

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS - CCE
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - DFI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - PFI

DENNER SERAFIM VIEIRA

EQUAÇÕES DE DIFUSÃO E O CÁLCULO FRACIONÁRIO

Maringá

2015

DENNER SERAFIM VIEIRA

EQUAÇÕES DE DIFUSÃO E O CÁLCULO FRACIONÁRIO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física do Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador:

Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Maringá

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

V6657e Vieira, Denner Serafim
Equações de difusão e o cálculo fracionário
/ Denner Serafim Vieira. – Maringá, 2015.
186 f.; Il. Graf.

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.

Dissertação (Mestre em Física) – Universidade
Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas,
Departamento de Educação Física, Programa de
Pós-Graduação em Física -PFI.

1. Difusão usual. 2. Difusão anômala. 3. Cálculo
fracionário. 4. Dessorção. 5. Sorção. I. Lenzi, Ervin
Kaminski, orient. II. Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-graduação em Física- PFI.
III. Título.

530.112 21.ed.

AHS-001804
Cicilia C. Maria

*Dedico este trabalho a minha mãe e aos amigos
que aquecem meu coração como uma xícara de
café em uma tarde chuvosa de inverno.*

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos deste tipo são difíceis de se fazer, pois podemos acabar nos esquecendo de alguém importante que deveria ser mencionado. Por esse motivo, agradeço realmente a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, não somente no que consiste na parte escrita, mas também nas descontrações fora deste âmbito, que me permitiram, com o exagero da palavra, manter a sanidade e a felicidade de maneira que eu pudesse terminar de escrever a dissertação sem maiores problemas e/ou preocupações. Gostaria de agradecer à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro ao longo de todo este período.

Agradeço especialmente à minha mãe, exemplo de vida para mim. Batalhadora e alegre, sempre me ensinou direta ou indiretamente que as coisas belas da vida se constroem com simplicidade, humildade e bastante luta e que as coisas boas sempre existem em maior proporção àqueles que procuram enxergá-las.

Agradeço também a Deus, que me deu o dom da vida, a qual considero maravilhosa, permitindo que eu pudesse aproveitar esta oportunidade de grande importância para meu crescimento profissional.

Gostaria de agradecer ao Professor Ervin, o qual me permito chamar às vezes de Ervin, não por falta de respeito, mas pela atmosfera de amizade que ele proporcionou e proporciona, não só a mim, mas a todos que o tratam com respeito e seriedade. Posso dizer que tê-lo como orientador me permitiu adquirir um conhecimento ímpar e ter um excelente amigo, com o qual espero manter contato para que futuras colaborações possam ser realizadas. Obrigado pela paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer também aos amigos que se fizeram presentes, o companheirismo de todos foi essencial. Em especial, gostaria de agradecer ao meu grande amigo Vinicius Granatto Camargo, sempre disposto a ter uma conversa de qualidade e a dividir seus sucessos, frustrações e, claro, as xícaras de café que cabiam no peito como um abraço. Obrigado pelo convite, será uma honra ser seu padrinho de casamento!

Não poderia deixar de dedicar algumas palavras para a pessoa que sempre me acolhe nos melhores e nos piores momentos, ajustando meu humor com todo seu carinho, paciência e amor. Amanda, obrigado por fazer parte da minha vida e fazer de mim uma pessoa melhor e mais determinada, espero que eu também seja essa fonte de inspiração e esse porto seguro para você de maneira recíproca.

Como últimas palavras, deixo meus sinceros agradecimentos a todos os professores da Pós-graduação. Foi um período único como supostamente deveria ser. Aproveito para me desculpar se alguma vez faltei com o devido respeito. E gostaria de dizer que todos foram, em momentos especiais e particularmente propícios, a fonte de determinação que eu precisava para não desanimar, sendo que este ânimo preenchia meu peito quase que instantaneamente quando eu recebia elogios. Um elogio vindo de qualquer pessoa, mas principalmente de quem se admira, pode fazer maravilhas no dia de uma pessoa, inclusive impedi-la de desistir de seus sonhos e objetivos. Por isso e por outras coisas, eu lhes agradeço. Obrigado!

“Ignorantia scientiae inimica” (Ioannis Iacobus Grynaeus)

RESUMO

Alguns sistemas que envolvem fenômenos de transporte não são explicados adequadamente por uma equação de difusão usual, sendo, por vezes, empregadas equações do tipo difusão com operadores fracionários. Em geral, equações com operadores fracionários possuem soluções dadas em termos das funções de Mittag-Leffler e da função H de Fox, as quais estão intimamente ligadas com o cálculo fracionário. Nesse contexto, este trabalho aborda o estudo de fenômenos de difusão e como as ideias dentro desse campo de estudo foram se desenvolvendo. Um dos principais objetivos do trabalho é investigar sistemas que apresentam comportamentos difusivos anômalos, os quais são regidos por equações diferenciais com operadores fracionários. Assim, faz-se primeiramente uma introdução sobre esse tipo de cálculo, enfatizando algumas propriedades que foram pertinentes na solução dos problemas tratados neste trabalho. Além das ferramentas de cálculo fracionário, discute-se o modelo da caminhada aleatória contínua no tempo. Esse tópico tem como objetivo mostrar como as distribuições de passos e de tempos entre os passos podem influenciar no comportamento do sistema, fato este que o leva a ser regido por equações diferenciais distintas. O primeiro caso estudado é um sistema com vínculo geométrico. Nesse problema, as partículas no volume se encontram em uma região onde existe uma esfera de raio \mathcal{R} , de modo que elas possam ser adsorvidas e/ou dessorvidas da superfície dessa esfera. Tais fenômenos dependem da escolha do kernel da condição de contorno integro-diferencial associada à superfície. O outro sistema estudado consiste em um modelo que considera uma generalização de uma equação cinética de primeira ordem. Aqui se estuda a dispersão de um sistema em meio a outro, onde partículas, por meio de processos químicos ou físicos, podem ser sorvidas e/ou dessorvidas. O último problema analisado é o transporte de partículas carregadas em uma célula eletrolítica em três dimensões. Nessa última parte do trabalho, o objetivo é calcular uma expressão para a impedância elétrica do sistema. Além disso, analisam-se os casos em que os eletródos são bloqueantes e quando esses estão sujeitos a efeitos de adsorção e/ou dessorção. A partir da expressão obtida, faz-se uma comparação com a do caso unidimensional para analisar se comportamentos diferentes surgem.

Palavras-chave: Difusão usual. Difusão anômala. Cálculo fracionário. Dessorção. Sorção.

ABSTRACT

Some systems involving transport phenomena are not adequately explained by a usual diffusion equation, therefore, diffusion type equations with fractional operators are sometimes employed. In general, solutions for equations with fractional operators are given in terms of Mittag-Leffler and H Fox functions, and these are closely linked to fractional calculus. In this context, this paper deals with the study of diffusion phenomena and how the ideas within this field of study were developed. One of the main objectives of the study is to investigate systems that show anomalous diffusive behaviour, which are governed by differential equations with fractional operators. Thus, an introduction to this type of calculus was carried out, emphasizing some properties that were relevant to solve the problems addressed in this work. In addition to the fractional calculus tools, the continuous time random walk model is discussed. This topic aims to show how the distribution of steps and time lapse between these steps can influence the system's behaviour, a fact that leads it to be governed by distinct differential equations. The first case studied is a system with a geometric bond. Here, the particles in bulk are in a region where there is a sphere of radius \mathcal{R} , so that they can be adsorbed and/or desorbed from the surface of this sphere. Such phenomena depend on the choice of the kernel of the integro-differential boundary condition associated with this surface. The other system studied consists of a model that considers a generalization of a first order kinetic equation. Here, the dispersion of one system into another is studied, where particles, through chemical or physical means, may be sorbed and/or desorbed. The last problem discussed is the transport of charged particles in an electrolytic cell in three dimensions. In this final part of the work, the objective is to calculate an expression for the electrical impedance of the system and to analyze the cases when the electrodes are perfectly blocking or whether they are subjected to the effects of adsorption and/or desorption. From the obtained expression, a comparison is made with the one-dimensional case in order to analyze whether different behaviors arise.

Keywords: Usual Diffusion. Anomalous Diffusion. Fractional Calculus. Desorption. Sorption.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Trecho retirado da obra original <i>Théorie Analytique de la Chaleur</i>	8
1.2	Trecho retirado da adaptação do inglês da obra original <i>Théorie Analytique de la Chaleur</i>	8
1.3	Ilustração do fluxo de calor em um sólido simétrico	12
1.4	Ilustração do fluxo de calor entre as isotermas de um sólido disforme	12
1.5	Ilustração da relação de recorrência (1.71)	28
1.6	Tabela contendo detalhes utilizados no trabalho de Richardson, como o tipo de sistema analisado, as referências dos dados, os valores da difusividade K e os da variável l	30
1.7	Gráfico de $\text{Log}_{10} K \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}) \times \text{Log}_{10} l \text{ (cm)}$, isto é, do logaritmo da difusividade K em unidades de cm^2s^{-1} em função do logaritmo da distância de separação l em unidades de cm	31
3.1	À esquerda: CTRW bidimensional, podendo representar o movimento Browniano. Os tempos de espera são representados pelos círculos, sendo o tamanho do diâmetro diretamente proporcional ao tempo de espera antes de o próximo passo ser dado, e sendo o tamanho dos passos representados aqui como equidistantes. À direita: diagrama de x por t de uma CTRW unidimensional em que tanto os passos quanto os tempos de espera são variáveis aleatórias obtidas a partir de uma PDF	81
4.1	Essa figura ilustra a possível aplicação do formalismo apresentado aqui, em que as partículas são adsorvidas e podem ser desorvidas em uma superfície esférica	95
4.2	Comportamento da função de Green (4.56) para diferentes valores do coeficiente de difusão. Consideram-se, por simplicidade, $\kappa' = 1$, $\alpha = 1/2$, $t = 0, 1$, $\mathcal{R} = 1$ e $\gamma = 1$ em unidades arbitrárias	103

4.3	Comportamento da equação (4.59), isto é, da probabilidade de sobrevivência $\mathcal{S}(t)$ versus t para diferentes valores de α . Por simplicidade, assumem-se $\phi(r) = (1/r^2)\delta(r - 3/2)$, $\kappa' = 1$, $\mathcal{K}_\gamma = 1$, $\mathcal{R} = 1$ e $\gamma = 1$ em unidades arbitrárias	106
5.1	Comportamento do desvio quadrático médio $\Delta_x^2(t)$ versus t considerando dois valores distintos para a condição inicial e taxas constantes. Consideram-se $\gamma = 1$ na Figura 5.1a e $\gamma = 1/2$ na Figura 5.1b. Por simplicidade, foi assumido que $k_f = 1$, $k_b = 1$ e $\mathcal{K}_{\gamma,\mu} = 1$	116
5.2	Comportamento de $1/(t^{2/\mu}\rho^2(0,t))$ versus t considerando duas condições iniciais diferentes e taxas constantes. Consideram-se, por simplicidade, $\gamma = 1$, $k_f = 1$, $k_b = 1$ e $\mathcal{K}_{\gamma,\mu} = 1$	117
5.3	Comportamento de $\mathcal{S}(t)$ considerando diferentes $k_f(t)$ e $k_b(t)$. As linhas vermelha (tracejada), preta (sólida) e verde (pontilhada) correspondem aos casos $\bar{k}_f(s) \sim k_f s^{\eta_f}$, $\bar{k}_b(s) = k_b$, $\bar{k}_f(s) = k_f$, $\bar{k}_b(s) = k_b$, $\bar{k}_f(s) = k_f/s^{\eta_f}$ e $\bar{k}_b(s) = k_b$ respectivamente. Por simplicidade, consideram-se $k_f = 1$, $\eta_f = 1/2$, $\rho_i = 1$, $\Gamma_i = 0$ e $k_b = 1$ em unidades arbitrárias	118
5.4	Comportamento de $\rho(x,t)$ considerando diferentes condições iniciais. Figura 5.4a ilustra o caso $\mu = 2$ e Figura 5.4b o caso $\mu = 3/2$. Por simplicidade, consideram-se $k_f = 1$, $k_b = 1$, $\gamma = 1$ e $\mathcal{K}_{\gamma,\mu} = 1$ em unidades arbitrárias	124
5.5	Comportamento de $\rho(x,t)$ versus x considerando diferentes $k_f(t)$ e $k_b(t)$. As linhas preta, vermelha e verde correspondem a $k_f(t) = k'_f e^{-t}$ com $k_b(t) = k'_b e^{-t}$, $k_f(t) = k'_f$ com $k_b(t) = k'_b e^{-t}$ e $k_f(t) = k'_f$ com $k_b(t) = k'_b$ respectivamente. Por simplicidade, consideram-se $k'_f = 5$, $k'_b = 1/2$, $\gamma = 1$, $\mu = 1.1$, $t = 1/2$ e $\mathcal{K}_{\gamma,\mu} = 2$ em unidades arbitrárias	125
6.1	Ilustração de uma célula eletrolítica	129
6.2	Ilustração do corte transversal de uma célula eletrolítica	129
6.3	Esquema do corte transversal da célula eletrolítica	137
A.1	Função $\Gamma(z)$ no intervalo $-5 < z < 5$.	158

LISTA DE TABELAS

2.1	Derivadas fracionárias	54
2.2	Transformadas integrais dos operadores fracionários.	77
3.1	Equações diferenciais segundo o comportamento de $\langle x^2 \rangle$ e $\langle t \rangle$	90

SUMÁRIO

I	Desenvolvimento histórico sobre os fenômenos difusivos e o cálculo fracionário	5
1	UM PASSEIO PELA HISTÓRIA DOS FENÔMENOS DIFUSIVOS	6
1.1	Processos difusivos: tudo se resume a uma equação de Fourier	6
1.2	O trabalho de Fourier	7
1.3	As leis de Adolph Fick	9
1.4	A equação de continuidade	14
1.5	Movimento Browniano e os caminhos aleatórios para a equação de difusão . . .	17
1.5.1	O modelo de Einstein	18
1.5.2	A equação de Paul Langevin	23
1.5.3	Caminhada aleatória e o andar do bêbado	25
1.6	Difusão anômala: Richardson e os movimentos turbulentos	29
1.7	Fenômenos subdifusivos	33
1.8	Por que a difusão usual é considerada o caso normal?	34
2	UM APANHADO SOBRE O CÁLCULO FRACIONÁRIO	37
2.1	A origem do cálculo fracionário	37
2.1.1	O operador de integral fracionária de Riemann-Liouville	40
2.1.2	O operador de Grűwald-Letnikov	45
2.1.3	O operador de Caputo	52
2.1.4	O operador de Riesz-Weyl	53
2.2	As funções de Mittag-Leffler e H de Fox	54
2.2.1	A função de Mittag-Leffler	55
2.2.2	A função H de Fox	57
2.3	As transformadas integrais	64

2.3.1	Transformada de Fourier	64
2.3.2	Transformada de Laplace	68
2.3.3	Transformadas integrais no cálculo fracionário	71
3	DA CAMINHADA ALEATÓRIA À EQUAÇÃO DE DIFUSÃO FRACIONÁRIA	79
3.1	Longos tempos de espera	86
3.2	Voos de Lévy	88
3.3	Longos tempos de espera e voos de Lévy	89
II	Análise de sistemas físicos regidos por equações de difusão e equações fracionárias do tipo difusão	91
4	EQUAÇÃO DE DIFUSÃO FRACIONÁRIA NO TEMPO COM SIMETRIA RADIAL E CONDIÇÕES DE CONTORNO INTEGRO-DIFERENCIAIS	92
4.1	Processos de sorção e desorção	93
4.2	A equação de difusão e as condições de contorno	93
4.3	Métodos utilizados para a solução da equação de difusão fracionária	95
4.4	Sobre os resultados	106
5	PROCESSOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO GOVERNADOS POR EQUAÇÕES DE DIFUSÃO FRACIONÁRIA	108
5.1	Introdução ao problema	109
5.2	Resolvendo a equação fracionária do tipo difusão com termo de reação	110
5.3	Sobre os resultados	126
6	IMPEDÂNCIA ELÉTRICA EM CÉLULAS ELETROLÍTICAS	127
6.1	Primeiro caso: eletrodos perfeitamente bloqueantes	128
6.2	Soluções da equação de Poisson	131
6.3	O potencial da célula eletrolítica	136
6.4	O campo elétrico e a impedância total	141
6.5	Segundo caso: eletrodos sujeitos a efeitos de adsorção	144
6.6	Sobre os resultados	148
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	150

Apêndice A Funções especiais	153
A.1 A equação de Bessel e suas primeiras soluções	153
A.1.1 Outros tipos de funções de Bessel	155
A.2 Função Gamma	157
Apêndice B O método das funções de Green	159
B.1 Operadores Hermitianos	159
B.2 Funções de Green	161
Referências	165

INTRODUÇÃO

Francis Bacon (1561-1626) é um dos pioneiros na articulação do que é o método da ciência moderna. O método Baconiano ou *Indutivismo* consiste na observação de alguns fatos de maneira que eles sejam coletados como dados em um experimento e, a partir disso, algum tipo de teoria possa ser desenvolvida. Essa linha de pensamento ficou famosa devido aos trabalhos realizados por Galileu Galilei (1564-1642) e Isaac Newton (1643-1727). Nesse período, diversos pensadores começam a ver a importância da conciliação de observações experimentais com teorias propícias e a difundir o método Baconiano. Herbert Douglas Anthony, em uma avaliação moderna da realização do trabalho de Galileu, escreve [1]: “a coisa mais importante na opinião de Galileu era aceitar os dados e construir a teoria para adequar-se a eles.”

Em meados do século XX, em Viena, uma linha de pensamento surge reforçando alguns aspectos da teoria de F. Bacon. O *positivismo lógico* é uma forma extrema de empirismo. Esse movimento complementa a teoria baconiana ao impor que as teorias propostas a partir de observações não devem ser somente justificadas, mas também verificadas mediante um apelo aos fatos adquiridos.

Esse método científico descrito se aplica às mais diversas áreas da ciência, como a biologia e a física. Diversas contribuições valiosas à ciência são feitas seguindo esse método. O monge agostiniano e botânico Gregor Mandel (1822-1884), conhecido como *Pai da genética* e cujas observações mais rigorosas são conhecidas como *Leis de Mendel*, analisa matematicamente os resultados entre os diversos cruzamentos de vários tipos de plantas, principalmente de ervilheiras cultivadas na horta do mosteiro onde vivia. Em física, Johannes Kepler (1571-1630), obtém as leis da mecânica celestial a partir de observações astronômicas, conhecidas como *Leis de Kepler*; e Galileu obtém leis de movimento a partir da observação de seus experimentos de plano inclinado em que desmistifica a afirmação¹ de Aristóteles (384 a.C.-322 a.C.).

Diante desse contexto, pode-se dizer que uma das vertentes de se fazer pesquisa em física pode ser resumida em quatro itens: (i) observação de um fenômeno natural de interesse; (ii) realização de ensaios posteriores a fim de se ter uma reprodutibilidade do fenômeno em questão para a obtenção de dados de tal comportamento; (iii) análise dos dados obtidos e a procura de uma lei, uma equação ou um modelo de simulação que explique o sistema físico; (iv) concor-

¹A afirmação que se refere neste trecho é a de que corpos mais pesados caem mais rapidamente do que corpos mais leves.

dância e previsões do modelo proposto com a reprodutibilidade comportamental do sistema em análise [2].

Historicamente, observam-se situações em que teorias solidificadas não conseguem explicar fenômenos pertinentes a tal área. Um exemplo é caso do estudo do comportamento óptico da luz. James Clark Maxwell (1831-1879) explica os fenômenos eletromagnéticos fazendo constatações de que a luz é uma onda eletromagnética e, por um longo período de tempo, faz sua teoria permanecer em fortes alicerces. Anos mais tarde, alguns comportamentos associados à luz não são explicados satisfatoriamente com as teorias ali existentes. Em 1905, Albert Einstein (1879-1936) propõe que a luz é composta de corpúsculos, *fótons*, conseguindo, então, uma explicação adequada para fenômenos observados, como o fotoelétrico, que lhe rendeu o prêmio Nobel em 1921. A partir dessa suposição, diversas consequências e implicações importantes foram observadas. Um outro exemplo é o da energia ser considerada contínua até que Max Planck (1858-1947) a discretiza, a fim de remediar fenômenos inexplicáveis que são observados na curva de espectro de radiação de corpo negro. Isso contribui de maneira significativa para o raciocínio de Einstein mencionado.

Em contrapartida ao método científico discutido até agora, muitas vezes são propostas teorias que não são advindas de observações experimentais, e sim do desenvolvimento de modelos teóricos. Alguns exemplos são os trabalhos de Albert Einstein sobre a relatividade especial (1905) e geral (1916), que vêm sendo comprovados até hoje, e o trabalho de Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) sobre monopolos magnéticos e a quantização da “carga magnética”, que ainda permanece sem um desfecho apropriado. Outro exemplo é o de Peter Higgs (1929), que propõe, em 1960, a existência de uma partícula elementar, o Bóson de Higgs, que é comprovada somente em 2012, por meio de experimentos no acelerador de partículas.

Os fenômenos de difusão ou de transporte são um dos exemplos de fenômenos naturais que foram estudados obedecendo à descrição do método científico comentado. Diversos pesquisadores, como Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), Thomas Graham (1805-1869), Adolph Eugen Fick (1852-1937), observam fenômenos de transporte em sistemas diversos e formulam teorias que cabem no contexto de pensamento das discussões feitas até aqui: eles observam fenômenos distintos em sistemas distintos e chegam em resultados que concordam entre si. A riqueza e a vantagem de se ter mais de uma vertente teórica explicando um mesmo fenômeno é que, na maioria das vezes, tais vertentes conseguem predizer os mesmos resultados fundamentais e, por vezes, chegar a determinadas particularidades. Tal diversidade abre novos caminhos para que ideias possam ser estendidas para outros tipos de fenômenos e, em alguns casos, para outras áreas de pesquisa.

Historicamente, a área de estudo dos fenômenos difusivos tem sido de grande importância e interesse em física. Diversos cientistas fazem seus estudos sobre esses fenômenos de transporte e consolidam uma base sólida para tais fenômenos. Lewis Fry Richardson (1881-1953), por exemplo, faz um trabalho que é um tratado sobre turbulência, em que mostra que alguns sistemas não se comportam de maneira usual como em outros estudados por diferentes pesqui-

sadores.

Neste trabalho, a equação de difusão, uma equação diferencial parcial em sua forma usual, será objeto de estudo no capítulo primeiro, em que uma parte histórica será comentada. Também, serão ilustradas algumas das possíveis maneiras de se derivar a equação de difusão, incluindo os métodos para resolvê-la e quais resultados eles fornecem; e serão ilustrados casos em que a difusão anômala aparece.

A compreensão desse tipo de difusão exige o uso de cálculo fracionário, que será tratado no segundo capítulo, o qual versará sobre aspectos históricos e analíticos do cálculo fracionário, bem como sobre a descrição das transformadas e das funções especiais necessárias em questão.

Ainda no âmbito do cálculo fracionário e da difusão, o terceiro capítulo abordará o problema do caminhante aleatório contínuo no tempo. Será visto que diferentes distribuições de passos e de intervalos de tempo entre eles podem levar a equações que se parecem com uma equação de difusão usual, mas que caracterizam processos de transporte anômalo.

O quarto capítulo será dedicado ao estudo de um sistema físico com vínculo geométrico esférico governado por uma equação de difusão fracionária, também conhecida como equação de difusão de Schneider-Wyss. Sistemas difusivos com geometria esférica são de grande interesse para o estudo de medicamentos, tanto no tratamento direto de patologias quanto no desenvolvimento de fármacos [3, 4]. Um fato importante é a análise feita dos parâmetros obtidos na solução analítica do problema, o que permite uma descrição mais realista do sistema.

No quinto capítulo, será analisado um problema parecido com o do quarto. Serão investigados processos de adsorção e dessorção, em que a substância estudada, um fluido, difunde-se em meio a uma outra substância, de maneira que haja a possibilidade de uma reação de algum tipo, química ou física, entre esses dois tipos de substâncias.

Por fim, no sexto capítulo, uma breve introdução sobre células eletrolíticas será feita, explicando um pouco sobre o sistema físico e qual a importância dele em algumas áreas, como a do desenvolvimento tecnológico, industrial e biológico. O objetivo deste capítulo é encontrar uma expressão para a impedância elétrica da célula eletrolítica, mostrando com detalhes a abordagem matemática e de que maneira a solução se comporta quando se toma o limite para o caso unidimensional.

No apêndice A, serão feitos comentários sobre funções especiais, como a função de Bessel, mostrando desde a equação diferencial da qual ela é solução até algumas propriedades mais gerais. No apêndice B, o método de funções de Green também será comentado, mostrando suas principais características, como o tipo de equação diferencial que se deve ter para aplicar o método, o que implica um comentário sobre operadores autoadjuntos. Questões como a descontinuidade e as condições de contorno que facilitam a solução dos problemas também serão abordadas.

Este trabalho tem como primeiro objetivo elucidar alguns pontos históricos sobre os fenômenos difusivos, destacando sua importância no desenvolvimento da ciência e como novas ferramentas matemáticas foram necessárias para explicar com maior precisão alguns desses

eventos. Outra finalidade é mostrar as características dos instrumentos matemáticos utilizados e quais deles são mais pertinentes para descrever diferentes sistemas difusivos. Posteriormente, o propósito é entender quais comportamentos alguns sistemas apresentam quando sujeitos a diferentes tipos de condições.

Parte I

Desenvolvimento histórico sobre os fenômenos difusivos e o cálculo fracionário

CAPÍTULO 1

UM PASSEIO PELA HISTÓRIA DOS FENÔMENOS DIFUSIVOS



s fenômenos difusivos sempre foram de interesse de vários pesquisadores, não só no âmbito da física, mas também em áreas como biologia, engenharia e até ciências econômicas. Alguns pesquisadores como Fourier, Fick e Richardson fizeram grandes contribuições para essa área da ciência, criando um alicerce e mostrando que existem diferentes tipos de regimes difusivos.

1.1 Processos difusivos: tudo se resume a uma equação de Fourier

Historicamente, a área de estudo dos fenômenos difusivos foi de interesse de vários pesquisadores, matemáticos, médicos e, sobretudo, físicos. Esse fenômeno abrange os mais diversos sistemas, desde sociais, em que existe o conceito de *difusão cultural*, até biológicos, em que diversos fenômenos importantes podem ser estudados, como o processo de respiração animal causado pelas diferenças de concentração entre CO_2 e O_2 [5]. Contudo, os fenômenos de transporte tiveram uma de suas primeiras constatações feita pelo poeta e filósofo Romano Lucretius (99 a.C.-55 a.C.) em *The Nature of Things*¹ datada de 60 a.C. [2]. Em alguns trechos dessa obra, a descrição do movimento de grãos de areia no ar pode ser encontrada de uma forma bastante detalhada, como pode ser visto no fragmento a seguir, retirado de uma tradução do texto original [6]: “first of all, some part of earth, when baked by ceaseless suns, trodden by the force of many feet, gives off a mist and flying clouds of dust, which stormy winds scatter through all the air”.²

¹A *Natureza das Coisas* [tradução nossa].

²“primeiramente, alguma parte da terra, quando aquecida por sóis incessantes, pisoteada pela força de muitos pés, emite uma névoa e nuvens flutuantes de poeira, as quais tempestuosos ventos espalham pelo ar”. [[6], tradução nossa].

Posteriormente, na história da difusão no âmbito da física, pesquisadores como Fourier, Thomas Graham, Adolph Eugen Fick e Lewis Fry Richardson fizeram contribuições diversas para o avanço dessa área. Enquanto isso, alguns pesquisadores como Pierre-Simon de Laplace, Thorvald Nicolai Thiele, Lord Rayleigh, Louis Jean-Baptiste Alphonse Bachelier, dos quais nem todos eram físicos, estudaram sistemas que, de certa forma, não possuíam nenhuma característica intrínseca relacionada a fenômenos difusivos. Ainda assim, eles chegaram a equações diferenciais que descrevem um processo de transporte, ou seja, por meio de seus estudos, encontraram uma equação contendo a mesma estrutura de uma equação de difusão - primeiramente descrita por Fourier no trabalho sobre a propagação do calor em sólidos.

Nas seções seguintes, serão comentados de maneira breve alguns trabalhos importantes para o desenvolvimento matemático dos fenômenos difusivos, destacando-se os trabalhos de Fourier, Fick, Richardson, que têm um aspecto mais macroscópico. Adentrando um pouco mais no assunto e na matéria, alguns pontos dos trabalhos de Robert Brown serão elucidados de maneira a mostrar sua grande contribuição aos estudos do fenômeno, que recebeu o nome de *Movimento Browniano*. Na sequência, serão comentados aspectos formais sobre o passeio aleatório e os trabalhos de Einstein e Paul Langevin (1872-1946), suas tentativas bem sucedidas de descrever matematicamente o movimento browniano e como eles ajudaram a concretizar o conceito atômico da matéria.

1.2 O trabalho de Fourier

Fourier é um cientista famoso por suas contribuições à física matemática, como a série de Fourier, os coeficientes de Fourier, análise de Fourier e, também, a transformada de Fourier, que possui uma gama de aplicabilidades, incluindo sua aplicação ímpar na solução de equações diferenciais [7]. Uma obra que faz uma abordagem histórica da vida de Fourier sob um aspecto geral³ e científico é o livro de John Herivel, *Joseph Fourier: the man and the physicist*⁴ [8].

Apesar de Fourier ter desenvolvido inúmeros trabalhos importantes, uma de suas análises mais profundas é sobre a difusividade/propagação de calor em sólidos. O trabalho intitulado *Théorie de la Propagation de la Chaleur dans les Solides*^{5,6} é submetido no ano de 1807 à Academia Francesa, período em que teorias importantes como a termodinâmica e a de equações diferenciais ainda estavam em seus estados iniciais de formulação [9].

A princípio, seu trabalho não é bem aceito, sendo criticado logo de início pelo comitê avaliador do qual faziam parte Joseph-Louis Lagrange (1736-1813) e Laplace. Nesse trabalho, Fourier descreve como a taxa de temperatura de um corpo sólido sofre alterações em seu interior em função do tempo. A descrição sobre a condutividade térmica é feita gradualmente entre

³Lugares em que morou, as revoluções de que participou, seus exílios, cargos empregatícios que assumiu etc.

⁴*Joseph Fourier: o homem e o físico* [tradução nossa].

⁵*Teoria de Propagação de Calor em Sólidos* [tradução nossa].

⁶Em alguns lugares, é possível encontrar tal trabalho com um título ligeiramente diferente, como *Théorie de la Propagation de la Chaleur dans les Corps Solides*.

os anos de 1802 e 1807. Nesse período, o matemático faz uma transição de seus objetos de estudo, mudando de corpos descontínuos, influenciado por Biot, para corpos contínuos. Fourier formula seu trabalho matematicamente por meio de uma equação diferencial parcial parabólica, explicando como a condução de calor pode ser descrita em sólidos por meio de observações empíricas. Isso idealiza como a matéria se comporta macroscopicamente e evita uma discussão sobre a natureza do calor. Cabe, aqui, citar um trecho em que Fourier ressalta a importância da observação dos fenômenos naturais e a descrição matemática que lhes são atribuídas: “L’étude approfondie de la nature est la source la plus féconde des découvertes mathématiques.”⁷

A equação escrita por Fourier em seu trabalho original é dada da seguinte forma [10, 11]:

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{K}{CD} \left[\frac{d^2\nu}{dx^2} + \frac{d^2\nu}{dy^2} + \frac{d^2\nu}{dz^2} \right], \tag{1.1}$$

em que ν é a temperatura do objeto sólido em análise, t o tempo, K a condutividade térmica intrínseca do material, C o calor específico do material, D a densidade do sólido e x, y e z são as coordenadas espaciais [5]. O trecho do texto original que contém (1.1) pode ser visto nas Figuras 1.1 e 1.2, em que é possível encontrar o significado das variáveis dadas em (1.1) assim como foram descritas.

343.

La position de chaque point étant rapportée à trois axes rectangulaires, sur lesquels on mesure les coordonnées x, y, z , la température cherchée est une fonction des variables x, y, z , et du temps t . Cette fonction v ou $\varphi(x, y, z, t)$ satisfait à l'équation générale $\frac{dv}{dt} = \frac{K}{C.D} \left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} + \frac{d^2v}{dz^2} \right)$ (a). De plus, il est nécessaire qu'elle représente l'état initial qui est arbitraire; ainsi, en désignant par $F(x, y, z)$ la valeur donnée de la température d'un point quelconque, prise lorsque le temps est nul, c'est-à-dire, au moment où la diffusion commence; on doit avoir $\varphi(x, y, z, 0) = F(x, y, z)$ (b). Il faut trouver une fonction v des quatre variables x, y, z, t , qui satisfasse à l'équation différentielle (a) et à l'équation déterminée (b).

Figura 1.1: Trecho retirado da obra original *Théorie Analytique de la Chaleur* [10].

343. The position of each point being referred to three rectangular axes, on which we measure the co-ordinates x, y, z , the temperature sought is a function of the variables x, y, z , and of the time t . This function v or $\phi(x, y, z, t)$ satisfies the general equation

$$\frac{dv}{dt} = \frac{K}{CD} \left(\frac{d^2v}{dx^2} + \frac{d^2v}{dy^2} + \frac{d^2v}{dz^2} \right) \dots\dots\dots(a).$$

Further, it must necessarily represent the initial state which is arbitrary; thus, denoting by $F(x, y, z)$ the given value of the temperature at any point, taken when the time is nothing, that is to say, at the moment when the diffusion begins, we must have

$$\phi(x, y, z, 0) = F(x, y, z) \dots\dots\dots(b).$$

Hence we must find a function v of the four variables x, y, z, t , which satisfies the differential equation (a) and the definite equation (b)

Figura 1.2: Trecho retirado da adaptação do inglês da obra original *Théorie Analytique de la Chaleur* [11].

Fisicamente, a expressão (1.1) expressa a conservação de calor por unidade de volume sobre um volume infinitesimal imerso em uma região dentro do sólido onde a condutividade de calor acontece. Em análises posteriores, em que Fourier considera objetos simétricos com superfícies regulares, como cubo, cilindro e esfera, ele resolve sua equação de difusividade de calor por meio de separação de variáveis e obtém soluções em termos de séries trigonométricas infinitas, fato este que não agradou muito os avaliadores do trabalho [5, 9]. Posteriormente, Fourier também desenvolve um método para gerar as soluções de sua equação em termos de integrais, conhecidas como integrais de Fourier. Apesar da grande rejeição ao seu trabalho, Fourier sabia que seu trabalho possuía uma solução física realista para um problema bem definido. Dessa

⁷“O estudo aprofundado da natureza é a fonte mais fecunda das descobertas matemáticas” [tradução nossa].

maneira, Fourier decide expandir seu trabalho e o publica por si mesmo em 1822, com o título *Théorie Analytique de la Chaleur*.⁸

Sua obra influencia no desenvolvimento de trabalhos em diferentes áreas da física, e não só no estudo direto de transferência de calor [9]. Alguns exemplos podem ser encontrados no âmbito da eletricidade, destacando-se o trabalho do físico alemão Georg Simon Ohm (1787-1854) intitulado *Die galvanische Kette*,⁹ considerado uma das contribuições mais fundamentais e importantes para a eletricidade [9, 12]. Nas áreas de difusão química e de fluxo de fluidos em materiais porosos, destaca-se o químico escocês Thomas Graham com seus trabalhos em difusão de gases e em difusão de sais em líquidos. A grande diversidade de observações feitas por Graham servem posteriormente para os estudos de Fick, que compõem as leis fenomenológicas da difusão.

1.3 As leis de Adolph Fick

Um dos trabalhos cuja contribuição é de suma importância na construção dos alicerces da teoria dos fenômenos difusivos é o do fisiologista alemão Adolph Eugen Fick. Inventor de vários dispositivos, como as primeiras lentes de contato, ele também é o primeiro a publicar um trabalho na área de física médica, o tratado *Die medizinische Physik*¹⁰ (1856), que contém uma diversidade enorme de estudos, destacando-se a mistura de ar nos pulmões, o funcionamento do coração, a hidrodinâmica da circulação sanguínea, entre outros [5, 13]. Apesar de todas suas contribuições, como o fato de ter deixado seu legado na história da cardiologia e ter escrito ensaios filosóficos [14], pode-se dizer que, para os estudiosos de física, seu nome é mais conhecido dentro do âmbito dos fenômenos difusivos, possuindo inclusive leis com seu nome. O trabalho que difundiu seu nome na física foi *Über Diffusion*¹¹ (1855) [15]. Mostram-se, a seguir, os dois primeiros parágrafos retirados do seu artigo em inglês¹² a fim de elucidar alguns trechos importantes no desenvolvimento das ideias de Fick.

⁸*Teoria Analítica do Calor* [tradução nossa].

⁹*A corrente galvânica* [tradução nossa].

¹⁰*A física médica* [tradução nossa].

¹¹*Sobre a difusão*. [[15], tradução nossa].

¹²A versão em inglês, *On liquid Diffusion (Sobre a difusão em líquidos)* [[16], tradução nossa], feita pelo próprio autor é uma espécie de resumo de seu trabalho original.

A few years ago Graham published an extensive investigation on the diffusion of salts in water, in which he more especially compared the diffusibility of different salts. It appears to me a matter of regret, however, that in such an exceedingly valuable and extensive investigation, the development of a fundamental law, for the operation of diffusion in a single element of space, was neglected, and I have therefore endeavoured to supply this omission.

It was quite natural to suppose, that this law for the diffusion of a salt in its solvent must be identical with that, according to which the diffusion of heat in a conducting body takes place; upon this law Fourier founded his celebrated theory of heat, and it is the same which Ohm applied with such extraordinary success, to the diffusion of electricity in a conductor. According to this law, the transfer of salt and water occurring in a unit of time, between two elements of space filled with differently concentrated solutions of the same salt, must be, *cæteris paribus*,¹³ directly proportional to the distance of the elements from one another.

É possível perceber nesse trecho a influência dos trabalhos de Graham na difusão de sais em água. No primeiro parágrafo, Fick lamenta que um trabalho tão detalhado e extenso como o de Graham não teve resultado em nenhuma lei natural. Já no segundo parágrafo, vê-se como foi natural para Fick fazer analogias no sistema de difusão de sais em água a partir das teorias de Fourier sobre a condutividade de calor e da teoria de Ohm sobre a condutividade elétrica.

Fick assume que o fluxo de matéria é proporcional a seu gradiente de concentração com um fator de proporcionalidade k , denominado “uma constante dependente da natureza das substâncias” [13,16]. É interessante apreciar os detalhes do desenvolvimento das ideias de Fick até suas leis, entretanto, faz-se aqui apenas uma elucidação das leis de Fick com pequenos detalhes.¹⁴

É importante dizer que Fick realiza seus estudos sob condições ideais, ou seja, despreza forças externas que poderiam atuar no sistema, como a da gravidade. A primeira lei de Fick descreve como o mecanismo do fluxo de uma substância ocorre [5]:

1ª Lei de Fick - A taxa de difusão para espécies químicas em uma solução aumenta com a diferença na concentração entre duas regiões adjacentes. Essa diferença atua como uma força motriz para o movimento espontâneo das partículas do soluto na direção da região de menor concentração.

É sabido que a operação que caracteriza a taxa de variação e/ou crescimento de uma função é dada por sua derivada. Dessa forma, se se quer escrever matematicamente a primeira lei de Fick, escreve-se o fluxo em termos de uma derivada espacial da concentração da substância que se difunde. Porém, Fick enuncia sua lei dizendo que o fluxo se dá no sentido contrário da taxa de crescimento, ou seja, de concentrações maiores para menores. Assim, a derivada deve possuir um sinal negativo, a fim de garantir que o processo se dê no sentido contrário de maior crescimento. Como é considerado que esse fluxo se dê em uma seção transversal de área, a

¹³Expressão do latim que pode ser traduzida por “todo o mais é constante” ou “mantidas inalteradas todas as outras coisas”.

¹⁴Para um detalhamento maior de como Fick chega a sua primeira lei, pode-se recorrer a [5, 13, 15, 16].

quantidade de substância que passa por ela em um certo intervalo de tempo, denominada de densidade de corrente, deve ser igual à taxa de transferência da concentração multiplicada por alguma constante de proporcionalidade. Portanto, a primeira lei de Fick em uma dimensão pode ser escrita como

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x}, \quad (1.2)$$

em que J é o fluxo de concentração, D é o coeficiente de difusão e ρ é a concentração da solução em questão, de modo que a derivada, juntamente com o sinal negativo, significa que a taxa de variação ou de crescimento de ρ seja no sentido enunciado pela lei de Fick. Para escrever tridimensionalmente a equação que compõe a lei de Fick, deve-se usar o operador que maximiza a direção de crescimento de uma função em uma certa direção, isto é, o gradiente, ∇ . Dessa maneira, o fluxo se torna um vetor e tem uma direção composta pela combinação linear das derivadas das componentes do sistema de eixos adotado. Pode-se escrever a equação (1.2) no espaço tridimensional como

$$\mathbf{J} = -D \nabla \rho. \quad (1.3)$$

Para elucidar como Fick faz analogias com as ideias de Fourier, mostra-se, brevemente, como se pode chegar a uma equação exatamente igual à sua primeira lei analisando a difusividade de calor em um sistema bem simples.

Considera-se aqui um material no formato de paralelepípedo, com uma seção de área A e de espessura d , com uma das faces aquecida até uma temperatura T_2 e a outra resfriada a uma T_1 , isto é, $T_2 > T_1$. Dessa maneira, o calor flui pelo material da superfície com temperatura T_2 para a superfície com temperatura T_1 , como pode ser observado na Figura 1.3. O fluxo de calor é proporcional à área A das superfícies, pois, quanto maior a área, mais calor irá fluir pelo material; e, também, é proporcional à diferença de temperatura entre essas faces, isto é, $\Delta T = T_2 - T_1$. O fluxo é inversamente proporcional à espessura do material, ou seja, quanto mais distantes as superfícies se encontram uma da outra, a energia térmica por área levará mais tempo para se dissipar, de maneira que o fluxo de calor seja menor. Considerando que H é a energia térmica por unidade de tempo que passa por esse material, pode-se escrever

$$H = \kappa (T_2 - T_1) \frac{A}{d}, \quad (1.4)$$

sendo a constante de proporcionalidade κ a condutividade térmica.

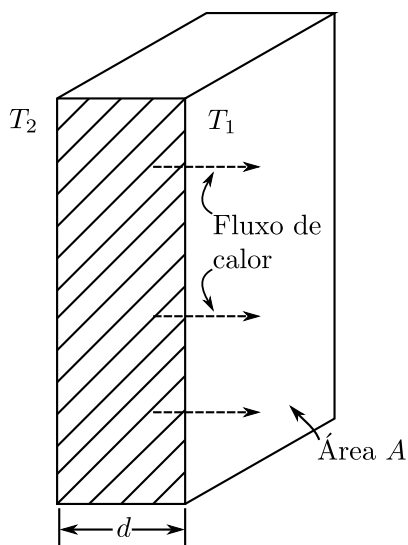


Figura 1.3: Ilustração do fluxo de calor em um sólido simétrico. Figura retirada e adaptada da referência [17].

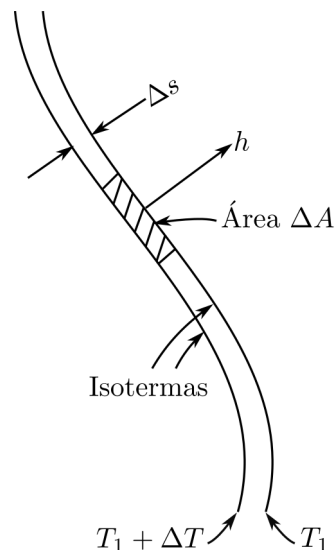


Figura 1.4: Ilustração do fluxo de calor entre as isotermas de um sólido disforme. Figura retirada e adaptada da referência [17].

