fox anteriormente representadas pela relação (4.13).

Com base nesses resultados, concluímos que nossa solução é

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

A figura (4.1) ilustra o comportamento da equação (4.17) para alguns valores de γ , evidenciando o comportamento não gaussiano de $\mathcal{G}(x, t)$ para $\gamma \neq 1$.

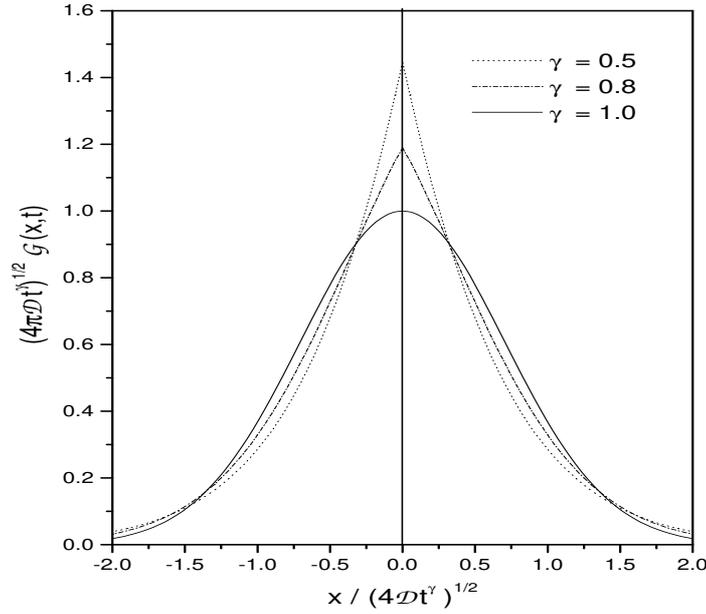


Figura 4.1: Comportamento de $(4\pi\mathcal{D}t^\gamma)^{1/2}\mathcal{G}(x, t)$ vs. $x/(4\mathcal{D}t^\gamma)^{1/2}$, para a equação (4.17) para alguns valores típicos de γ indicados no gráfico.

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

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

com

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

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

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

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

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

Então, podemos mostrar que

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

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

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

com

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

Por outro lado, para o caso de barreiras refletoras, em cujo contorno devemos ter $\partial_x \rho|_{x=0} = \partial_x \rho|_{x=L} = 0$, consideramos que a solução possa ser expressa em termos de uma série em cossenos de Fourier. Assim, aplicando o procedimento do caso anterior, obtemos

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

com

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

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

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

pois $E_\gamma(-n^2\pi^2\mathcal{D}t^\gamma/L^2) \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$. Isto se verifica porque a função $E_\alpha(x)$ no intervalo de γ considerado é uma função que decai de forma monotônica sem apresentar oscilações. O fato de termos uma solução estacionária nos permite também o cálculo da função de autocorrelação estacionária [5], que mostra de que forma as soluções geral e inicial estão relacionadas. Esta função é definida como

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

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

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

Se tomarmos o limite de tempos longos na equação acima verificaremos que $\langle x(t)x(0) \rangle \sim L^2/4$. Esse resultado foi obtido em [5] para a equação de difusão usual, indicando que a derivada fracionária somente fará com que o sistema relaxe de forma anômala até a situação de equilíbrio.

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

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

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

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

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

4.3 Equação de difusão: derivadas fracionárias no espaço

Até o presente momento tratamos apenas de situações em que foram empregadas derivadas fracionárias na variável temporal, de modo que, à luz da abordagem de caminhantes aleatórios, obtivemos alterações somente na função distribuição de tempos de espera $\omega(t)$. Além disso, vimos que as soluções obtidas forneciam segundos momentos finitos, embora não fossem, como no caso usual, lineares com o tempo. O emprego de derivadas fracionárias na variável espacial é representativo de uma situação onde o segundo momento diverge. Este comportamento é característico de distribuições do tipo Lèvy, as quais têm sido aplicadas, por exemplo, no estudo de sistemas caóticos [7], na descrição de transporte em plasma turbulento [6], no movimento bacteriano [8, 9, 10] e também em estudos de Econofísica [11, 12].