Imagina-se, agora, um sistema com uma forma geométrica mais complexa que um paralelepípedo. Uma análise como a anterior já não é mais possível. Supõe-se, então, que a atenção se volte para uma fatia infinitesimal dentro de um pequeno pedaço do objeto. Sem perda de generalidade, orientam-se as faces dessa fatia infinitesimal às isotermas desse pedaço pequeno do objeto, como pode ser visto na Figura 1.4, de maneira que a equação (1.4) esteja correta para essa fatia. Se a área dessa fatia infinitesimal é ΔA , o fluxo de calor por unidade de tempo é

$$\Delta H = \kappa \Delta T \frac{\Delta A}{\Delta s}, \quad (1.5)$$

em que Δs é a espessura da fatia considerada. Como o fluxo de calor é a energia térmica por unidade de área por unidade de tempo e ΔH é a energia térmica por unidade de tempo, $\Delta H/\Delta A$ é o fluxo de calor, determinado pela letra h . O fluxo de calor é dado no sentido de $T_1 + \Delta T$ para T_1 e é perpendicular às isotermas. Outro fato que pode ser observado também é o de que $\Delta T/\Delta s$ é a taxa de variação de T com relação à posição. E devido ao fato de a variação de posição ser perpendicular às isotermas, o termo $\Delta T/\Delta s$ é a taxa de variação máxima da temperatura em relação à posição, ou seja, ele é a magnitude de ∇T . Como a direção de ∇T é oposta à do fluxo de calor, pode-se escrever (1.5) como uma equação vetorial:

$$\mathbf{h} = -\kappa \nabla T. \quad (1.6)$$

Essa é a equação diferencial para a condutividade de calor em materiais com volume.

Pode-se ver a semelhança entre (1.3) e (1.6). A primeira equação representa uma densidade de corrente de matéria que considera uma constante de difusão indicando, por exemplo, a relação de como a matéria interage com o meio no qual ela se difunde. Além disso, (1.3) mostra

que a densidade de corrente se dá no sentido inverso da concentração. Já na segunda equação, o fluxo é devido à energia térmica, a constante depende de como o calor consegue se difundir no sistema e existe um gradiente de temperatura em vez de um gradiente de matéria.

Vê-se, então, a semelhança entre a primeira lei de Fick e a equação de fluxo de calor de Fourier. A partir dessa lei fundamental para a difusão e de montagens experimentais parecidas com a de Graham, Fick obtém a seguinte equação diferencial [16]:

$$\frac{\delta y}{\delta t} = -k \left(\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \frac{\delta y}{\delta x} \right). \quad (1.7)$$

Aqui, tem-se que y é a concentração inicial da solução salina entre dois planos adjacentes x e $x + dx$, t é o tempo, x é a altura do recipiente que continha a solução salina, k é uma constante de proporcionalidade e Q é a seção do recipiente utilizado nos experimentos.

Considerando um recipiente cilíndrico ou prismático, suas seções transversais são idênticas para qualquer altura, de forma que Q é uma constante e a equação (1.7) pode ser escrita do seguinte modo:

$$\frac{\delta y}{\delta t} = -k \frac{\delta^2 y}{\delta x^2}, \quad (1.8)$$

possuindo a mesma forma de (1.1), de uma equação de Fourier.

A fim de constatar a validade de sua equação, Fick faz diversos experimentos com difusão em soluções salinas. Porém, em vez de analisar sistemas compostos por soluções de vários sais diferentes, Fick utiliza somente sal de cozinha, voltando sua atenção para a geometria dos recipientes utilizados. Ele resolve (1.8) considerando somente estados estacionários [13], isto é, $dy/dt = 0$, de maneira que a expressão (1.7) é escrita como

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \frac{\delta y}{\delta x} = 0. \quad (1.9)$$

Além disso, ele estuda diversos cenários diferentes, dentre eles, considerando [5, 13]:

(i) um tubo cilíndrico, ou seja, $Q = const.$, de modo que a equação que rege o sistema seja

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = 0, \quad (1.10)$$

com solução $y = ax + b$;

(ii) um recipiente cônico, com $Q \propto x^2$, em que a equação que rege o sistema é escrita como

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = 0, \quad (1.11)$$

com solução $y + c' = -c/x$.¹⁵

Fick sabia que, de certa forma, seus estudos serviriam de base para outros, ainda que tal fenômeno pudesse ser mais complicado do que se parece, segundo ele afirma [16]:

¹⁵A notação das equações (1.10) e (1.11) foram alteradas conforme segue em [16].

The comparison of the experiments adduced above with the hypothesis developed on the foundation of the diffusion law, shows, though not absolutely, that the truth of this hypothesis may be determined; and it is in fact highly probable that, with or without modification, such an hypothesis may serve as the foundation of a subsequent theory of these very dark phenomena.

Quando Fick se dirige aos fenômenos difusivos “these very dark phenomena”,¹⁶ é como se ele já soubesse que diversas observações viriam a constatar tal ponto de vista.

1.4 A equação de continuidade

Pode-se dizer que a equação de continuidade é de uso geral em toda a física, pois ela é encontrada diversas vezes dentro dos estudos de fenômenos difusivos e até no eletromagnetismo.

Essa equação, em sua forma mais simples, considera a conservação de uma quantidade particular ρ que pode ser, por exemplo, a concentração das partículas em um determinado sistema. Tal equação pode ser escrita como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (1.12)$$

em que t é o tempo e \mathbf{J} é a densidade de corrente ou o fluxo da quantidade física ρ . Exemplos de sistemas que fazem uso de (1.12) podem ser aqueles em que ocorre a difusão de partículas com uma densidade ρ (número de partículas por volume), considerando que o número de partículas total do sistema seja conservada, ou seja, que não exista inserção de novas partículas ou extração das que se encontram inicialmente no processo. Outro exemplo, talvez um dos mais famosos, é o uso no eletromagnetismo para enfatizar a conservação de carga em um sistema, sendo ρ a quantidade que representa a densidade de carga volumétrica.

Se se usar (1.3), considerar que o coeficiente de difusão D seja constante e aplicar o divergente, tem-se

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -D\nabla^2 \rho. \quad (1.13)$$

Dessa forma, substituindo (1.13) em (1.12), obtém-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2 \rho, \quad (1.14)$$

que é a equação de difusão obtida a partir da equação de continuidade e da primeira lei de Fick. Percebe-se a semelhança de (1.14) com (1.1). Mais uma vez, tem-se uma equação do tipo Fourier.

Existem outras maneiras de se escrever (1.12). Por exemplo, se se considerar o caso em que o número de partículas não é conservado no sistema, isto é, que partículas são inseridas ou retiradas do sistema, a equação de continuidade deve possuir um termo de fonte, um sorvedouro

¹⁶“estes fenômenos obscuros” [[16], tradução nossa].

ou sumidouro de partículas para considerar que a quantidade inicial não é conservada. Dessa forma, pode-se escrever

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = \delta, \quad (1.15)$$

em que δ é a densidade da fonte. Se $\delta > 0$, o número de partículas no sistema aumenta (são criadas e/ou emitidas para o sistema) e esse termo de fonte representa um sorvedouro de partículas. Se $\delta < 0$, o número de partículas diminui (são destruídas e/ou absorvidas), de modo que esse termo de fonte represente um sumidouro de partículas. É evidente que, devido a essa alteração na equação de continuidade, uma mudança na equação de difusão aconteça. Substituindo (1.13) em (1.15), tem-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2 \rho + \delta, \quad (1.16)$$

que é a equação de difusão com um termo de fonte, com as características mencionadas.

Como visto, a dedução da primeira lei de Fick é feita assumindo que o sistema não esteja sob a influência de nenhuma força externa. Se se considerar que uma força externa \mathbf{F} atue sobre a quantidade ρ , uma corrente é gerada no sistema, de maneira que, no limite em que a amplitude da força, $|\mathbf{F}|$, é pequena, a densidade de corrente devido a ela pode ser escrita como

$$\mathbf{J}_F = \mu\rho\mathbf{F}, \quad (1.17)$$

em que μ é a mobilidade. Considerando, então, a primeira lei de Fick e a corrente de arraste, \mathbf{J}_F , pode-se escrever uma densidade de corrente total para o sistema

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \mathbf{J}_F = -D\nabla\rho + \mu\rho\mathbf{F}. \quad (1.18)$$

Aplicando o divergente em (1.18) e substituindo-o na equação de continuidade, obtém-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2 \rho - \mu\nabla \cdot (\rho\mathbf{F}). \quad (1.19)$$

Os efeitos de força externa e de aniquilação ou criação de partículas podem coexistir, de maneira que a equação de difusão para esse caso seja escrita como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\nabla^2 \rho - \mu\nabla \cdot (\rho\mathbf{F}) + \delta. \quad (1.20)$$

Outra relação importante que pode ser mostrada a partir dessas relações discutidas até aqui é a equação de Einstein-Smolochowski, desenvolvida a seguir conforme a referência [18]. Sabe-se que qualquer força pode ser escrita como $\mathbf{F} = -\nabla U$, em que U é o potencial. Usando essa expressão para a força, a densidade de corrente (1.18) pode ser escrita como

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \mathbf{J}_F = -D\nabla\rho - \mu\rho\nabla U. \quad (1.21)$$

Se se aplicar o divergente em (1.21), sem considerar qualquer uma das variáveis como constante, e substituí-lo na equação de continuidade, obtém-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \rho + \mu \rho \nabla U), \quad (1.22)$$

de modo que, no caso unidimensional, essa equação seja reduzida à

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \rho \frac{\partial U}{\partial z} \right). \quad (1.23)$$

No estado estacionário, isto é, $\partial \rho / \partial t = 0$, tem-se que $\rho = \rho(z)$, e, de (1.23), obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \rho \frac{\partial U}{\partial z} \right) = 0, \quad (1.24)$$

sendo o termo entre parênteses constante, isto é,

$$D \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \rho \frac{\partial U}{\partial z} = \text{constante}. \quad (1.25)$$

Pode-se identificar o termo de (1.25) como a densidade de corrente total, \mathbf{J}_T , do sistema. Contudo, no estado estacionário, a corrente total é nula, de forma que a constante em (1.25) é igual a zero. Pode-se escrever, então,

$$D \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \rho \frac{\partial U}{\partial z} = 0 \quad (1.26)$$

ou, ainda,

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} = - \frac{\mu}{D} \frac{\partial U}{\partial z}. \quad (1.27)$$

Para resolver (1.27), basta uma integração em ambos os lados, e seu resultado é dado por

$$\rho(z) = A \exp \left(- \frac{\mu U(z)}{D} \right), \quad (1.28)$$

em que A é uma constante de integração a ser determinada impondo a conservação do número de partículas. Entretanto, de acordo com a mecânica estatística de Boltzmann, a distribuição $\rho(z)$ é dada por

$$\rho(z) = A \exp \left(- \frac{U(z)}{k_B T} \right), \quad (1.29)$$

com k_B sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura. Comparando (1.28) e (1.29), chega-se ao seguinte resultado:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{1}{k_B T}, \quad (1.30)$$

conhecido como equação de Einstein-Smolochowski. A partir dessa equação, pode-se reescrever a mobilidade como $\mu = D/k_B T$ e substituí-la na densidade de corrente total, de maneira

que se obtém

$$\mathbf{J}_T = -D\nabla\rho - \frac{\mu}{k_B T}\rho\nabla U. \quad (1.31)$$

Para finalizar essa seção, viu-se como o método que utiliza a equação de continuidade e a primeira lei de Fick ajudam a deduzir (1.30), que é a equação de Einstein-Smoluchowski - ela será útil no desenvolvimento do modelo proposto no capítulo 6.

1.5 Movimento Browniano e os caminhos aleatórios para a equação de difusão

O escocês Robert Brown (1773-1858) estuda o processo de fertilização em plantas utilizando um microscópio a fim de visualizar os grãos de pólen imersos em água. Em suas observações, Brown percebe que essas partículas apresentam um movimento de característica muito aleatória e que este não se dá devido a correntes, nem à evaporação do fluido em que elas estão imersas, o movimento das partículas é intrínseco, levando Brown a acreditar que elas estavam vivas [2, 5].

Brown analisa minuciosamente os grãos de pólen e encontra partículas ainda menores, aparentemente esféricas e em um movimento oscilatório muito rápido. Ele denomina essas partículas de moléculas. A partir desse momento, o botânico começa a fazer observações desse experimento em uma gama enorme de plantas, incluindo algumas secas com mais de cem anos. O fato de Brown ter obtido os mesmos resultados leva-o a abandonar a ideia de que o movimento é uma particularidade do grão de pólen e também de que esse possui vida própria. Talvez, devido ao fato de alguns pesquisadores como Needham, Gleichen e Adolphe Brongniart [5] terem feito observações similares as de Brown em grãos de pólen, o botânico resolve estender mais ainda seu trabalho analisando tecidos animais e vegetais, vivos e mortos, e também materiais não orgânicos. O trecho a seguir elucida a ideia do quão extensa é sua pesquisa sobre esses movimentos [19]: “In a word, in every mineral which I could reduce to a powder, sufficiently fine to be temporarily suspended in water, I found these molecules more or less copiously.”¹⁷

Robert Brown apresenta suas ideias referentes às observações feitas decorrentes de seus experimentos em seu trabalho *A brief Account of Microscopical Observations made in the Months of June, July, and August, on the Particles contained in the Pollen of Plants; and on the general Existence of active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*¹⁸ [20]. Posteriormente, Brown publica outro trabalho, intitulado *Additional Remarks on Active Molecules*¹⁹ [19], para explicar e modificar algumas das suas declarações, bem como discutir a veracidade e originalidade de

¹⁷“Em uma palavra, em cada mineral que pude reduzir a pó suficientemente fino para ser suspenso temporariamente em água, eu encontrei estas moléculas mais ou menos em abundância” [[19], tradução nossa].

¹⁸*Uma breve consideração das observações microscópicas feitas nos meses de junho, julho e agosto, sobre as partículas contidas em plantas com pólen; e sobre a existência geral de moléculas ativas em corpos orgânicos e inorgânicos* [[20], tradução nossa].

¹⁹*Observações Adicionais sobre Moléculas Ativas* [[19], tradução nossa].

suas observações [5].

Apesar da extensão de suas observações, Brown não chega a nenhuma conclusão, porém, é muito provável que sua devoção à observação do movimento incessante das partículas tenha feito que esse fenômeno recebesse seu nome, reconhecido até hoje como movimento Browniano [21].

1.5.1 O modelo de Einstein

Einstein faz inúmeras contribuições importantes à física, incluindo a explicação adequada para o efeito fotoelétrico, que lhe rendeu o prêmio Nobel em 1921, e a proposição da primeira explicação satisfatória para o movimento Browniano. Apesar de explicar devidamente o movimento Browniano, o intuito de Einstein é mostrar que, de acordo com a teoria cinética molecular do calor, corpos de dimensões microscópicas suspensos em um líquido realizam movimentos com uma magnitude que pode ser observada macroscopicamente, devido aos movimentos térmicos moleculares [5]. Devido ao fato de seus estudos tratarem sobre um problema muito parecido com o do movimento Browniano, Einstein alega não ter tido contato direto com a obra original de Robert Brown e, talvez, por esse motivo, ele tenha atribuído o nome de Brown a esse movimento irregular. A explicação de Einstein para o movimento Browniano é publicada em seu trabalho *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*²⁰ [22], em que ele descreve sua teoria de difusão de pequenas esferas em suspensão, considerando partículas irregularmente dispersas em um líquido no estado de equilíbrio dinâmico, sobre as quais atua uma força K , que depende somente da posição. Por simplicidade, Einstein considera o caso unidimensional [5].

A seguir, faz-se um pequeno desenvolvimento de seu trabalho e os resultados obtidos, enfatizando suas implicações e o fator de impacto que elas causaram na época. Deve-se dizer que a parte que se segue é retirada inteiramente de [5] e, também, de uma tradução do trabalho original de Einstein [23]. A notação apresentada é a mesma utilizada por ele em [22].

A primeira questão a ser considerada na teoria de difusão de pequenas partículas esféricas é o fato de que cada uma delas estão em equilíbrio dinâmico, ou seja, que a força resultante sobre cada uma é nula. Nessa condição, ν é uma função de x e representa o número de partículas suspensas por unidade de volume, na qual a variação da energia livre se torna nula para um deslocamento arbitrário δx da substância. Considerando, então, a energia livre de Helmholtz, F , dado um deslocamento δx , tem-se

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0. \quad (1.32)$$

Essa equação implica que $\delta E = T\delta S$. Isso também pode ser obtido a partir da energia interna, E , uma vez que a força resultante em cada partícula é nula devido ao equilíbrio dinâmico. Dessa

²⁰Sobre o movimento de partículas suspensas em um líquido em equilíbrio, como requerido pela teoria cinética molecular do calor [[22], tradução nossa].

forma, o trabalho resultante sobre cada partícula também é zero, resultando em $\delta E = T\delta S$.

Em seguida, admite-se que o líquido tem uma área unitária de seção transversal perpendicular ao eixo x e ela é delimitada pelos planos $x = 0$ e $x = l$, de modo que

$$\delta E = - \int_0^l K\nu\delta x dx \quad (1.33)$$

e

$$\delta S = \int_0^l R \frac{\nu}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial \nu}{\partial x} \delta x dx. \quad (1.34)$$

Da condição de equilíbrio dada por (1.32) junto com (1.33) e (1.34), tem-se

$$-K\nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0 \quad (1.35)$$

ou

$$K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad (1.36)$$

pois a pressão osmótica é dada por $p = RT\nu/N$ [22], em que R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura e N é o número de moléculas contidas em um grama. Estabelece-se em (1.36) que o equilíbrio com a força K é provocado pela força de pressão osmótica p .

Outro fato sobre (1.35) é que essa equação pode ser usada para encontrar o coeficiente de difusão da substância suspensa, ou seja, das pequenas partículas esféricas. É possível olhar para a condição de equilíbrio considerando-a como uma superposição de processos que ocorrem em direções opostas:

1. Um movimento da substância suspensa sob a influência da força K que age em cada partícula suspensa;
2. Um processo de difusão que é visto como o resultado do movimento irregular das partículas produzido pelo movimento térmico molecular.

Como as partículas são pequenas esferas cujo raio é dado por P , e o líquido no qual elas estão suspensas possui uma viscosidade k , a força K que atua sobre cada uma das partículas faz elas terem uma velocidade

$$v = \frac{K}{6\pi kP}, \quad (1.37)$$

que pode ser obtida pela fórmula de Stokes. Dessa forma, em uma unidade de área por unidade de tempo, passarão

$$v\nu = \frac{\nu K}{6\pi kP} \quad (1.38)$$

partículas.

Além disso, se D é o coeficiente de difusão da substância suspensa e μ a massa de uma única partícula, como resultado da difusão, passarão por uma unidade de área em uma unidade de tempo

$$- D \frac{\partial(\mu\nu)}{\partial x} \quad (1.39)$$

gramas ou

$$- D \frac{\partial\nu}{\partial x} \quad (1.40)$$

partículas. Essa última equação é a densidade de corrente das partículas suspensas passando por uma seção de área transversal ao eixo x . Como o estado de equilíbrio dinâmico é imposto logo de início, nessas condições, é possível escrever

$$\frac{\nu K}{6\pi kP} - D \frac{\partial\nu}{\partial x} = 0. \quad (1.41)$$

Resolvendo (1.35) e (1.41), obtêm-se

$$\nu(x) = A \exp\left(\frac{KN}{RT}x\right) \quad (1.42)$$

e

$$\nu(x) = A \exp\left(\frac{k}{6\pi kP}x\right) \quad (1.43)$$

respectivamente, sendo A uma constante de integração a ser determinada. Comparando agora (1.42) e (1.43), chega-se a

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}. \quad (1.44)$$

Dessa forma, Einstein mostra que o coeficiente de difusão depende somente do coeficiente de viscosidade do líquido e do tamanho das partículas suspensas (exceto pelas constantes universais e da temperatura absoluta).

Na seção intitulada “Über die ungeordnete Bewegung von in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen und deren Beziehung zur Diffusion”²¹ de [22], Einstein relaciona o movimento irregular das partículas suspensas em um líquido com a difusão, considerando que os movimentos irregulares surgem do movimento térmico molecular. Nessa seção, Einstein faz algumas considerações importantes no desenvolvimento do trabalho e da comparação proposta por ele. Tais considerações são:

- Cada partícula executa um movimento que é independente de todas as outras partículas;
- Os movimentos da mesma partícula em intervalos de tempo diferentes não tão curtos (tempos de espera) são processos mutuamente independentes.

Seja τ o tempo entre o movimento de uma partícula de um ponto A até um ponto B , de

²¹“Sobre o movimento das partículas suspensas em um líquido e a relação deste com a difusão” [[22], tradução nossa].

modo que ele é muito menor que o tempo total de observação, isto é, $\tau \ll \sum \tau$. Apesar disso, τ é suficientemente grande para que o deslocamento da partícula nessa trajetória seja observado. Supõe-se que, nesse intervalo de tempo τ , a partícula se desloque por uma quantidade Δ em relação a seu ponto inicial, de maneira que Δ possa exibir valores positivos ou negativos, fazendo que a partícula avance ou retroceda de sua posição inicial respectivamente. Considerando que existe um número total de n partículas no sistema, para cada incremento Δ , existe uma probabilidade da partícula retroceder uma distância Δ e uma probabilidade de que ela se desloque positivamente uma magnitude Δ . O número dn de partículas que realizam um deslocamento entre Δ e $\Delta + d\Delta$ em um intervalo de tempo τ é expresso pela equação

$$dn = n\phi(\Delta) d\Delta, \quad (1.45)$$

em que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta = 1 \quad (1.46)$$

e ϕ difere de zero somente para valores muito pequenos de Δ . Tem-se, ainda, a seguinte condição imposta sobre ele:

$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta), \quad (1.47)$$

em que $\phi(\Delta)$, é a probabilidade associada à partícula ao se deslocar uma distância Δ , de modo que a condição imposta por (1.47) se traduza no fato de que a probabilidade da partícula deslocar-se para frente ou para trás por uma quantidade Δ é a mesma.

A investigação de como os movimentos irregulares das partículas suspensas em um líquido estão relacionados com a difusão procede no sentido de encontrar uma relação entre ϕ e o coeficiente de difusão, D , considerando o fato de ν ser uma função somente da posição x e do tempo t .

Sendo, então, $\nu = f(x, t)$ o número de partículas por unidade de volume, é calculada a distribuição das partículas no tempo $\tau + t$ a partir da distribuição em um tempo t . Da definição de $\phi(\Delta)$, obtém-se o número de partículas que estão localizadas entre os planos x e $x + dx$, no tempo $t + \tau$,

$$f(x, t + \tau) dx = dx \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=\infty} f(x + \Delta, t) \phi(\Delta) d\Delta. \quad (1.48)$$

Lembrando que se considera o fato de τ ser muito pequeno, em uma primeira aproximação, pode-se escrever, a partir de uma série de Taylor,

$$f(x + \Delta, t) \approx f(x, t) + \tau \frac{\partial f(x, t)}{\partial t}. \quad (1.49)$$

Além disso, pode-se desenvolver, também, $f(x + \Delta, t)$ em potências de Δ :

$$f(x + \Delta, t) \approx f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \dots \quad (1.50)$$

Uma vez que somente valores muito pequenos de Δ contribuem, obtém-se

$$f(x, t) + \tau \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = f \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta + \dots \quad (1.51)$$

Devido à condição imposta por (1.47) sobre a distribuição de probabilidade ϕ , os termos do lado direito da igualdade (1.51), correspondentes ao segundo, ao quarto etc., são todos ímpares, logo, como o intervalo de integração é simétrico, esses termos são nulos. Quanto ao primeiro, o terceiro, o quinto etc., cada termo sucessivo é menor quando comparado com o seu antecessor. Por exemplo, o primeiro termo é maior que o terceiro que, por sua vez, é maior que o quinto etc. Dessa maneira, lembrando da condição de normalização da distribuição de probabilidade ϕ , considerando termos até segunda ordem de Δ em (1.51) e usando a seguinte definição

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta = D, \quad (1.52)$$

obtém-se

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1.53)$$

Essa é a equação diferencial para a difusão. Mais uma vez, a mesma forma da equação de Fourier.

Na sequência de seu artigo, Einstein argumenta que não é necessário escolher o mesmo sistema de coordenadas para todas as partículas. Sendo assim, o movimento de cada partícula começa a ser referido pelo sistema de coordenadas que, no tempo $t = 0$, coincide com o centro de massa dessa partícula. Com isso, $f(x, t) dx$ agora fornece o número de partículas cuja coordenada x sofre um incremento, por uma quantidade entre x e $x + dx$, no intervalo de tempo correspondente a $t = 0$ e $t = t$. Nesse caso, a função f deve satisfazer também à equação de difusão (1.53) e à condição de normalização

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x, t) dx = n. \quad (1.54)$$

Einstein também aponta que a solução da equação de difusão (1.53), com condições iniciais apropriadas, é dada pela forma Gaussiana

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1.55)$$

ênfatizando que as constantes do termo exponencial estão relacionadas com o coeficiente de difusão. Além disso, Einstein também demonstra que o desvio quadrático médio dos deslocamentos é proporcional ao coeficiente de difusão, comportando-se linearmente com o tempo, isto é,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP} t, \quad (1.56)$$

em que (1.44) foi utilizada. Tal expressão fornece um caminho para determinar o número de Avogadro. Além disso, como o primeiro e o segundo momento dessa distribuição de probabilidades, governada pela equação de difusão, são finitos, faz-se a conexão direta da equação de difusão (1.53) com o teorema central do limite.

É interessante notar que uma descrição similar de difusão é apresentada pelo matemático francês Louis Bachelier (1870-1946) em 1900 [24]. Bachelier obtém seus resultados por meio de uma análise estocástica da bolsa de valores [2, 21], chegando a resultados muito semelhantes aos de Einstein. A partir do trabalho de Einstein e de Smoluchowski, surgem diversos artigos e experimentos confirmando que as moléculas de água se movem aleatoriamente de maneira que pequenas partículas suspensas nesse fluido sofrem um número de impactos com uma força e direção aleatória em um curto intervalo de tempo [21]. O trabalho de Einstein confirma a existência de moléculas e átomos, sendo que, em sua época, as concepções da natureza atômica da matéria ainda eram uma ideia controversa [2].

Uma das principais aplicações do trabalho de Einstein é feita pelo físico Jean Baptiste Perrin (1870-1942), que faz medidas e produz uma melhor estimativa do número de Avogadro,²². Esse trabalho, intitulado *Discontinuous Structure of Matter*²³ [27], rendeu-lhe o prêmio Nobel em 1926.

Vê-se, então, nessa seção, que o trabalho de Einstein [22, 23] explica o movimento Browniano, tendo várias repercussões importantes. Uma das análises feitas por Einstein, mais precisamente o cálculo do desvio quadrático médio da posição (1.56), será útil em seções posteriores sobre as características de uma difusão usual e seus casos não usuais.

1.5.2 A equação de Paul Langevin

Paul Langevin (1872-1946) publica, em 1908, seu trabalho intitulado *Sur la théorie du mouvement brownien*²⁴ [28], no qual apresenta uma descrição do movimento Browniano de maneira diferente daquela demonstrada por Einstein e por Smoluchowski, utilizando as leis e os teoremas mais básicos da mecânica clássica e da mecânica estatística.

Em seu trabalho original [28], Langevin fala sobre o trabalho de Einstein [22] e, em seguida, faz comentários de como Smoluchowski chega a resultados parecidos com os de Einstein utilizando uma abordagem mais direta. Langevin foi capaz de desenvolver uma explicação mais

²²Historicamente, o número de Avogadro é por vezes referido como número de Loschmidt [21, 25, 26].

²³*Estrutura descontínua da matéria* [[27] tradução nossa].

²⁴*Sobre a teoria do movimento browniano* [[28] tradução nossa].

simples para o movimento Browniano, utilizando uma abordagem diferente das demonstrações feitas por Einstein e Smoluchowski. A seguir, apresentam-se os detalhes do modelo proposto por Langevin. Para isso, retira-se parte do texto de uma adaptação em inglês [29] do artigo original de Langevin [28], preservando a notação utilizada por ele.

Considera-se um sistema unidimensional, ou seja, que o movimento aconteça somente na coordenada x . O ponto de partida do trabalho de Langevin é o teorema da equipartição de energia, que diz que vários graus de liberdade de um sistema em equilíbrio térmico exigem que a partícula suspensa em qualquer tipo de líquido possui uma energia cinética média, $\langle K^2 \rangle = RT/2N$, igual a de uma molécula de gás de qualquer tipo em uma dada direção na mesma temperatura.

Seja a velocidade da partícula em relação ao líquido dada por $\xi = dx/dt$. Segundo o teorema da equipartição da energia, na média, para um grande número de partículas idênticas de massa m , tem-se

$$m\overline{\xi^2} = \frac{RT}{N}. \quad (1.57)$$

Se se considerar que a partícula de formato esférico com raio a é grande o suficiente em relação à distância média entre as moléculas do líquido, e que ela possui uma velocidade ξ em relação ao líquido, ela está sujeita a uma força viscosa no sentido contrário de movimento, que, de acordo com a fórmula de Stokes, é dada por $-6\pi\mu a\xi$, em que μ é a viscosidade do líquido. Langevin considera também que, devido à irregularidade dos impactos da partícula com as moléculas do líquido, a ação desse fluido oscila em torno do valor da força viscosa. Se essa força de colisão aleatória entre a partícula com as moléculas do fluido é dada por X , a equação de movimento é dada por

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a \frac{dx}{dt} + X. \quad (1.58)$$

A força aleatória X é indiferentemente positiva ou negativa e sua magnitude é tal que mantém a agitação da partícula, pois, sem essa força, a partícula tem seu movimento cessado devido à força viscosa.

Se se multiplicar (1.58) por x e usar

$$\frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) = x \frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

e

$$\frac{dx^2}{dt} = 2x \frac{dx}{dt},$$

a equação de movimento pode ser escrita como

$$\frac{m}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - m\overline{\xi^2} = -3\pi\mu a \frac{dx^2}{dt} + Xx. \quad (1.59)$$

Considerando um número grande de partículas idênticas e tomando a média de (1.59) escrita para cada uma delas, o valor médio do termo Xx é nulo pela razão das irregularidades das

forças aleatórias X . Se se definir $z = \frac{\overline{dx^2}}{dt}$ e utilizar a equação (1.57), pode-se escrever

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\mu a z = \frac{RT}{N}, \quad (1.60)$$

com solução dada por

$$z = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} + C \exp\left(-\frac{6\pi\mu a}{m}t\right). \quad (1.61)$$

Essa solução entra em um regime constante igual ao primeiro termo do lado direito quando atinge um tempo da ordem de $m/6\pi\mu a$, aproximadamente igual a 10^{-8} para partículas em que o movimento Browniano é observável, sendo C uma constante de integração a ser determinada.

Portanto, para a taxa constante de agitação, tem-se

$$z = \frac{\overline{dx^2}}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a}, \quad (1.62)$$

consequentemente, para um intervalo de tempo τ ,

$$\overline{x^2} - x_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau. \quad (1.63)$$

O deslocamento Δ_x dessa partícula é dado por

$$x = x_0 + \Delta_x \quad (1.64)$$

e, uma vez que esses deslocamentos são indiferentemente positivos ou negativos, conclui-se que

$$\overline{\Delta_x^2} = \overline{x^2} - x_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau. \quad (1.65)$$

Esse resultado é idêntico ao obtido por Einstein em seu trabalho sobre o movimento Browniano. Além disso, Langevin fornece uma maneira mais simples de explicar o fenômeno do movimento Browniano. Ele parte simplesmente do teorema da equipartição de energia e da segunda lei de Newton do movimento, considerando um sistema mais realista quando é considerada a força de arraste e a força aleatória devido às colisões que as partículas sofrem com as moléculas do fluido. Segundo [29], Langevin inventou a segunda lei de Newton, “ $F = ma$ ”, da física estocástica, a qual hoje é chamada de equação de Langevin.

1.5.3 Caminhada aleatória e o andar do bêbado

Esta seção trata, em parte, de uma curiosidade sobre o surgimento do termo *Random Walk* e sua relação com o andar de um bêbado, e também trata do modo como o problema da caminhada aleatória unidimensional pode ser resolvido e qual a sua conexão com os fenômenos difusivos.

Em 1905, Karl Pearson escreve à revista *Nature* uma carta indagando sobre o problema da

caminhada aleatória. O texto dessa carta pode ser visto a seguir:

Can any of your readers refer me to a work wherein I should find a solution of the following problem, or failing the knowledge of any existing solution provide me with an original one? I should be extremely grateful for aid in the matter.

A man starts from a point O and walks l yards in a straight line; he then turns through any angle whatever and walks another l yards in a second straight line. He repeats this process n times. I require the probability that after these n stretches he is at a distance between r and $r + \delta r$ from his starting point, O . The problem is one of considerable interest, but I have only succeeded in obtaining an integrated solution for *two* stretches. I think, however, that a solution ought to be found, it only in the form of a series in powers of r/n , when n is large.

Lord Rayleigh responde que o problema proposto é o mesmo do sistema que lida com a composição de n vibrações iso-periódicas de amplitudes e fases iguais distribuídas aleatoriamente. A resposta para esse problema e, conseqüentemente, para o da caminhada aleatória, é dada da seguinte forma:

$$\frac{2}{n} e^{-r^2/n} r dr, \quad (1.66)$$

para quando n é muito grande.

Na carta de agradecimento escrita por Pearson, é possível ler o seguinte trecho: “The lesson of Lord Rayleigh’s solution is that in open country the most probable place to find a drunken man who is at all capable of keeping on his feet is somewhere near his starting point.”

De certa maneira, Pearson, ao fazer uma analogia do movimento com o caminhar do bêbado, introduz/cria o termo “*Random Walk*”, além de apresentar de maneira simples o problema em questão.

Trata-se, agora, do problema da caminhada aleatória unidimensional e de como ele está relacionado com fenômenos difusivos. A ilustração do modelo que se segue tem base na referência [30].

Considera-se uma partícula ou um caminhante que se desloca em linha reta no eixo x a partir da origem. O movimento da partícula não possui restrições, isto é, ela é livre para caminhar para a direita ou para a esquerda a partir da posição em que se encontra. O deslocamento dela é feito por meio de passos de comprimento fixo l . Por exemplo, supõe-se que a partícula se encontre na origem, $x = 0$, e dê um passo para a direita (esquerda). Após esse passo, ela é encontrada na posição $x = l$ ($x = -l$). Dessa forma, uma probabilidade é associada à direção em que o passo será dado. Define-se como p a probabilidade de a partícula dar um passo para a direita e q a probabilidade de ela dar um passo para a esquerda. Considerando um sistema unidimensional, tem-se que $p + q = 1$, o que implica a probabilidade do sistema ser normalizada e a da partícula não poder permanecer na mesma posição que se encontra, tendo que dar um passo para a esquerda ou para a direita.

O problema da caminhada aleatória consiste na probabilidade de encontrar a partícula em uma posição $x = ml$ depois de esta ter dado N passos, sendo essa probabilidade designada como $P_N(m)$, em que $m \in \mathbb{Z}$, de modo que $-N \leq m \leq N$.

Para uma quantidade de passos igual a N , com N_d passos para direita e N_e passos para a esquerda, de modo que $N_d + N_e = N$, a probabilidade é dada por

$$\underbrace{(p \cdots p)}_{N_d \text{ vezes}} \underbrace{(q \cdots q)}_{N_e \text{ vezes}} = p^{N_d} q^{N_e}. \quad (1.67)$$

A sequência mostrada em (1.67) é muito particular e, de fato, enfatiza o que foi dito por Karl Pearson, já que, neste caso, em particular, o caminhante termina seu movimento, após N passos, exatamente no seu ponto de origem.

Existem inúmeras formas de se distribuir N_d e N_e de modo a resultar em um total de N passos. De fato, o número exato de maneiras que se pode combinar esses passos é dado por

$$\frac{N!}{N_d! N_e!}. \quad (1.68)$$

Dessa forma, a probabilidade considera que todas as combinações de passos possíveis é dada por

$$W_N(N_d) = \frac{N!}{N_d! N_e!} p^{N_d} q^{N_e}, \quad (1.69)$$

que é a distribuição binomial, já normalizada, pois

$$\sum_{N_d}^N W_N(N_d) = \sum_{N_d}^N \frac{N!}{N_d! N_e!} p^{N_d} q^{N_e} = (p + q)^N = 1. \quad (1.70)$$

Para explicitar a conexão com os fenômenos de difusão, pode-se formular o problema da caminhada aleatória por meio de uma equação estocástica que envolve variáveis aleatórias como a força X de colisão em (1.58). Supõe-se que o intervalo de tempo entre um passo e outro seja igual a τ , como feito no modelo de Einstein. Assim, $P_N(m)$ pode ser interpretado como a probabilidade da partícula ser encontrada na posição $x = ml$ no instante de tempo $t = N\tau$. Somente uma partícula que esteja nas posições $x = (m + 1)l$ ou $x = (m - 1)l$ no tempo $t = N\tau$ pode alcançar a posição $x = ml$ no passo seguinte, ou seja, em um tempo $t = (N + 1)\tau$. Considerando essas observações, pode-se escrever a seguinte relação de recorrência:

$$P_{N+1}(m) = pP_N(m - 1) + qP_N(m + 1) \quad (1.71)$$

ou, de maneira equivalente,

$$P(x, t + \tau) = pP(x - l, t) + qP(x + l, t), \quad (1.72)$$

equação que é melhor elucidada na Figura 1.5.

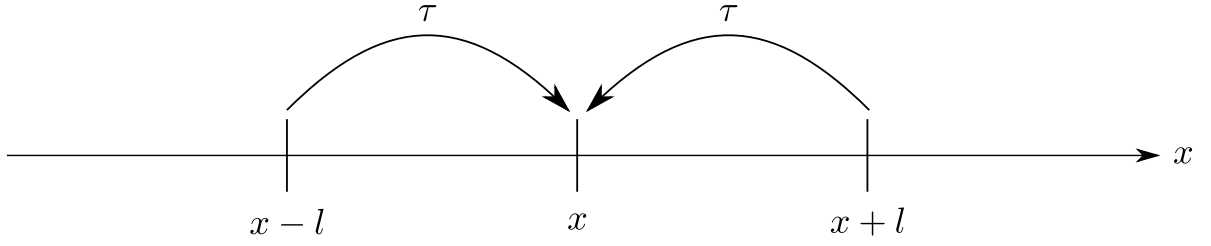


Figura 1.5: Ilustração da relação de recorrência (1.71).

Sequências em que a probabilidade em um dado instante depende apenas do valor das probabilidades do instante anterior são conhecidas como cadeias de Markov e possuem grande relevância em problemas de interesse físico.

Se se fizer uma expansão em série de Taylor nos termos de (1.72), têm-se:

- no tempo,

$$P(x, t + \tau) = P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \tau + O(\tau^2); \quad (1.73)$$

- na posição,

$$P(x - l, t) = P(x, t) - \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} l + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} l^2 + O(l^3) \quad (1.74)$$

e

$$P(x + l, t) = P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} l + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} l^2 + O(l^3). \quad (1.75)$$

Substituindo essas expansões em (1.72) e usando o fato de que $p + q = 1$, obtém-se

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{l}{\tau} (q - p) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{l^2}{\tau} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}. \quad (1.76)$$

Para o caso particular em que as probabilidades de dar um passo para a direita e para a esquerda são iguais, isto é, $p = q = 1/2$, a equação (1.76) é simplificada e escrita como

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1.77)$$

em que $D \equiv l^2/2\tau$, com dimensão $[D] = \text{m}^2\text{s}^{-1}$. Essa equação é a equação de difusão ou equação de Fourier. A partir de um modelo simples de caminhada aleatória, é possível derivar a equação de difusão. Outro fato interessante é que algumas das características desse modelo remetem ao de Einstein para o movimento Browniano, como o fato de ter um intervalo de tempo determinado entre os passos e de as probabilidades serem iguais para passos dados tanto para a direita quanto para a esquerda.

Existe, também, uma outra maneira de se analisar esse problema. Se se considerar algumas alterações como o fato de o tempo entre passos não ser discreto, e sim contínuo, esses intervalos de tempo podem assumir valores diferenciados, permitindo até a existência de funções de distribuições designando características únicas e análises particularmente diferentes umas das outras. Outra característica que pode ser mudada é o fato de os passos não possuírem mais um tamanho fixo, podendo variar continuamente e ter distribuições associadas. O modelo com as características mencionadas é o modelo de caminhada aleatória contínua no tempo, que será tratado no capítulo 3.

1.6 Difusão anômala: Richardson e os movimentos turbulentos

Lewis Fry Richardson (1881-1953) está associado diretamente aos fenômenos superdifusivos devido ao seu extenso trabalho nessa área. Em 1926, ele escreve um artigo intitulado *Atmospheric Diffusion shown on a Distance Neighbour Graph* [31],²⁵ conhecido como o marco dos fenômenos turbulentos e como o tratado de Richardson sobre turbulência ou difusão anômala [21]. Os estudos de Richardson são fundamentados em experimentos feitos por ele mesmo, a fim de analisar profundamente o comportamento do coeficiente de difusão K de diferentes materiais em sistemas desde difusões moleculares até ciclones. A Figura 1.6 mostra em detalhes os sistemas que se encontram dentro dos estudos de Richardson.

Seis anos antes de Richardson começar seu tratado, ele publica o artigo *Some measurements of atmospheric turbulence*²⁶ [32], no qual são encontrados alguns resultados de experimentos realizados para constatar a relação do coeficiente de difusão K com a altura em relação ao solo e à velocidade do vento. Inicialmente, ele mostra que a equação de difusão de Fick, (1.8), escrita na notação original de Richardson em [31],

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2}, \quad (1.78)$$

não é adequada para descrever a difusão nas correntes turbulentas da atmosfera. Quando se trata da difusão na atmosfera ou do comportamento dos turbilhões tais fenômenos não são razoavelmente explicados por uma equação de difusão igual a de Fick, logo, esta precisa ser escrita de uma nova forma para se adaptar melhor às análises [31].

Para reescrever a lei de Fick, Richardson, em vez de considerar a concentração da substância que está sendo difundida como uma função da posição, considera o número de vizinhos por comprimento, q , como função da distância l entre eles. Dessa maneira, ele obtém uma equação com um termo de difusão não constante, mas dependente da distância l .

²⁵ *Difusão Atmosférica mostrada em um gráfico de distâncias entre vizinhos* [[31], tradução nossa].

²⁶ *Algumas medidas da turbulência atmosférica* [[32], tradução nossa].

Reference.	K cm. ² sec ⁻¹	l cm.
K from molecular diffusion of oxygen into nitrogen (Kaye and Laby's 'Physical and Chemical Constants'). For l see preceding discussion.	1.7×10^{-1}	5×10^{-2}
K at 9 metres above ground from anemometers at heights of 2, 16 and 32 metres (W. Schmidt, 'Wien. Akad. Sitzb.,' IIa, vol. 126, p. 773 (1917)).	3.2×10^3	1.5×10^3
K from anemometers at heights of 21 to 305 metres (Åkerblom, F., 'Nova Acta Reg. Soc. Upsaliensis' (1908)).	1.2×10^5	1.4×10^4
K from pilot balloons at heights between 100 and 800 metres (Taylor, 'Phil. Trans.,' A, vol. 215, p. 21 (1914), also Hesselberg and Sverdrup, 'Leipzig Geophys. Inst.,' Ser. 2, Heft 10 (1915)).	6×10^4	5×10^4
K from tracks of balloons either manned (L. F. Richardson, 'Weather Prediction by Numerical Process,' p. 221) or not manned (Richardson & Proctor, 'Royal Meteorological Society Memoirs,' No. 1).	10^8	2×10^6
Volcano ash, same reference as last	5×10^8	5×10^6
Diffusion due to cyclones regarded as deviations from the mean circulation of the latitude (Defant, 'Geog. Ann.,' H. 3, also (1921), 'Wien. Akad. Wiss. Sitzb.,' IIa, vol. 130, p. 401 (1921)).	10^{11}	10^8

Figura 1.6: Tabela contendo detalhes utilizados no trabalho de Richardson, como o tipo de sistema analisado, as referências dos dados, os valores da difusividade K e os da variável l . Figura retirada do trabalho original de Richardson [31].

Segundo suas observações experimentais, a taxa de difusão aumenta proporcionalmente com a distância de separação l entre as colunas vizinhas. Tal equação foi denominada por ele como *Non-Fickian Diffusion*²⁷ e é escrita como

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(F(l) \frac{\partial q}{\partial l} \right), \quad (1.79)$$

sendo $F(l)$ uma função crescente de l .

Para determinar o valor de $F(l)$, Richardson constrói o gráfico dos respectivos logaritmos da difusividade K e da distância de separação l a partir dos dados experimentais obtidos por ele e de alguns dados disponíveis na literatura (Figura 1.6). Neste gráfico, ele ajusta os dados com a difusividade $K = 0.2 l^{4/3}$, como pode ser visto na Figura 1.7 [31]. Além disso, segundo ele, no intervalo da distância entre os vizinhos, correspondendo a $1 \text{ m} < l < 10 \text{ km}$, tem-se que $F(l) = 0.4 l^{4/3}$ quando as unidades são dadas em centímetros e segundos. Dessa maneira, a

²⁷Difusão não-Fickiana [[31], tradução nossa].

equação (1.79) é reescrita, assim como em seu trabalho original [31], como

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \epsilon \frac{\partial}{\partial l} \left(l^{4/3} \frac{\partial q}{\partial l} \right) \quad (1.80)$$

ou, então, como

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \epsilon \frac{4}{3} l^{1/3} \frac{\partial q}{\partial l} + \epsilon l^{4/3} \frac{\partial^2 q}{\partial l^2}, \quad (1.81)$$

sendo a constante ϵ da ordem de $0.4 \text{ cm}^{2/3} \text{ s}^{-1}$.

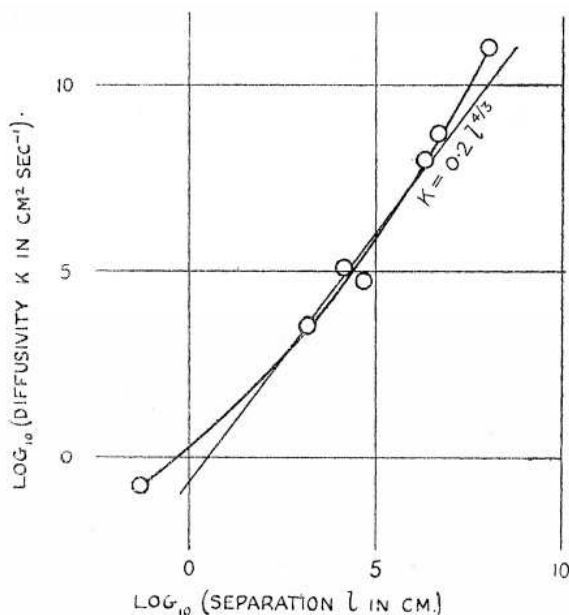


Figura 1.7: Gráfico de $\text{Log}_{10} K (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) \times \text{Log}_{10} l (\text{cm})$, isto é, do logaritmo da difusividade K em unidades de $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ em função do logaritmo da distância de separação l em unidades de cm . Figura retirada do trabalho original de Richardson [31].

Para resolver (1.81), Richardson faz uma mudança de variável do tipo $l^{1/3} = \alpha$, de maneira que é possível escrever

$$l^{1/3} \frac{\partial}{\partial l} = \frac{1}{3\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad (1.82)$$

e

$$l^{4/3} \frac{\partial^2}{\partial l^2} = \frac{1}{9} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - \frac{2}{9\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (1.83)$$

Consequentemente, a equação (1.81) pode ser reescrita em termos da nova variável α como

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\epsilon}{9} \left\{ \frac{2}{\alpha} \frac{\partial q}{\partial \alpha} + \frac{\partial^2 q}{\partial \alpha^2} \right\}, \quad (1.84)$$

a qual tem a mesma estrutura matemática da equação de difusão de calor em um sólido homogêneo, em que as superfícies isotermas são esferas concêntricas de raio α e com difusividade igual a $\epsilon/9$ [31]. Richardson escreve, então, que uma solução para essa equação, devido a Fourier, é

dada por [31]

$$q = A(4t\epsilon/9)^{-3/2} e^{-\frac{\alpha^2}{4t\epsilon/9}}, \quad (1.85)$$

em que A é uma constante independente de t e de α . Richardson também dedica uma parte de seu trabalho para calcular os momentos da distribuição. Como ela é par, os momentos de ordem ímpar são nulos e o resultado do segundo momento obtido é

$$\langle x(t)^2 \rangle = \frac{105}{16} (4t\epsilon/9)^3, \quad (1.86)$$

que, nesse caso, também corresponde à dispersão ou variância, pois $\langle \Delta_x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, sendo $\langle x \rangle = 0$, de modo que $\langle \Delta_x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$.

Vê-se, então, que o segundo momento obtido por Richardson não cresce linearmente com o tempo, como observado nos resultados obtidos por Einstein e Langevin. Enquanto o valor do segundo momento para a difusão em correntes turbulentas de ar é proporcional a t^3 no caso de Richardson, os casos de Einstein e Langevin são proporcionais a t somente. Dessa forma, a dispersão no caso de Richardson ocorre de maneira muito mais rápida e não linear com o tempo, sendo considerada um tipo de difusão não usual ou anômala, denominado de superdifusão. Assim, quando o deslocamento quadrático médio cresce como uma função não linear do tempo, t^p com $p > 1$, diz-se que o sistema é superdifusivo [5].

Fenômenos turbulentos não são apenas fenômenos superdifusivos e sua complexidade vai muito além do que muitos possam imaginar. Para se ter uma noção de como tais sistemas turbulentos se comportam de maneira caótica, até o físico Werner Heisenberg (1901-1976), conhecido por suas contribuições à mecânica quântica, em especial pelo princípio de incerteza que tem seu nome, também era instigado pelos fenômenos turbulentos, que podem ser caóticos: “When I meet God, I am going to ask him two questions: Why relativity? And why turbulence? I really believe he will have an answer for the first.”²⁸

Outros exemplos de sistemas que apresentam comportamento superdifusivo são encontrados tanto no movimento²⁹ de várias espécies de animais, como o pássaro albatroz-errante [33], o chacal [34], o alce [35] e o macaco-aranha [36], quanto na óptica quântica [37].

Se há uma gama de fenômenos difusivos que possuem o segundo momento com uma dependência temporal do tipo t^p , com $p > 1$, referente à superdifusividade, deve existir também fenômenos difusivos em que a dependência temporal tem $p < 1$. Tais fenômenos são conhecidos como subdifusivos e serão comentados brevemente na seção seguinte.

²⁸“Quando eu me encontrar com Deus, eu vou fazer a Ele duas perguntas: Por que a relatividade? E por que a turbulência? Eu realmente acredito que ele terá uma resposta para a primeira” [Tradução nossa].

²⁹Tais movimentos correspondem a processos conhecidos como caminhadas de Lévy.

1.7 Fenômenos subdifusivos

Durante três décadas posteriores aos estudos feitos por Richardson sobre difusão turbulenta, não foram muitos os trabalhos publicados sobre tal assunto, porém, desde essa época, a difusão anômala é estudada na teoria de transporte [5].

Assim como no caso dos fenômenos turbulentos, os fenômenos subdifusivos são conhecidos pelo estudo de Harvey Scher e Elliot W. Montroll que tentavam criar um modelo apropriado para explicar os fenômenos de transporte em materiais sólidos amorfos que, por sua vez, apresentavam um comportamento difusivo anômalo.

Scher e Montroll trabalhavam para a corporação Xerox e, por isso, fizeram trabalhos experimentais com materiais amorfos para observar o transporte dos elétrons, já que o funcionamento das máquinas fotocopadoras consiste no transporte dessas cargas em materiais semicondutores amorfos submetidos a um campo elétrico. Os pesquisadores, então, percebem que as cargas que se movem nesses meios amorfos possuem uma tendência a ficarem aprisionadas devido às imperfeições locais, sendo liberadas posteriormente devido às flutuações térmicas [5].

Na tentativa de explicar o fenômeno que não se adequa aos fenômenos difusivos regidos pela equação de difusão usual, Scher e Montroll utilizam o modelo da caminhada aleatória contínua no tempo, assimétrica e não Markoviana, na presença de barreiras absorventes [38]. A explicação de tal modelo se dá tanto pelo fato de o campo elétrico presente no sistema criar uma tendência no movimento dos elétrons, gerando uma corrente elétrica, quanto pelo fato de os portadores de carga ficarem aprisionados por um período de tempo nas imperfeições do sólido amorfo, o qual, devido à sua estrutura cristalina, possui uma estrutura periódica com condições de contorno periódicas correspondendo às barreiras no modelo. O fato de os elétrons ficarem aprisionados em tais imperfeições implica um tempo de espera maior entre dois saltos consecutivos e ainda faz que o passo seguinte dependa do anterior, resultando em um tipo de efeito de memória no sistema.

Nesse tipo de passeio aleatório, a distribuição de tempo de espera entre dois passos consecutivos é dada por uma distribuição do tipo Pareto-Lévy, que possui uma característica de cauda longa, fazendo que o tempo médio, $\langle t \rangle$, seja divergente. Contudo, ainda se tem o segundo momento, $\langle x(t)^2 \rangle$, finito, de modo que, a partir da distribuição temporal, seja possível inferir o deslocamento médio dos portadores de carga

$$\langle x(t)^2 \rangle \sim t^\alpha, \quad (1.87)$$

que apresenta uma dependência temporal fracionária com $0 < \alpha < 1$. Isso significa que os portadores de carga se difundem de forma não linear com o tempo, de maneira mais lenta do que poderiam no caso de uma difusão usual. Como esse é um processo mais lento do que a difusão normal, ele é classificado como difusão anômala, pertencendo ao regime subdifusivo. Sistemas que apresentam um fenômeno de transporte associado à subdifusão compreendem a difusão de proteínas nas membranas celulares [39, 40], a hidrologia e a geologia [41, 42].

1.8 Por que a difusão usual é considerada o caso normal?

Viu-se a aparição da difusão normal em vários fenômenos naturais próximos ao equilíbrio, como a equação de difusão escrita por Fick (1.8), por Einstein (1.53), ou escrita de uma forma geral que explica desde o movimento Browniano à difusividade de calor em sólidos. A equação de difusão é uma das equações mais fundamentais na física. Sua solução possui uma estrutura Gaussiana que pode ser entendida também por meio da teoria de probabilidade, sendo uma consequência direta do Teorema do Limite Central (TLC) [21, 43–46]. Esse teorema afirma que uma variável aleatória z definida por

$$z = \frac{1}{\sqrt{Nb}} \left\{ \sum_{j=1}^N \xi_j - Na \right\} \quad (1.88)$$

possui a distribuição de probabilidades Gaussiana

$$\rho(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} \quad (1.89)$$

no limite $N \rightarrow \infty$. Para que esse teorema seja válido, basta existir a média $a = \langle \xi_j \rangle$ e a variância $b = \langle \xi_j^2 \rangle - \langle \xi_j \rangle^2$. Além disso, para N suficientemente grande, esse resultado constitui uma boa aproximação, de modo que, em termos da variável $m = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N$, escreva-se

$$P_N(m) = \frac{1}{2\pi Nb} \exp\left(-\frac{(m - Na)^2}{2Nb}\right), \quad (1.90)$$

pois $\rho(z)dz = P_N(m)dm$ e $dm = \sqrt{Nb}dz$. Mostra-se que, a partir do TLC, é possível recuperar o caso da caminhada aleatória. Para isso, considera-se que uma partícula esteja se movendo ao longo de uma reta e que ela parta da origem, $x = 0$. A cada intervalo de tempo τ , ela se desloca uma quantidade l com a probabilidade p ou uma quantidade $-l$ com probabilidade q e, como esses são os únicos movimentos possíveis, $p + q = 1$. Além disso, considera-se, também, a variável aleatória $\xi_l = 1$ ou $\xi_{-l} = -1$ com probabilidade $P(\xi_l) = p$ ou $P(\xi_{-l}) = q$ respectivamente. Nesse caso, após N passos independentes, têm-se $t = N\tau$ e $x = ml$, com $m = \xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_N$. Primeiramente, calcula-se a média da variável aleatória

$$a = \langle \xi_j \rangle = \sum_{j=-l}^l \xi_j P(\xi_j) = \xi_{-l} P(\xi_{-l}) + \xi_l P(\xi_l) = p - q. \quad (1.91)$$

Depois, calcula-se a variância

$$\begin{aligned} b &= \langle \xi_j^2 \rangle - \langle \xi_j \rangle^2 = \sum_{j=-l}^l \xi_j^2 P(\xi_j) - (p - q)^2 = \xi_{-l}^2 P(\xi_{-l}) + \xi_l^2 P(\xi_l) - p^2 - q^2 + 2pq \\ &= \underbrace{p + q}_1 - p^2 - q^2 + 2pq = 2pq + \underbrace{(1 - p^2 - q^2)}_{2pq} = 2pq + 2pq = 4pq. \end{aligned} \quad (1.92)$$

O passo seguinte é usar os resultados anteriores em (1.88) e (1.89) juntamente com a relação $\rho(z)dz = P_N(m)dm$. Dessa maneira, substituindo (1.91) e (1.92) em (1.88) e (1.89), têm-se

$$z = \frac{1}{\sqrt{4Npq}} \{m - N(p - q)\} \quad (1.93)$$

e

$$\rho(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(m - N(p - q))^2}{8Npq}\right) \quad (1.94)$$

respectivamente. A partir de (1.93), pode-se escrever

$$\frac{dz}{dm} = \frac{1}{\sqrt{4Npq}}. \quad (1.95)$$

Substituindo, então, (1.94) e (1.95) na relação $P_N(m) = \rho(z)dz/dm$, tem-se

$$P_N(m) = \frac{1}{\sqrt{8\pi Npq}} \exp\left(-\frac{(m - N(p - q))^2}{8Npq}\right) \quad (1.96)$$

ou, em termos de a e b ,

$$P_N(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nb}} \exp\left(-\frac{(m - Na)^2}{2Nb}\right). \quad (1.97)$$

Para obter a densidade de probabilidade $\rho(x, t)$ da variável x no instante t , basta dividir (1.97), substituir $m = x/l$ e adicionar o tempo τ nos lugares apropriados. Primeiramente, dividindo $P_n(m)$ por l e substituindo $m = x/l$, obtém-se

$$\frac{P_n(m)}{l} = \frac{1}{l} \frac{1}{\sqrt{2\pi Nb}} \exp\left(-\frac{\left(\frac{x}{l} - Na\right)^2}{2Nb}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nbl^2}} \exp\left(-\frac{(x - Nal)^2}{2Nbl^2}\right). \quad (1.98)$$

Multiplicando e dividindo por τ a variável b em (1.98), tem-se

$$\frac{P_n(m)}{l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\tau \frac{b}{\tau} l^2}} \exp\left(-\frac{\left(x - N\tau \frac{a}{\tau} l\right)^2}{2N\tau \frac{b}{\tau} l^2}\right). \quad (1.99)$$

Como $N\tau = t$ e definindo $D \equiv \frac{bl^2}{\tau}$ e $c \equiv \frac{al}{\tau}$, obtém-se

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - ct)^2}{2Dt}\right). \quad (1.100)$$

Essa densidade de probabilidade é a solução da seguinte equação:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{D}{2} \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} - c \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x}, \quad (1.101)$$

e possui exatamente a mesma forma de (1.76), tendo, inclusive, a constante $c = al/\tau$ definida da mesma forma, apenas diferenciando-se na definição da constante $D = l^2/2\tau$. Para encerrar essa discussão, pode-se observar que os valores do primeiro momento e da variância,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t)x = ct \quad (1.102)$$

e

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(x, t)x^2 - c^2 t^2 = Dt, \quad (1.103)$$

possuem uma dependência linear com o tempo, assim como Einstein e Langevin também concluem.

O TLC prevê quantidades que são resultados de muitas interações de pequena escala de acordo com uma Gaussiana, e, de fato, é isso que foi encontrado anteriormente para a distribuição de passos do caminhante aleatório. Dito de outra forma, o aparecimento de uma distribuição não Gaussiana é algo inesperado e não usual de acordo com o TLC. Por exemplo, os resultados obtidos por Richardson mostram comportamentos superdifusivos que se diferenciam do normal devido à não linearidade do tempo no desvio quadrático médio.

Sistemas que não possuem o segundo momento ou, então, a média temporal finita, não satisfazem às condições do TLC e são fenômenos caracterizados como anômalos. Um desses exemplos são os voos de Lévy. Casos como este, em que o segundo momento diverge, ou seja, em que ocorre um tipo de difusão anômala, são regidos pelo teorema de Lévy-Gnedenko, que é uma generalização do TLC [21].

De maneira geral, o segundo momento é proporcional à lei de potência $\langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha$, de modo que, se $\alpha = 1$, a difusão é usual e, se $\alpha \neq 1$, a difusão é considerada anômala ou não usual. Essa, por sua vez, possui os regimes de superdifusividade para quando $\alpha > 1$ e os de subdifusividade para quando $\alpha < 1$, caracterizando processos em que a difusividade ou a dispersão da quantidade considerada ocorre de maneira mais rápida ou mais lenta respectivamente.

CAPÍTULO 2

UM APANHADO SOBRE O CÁLCULO FRACIONÁRIO



m geral, sistemas que possuem o comportamento difusivo anômalo possuem algum tipo de característica especial. Já foi comentado que, se um conjunto de partículas se difunde em uma região com vínculos geométricos, isso ocorre de forma mais lenta mesmo que o sistema seja regido por uma equação de difusão usual. Isso se dá pois existem armadilhas que aprisionam as partículas, criando efeitos de memória. Outros sistemas que possuem comportamentos usuais são alguns regidos por equações diferenciais do tipo difusão, contendo um termo de derivada fracionária no tempo ou na posição. Além dos operadores fracionários, outras ferramentas podem ser relacionadas diretamente com o cálculo fracionário, como as funções especiais de Mittag-Leffler e a função H de Fox, que abrangem um grande conjunto de funções particulares. Para resolver as equações diferenciais do tipo difusão, é possível empregar o método das transformadas integrais e, muitas vezes, fazer as transformadas inversas pode ser um tanto complicado. Contudo, é útil reescrever as funções obtidas no espaço das transformadas e em termos das funções especiais citadas. Essas funções possuem suas transformadas tabeladas, facilitando esse tipo de tarefa.

Neste capítulo, será feita uma abordagem histórica do cálculo fracionário, comentários relacionados aos operadores fracionários e às funções especiais, bem como elucidações de algumas de suas propriedades.

2.1 A origem do cálculo fracionário

A pergunta que dá origem ao termo cálculo fracionário é: “Pode o significado de uma derivada de ordem inteira $d^n y/dx^n$ ser estendido para ter algum significado quando n é uma fração?”. Posteriormente, a questão torna-se mais complexa: “Pode n ser qualquer número fracionário, irracional ou complexo?”. A resposta afirmativa a esta questão torna a expressão “cálculo fracionário” imprecisa, dando lugar aos termos integração ou diferenciação de ordem

arbitrária. No entanto, neste trabalho, refere-se a este objeto de estudo como cálculo fracionário [47].

Em 1695,¹ Leibniz recebe uma carta de l'Hôpital indagando-lhe qual seria o significado de uma derivada de ordem $n = 1/2$. Eis, então, que Leibniz responde, ao final de sua carta, de maneira quase profética [21]: “Assim segue que $d^{1/2}x$ será igual a $x\sqrt{dx} : x$, um aparente paradoxo, do qual um dia consequências úteis serão extraídas.”

Leibniz estava certo em sua “profecia”, pois, de fato, o cálculo fracionário abriu novos caminhos. Alguns sistemas com comportamento difusivo não eram explicados devidamente pelos modelos usuais formulados dentro do contexto do cálculo usual ou de ordem inteira. Dessa forma, pesquisadores começaram a usar essas novas ferramentas do cálculo fracionário para criar modelos que representassem adequadamente as derivadas fracionárias.

O trabalho de Joseph-Louis Lagrange (1736-1813), em 1772, sobre a lei dos expoentes para operadores diferenciais de ordem inteira, escrita como

$$\frac{d^m}{dx^m} \frac{d^n}{dx^n} y = \frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}} y, \quad (2.1)$$

contribui de maneira indireta para o desenvolvimento do cálculo fracionário, como será visto mais adiante. Em 1812, Pierre Simon Laplace (1749-1827) escreve a derivada fracionária como uma integral e, em 1819, pela primeira vez, o cálculo fracionário é mencionado em um texto científico por Sylvestre François Lacroix (1765-1843), em sua obra *Traité du calcul différentiel et du calcul intégral*² [48].

Neste trabalho de mais de setecentas páginas, Lacroix dedica apenas duas páginas para um breve comentário sobre as derivadas de ordem não inteira [47]. O matemático obtém a expressão da derivada de ordem n para um polinômio de ordem m , isto é,

$$\frac{d^n}{dx^n} x^m = \frac{m!}{(m-n)!} x^{m-n}, \quad m \geq n. \quad (2.2)$$

Usando a função Γ para expressar a forma fatorial generalizada, ele escreve

$$\frac{d^n}{dx^n} x^m = \frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m-n+1)} x^{m-n}. \quad (2.3)$$

Lacroix ainda dá o exemplo de quando $m = 1$ e $n = 1/2$ [47]:

$$\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} x = \frac{\Gamma(2)}{\Gamma(3/2)} x^{1/2} = 2\sqrt{\frac{x}{\pi}}, \quad (2.4)$$

pois $\Gamma(2) = 1$ e $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. Um outro exemplo simples, ainda com $n = 1/2$, pode ser

¹Neste ano, Isaac Newton (1643-1727) firmou as bases do cálculo diferencial e integral juntamente com Gottfried Leibniz (1646-1716), porém, quem criou a notação moderna da derivada n -ésima de uma função, escrita como $d^n y/dx^n$, foi Leibniz.

²*Traçado sobre o cálculo diferencial e integral* [48], tradução nossa].

feito considerando $m = 0$, de modo que $x^0 = 1 = \text{constante}$:

$$\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}}x^0 = \frac{\Gamma(1)}{\Gamma(1/2)}x^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi x}}, \quad (2.5)$$

em que $\Gamma(1) = 1$ e $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$. A derivada de ordem $1/2$ de uma constante não é zero, diferentemente do que se sabe sobre o cálculo usual.

Na obra de Jean-Baptiste Joseph Fourier [10, 11], também é possível encontrar uma definição de derivada fracionária dada em termos de uma integral,

$$\frac{d^i}{dx^i}f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha f(\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} dp p^i \cos\left(px - p\alpha + i\frac{\pi}{2}\right), \quad (2.6)$$

sendo i um número qualquer. Observa-se, então, que Leibniz, Euler, Laplace, Lacroix e Fourier fazem menções de derivadas de ordem arbitrária, porém sem aplicação específica alguma.

O primeiro caso em que se emprega o uso de derivadas de ordem arbitrária é na solução de uma equação integral obtida no problema da curva tautocrônica, ou simplesmente tautócrona ou isócrona.³ Niels Abel aplicou o cálculo fracionário na tentativa de identificar essa curva, cujo tempo gasto por um objeto para deslizar sem fricção em um campo gravitacional uniforme até seu ponto mínimo independe do seu ponto de partida. Esse tempo é dado por uma constante k , a qual pode ser escrita como [47]

$$k = \int_0^x dt (x-t)^{-\frac{1}{2}} f(t). \quad (2.7)$$

Essa integral, exceto por um fator multiplicativo constante $1/\Gamma(1/2)$, é um caso particular da integral definida que descreve a integral fracionária de ordem $1/2$, como será visto mais adiante.

Mas como Abel utiliza cálculo fracionário para resolver esse problema? Ele simplesmente escreve o lado direito de (2.7) como $\sqrt{\pi} \frac{d^{-1/2}}{dx^{-1/2}} f(x)$ e aplica o operador $\frac{d^{-1/2}}{dx^{-1/2}}$, obtendo

$$\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}}k = \sqrt{\pi}f(x), \quad (2.8)$$

pois esses operadores fracionários, com condições adequadas em $f(x)$, possuem a propriedade $D^{1/2}D^{-1/2}f(x) = D^0f(x) = f(x)$. Como o problema da tautócrona consiste em encontrar a função $f(t)$, quando a derivada fracionária de ordem $1/2$ da constante k^4 é computada, $f(x)$ é determinada. Essa ideia aparentemente simples de Abel foi concebida como uma conquista notável [47]. A solução simples de Abel e a descrição de uma derivada de ordem arbitrária, equação (2.6) atrai a atenção de Joseph Liouville (1809-1882), encorajando-o a fazer o primeiro

³Do grego *tauto-mesmo* ou *iso-igual* e *chrono-tempo*.

⁴A derivada fracionária de uma constante nem sempre é igual a zero.

trabalho extensivo em cálculo fracionário [47].

A seguir, será feita uma discussão de como as ideias de Liouville se juntaram com as de Georg Friedrich Bernhard Riemann (1826-1866) para que o primeiro operador de integral fracionária fosse escrito.

2.1.1 O operador de integral fracionária de Riemann-Liouville

Intitulada *Mémoire sur le changement de la variable dans le calcul des différentielles à indices quelconques*⁵ [49], a dissertação expõe a primeira fórmula de Liouville para a derivada fracionária [50]. O ponto de partida é o resultado conhecido para derivadas de ordem inteira [47]:

$$D^m e^{ax} = a^m e^{ax}, \quad (2.9)$$

o qual Liouville estendeu para derivadas de ordem arbitrária:

$$D^\nu e^{ax} = a^\nu e^{ax}. \quad (2.10)$$

O matemático assume que a derivada de ordem arbitrária de uma função $f(x)$ que pode ser expandida em série, isto é,

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{a_n x}, \quad (2.11)$$

é dada por

$$D^\nu f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n a_n^\nu e^{a_n x}, \quad (2.12)$$

conhecida como a primeira fórmula de Liouville para a derivada fracionária. Porém, essa fórmula tem a desvantagem de que ν se restringe a valores para os quais a série converge. Talvez, devido a esse fato, Liouville formula um segundo conceito partindo de uma integral definida relacionada com a função Γ de Euler na forma integral

$$I = \int_0^{\infty} du u^{a-1} e^{-xu}, \quad a > 0, u > 0. \quad (2.13)$$

Fazendo a mudança de variáveis $t = xu$,

$$I = x^{-a} \int_0^{\infty} dt t^{a-1} e^{-t} = x^{-a} \Gamma(a), \quad (2.14)$$

⁵Dissertação sobre a alteração da variável no cálculo de diferenciais de índices quaisquer [49], tradução nossa].

aplicando o operador D^ν em ambos os lados da equação anterior,

$$D^\nu x^{-a} = \frac{(-1)^\nu}{\Gamma(a)} \int_0^\infty du u^{a+\nu-1} e^{-xu}, \quad (2.15)$$

e fazendo mais uma vez a mudança de variável, $t = xu$, tem-se

$$D^\nu x^{-a} = \frac{(-1)^\nu \Gamma(a + \nu)}{\Gamma(a)} x^{-a-\nu}. \quad (2.16)$$

No entanto, essa segunda definição não se aplica a uma grande classe de funções, somente as funções do tipo x^{-a} .

Outro matemático que contribuiu para o campo do cálculo fracionário é Riemann. Ao procurar por um tipo de generalização da série de Taylor, ele deriva a seguinte expressão:

$$D^{-\nu} f(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x dt (x-t)^{(\nu-1)} f(t) + \psi(x), \quad (2.17)$$

em que a função $\psi(x)$ é adicionada. Riemann quis expressar o seguinte: dada a lei da soma dos expoentes, ${}_c D_x^{-\mu} {}_c D_x^{-\nu} f(x) = {}_c D_x^{-\mu-\nu} f(x)$ é válido para quando os terminais inferiores C são idênticos; e a função complementar $\psi(x)$ foi adicionada justamente para o caso em que esses terminais não fossem os mesmos, isto é, ${}_c D_x^{-\mu} {}_c' D_x^{-\nu} f(x)$. A adição dessa função não foi muito satisfatória para Riemann, pois matemáticos criticaram esse “termo a mais” e o próprio Riemann teria cometido um erro quando forneceu uma estimativa da função complementar sem considerar o caso em que $x = 0$, levando a teoria a uma contradição [47].

Nikolay Sonin (1849-1915), em *On differentiation with arbitrary index*⁶ [51], talvez tenha encerrado o dilema sobre qual seria o operador fracionário “melhor” ou “correto”. Como ponto de partida para seu trabalho, ele adota a integral de Cauchy, escrevendo a derivada n -ésima desta tal que

$$D^n f(x) = f^{(n)}(x) = \frac{n!}{2\pi i} \int_c d\xi \frac{f(\xi)}{(\xi - x)^{n+1}}. \quad (2.18)$$

Observa-se que o expoente n da derivada é um número inteiro de modo que o integrando possui um pólo de ordem n . É intuitivo querer simplesmente trocar $n \in \mathbb{N}$ por $\nu \in \mathbb{R}$ e não há nenhum problema em se fazer isso, pois $n!$ pode ser escrito em termos da função Gamma, $n! = \Gamma(n - 1)$. Porém, quando isso é feito, o denominador do integrando não possui mais um pólo quando ν for um número fracionário, em vez disso, ele caracteriza uma ramificação quando $x = \xi$ de maneira que, para contornar esse problema, deve-se mudar a curva de contorno \mathcal{C} para alguma do tipo Bromwich [50–52].

Uma outra maneira de se obter a derivada para um ν arbitrário é fazendo um procedi-

⁶Sobre a diferenciação com índices arbitrários [[51], tradução nossa].

mento que se assemelha à expansão de uma função em termos de uma série de potência, isto é, $f(x) = \sum_n a_n x^n$. Da mesma forma, a integral de uma função pode ser escrita em termos de uma ou mais integrais. Considerando uma função $f(x)$ integrada duas vezes em um intervalo (c, x) [53], tem-se

$$f^{(-2)}(x) = \int_c^x dx_1 \int_c^{x_1} d\tau f(\tau) = \int_c^x d\tau f(\tau) \int_\tau^x dx_1 = \int_c^x d\tau f(\tau)(x - \tau). \quad (2.19)$$

Analogamente, para uma integração tripla, pode-se escrever

$$\begin{aligned} f^{(-3)}(x) &= \int_c^x dx_2 \int_c^{x_2} dx_1 \int_c^{x_1} d\tau f(\tau) = \int_c^x dx_2 \int_c^{x_2} d\tau f(\tau) \int_\tau^{x_2} dx_1 \\ &= \int_c^x dx_2 \int_c^{x_2} d\tau f(\tau)(x_2 - \tau) \\ &= \int_c^x d\tau f(\tau) \int_\tau^x dx_2 (x_2 - \tau) \\ &= \int_c^x d\tau f(\tau) \frac{(x - \tau)^2}{2}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Se a função for integrada n vezes desse mesmo modo, obtemos

$$f^{(-n)}(x) = \underbrace{\int_c^x dx_{n-1} \int_c^{x_{n-1}} dx_{n-2} \int_c^{x_{n-2}} dx_{n-3} \cdots \int_c^{x_1} d\tau f(\tau)}_{n \text{ vezes}} = \int_c^x d\tau f(\tau) \frac{(x - \tau)^{n-1}}{(n-1)!}. \quad (2.21)$$

Usando a definição da função Gamma como um fatorial, $(n-1)! = \Gamma(n)$, e reescrevendo

$$f^{(-n)}(x) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_c^x d\tau \frac{f(\tau)}{(x - \tau)^{-n+1}} \quad (2.22)$$

para $n \rightarrow \nu$, tem-se

$$f^{(-\nu)}(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x d\tau \frac{f(\tau)}{(x - \tau)^{-\nu+1}}, \quad Re(\nu) > 0. \quad (2.23)$$

Os sinais dos expoentes das equações (2.18) e (2.22) são diferentes, pois envolvem operações de derivação e integração respectivamente. Isso pode ser visualizado melhor se considerarmos que, a partir da função $f(x) = f^{(0)}(x)$, o expoente é acrescido de um a cada derivação e decrescido

de um a cada integração, isto é,

$$\dots, \underbrace{\int_c^x dx_1 \int_c^{x_1} d\tau f(\tau)}_{D^{-2}f=f^{(-2)}}, \underbrace{\int_c^x d\tau f(\tau)}_{D^{-1}f=f^{(-1)}}, \underbrace{f(x)}_{D^0f=f^{(0)}}, \underbrace{\frac{df(x)}{dx}}_{D^1f=f^{(1)}}, \underbrace{\frac{d^2f(x)}{dx^2}}_{D^2f=f^{(2)}}, \dots \quad (2.24)$$

Dessa forma, pode-se escrever (2.23) utilizando a notação inventada por Herold Davis [47]:

$${}_cD_x^{-\nu}f(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x d\tau \frac{f(\tau)}{(x-\tau)^{-\nu+1}}, \quad Re(\nu) > 0 \quad (2.25)$$

ou

$${}_cD_x^{-\nu}f(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{\nu-1} f(\tau), \quad Re(\nu) > 0. \quad (2.26)$$

Essa é a integral de Riemann-Liouville. Nota-se que, quando $c = 0$, retoma-se a definição de Riemann dada por (2.17), mas sem a função complementar. Outro caso é quando $c \rightarrow \infty$ e é possível recuperar a primeira definição de Liouville para a classe de funções x^{-a} . Observa-se que, até agora, obtém-se a integral de ordem fracionária, e não a derivada.

Percebe-se que a substituição de $-\nu \rightarrow \nu$ na equação (2.24) conduz ao operador de derivada fracionária. Porém, ao se fazer essa troca, a integral em (2.26) é divergente. Supõe-se, então, o cálculo da ν -ésima derivada da função $f(x)$ contínua no intervalo (c, x) , com $\nu = k - p$, ou seja, o cálculo da $(k - p)$ -ésima derivada. Tem-se, então,

$$\begin{aligned} {}_cD_x^\nu f(x) &= {}_cD_x^{k-p} f(x) = {}_cD_x^k {}_cD_x^{-p} f(x) \\ &= \frac{d^k}{dx^k} \left[\frac{1}{\Gamma(p)} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-1} f(\tau) \right] \\ &= \frac{1}{\Gamma(p)} \frac{d^k}{dx^k} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-1} f(\tau) \\ &= \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \frac{d^k}{dx^k} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{k-\nu-1} f(\tau) \\ &= \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \frac{d^k}{dx^k} \int_c^x d\tau \frac{f(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

em que k é, por conveniência, o menor inteiro maior que ν ,⁷ $0 < p \leq 1$ e ${}_cD_x^k$ é o operador de derivada usual d^k/dx^k . A equação (2.27) é a representação da derivada fracionária de Riemann-Liouville. Tem-se, ainda, que, para $c = 0$ ou $c \rightarrow \infty$, pode-se usar a função Beta para obter o

⁷Por exemplo, se $\nu = 3,63$, $k = 4$, logo $p = 0,37$.

resultado da integral acima. Tem-se que a função Beta é escrita como [53]

$$B(z, w) = \int_0^1 d\tau (1 - \tau)^{w-1} \tau^{z-1} = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)}, \quad (\operatorname{Re}(z) > 0, \quad \operatorname{Re}(w) > 0). \quad (2.28)$$

Desse modo, para $f(x) = x^a$, com $c = 0$, $a > 0$ e $\operatorname{Re}(\nu) > 0$, recuperam-se as definições de Riemann:

$${}_0D_x^{-\nu} x^a = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a+\nu+1)} x^{a+\nu} \quad (2.29)$$

e

$${}_0D_x^{\nu} x^a = \frac{\Gamma(a+1)}{\Gamma(a-\nu+1)} x^{a-\nu}. \quad (2.30)$$

E, para $f(x) = x^{-a}$, com $c \rightarrow -\infty$, $a > 0$ e $\operatorname{Re}(\nu) > 0$, resgatam-se as definições de Liouville:

$${}_{-\infty}D_x^{-\nu} x^{-a} = \frac{(-1)^{\nu} \Gamma(a-\nu)}{\Gamma(a)} x^{-a+\nu} \quad (2.31)$$

e

$${}_{-\infty}D_x^{\nu} x^{-a} = \frac{(-1)^{\nu} \Gamma(a+\nu)}{\Gamma(a)} x^{-a-\nu}. \quad (2.32)$$

Nessas últimas equações, vê-se que as integrais e as derivadas fracionárias, com $-\nu$ e ν respectivamente, fornecem resultados equivalentes à troca $-\nu \rightarrow \nu$ na definição de integral fracionária de Riemann-Liouville (2.26). Como exemplo, seja $f(x) = 1$ e $\nu = 1/2$, de modo que $k = 1$ implique $p = 1/2$. Usando (2.27) e $c = 0$, tem-se

$$\begin{aligned} {}_0D_x^{1/2} 1 &= {}_0D_x^{1-1/2} 1 = {}_0D_x^1 {}_0D_x^{-1/2} 1 \\ &= \frac{1}{\Gamma(1/2)} \frac{d}{dx} \int_0^x d\tau (x-\tau)^{-1/2} 1 \\ &= \frac{1}{\Gamma(1/2)} \frac{d}{dx} 2x^{1/2} \\ &= \frac{1}{\Gamma(1/2)} x^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi x}}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

que é exatamente igual à derivada fracionária de Lacroix (2.5).

Observou-se, nesta seção, que existem diversas maneiras para se escrever o operador D^{ν} . A seguir, serão mostrados alguns operadores fracionários mais comuns na literatura e comentários sobre quais vantagens cada um deles proporciona na solução de problemas.

2.1.2 O operador de Grűwald-Letnikov

Quando se começa a estudar os fundamentos do cálculo diferencial e integral, a primeira definição de derivada que se encontra é escrita como um limite, ou seja,

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x) - f(x-h)}{h}. \quad (2.34)$$

Porém, posteriormente, passa-se a estudar métodos mais elaborados para se calcular a derivada de uma função e o método por limite se torna obsoleto.

O operador de Grűwald-Letnikov [53] é escrito partindo da noção de derivada como um limite. Escrevendo a derivada segunda da função $f(x)$, obtém-se

$$\begin{aligned} f''(x) &= \frac{d^2 f}{dx^2} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f'(x) - f'(x-h)}{h} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left\{ \frac{f(x) - f(x-h)}{h} - \frac{f(x-h) - f(x-2h)}{h} \right\} \\ &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x) - 2f(x-h) + f(x-2h)}{h^2}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Esse resultado generalizado, isto é, para a n -ésima derivada, é escrito como

$$f^{(n)}(x) = \frac{d^n f}{dx^n} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^n} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{n}{r} f(x-rh), \quad (2.36)$$

em que

$$\binom{n}{r} = \frac{n(n-1)(n-2) \cdots (n-r+1)}{r!} \quad (2.37)$$

é a notação para os coeficientes binomiais. Utilizando uma expressão genérica para as frações das equações (2.34) a (2.36), tem-se

$$f_h^{(p)}(x) = \frac{1}{h^p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x-rh), \quad (2.38)$$

em que $p \leq n$ é um número inteiro arbitrário. Caso $p > n$, todos os coeficientes no numerador de (2.38), depois de $\binom{p}{p}$, são nulos. Tem-se, então, que

$$\lim_{h \rightarrow 0} f_h^{(p)}(x) = f^{(p)}(x) = \frac{d^p f}{dx^p}. \quad (2.39)$$

E, se p for negativo, pode-se escrever

$$\binom{-p}{r} = \frac{-p(-p-1) \cdots (-p-r+1)}{r!} = (-1)^r \binom{p}{r}, \quad (2.40)$$

em que

$$\begin{bmatrix} p \\ r \end{bmatrix} = \frac{p(p+1)\cdots(p+r-1)}{r!}. \quad (2.41)$$

Escrevendo (2.38) com $-p$, obtém-se

$$f_h^{(-p)}(x) = \frac{1}{h^{-p}} \sum_{r=0}^n (-1)^r \begin{bmatrix} p \\ r \end{bmatrix} f(x - rh). \quad (2.42)$$

No limite em que $h \rightarrow 0$, a expressão (2.42) tende a zero. Se se considerar que $n \rightarrow \infty$ quando $h \rightarrow 0$, pode-se dizer que $h = \frac{x-c}{n}$, sendo c uma constante real de maneira que o limite será dado por

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} f_h^{(-p)}(x) = {}_c D_x^{-p} f(x). \quad (2.43)$$

Sabe-se que ${}_c D_x^{-p}$ representa um operador e ${}_c D_x^{-p} f(x)$ representa o operador atuando na função $f(x)$ com os limites de operação dados pelos terminais c e x . Considerando o caso em que $p = 1$, tem-se

$$f_h^{(-1)}(x) = h \sum_{r=0}^n f(x - rh), \quad (2.44)$$

pois $\begin{bmatrix} 1 \\ r \end{bmatrix} = 1$. Se a função é contínua, no limite $h \rightarrow 0$, obtém-se

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} f_h^{(-1)}(x) = {}_c D_x^{-1} f(x) = \int_0^{x-c} dz f(x-z) = \int_c^x d\tau f(\tau). \quad (2.45)$$

Para $p = 2$, pode-se escrever

$$f_h^{(-2)}(x) = h^2 \sum_{r=0}^n \begin{bmatrix} 2 \\ r \end{bmatrix} f(x - rh), \quad (2.46)$$

mas

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 2 \\ r \end{bmatrix} &= \frac{2(2+1)(2+2)\cdots(2+r-3)(2+r-2)(2+r-1)}{r!} \\ &= \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (r-1) \cdot r \cdot (r+1)}{r!} \\ &= \frac{r!(r+1)}{r!} \\ &= r+1, \end{aligned} \quad (2.47)$$

de modo que

$$f_h^{(-2)}(x) = h^2 \sum_{r=0}^n (r+1) f(x - rh). \quad (2.48)$$

Fazendo $j = r + 1$, tem-se

$$\begin{aligned}
 f_h^{(-2)}(x) &= h^2 \sum_{j=1}^{n+1} j f(x - (j-1)h) \\
 &= h \sum_{j=1}^{n+1} (jh) f(x + h - jh), \quad y = x + h \\
 &= h \sum_{j=1}^{n+1} (jh) f(y - jh)
 \end{aligned} \tag{2.49}$$

ou, como o índice de soma é mudo,

$$f_h^{(-2)}(x) = h \sum_{r=1}^{n+1} (rh) f(y - rh). \tag{2.50}$$

No limite em que $h \rightarrow 0$, $y \rightarrow x$ e $n + 1 \rightarrow n$, pois $n \rightarrow \infty$, obtém-se

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh = x-a}} f_h^{(-2)}(x) = {}_c D_x^{-2} f(x) = \int_0^{x-c} dz z f(x-z) = \int_c^x d\tau (x-\tau) f(\tau). \tag{2.51}$$

Seguindo a mesma ideia dos dois casos anteriores, tem-se, para $p = 3$,

$$f_h^{(-3)}(x) = h^3 \sum_{r=0}^n \begin{bmatrix} 3 \\ r \end{bmatrix} f(x - rh), \tag{2.52}$$

mas

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} 2 \\ r \end{bmatrix} &= \frac{3(3+1)(3+2) \cdots (3+r-3)(3+r-2)(3+r-1)}{r!} \\
 &= \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdots r \cdot (r+1)(r+2)}{1 \cdot 2 \cdot r!} \\
 &= \frac{r!(r+1)(r+2)}{1 \cdot 2 \cdot r!} \\
 &= \frac{(r+1)(r+2)}{1 \cdot 2},
 \end{aligned} \tag{2.53}$$

de forma que

$$f_h^{(-3)}(x) = h^3 \sum_{r=0}^n \frac{(r+1)(r+2)}{1 \cdot 2} f(x - rh). \tag{2.54}$$

Mais uma vez, fazendo $j = r + 1$, $y = x + h$ e trocando o índice da soma novamente para r ,

tem-se

$$\begin{aligned} f_h^{(-3)}(x) &= \frac{h^3}{1 \cdot 2} \sum_{r=1}^{n+1} r(r+1)f(y-rh) \\ &= \frac{h}{1 \cdot 2} \sum_{r=1}^{n+1} (rh)^2 f(y-rh) + \frac{h^2}{1 \cdot 2} \sum_{r=1}^{n+1} (rh)f(y-rh). \end{aligned} \quad (2.55)$$

No limite em que $h \rightarrow 0$, obtém-se

$$\lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} f_h^{(-3)}(x) = {}_c D_x^{-3} f(x) = \frac{1}{2!} \int_0^{x-c} dz z^2 f(x-z) = \int_c^x d\tau (x-\tau)^2 f(\tau), \quad (2.56)$$

pois

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} \frac{h^2}{1 \cdot 2} \sum_{r=1}^{n+1} (rh)f(y-rh) &= \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} h \int_0^{x-c} dz z f(x-z) \\ &= \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} h \int_c^x d\tau (x-\tau)f(\tau) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Observando esses três casos, é possível escrever, pelo método indutivo, a seguinte expressão:

$${}_a D_x^{-p} f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} h^p \sum_{r=0}^n \binom{p}{r} f(x-rh) = \frac{1}{(p-1)!} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-1} f(\tau). \quad (2.58)$$

Essa equação é válida para qualquer p , incluindo $p+1$ [53]. De fato, a expressão (2.58) representa p integrais sucessivas. Para observar melhor isso, deriva-se (2.58) com respeito a x ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} ({}_c D_x^{-p} f(x)) &= \frac{1}{(p-1)!} \frac{d}{dx} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-1} f(\tau) \\ &= \frac{1}{(p-1)!} \left\{ \int_c^x d\tau \frac{\partial}{\partial x} (x-\tau)^{p-1} f(\tau) + (x-\tau)^{p-1} f(\tau) \frac{d\tau}{dx} \Big|_{\tau=c}^{\tau=x} \right\} \\ &= \frac{1}{(p-2)!} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-2} f(\tau) \\ &= {}_c D_x^{-p+1} f(x), \end{aligned} \quad (2.59)$$

em que foi usada a regra de Leibniz para a diferenciação de uma integral na segunda linha.