Iniciaremos com a observação de que a distribuição de Lèvy

$$L_\mu(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} e^{-ikx - |k|^\mu \mathcal{D}t} \quad (4.31)$$

é solução da equação de difusão

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^\mu \rho}{\partial |x|^\mu} - \frac{\partial}{\partial x} [F(x, t) \rho(x, t)] , \quad (4.32)$$

quando consideramos a ausência de força externa. Para demonstrarmos esse resultado

basta utilizarmos o fato de que $\mathcal{F}\{\partial_{|x|}^\mu \rho(x, t)\} \equiv -|k|^\mu \rho(k, t)$, onde

$$\mathcal{F}\{\rho(x, t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \rho(x, t) \quad (4.33)$$

é a transformada de Fourier. Essa consideração conduz a $\rho(x, t) = L_\mu(x)$, confirmando nossa afirmação inicial. Nesse contexto, aplicando o procedimento do capítulo anterior relativo a caminhantes aleatórios na equação (4.32), obtemos que a distribuição relacionada ao comprimento dos saltos é agora dada por $\lambda(k) = 1 - \sigma^\mu |k|^\mu$, com $\sigma^\mu = \mathcal{D}/\tau^\mu$, para a qual recuperamos o caso usual com $\mu = 2$. Essa distribuição apresenta comportamento assintótico de cauda longa, ou seja, saltos longos possuem uma maior probabilidade de ocorrerem quando comparados com o caso usual.

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

$$\rho(x, t) = \frac{\pi}{\mu|x|} \mathbf{H}_{33}^{21} \left[\frac{|x|}{(\mathcal{D}t^{\alpha+1})^{\frac{1}{\mu}}} \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}) & (1, \frac{\alpha+1}{\mu}) & (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1) & (1, \frac{1}{\mu}) & (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right]. \quad (4.34)$$

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

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\mu|x|} \mathbf{H}_{11}^{22} \left[\left(\frac{\alpha\mu}{\overline{\mathcal{D}}(t)} \right)^{\frac{1}{\mu}} |x| \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}) & (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1) & (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right], \quad (4.35)$$

com $\overline{\mathcal{D}}(t) = \mathcal{D}[1 - \exp(-\alpha\mu t)]$. A figura (4.2) ilustra o comportamento dessa distribuição para alguns valores de μ . Vamos analisar agora a equação (4.32) para uma condição inicial do tipo $\rho(x, 0) = \tilde{\rho}(x)$. Repetindo o procedimento empregado acima obtemos, tomando a transformada de Laplace e Fourier da equação (4.32), que

$$\rho(k, s) = \frac{\rho(k, 0)}{s + \mathcal{D}|k|^\mu}. \quad (4.36)$$

Invertendo a equação anterior obtemos

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\mu(x - x', t - t') \tilde{\rho}(x'), \quad (4.37)$$

com $\mathcal{G}_\mu(x, t) = L_\mu(x, t)$. E a equação integral associada a equação (4.32) é

$$\rho(x, t) = \rho^{(0)}(x, t) - \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \mathcal{G}_\mu^{(2)}(x - x', t - t') F(x', t') \rho(x', t') \quad (4.38)$$

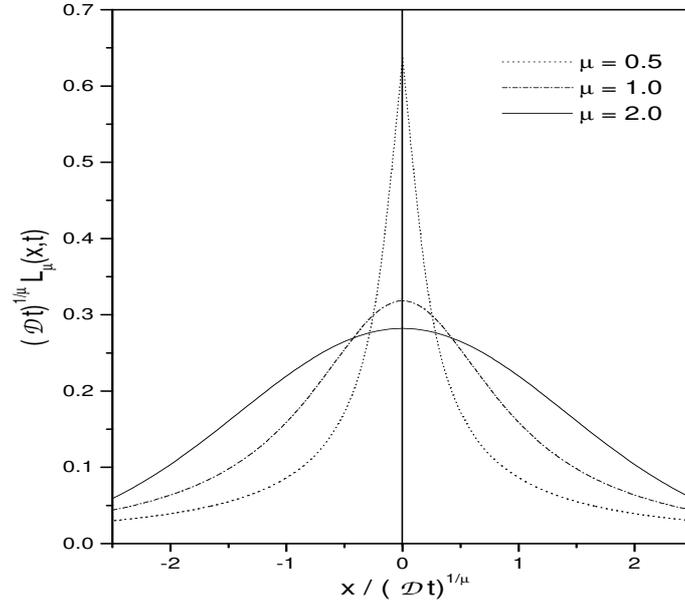


Figura 4.2: Comportamento de $(\mathcal{D}t)^{\frac{1}{\mu}} L_\mu(x, t)$ vs. $x/(\mathcal{D}t)^{\frac{1}{\mu}}$, para a equação (4.34) para alguns valores típicos de μ indicados nos gráficos.

com

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\mu^{(2)}(x, t) &= -\frac{d}{dx} L_\mu(x, t) \\ &= \int_0^\infty \frac{dk}{\pi} k \sin(kx) e^{-t\mathcal{D}|k|^\mu} . \end{aligned} \quad (4.39)$$

A equação (4.38) é justamente a equação integral correspondente à equação (4.32) que pode ser usada para calcular perturbativamente a influência de uma força externa qualquer aplicada ao sistema.