Integrando esse resultado no intervalo (c, x) , tem-se

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \int_c^x dx {}_c D_x^{-p+1} f(x). \quad (2.60)$$

Da mesma forma, para $p - 1$, escreve-se

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} ({}_a D_x^{-(p-1)} f(x)) &= \frac{d}{dx} ({}_c D_x^{-p+1} f(x)) \\ &= \frac{1}{(p-2)!} \frac{d}{dx} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-2} f(\tau) \\ &= \frac{1}{(p-2)!} \left\{ \int_c^x d\tau \frac{\partial}{\partial x} (x-\tau)^{p-2} f(\tau) + (x-\tau)^{p-2} f(\tau) \frac{d\tau}{dx} \Big|_{\tau=c}^{\tau=x} \right\} \\ &= \frac{1}{(p-3)!} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p-3} f(\tau) \\ &= {}_a D_x^{-p+2} f(x), \end{aligned} \quad (2.61)$$

e, integrando esse resultado no intervalo (c, x) , obtém-se

$${}_c D_x^{-p+1} f(x) = \int_c^x dx {}_a D_x^{-p+2} f(x). \quad (2.62)$$

Substituindo (2.62) em (2.60), tem-se

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \int_c^x dx \int_c^x dx {}_c D_x^{-p+2} f(x). \quad (2.63)$$

Se esse processo continuar para valores de p cada vez menores, pode-se generalizar o resultado (2.63) de modo que se possa escrever

$$\begin{aligned}
 {}_c D_x^{-p} f(x) &= \int_c^x dx \int_c^x dx {}_a D_x^{-p+2} f(x) \\
 &= \int_c^x dx \int_c^x dx \int_c^x dx {}_a D_x^{-p+3} f(x) \\
 &\vdots \\
 &= \underbrace{\int_c^x dx \int_a^x dx \cdots \int_c^x dx}_{p \text{ vezes}} f(x).
 \end{aligned} \tag{2.64}$$

Vê-se, então, que a derivada de ordem n em (2.34) e que as p integrais sucessivas em (2.64) da função contínua $f(x)$ são casos particulares da expressão geral

$${}_c D_x^p f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh = x - c}} h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x - rh), \tag{2.65}$$

que representa uma derivada de ordem m se $p = m$ e uma sucessão de m integrais se $p = -m$. Contudo, até agora, viu-se que p é um número inteiro. Assim, observando (2.65), é possível a generalização para quando p é um número arbitrário, como será visto a seguir.

Integrais e derivadas de ordem arbitrária

As integrais e derivadas de ordem parcial podem ser obtidas quando o limite da expressão (2.65) é calculado. O cálculo desse limite para os casos em que p permanece o mesmo e em que p é substituído por $-p$ resulta no operador de derivada fracionária e no operador de integral fracionária respectivamente.⁸

Pode-se ver que, substituindo p por $-p$ em (2.65), obtém-se

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh = x - c}} h^p \sum_{r=0}^n (-1)^r \begin{bmatrix} p \\ r \end{bmatrix} f(x - rh), \tag{2.66}$$

com os valores de h e n relacionados por $nh = t - c$. Essa expressão por si só designa o operador integral de Grűwald-Letnikov de uma maneira discretizada.

Um fato interessante é que, calculando o limite dessa expressão, tem-se

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_c^x d\tau (x - \tau)^{p-1} f(\tau). \tag{2.67}$$

⁸Para mais detalhes do ponto de vista matemático, veja-se a referência [53].

Essa última equação nada mais é do que o operador de integral fracionária de Riemann-Liouville, equação (2.26). Se a função $f(x)$ possui $m + 1$ derivadas contínuas, obtém-se o seguinte resultado integrando por partes:

$${}_c D_x^{-p} f(x) = \sum_{k=0}^m \left\{ \frac{f^{(k)}(c)(x-c)^{p+k}}{\Gamma(p+k+1)} + \frac{1}{\Gamma(p+k+1)} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{p+m} f^{(m+1)}(\tau) \right\}. \quad (2.68)$$

Esse é o operador de integral fracionária de Grűwald-Letnikov. Essa fórmula fornece o caso assintótico de ${}_c D_x^{-p} f(x)$ quando $x = c$.

Quando $p > 0$, a expressão (2.65) permanece inalterada, isto é

$${}_c D_x^p f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x-rh).$$

Essa é a expressão para a derivada fracionária de Grűwald-Letnikov. Vê-se, mais uma vez, que ela possui um caráter discreto, assim como o operador integral. Se o limite for calculado, obtém-se

$${}_c D_x^p f(x) = \sum_{k=0}^m \frac{f^{(k)}(c)(x-c)^{-p+k}}{\Gamma(-p+k+1)} + \frac{1}{\Gamma(-p+m+1)} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{-p+m} f^{(m+1)}(\tau). \quad (2.69)$$

Essa fórmula é obtida sob a condição de que as derivadas $f^{(k)}(x)$, com $k = 1, 2, 3, \dots, m + 1$, são contínuas no intervalo fechado $[a, x]$ em que m é um número inteiro que satisfaz à condição $m > p - 1$. O menor valor possível para m pode ser determinado pela inequação

$$m \leq p < m + 1.$$

Em geral, a aplicação dos operadores fracionários de Grűwald-Letnikov é mais apropriada a problemas numéricos [50]. Pode-se ver diretamente das expressões (2.68) e (2.69) que o primeiro termo possui uma discretização que considera os valores de m , enquanto que o segundo termo é uma integral que abrange os valores contínuos. Essa aplicação de derivada dada por (2.69) é um tanto quanto complicada de se trabalhar, porém, para o caso em que $a = 0, m = 0$, de modo que $0 < p < 1$, é possível reescrevê-la de forma simplificada como

$${}_0 D_x^p f(x) = \frac{f(0)x^{-p}}{\Gamma(1-p)} + \frac{1}{\Gamma(1-p)} \int_0^x d\tau (x-\tau)^{-p} f'(\tau). \quad (2.70)$$

Como ilustração, considera-se a função $f(x) = x^\nu$. Usando (2.70), tem-se

$${}_0 D_x^p x^\nu = \frac{1}{\Gamma(1-p)} \int_0^x d\tau (x-\tau)^{-p} \nu \tau^{\nu-1}, \quad (2.71)$$

e fazendo a mudança de variável $\tau = \xi x$ e usando a definição da função Beta dada em (2.28), obtém-se

$${}_0D_x^p x^\nu = \frac{\nu\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu-p+1)} x^{\nu-p} = \frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(\nu-p+1)} x^{\nu-p}. \quad (2.72)$$

Ao se fazer $c = 0$ e p igual a $-p$ em (2.67) e aplicar essa equação na função $f(x) = x^\nu$, tem-se

$${}_0D_x^p x^\nu = \frac{1}{\Gamma(-p)} \int_0^x d\tau (x-\tau)^{-p-1} \tau^\nu, \quad (2.73)$$

e fazendo a mesma mudança de variáveis anterior, obtém-se

$${}_0D_x^p x^\nu = \frac{\nu\Gamma(\nu)}{\Gamma(\nu-p+1)} x^{\nu-p} = \frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(\nu-p+1)} x^{\nu-p}. \quad (2.74)$$

É possível observar que os resultados obtidos quando $m = 0$ na equação (2.69) e quando se troca p por $-p$ em (2.67) são idênticos. Além disso, os resultados (2.72) e (2.74) são idênticos ao resultado (2.30), obtido para o operador de Riemann-Liouville nos limites em que esse operador tende ao operador de Riemann.

2.1.3 O operador de Caputo

O operador de derivada fracionária de Caputo é bem parecido com o de Riemann-Liouville. De fato, o primeiro pode ser obtido pelo mesmo método que levou ao segundo. Considera-se o operador ${}_cD_x^\nu$ atuando em uma função $f(x)$. E considera-se $\nu = k - p$, em que $\nu \in \mathbb{R}$, $0 < p \leq 1$ e $k \in \mathbb{N}$, que é dado pelo menor inteiro maior que ν , assim como na seção 2.1. Tem-se, então,

$${}_cD_x^\nu f(x) = {}_cD_x^{k-p} f(x). \quad (2.75)$$

Os operadores fracionários mostrados até agora possuem a propriedade de comutatividade, isto é,

$${}_cD_x^{k-p} = {}_cD_x^k {}_cD_x^{-p} = {}_cD_x^{-p} {}_cD_x^k = {}_cD_x^{-p+k}. \quad (2.76)$$

Dessa forma, pode-se escrever

$$\begin{aligned} {}_cD_x^\nu f(x) &= {}_cD_x^{k-p} f(x) \\ &= {}_cD_x^{-p+k} f(x) \\ &= {}_cD_x^{-p} {}_cD_x^k f(x). \end{aligned} \quad (2.77)$$

Como k é um número inteiro, ${}_cD_x^k f(x)$ é a k -ésima derivada da função $f(x)$, então,

$${}_cD_x^\nu f(x) = {}_cD_x^{-p} f^{(k)}(x). \quad (2.78)$$

Usando a integral fracionária de Riemann-Liouville dada por (2.26), obtém-se

$$\begin{aligned} {}_c D_x^\nu f(x) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x d\tau (x - \tau)^{\nu-1} f^{(k)}(\tau) \\ &= \frac{1}{\Gamma(k - \nu)} \int_c^x d\tau \frac{f^{(k)}(\tau)}{(x - \tau)^{\nu+1-k}}. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Essa é a derivada fracionária de Caputo.

Pode-se ver que ela é apenas uma formulação em que as operações de derivada e integração aparecem na forma invertida da derivada fracionária de Riemann-Liouville. Porém, a derivada de Caputo oferece uma vantagem em problemas físicos. Isso se dá devido ao fato de tal operador permitir uma melhor abordagem quanto à solução de equações diferenciais fracionárias, fazendo que o método de solução seja parecido com o usual. Esse fato está ligado diretamente à existência de constantes de integração que surgem no meio do processo de solução, as quais são determinadas pelas condições iniciais e/ou de contorno que o problema possui. A vantagem oferecida pelo operador de derivada fracionária de Caputo é que essas condições impostas sobre o problema podem ser escritas de maneiras usuais, ou seja, elas podem ser escritas como derivadas de ordem inteira (incluindo a derivada de ordem zero, que é a própria função), facilitando a interpretação física

2.1.4 O operador de Riesz-Weyl

Uma outra representação de operador de derivada fracionária muito conhecida é o operador de Riesz-Weyl. Ele pode ser escrito partindo dos operadores de derivada fracionária de Riemann-Liouville, de Grűwald-Letnikov e de Caputo tomando simplesmente o limite $c \rightarrow -\infty$. Ao chamar esses três operadores de ${}^{\text{RL}}D_x^\nu$, ${}^{\text{GL}}D_x^\nu$ e ${}^{\text{C}}D_x^\nu$ respectivamente, pode-se escrever, no limite em que $c \rightarrow -\infty$ [53],

$$\left. \begin{aligned} &{}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^\nu f(x) \\ &{}_{-\infty}^{\text{GL}}D_x^\nu f(x) \\ &{}_{-\infty}^{\text{C}}D_x^\nu f(x) \end{aligned} \right\} = \frac{1}{\Gamma(k - \nu)} \int_{-\infty}^x d\tau \frac{f^{(k)}(\tau)}{(x - \tau)^{\nu+1-k}} = {}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^{-(k-\nu)} f^{(k)}(x) = {}_{-\infty}^{\text{RW}}D_x^\nu f(x). \quad (2.80)$$

O operador de Riesz-Weyl tem a vantagem de que, em uma transformada de Fourier, sua forma se mantém simples devido ao fato de $c \rightarrow -\infty$ de maneira que nenhum valor inicial se faça presente no resultado [21].

Os quatro tipos de operadores fracionários vistos até então podem ser observados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Derivadas fracionárias.

	Operadores de derivada fracionária
Grüwald-Letnikov	${}^{\text{GL}}D_c^\nu f(x) = \lim_{\substack{h \rightarrow 0 \\ nh=x-c}} h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(x - rh)$
Riemann-Liouville	${}^{\text{RL}}D_c^\nu f(x) = \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \frac{d^k}{dx^k} \int_c^x d\tau \frac{f(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}}$
Caputo	${}^{\text{C}}D_c^\nu f(x) = \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \int_c^x d\tau \frac{f^{(k)}(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}}$
Riesz-Weyl	${}^{\text{RW}}D_{-\infty}^\nu f(x) = \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \int_{-\infty}^x d\tau \frac{f^{(k)}(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}}$

Cada uma dessas representações possui uma vantagem quando aplicadas a certos problemas. Por exemplo, a representação de Grüwald-Letnikov se torna mais útil na abordagem de problemas numéricos, enquanto que os operadores de Riemann-Liouville, de Caputo e de Riesz-Weyl são mais apreciados em problemas que consistem na solução de equações diferenciais fracionárias. O de Caputo permite considerar condições iniciais e de contorno de derivadas com índice inteiro, de maneira que uma melhor interpretação física possa ser atribuída aos parâmetros. O de Riesz-Weyl pode simplificar os problemas quando se trabalha com o método das transformadas integrais. É importante perceber que os limites de integração são diferentes de modo que uma escolha apropriada deve ser feita, por exemplo: se o sistema está confinado em uma caixa, o operador de Riesz-Weyl é o menos indicado, pois o seu limite inferior se estende até $-\infty$.

2.2 As funções de Mittag-Leffler e H de Fox

Dentro do cálculo fracionário, em muitas ocasiões, é conveniente fazer o uso de funções especiais, como as de Mittag-Leffler e a H de Fox. As funções possuem propriedades bem conhecidas, incluindo suas transformadas integrais, muito úteis na solução de equações diferenciais. Por exemplo, quando se utiliza o método das transformadas integrais (Fourier e Laplace) para transformar uma equação diferencial em uma algébrica, consegue-se resolvê-la com certa facilidade, porém, o processo que complica a vida de muitos físicos-matemáticos é fazer a transformada inversa para obter a solução desejada no espaço apropriado. Como as funções de Mittag-Leffler e H de Fox englobam um conjunto de funções particulares, muitas transforma-

das integrais podem ser identificadas de maneira direta quando se reescreve as expressões em termos dessas funções. Dessa forma, esta seção será dedicada a comentar as funções especiais.

2.2.1 A função de Mittag-Leffler

A função de Mittag-Leffler foi introduzida no começo do século XX pelo matemático sueco Magnus Gustaf Mittag-Leffler (1846-1927) [54]. Ela desempenha um papel muito importante no cálculo fracionário, pois permite identificar transformadas inversas, uma tarefa que pode ser muito trabalhosa na solução de equações diferenciais. Existem algumas definições dessa função, como, por exemplo, a de um, dois e três parâmetros, e, dependendo dos valores atribuídos a esses parâmetros, a função pode ser identificada como uma outra mais conhecida.

Iniciando pelo caso mais simples, veja-se a função de Mittag-Leffler de um parâmetro, definida como

$$E_{\alpha}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + 1)}, \quad (2.81)$$

em que $\alpha > 0$. Para apreciar o caráter de transformação que essa função possui, faz-se, primeiramente, $\alpha = 1$ e, assim, obtém-se

$$E_1(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(k + 1)}. \quad (2.82)$$

Essa expressão é a função exponencial, pois $\Gamma(k + 1) = k!$, ou seja,

$$E_1(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(k + 1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} = e^z. \quad (2.83)$$

Outro caso pode ser observado quando $z \rightarrow z^2$ e $\alpha = 2$, cuja função fica

$$E_2(z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{\Gamma(2k + 1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{(2k)!} = \cosh(z). \quad (2.84)$$

Como último exemplo, se $\alpha = 1/2$, tem-se

$$E_{1/2}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\frac{k}{2} + 1)} = e^{z^2} \operatorname{erfc}(-z), \quad (2.85)$$

em que $\operatorname{erfc}(z)$ é a função erro complementar definida como

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} dt e^{-t^2}. \quad (2.86)$$

A função de Mittag-Leffler de dois parâmetros foi introduzida por Ravi Agarwal e é escrita

da seguinte forma [53, 55]:

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}, \quad (2.87)$$

em que $\alpha > 0$ e $\beta > 0$. Vejam-se alguns casos particulares dessa função. Primeiramente, se $\beta = 1$, a expressão (2.81) é obtida, isto é,

$$E_{\alpha,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + 1)} = E_{\alpha}(z). \quad (2.88)$$

Outros casos em que a somatória é bem conhecida são:

- $\alpha = \beta = 1$:

$$E_{1,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(k + 1)} = e^z; \quad (2.89)$$

- $\alpha = 2, \beta = 1$ e $z \rightarrow z^2$:

$$E_{2,1}(z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{\Gamma(2k + 1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{(2k)!} = \cosh(z); \quad (2.90)$$

- $\alpha = 2, \beta = 2$ e $z \rightarrow z^2$:

$$E_{2,2}(z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{\Gamma(2k + 2)} = \frac{1}{z} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k+1}}{(2k + 1)!} = \frac{\sinh(z)}{z}; \quad (2.91)$$

- $\alpha = 2, \beta = 1$ e $z \rightarrow -z^2$:

$$E_{2,1}(-z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-z^2)^k}{\Gamma(2k + 1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k z^{2k}}{(2k)!} = \cos(z); \quad (2.92)$$

- $\alpha = 2, \beta = 2$ e $z \rightarrow -z^2$:

$$E_{2,2}(-z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-z^2)^k}{\Gamma(2k + 2)} = \frac{1}{z} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k z^{2k+1}}{(2k + 1)!} = \frac{\sin(z)}{z}. \quad (2.93)$$

A função $\mathcal{E}_t(\nu, a)$, muito utilizada na solução de equações diferenciais de ordem fracionária, é escrita em termo da função de Mittag-Leffler de dois parâmetros como:

$$\mathcal{E}_t(\nu, a) = t^{\nu} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(at)^k}{\Gamma(\nu + k + 1)} = t^{\nu} E_{1,\nu+1}(at). \quad (2.94)$$

Introduzida por Tilak Prabhakar [56], a função de Mittag-Leffler de três parâmetros é escrita

da seguinte forma [55]:

$$E_{\alpha,\beta}^{\gamma}(z) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\gamma+k)}{\Gamma(k+1)\Gamma(\alpha k+\beta)} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k+\beta)}, \quad (2.95)$$

em que $\alpha > 0$, $\beta > 0$ e $\gamma > 0$. Uma outra forma de expressar essa função é por meio de uma integral de Mellin-Barnes na forma

$$E_{\alpha,\beta}^{\gamma}(z) = \frac{1}{2\pi i \Gamma(\gamma)} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds \frac{\Gamma(s)\Gamma(\gamma-s)}{\Gamma(\beta-\alpha s)} (-z)^{-s} \quad \text{com} \quad |\arg(z)| < \pi, \quad (2.96)$$

em que $\arg(z)$ é o ângulo entre o número complexo $z = x + iy$ e o eixo x , isto é,

$$\arg(z) = \arg(x + iy) = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right). \quad (2.97)$$

Observa-se que, quando $\gamma = 1$, recupera-se a expressão (2.87),

$$E_{\alpha,\beta}^1(z) = \frac{1}{\Gamma(1)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1+k)}{\Gamma(k+1)\Gamma(\alpha k+\beta)} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k+\beta)} = E_{\alpha,\beta}(z). \quad (2.98)$$

Dentre outras tantas propriedades, algumas equações diferenciais são satisfeitas pela função de Mittag-Leffler, inclusive algumas que envolvem diretamente a derivada fracionária de Riemann-Liouville, como, por exemplo,

$$\frac{d}{dt} E_{\alpha}(-\xi^{\alpha} z^{\alpha}) = -\xi^{\alpha} {}^{\text{RL}}D_z^{1-\alpha} E_{\alpha}(-\xi^{\alpha} z^{\alpha}). \quad (2.99)$$

Foi possível observar que, dependendo da escolha dos parâmetros para a função de Mittag-Leffler, recuperam-se funções conhecidas, como as trigonométricas e a exponencial. Essas transformações são úteis quando é preciso fazer a transformada integral de uma função muito complicada, como será visto mais adiante. Outra função que possui algumas propriedades parecidas com a de Mittag-Leffler é a H de Fox, como será mostrado a seguir.

2.2.2 A função H de Fox

A função H de Fox,⁹ foi introduzida em 1961 por Charles Fox (1897-1977) e ela é de extrema importância, uma vez que inclui quase todas as funções especiais de matemática aplicada como casos particulares [21]. Essa função envolve integrais de Mellin-Barnes, que são uma

⁹Comumente referida como função de Fox, função H, função generalizada de Mellin-Barnes ou função G de Meijer generalizada [21].

generalização da função G de Meijer, e é escrita como [57]

$$H_{p,q}^{m,n}(z) = H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), (b_2, B_2), \dots, (b_p, B_p) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_L ds \Theta(s) z^{-s}, \quad (2.100)$$

em que $i = \sqrt{-1}$, $z \neq 0$, $0 \leq n \leq p$, $z^{-s} = \exp(-s [\ln(|z|) + i \arg(z)])$ e o *kernel* da integral é dado por [57]

$$\Theta(s) = \frac{\left\{ \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j + B_j s) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j - A_j s) \right\}}{\left\{ \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j - B_j s) \right\} \left\{ \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j + A_j s) \right\}}, \quad (2.101)$$

sendo $m, n, p, q \in \mathbb{N}$ com $1 \leq m \leq q$, $(A_j, B_j) \in \mathbb{R}^+$ e $(a_j, b_j) \in \mathbb{C}$. Algumas vezes, é possível se deparar com produtórios em que o limite inferior é maior que o superior e, nesse caso, tem-se o que é chamado de um produto vazio, que, por definição, é igual à unidade.

Vê-se que a integral possui polos devido ao fato de a função Gamma não ser definida quando seu argumento é um negativo inteiro. Assim, é o contorno L que separa esses polos dados por

$$\begin{aligned} j &= 1, 2, 3, \dots, m, \\ \zeta_{j\nu} &= - \left(\frac{b_j + \nu}{B_j} \right) \\ \nu &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.102)$$

para a função Gamma $\Gamma(b_j + B_j s)$ e os polos

$$\begin{aligned} \lambda &= 1, 2, 3, \dots, n, \\ \omega_{\lambda k} &= \left(\frac{1 - a_\lambda + k}{B_j} \right) \\ k &= 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.103)$$

para a função Gamma $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$, isto é,

$$\begin{aligned} j &= 1, 2, 3, \dots, m, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \\ A_\lambda(b_j + \nu) &\neq B_j(a_\lambda - k - 1) \\ \lambda &= 1, 2, 3, \dots, m, \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.104)$$

O contorno L pode ser dado por três tipos [57]:

(i) $L_{-\infty}$: o contorno começa e termina em $-\infty$, fato este que encerra todos os polos de $\Gamma(b_j + B_j s)$ com $j = 1, 2, \dots, m$, uma vez que segue na direção positiva, ainda que não englobe nenhum polo de $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$ com $\lambda = 1, 2, \dots, n$. A integral converge para qualquer z se $\mu > 0$ e $z \neq 0$ ou $\mu = 0$ e $0 < |z| < \beta$. Ela também converge se $\mu = 0$, $|z| = \beta$ e

$\Re(\delta) < -1$, em que

$$\beta = \left\{ \prod_{j=1}^p (A_j)^{-A_j} \right\} \left\{ \prod_{j=1}^q (B_j)^{B_j} \right\},$$

$$\mu = \sum_{j=1}^q B_j - \sum_{j=1}^p A_j$$

e

$$\delta = \sum_{j=1}^q b_j - \sum_{j=1}^p a_j + \frac{p-q}{2};$$

(ii) L_∞ : o contorno começa e termina em ∞ de maneira que encerra todos os polos de $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$ com $\lambda = 1, 2, \dots, n$, uma vez que segue na direção negativa, porém não engloba nenhum polo de $\Gamma(b_j + B_j s)$ com $j = 1, 2, \dots, m$. A integral converge para qualquer z se $\mu > 0$ e $z \neq 0$ ou $\mu = 0$ e $|z| > \beta$;

(iii) $L_{i\xi\infty}$: o contorno começa no ponto $\xi - i\infty$ e vai até $\xi + i\infty$, em que $\xi \in \mathbb{R}$, de modo que todos os polos de $\Gamma(b_j + B_j s)$ com $j = 1, 2, \dots, m$ sejam separados dos polos de $\Gamma(1 - a_\lambda - A_\lambda s)$ com $\lambda = 1, 2, \dots, n$. A integral converge se

$$\alpha > 0, \quad |\arg(z)| < \frac{1}{2}\pi\alpha \quad \text{e} \quad a \neq 0.$$

Dependendo da escolha do contorno feito, ele englobará alguns polos do *kernel* da integral em (2.100), fazendo que a função H de Fox possa ser escrita em termos de uma série [21, 57–59].

Em uma tentativa de derivar certas integrais de Feynman de duas maneiras, as quais aparecem no cálculo de perturbações das propriedades de equilíbrio de um modelo magnético para o modelo de transição de fases, Anis Inayat-Hussain investiga uma generalização da função H de Fox, dada por [21, 57, 59]

$$H_{p,q}^{m,n}(z) = H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), (b_2, B_2), \dots, (b_p, B_p) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_L ds \chi(s) z^s, \quad (2.105)$$

em que $z \neq 0$, $0 \leq n \leq p$, $1 \leq m \leq q$, $(A_j, B_j) \in \mathbb{R}^+$ e $(a_j, b_j) \in \mathbb{C}$. L é um contorno apropriado do tipo $L = L_{i\xi\infty}$ que começa no ponto $\xi - i\infty$ e vai até o ponto $\xi + i\infty$, com $\xi \in \mathbb{R}$, que separa os polos do *kernel* da integral, que, por sua vez, é dado por [57]

$$\chi(s) = \frac{\left\{ \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j - B_j s) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j + A_j s) \right\}}{\left\{ \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j + B_j s) \right\} \left\{ \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j - A_j s) \right\}}. \quad (2.106)$$

Percebe-se que essa integral possui polos quando os termos do numerador tendem ao infinito, como pode ser visto no Apêndice A.

Quando os polos de $\prod_{j=1}^m \Gamma(b_j - sB_j)$ são simples¹⁰, isto é,

$$\begin{aligned} h &= 1, 2, 3, \dots, m, \\ b_h - sB_h &= -\nu \\ \nu &= 0, 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (2.107)$$

obtem-se,

$$s = \frac{b_h + \nu}{B_h}, \quad (2.108)$$

em que $B_h(b_j + \lambda) \neq B_j(b_h + \nu)$ para $j \neq h$, com $j, h = 1, 2, \dots, m$ e $\lambda, \nu = 0, 1, 2, \dots$. Dessa forma, a integral em (2.105) pode ser calculada usando o teorema dos resíduos [60]:

$$\oint_C dz f(z) = 2\pi i \sum \text{Re} [f(z)], \quad (2.109)$$

em que C é o caminho que engloba os polos e $\sum \text{Re} [f(z)]$ é a soma dos resíduos da função $f(z)$. Assim, usando o teorema dos resíduos (2.109) juntamente com os valores dos polos (2.108) e a função H de Fox (2.105), é possível obter

$$\begin{aligned} H_{p,q}^{m,n}(z) &= \sum_{h=1}^m \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq h}}^m \Gamma(b_j - B_j(b_h + \nu)/B_h) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j + A_j(b_h + \nu)/B_h) \right\}}{\left\{ \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j + B_j(b_h + \nu)/B_h) \right\} \left\{ \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j - A_j(b_h + \nu)/B_h) \right\}} \times \\ &\times \frac{(-1)^\nu z^{(b_h + \nu)/B_h}}{\nu! B_h}, \end{aligned} \quad (2.110)$$

que existe para todo $z \neq 0$. De maneira similar, se os polos $\prod_{j=1}^n \Gamma(1 - b_j + sB_j)$ são simples, isto é,

$$\begin{aligned} h &= 1, 2, 3, \dots, m, \\ 1 - a_h + sA_h &= -\nu \\ \nu &= 0, 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (2.111)$$

tem-se, portanto,

$$s = \frac{a_h - 1 - \nu}{A_h}, \quad (2.112)$$

em que $A_h(1 - a_j + \nu) \neq A_j(1 - a_h + \lambda)$ para $j \neq h$, com $j, h = 1, 2, \dots, n$ e $\lambda, \nu = 0, 1, 2, \dots$. Mais uma vez, usando o teorema dos resíduos (2.109) juntamente com os valores dos polos

¹⁰A função Gamma $\Gamma(-\nu)$ é indeterminada para $\nu \in \mathbb{N}$ (Apêndice A).

(2.108) e a função H de Fox (2.105), é possível obter

$$\begin{aligned}
 H_{p,q}^{m,n}(z) &= \sum_{h=1}^n \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq h}}^n \Gamma(1 - a_j - A_j(1 - a_h + \nu)/A_h) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j + B_j(1 - a_h + \nu)/A_h) \right\}}{\left\{ \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j - B_j(1 - a_h + \nu)/A_h) \right\} \left\{ \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j + A_j(1 - a_h + \nu)/A_h) \right\}} \times \\
 &\times \frac{(-1)^\nu (1/z)^{(1-a_h+\nu)/A_h}}{\nu! A_h},
 \end{aligned} \tag{2.113}$$

que existe para todo $z \neq 0$.

A função de Fox tem uma aparência complexa por seu tamanho e todos os somatórios e produtórios presentes. Mas, a fim de mostrar que a manipulação dela é realizável, apresentam-se alguns exemplos de como ela pode representar outras funções. Primeiramente, mostra-se como ela se reduz à função generalizada de Mittag-Leffler de três parâmetros (2.95).

A função H de Fox escrita da seguinte forma

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (1 - \gamma, 1) \\ (0, 1), (1 - \beta, \alpha) \end{matrix} \right. \right] \tag{2.114}$$

permite identificar

$$\begin{aligned}
 m = n = 1, \quad a_1 = 1 - \gamma, \quad b_1 = 0, \quad b_2 = 1 - \beta, \\
 p = 1, q = 2, \quad A_1 = 1, \quad B_1 = 1, \quad B_2 = \alpha.
 \end{aligned}$$

Ao se usar (2.110), tem-se

$$\begin{aligned}
 H_{1,2}^{1,1}(-z) &= \sum_{h=1}^1 \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq h}}^1 \Gamma(b_j - B_j(b_h + \nu)/B_h) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^1 \Gamma(1 - a_j + A_j(b_h + \nu)/B_h) \right\}}{\left\{ \prod_{j=1+1}^2 \Gamma(1 - b_j + B_j(b_h + \nu)/B_h) \right\} \left\{ \prod_{j=1+1}^1 \Gamma(a_j - A_j(b_h + \nu)/B_h) \right\}} \times \\
 &\times \frac{(-1)^\nu (-z)^{(b_h+\nu)/B_h}}{\nu! B_h}.
 \end{aligned}$$

Como mencionado, quando o índice inferior do produtório é maior que o índice superior, ele é

igual a um por definição. Desse modo, tem-se

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq 1}}^1 \Gamma(b_j - B_j(b_1 + \nu)/B_1) \right\} \left\{ \prod_{j=1}^1 \Gamma(1 - a_j + A_j(b_1 + \nu)/B_1) \right\}}{\left\{ \prod_{j=2}^2 \Gamma(1 - b_j + B_j(b_1 + \nu)/B_1) \right\} \left\{ \prod_{j=2}^1 \Gamma(a_j - A_j(b_h + \nu)/B_h) \right\}} \times \frac{(-1)^\nu (-z)^{(b_1 + \nu)/B_1}}{\nu! B_1}.$$

Então,

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1 - a_1 + A_1(b_1 + \nu)/B_1) (-1)^\nu (-z)^{(b_1 + \nu)/B_1}}{\Gamma(1 - b_2 + B_2(b_1 + \nu)/B_1) \nu! B_1}.$$

Substituindo os coeficientes, obtém-se

$$\begin{aligned} H_{1,2}^{1,1}(-z) &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1 - (1 - \gamma) + 1(0 + \nu)/1) (-1)^\nu (-z)^{(0 + \nu)/1}}{\Gamma(1 - (1 - \beta) + \alpha(0 + \nu)/1) \nu! 1} \\ &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\gamma + \nu) (-1)^{2\nu} z^\nu}{\Gamma(\alpha\nu + \beta) \nu!}. \end{aligned}$$

Como $(-1)^{2\nu} = 1$, $\nu! = \Gamma(\nu + 1)$, a multiplicação e a divisão da expressão acima por $\Gamma(\gamma)$ resulta em

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (1 - \gamma, 1) \\ (0, 1), (1 - \beta, \alpha) \end{matrix} \right. \right] = \Gamma(\gamma) \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\gamma + \nu)}{\Gamma(\nu + 1) \Gamma(\alpha\nu + \beta)} \frac{z^\nu}{\Gamma(\gamma)}.$$

Comparando com (2.95), finalmente tem-se

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (1 - \gamma, 1) \\ (0, 1), (1 - \beta, \alpha) \end{matrix} \right. \right] = \Gamma(\gamma) E_{\alpha, \beta}^{\gamma}(z). \quad (2.115)$$

Vê-se, então, que a função H de Fox abrange uma classe de funções muito maior que a função de Mittag-Leffler, já que esta pode ser escrita como um caso particular daquela. A partir de (2.115), é possível obter a função de Mittag-Leffler de dois parâmetros, fazendo $\gamma = 1$, logo,

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (0, 1) \\ (0, 1), (1 - \beta, \alpha) \end{matrix} \right. \right] = E_{\alpha, \beta}^1(z) = E_{\alpha, \beta}(z). \quad (2.116)$$

Essa função pode ser reduzida para a função de Mittag-Leffler de um único parâmetro fazendo

$\beta = 1$, portanto,

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (0, 1) \\ (0, 1), (0, \alpha) \end{matrix} \right. \right] = E_{\alpha,1}^1(z) = E_{\alpha}(z). \quad (2.117)$$

É possível obter também a função exponencial fazendo $\alpha = 1$ nessa última expressão, ficando como

$$H_{1,2}^{1,1}(-z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (0, 1) \\ (0, 1), (0, 1) \end{matrix} \right. \right] = E_1(z) = e^z. \quad (2.118)$$

Existe, ainda, uma outra maneira de se escrever a função exponencial em termos da função H de Fox, cujos detalhes do cálculo não serão demonstrados, mas o cálculo é basicamente idêntico ao exemplo anterior:

$$H_{0,1}^{1,0}(-z) = H_{0,1}^{1,0} \left[-z \left| \begin{matrix} (0, 0) \\ (0, 1) \end{matrix} \right. \right] = e^z. \quad (2.119)$$

Em geral, os coeficientes superiores $(a_1, A_1) = (0, 0)$ são omitidos. Pode-se, então, escrever

$$H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (0, 1) \\ (0, 1), (0, 1) \end{matrix} \right. \right] = H_{0,1}^{1,0} \left[-z \left| \begin{matrix} (0, 0) \\ (0, 1) \end{matrix} \right. \right] = e^z. \quad (2.120)$$

A função H de Fox possui várias relações que permitem escrever uma mesma função particular utilizando parâmetros diferentes. A seguir, listam-se algumas delas [57]:

(i)

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_{q-1}, B_{q-1}), (a_1, A_1) \end{matrix} \right. \right] = H_{p-1,q-1}^{m,n-1} \left[z \left| \begin{matrix} (a_2, A_2), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_{q-1}, B_{q-1}) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.121)$$

se $n \geq 1$ e $q > m$;

(ii)

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), \dots, (a_{p-1}, A_{p-1}), (b_1, B_1) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = H_{p-1,q-1}^{m-1,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), \dots, (a_{p-1}, A_{p-1}) \\ (b_2, B_2), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.122)$$

se $m \geq 1$ e $p > n$;

(iii)

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = H_{q,p}^{n,m} \left[\frac{1}{z} \left| \begin{matrix} (1 - b_q, B_q) \\ (1 - a_p, A_p) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.123)$$

(iv)

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = k H_{p,q}^{m,n} \left[z^k \left| \begin{matrix} (a_p, kA_p) \\ (b_q, kB_q) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.124)$$

(v)

$$z^k H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p + kA_p, A_p) \\ (b_q + kB_q, B_q) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.125)$$

com $k \in \mathbb{C}$.

2.3 As transformadas integrais

As transformadas integrais são muito úteis na solução de equações diferenciais, pois elas se transformam em uma equação algébrica, permitindo uma manipulação mais simples da expressão. Uma transformada integral muda o espaço do problema que está sendo resolvido. Por exemplo, se a função depende da coordenada espacial x , quando uma transformada integral é aplicada a ela, o espaço de sua representação muda, indo para o espaço das transformadas, de maneira que ela não é mais uma função de x até que o processo inverso seja feito e, muitas vezes, essa não é uma tarefa tão simples. Nesta seção, serão abordadas as transformadas de Laplace e de Fourier.

2.3.1 Transformada de Fourier

A transformada de Fourier não possui uma forma universal [61]. Existem livros em que ela não considera nenhuma constante multiplicativa do tipo $(2\pi)^r$ com $r = -1$ ou $r = -1/2$. Por exemplo, Mary Boas define a transformada de Fourier¹¹, $F(k)$, de uma função $f(x)$ e a sua inversa como [60]

$$F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{-ikx} \quad (2.126)$$

e

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk F(k) e^{ikx}, \quad (2.127)$$

em que a constante multiplicativa aparece somente na transformada com $r = -1$. Já George Arfken define essas operações como [61]

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(t) e^{ikx} \quad (2.128)$$

e

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx F(k) e^{-ikx} \quad (2.129)$$

respectivamente.

Pode-se observar a diferença entre as escolhas dos autores já nas constantes multiplicativas. Das definições feitas por Mary, somente a transformada possui uma constante multiplicativa igual a $1/2\pi$ enquanto que as de Arfken possuem o fator $1/\sqrt{2\pi}$ tanto na transformada quanto na inversa, dando um aspecto mais simétrico para essas operações. Na referência [61], ainda é possível observar comentários de como os autores fazem uso de diferentes definições usando o *kernel* da integral como algo do tipo $e^{2\pi kx/a_0}$ em problemas que envolvem um certo tipo de

¹¹A escolha das variáveis foram alteradas a fim de facilitar a comparação que será feita.

periodicidade, em que a_0 seria uma constante associada a tal periodicidade.

Diante disso, a notação que será utilizada, então, é a mesma descrita em [61]:

- Para a transformada de Fourier de uma função $f(x)$, tem-se

$$\mathfrak{F}\{f(x); k\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{ikx} = F(k), \quad (2.130)$$

de maneira que o termo k entre chaves designe qual a variável do espaço de Fourier substitui a variável x e que $F(k)$ seja a transformada de Fourier ou a função $f(x)$ no espaço de Fourier;

- A transformada inversa de Fourier da função $F(k)$ fica

$$\mathfrak{F}^{-1}\{F(k); x\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk F(k) e^{-ikx} = f(x), \quad (2.131)$$

em que \mathfrak{F}^{-1} indica uma transformada inversa.

Quando uma função $f(x)$ é par ou ímpar, existem transformadas de Fourier específicas que podem facilitar o cálculo delas. Essas transformadas podem ser obtidas quando se escreve $e^{\pm ikx} = \cos(kx) \pm i \sin(kx)$, de modo que, dependendo da paridade da função $f(x)$, obtêm-se as seguintes possibilidades:

- Se $f(x)$ é uma função ímpar, isto é, $f(x) = -f(-x)$, obtêm-se a transformada de Fourier seno:

$$\mathfrak{F}_s\{f_s(x); k\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} dx f_s(x) \sin(kx) = F_s(k) \quad (2.132)$$

e

$$\mathfrak{F}_s^{-1}\{F_s(k); x\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} dk F_s(k) \sin(kx) = f_s(x). \quad (2.133)$$

As transformadas de Fourier de uma função ímpar são sempre complexas;

- Se $f(x)$ é uma função par, isto é, $f(x) = f(-x)$, tem-se a transformada de Fourier cosseno:

$$\mathfrak{F}_c\{f_c(x); k\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} dx f_c(x) \cos(kx) = F_c(k) \quad (2.134)$$

e

$$\mathfrak{F}_c^{-1}\{F_c(k); x\} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} dk F_c(k) \cos(kx) = f_c(x). \quad (2.135)$$

As transformadas de Fourier de uma função par são sempre reais. Transformadas de Fourier de funções que não são pares nem ímpares também são complexas [61]. Note que a transformada de Fourier seno e cosseno é feita no intervalo $0 \leq x < \infty$.

A transformada de Fourier possui várias aplicações importantes, como em problemas de

análise de sinais em que a função a ser transformada é uma função do tempo t , enquanto que sua transformada de Fourier pode ser identificada como a distribuição das frequências [61]. Alguns problemas em mecânica quântica também fazem uso pertinente da transformada de Fourier. O exemplo mais conhecido é o da solução da equação de Schrödinger independente do tempo para uma partícula livre. Nesse problema, o resultado é atribuído a um pacote de ondas, o qual é representado por uma transformada inversa de Fourier da função de onda no espaço dos momentos [62].

Existem algumas propriedades importantes relacionadas a essa transformada. Uma delas é o teorema da convolução. Essa propriedade é muito útil na solução de equações diferenciais e no cálculo de integrais complicadas que aparecem em diversos campos da física [61]. A convolução de duas funções $f(x)$ e $g(x)$ é designada pelo símbolo $f * g$ e a operação é definida como

$$(f * g)(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(x - \tau)g(\tau). \quad (2.136)$$

A importância desse teorema é apreciado quando se aplica a transformada de Fourier:

$$\mathfrak{F} \{(f * g)(x); k\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(x - \tau)g(\tau) \right] e^{-ikx}.$$

Fazendo a mudança de variável $z = x - \tau$, tem-se

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} \{(f * g)(x); k\} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(z)g(\tau) \right] e^{-ik(z+\tau)} \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z)e^{-ikz} \right] \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g(\tau)e^{-ik\tau} \right] \\ &= F(k)G(k). \end{aligned} \quad (2.137)$$

Dessa maneira, ao se deparar com uma função $H(k)$ no espaço de Fourier e precisar de sua transformada inversa, é interessante conseguir escrever essa função como um produto de outras duas, isto é, $H(k) = F(k)G(k)$. Assim, pode-se aplicar a transformada inversa em (2.137) e obter a função no espaço de interesse, isto é,

$$\mathfrak{F}^{-1} \{F(k)G(k); x\} = (f * g)(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau f(x - \tau)g(\tau). \quad (2.138)$$

Essa identidade pode ser útil em diversos problemas.

Outra propriedade importante é a da transformada de Fourier das derivadas da função $f(x)$.

Considera-se a transformada da derivada primeira de $f(x)$:

$$\mathfrak{F} \left\{ \frac{df}{dx}; k \right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{df}{dx} e^{ikx}. \quad (2.139)$$

Integrando por partes e considerando que a função $f(x)$ é localizada, isto é, $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} f(x) = 0$, obtém-se

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} \left\{ \frac{df}{dx}; k \right\} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[ik e^{ikx} f(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) ik e^{ikx} \right] \\ &= -ik \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{ikx} \\ &= -ik F(k). \end{aligned} \quad (2.140)$$

Aplicando esse mesmo procedimento, é fácil demonstrar pelo método de indução que, para a derivada n -ésima de uma função $f(x)$, tem-se o seguinte resultado:

$$\mathfrak{F} \left\{ \frac{d^n f}{dx^n}; k \right\} = (-ik)^n F(k). \quad (2.141)$$

Como última propriedade, tem-se a linearidade da operação relacionada à transformada de Fourier. A transformada pode ser vista como um operador integral que atua em uma função. Desse modo, pode-se facilmente verificar que, se esse operador atua em uma função $f(x) = ag(x) + bh(x)$, ele é linear, pois

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} \{f(x); k\} &= \mathfrak{F} \{ag(x) + bh(x); k\} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx [ag(x) + bh(x)] e^{ikx} \\ &= a \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) e^{ikx} + b \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx h(x) e^{ikx} \\ &= aG(k) + bH(k). \end{aligned} \quad (2.142)$$

Observa-se que a transformada inversa de Fourier é muito similar à sua transformada, tendo como diferença apenas uma alteração no sinal das exponenciais da integral. Pode-se dizer que isso é um tipo de vantagem, pois se tem uma forma simples de computar a inversa. Porém, como será visto, a transformada de Laplace não apresenta uma forma inversa tão conveniente quando comparada com a transformada de Fourier.

2.3.2 Transformada de Laplace

A transformada de Laplace é definida como [60,61]

$$\mathfrak{L}\{f(t); s\} = \int_0^{\infty} dt f(t)e^{-st} = F(s). \quad (2.143)$$

Para que ela exista, a integral

$$\int_0^{\infty} dt f(t)$$

não precisa existir. De fato, $f(t)$ pode divergir exponencialmente para t muito grande. Nota-se que, como se integra no intervalo $[0, \infty)$, $F(s)$ é a mesma, independente de como $f(t)$ seja definida para $t < 0$ [60]. Algumas funções, como a exponencial e^{t^2} , não possuem transformada de Laplace [61]. Um dos fatores que influenciam na existência dessa transformada integral é o fato de a função $f(t)$ possuir singularidades. Para ilustrar isso, analisa-se o caso $f(t) = t^n$.

A transformada de Laplace dessa função é dada por

$$\mathfrak{L}\{t^n; s\} = \int_0^{\infty} dt t^n e^{-st}. \quad (2.144)$$

Vê-se que a integral diverge quando $t \rightarrow 0$ para $n \leq -1$. Outra forma de ver essa imposição sobre os valores da potência da função é observando o resultado da transformada de Laplace. Integrando por partes a expressão (2.144), é possível chegar ao seguinte resultado:

$$\mathfrak{L}\{t^n; s\} = \frac{\Gamma(n+1)}{s^{n+1}}, \quad s > 0, \quad n \geq -1. \quad (2.145)$$

Foi visto que a função Gamma é indefinida quando seu argumento é um inteiro negativo, de maneira que $n \geq -1$. A partir da equação anterior, se $n \rightarrow n-1$, pode-se escrever

$$\mathfrak{L}\left\{\frac{t^{n-1}}{\Gamma(n)}; s\right\} = s^{-n}. \quad (2.146)$$

Outro fato observado nas transformadas de Laplace é que sua inversa não é escrita de maneira trivial quando comparada com a inversa de Fourier (seção 2.3.1). Em geral, as transformadas são calculadas a partir de tabelas ou por métodos computacionais [60,61].

A expressão que fornece a transformada inversa de Fourier é dada por uma integral de Bromwich, sendo referida, em alguns lugares, como teorema de Fourier-Mellin ou integral de Fourier-Mellin e escrita da seguinte forma:

$$\mathfrak{L}^{-1}\{F(s); t\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\xi-i\infty}^{\xi+i\infty} ds e^{st} F(s) = f(t), \quad (2.147)$$

em que, assim como na seção 2.2.2, a integral é feita em um contorno no plano complexo, isto é, em uma linha vertical $x = \xi$ no plano complexo $z = x + iy$. Algumas propriedades da transformada de Fourier também se aplicam com pequenas alterações à transformada de Laplace. Por exemplo, a propriedade de linearidade do operador de transformada integral é válida:

$$\begin{aligned}\mathfrak{L}\{f(t); s\} &= \mathfrak{L}\{ag(t) + bh(t); s\} \\ &= \int_0^{\infty} dt [ag(t) + bh(t)] e^{-st} \\ &= a \int_0^{\infty} dt g(t)e^{-st} + b \int_0^{\infty} dt h(t)e^{-st} \\ &= aG(s) + bH(s).\end{aligned}\tag{2.148}$$

Uma das propriedades mais importantes da transformada de Laplace é dada pelo teorema da convolução. Supondo a transformada de duas funções

$$\mathfrak{L}\{g(t); s\} = G(s) \quad \text{e} \quad \mathfrak{L}\{h(t); s\} = H(s).\tag{2.149}$$

O produto dessas duas funções é dado por

$$G(s)H(s) = \int_0^{\infty} dt g(t)e^{-st} \int_0^{\infty} dt h(t)e^{-st}.\tag{2.150}$$

Como as variáveis de integração são mudas, pode-se escrever

$$\begin{aligned}G(s)H(s) &= \int_0^{\infty} dx g(x)e^{-sx} \int_0^{\infty} d\tau h(\tau)e^{-s\tau} \\ &= \int_0^{\infty} dx \int_0^{\infty} d\tau g(x)h(\tau)e^{-s(x+\tau)}.\end{aligned}\tag{2.151}$$

Se uma nova variável $t = x + \tau$ for introduzida, então, $x = t - \tau$, $dx = dt$ e o intervalo de integração com respeito a t é de $t = \tau$, que corresponde a $\tau = 0$ até $t = \infty$, o qual, por sua vez, condiz com $y = \infty$. Fazendo essas substituições, tem-se

$$G(s)H(s) = \int_{\tau=0}^{\infty} d\tau \int_{t=\tau}^{\infty} dt g(t - \tau)h(\tau)e^{-st}.\tag{2.152}$$

Nota-se que a ordem de integração pode ser invertida considerando limites diferentes de integração, pois, se a integração é feita primeiramente com respeito à variável τ , os limites de

integração podem ir de $\tau = 0$ a $\tau = t$. Se se integra este resultado com respeito a t no intervalo que essa variável vai de $t = 0$ a $t = \infty$, tem-se o mesmo resultado de (2.152). Desse modo, pode-se reescrever a expressão (2.152) como

$$\begin{aligned}
 G(s)H(s) &= \mathfrak{L} \left\{ \int_0^t d\tau g(t-\tau)h(\tau); t \right\} \\
 &= \int_0^\infty dt \left[\int_0^t d\tau g(t-\tau)h(\tau) \right] e^{-st} \\
 &= \int_0^\infty dt [(g * h)(t)] e^{-st} \\
 &= \mathfrak{L} \{ (g * h)(t); s \} \\
 &= \mathfrak{L} \{ g(t); s \} \mathfrak{L} \{ h(t); s \},
 \end{aligned} \tag{2.153}$$

em que

$$(g * h)(t) \equiv \int_0^t d\tau g(t-\tau)h(\tau). \tag{2.154}$$

Observa-se que o resultado (2.137) obtido usando o teorema da convolução é o mesmo obtido em (2.154) se, na transformada de Laplace, $f(t) = 0$ para $t < 0$ [60]. Uma transformada simples e que pode ser útil em casos que é preciso fazer a transformada de uma integral é a transformada da função $f(t) = 1$, dada por

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \{ 1; s \} &= \int_0^\infty dt 1e^{-st} \\
 &= \frac{-1}{s} e^{-st} \Big|_0^\infty \\
 &= \frac{1}{s}.
 \end{aligned} \tag{2.155}$$

Como último exemplo, vê-se a transformada de Laplace para a derivada de uma função $f(t)$. Tem-se

$$\mathfrak{L} \left\{ \frac{df}{dt}; s \right\} = \int_0^\infty dt \frac{df}{dt} e^{-st}. \tag{2.156}$$

Integrando por partes, obtém-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \left\{ \frac{df}{dt}; s \right\} &= -e^{-st} f(t) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} dt f(t) (-s) e^{-st} \\
 &= -f(0) + s \int_0^{\infty} dt f(t) e^{-st} \\
 &= -f(0) + sF(s).
 \end{aligned} \tag{2.157}$$

Aplicando esse mesmo procedimento, é fácil demonstrar pelo método de indução que, para a derivada k -ésima de uma função $f(t)$, tem-se o seguinte resultado:

$$\mathfrak{L} \left\{ \frac{d^k f}{dt^k}; s \right\} = s^k F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^{k-r-1} \frac{d^r}{dt^r} f(t) \Big|_{t=0} = s^k F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^r \frac{d^{(k-r-1)}}{dt^{(k-r-1)}} f(t) \Big|_{t=0}, \tag{2.158}$$

em que $F(s)$ é a transformada de Laplace de $f(t)$.

A seguir, mostra-se como as transformadas integrais de Fourier e Laplace aparecem dentro do cálculo fracionário.

2.3.3 Transformadas integrais no cálculo fracionário

Nessa seção, mostram-se algumas das transformadas de Fourier e Laplace para a integral e as derivadas fracionárias que algumas vezes aparecem em certos problemas relacionados com reações fracionárias e difusão fracionária, por exemplo [57]

Viu-se, na seção 2.1, que a integral fracionária de Riemann-Liouville é dada por

$${}_0D_t^{-\nu} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^t d\tau (t - \tau)^{\nu-1} f(\tau), \quad Re(\nu) > 0, \tag{2.159}$$

em que se fez $c = 0$ e trocou-se a variável x por t . Aplicando a transformada de Laplace e

usando o teorema da convolução para transformadas de Laplace (2.154), tem-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \{ {}_0D_t^{-\nu} f(t); s \} &= \int_0^{\infty} dt [{}_0D_t^{-\nu} f(t)] e^{-st} \\
 &= \int_0^{\infty} dt \left[\frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^t d\tau (t - \tau)^{\nu-1} f(\tau) \right] e^{-st} \\
 &= \int_0^{\infty} dt \left[\frac{t^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} * f(\tau) \right] e^{-st} \tag{2.160} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} * f(\tau); s \right\} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}; s \right\} \mathfrak{L} \{ f(t); s \} \\
 &= s^{-\nu} F(s),
 \end{aligned}$$

em que se usou (2.146) e sendo $s, \nu \in \mathbb{C}$, $\text{Re}(s) > 0$ e $\text{Re}(\nu) > 0$. A derivada de Riemann-Liouville é dada por

$${}^{\text{RL}}D_t^{\nu} f(t) = \frac{1}{\Gamma(k - \nu)} \frac{d^k}{dx^k} \int_0^t d\tau \frac{f(\tau)}{(t - \tau)^{\nu+1-k}}, \tag{2.161}$$

em que $\nu = k - p$, sendo k o primeiro maior inteiro que ν , de modo que $k - 1 \leq \nu < k$ e $0 < p \leq 1$. Aplicando a transformada de Laplace com $c = 0$ e $x = t$, obtém-se

$$\mathfrak{L} \{ {}^{\text{RL}}D_t^{\nu} f(t); s \} = \int_0^{\infty} dt \left[\frac{1}{\Gamma(k - \nu)} \frac{d^k}{dx^k} \int_0^t d\tau \frac{f(\tau)}{(t - \tau)^{\nu+1-k}} \right] e^{-st}. \tag{2.162}$$

Pode-se identificar a integral fracionária de Riemann-Liouville dentro do colchetes de modo que se possa escrever

$$\mathfrak{L} \{ {}^{\text{RL}}D_t^{\nu} f(t); s \} = \int_0^{\infty} dt \left[\frac{d^k}{dx^k} {}_0D_t^{-p} f(t) \right] e^{-st}. \tag{2.163}$$

Usando o resultado (2.158) juntamente com (2.160), tem-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \{ {}^{\text{RL}}D_t^\nu f(t); s \} &= s^k \mathfrak{L} \{ {}_0D_t^{-\nu} f(t); s \} - \sum_{r=0}^{k-1} s^r \frac{d^{k-r-1}}{dt^{k-r-1}} {}_0D_t^{-p} f(t) \Big|_{t=0} \\
 &= s^k s^{-\nu} F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^r \frac{d^{k-r-1}}{dt^{k-r-1}} {}_0D_t^{-(k-\nu)} f(t) \Big|_{t=0} \\
 &= s^{k-\nu} F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^r \frac{d^{\nu-r-1}}{dt^{\nu-r-1}} f(t) \Big|_{t=0}.
 \end{aligned} \tag{2.164}$$

Como o índice de soma é mudo, tem-se

$$\mathfrak{L} \{ {}^{\text{RL}}D_t^\nu f(t); s \} = s^{k-\nu} F(s) - \sum_{r=1}^k s^{r-1} \frac{d^{\nu-r}}{dt^{\nu-r}} f(t) \Big|_{t=0}. \tag{2.165}$$

Para a derivada de Caputo (2.79), o processo para se calcular a transformada de Laplace não muda muito. A derivada de Caputo é escrita como

$${}^{\text{C}}D_x^\nu f(x) = {}_0D_t^{-(p-k)} f(t) = \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \int_0^x d\tau \frac{f^{(k)}(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}}, \tag{2.166}$$

com $\nu = k - p$. Aplicando a transformada de Laplace com $c = 0$ e $x = t$, obtém-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \{ {}^{\text{C}}D_t^\nu f(t); s \} &= \mathfrak{L} \left\{ {}_0D_t^{-(p-k)} f(t); s \right\} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ {}_0D_t^{-p} \frac{d^k f}{dt^k}; s \right\} \\
 &= \int_0^\infty dt \left[\frac{1}{\Gamma(p)} \int_0^t d\tau (t-\tau)^{p-1} \frac{d^k f}{dt^k} \right] e^{-st}.
 \end{aligned} \tag{2.167}$$

O termo entre colchetes é uma convolução, de modo que

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \{ {}^{\text{C}}D_t^\nu f(t); s \} &= \int_0^\infty dt \left[\frac{t^{p-1}}{\Gamma(p)} * \frac{d^k f}{dt^k} \right] e^{-st} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{p-1}}{\Gamma(p)} * \frac{d^k f}{dt^k}; s \right\} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{p-1}}{\Gamma(p)}; s \right\} \mathfrak{L} \left\{ \frac{d^k f}{dt^k}; s \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.168}$$

Usando os resultados (2.146) e (2.160), obtém-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \left\{ {}_0^C D_t^\nu f(t); s \right\} &= s^{-p} \left[s^k F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^{k-r-1} \left. \frac{d^r}{dt^r} f(t) \right|_{t=0} \right] \\
 &= s^{-(k-\nu)} \left[s^k F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^{k-r-1} \left. \frac{d^r}{dt^r} f(t) \right|_{t=0} \right] \\
 &= s^\nu F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^{\nu-r-1} \left. \frac{d^r}{dt^r} f(t) \right|_{t=0}.
 \end{aligned} \tag{2.169}$$

A derivada de Grünwald-Letnikov (2.69) é escrita como

$${}_c^{\text{GL}} D_x^\nu f(x) = \sum_{k=0}^m \frac{f^{(k)}(c)(x-c)^{-p+k}}{\Gamma(-p+k+1)} + \frac{1}{\Gamma(-p+m+1)} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{-p+m} f^{(m+1)}(\tau). \tag{2.170}$$

Considerando o caso em que $c = 0$, $m = 0$ de modo que $0 \leq p < 1$, pode-se escrever uma expressão idêntica a (2.70) com $x = t$:

$${}_0^{\text{GL}} D_t^\nu f(t) = \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)} + \frac{1}{\Gamma(1-p)} \int_0^t d\tau (t-\tau)^{-p} f'(\tau). \tag{2.171}$$

Aplicando a transformada de Laplace, tem-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \left\{ {}_0^{\text{GL}} D_t^\nu f(t); s \right\} &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)} + \frac{1}{\Gamma(1-p)} \int_0^t d\tau (t-\tau)^{-p} f'(\tau); s \right\} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)}; s \right\} + \mathfrak{L} \left\{ \frac{1}{\Gamma(1-p)} \int_0^t d\tau (t-\tau)^{-p} f'(\tau); s \right\}
 \end{aligned} \tag{2.172}$$

e, usando a definição de convolução (2.154) e o teorema da convolução (2.153), obtém-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \left\{ {}_0^{\text{GL}} D_t^\nu f(t); s \right\} &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)}; s \right\} + \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{-p}}{\Gamma(1-p)} * f'(t); s \right\} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)}; s \right\} + \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{-p}}{\Gamma(1-p)} * f'(t) \right\} \\
 &= \mathfrak{L} \left\{ \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)}; s \right\} + \mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{-p}}{\Gamma(1-p)}; s \right\} \mathfrak{L} \{ f'(t) \}.
 \end{aligned} \tag{2.173}$$

Lembrando de (2.146) com $n = 1 - p$ e (2.157), pode-se escrever

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L} \left\{ {}_0^{\text{GL}} D_t^\nu f(t); s \right\} &= f(0)s^{p-1} + s^{p-1} [-f(0) + sF(s)] \\
 &= s^p F(s).
 \end{aligned} \tag{2.174}$$

Segundo Podlubny [53], a transformada de Laplace para o operador de derivada fracionária de Grűwald-Letnikov de ordem $\nu > 1$ não existe no sentido clássico, pois existem funções não integráveis no primeiro termo da soma em (2.170).

Quanto ao operador de derivada de Riesz-Weyl, ele não se aplica à transformada de Laplace, e sim a de Fourier. Esse operador é definido no limite em que $c \rightarrow -\infty$ e os operadores ${}^{\text{GL}}D_x^\nu$, ${}^{\text{RL}}D_x^\nu$ e ${}^{\text{C}}D_x^\nu$ são todos idênticos, isto é,

$$\left. \begin{array}{l} {}^{\text{GL}}D_x^\nu f(x) \\ {}^{\text{RL}}D_x^\nu f(x) \\ {}^{\text{C}}D_x^\nu f(x) \end{array} \right\} = \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \int_{-\infty}^x d\tau \frac{f^{(k)}(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}} = {}^{\text{RW}}D_x^{\nu-k} f^{(k)}(x) = {}^{\text{RW}}D_x^\nu f(x). \quad (2.175)$$

Não se analisa aqui a transformada de Laplace desse operador, pois uma das principais diferenças entre as transformadas de Laplace e de Fourier é o intervalo de integração, sendo $[0, \infty)$ e $(-\infty, \infty)$ respectivamente. Observando o operador de derivada de Riesz-Weyl, pode-se ver que ele é efetuado no intervalo $(-\infty, x]$, de maneira que o uso da transformada de Fourier se torna mais apropriado.

Antes de se ver qual é a transformada de Fourier do operador de derivada de Riesz-Weyl, será calculada a transformada de Fourier do operador de integral fracionária de Riemann-Liouville quando $c \rightarrow -\infty$, isto é,

$${}^{\text{RL}}D_x^{-\nu} f(x) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_c^x d\tau (x-\tau)^{\nu-1} f(\tau). \quad (2.176)$$

É possível observar em (2.26) que $k-1 < \nu < k$ e, aqui, por motivos de convergência, $0 < \nu < 1$, de modo que $k=0$. Usando a (2.146) com $t=x$, sabe-se que

$$\mathfrak{L} \left\{ \frac{t^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}; s \right\} = \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)} e^{-st} = s^{-\nu}. \quad (2.177)$$

Ao se fazer $s = -ik$, com $k \in \mathbb{R}$, a integral anterior é convergente para $0 < \nu < 1$ [53], de maneira que se possa escrever a transformada de Fourier da função

$$h_+(x) = \begin{cases} \frac{x^{\nu-1}}{\Gamma(\nu)}, & x > 0 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases} \quad (2.178)$$

como

$$\mathfrak{F} \{h_+(x); k\} = (-ik)^{-\nu}, \quad 0 < \nu < 1. \quad (2.179)$$

Assim, a integral fracionária de Riemann-Liouville pode ser escrita como

$${}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^{-\nu} f(x) = \int_{-\infty}^0 d\tau h_+(x - \tau)^{\nu-1} f(\tau) + \int_0^x d\tau h_+(x - \tau)^{\nu-1} f(\tau). \quad (2.180)$$

A primeira integral é zero devido a (2.178) e a segunda é uma convolução. Assim, obtém-se

$${}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^{-\nu} f(x) = h_+(x) * f(x). \quad (2.181)$$

Aplicando a transformada de Fourier, tem-se

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} \left\{ {}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^{-\nu} f(x) \right\} &= \mathfrak{F} \{ h_+(x) * f(x); k \} \\ &= \mathfrak{F} \{ h_+(x); k \} \mathfrak{F} \{ f(x); k \} \\ &= (-ik)^{-\nu} F(k). \end{aligned} \quad (2.182)$$

Essa relação também fornece a transformada de Fourier para o operador de integral fracionária de Grünwald-Letnikov (2.68) quando $c \rightarrow -\infty$, pois, nesse caso, ela coincide com a transformada de Fourier da integral fracionária de Riemann-Liouville. Como o operador de Riesz-Weyl envolve diretamente o número k , faz-se a transformada de Fourier para a coordenada ω no espaço de Fourier, para que não haja confusão. Dessa forma, aplicando essa transformada no operador de Riesz-Weyl, tem-se

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} \left\{ {}_{-\infty}^{\text{RW}}D_x^{\nu} f(x); \omega \right\} &= \mathfrak{F} \left\{ {}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^{-(k-\nu)} f^{(k)}(x); \omega \right\} \\ &= \mathfrak{F} \left\{ \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \int_{-\infty}^x d\tau (x-\tau)^{(k-\nu)-1} f(\tau); \omega \right\}. \end{aligned} \quad (2.183)$$

Como visto, a integral só é convergente para $0 < k - \nu < 1$ ou $k - 1 < \nu < 1$. Assim, pode-se usar (2.178) e (2.180) para escrever

$${}_{-\infty}^{\text{RL}}D_x^{-(k-\nu)} f(x) = \frac{x^{(k-\nu)-1}}{\Gamma(k-\nu)} * f^{(k)}(x). \quad (2.184)$$

O primeiro termo da convolução só é diferente de zero para $x > 0$ e, usando a transformada de Fourier para a derivada k -ésima de uma função $f(x)$ (2.141), obtém-se

$$\begin{aligned} \mathfrak{F} \left\{ {}_{-\infty}^{\text{RW}}D_x^{\nu} f(x); \omega \right\} &= \mathfrak{F} \left\{ \frac{x^{(k-\nu)-1}}{\Gamma(k-\nu)} * f^{(k)}(x); \omega \right\} \\ &= \mathfrak{F} \left\{ \frac{x^{(k-\nu)-1}}{\Gamma(k-\nu)}; \omega \right\} \mathfrak{F} \left\{ f^{(k)}(x); \omega \right\} \\ &= (-i\omega)^{-(k-\nu)} (-i\omega)^k F(\omega) \\ &= (-i\omega)^{\nu} F(\omega). \end{aligned} \quad (2.185)$$

A transformada de Fourier do operador de Riesz-Weyl também é escrita de uma maneira mais simples, suprimindo a unidade imaginária [21], isto é,

$$\mathfrak{F} \left\{ {}_{-\infty}^{\text{RW}}D_x^\nu f(x); \omega \right\} \equiv -|\omega|^\nu F(\omega). \quad (2.186)$$

Pode-se observar as transformadas integrais vistas até agora na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Transformadas integrais dos operadores fracionários.

Operadores	Transformadas Integrais
Grüwald-Letnikov	$\mathfrak{L} \left\{ {}_0^{\text{GL}}D_t^\nu f(t); s \right\} = s^\nu F(s)$
Riemann-Liouville	Integral $\mathfrak{L} \left\{ {}_0D_t^{-\nu} f(t); s \right\} = s^{-\nu} F(s)$
	Derivada $\mathfrak{L} \left\{ {}_0^{\text{RL}}D_t^\nu f(t); s \right\} = s^{k-\nu} F(s) - \sum_{r=1}^k s^{r-1} \frac{d^{\nu-r}}{dt^{\nu-r}} f(t) \Big _{t=0}$
Caputo	$\mathfrak{L} \left\{ {}_0^{\text{C}}D_t^\nu f(t); s \right\} = s^\nu F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^{\nu-r-1} \frac{d^r}{dt^r} f(t) \Big _{t=0}$
Riesz-Weyl	$\mathfrak{F} \left\{ {}_{-\infty}^{\text{RW}}D_x^\nu f(x); \omega \right\} = (-i\omega)^\nu F(\omega) \text{ ou } - \omega ^\nu F(\omega)$

Além das transformadas dos operadores fracionários, existem outras transformadas importantes envolvendo as funções de Mittag-Leffler e a H de Fox [53, 57].

Para a função de Mittag-Leffler de dois parâmetros (2.87), considerando a sua k -ésima derivada, representada por $E_{\alpha,\beta}^{(k)}(z) = \frac{d^k}{dz^k} E_{\alpha,\beta}(z)$, tem-se

$$\mathfrak{L} \left\{ z^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha,\beta}^{(k)}(\pm \xi z^\alpha); s \right\} = \int_0^\infty dz z^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha,\beta}^{(k)}(\pm \xi z^\alpha) e^{-sz} = \frac{k! s^{\alpha - \beta}}{(s^\alpha \mp \xi)^{k+1}}. \quad (2.187)$$

Desse modo, obtém-se

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{k! s^{\alpha - \beta}}{(s^\alpha \mp \xi)^{k+1}}; z \right\} = z^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha,\beta}^{(k)}(\pm \xi z^\alpha), \quad \text{Re}(s) > |\xi|^{1/\alpha}. \quad (2.188)$$

Se $k = 0$, ou seja, se não há nenhuma derivada sendo aplicada sobre a função de Mittag-Leffler, é possível mostrar que

$$\mathfrak{L} \left\{ z^{(\beta-1)} E_{\alpha,\beta}(\pm \xi z^\alpha); s \right\} = \int_0^\infty dz z^{(\beta-1)} E_{\alpha,\beta}(\pm \xi z^\alpha) e^{-sz} = \frac{s^{\alpha - \beta}}{s^\alpha \mp \xi}, \quad (2.189)$$

com $s, \alpha, \beta \in \mathbb{C}$, $\text{Re}(\alpha) > 0$ e $\left| \frac{\xi}{s^\alpha} \right| < 1$ [53]. Assim, tem-se

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{\alpha-\beta}}{s^\alpha \mp \xi}; z \right\} = z^{(\beta-1)} E_{\alpha, \beta}(\pm \xi z^\alpha). \quad (2.190)$$

Se $s = 1$ em (2.189), pode-se escrever

$$\int_0^\infty dz z^{(\beta-1)} E_{\alpha, \beta}(\pm \xi z^\alpha) e^{-z} = \frac{1}{1 \mp \xi}, \quad |\xi| < 1. \quad (2.191)$$

Tem-se, também, algumas propriedades importantes da função H de Fox relacionadas às transformadas integrais. A primeira delas é a transformada de Laplace dada por [57]

$$\mathfrak{L} \left\{ z^{\rho-1} H_{p+1, q}^{m, n} \left[\xi z^{-\sigma} \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; s \right\} = s^{-\rho} H_{p, q}^{m, n} \left[\xi s^\sigma \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.192)$$

que pode ser reescrita usando as propriedades (2.121) a (2.125) das funções de Fox da seção 2.2.2. E a inversa é dada por

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ s^{-\rho} H_{p, q}^{m, n} \left[\xi s^\sigma \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; z \right\} = z^{\rho-1} H_{p+1, q}^{m, n} \left[\xi z^{-\sigma} \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]. \quad (2.193)$$

Outra propriedade importante é a da transformada de Fourier cosseno (2.134) da função H de Fox, dada por [58]

$$\int_0^\infty dz \cos(kz) H_{p, q}^{m, n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \frac{\pi}{k} H_{q+1, p+2}^{n+1, m} \left[k \left| \begin{matrix} (1-b_q, B_q), (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1), (1-a_p, A_p), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right] \quad (2.194)$$

ou

$$\mathfrak{F}_c \left\{ H_{p, q}^{m, n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; k \right\} = \frac{\sqrt{2\pi}}{k} H_{q+1, p+2}^{n+1, m} \left[k \left| \begin{matrix} (1-b_q, B_q), (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1), (1-a_p, A_p), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.195)$$

que também pode ser reescrita usando as propriedades (2.121) a (2.125) das funções de Fox da seção 2.2.2.

As ferramentas matemáticas descritas até agora irão fazer parte do presente estudo de modo mais direto, mas elucidativo.

CAPÍTULO 3

DA CAMINHADA ALEATÓRIA À EQUAÇÃO DE DIFUSÃO FRACIONÁRIA



Este capítulo será dedicado à análise da caminhada aleatória contínua no tempo e como é possível derivar equações diferenciais de difusão com a presença de operadores fracionários a partir deste modelo.

A caminhada aleatória, vista como um modelo aparentemente simples, possui inúmeras aplicações em modelos físicos matemáticos e até em sistemas biológicos que serão citados a seguir. Nos primórdios de sua existência, ela teve suas principais aplicações na área de matemática estatística [63]. Posteriormente, teve aplicações diversificadas, como em sistemas relacionados à mecânica estatística de sistemas unidimensionais [64]; a sistemas poliméricos [65, 66]; a sistemas com predomínio de difusão química e ao estudo de fluxo através de meios porosos [67, 68]; ao estudo de propagação de chamas [69]; a sistemas relacionados a gases unidimensionais [70]; à fisiologia animal e vegetal e ao estudo da atividade neuronal [71–73]; à dinâmica da difusão em cristais e a sistemas com estrutura fractal [74, 75]; e até a sistemas de irrigação e sistemas relacionados à geofísica [76, 77].

É possível, então, observar a grande quantidade de sistemas e a diversidade de áreas que podem ser relacionadas com um simples modelo de caminhada aleatória. Mostra-se agora a vertente desse modelo que trata as variáveis temporais e espaciais como se fossem contínuas, diferentemente do caso discutido no capítulo 1, seção 1.5.3, em que o deslocamento da partícula possuía um comprimento fixo e um intervalo de tempo discreto e sempre igual entre dois passos consecutivos. Por simplicidade, escolhe-se aqui um sistema unidimensional, assim como feito no caso da caminhada aleatória com passos e intervalos de tempos discretos.

O modelo da caminhada aleatória contínua no tempo, em inglês *Continuous Time Random Walk* (CTRW), é fundamentado na ideia de que o comprimento de um passo dado pela partícula, assim como o intervalo de tempo entre dois passos não são constantes e estão vinculados

a algum tipo de função de distribuição de probabilidade, em inglês *Probability Distribution Function* (PDF).

Denomina-se, então, a PDF por $\psi(x, t)$. A partir da PDF que contém a informação referente ao movimento da partícula, é possível obter a PDF do comprimento dos passos dados pela partícula ao integrar $\psi(x, t)$ com relação ao tempo total, isto é,

$$\lambda(x) = \int_0^{\infty} dt \psi(x, t). \quad (3.1)$$

Partindo desse mesmo raciocínio, é possível obter a PDF referente aos tempos de espera ao integrar $\psi(x, t)$ em relação à posição em todo intervalo permitido, isto é, $-\infty < x < \infty$, de maneira que

$$w(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t). \quad (3.2)$$

Dessa forma, $\lambda(x)dx$ é a probabilidade de um passo ser dado no intervalo entre x e $x + dx$ e, com interpretação semelhante, $w(t)dt$ é a probabilidade de um tempo de espera estar entre t e $t + dt$.

No fim da seção 1.5.3, observa-se que os passos e o intervalo de tempo do caminhante podem não ser mais variáveis discretas. Nesses casos, é possível que essas variáveis tenham suas próprias distribuições e, para uma escolha particular destas, uma análise específica do sistema pode ser feita. Dentro desse contexto, existem diversos casos, como a situação em que as variáveis de posição e de tempo são dependentes umas das outras, por exemplo, quando uma certa distância percorrida envolve um custo de tempo ou vice-versa. Existe, também, o caso mais simples em que as variáveis não são dependentes entre si, cenário em que a PDF que envolve a posição e o tempo pode ser escrita de maneira desacoplada, isto é, $\psi(x, t) = \lambda(x)w(t)$. Esta última situação se refere ao exemplo em que a partícula se encontra em uma posição particular e, somente depois de um intervalo de tempo, não relacionado à posição em que se encontra, ela dá um passo de comprimento que obedece à PDF $\lambda(x)$ sem influência temporal alguma. Um esquema desse último exemplo pode ser visto na Fig. (3.1).

Outros fatores que podem influenciar no tipo de distribuição são os valores associados ao tempo médio $\langle t \rangle$ e ao segundo momento da posição $\langle x^2 \rangle$, que podem ser finitos ou não. As expressões que designam essas quantidades são escritas como

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} dt w(t)t \quad (3.3)$$

e

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \lambda(x)x^2. \quad (3.4)$$

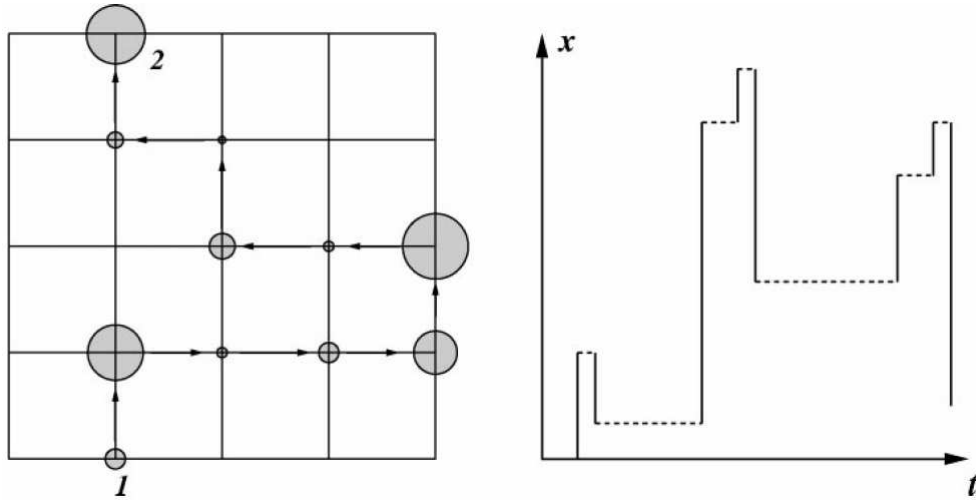


Figura 3.1: À esquerda: CTRW bidimensional, podendo representar o movimento Browniano. Os tempos de espera são representados pelos círculos, sendo o tamanho do diâmetro diretamente proporcional ao tempo de espera antes de o próximo passo ser dado, e sendo o tamanho dos passos representados aqui como equidistantes. À direita: diagrama de x por t de uma CTRW unidimensional em que tanto os passos quanto os tempos de espera são variáveis aleatórias obtidas a partir de uma PDF [21].

Devido ao fato de o comprimento do passo possuir valores contínuos, nada impede que o passo dado tenha magnitude nula, ou seja, depois de um certo tempo de espera, a partícula continua na mesma posição. Dessa maneira, existe a probabilidade $\Phi(t)$ de a partícula permanecer na posição em que já se encontra e, também, de ela dar um passo de comprimento x em um intervalo entre t e $t + dt$, isto é, $\int_0^t d\tau w(\tau)$. Como essas são as únicas duas probabilidades que existem para um possível desenvolvimento temporal, a soma delas deve ser igual à unidade, ou seja,

$$\Phi(t) + \int_0^t dt' w(t') = 1 \quad (3.5)$$

ou

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t dt' w(t'). \quad (3.6)$$

É possível, ainda, escrever uma outra PDF partindo da mesma ideia da caminhada aleatória convencional. Por exemplo, considera-se a ilustração da Fig. (1.5). Para a caminhada aleatória usual, seção 1.5.3, a distribuição de probabilidade de a partícula alcançar a posição x em um tempo $t + \tau$ é escrita como função das distribuições de probabilidades quando a partícula se encontra em pontos vizinhos em um tempo t . Essas distribuições são multiplicadas pelas probabilidades de dar um passo na direção de alcançar o ponto de interesse. Dessa forma, quando a partícula se encontra em $x - l$ ($x + l$), sua distribuição deve ser multiplicada pela probabilidade de ela dar um passo para a direita (esquerda), ou seja, por p (q).

Para o caso da CTRW, com as definições feitas até agora, é possível escrever uma relação que possua as mesmas características da equação (1.72), porém, para o caso contínuo. Para isso, supõe-se que se quer saber qual a densidade de probabilidade de transição $\eta(x, t)$ de a partícula chegar em x no intervalo de tempo entre t e $t + dt$ em função da densidade de probabilidade de transição $\eta(x', t')$ de a partícula estar em uma posição x' em um tempo t' e se deslocar para a posição de interesse. Entretanto, nesse caso, a partícula pode dar passos com valores contínuos, de maneira que o ponto x' pode estar situado a qualquer distância do ponto x . Outro fato é que o tempo de espera no ponto x' pode variar de zero até infinito dependendo do tipo de PDF. Dessa maneira, tem-se que considerar uma soma de todas as possíveis posições x' que possibilitam um deslocamento até o ponto x , assim como uma soma considerando todos os tempos de espera possíveis multiplicados pela PDF de a partícula dar um passo de tamanho $x - x'$ com um tempo de espera $t - t'$, ou seja, $\psi(x - x', t - t')$.

Pode-se escrever, então,

$$\eta(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - t') + \delta(x) \delta(t), \quad (3.7)$$

em que o segundo termo do lado direito da igualdade representa a condição inicial da caminhada aleatória. Dessa forma, é possível encontrar a probabilidade $\rho(x, t)$ de a partícula estar na posição x no tempo t . Para isso, basta multiplicar a densidade de probabilidade de transição $\eta(x, t)$ pela probabilidade de permanecer na mesma posição e integrar no tempo, ou seja,

$$\rho(x, t) = \int_0^{\infty} dt'' \eta(x, t - t'') \Phi(t''). \quad (3.8)$$

Substituindo, então, a equação (3.7) em (3.8), tem-se

$$\rho(x, t) = \int_0^{\infty} dt'' \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - t'' - t') + \delta(x) \delta(t - t'') \right\} \Phi(t''). \quad (3.9)$$

Admitindo que se pode trocar indistintamente a ordem das integrais e fazendo a mudança de variável $\tau = t' + t''$, obtém-se

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} d\tau \left[\int_0^{\infty} dt'' \eta(x', \tau - t'') \Phi(t'') \right] \psi(x - x', t - \tau) + \Phi(t) \delta(x). \quad (3.10)$$

Vê-se que o termo em colchetes na equação (3.10) pode ser reescrito como $\rho(x', \tau)$ e essa

mesma equação pode ser reescrita como

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} d\tau \rho(x', \tau) \psi(x - x', t - \tau) + \Phi(t) \delta(x). \quad (3.11)$$

Para que se possa continuar a manipular de alguma forma a equação (3.11), faz-se uso das transformadas integrais de Fourier e Laplace, estudadas na seção 2.3.1 e 2.3.2. Aplicam-se as transformadas integrais a fim de tornar a equação (3.11) uma equação algébrica, e, desse modo, permitir que uma solução possa ser encontrada mais facilmente. Primeiramente, aplica-se a transformada de Laplace (2.143) na variável temporal, pois aquela se limita ao intervalo de integração $0 < t < \infty$. Assim,

$$\mathfrak{L} \{ \rho(x, t); s \} = \rho(x, s) \quad (3.12)$$

e

$$\rho(x, s) = \int_0^{\infty} dt \rho(x, t) e^{-st} = \int_0^{\infty} dt \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} d\tau \rho(x', \tau) \psi(x - x', t - \tau) + \Phi(t) \delta(x) \right] e^{-st}. \quad (3.13)$$

Utilizando o teorema da convolução para a transformada de Laplace (2.153), obtém-se

$$\rho(x, s) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \rho(x', s) \psi(x - x', s) + \Phi(s) \delta(x). \quad (3.14)$$

Em seguida, aplica-se a transformada de Fourier (2.130) à coordenada x , já que essa transformação corresponde ao intervalo de valores que x pode assumir. Dessa forma, aplicando a transformada de Fourier em (3.14), com

$$\mathfrak{F} \{ \rho(x, s); k \} = \rho(k, s), \quad (3.15)$$

tem-se:

$$\rho(k, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' \rho(x', s) \psi(x - x', s) + \Phi(s) \delta(x) \right] e^{ikx}. \quad (3.16)$$

Usando o teorema da convolução para a transformada de Fourier (2.137), obtém-se

$$\rho(k, s) = \rho(k, s) \psi(k, s) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Phi(s), \quad (3.17)$$

em que $\mathfrak{F} \{ \delta(x); k \} = 1/\sqrt{2\pi}$. Para se calcular $\Phi(s)$, basta aplicar a transformada de Laplace em (3.6), usando (2.155) e o teorema da convolução com $f(\tau) = w(t)$ e $g(t - \tau) = 1$. Assim, tem-se

$$\Phi(s) = \frac{1}{s} - \frac{w(s)}{s} = \frac{1 - w(s)}{s}. \quad (3.18)$$

Substituindo, então, (3.18) em (3.17), chega-se a

$$\rho(k, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{1 - \psi(k, s)} \frac{1 - w(s)}{s}. \quad (3.19)$$

Apesar de a equação parecer mais simples do que na sua forma integral, o trabalho para resolvê-la ainda é árduo, pois, dependendo das considerações feitas para as distribuições, inúmeras complicações podem surgir. Mostra-se agora um dos casos mais simples, em que se recupera o mesmo resultado obtido para a caminhada aleatória usual, que, por sua vez, como mencionado em [21], descreve o movimento Browniano.