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

Capítulo 5

Conclusão

Inicialmente buscamos melhor compreender o fenômeno da difusão, sendo que para isso nos utilizamos tanto da história do desenvolvimento dessa área, quanto da resolução de problemas simples envolvendo as Leis de Fick. Terminada essa fase inicial, dedicamos ao estudo de vários casos envolvendo a equação de difusão usual, destacando-se as soluções para uma dimensão referentes a uma fonte instantânea no plano, aos casos em que ocorre reflexão numa borda, distribuições iniciais estendidas e sistemas finitos. Dando prosseguimento ao estudo, seguiram-se os métodos utilizados na resolução de equações diferenciais parciais do tipo da equação da difusão. Nesse passo, situações envolvendo o método de separação das variáveis e das transformadas de Laplace foram analisadas. A abordagem estocástica da difusão foi também estudada, tendo sido deduzida da equação de Langevin a equação de Fokker-Planck, que nos dá a evolução temporal da distribuição de probabilidades. Ressaltando que a equação de Fokker-Planck tem a equação de difusão como uma situação particular. Na segunda parte do trabalho, partiu-se para o estudo das equações de difusão fracionárias, que se diferenciam do caso usual por apresentar o segundo momento $\langle x^2 \rangle \propto t^\alpha$, em que $\alpha > 1$ ou $\alpha < 1$. Foi então analisado primeiramente o caso mais simples, da difusão unidimensional, seguindo-se aquele em que a derivada fracionária atua na derivada temporal.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* (Oxford University Press, London, 1956)
- [2] E. Butkov, *Física Matemática* (LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1988)
- [3] J. Philibert, *One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, Before and Beyond*, *Diffusion Fundamentals* 4, 6.1-6.19 (2006).
- [4] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001).
- [5] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods: for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* (Springer Series in Synergetics, New York, 1996).
- [6] R. Balescu, *Phys. Rev. E* **51**, 4807 (1995).
- [7] G.M. Zaslavsky, *Physics Reports* **371**, 461 (2002).
- [8] J. Klafter, B.S. White, M. Levandowsky, in: W. Alt, G. Hoffmann (Eds.), *Biological motion, Lecture Notes in Biomathematics*, Vol. 89, Springer, Berlin, 1990.
- [9] C.K. Mathews, K.E. van Holde, *Biochemistry*, 2nd Edition, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1996.
- [10] H. Linder, J.B. Metzler, *Biologie*, Stuttgart, 1984.
- [11] N.M. Rosario, *Physica A* **179**, 232 (1991).
- [12] A. Figueiredo, I. Gleria, R. Matsushita e S. Da Silva *Physica A* **323**, 601 (2003).
- [13] R. Metzler and J. Klafter, *Phys. Rep.* **339**, 1 (2000).
- [14] H. Spohn, *J. Phys. I France* 3, 69 (1993).

- [15] C.-K. Peng, J. Mietus, J.M. Hausdorff, S. Havlin, H.E. Stanley e A. L. Goldberger, Phys. Rev. Lett. 70, 1343 (1993).
- [16] V. Plerou, P. Gopikrishnan, L. A. N. Amaral, et al., Phys. Rev. E 62, R3023 (2000).
- [17] H. Schriessel e A. Blumen, Fractals 3, 483 (1995).
- [18] R. Metzler, E. Barkai e J. Klafter, Physica A 266, 343 (1999).
- [19] S. S. Plotkin e P. G. Wolynes, Phys. Rev. Lett. 80, 5015 (1998).
- [20] L. F. Richardson, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 110, 709 (1926).
- [21] A. N. Komolgorov, C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS 30, 301 (1941).
- [22] N. Su, Environ. Modell. Softw. 19, 345 (2004).
- [23] M.F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky e U. Frisch, Lévy flights and related topics in physics (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [24] C. Tsallis, S.V.F. Levy, A. M. C. Souza e R. Maynard, Phys. Rev. Lett. 75, 3589 (1995) [Erratum: 77, 5442 (1996)]; D.H. Zanette e P.A. Alemany, Phys. Rev. Lett. 75, 366 (1995); M. O. Caceres e C. E. Budde, Phys. Rev. Lett. 77, 2589 (1996); D. H. Zanette e P. A. Alemany, Phys. Rev. Lett. 77, 2590 (1996); M. Buiatti, P. Grigolini e A. Montagnini, Phys. Rev. Lett. 82, 3383 (1999); D. Prato e C. Tsallis, Phys. Rev. E 60, 2398 (2000).
- [25] T. Kosztolowicz, K. Dworecki, and St. Mrowczynski, Phys. Rev. Lett. 94, 170602 (2005).