Considera-se o caso em que a PDF $\psi(x, t)$ se encontra em sua forma desacoplada, isto é, o caso em que a distribuição para o tamanho dos passos é independente da distribuição do tempo de espera entre dois passos consecutivos. Também, considera-se o fato de que o valor médio no tempo $\langle t \rangle$, assim como o segundo momento da posição $\langle x^2 \rangle$, é finito. Dessa maneira, pode-se escrever a transformada no tempo e na posição de $\psi(x, t)$ como

$$\psi(k, s) = \lambda(k)w(s), \quad (3.20)$$

e as distribuições de tempo e dos passos nos espaços de Laplace e Fourier, respectivamente, são escritas como

$$w(s) = \int_0^{\infty} dt e^{st} w(t) \quad (3.21)$$

e

$$\lambda(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \lambda(x). \quad (3.22)$$

Se se usar a representação em série da função exponencial, isto é,

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}, \quad (3.23)$$

pode-se reescrever as distribuições em (3.21) e (3.22) respectivamente como

$$w(s) = \int_0^{\infty} dt \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-st)^n}{n!} \right\} w(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{s^n}{n!} \int_0^{\infty} dt w(t) t^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{s^n}{n!} \langle t^n \rangle \quad (3.24)$$

e

$$\lambda(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ikx)^n}{n!} \right\} \lambda(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{k^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dx \lambda(x) x^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{k^n}{n!} \langle x^n \rangle. \quad (3.25)$$

Considerando agora o caso limite em que $x \rightarrow \infty$ e $t \rightarrow \infty$, ou $k \rightarrow 0$ e $s \rightarrow 0$ respec-

tivamente, as somas nas equações podem ser desenvolvidas e utilizados somente seus termos de menor potência, já que os termos sucessivos serão menores. Dessa maneira, considerando somente termos reais, têm-se

$$w(s) \sim 1 - s\tau + O(s^2) \quad (3.26)$$

e

$$\lambda(k) \sim 1 - \frac{k^2}{2}\sigma^2, \quad (3.27)$$

em que $\tau \equiv \langle t \rangle$ e $\sigma^2 \equiv \langle x^2 \rangle$. Substituindo, então, (3.26) e (3.27) na equação (3.19), obtém-se

$$\rho(k, s) \sim \frac{1}{s + \mathcal{D}k^2}, \quad (3.28)$$

em que $\mathcal{D} \equiv \sigma^2/2\tau$ e tem dimensão $[\mathcal{D}] = m^2 s^{-1}$.

Em vez de fazer as transformadas inversas, que serão feitas posteriormente neste trabalho, fazem-se as transformadas de Laplace e Fourier na equação de difusão unidimensional escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = \mathcal{D}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t). \quad (3.29)$$

Porém, é preciso que algumas condições para este teste em questão sejam assumidas. Por exemplo, deve existir um termo de fonte a partir do qual o processo começa, isto é, uma concentração inicial do que se considera estar difundindo-se. Considera-se, então, por simplicidade, um termo de fonte pontual, o qual pode ser descrito perfeitamente pela função delta de Dirac, ou seja, $\rho(x, 0) = \delta(x)$. Existe outra condição importante que deve ser assumida aqui: a substância difundida não deve ser encontrada muito distante das vizinhanças do ponto onde ela começa a se difundir, não importa quanto tempo passe desde o início do processo. Isso pode ser traduzido matematicamente como $\rho(x \rightarrow \pm\infty, t) = 0$. Aplicando, então, a transformada de Laplace na equação (3.29) e usando (2.157), tem-se

$$s\rho(x, s) - \rho(x, 0) = \mathcal{D}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, s) \quad (3.30)$$

ou, usando a condição inicial, isto é, $\rho(x, 0) = \sqrt{2\pi}\delta(x)$, escreve-se

$$s\rho(x, s) = \mathcal{D}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, s) + \rho(x, 0). \quad (3.31)$$

Aplicando agora a transformada de Fourier e usando (2.141), obtém-se

$$s\rho(k, s) = -\mathcal{D}k^2\rho(k, s) + 1, \quad (3.32)$$

equação que pode ser reescrita como

$$\rho(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{D}k^2}, \quad (3.33)$$

que possui estrutura idêntica à equação (3.28). É possível observar que a equação de difusão (3.29) após ser transformada apresenta uma estrutura semelhante à equação (3.28). Como foi comentado no capítulo 1, o modelo de Einstein apresenta uma equação de difusão igual a (3.29) e mostra que o segundo momento, igual ao desvio quadrático médio, possui uma dependência linear com o tempo.

3.1 Longos tempos de espera

Apresenta-se, neste momento, o caso de uma distribuição de tempos que leva a uma equação diferente da equação (3.29). O caso aqui considerado são algumas situações, referidas como caminhada aleatória fractal [78], em que o tempo médio de espera $\langle t \rangle$ não é finito, porém o segundo momento da posição $\langle x^2 \rangle$ ainda o é.

Considera-se uma PDF cuja expressão analítica não se conhece, mas se sabe que, para tempos longos, isto é, $t \rightarrow \infty$, ela possui o comportamento assintótico [21]

$$w(t) \sim A_\alpha \left(\frac{\tau}{t} \right)^{1+\alpha}, \quad (3.34)$$

com $0 < \alpha < 1$. Ao se tomar a transformada de Laplace dessa expressão no espaço das transformadas, atinge-se o limite assintótico $s \rightarrow 0$, de modo que

$$w(s) \sim 1 - (s\tau)^\alpha. \quad (3.35)$$

Se se considera a mesma distribuição de passos no espaço de Fourier $\lambda(k)$, assintótica como em (3.27), e a distribuição dos tempos de espera (3.35), a equação (3.19) pode ser escrita como

$$\rho(k, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{s + K_\alpha s^{1-\alpha} k^2}, \quad (3.36)$$

em que $(k^2/2)\sigma^2(s\tau)^\alpha$ é muito menor do que os outros termos e $K_\alpha \equiv \sigma^2/2\tau^\alpha$ tem dimensão $[K_\alpha] = \text{m}^2\text{s}^{-\alpha}$. Reescrevendo a equação acima, tem-se

$$s\rho(k, s) - \rho(k, 0) = - (s^{1-\alpha}\rho(k, s)) K_\alpha k^2, \quad (3.37)$$

em que $\rho(k, 0)$ é a transformada de Fourier da condição inicial em $s = 0$. Aplicando a transformada inversa de Laplace, obtém-se

$$\mathfrak{L}^{-1} \{s\rho(k, s) - \rho(k, 0); t\} = -\mathfrak{L}^{-1} \{s^{1-\alpha}\rho(k, s); t\} K_\alpha k^2. \quad (3.38)$$

Lembrando a expressão (2.160), vê-se que a transformada inversa do termo do lado direito da igualdade em (3.38) é o operador de derivada fracionária de Riemann-Liouville aplicado a

$\rho(k, t)$. Dessa forma, usando (2.158) e (2.160), tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(k, t) = -K_\alpha k^2 {}^{\text{RL}}D_t^{1-\alpha} \rho(k, t). \quad (3.39)$$

Aplicando, agora, a transformada inversa de Fourier

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{F}^{-1} \{ \rho(k, t); x \} = {}^{\text{RL}}D_t^{1-\alpha} K_\alpha \mathfrak{F}^{-1} \{ -k^2 \rho(k, t); x \} \quad (3.40)$$

e usando (2.141), obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = {}^{\text{RL}}D_t^{1-\alpha} K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t), \quad (3.41)$$

que é uma equação de difusão fracionária. Essa equação foi obtida partindo do princípio de que a distribuição de tempos entre os passos possui um limite assintótico dado por (3.34), de modo que $\langle t \rangle$ é divergente: enquanto que a distribuição dos passos é a mesma que a da seção anterior, com o segundo momento finito.

Observa-se que a equação (3.39) é da mesma forma que a equação (2.99), assim, a solução é dada por

$$\rho(k, t) = E_\alpha(-K_\alpha k^2 t^\alpha). \quad (3.42)$$

Pode-se ver que essa função é par em k . Além disso, ela pode ser reescrita em termos da função H de Fox usando (2.117). Considerando esses dois fatos, para fazer a inversão da variável k , pode-se usar uma transformada de Fourier cosseno (2.134) e usar a propriedade da transformada de Fourier cosseno para a função H de Fox (2.195), de modo que o resultado pode ser escrito, com a ajuda das propriedades (2.121) a (2.125), como

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi K_\alpha t^\alpha}} H_{1,2}^{2,0} \left[\frac{x^2}{4K_\alpha t^\alpha} \middle| \begin{matrix} (1 - \alpha/2, \alpha) \\ (0, 1), (1/2, 1) \end{matrix} \right] \quad (3.43)$$

ou, de uma forma alternativa, fazendo algumas manipulações com as propriedades da função H de Fox, pode-se escrever

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4K_\alpha t^\alpha}} H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|x|}{K_\alpha t^\alpha} \middle| \begin{matrix} (1 - \alpha/2, \alpha) \\ (0, 1) \end{matrix} \right]. \quad (3.44)$$

Tendo discorrido aqui sobre o que acontece com uma distribuição de tempos longos ($t \rightarrow \infty$ e $s \rightarrow 0$), importa agora entender o que acontece quando o limite oposto é considerado. Para tempos curtos, $t \rightarrow 0$ e $s \rightarrow \infty$, a distribuição de tempos é essencialmente governada pela seguinte expressão [79]:

$$\omega(s) = \frac{1}{1 + s\tau}, \quad (3.45)$$

a qual possui a transformada inversa de Laplace dada por

$$\omega(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}. \quad (3.46)$$

Se se considerar que a distribuição de passos é dada pela expressão (3.27), o sistema é regido pela equação de difusão usual (3.29).

3.2 Voos de Lévy

Considera-se que a distribuição entre os tempos de espera entre cada passo seja dada por (3.26), em que $\langle t \rangle$ é finito e a distribuição dos passos $\lambda(x)$ é dada por uma expressão que resulta em um segundo momento divergente. Nesse caso, a distribuição pode ser do tipo de Lévy [21], a saber:

$$\lambda(k) = e^{-\sigma^\mu |k|^\mu} \sim 1 - \sigma^\mu |k|^\mu, \quad (3.47)$$

para $1 < \mu < 2$. Ao se substituir (3.26) e (3.47) em (3.19), pode-se obter:

$$\rho(k, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{s + K_\mu |k|^\mu}, \quad (3.48)$$

em que $K_\mu \equiv \sigma^\mu / \tau$ tem dimensão $[K_\mu] = \text{m}^\mu \text{s}^{-1}$. Aplicando a transformada inversa de Laplace, isto é,

$$\mathfrak{L}^{-1} \{ \rho(k, s); t \} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + K_\mu |k|^\mu}; t \right\}, \quad (3.49)$$

obtém-se

$$\rho(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-K_\mu |k|^\mu t}. \quad (3.50)$$

Derivando essa expressão com relação ao tempo, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(k, t) = \frac{-K_\mu |k|^\mu}{\sqrt{2\pi}} e^{-K_\mu |k|^\mu t} = -K_\mu |k|^\mu \rho(k, t). \quad (3.51)$$

Aplicando a transformada inversa de Fourier, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{F}^{-1} \{ \rho(k, t); x \} = -K_\mu \mathfrak{F}^{-1} \{ -|k|^\mu \rho(k, t); x \} \quad (3.52)$$

e, da expressão (2.186), pode-se identificar que a transformada inversa de Fourier do termo ao lado direito da igualdade é exatamente a derivada fracionária de Riesz-Weyl aplicada em $\rho(x, t)$.

Logo,

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = K_\mu {}^{\text{RW}}D_x^\mu \rho(x, t). \quad (3.53)$$

Pode-se observar que a expressão (3.50) é par e, como visto na seção 2.3.1, se a função é par, é mais conveniente aplicar a transformada de Fourier cosseno, a partir da qual se obtém a

seguinte expressão:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dk e^{-K_{\mu}|k|^{\mu}t} \cos(kx). \quad (3.54)$$

Ao se reescrever a exponencial como uma função H de Fox e usar a propriedade (2.195) e as propriedades dessa função, descritas na seção 2.3.3, pode-se escrever

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\mu|x|} \mathbb{H}_{2,2}^{1,1} \left[\frac{|x|}{(K_{\mu}t)^{1/\mu}} \left| \begin{matrix} (1, 1/\mu), (1, 1/2) \\ (1, 1), (1, 1/2) \end{matrix} \right. \right]. \quad (3.55)$$

3.3 Longos tempos de espera e voos de Lévy

Como último caso, considera-se que as distribuições $w(s)$ e $\lambda(k)$ fazem que $\langle t \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ sejam divergentes respectivamente. Ao se substituir as distribuições (3.35) e (3.47) em (3.19), obtém-se

$$\rho(k, s) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{s + K_{\mu,\alpha}|k|^{\mu}s^{1-\alpha}}, \quad (3.56)$$

em que $K_{\mu,\alpha} \equiv \sigma^{\mu}/\tau^{\alpha}$ tem dimensão $[K_{\mu,\alpha}] = \text{m}^{\mu}\text{s}^{-\alpha}$. É possível reescrever a equação acima como

$$s\rho(k, s) - \rho(k, 0) = - (s^{1-\alpha}\rho(k, s)) K_{\mu,\alpha}|k|^{\mu}, \quad (3.57)$$

em que $\rho(k, 0)$ é a transformada de Fourier da condição inicial em $s = 0$. Aplicando a transformada inversa de Laplace,

$$\mathfrak{L}^{-1} \{s\rho(k, s) - \rho(k, 0); t\} = -\mathfrak{L}^{-1} \{s^{1-\alpha}\rho(k, s); t\} K_{\mu,\alpha}|k|^{\mu}, \quad (3.58)$$

obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(k, t) = -K_{\mu,\alpha}|k|^{\mu} {}_0^{\text{RL}}\mathcal{D}_t^{1-\alpha} \rho(k, t). \quad (3.59)$$

Aplicando a transformada inversa de Fourier,

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{F}^{-1} \{\rho(k, t); x\} = K_{\mu,\alpha} {}_0^{\text{RL}}\mathcal{D}_t^{1-\alpha} \mathfrak{F}^{-1} \{-|k|^{\mu}\rho(k, t); x\}, \quad (3.60)$$

e identificando essa transformada do lado direito da equação como o operador de Riesz-Weyl (2.186), tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = K_{\mu,\alpha} {}_0^{\text{RL}}\mathcal{D}_t^{1-\alpha} {}_{-\infty}^{\text{RW}}\mathcal{D}_x^{\mu} \rho(x, t). \quad (3.61)$$

Pode-se usar uma outra notação para evitar confusão, a saber:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = K_{\mu,\alpha} {}_0^{\text{RL}}\mathcal{D}_t^{1-\alpha} \frac{\partial^{\mu}}{\partial |x|^{\mu}} \rho(x, t), \quad (3.62)$$

em que $\frac{\partial^{\mu}}{\partial |x|^{\mu}} \equiv {}_{-\infty}^{\text{RW}}\mathcal{D}_x^{\mu}$.

Observa-se que, quando as distribuições possuem comportamentos diferentes, as equações diferenciais que regem esse sistema possuem diferentes estruturas. Quando o valor das quantidades $\langle x^2 \rangle$ e $\langle t \rangle$ são: (i) finitos, o sistema é regido por uma equação de difusão usual; (ii) finito e divergente respectivamente, o sistema é regido por uma equação do tipo difusão, conhecida como equação de difusão fracionária de Schneider-Wyss, tendo um operador de derivada fracionária de Riemann-Liouville no tempo; (iii) divergente e finito respectivamente, o sistema é regido por uma equação do tipo difusão, tendo um operador de derivada fracionária de Riesz-Weyl na posição; e (iv) divergentes, o sistema é regido por uma equação diferencial do tipo difusão com operadores de derivadas fracionárias na posição e no tempo. A tabela 3.1 relaciona as convergências de $\langle x^2 \rangle$ e $\langle t \rangle$ e a quais equações tais comportamentos nos conduzem.

Tabela 3.1: Equações diferenciais segundo o comportamento de $\langle x^2 \rangle$ e $\langle t \rangle$.

$\langle x^2 \rangle$	$\langle t \rangle$	Equação
Finito	Finito	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = \mathcal{D} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t)$
Finito	Diverge	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = {}^{\text{RL}}D_t^{1-\alpha} K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, t)$
Diverge	Finito	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = K_\mu \frac{\partial^\mu}{\partial x ^\mu} \rho(x, t)$
Diverge	Diverge	$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, t) = K_{\mu, \alpha} {}^{\text{RL}}D_t^{1-\alpha} \frac{\partial^\mu}{\partial x ^\mu} \rho(x, t)$

Neste capítulo, portanto, características gerais do cálculo fracionário e das transformadas integrais foram apresentadas. Mostrou-se que, a partir da caminhada aleatória contínua no tempo, dependendo do tipo de distribuição que se assume para os intervalos de tempo de cada passo e para a distribuição dos passos, é possível que o sistema seja regido por uma equação de difusão particular.

Nos capítulos seguintes, serão abordados alguns problemas teóricos que são regidos por equações diferenciais distintas, semelhantes à equação de difusão usual. Para que a análise destes sistemas físicos seja feita de maneira adequada, o capítulo mostrará que existem distintas equações diferenciais, algumas envolvendo operadores de derivada fracionária, que podem ser usadas para estudar fenômenos de transporte, como será visto nos capítulos seguintes.

Parte II

Análise de sistemas físicos regidos por equações de difusão e equações fracionárias do tipo difusão

CAPÍTULO 4

EQUAÇÃO DE DIFUSÃO FRACIONÁRIA NO TEMPO COM SIMETRIA RADIAL E CONDIÇÕES DE CONTORNO INTEGRO-DIFERENCIAIS



O primeiro capítulo deste trabalho teve uma preocupação em tratar do conhecimento básico dos processos difusivos. Foi salientado pontos históricos, alguns dos modelos que contribuíram para o desenvolvimento dessa área de pesquisa, o que caracteriza este processo em usual e anômalo e quais as mudanças feitas na equação diferencial que rege o sistema para alguns casos específicos. O segundo capítulo fez uma introdução sobre cálculo fracionário e como ele está vinculado a processos de transporte não usuais, isto é, à difusão anômala. Neste capítulo, serão abordados problemas que envolvem um sistema difusivo governado por uma equação diferencial do tipo difusão.

O primeiro problema será o caso do processo difusivo em um sistema com simetria radial sendo governado por uma equação fracionária do tipo difusão. Especificamente, será considerado um sistema esférico definido no intervalo semi-infinito $[R, \infty)$ e sujeito a efeitos de superfície descritos por meio de condições de contorno integro-diferenciais, as quais incorporam casos que, por sua vez, possuem diversas aplicações [80]. Para resolver a equação de difusão fracionária proposta, utiliza-se o método das funções de Green, mostrando uma grande diversidade de comportamentos distintos, os quais podem ser relacionados aos fenômenos difusivos. Alguns fatores, como a análise dos parâmetros da solução analítica, foram considerados, a fim de tornar o cenário teórico o mais próximo possível de uma situação real. Nesse sistema, os processos físicos de adsorção e dessorção serão considerados e mencionados diversas vezes.

4.1 Processos de sorção e dessorção

Na interface entre a parte sólida e a fluida de um sistema composto, existe uma interação em nível microscópico: partículas do fluido se ligam em pequenos sítios existentes na superfície sólida. Independentemente do processo de limpeza utilizado ou se a superfície desse material sólido foi polida, esse aspecto adquirido não se estende ao nível microscópico, ou seja, mesmo que o objeto seja completamente liso em escala macroscópica, em um nível microscópico, ele ainda possui imperfeições que permitem o alojamento das partículas do fluido. Esse fenômeno ocorre devido às forças interatômicas atuando entre as partículas do fluido e as da superfície sólida.

Essa distinção entre os fenômenos de adsorção que acontecem em sistemas físicos e químicos se deve ao fato de existir processos de adsorção com naturezas diferentes. Nos processos físicos, acontece *adsorção física*, cuja interação entre as partículas do fluido e do sólido se dá por meio de forças físicas, por exemplo, forças de natureza elétrica, mantendo sua estrutura original. Nos processos químicos, acontece *adsorção química*, cuja ligação química é estabelecida entre a partícula sendo adsorvida e a partícula adsorvente (da superfície sólida) [18].

Os termos *adsorção* e *absorção* remetem a fenômenos bem diferentes. O primeiro se refere ao fato de partículas do fluido se alojarem nas imperfeições da superfície do material sólido devido a algum agente físico ou químico e *permanecerem na superfície* do material sólido. Já em um processo de absorção, partículas de um meio penetram em outro *atravessando a interface* formada pelos materiais. Existe, também, o fenômeno oposto à adsorção, chamado de dessorção, quando partículas adsorvidas ganham energia suficiente para quebrar o tipo de ligação existente entre ela e as partículas da superfície sólida, de maneira que elas voltem para o meio, ou seja, para o fluido. Os processos de adsorção e absorção são denominados de *sorção*.

4.2 A equação de difusão e as condições de contorno

Considera-se aqui uma equação de difusão fracionária que rege o comportamento de um sistema esfericamente simétrico, o qual está sujeito a condições de contorno integro-diferenciais. Essas condições podem estar relacionadas com efeitos na superfície da esfera, que está em contato com partículas presentes no meio em que ela está imersa, isto é, no *bulk*. Os efeitos de superfície mencionados podem ser concomitantes a processos de adsorção e dessorção. Uma característica relevante é que essas condições de contorno podem recuperar a condição de borda de Robin,¹ a qual está relacionada a processos de reação [81].

Situações similares a esse sistema em particular, o qual envolve processos de sorção e de dessorção, podem ser encontradas no âmbito farmacêutico, tendo em questão o comportamento de liberação de fármacos em organismos vivos. Uma melhor compreensão de como tal sistema

¹A condição de contorno de Robin é uma condição de contorno mista que pode ser escrita como uma combinação linear da função e com sua derivada em um determinado ponto, por exemplo, $Af(a) + B \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=a} = g(a)$.

se comporta devido a sua geometria, sua concentração de fármaco e a solubilidade deste é importante para o desenvolvimento de medicamentos, pois, sabendo como o sistema se comporta, processos que se baseiam em testes de erro e acerto podem ser substituídos por análises de modelos apropriados, o que pode gerar uma economia nos gastos de produção e uma aceleração do processo de produção ou, pelo menos, da fase de testes [3, 4, 82].

Sendo assim, para as partículas que se encontram no *bulk*, considera-se que elas são governadas pela equação fracionária do tipo difusão, derivada na seção 3.1

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) = \mathcal{K}_\gamma \text{RL}_0^{\text{D}_t^{1-\gamma}} [\nabla^2 \rho(r, t)]. \quad (4.1)$$

Ela é conhecida também como equação de difusão fracionária de Schneider-Wyss [21], em que \mathcal{K}_γ é o coeficiente de difusão, com $0 < \gamma \leq 1$, sendo que, para $\gamma = 1$, tem-se o caso de uma difusão usual, e para $0 < \gamma < 1$, o de uma subdifusiva. A derivada fracionária de Riemann-Liouville, definida por (2.27),

$$\text{RL}_c^{\text{D}_x^\nu} f(x) = \frac{1}{\Gamma(k-\nu)} \frac{d^k}{dx^k} \int_c^x d\tau \frac{f(\tau)}{(x-\tau)^{\nu+1-k}}, \quad (4.2)$$

com $\nu = k - p$, $k - 1 < p < k$ e k sendo o primeiro inteiro maior que ν , é escrita, nesse caso, como

$$\text{RL}_0^{\text{D}_t^{1-\gamma}} \rho(r, t) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \frac{\rho(r, t')}{(t-t')^{1-\gamma}}, \quad (4.3)$$

com $c = 0$, $\nu = 1 - \gamma$, $k = 1$ e $p = \gamma$, implicando $0 < \gamma \leq 1$. Inicialmente, o sistema está em seu estado estacionário, logo, pode-se escrever a condição inicial para a distribuição de partículas como $\rho(r, 0) = \phi(r)$, em que $\phi(r)$ é inicialmente normalizada e possui toda a informação da distribuição das partículas no *bulk* para o tempo inicial $t = 0$.

Devido à simetria esférica intrínseca do sistema, efeitos de adsorção e dessorção podem acontecer na superfície dessa esfera, isto é, $r = \mathcal{R}$, de modo que a variação da posição das partículas nesse ponto possua algum comportamento difusivo anômalo, considerando a difusividade dessas partículas no meio. É possível escrever uma das condições de contorno como sendo a derivada fracionária temporal da variação da posição da distribuição das partículas na superfície da esfera. Essa condição pode ser escrita matematicamente como

$$\mathcal{K}_\gamma \text{RL}_0^{\text{D}_t^{1-\gamma}} \left(\frac{\partial}{\partial r} \rho(r, t) \right) \Big|_{r=\mathcal{R}} = \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \kappa(t-t') \rho(\mathcal{R}, t'). \quad (4.4)$$

Outra característica admitida para esse sistema é a de que ele é localizado. Para regiões muito distantes da superfície da esfera, considera-se que a concentração de partículas só possui

dependência temporal, de modo que se pode escrever

$$\rho(r, t) \Big|_{r=\infty} = \Phi(t), \quad (4.5)$$

em que $\Phi(t)$ é uma função arbitrária dependente do tempo. Nota-se que a condição de contorno representada pela equação (4.4) pode ser relacionada a várias situações (ver referências [81, 83–85]) dependendo da escolha do parâmetro γ e da função $\kappa(t)$. Do ponto de vista fenomenológico, a escolha do *kernel* na equação (4.4) pode estar relacionada, por exemplo, a irregularidades na superfície [86], que é um fato importante em processos de adsorção-dessorção, difusão e catálise [87, 88].

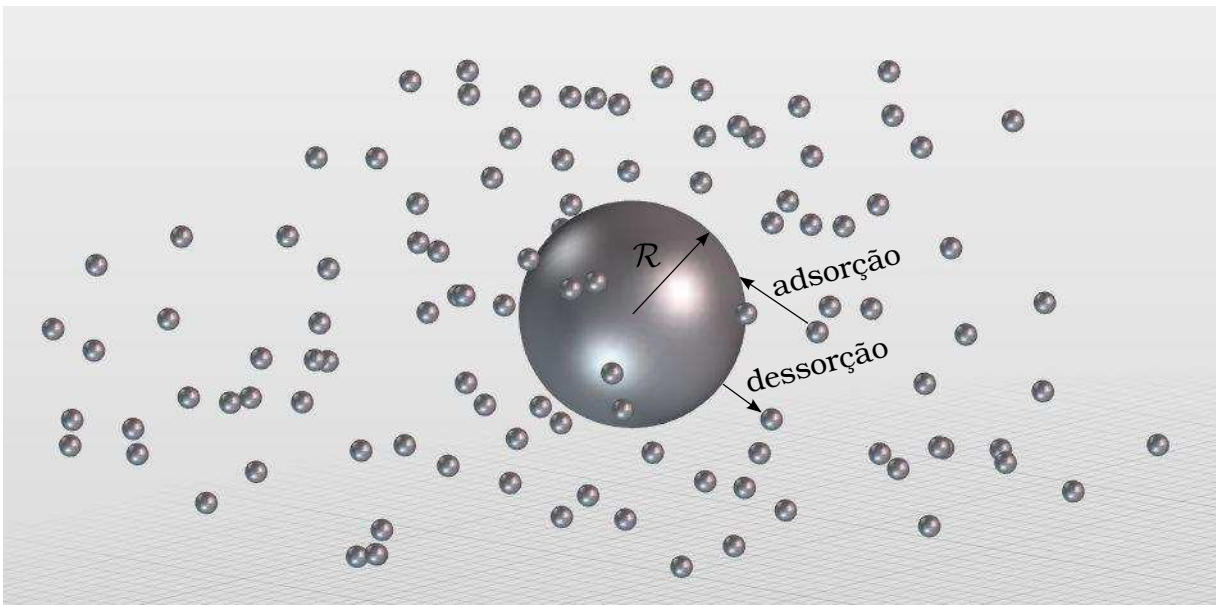


Figura 4.1: Essa figura ilustra a possível aplicação do formalismo apresentado aqui, em que as partículas são adsorvidas e podem ser dessorvidas em uma superfície esférica.

4.3 Métodos utilizados para a solução da equação de difusão fracionária

Nesta seção, resolve-se a equação (4.1) sujeita às condições de contorno descritas pelas equações (4.4) e (4.5). O primeiro passo em direção à solução da equação (4.1) é aplicar a transformada de Laplace. A notação utilizada para designar a transformada de Laplace de uma função $f(t)$ é feita a fim de evitar qualquer tipo de confusão no meio da solução do problema. Dessa forma, escrevem-se

$$\mathcal{L}\{f(t); s\} = \bar{f}(s) \quad (4.6)$$

e a transformada inversa de Laplace como

$$\mathfrak{L}^{-1} \{ \bar{f}(s); t \} = f(t). \quad (4.7)$$

Se se usar a propriedade (2.164), referente à transformada de Laplace do operador de derivada fracionária de Riemann-Liouville, dada por

$$\mathfrak{L} \{ {}^{\text{RL}}D_t^\nu f(t); s \} = s^{k-\nu} F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^r \frac{d^{\nu-r-1}}{dt^{\nu-r-1}} f(t) \Big|_{t=0}, \quad (4.8)$$

em que, neste caso, $k = 1$ e $\nu = \gamma$, a transformada de Laplace da equação (4.1) será dada por

$$\mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \nabla^2 \bar{\rho}(r, s) = s \bar{\rho}(r, s) - \rho(r, 0), \quad (4.9)$$

em que se usa, também, a relação (2.157), referente à transformada de Laplace de uma derivada convencional. Fazendo $\bar{\rho}(r, s) = \bar{\Phi}(s) + \bar{\psi}(r, s)$ e $\rho(r, 0) = \phi(r)$, tem-se

$$\mathcal{L} \bar{\psi}(r, s) = -\phi(r) + s \bar{\Phi}(s), \quad (4.10)$$

com $\mathcal{L} = \mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \nabla^2 - s$. A transformada de Laplace das condições de contorno pode ser feita usando o teorema da convolução (2.153) e novamente a transformada do operador de derivada fracionária de Riemann-Liouville, assim como visto. Obtêm-se, então,

$$\mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \frac{\partial}{\partial r} \bar{\rho}(r, s) \Big|_{r=\mathcal{R}} = s \bar{\kappa}(s) \bar{\rho}(\mathcal{R}, s) \quad (4.11)$$

e

$$\bar{\rho}(r, s) \Big|_{r=\infty} = \bar{\Phi}(s) \quad (4.12)$$

e, considerando o modo como se reescreve $\bar{\rho}(r, s)$, têm-se

$$\mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \frac{\partial}{\partial r} \bar{\psi}(r, s) \Big|_{r=\mathcal{R}} = \mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \frac{\partial}{\partial r} \bar{\rho}(r, s) \Big|_{r=\mathcal{R}} = s \bar{\kappa}(s) \bar{\rho}(\mathcal{R}, s) \quad (4.13)$$

e

$$\bar{\psi}(r, s) \Big|_{r=\infty} = 0. \quad (4.14)$$

Usando o método das funções de Green (ver Apêndice B), a solução da equação (4.10) é dada por

$$\bar{\psi}(r', s) = \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr r^2 \bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) \{ -\phi(r) + s \bar{\Phi}(s) \}, \quad (4.15)$$

em que a função de Green $\bar{\mathcal{G}}(r, r'; s)$ é obtida resolvendo-se

$$\mathcal{L}\bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) = \mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \nabla^2 \bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) - s\bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) = \frac{1}{r'^2} \delta(r - r') \quad (4.16)$$

para duas regiões: $r > r'$ e $r < r'$.

Em se tratando de coordenadas esféricas, todas as integrais feitas em relação à variável radial irão possuir um termo r^2 , e isso faz o operador \mathcal{L} ser autoadjunto. A equação diferencial pertinente às funções de Green fornece duas equações para regiões diferentes:

$$\mathcal{L}\bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) = \mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \nabla^2 \bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) - s\bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) = 0 \quad r > r' \quad (4.17)$$

e

$$\mathcal{L}\bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) = \mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \nabla^2 \bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) - s\bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) = 0 \quad r < r'. \quad (4.18)$$

Ambas ainda estão sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$\mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} \nabla^2 \bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) - s\bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) = \frac{1}{r'^2} \delta(r - r') \quad (4.19)$$

e

$$\bar{\mathcal{G}}(r, r', s) \Big|_{r=\infty} = 0. \quad (4.20)$$

Além disso, há as condições de continuidade de $\bar{\mathcal{G}}(r, r'; s)$ e da descontinuidade de sua derivada, dadas por

$$\bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) = \bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) \quad (4.21)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial r} \bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) \Big|_{r=r'} - \frac{\partial}{\partial r} \bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) \Big|_{r=r'} = \frac{1}{\mathcal{K}_\gamma s^{1-\gamma} r'^2}. \quad (4.22)$$

As soluções para essas equações são dadas respectivamente por

$$\bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) = A \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma}}\right) + B \frac{1}{2r\sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma}} \exp\left(\frac{r}{\sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma}}\right) \quad (4.23)$$

e

$$\bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) = C \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma}}\right) + D \frac{1}{2r\sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma}} \exp\left(\frac{r}{\sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma}}\right), \quad (4.24)$$

em que as constantes A, B, C e D podem ser encontradas utilizando as condições (4.19), (4.20), (4.21) e (4.22).

Usando a condição de contorno (4.20), tem-se que fazer $B = 0$ para que a função não seja

divergente. Aplicando o restante das condições de contorno, é possível encontrar

$$A = - \left\{ \left[\exp \left(\sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} (r' - \mathcal{R}) \right) - \exp \left(\sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} (\mathcal{R} - r') \right) \right] (\mathcal{K}_\gamma + \mathcal{R} s^\gamma \bar{\kappa}(s)) \right. \\ \left. + \mathcal{K}_\gamma \mathcal{R} \sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} \left[\exp \left(\sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} (r' - \mathcal{R}) \right) + \exp \left(\sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} (\mathcal{R} - r') \right) \right] \right\} \quad (4.25) \\ \times \frac{\exp \left(\mathcal{R} \sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} \right)}{2r' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma} \left(\mathcal{K}_\gamma \mathcal{R} \sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} + \mathcal{K}_\gamma + \mathcal{R} s^\gamma \bar{\kappa}(s) \right)},$$

$$C = \frac{s^{\gamma-1} \left(-\mathcal{K}_\gamma \mathcal{R} \sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} + \mathcal{K}_\gamma + \mathcal{R} s^\gamma \bar{\kappa}(s) \right)}{2r' \mathcal{K}_\gamma \left(\mathcal{R} s^\gamma \bar{\kappa}(s) \sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} + \mathcal{K}_\gamma \sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} + \mathcal{R} s^\gamma \right)} \exp \left(\sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} (2\mathcal{R} - r') \right) \quad (4.26)$$

e

$$D = -\frac{s^{\gamma-1}}{\mathcal{K}_\gamma r'} \exp \left(-\sqrt{s^\gamma / \mathcal{K}_\gamma} r' \right). \quad (4.27)$$

Em posse das constantes, é possível escrever as funções de Green $\bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s)$ e $\bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s)$ dadas por

$$\bar{\mathcal{G}}_>(r, r'; s) = - \frac{1}{2rr' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma}} \left[\exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r - r') \right) - \exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r + r' - 2\mathcal{R}) \right) \right] \\ - \frac{1}{rr' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma} + s \bar{\kappa}(s) + (\mathcal{K}_\gamma / \mathcal{R}) s^{1-\gamma}} \exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r + r' - 2\mathcal{R}) \right) \quad (4.28)$$

e

$$\bar{\mathcal{G}}_<(r, r'; s) = - \frac{1}{2rr' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma}} \left[\exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r' - r) \right) - \exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r + r' - 2\mathcal{R}) \right) \right] \\ - \frac{1}{rr' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma} + s \bar{\kappa}(s) + (\mathcal{K}_\gamma / \mathcal{R}) s^{1-\gamma}} \exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r + r' - 2\mathcal{R}) \right). \quad (4.29)$$

As duas últimas expressões podem ser escritas em termos de uma única função de Green dada por

$$\bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) = - \frac{1}{2rr' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma}} \left[\exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} |r - r'| \right) - \exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} |r + r' - 2\mathcal{R}| \right) \right] \\ - \frac{1}{rr' s \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma} + s \bar{\kappa}(s) + (\mathcal{K}_\gamma / \mathcal{R}) s^{1-\gamma}} \exp \left(-\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} |r + r' - 2\mathcal{R}| \right). \quad (4.30)$$

Usando as condições de contorno e a identidade das funções de Green (B.21), isto é,

$$y(x') = \int_a^b dx G(x, x') f(x) - \left[p(x) \left(G(x, x') \frac{dy(x)}{dx} - y(x) \frac{d}{dx} G(x, x') \right) \right] \Big|_{x=a}^b, \quad (4.31)$$

é possível obter a seguinte expressão para $\bar{\psi}(r', s)$:

$$\bar{\psi}(r', s) = - \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr r^2 \{ \phi(r) - s \bar{\Phi}(s) \} \bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) + \mathcal{R}^2 s \bar{\kappa}(s) \bar{\mathcal{G}}(\mathcal{R}, r'; s). \quad (4.32)$$

Lembrando que $\bar{\rho}(r, s) = \bar{\Phi}(s) + \bar{\psi}(r, s)$, obtém-se a expressão para $\bar{\rho}(r, s)$ em termos da função de Green (4.30) dada por

$$\bar{\rho}(r', s) = \bar{\Phi}(s) - \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr r^2 \{ \phi(r) - s \bar{\Phi}(s) \} \bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) - \mathcal{R}^2 s \bar{\kappa}(s) \bar{\Phi}(s) \bar{\mathcal{G}}(\mathcal{R}, r'; s); \quad (4.33)$$

e, ainda, se $r \rightarrow r'$ e $r' \rightarrow r$, tem-se

$$\bar{\rho}(r, s) = \bar{\Phi}(s) - \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr' r'^2 \{ \phi(r') - s \bar{\Phi}(s) \} \bar{\mathcal{G}}(r', r; s) - \mathcal{R}^2 s \bar{\kappa}(s) \bar{\Phi}(s) \bar{\mathcal{G}}(\mathcal{R}, r; s). \quad (4.34)$$

Nota-se que o efeito de superfície nas soluções é dado pela presença de $\bar{\kappa}(s)$ no último termo da expressão (4.30), que se faz presente também em (4.34). Dependendo da escolha dessa função, o sistema pode ser fisicamente caracterizado como um processo de reação e, também, como de adsorção e/ou dessorção. No último caso, $\bar{\kappa}(s)$ é relacionado com a taxa de processo de reação. Por exemplo, para $\bar{\kappa}(s) = \kappa' / (1 + s\tau)$ ($\kappa(t) = (\kappa'/\tau) e^{-t/\tau}$), esse termo está relacionado com a relaxação de Debye, conectada com a equação cinética de primeira ordem. Outro exemplo é dado para quando $\bar{\kappa}(s) = \kappa' / (1 + (s\tau)^\delta)$ ($\kappa(t) = (\kappa'/\tau) t^{\delta-1} E_{\delta, \delta}(- (t/\tau)^\delta)$), que está conectado com uma equação cinética fracionária em que efeitos de memória estão presentes, levando a uma relação diferente da de Debye. Entre outras, uma escolha típica para o processo de reação é dada pela expressão $\bar{\kappa}(s) = \kappa' / s$.

Uma das características interessantes para análise nesse tipo de sistema é a taxa de sobrevivência, dada pela expressão

$$\mathcal{S}(t) = \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr r^2 \rho(r, t), \quad (4.35)$$

que representa a quantidade de substância presente no *bulk* que não foi adsorvida na superfície da esfera em um determinado tempo t . Aplicando a transformada de Laplace na taxa de

sobrevivência e substituindo (4.34) nesse resultado, tem-se

$$\bar{S}(s) = \int_R^\infty dr r^2 \left\{ \bar{\Phi}(s) - \int_R^\infty dr' r'^2 \{ \phi(r') - s \bar{\Phi}(s) \} \bar{\mathcal{G}}(r', r; s) - \mathcal{R}^2 s \bar{\kappa}(s) \bar{\Phi}(s) \bar{\mathcal{G}}(\mathcal{R}, r; s) \right\}. \quad (4.36)$$

Se se escolher a função $\Phi(t) = 0$ na condição de contorno (4.5), o que implica $\bar{\Phi}(s) = 0$ e o número de partículas fixo no sistema, e calcular a probabilidade de sobrevivência para a distribuição $\rho(r, t)$, obtém-se

$$\bar{S}(s) = - \int_R^\infty dr r^2 \int_R^\infty dr' r'^2 \phi(r') \bar{\mathcal{G}}(r', r; s), \quad (4.37)$$

que ainda pode ser reescrita como

$$\bar{S}(s) = - \int_R^\infty dr' r'^2 \left\{ \int_R^{r'} dr r^2 \phi(r') \bar{\mathcal{G}}_<(r', r; s) + \int_{r'}^\infty dr r^2 \phi(r') \bar{\mathcal{G}}_>(r', r; s) \right\}. \quad (4.38)$$

Usando as funções de Green (4.28) e (4.29), é possível obter o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} \bar{S}(s) = & \frac{1}{s} \left[1 - \mathcal{R} \int_R^\infty dr' r' \phi(r') \exp \left(- \sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r' - \mathcal{R}) \right) \right] \\ & + \frac{(\mathcal{R} + \sqrt{\mathcal{K}_\gamma / s^\gamma})}{s (1 + \bar{\kappa}(s) s^{\gamma/2} / \sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \sqrt{\mathcal{K}_\gamma} / (\mathcal{R} s^{\gamma/2}))} \int_R^\infty dr' r' \phi(r') \exp \left(- \sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r' - \mathcal{R}) \right), \end{aligned} \quad (4.39)$$

o qual, de acordo com a escolha de $\bar{\kappa}(s)$, pode levar a diferentes comportamentos na taxa de sobrevivência do sistema, assim como na função de Green (4.30). Para que se possa obter expressões analíticas para a distribuição de partículas no sistema $\rho(x, t)$, a função de Green $\mathcal{G}(x, x'; t)$ e a taxa de sobrevivência, considera-se

$$\bar{\kappa}(s) = \frac{\kappa'}{s^\alpha}, \quad (4.40)$$

em que, para $\alpha \neq 1$, existe o efeito de memória e, para $\alpha = 0$, a condição de contorno usual de Robin é recuperada em (4.4), a qual está relacionada com processos reativos.

Para fazer a transformada inversa de Laplace da função de Green (4.30), primeiramente reescrevem-se as exponenciais em termos da função H de Fox usando (2.120), isto é,

$$\mathbb{H}_{0,1}^{1,0} \left[-z \begin{matrix} (0, 0) \\ (0, 1) \end{matrix} \right] = e^z. \quad (4.41)$$

As exponenciais podem, então, ser escritas como

$$\exp\left(\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}}|r-r'|\right) = H_{0,1}^{1,0}\left[\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}}|r-r'|\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right] \quad (4.42)$$

e

$$\exp\left(\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}}|r+r'-2\mathcal{R}|\right) = H_{0,1}^{1,0}\left[\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}}|r+r'-2\mathcal{R}|\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]. \quad (4.43)$$

Com essas expressões e a escolha para $\bar{\kappa}(s)$, é possível escrever a função de Green (4.30) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{G}}(r, r'; s) = & -\frac{1}{2rr'\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}\left\{s^{\frac{\gamma}{2}-1}H_{0,1}^{1,0}\left[\frac{s^{\frac{\gamma}{2}}|r-r'|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]\right. \\ & \left.-s^{\frac{\gamma}{2}-1}H_{0,1}^{1,0}\left[\frac{s^{\frac{\gamma}{2}}|r+r'-2\mathcal{R}|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]\right\} \\ & -\frac{1}{rr'}\frac{s^{\frac{\gamma}{2}-1}H_{0,1}^{1,0}\left[\frac{s^{\frac{\gamma}{2}}|r+r'-2\mathcal{R}|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \kappa' s^{\bar{\alpha}} + (\mathcal{K}_\gamma/R) s^{1-\gamma}}, \end{aligned} \quad (4.44)$$

em que $\bar{\alpha} = \gamma/2 - \alpha$.

Para fazer a transformada de Laplace dos dois primeiros termos, pode-se usar a propriedade (2.193),

$$\mathfrak{L}^{-1}\left\{s^{-\rho}H_{p,q}^{m,n}\left[\xi s^\sigma\left|\begin{matrix}(a_p, A_p) \\ (b_q, B_q)\end{matrix}\right.\right]; z\right\} = z^{\rho-1}H_{p+1,q}^{m,n}\left[\xi z^{-\sigma}\left|\begin{matrix}(a_p, A_p), (\rho, \sigma) \\ (b_q, B_q)\end{matrix}\right.\right], \quad (4.45)$$

de modo que

$$\mathfrak{L}^{-1}\left\{s^{\frac{\gamma}{2}-1}H_{0,1}^{1,0}\left[\frac{|r-r'|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma/s^\gamma}}\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]; t\right\} = t^{-\frac{\gamma}{2}}H_{1,1}^{1,0}\left[\frac{t^{-\frac{\gamma}{2}}|r-r'|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}\left|\begin{matrix}(1-\frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]. \quad (4.46)$$

A transformada do segundo termo é idêntica à mostrada anteriormente em (4.46), mudando somente o argumento da função H de Fox de $|r-r'| \rightarrow |r+r'-2\mathcal{R}|$. No terceiro termo, utiliza-se o teorema da convolução. O resultado parcial pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(r, r'; t) = & -\frac{1}{\sqrt{4\mathcal{K}_\gamma t^\gamma rr'}}\left\{H_{1,1}^{1,0}\left[\frac{|r-r'|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t^\gamma}}\left|\begin{matrix}(1-\frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]\right. \\ & \left.-H_{1,1}^{1,0}\left[\frac{|r+r'-2\mathcal{R}|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t^\gamma}}\left|\begin{matrix}(1-\frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]\right\} \\ & -\frac{1}{rr'}\int_0^t dt' \Lambda(t-t')\mathfrak{L}^{-1}\left\{s^{\frac{\gamma}{2}-1}H_{0,1}^{1,0}\left[\frac{s^{\frac{\gamma}{2}}|r+r'-2\mathcal{R}|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}\left|\begin{matrix}(0,0) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]; t'\right\} \end{aligned} \quad (4.47)$$

com

$$\Lambda(t) = \mathfrak{L}^{-1} \{ \bar{\Lambda}(s); t \} = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \kappa' s^{\bar{\alpha}} + (\mathcal{K}_\gamma/R) s^{1-\gamma}}; t \right\}. \quad (4.48)$$

Para efetuar a transformada da expressão (4.48), ela é reescrita da seguinte forma:

$$\bar{\Lambda}(s) = \frac{1}{\kappa'} \frac{1}{\left(s^{\bar{\alpha}} + \frac{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}{\kappa'} \right)} \frac{1}{\left(1 + \frac{(\mathcal{K}_\gamma/R) s^{-\frac{\gamma}{2}}}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \kappa' s^{\bar{\alpha}}} \right)}. \quad (4.49)$$

Se se usar a seguinte expansão em série:

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n, \quad (4.50)$$

é possível reescrever $\bar{\Lambda}(s)$ como

$$\bar{\Lambda}(s) = \frac{1}{\kappa'} \frac{1}{\left(s^{\bar{\alpha}} + \frac{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}{\kappa'} \right)} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\left((\mathcal{K}_\gamma/R) s^{-\frac{\gamma}{2}} \right)^n}{\left(\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \kappa' s^{\bar{\alpha}} \right)^{n+1}}. \quad (4.51)$$

Se a transformada inversa de Laplace for aplicada na expressão anterior,

$$\mathfrak{L}^{-1} \{ \bar{\Lambda}(s); t \} = \frac{1}{\kappa'} \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s^{\bar{\alpha}} + \sqrt{\mathcal{K}_\gamma}/\kappa'}; t \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{\mathcal{K}_\gamma}{\kappa' R} \right)^n \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-(\frac{\gamma}{2})n}}{\left(s^{\bar{\alpha}} + \sqrt{\mathcal{K}_\gamma}/\kappa' \right)^{n+1}}; t \right\}, \quad (4.52)$$

e se usar as transformadas de Laplace (2.188) e (2.190), que envolvem as funções de Mittag-Leffler dadas respectivamente por

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{k! s^{\alpha-\beta}}{(s^\alpha \mp \xi)^{k+1}}; z \right\} = z^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha, \beta}^{(k)}(\pm \xi z^\alpha) \quad (4.53)$$

e

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{\alpha-\beta}}{s^\alpha \mp \xi}; z \right\} = z^{(\beta-1)} E_{\alpha, \beta}(\pm \xi z^\alpha), \quad (4.54)$$

é possível obter a seguinte expressão:

$$\Lambda(t) = \frac{t^{\bar{\alpha}-1}}{\kappa'} E_{\bar{\alpha}, \bar{\alpha}} \left(-\frac{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}{\kappa'} t^{\bar{\alpha}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\mathcal{K}_\gamma}{\kappa' R} t^{\gamma-\alpha} \right)^n t^{\bar{\alpha}-1} E_{\bar{\alpha}, \bar{\alpha} + \frac{\gamma}{2}n} \left(-\frac{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma}}{\kappa'} t^{\bar{\alpha}} \right). \quad (4.55)$$

E, finalmente, pode-se escrever a função de Green como

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(r, r'; t) = & - \frac{1}{\sqrt{4\mathcal{K}_\gamma t^\gamma r r'}} \left\{ \text{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|r - r'|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t^\gamma}} \middle| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right] \right. \\ & \left. - \text{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|r + r' - 2\mathcal{R}|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t^\gamma}} \middle| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right] \right\} \\ & - \frac{1}{r r'} \int_0^t dt' \frac{\Lambda(t - t')}{\sqrt{t'^\gamma}} \text{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|r + r' - 2\mathcal{R}|}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t'^\gamma}} \middle| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right], \end{aligned} \quad (4.56)$$

com $\Lambda(t)$ dado por (4.55).

Em posse da função de Green, foram feitos alguns gráficos para observar o tipo de comportamento para diferentes valores do coeficiente de difusão \mathcal{K}_γ . Na Fig. (4.2), é possível ver as curvas que descrevem o comportamento da função de Green. Como essa função molda o comportamento da distribuição de partículas no sistema, equação (4.33), quanto menor o coeficiente de difusão, menor a velocidade de dispersão das partículas, como se observa quando $\mathcal{K}_\gamma = 1$. Quando os coeficientes possuem valores maiores (compare $\mathcal{K}_\gamma = 2$ e $\mathcal{K}_\gamma = 3$ com $\mathcal{K}_\gamma = 1$), as partículas se difundem de maneira mais rápida.

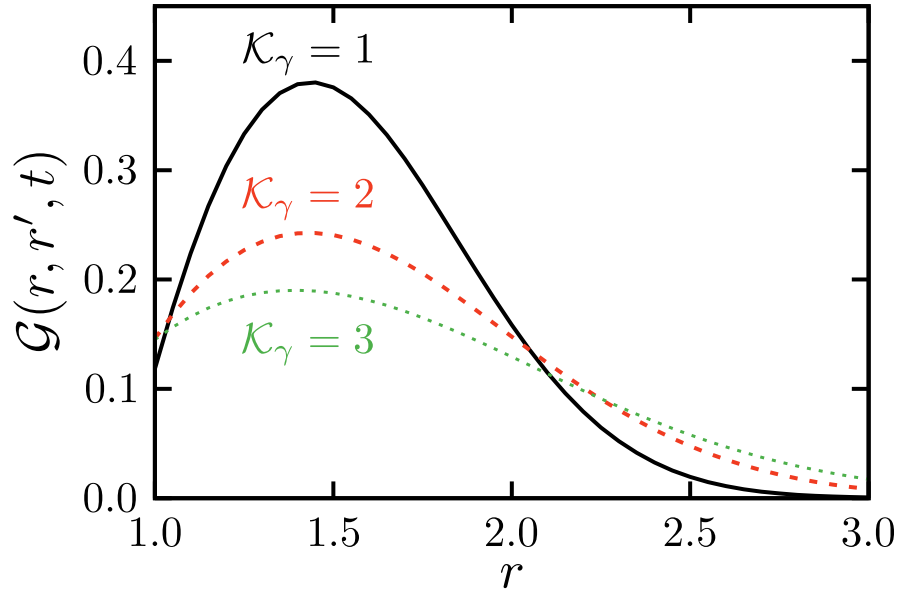


Figura 4.2: Comportamento da função de Green (4.56) para diferentes valores do coeficiente de difusão. Considera-se, por simplicidade, $\kappa' = 1$, $\alpha = 1/2$, $t = 0, 1$, $\mathcal{R} = 1$ e $\gamma = 1$ em unidades arbitrárias.

Para obter a expressão da taxa de sobrevivência em t , realiza-se um processo parecido com o de transformar a função de Green. Primeiramente, escrevem-se as exponenciais da função $\bar{S}(s)$, expressão (4.39) em termos das funções H de Fox, que são idênticas às expressões (4.42) e (4.43). É possível escrever, então,

$$\begin{aligned} \bar{S}(s) = & \frac{1}{s} - \mathcal{R} \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr' r' \phi(r') H_{0,1}^{1,0} \left[\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r' - \mathcal{R}) \middle| \begin{matrix} (0,0) \\ (0,1) \end{matrix} \right] \\ & + \frac{(\mathcal{R} + \sqrt{\mathcal{K}_\gamma/s^\gamma})}{s(1 + \bar{\kappa}(s)s^{\gamma/2}/\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \sqrt{\mathcal{K}_\gamma}/(\mathcal{R}s^{\gamma/2}))} \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr' r' \phi(r') H_{0,1}^{1,0} \left[\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r' - \mathcal{R}) \middle| \begin{matrix} (0,0) \\ (0,1) \end{matrix} \right]. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Para fazer a transformada inversa de Laplace, usa-se, mais uma vez, a propriedade (2.193), em que se tem

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ H_{0,1}^{1,0} \left[\sqrt{\frac{s^\gamma}{\mathcal{K}_\gamma}} (r' - \mathcal{R}) \middle| \begin{matrix} (0,0) \\ (0,1) \end{matrix} \right]; t \right\} = H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{(r' - \mathcal{R})}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t^\gamma}} \middle| \begin{matrix} (1, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right]. \quad (4.58)$$

A transformada inversa de Laplace do terceiro termo envolve uma convolução e a expressão para a taxa de sobrevivência pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(t) = & 1 - \mathcal{R} \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr' r' \phi(r') H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{r' - \mathcal{R}}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t^\gamma}} \middle| \begin{matrix} (1, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right] \\ & + \mathcal{R} \int_{\mathcal{R}}^{\infty} dr' r' \phi(r') \int_0^t dt' \Psi(t - t') H_{1,1}^{1,0} \left[\frac{r' - \mathcal{R}}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma t'^\gamma}} \middle| \begin{matrix} (1, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right], \end{aligned} \quad (4.59)$$

em que

$$\Psi(t) = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1 + (\sqrt{\mathcal{K}_\gamma/s^\gamma}/\mathcal{R})}{1 + \kappa' s^{-\alpha} \sqrt{s^\gamma/\mathcal{K}_\gamma} + s^\gamma \sqrt{\mathcal{K}_\gamma}/\mathcal{R}} t; \right\}. \quad (4.60)$$

Para fazer essa transformada, primeiramente separam-se os termos para depois reescrevê-los como

$$\Psi(t) = \sqrt{\mathcal{K}_\gamma} \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \kappa' s^\alpha + (\mathcal{K}_\gamma/\mathcal{R}) s^{-\frac{\gamma}{2}}}; t \right\} + \frac{\mathcal{K}_\gamma}{\mathcal{R}} \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-\frac{\gamma}{2}}}{\sqrt{\mathcal{K}_\gamma} + \kappa' s^\alpha + (\mathcal{K}_\gamma/\mathcal{R}) s^{-\frac{\gamma}{2}}}; t \right\} \quad (4.61)$$

ou, em termos de $\bar{\Lambda}(s)$,

$$\Psi(t) = \sqrt{\mathcal{K}_\gamma} \mathfrak{L}^{-1} \{ \bar{\Lambda}(s); t \} + \frac{\mathcal{K}_\gamma}{\mathcal{R}} \mathfrak{L}^{-1} \{ s^{-\frac{\gamma}{2}} \bar{\Lambda}(s); t \}. \quad (4.62)$$

A transformada do primeiro termo já calculada é dada pela expressão (4.48). Para fazer a transformada inversa do segundo termo, usa-se a transformada de Laplace do operador de integral

fracionária de Riemann-Liouville, expressão (2.160),

$$\mathfrak{L} \left\{ {}^{\text{RL}}_0 D_t^{-\nu} f(t); s \right\} = \mathfrak{L} \left\{ \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^t d\tau \frac{f(\tau)}{(t-\tau)^{1-\nu}}; t \right\} = s^{-\nu} F(s), \quad (4.63)$$

de modo que

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ s^{-\frac{\gamma}{2}} \bar{\Lambda}(s); t \right\} = {}^{\text{RL}}_0 D_t^{-\frac{\gamma}{2}} \Lambda(t) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \int_0^t dt' \frac{\Lambda(t')}{(t-t')^{1-\frac{\gamma}{2}}}. \quad (4.64)$$

Em posse desses resultados, a função $\Psi(t)$ pode, finalmente, ser escrita como

$$\Psi(t) = \sqrt{\mathcal{K}_\gamma} \Lambda(t) + \frac{\mathcal{K}_\gamma}{\mathcal{R} \Gamma\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \int_0^t dt' \frac{\Lambda(t')}{(t-t')^{1-\frac{\gamma}{2}}}. \quad (4.65)$$

Pode-se obter a distribuição de partículas $\rho(r', t)$ fazendo a transformada inversa de Laplace de (4.33), a partir da qual se obtém

$$\begin{aligned} \rho(r', t) = & \Phi(t) - \int_{\mathcal{R}} dr r^2 \phi(r) \mathcal{G}(r, r'; t) + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{R}} dr r^2 \int_0^t dt' \Phi(t-t') \mathcal{G}(r, r'; t) \\ & + \mathcal{R}^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \kappa(t-t') \int_0^{t'} d\bar{t} \Phi(t'-\bar{t}) \mathcal{G}(\mathcal{R}, r', \bar{t}) \end{aligned} \quad (4.66)$$

ou, ainda,

$$\begin{aligned} \rho(r, t) = & \Phi(t) - \int_{\mathcal{R}} dr' r'^2 \phi(r') \mathcal{G}(r', r; t) + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathcal{R}} dr' r'^2 \int_0^t dt' \Phi(t-t') \mathcal{G}(r', r; t) \\ & + \mathcal{R}^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \kappa(t-t') \int_0^{t'} d\bar{t} \Phi(t'-\bar{t}) \mathcal{G}(\mathcal{R}, r, \bar{t}), \end{aligned} \quad (4.67)$$

com a função de Green dada por (4.56) e $\kappa(t)$ sendo a transformada inversa de Laplace de (4.40), isto é,

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \bar{\kappa}(s); t \right\} = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\kappa'}{s^\alpha}; t \right\} = \frac{\kappa'}{\Gamma(\alpha)} t^{\alpha-1}. \quad (4.68)$$

A forma escolhida para o kernel $\bar{\kappa}(s)$ foi esta justamente para que sua transformada tivesse uma dependência com uma potência em t . Tal comportamento faz que a condição de contorno (4.3) englobe processos de adsorção e dessorção, como se observa na Fig. (4.3). Ela ilustra o comportamento da equação (4.59) em relação a diferentes valores de α para mostrar como os efeitos de superfície influenciam na quantidade de partículas presente no *bulk*. Nota-se que,

de acordo com o valor de α , as partículas podem ser adsorvidas e, depois de algum tempo, dessorvidas.

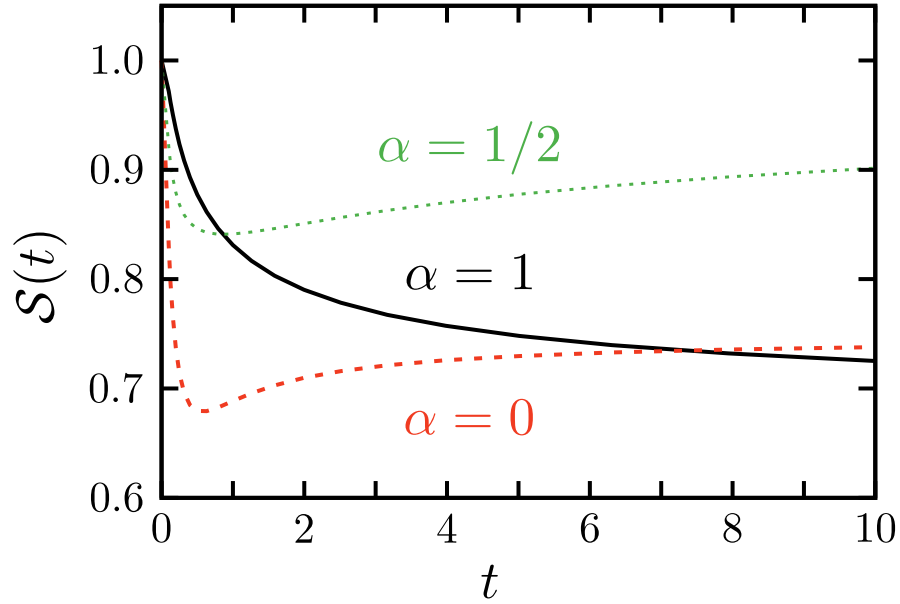


Figura 4.3: Comportamento da equação (4.59), isto é, da probabilidade de sobrevivência $S(t)$ versus t para diferentes valores de α . Por simplicidade, assumem-se $\phi(r) = (1/r^2)\delta(r - 3/2)$, $\kappa' = 1$, $\mathcal{K}_\gamma = 1$, $\mathcal{R} = 1$ e $\gamma = 1$ em unidades arbitrárias.

Para $\alpha = 0$, vê-se que a taxa de sobrevivência das partículas diminui muito para um tempo muito curto e esse valor aumenta lentamente para tempos posteriores. Isso corresponde ao fato de que a taxa de adsorção das partículas na superfície da esfera é maior que a taxa de dessorção para tempos curtos e, depois de um tempo, o sistema possui uma taxa de dessorção ligeiramente maior, de maneira que uma pequena quantidade é liberada para o *bulk*.

Para $\alpha = 1$, a taxa de sobrevivência decai mais lentamente que no caso anterior e, no intervalo de tempo analisado, não apresenta inflexão. Pode-se interpretar esse comportamento com o fato da taxa de adsorção ser maior que a de dessorção.

O último caso, $\alpha = 1/2$, mostra que a taxa de sobrevivência diminui em um intervalo de tempo muito curto, mas não tanto quanto o caso $\alpha = 0$. É possível observar, também, que existe um ponto de inflexão, em que a curva começa a apresentar valores crescentes. Isso mostra que, para tempos curtos, a taxa de adsorção é maior que a de dessorção, mas, depois de um tempo, essa relação se inverte, fazendo que partículas retornem ao *bulk*.

4.4 Sobre os resultados

Nesse capítulo, investigou-se a equação de difusão fracionária (4.1), que remete a uma equação de difusão tridimensional com simetria radial com condições de contorno integro-diferenciais (4.4). Para resolver essas equações, foram utilizados o método da transformada de Laplace e o formalismo das funções de Green. As soluções obtidas, expressões (4.66) e

(4.67), foram dadas em termos da função de Green (4.56), que, por sua vez, é escrita em termos das funções H de Fox e Mittag-Leffler. Essas funções estão conectadas diretamente com espalhamentos anômalos. Uma característica interessante analisada nesse sistema foi a taxa de sobrevivência. Essa quantidade relacionada ao sistema mostrou que, de acordo com a escolha do kernel $\kappa(t)$, associado à condição de contorno (4.3), os efeitos referentes à superfície da esfera podem apresentar diferentes tipos de comportamento, por exemplo, processos de adsorção e/ou dessorção.

Considerou-se uma distribuição de partículas normalizada, isto é, no início da dinâmica do sistema, em $t = 0$, o número de partículas que se encontravam no *bulk* e adsorvidas na superfície da esfera. A partir de uma escolha aparentemente simples para o *kernel* $\kappa(t)$, verificou-se que, dependendo do valor da constante α associada a essa função, diferentes comportamentos para o sistema podem ser observados. A fim de analisar como o sistema se dispersa no espaço próximo à esfera, alguns gráficos foram feitos para analisar o comportamento da função de Green, já que a distribuição final de partículas $\rho(r, t)$ é regida pelo comportamento dessa função. E com o objetivo de ilustrar como as partículas no sistema se espalham, escolheu-se $\alpha = 1/2$, devido ao fato de que, para esse valor, foi observado uma maior quantidade de partículas no *bulk*, e foram feitos gráficos com diferentes coeficientes de difusão, Fig. (4.2).

Outro aspecto do sistema analisado foi a taxa de sobrevivência das partículas no volume. A expressão que fornece essa propriedade é dada por (4.59), que possui uma dependência do *kernel* $\kappa(t)$, contido na função $\Lambda(t)$ em (4.55). A escolha do kernel está diretamente associada à condição de contorno (4.3), a qual descreve os efeitos pertinentes à superfície da esfera. Como a taxa de sobrevivência depende desses tipos de efeitos, fez-se uma análise gráfica dessa característica do sistema para diferentes valores de α , Fig. (4.3).

O sistema, portanto, pode apresentar diversos tipos de comportamentos dependendo da escolha do *kernel* $\kappa(t)$ na condição de contorno (4.3) pertinente aos efeitos que ocorrem na superfície da esfera. A escolha aqui feita mostrou que esse sistema possui uma dependência não linear no tempo dada por (4.68). Dessa forma, os comportamentos observados ao longo dessa análise são fenômenos de difusão de natureza anômala.

CAPÍTULO 5

PROCESSOS DE SORÇÃO E DESSORÇÃO GOVERNADOS POR EQUAÇÕES DE DIFUSÃO FRACIONÁRIA

Fste capítulo investigará os processos de sorção e dessorção, ou seja, será estudada a dinâmica das partículas ρ quando elas se difundem em meio às partículas Γ . O sistema pode ser comparado, por exemplo, com o caso em que dois fluidos diferentes se difundem entre si, tendo a possibilidade de ocorrer uma reação de natureza química ou física entre essas duas substâncias [89].

Para descrever tal processo, considera-se que a dinâmica das partículas da substância ρ , que se encontram no volume (dinâmica no *bulk*), é governada por uma equação fracionária do tipo difusão com um termo de reação, o qual pode descrever processos irreversíveis, quando as partículas ρ são absorvidas, ou reversíveis, quando elas sofrem processos de adsorção e dessorção. Esse termo de reação apresenta uma generalização da equação cinética de primeira ordem, considerando efeitos de memória. A fim de constatar o comportamento anômalo da difusão em tal sistema, soluções analíticas para o desvio quadrático médio foram obtidas. Outras quantidades de interesse, como a taxa de sobrevivência e a distribuição das partículas ρ no *bulk*, foram obtidas analiticamente, tendo características que descrevem o comportamento do sistema como anômalo.

O problema que está sendo tratado neste capítulo é importante devido a sua abordagem que pode descrever processos reais, como, por exemplo, o processo de difusão em células vivas e microorganismos encontrados em biologia e bioquímica [90].

5.1 Introdução ao problema

Para começar o problema, considera-se que a densidade de partículas ρ é governada pela seguinte equação de difusão fracionária:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = \mathcal{K}_{\gamma, \mu} {}^{\text{RL}}D_t^{1-\gamma} \frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} \rho(x, t) - \frac{\partial}{\partial t}\Gamma(x, t), \quad (5.1)$$

em que $\mathcal{K}_{\gamma, \mu}$ é o coeficiente de difusão, $0 < \gamma \leq 1$ e, quando $\gamma = 1$ e $\mu = 2$, tem-se difusão usual e, quando $0 < \gamma < 1$ e $\mu = 2$, tem-se o caso de subdifusão. O termo de derivada fracionária temporal é o operador de Riemann-Liouville (2.27) e a derivada fracionária espacial é considerada na representação de Riesz-Weyl, mencionada no capítulo 3, com $1 < \mu \leq 2$.

A densidade de partículas sendo difundidas é representada por $\rho(x, t)$, já que é a quantidade regida pela equação de difusão fracionária em questão. O termo $\Gamma(x, t)$ está relacionado com a densidade de partículas ρ que foram sorvidas (ou aprisionadas) pelas partículas do fluido Γ . O último termo do lado direito da equação (5.1) representa o processo das partículas ρ serem sorvidas pela substância Γ , existindo a possibilidade de serem dessorvidas de volta para o *bulk*, assim como a possibilidade de reagirem entre si em um processo químico ou físico. Esse processo pode ser entendido de duas formas: (i) como um fenômeno difusivo em que parte da substância se torna imobilizada (as partículas ρ são *adsorvidas* pelo fluido Γ e ficam aprisionadas), sendo que algumas partículas são somente *adsorvidas* e podem retornar para o *bulk* por meio de um processo de *dessorção*; (ii) como um problema de cinética química em que a taxa de reação depende do fornecimento de um dos reagentes por meio de um processo de difusão.

Para suprir todas as características atribuídas teoricamente à taxa de variação temporal da densidade de partículas sorvidas, $\Gamma(x, t)$, considera-se a seguinte equação cinética:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Gamma(x, t) = \int_0^t dt' k_f(t-t')\rho(x, t') - \int_0^t dt' k_b(t-t')\Gamma(x, t'), \quad (5.2)$$

em que $k_f(t)$ é a taxa de reação que ocorre no sentido de diminuir a densidade de partículas $\rho(x, t)$, ou seja, das partículas serem adsorvidas; e $k_b(t)$ é a taxa de reação que ocorre no sentido de aumentar essa densidade de partículas, ou seja, das partículas que se encontram adsorvidas serem dessorvidas para o *bulk*.

Como visto, as taxas de reação dependem das concentrações: (i) o termo referente à taxa com que as partículas são *sorvidas* depende da concentração $\rho(x, t)$ de partículas que existem para serem capturadas pela substância Γ ; (ii) o termo referente à taxa com que as partículas são *dessorvidas* depende da concentração $\Gamma(x, t)$ de partículas que estão adsorvidas. Essa equação ainda pode ser entendida da seguinte forma: o soluto imobilizado ($\Gamma(x, t)$) é formado a uma taxa que depende da concentração do soluto que se encontra livre para se difundir ($\rho(x, t)$), e ele desaparece a uma taxa que depende da sua própria concentração. Essa característica

conduz a uma alternância entre períodos de transporte difusivo e tempos de repouso, os quais são governados pelas taxas de adsorção e dessorção, dadas, respectivamente, por $k_f(t)$ e $k_b(t)$, até que um processo de equilíbrio no sistema seja atingido. Além disso, a equação (5.2) tem como caso particular várias situações desenvolvidas nas referências [91, 92] e, assim como visto no capítulo 4, de um ponto de vista fenomenológico, a escolha do *kernel* nessa equação pode estar relacionada, por exemplo, à irregularidade da superfície [86], sendo este um fator de extrema importância em fenômenos de adsorção e dessorção (já que o número de sítios para o “alojamento” de partículas aumenta), além de processos como difusão e de catálise [87, 88].

Para tornar clara a ideia deste capítulo, seguem as características descritas até agora de forma resumida:

- ρ - fluido relacionado à dinâmica das partículas;
- Γ - fluido pelo qual a substância ρ está sendo difundida;
- $\rho(x, t)$ - distribuição de partículas do fluido ρ que estão sujeitas a processos de sorção;
- $\Gamma(x, t)$ - distribuição de partículas que foram sorvidas e que podem ficar aprisionadas (processo de *absorção*) ou retornar para o *bulk* (processo de *adsorção*) por meio de um processo de *dessorção*.

5.2 Resolvendo a equação fracionária do tipo difusão com termo de reação

Primeiramente, discutem-se aqui as soluções dependentes do tempo para a equação (5.1). Para resolver a equação de difusão fracionária, usa-se as transformadas de Laplace e Fourier. A transformada de Fourier de uma função $f(x)$ é denotada aqui como

$$\mathfrak{F}\{f(x); k\} = \tilde{f}(k) \quad (5.3)$$

e a transformada inversa de Fourier como

$$\mathfrak{F}^{-1}\{\tilde{f}(k); x\} = f(x). \quad (5.4)$$

Aplicando a transformada de Fourier na equação (5.1) e lembrando que a transformada de Fourier do operador de derivada fracionária de Riesz-Weyl é dada pela expressão (2.186), isto é, por

$$\mathfrak{F}\{ {}_{-\infty}^{\text{RW}}D_x^\nu f(x); k\} = -|k|^\nu F(k), \quad (5.5)$$

obtem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(k, t) = -\mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu {}^{\text{RL}}D_t^{1-\gamma} (\tilde{\rho}(k, t)) - \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Gamma}(k, t). \quad (5.6)$$

E a transformada de Fourier da equação cinética é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Gamma}(k, t) = \int_0^t dt' k_f(t-t') \tilde{\rho}(k, t') - \int_0^t dt' k_b(t-t') \tilde{\Gamma}(k, t') dt'. \quad (5.7)$$

Aplicando agora a transformada de Laplace em (5.6) e usando a transformada do operador de derivada fracionária de Riemann-Liouville (2.164),

$$\mathfrak{L} \{ {}^{\text{RL}}D_t^\nu f(t); s \} = s^{k-\nu} F(s) - \sum_{r=0}^{k-1} s^r \left. \frac{d^{\nu-r-1}}{dt^{\nu-r-1}} f(t) \right|_{t=0}, \quad (5.8)$$

com $k = 1$ e $\nu = \gamma$, tem-se

$$s \bar{\rho}(k, s) + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu s^{1-\gamma} \bar{\rho}(k, s) = \tilde{\rho}(k) - s \bar{\Gamma}(k, s) - \tilde{\Gamma}(k), \quad (5.9)$$

em que $\tilde{\rho}(k) = \tilde{\rho}(k, 0)$ e $\tilde{\Gamma}(k) = \tilde{\Gamma}(k, 0)$. Se se aplicar a transformada de Laplace na equação (5.7) e usar o teorema da convolução (2.153),

$$G(s)H(s) = \mathfrak{L} \left\{ \int_0^t d\tau g(t-\tau)h(\tau); t \right\}, \quad (5.10)$$

obtem-se

$$\bar{\Gamma}(k, s) = \frac{\bar{k}_f(s) \tilde{\rho}(k, 0) + \tilde{\Gamma}(k)}{s + \bar{k}_b(s)}. \quad (5.11)$$

Substituindo (5.11) em (5.9), é possível escrever

$$\bar{\rho}(k, s) = \left(\tilde{\rho}(k) + \frac{\bar{k}_b(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \tilde{\Gamma}(k, 0) \right) \bar{\mathcal{G}}(k, s) \quad (5.12)$$

e

$$\bar{\mathcal{G}}(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu + \bar{\Upsilon}(s)}, \quad (5.13)$$

em que $\bar{\mathcal{G}}(k, s)$ representa a “função de Green”¹ no espaço de Fourier-Laplace da equação (5.1) com

$$\bar{\Upsilon}(s) = \frac{s \bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)}. \quad (5.14)$$

¹Diz-se que é uma “função de Green” porque o resultado final para a densidade de partículas $\rho(x, t)$ será obtido em termos dessa função, mas ela não é uma função de Green propriamente dita, pois não se utiliza tal formalismo para resolver a equação diferencial, diferente do que foi feito no capítulo 4.

As condições iniciais do sistema, isto é, em $t = 0$, dependem de $\tilde{\rho}(k, 0) = \tilde{\rho}(k) = \rho_i$ e $\tilde{\Gamma}(k, 0) = \Gamma(k) = \Gamma_i$. O número de partículas é conservado e normalizado de modo que $\rho_i + \Gamma_i = 1$, ou seja, no início, é possível que já exista algumas partículas do fluido ρ que estejam aprisionadas/adsorvidas pelo fluido Γ .

Nota-se que o processo descrito pela equação (5.1) com “a função de Green” dada pela equação (5.13) pode ser relacionado com uma caminhada aleatória [21,58,93,94]. Por exemplo, na ausência dos termos de reação, isto é, $k_b(t) = k_f(t) = 0$, que implica $\Upsilon(t) = 0$, é possível reescrever a “função de Green” (5.13) como

$$\tilde{\mathcal{G}}(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu}. \quad (5.15)$$

A partir dessa expressão, é possível fazer uma comparação com a função de densidade de probabilidade da caminhada aleatória contínua no tempo, equação (3.19), dada por

$$\tilde{\rho}(k, s) \sim \frac{1}{1 - \tilde{\lambda}(k)\bar{w}(s)} \frac{1 - w(s)}{s}. \quad (5.16)$$

Se $\bar{w}(s) = 1/(1 + \tau^\gamma s^\gamma)$ (sendo τ um tempo característico de escala) e $\tilde{\lambda}(k) = 1 - \mathcal{K}_{\gamma, \mu} \tau^\gamma |k|^\mu$, a expressão (5.16) é reescrita exatamente como a “função de Green” na ausência dos termos de reação, ou seja, como a expressão (5.15).

Esse resultado mostra que as derivadas fracionárias possuem uma influência direta no tempo de espera e na distribuição de probabilidade dos passos. Já a presença dos termos de reação, isto é, $k_b(t) \neq 0$ e $k_f(t) \neq 0$, leva a processos de criação e destruição onde existe a adição ou a remoção de caminhantes no começo do tempo de espera que existe entre passos consecutivos. Nesse sentido, para as condições iniciais

$$\rho(x, 0) = \delta(x) \quad (5.17)$$

e

$$\Gamma(x, 0) = 0, \quad (5.18)$$

usando a abordagem da caminhada aleatória apresentada no capítulo 3 (ver também referências [21, 58, 95, 96]), é possível conectar as equações (5.1) e (5.2) com o processo descrito pelas equações de equilíbrio

$$\begin{aligned} \rho(x, t) = & \Phi(t)\delta(x) + \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' w(t-t') \lambda(x-x') \rho(x', t') \\ & + \int_0^t dt' \Phi_b(t-t') \Gamma(x, t') - \int_0^t dt' \Phi_f(t-t') \rho(x, t') \end{aligned} \quad (5.19)$$

e

$$\Gamma(x, t) = \int_0^t dt' \int_0^{t'} d\tilde{t} k_f(t' - \tilde{t}) \rho(x, \tilde{t}) - \int_0^t dt' \int_0^{t'} d\tilde{t} k_b(t' - \tilde{t}) \Gamma(x, \tilde{t}), \quad (5.20)$$

em que $\Phi(t) = 1 - \int_0^t dt' w(t')$ é a probabilidade da partícula permanecer na mesma posição

e $\Phi_b(t) = \int_0^t dt' \Phi(t - t') k_b(t')$ e $\Phi_f(t) = \int_0^t dt' \Phi(t - t') k_f(t')$ são as taxas relacionadas aos processos de desorção e adsorção respectivamente. A expressão (5.20) foi obtida a partir da integração da equação cinética (5.2) e do uso da condição de contorno (5.18). Essas equações podem ser simplificadas e escritas como uma única expressão.

Para tanto, faz-se, primeiramente, a transformada de Laplace de (5.19), cujo resultado é dado por

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(x, s) = & \bar{\Phi}(s) \delta(x) + \mathfrak{L} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' w(t - t') \lambda(x - x') \rho(x', t'); s \right\} \\ & + \bar{\Phi}(s) \bar{k}_b(s) \bar{\Gamma}(x, s) - \bar{\Phi}(s) \bar{k}_f(s) \bar{\rho}(x, s). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Aplicando a transformada de Laplace em (5.2) e usando a condição de contorno, é possível obter a seguinte expressão:

$$\bar{\Gamma}(x, s) = \frac{\bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \bar{\rho}(x, s). \quad (5.22)$$

Substituindo essa última expressão em (5.21), tem-se

$$\bar{\rho}(x, s) = \bar{\Phi}(s) \delta(x) + \mathfrak{L} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' w(t - t') \lambda(x - x') \rho(x', t'); s \right\} - s \bar{\Phi}(s) \frac{\bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \bar{\rho}(x, s). \quad (5.23)$$

Fazendo a transformada inversa de Laplace, obtém-se

$$\rho(x, t) = \Phi(t) \delta(x) + \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' w(t - t') \lambda(x - x') \rho(x', t') + \mathfrak{L}^{-1} \left\{ -s \bar{\Phi}(s) \frac{\bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \bar{\rho}(x, s); t \right\}. \quad (5.24)$$

O último termo pode ser resolvido da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathfrak{L}^{-1} \left\{ -s \bar{\Phi}(s) \frac{\bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \bar{\rho}(x, s); t \right\} &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \mathfrak{L} \left\{ \int_0^t dt' \Phi(t - t') \mathcal{R}(x, t'); s \right\}; t \right\} \\ &= \int_0^t dt' \Phi(t - t') \mathcal{R}(x, t'), \end{aligned} \quad (5.25)$$

em que

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}(x, t') &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ -\frac{s\bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \bar{\rho}(x, s); t \right\} \\
 &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \mathfrak{L} \left\{ -\frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \mathcal{M}(t-t') \rho(x, t'); s \right\}; t \right\} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial t} \int_0^t dt' \mathcal{M}(t-t') \rho(x, t')
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

com

$$\mathcal{M}(t-t') = \mathfrak{L} \left\{ \frac{\bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)}; t \right\}. \tag{5.27}$$

Usando (5.25) em (5.24), finalmente obtém-se

$$\rho(x, t) = \Phi(t)\delta(x) + \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^t dt' w(t-t') \lambda(x-x') \rho(x', t') + \int_0^t dt' \Phi(t-t') \mathcal{R}(x, t'). \tag{5.28}$$

Em particular, considerando o limite assintótico de $t \rightarrow \infty$ ($s \rightarrow 0$) para $\bar{k}_b(s)/(s + \bar{k}_f(s)) \sim \kappa = \text{const.}$, a equação (5.28) pode ser simplificada a uma equação de difusão fracionária e, para $\bar{k}_b(s)/(s + \bar{k}_f(s)) \sim 1/s^\gamma$, ela pode ser reduzida à equação (43) da referência [94], em que um comportamento não negativo para $\rho(x, t)$ é exibido.

Do resultado anterior, é possível obter, no espaço de Laplace, algumas quantidades de interesse, como o desvio quadrático médio, isto é, $\Delta_x^2(t) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$, e a taxa de sobrevivência $\mathcal{S}(t)$, a qual está conectada às partículas móveis, isto é, às partículas ρ , presentes no *bulk*. O cálculo dessas quantidades foi feito por intermédio da função característica

$$\tilde{g}(k) = \int dx e^{ikx} \rho(x) = \langle e^{ikx} \rangle. \tag{5.29}$$

Para calcular o desvio quadrático médio, reescreve-se a função característica usando a exponencial em termos de uma série,

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots, \tag{5.30}$$

de modo que

$$\bar{\rho}(k, s) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(1 + ikx - \frac{k^2 x^2}{2} + \dots \right) \bar{\rho}(x, s). \tag{5.31}$$

Derivando essa expressão duas vezes com relação a k e fazendo $k = 0$, tem-se

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{\rho}(k, s)}{\partial k^2} \right|_{k=0} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \bar{\rho}(x, s) = -\bar{\Delta}_x^2(s), \quad (5.32)$$

logo,

$$\bar{\Delta}_x^2(s) = - \left. \frac{\partial^2 \bar{\rho}(k, s)}{\partial k^2} \right|_{k=0}. \quad (5.33)$$

Vê-se, então, que basta calcular a derivada segunda da expressão (5.12) e fazer $k = 0$ para encontrar a expressão do desvio quadrático médio no espaço de Laplace. Para o caso em que $\mu = 2$, obtém-se

$$\bar{\Delta}_x^2(s) = \frac{2\mathcal{K}_{\gamma, \mu}}{s^{1+\gamma}} \left(\rho_i + \frac{\bar{k}_b(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \Gamma_i \right) \left(\frac{s + \bar{k}_b(s)}{s + \bar{k}_b(s) + \bar{k}_f(s)} \right)^2. \quad (5.34)$$

A equação (5.34) indica que a distribuição de partículas se espalha dependendo dos parâmetros $\bar{k}_b(s)$ e $\bar{k}_f(s)$, desse modo, comportamentos diferentes podem ser encontrados. Essa característica pode ser verificada, por exemplo, nos casos assintóticos por leis de potência da forma $\bar{k}_b(s) \sim k_b s^{\eta_b}$ e $\bar{k}_f(s) \sim k_f s^{\eta_f}$ com $0 < \eta_f < \eta_b < 1$. É possível analisar, considerando as condições iniciais $\rho_i = 1$ e, conseqüentemente, $\Gamma_i = 0$, dois casos: (i) para tempos curtos - $t \rightarrow 0$ e $s \rightarrow \infty$, que implica

$$\bar{\Delta}_x^2(s) \sim \frac{2\mathcal{K}_{\gamma, \mu}}{\Gamma(1 + \gamma)} t^\gamma; \quad (5.35)$$

(ii) para tempos longos - $t \rightarrow \infty$ e $s \rightarrow 0$, que implica

$$\bar{\Delta}_x^2(s) \sim \frac{2\mathcal{K}_{\gamma, \mu}}{\Gamma(1 + \xi)} \left(\frac{k_b}{k_f} \right)^2 t^\xi \quad (5.36)$$

com $\xi = \gamma - 2(\eta_b - \eta_f)$.

É possível encontrar um tempo crítico t_c que delimita esses dois regimes de comportamento do desvio quadrático médio. Para encontrar esse tempo, igualam-se as expressões (5.35) e (5.36),

$$\frac{2\mathcal{K}_{\gamma, \mu}}{\Gamma(1 + \gamma)} t_c^\gamma = \frac{2\mathcal{K}_{\gamma, \mu}}{\Gamma(1 + \xi)} \left(\frac{k_b}{k_f} \right)^2 t_c^\xi, \quad (5.37)$$

de modo a obter o seguinte resultado:

$$t_c = \left[\frac{\Gamma(1 + \gamma)}{\Gamma(1 + \xi)} \left(\frac{k_b}{k_f} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2(\eta_b - \eta_f)}}, \quad (5.38)$$

que é, como dito, o tempo crítico ou de interseção entre os dois regimes manifestados para o

desvio quadrático médio. De forma geral, tem-se

$$\Delta_x^2(t) \sim \begin{cases} \frac{2\mathcal{K}_{\gamma,\mu}}{\Gamma(1+\gamma)} t^\gamma & , t \ll t_c \\ \frac{2\mathcal{K}_{\gamma,\mu}}{\Gamma(1+\xi)} \left(\frac{k_b}{k_f}\right)^2 t^\xi & , t \gg t_c. \end{cases} \quad (5.39)$$

Nota-se que o comportamento para $t \gg t_c$ pode ser subdifusivo ($0 < \gamma - 2(\eta_b - \eta_f) < 1$), superdifusivo ($1 < \gamma - 2(\eta_b - \eta_f)$) ou estacionário ($\gamma = 2(\eta_b - \eta_f)$). A última condição para ξ implica que as partículas presentes no *bulk* e o processo cinético dado pela equação (5.2) atinjam a situação de equilíbrio. Para os casos caracterizados por taxas constantes, tem-se o limite assintótico governado pelo termo difusivo que depende de γ , como ilustrado na Fig. (5.1).

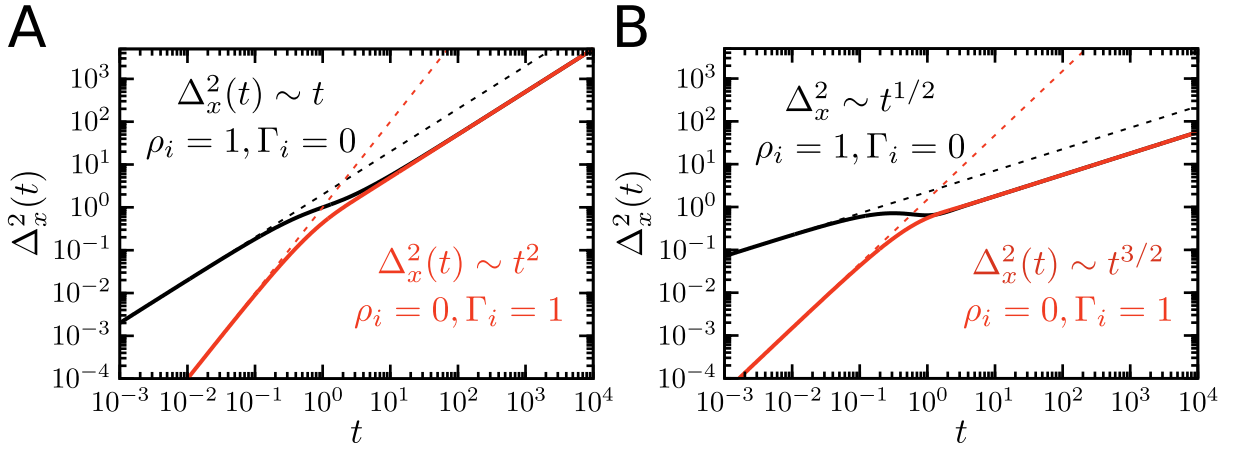


Figura 5.1: Comportamento do desvio quadrático médio $\Delta_x^2(t)$ versus t considerando dois valores distintos para a condição inicial e taxas constantes. Consideram-se $\gamma = 1$ na Figura 5.1a e $\gamma = 1/2$ na Figura 5.1b. Por simplicidade, foi assumido que $k_f = 1$, $k_b = 1$ e $\mathcal{K}_{\gamma,\mu} = 1$.

A condição inicial do sistema também pode levar a um comportamento anômalo para tempos curtos. No caso da Figura 5.1a, em que $\gamma = 1$, para as condições iniciais $\rho_i = 1$ e $\Gamma_i = 0$, o desvio quadrático médio possui um comportamento linear com o tempo, mas, para um pequeno intervalo de tempo, entre 10^{-1} e 10^1 , esse desvio apresenta um comportamento não linear, caracterizando um processo anômalo. O mesmo fato pode ser observado quando o sistema se encontra inicialmente imobilizado, isto é, as condições de contorno mudam para $\Gamma_i = 1$ e $\rho_i = 0$, produzindo uma dispersão anômala das partículas para intervalos de tempo pequenos ($t \ll (1 + \gamma)k_f/(k_f + k_b)^2$) conforme as partículas são liberadas por meio de um processo físico ou químico. Em particular, neste limite, o espalhamento das partículas do sistema é governado por $\Delta_x(t) \sim 2k_f\mathcal{K}_{\gamma,\mu}t^{1+\gamma}/\Gamma(1+\gamma)$ e, como $\gamma = 1$, o desvio quadrático médio possui um expoente igual a 2 no tempo, mas seu comportamento só caracteriza um processo anômalo no intervalo de tempo aproximadamente igual ao caso anterior.

Na Figura 5.1b, em que $\gamma = 1/2$, para as condições iniciais $\rho_i = 1$ e $\Gamma_i = 0$, o desvio quadrático médio possui uma dependência não linear com o tempo, mas a caracterização de um

processo anômalo é observado apenas para um pequeno intervalo de tempo, entre 10^{-2} e 10^0 . No caso em que $\Gamma_i = 1$ e $\rho_i = 0$, os mesmos comportamentos anteriores para tempos curtos e o desvio quadrático médio são obtidos e, como nesse caso $\gamma = 1/2$, o desvio quadrático médio possui um expoente igual a $3/2$ no tempo, mas o sistema só apresenta um comportamento anômalo sob tais circunstâncias para um pequeno intervalo de tempo.

Para o caso $\mu \neq 2$, ilustra-se o comportamento de $1/\rho^2(x, t)$ como uma medida do espalhamento do sistema na Figura 5.2. Observa-se que, para a condição inicial $\rho_i = 1$ com $\Gamma_i = 0$, o comportamento para tempos curtos e longos é governado por $1/\rho^2(x, t) \sim t^{2\mu}$. Para o caso $\rho_i = 0$ com $\Gamma_i = 1$, somente o comportamento assintótico é governado por $1/\rho^2(x, t) \sim t^{2\mu}$.

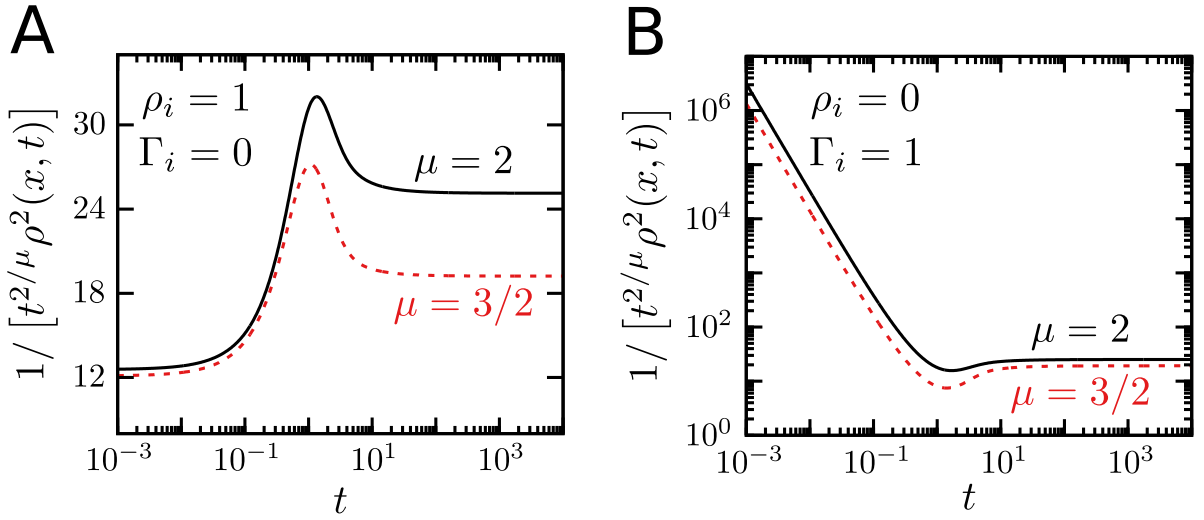


Figura 5.2: Comportamento de $1/(t^{2/\mu} \rho^2(0, t))$ versus t considerando duas condições iniciais diferentes e taxas constantes. Consideram-se, por simplicidade, $\gamma = 1$, $k_f = 1$, $k_b = 1$ e $\mathcal{K}_{\gamma, \mu} = 1$.

A taxa de sobrevivência $\mathcal{S}(t)$, segundo o contexto acima, reflete a quantidade de partículas móveis presentes no *bulk*, ou seja, todas as partículas livres que não foram aprisionadas por um processo de sorção. Usando a função característica, é possível obter a taxa de sobrevivência no espaço de Laplace. Se se fizer $k = 0$ em (5.29), tem-se

$$\bar{\mathcal{S}}(s) = \left(\rho_i + \frac{\bar{k}_b(s)}{s + \bar{k}_b(s)} \Gamma_i \right) \frac{s + \bar{k}_b(s)}{s(s + \bar{k}_b(s) + \bar{k}_f(s))}. \quad (5.40)$$

A equação (5.40) depende do processo de reação no *bulk* e não mostra dependência no termo difusivo desde que o sistema não seja limitado, isto é, confinado. A Figura 5.3 ilustra o comportamento da equação (5.40) para diferentes $k_b(t)$ e $k_f(t)$.

Nota-se que, dependendo da escolha das taxas $k_f(t)$ e $k_b(t)$, a taxa de sobrevivência pode exibir comportamentos assintóticos diferentes, isto é, pode-se ter $\mathcal{S}(t) \rightarrow 0$, $\mathcal{S}(t) \rightarrow \text{const.}$ ou $\mathcal{S}(t) \rightarrow 1/t^\delta$ ($0 < \delta < 1$) para $t \rightarrow \infty$.

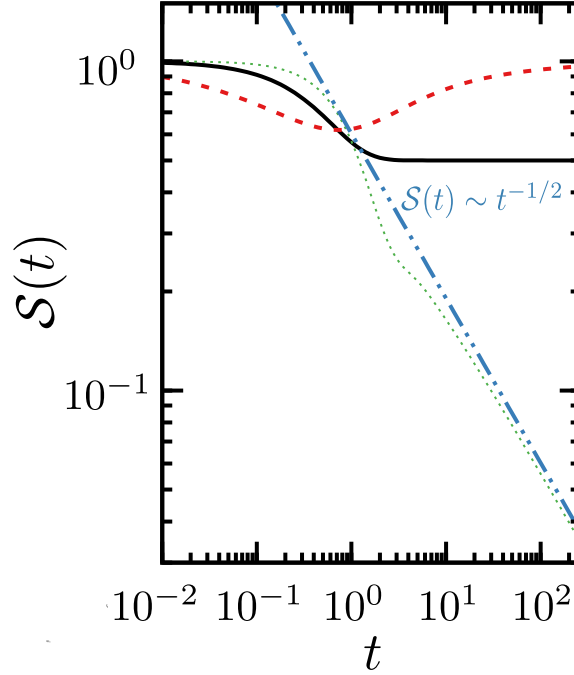


Figura 5.3: Comportamento de $\mathcal{S}(t)$ considerando diferentes $k_f(t)$ e $k_b(t)$. As linhas vermelha (traçada), preta (sólida) e verde (pontilhada) correspondem aos casos $\bar{k}_f(s) \sim k_f s^{\eta_f}$, $\bar{k}_b(s) = k_b$, $\bar{k}_f(s) = k_f$, $\bar{k}_b(s) = k_b$, $\bar{k}_f(s) = k_f/s^{\eta_f}$ e $\bar{k}_b(s) = k_b$ respectivamente. Por simplicidade, consideram-se $k_f = 1$, $\eta_f = 1/2$, $\rho_i = 1$, $\Gamma_i = 0$ e $k_b = 1$ em unidades arbitrárias.

É possível calcular valores assintóticos para a taxa de sobrevivência. Para as condições iniciais $\rho_i = 1$ e $\Gamma_i = 0$, analisam-se dois casos: (i) quando $\bar{k}_b(s) \sim k_b s^{\eta_b}$ e $\bar{k}_f(s) \sim k_f s^{\eta_f}$ com $0 < \eta_b < \eta_f < 1$, obtém-se

$$\mathcal{S}(t) \sim \frac{k_b}{k_f} t^\alpha E_{\alpha, 1+\alpha} \left(-\frac{k_b}{k_f} t^\alpha \right), \quad (5.41)$$

com $\alpha = \eta_f - \eta_b$; (ii) quando $\bar{k}_b(s) \sim k_b/s^{\eta_b}$ com $\bar{k}_f(s) \sim k_f/s^{\eta_f}$, obtém-se

$$\mathcal{S}(t) \sim E_\alpha \left(-\frac{k_f}{k_b} t^\alpha \right). \quad (5.42)$$

Do valor assintótico mostrado pelas equações (5.41) e (5.42), é possível observar duas situações: as partículas são sorvidas e depois desorvidas (equação (5.41) com $\mathcal{S}(t) \rightarrow \text{const.}$ para $t \rightarrow \infty$) ou as partículas são adsorvidas e, conseqüentemente, imobilizadas (equação (5.42), com $\mathcal{S}(t) \rightarrow 0$ para $t \rightarrow \infty$).

Ao efetuar as transformadas inversa de Fourier e de Laplace na equação (5.13), pode-se escrever a “função de Green” da seguinte forma:

$$\bar{\mathcal{G}}(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu} \frac{1}{\left(1 + \frac{\bar{\Upsilon}(s)}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu} \right)}. \quad (5.43)$$

Usando a expansão em série

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n, \quad (5.44)$$

escreve-se

$$\bar{\tilde{G}}(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\bar{\Upsilon}(s))^n}{(s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu)^{n+1}}. \quad (5.45)$$

O primeiro termo da equação (5.45) corresponde à “função de Green” da equação de difusão fracionária (3.56) na ausência do termo de reação. O segundo termo é a contribuição do termo de reação ou de espalhamento do sistema.

Primeiramente, calcula-se a transformada de Laplace, isto é,

$$\tilde{G}(k, t) = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu}; t \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{(\bar{\Upsilon}(s))^n}{(s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu)^{n+1}}; t \right\}. \quad (5.46)$$

Para calcular o primeiro termo, reescreve-se a expressão da seguinte forma:

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu}; t \right\} = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{\gamma-1}}{s^\gamma + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu}; t \right\}. \quad (5.47)$$

Em seguida, usando a propriedade (2.190), que envolve a transformada de Laplace de uma função de Mittag-Leffler,

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{\alpha-\beta}}{s^\alpha \mp \xi}; z \right\} = z^{(\beta-1)} E_{\alpha, \beta}(\pm \xi z^\alpha), \quad (5.48)$$

tem-se que

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu}; t \right\} = E_\gamma(-\mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu t^\gamma). \quad (5.49)$$

Para fazer a transformada do segundo termo, primeiramente ele é reescrito como

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{\Upsilon}(s)^n}{(s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu)^{n+1}}; t \right\} = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ (\bar{\Upsilon}(s))^n \frac{(s^{\gamma-1})^{n+1}}{(s^\gamma + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu)^{n+1}}; t \right\}, \quad (5.50)$$

depois, aplica-se o teorema da convolução, de modo que

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{\Upsilon}(s)^n}{(s + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} s^{1-\gamma} |k|^\mu)^{n+1}}; t \right\} = \int_0^t dt' \Lambda(t-t') F(t'), \quad (5.51)$$

com

$$F(k, t) = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{(s^{\gamma-1})^{n+1}}{(s^\gamma + \mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu)^{n+1}}; t \right\} \quad (5.52)$$

e

$$\Lambda(t) = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ (\bar{\Upsilon}(s))^n; t \right\}. \quad (5.53)$$

Para calcular $F(k, t)$, basta usar a propriedade (2.188), dada por

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{k! s^{\alpha-\beta}}{(s^\alpha \mp \xi)^{k+1}}; z \right\} = z^{\alpha k + \beta - 1} E_{\alpha, \beta}^{(k)}(\pm \xi z^\alpha), \quad (5.54)$$

de maneira que se obtém

$$F(k, t) = \frac{t^n}{\Gamma(1+n)} E_{\gamma, (1-\gamma)n+1}^{(n)}(-\mathcal{K}_{\gamma, \mu} |k|^\mu t^\gamma). \quad (5.55)$$

Usando a relação [97],

$$\frac{d^k}{dz^k} E_{\alpha, \beta}(z) = E_{\alpha, \beta}^{(k)}(z) = H_{1,2}^{1,1} \left[-z \left| \begin{matrix} (-k, 1) \\ (0, 1), (1 - (\alpha k + \beta), \alpha) \end{matrix} \right. \right], \quad (5.56)$$

a função $F(k, t)$ pode ser reescrita como

$$F(k, t) = \frac{t^n}{\Gamma(1+n)} H_{1,2}^{1,1} \left[\mathcal{K}_{\gamma, \mu} t^\gamma |k|^\mu \left| \begin{matrix} (-n, 1) \\ (0, 1), (-n, \gamma) \end{matrix} \right. \right]. \quad (5.57)$$

A função $\Lambda(t)$ pode ser calculada usando várias vezes o teorema da convolução, isto é,

$$\begin{aligned} \Lambda(t) &= \mathfrak{L}^{-1} \{ (\bar{\Upsilon}(s))^n; t \} \\ &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\bar{\Upsilon}(s) \cdot \bar{\Upsilon}(s) \cdots \bar{\Upsilon}(s)}^{n \text{ vezes}}; t \right\} \\ &= \int_0^t dt_n \Upsilon(t - t_n) \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\bar{\Upsilon}(s) \cdot \bar{\Upsilon}(s) \cdots \bar{\Upsilon}(s)}^{(n-1) \text{ vezes}}; t_n \right\} \\ &= \int_0^t dt_n \Upsilon(t - t_n) \int_0^{t_n} dt_{n-1} \Upsilon(t_n - t_{n-1}) \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\bar{\Upsilon}(s) \cdot \bar{\Upsilon}(s) \cdots \bar{\Upsilon}(s)}^{(n-2) \text{ vezes}}; t_{n-1} \right\} \\ &\vdots \\ &= \int_0^t dt_n \Upsilon(t - t_n) \int_0^{t_n} dt_{n-1} \Upsilon(t_n - t_{n-1}) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 \Upsilon(t_2 - t_1) \Upsilon(t_1). \end{aligned} \quad (5.58)$$

Substituindo (5.49) e (5.57) em (5.46) e sabendo que $\Lambda(t)$ é dada pela expressão (5.58), pode-se escrever a “função de Green” como

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}(k, t) &= E_\gamma(-\mathcal{K}_{\gamma, \mu} t^\gamma |k|^\mu) \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(1+n)} \int_0^t dt' \Lambda(t-t') t'^n H_{1,2}^{1,1} \left[\mathcal{K}_{\gamma, \mu} t'^\gamma |k|^\mu \left| \begin{matrix} (-n, 1) \\ (0, 1), (-n, \gamma) \end{matrix} \right. \right] \end{aligned} \quad (5.59)$$

ou, ainda, reescrever a função de Mittag-Leffler em termos da função H de Fox, de forma que se obtenha

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{G}}(k, t) &= \mathbb{H}_{1,2}^{1,1} \left[\mathcal{K}_{\gamma,\mu} t^\gamma |k|^\mu \left| \begin{matrix} (0, 1) \\ (0, 1), (0, \gamma) \end{matrix} \right. \right] \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(1+n)} \int_0^t dt' \Lambda(t-t') t'^n \mathbb{H}_{1,2}^{1,1} \left[\mathcal{K}_{\gamma,\mu} t'^\gamma |k|^\mu \left| \begin{matrix} (-n, 1) \\ (0, 1), (-n, \gamma) \end{matrix} \right. \right]. \end{aligned} \quad (5.60)$$

A função $\Upsilon(t)$ que aparece em (5.58) é dada pela transformada inversa de Laplace da expressão (5.14), a qual pode ser calculada para taxas $k_f(t)$ e $k_b(t)$ genéricas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Upsilon(t) &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{s \bar{k}_f(s)}{s + \bar{k}_b(s)}; t \right\} \\ &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \bar{k}_f(s) \frac{1}{\left(1 + \frac{\bar{k}_b(s)}{s}\right)}; t \right\} \\ &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \bar{k}_f(s); t \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \bar{k}_f(s) \left(\frac{\bar{k}_b(s)}{s}\right)^n; t \right\}. \end{aligned} \quad (5.61)$$

A transformada do primeiro termo é trivial e é dada pela taxa $k_f(t)$. Para efetuar a transformada do segundo termo, pode-se usar o teorema da convolução várias vezes da seguinte forma:

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \bar{k}_f(s) \left(\frac{\bar{k}_b(s)}{s}\right)^n; t \right\} = \int_0^t dt' k_f(t-t') \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\frac{\bar{k}_b(s)}{s} \cdot \frac{\bar{k}_b(s)}{s} \cdots \frac{\bar{k}_b(s)}{s}}^{n \text{ vezes}}; t' \right\}. \quad (5.62)$$

Se se definir

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{k}_b(s)}{s}; t \right\} = \int_0^t dt' k_b(t') = I_{k_b}(t), \quad (5.63)$$

tem-se

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \bar{k}_f(s) \left(\frac{\bar{k}_b(s)}{s} \right)^n ; t \right\} &= \int_0^t dt' k_f(t-t') \int_0^{t'} dt_n I_{k_b}(t'-t_n) \\
 &\times \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\frac{\bar{k}_b(s)}{s} \cdot \frac{\bar{k}_b(s)}{s} \cdots \frac{\bar{k}_b(s)}{s}}^{(n-1) \text{ vezes}} ; t_n \right\} \\
 &= \int_0^t dt' k_f(t-t') \int_0^{t'} dt_n I_{k_b}(t'-t_n) \int_0^{t_n} dt_{n-1} I_{k_b}(t_n-t_{n-1}) \\
 &\times \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\frac{\bar{k}_b(s)}{s} \cdot \frac{\bar{k}_b(s)}{s} \cdots \frac{\bar{k}_b(s)}{s}}^{(n-2) \text{ vezes}} ; t_{n-1} \right\} \\
 &\vdots \\
 &= \int_0^t dt' k_f(t-t') \int_0^{t'} dt_n I_{k_b}(t'-t_n) \int_0^{t_n} dt_{n-1} I_{k_b}(t_n-t_{n-1}) \\
 &\times \int_0^{t_{n-1}} dt_{n-2} I_{k_b}(t_{n-1}-t_{n-2}) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 I_{k_b}(t_2-t_1) I_{k_b}(t_1),
 \end{aligned} \tag{5.64}$$

de modo que

$$\begin{aligned}
 \Upsilon(t) &= k_f(t) + \int_0^t dt' k_f(t-t') \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^{t'} dt_n I_{k_b}(t'-t_n) \\
 &\times \int_0^{t_n} dt_{n-1} I_{k_b}(t_{n-1}-t_{n-2}) \cdots \int_0^{t_2} dt_1 I_{k_b}(t_2-t_1) I_{k_b}(t_1).
 \end{aligned} \tag{5.65}$$

Para fazer a transformada inversa de Fourier, a primeira coisa que se observa é que a “função de Green” (5.61) é par em k . Tendo conhecimento dessa propriedade, aplica-se a transformada inversa de Fourier cosseno de forma que

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}(x, t) &= \int_0^{\infty} dk \cos(kx) H_{1,2}^{1,1} \left[\mathcal{K}_{\gamma,\mu} t^\gamma |k|^\mu \left| \begin{matrix} (0, 1) \\ (0, 1), (0, \gamma) \end{matrix} \right. \right] \\
 &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(1+n)} \int_0^t dt' \Lambda(t-t') t'^n \int_0^{\infty} dk \cos(kx) H_{1,2}^{1,1} \left[\mathcal{K}_{\gamma,\mu} t'^\gamma |k|^\mu \left| \begin{matrix} (-n, 1) \\ (0, 1), (-n, \gamma) \end{matrix} \right. \right].
 \end{aligned} \tag{5.66}$$

Para calcular as integrais em k , usa-se a propriedade (2.194), isto é,

$$\int_0^{\infty} dz \cos(kz) H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \frac{\pi}{k} H_{q+1,p+2}^{n+1,m} \left[k \left| \begin{matrix} (1-b_q, B_q), (1, \frac{1}{2}) \\ (1, 1), (1-a_p, A_p), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right]. \quad (5.67)$$

Mas, para usar essa propriedade, primeiro faz-se uma mudança de variáveis do tipo $\xi = \mathcal{K}_{\gamma,\mu} t'^{\gamma} |k|^{\mu}$ e usa-se a relação (2.124) dada por

$$H_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = k H_{p,q}^{m,n} \left[z^k \left| \begin{matrix} (a_p, kA_p) \\ (b_q, kB_q) \end{matrix} \right. \right]. \quad (5.68)$$

Lembrando que a transformada de Fourier de uma função par resulta em uma função transformada também par, o resultado final pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, t) &= \frac{1}{\mu|x|} H_{3,3}^{2,1} \left[\frac{|x|}{(\mathcal{K}_{\gamma,\mu} t^{\gamma})^{1/\mu}} \left| \begin{matrix} \left(1, \frac{1}{\mu}\right), \left(1, \frac{\gamma}{\mu}\right), \left(1, \frac{1}{2}\right) \\ (1, 1), \left(1, \frac{1}{\mu}\right), \left(1, \frac{1}{2}\right) \end{matrix} \right. \right] \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\mu|x|\Gamma(1+n)} \int_0^t dt' \Lambda(t-t') t'^{n+1} H_{3,3}^{2,1} \left[\frac{|x|}{(\mathcal{K}_{\gamma,\mu} t^{\gamma})^{1/\mu}} \left| \begin{matrix} \left(1, \frac{1}{\mu}\right), \left(1+n, \frac{\gamma}{\mu}\right), \left(1, \frac{1}{2}\right) \\ (1, 1), \left(1+n, \frac{1}{\mu}\right), \left(1, \frac{1}{2}\right) \end{matrix} \right. \right]. \end{aligned} \quad (5.69)$$

Em posse da “função de Green”, pode-se fazer as transformadas inversas de Laplace e Fourier da distribuição $\tilde{\rho}(k, s)$. Fazendo primeiramente a de Laplace, obtém-se

$$\tilde{\rho}(k, t) = \tilde{\rho}(k) \tilde{\mathcal{G}}(k, t) + \tilde{\Gamma}(k) \int_0^t dt' \Pi(t') \tilde{\mathcal{G}}(k, t-t'), \quad (5.70)$$

sendo que no segundo termo é usado o teorema da convolução e a função $\Pi(t)$ é dada por

$$\Pi(t) = \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{k}_b(s)}{s + \bar{k}_b(s)}; t \right\}. \quad (5.71)$$

Para calcular essa transformada, reescreve-se a função da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Pi(t) &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{k}_b(s)}{s} \frac{1}{\left(1 + \frac{\bar{k}_b(s)}{s}\right)}; t \right\} \\ &= \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{k}_b(s)}{s}; t \right\} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\bar{k}_b(s)}{s} \left(\frac{\bar{k}_b(s)}{s}\right)^n; t \right\}. \end{aligned} \quad (5.72)$$

A transformada do primeiro termo foi definida na expressão (5.63), de maneira que, para calcu-

lar o segundo termo, basta fazer sucessivas convoluções:

$$\begin{aligned}
 \Pi(t) &= I_{k_b}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t dt' I_{k_b}(t-t') \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\frac{\bar{k}_b(s)}{s} \dots \frac{\bar{k}_b(s)}{s}}^{n \text{ vezes}}; t' \right\} \\
 &= I_{k_b}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t dt' I_{k_b}(t-t') \int_0^{t'} dt_n I_{k_b}(t'-t_n) \mathfrak{L}^{-1} \left\{ \overbrace{\frac{\bar{k}_b(s)}{s} \dots \frac{\bar{k}_b(s)}{s}}^{(n-1) \text{ vezes}}; t_n \right\} \\
 &\vdots \\
 &= I_{k_b}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t dt' I_{k_b}(t-t') \int_0^{t'} dt_n I_{k_b}(t'-t_n) \int_0^{t_n} dt_{n-1} I_{k_b}(t_n-t_{n-1}) \\
 &\quad \times \int_0^{t_{n-1}} dt_{n-2} I_{k_b}(t_{n-1}-t_{n-2}) \dots \int_0^{t_2} dt_1 I_{k_b}(t_2-t_1) I_{k_b}(t_1).
 \end{aligned} \tag{5.73}$$

Finalmente, fazendo a transformada de Fourier da expressão (5.70), obtém-se

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \rho(x', 0) \mathcal{G}(x-x', t) + \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' \Gamma(x', 0) \Pi(t') \mathcal{G}(x-x', t-t'). \tag{5.74}$$

Como dito, a distribuição é dada em termos da “função de Green”, a qual é representada pela expressão (5.70). Na Figura 5.4, é possível observar alguns comportamentos para a dispersão das partículas no sistema, regidas pela equação (5.74), quando o termo de reação é considerado.

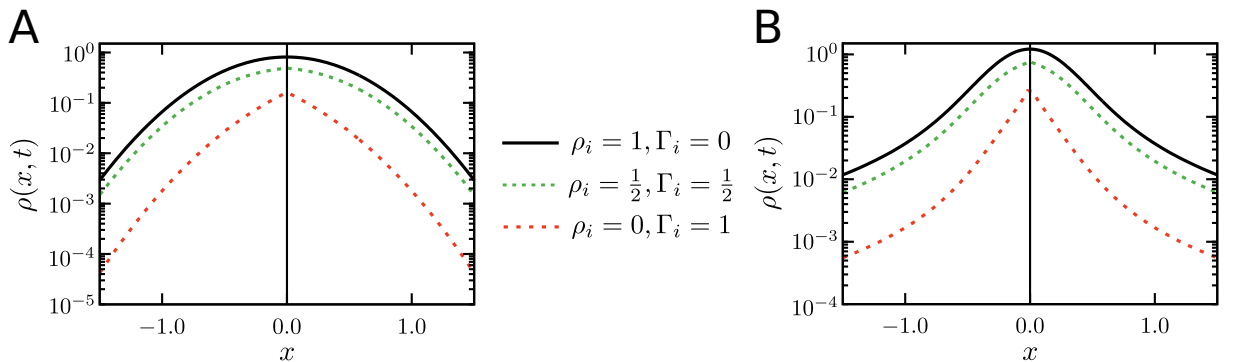


Figura 5.4: Comportamento de $\rho(x, t)$ considerando diferentes condições iniciais. Figura 5.4a ilustra o caso $\mu = 2$ e Figura 5.4b o caso $\mu = 3/2$. Por simplicidade, consideram-se $k_f = 1$, $k_b = 1$, $\gamma = 1$ e $\mathcal{K}_{\gamma, \mu} = 1$ em unidades arbitrárias.

Percebe-se uma diferença de comportamento quando o sistema é submetido a diferentes condições iniciais. Quanto maior o número de partículas livres, dadas por ρ_i , maior parece

ser a dispersão dessas partículas no sistema. Nota-se que a dispersão para as condições iniciais $\rho_i = 0$ e $\Gamma_i = 1$ tem um aspecto pontiagudo em $x = 0$, fazendo seu caráter não ser mais de uma distribuição Gaussiana. Isso mostra que, mesmo para a Figura 5.4a em que $\mu = 2$, o sistema apresenta um comportamento de difusão anômala para essas condições. Além disso, para o caso em que $\mu = 3/2$, a distribuição já possui um aspecto de uma distribuição de cauda longa. Isso caracteriza um comportamento anômalo para o sistema. Quando o comportamento da Figura 5.4b é comparado com o da Figura 5.4a, pode-se dizer que essa diferença nas dispersões, devido aos valores diferente atribuídos a μ , se dá pelo fato de as partículas possuírem distribuições diferentes que regem seus passos no sistema. As partículas do sistema nas Figs. (5.4a) e (5.4b) são regidas por uma distribuição de passos curtos e de saltos longos respectivamente.

Uma outra análise foi feita para a distribuição de partículas no sistema quando diferentes taxas são consideradas. A Figura 5.5 mostra o comportamento de $\rho(x, t)$ para diferentes funções $k_f(t)$ e $k_b(t)$.

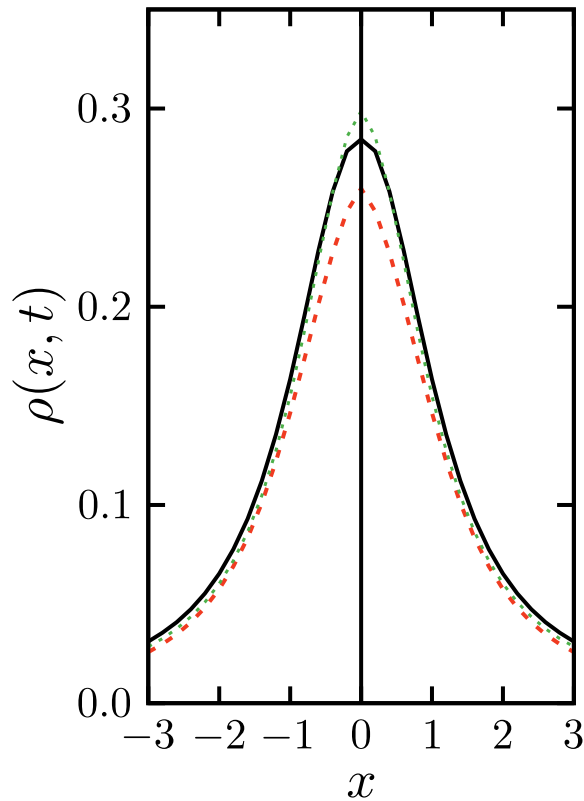


Figura 5.5: Comportamento de $\rho(x, t)$ versus x considerando diferentes $k_f(t)$ e $k_b(t)$. As linhas preta, vermelha e verde correspondem a $k_f(t) = k'_f e^{-t}$ com $k_b(t) = k'_b e^{-t}$, $k_f(t) = k'_f$ com $k_b(t) = k'_b e^{-t}$ e $k_f(t) = k'_f$ com $k_b(t) = k'_b$ respectivamente. Por simplicidade, consideram-se $k'_f = 5$, $k'_b = 1/2$, $\gamma = 1$, $\mu = 1.1$, $t = 1/2$ e $\mathcal{K}_{\gamma, \mu} = 2$ em unidades arbitrárias.

Foram feitas análises para diferentes taxas, tentando conciliar taxas constantes e exponenciais, estas foram consideradas pelo fato de várias situações possuírem decaimentos ou relaxações desse tipo [98].

5.3 Sobre os resultados

Nesse capítulo, investigou-se a equação de difusão fracionária (5.1) na presença de um termo de reação $\Gamma(x, t)$, o qual é dado por meio de uma equação cinética (5.2), possuindo taxas $k_f(t)$ e $k_b(t)$ responsáveis por processos que aumentam as concentrações de $\Gamma(x, t)$ e $\rho(x, t)$ respectivamente. Verificou-se que os processos relacionados a essas taxas podem ser de adsorção, de dessorção e de absorção de natureza física ou química. Obteve-se a solução para a equação (5.1) com taxas $k_f(t)$ e $k_b(t)$ arbitrárias e investigou-se como essas quantidades influenciam na difusão do sistema. Observou-se que a taxa de sobrevivência tem uma grande influência dependendo da escolha das taxas de sorção e dessorção, pois diversos comportamentos foram observados, Figura 5.3, como: (i) as partículas são adsorvidas e dessorvidas novamente para o sistema (curva vermelha tracejada); (ii) as partículas são absorvidas até o sistema saturar o número de partículas que pode absorver, fazendo que o processo entre em um regime estacionário (curva preta sólida); (iii) as partículas começam a ser absorvidas sem limite de saturação, atingindo um limite assintótico $\mathcal{S}(t) \sim 1/t^{1/2}$. Notou-se, também, como $k_f(t)$ e $k_b(t)$ influenciam na dispersão das partículas do sistema, Figura 5.5, em que as escolhas dessas taxas foram feitas como exponenciais, pois diversos sistemas apresentam decaimentos e relaxações desse tipo.

Para investigar se o sistema apresentava algum tipo de comportamento de difusão anômala, estudou-se o comportamento do desvio quadrático médio para diferentes valores do coeficiente γ da derivada fracionária no tempo e, também, diferentes condições iniciais. Constatou-se, Figura 5.1, que, para todos os casos analisados, o sistema apresenta um comportamento anômalo, mesmo quando $\Delta_x^2 \sim t$. Outra característica que pode ser percebida nessa análise é que, dependendo da condição inicial para tempos curtos, o sistema pode exibir uma difusão anômala, mesmo para $\Gamma(x, t)$ regido por uma equação cinética usual, isto é, $k_f(t) \propto \delta(t)$ e $k_b(t) \propto \delta(t)$; e, para tempos longos, pode ser dominado por um regime imposto por um termo difusivo. Um estado estacionário pode ser manifestado dependendo da escolha de $k_f(t)$ e $k_b(t)$, como mostra a equação (5.39). Esses pontos implicam uma consequência direta na taxa de sobrevivência, refletindo a quantidade de partículas móveis presentes no *bulk*.

Ainda analisando como o sistema se comporta quando suas condições iniciais são diferentes, investigou-se a dispersão das partículas para dois valores de μ , associado à derivada fracionária espacial. Notou-se que a dispersão apresenta um comportamento não Gaussiano para a condição inicial $\rho_i = 0$ e $\Gamma_i = 1$, em que todas as partículas estão aprisionadas em $t = 0$ mesmo quando $\mu = 2$. Outra característica observada foi a comparação entre as distribuições para os diferentes valores de μ . Para $\mu = 3/2$, a dispersão possui um comportamento do tipo cauda longa, o que mostra que os passos das partículas seguem uma distribuição anômala, ou seja, enfatiza o comportamento não usual do sistema.

CAPÍTULO 6

IMPEDÂNCIA ELÉTRICA EM CÉLULAS ELETROLÍTICAS



técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIE) é usada para caracterizar materiais do ponto de vista elétrico. Dentre esses materiais tem-se, mais comumente, a análise de líquidos. Tal medida pode ajudar na caracterização e análise de materiais, como óleos vegetais. No caso de tais materiais, os resultados obtidos a partir dessa técnica podem ser utilizados para fazer comparações com dados de outros métodos experimentais, a fim de observar características pertinentes aos óleos, por exemplo, como diferentes processos de extração podem influenciar no produto final [99]. Para que a medida de interesse seja realizada, um porta amostras é preenchido com o material que pretende ser estudado (o que torna o sistema em uma célula eletrolítica) e é conectado a uma ponte de impedância. Esse equipamento aplica uma tensão alternada, submetendo a célula eletrolítica a uma diferença de potencial, o que faz a impedância Z do sistema ser aferida em função da frequência de oscilação dessa tensão. O nome espectroscopia de impedância elétrica é atribuído à técnica, pois, como visto, o experimento afere a impedância elétrica do sistema em um intervalo de frequência, referente ao sinal alternado emitido.

Em geral, a maioria dos sistemas reais respondem de maneira não linear à perturbação aplicada. Porém, se a diferença de potencial aplicada possui uma amplitude V_m menor do que a voltagem térmica, $V_T \equiv kT/e$, próxima de 25 mV a 25°C, é possível mostrar que as equações diferenciais básicas que governam a resposta do sistema se tornam lineares com excelente aproximação. Nesse limite, o deslocamento dos íons na célula eletrolítica gera uma corrente com uma mesma frequência de oscilação que a da voltagem aplicada. Na maioria dos casos, essa corrente depende da resistência Ohmica dos eletródos e do eletrólito [100].

Os dados experimentais obtidos por meio desse método podem ser apresentados em termos de diversas variáveis, de acordo com o interesse de cada pesquisador. Por exemplo, essa técnica detecta parâmetros como a parte real e imaginária da impedância elétrica, $\text{Re}[Z]$ e $\text{Im}[Z]$, o valor absoluto de Z , isto é, $|Z|^2$, o ângulo de fase entre $\text{Re}[Z]$ e $\text{Im}[Z]$, entre outros, sendo a

parte real e imaginária da impedância a de maior interesse para os pesquisadores em geral.

Existem diversos modelos teóricos para se fazer a análise dos dados experimentais desse tipo de sistema, como: o modelo PNP (Poisson-Nernst-Planck), o PNPA (Poisson-Nernst-Planck Anômalo) [101], o de circuitos equivalentes [100], entre outros.

Algumas vertentes analisam esses sistemas sob a óptica de difusão de íons para explicar o comportamento da impedância elétrica, vertente que será adotada também no desenvolvimento deste capítulo.

O estudo da difusão de íons é de extrema importância, pois tem aplicabilidade em diversas áreas, como no âmbito industrial, no estudo de células de combustível [102], em supercapacitores eletroquímicos [103], em baterias [104] etc. Tem-se, também, uma variedade de estudos dentro da eletroquímica sobre forças elétricas em eletrólitos [105], em nanoestruturas porosas em óxidos anódicos [106], em transporte de eletrodos [107, 108], em reações químicas [109], dentre outros. Assuntos interessantes envolvendo transporte iônico também podem ser encontrados na biologia, como em sistemas que estudam o movimento dirigido de proteínas [110], na propagação de um impulso nervoso [111] e na aplicação de fármacos e diagnósticos médicos [112].

Neste capítulo, o sistema com o qual se depara consiste de uma célula eletrolítica com formato cilíndrico, Figs. (6.1) e (6.2). A finalidade do sistema é realizar medidas de impedância elétrica (IE). Interessa-se saber como analisar os dados obtidos experimentalmente de uma forma analítica, isto é, como sugerir um modelo teórico que considere as características do sistema, tal como os processos físicos que estão presentes ao longo de todo experimento, de maneira que um tratamento analítico adequado possa ser feito. Inicialmente, o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico com uma substância entre as placas do eletrodo, de modo que este se encontra local e globalmente neutro com uma densidade \mathcal{N}_0 de íons. A medida de IE é feita utilizando uma ponte de impedância que gera um sinal alternado. Durante o processo de medida, o sistema é sujeito a uma diferença de potencial senoidalmente alternada, fazendo que a resposta elétrica da célula eletrolítica seja medida em um intervalo de frequência. Quando o sistema sofre essa perturbação elétrica, ele perde sua neutralidade local, isto é, a densidade de íons negativos, n_- , se torna diferente da densidade de íons positivos, n_+ . Nas seções seguintes, o sistema considerado possui algumas particularidades e ele será analisado para obter uma expressão para a impedância elétrica.

6.1 Primeiro caso: eletrodos perfeitamente bloqueantes

Será tratado aqui o problema de encontrar a impedância de uma célula eletrolítica quando seus eletrodos são considerados perfeitamente bloqueantes, ou seja, quando não existe nenhum efeito físico-químico, adsorção ou dessorção, ocorrendo nas superfícies de maneira que o fluxo de corrente seja nulo.

A célula eletrolítica utilizada com o objetivo de medir a impedância elétrica para a análise

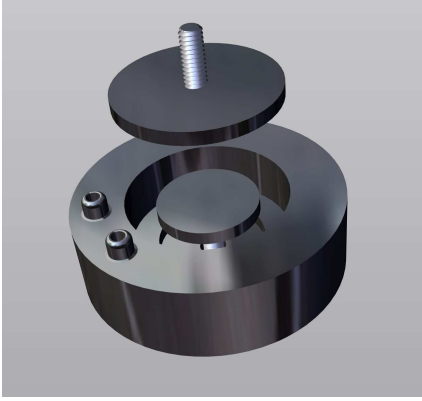


Figura 6.1: Ilustração de uma célula eletrolítica.

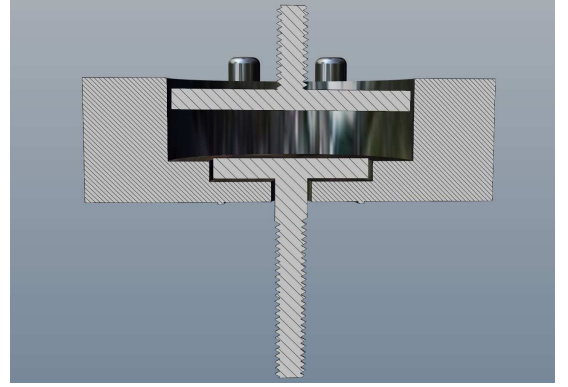


Figura 6.2: Ilustração do corte transversal de uma célula eletrolítica.

que aqui se propõe possui um formato cilíndrico, como pode ser visto na Fig. (6.1). É importante salientar a geometria do dispositivo utilizado, uma vez que todo tratamento teórico será feito com base nisso. Dessa maneira, as equações de partida para tratar o problema serão escritas em coordenadas cilíndricas.

- Densidade de corrente total do sistema,

$$\mathbf{J}_{\pm}(\rho, z, t) = -D_{\pm} \nabla n_{\pm}(\rho, z, t) \mp \frac{qD_{\pm}}{K_B T} n_{\pm}(\rho, z, t) \nabla V(\rho, z, t). \quad (6.1)$$

Como se supõe que o sistema seja globalmente neutro, cargas positivas e negativas são encontradas imersas no meio aquoso entre as placas. Dessa forma, tem-se que considerar um par de equações para a densidade de corrente total: uma que envolve o deslocamento total dos íons positivos n_+ e uma outra que abrange os íons negativos n_- , além do fato de o sistema estar sujeito a uma perturbação externa de origem elétrica. Para isso, parte-se da equação de continuidade (1.31), que contempla um termo de arraste que surge devido a uma força externa de magnitude pequena. O sistema está sujeito a uma força externa que advém do potencial elétrico aplicado, isto é, $\mathbf{F} = -\nabla U$, com $U = \pm q n_{\pm} V$, sendo $+q$ a carga positiva atribuída a uma única partícula, $-q$ a carga negativa atribuída a uma única partícula, n_{\pm} a densidade de íons positivos para o sinal (+) e a densidade de íons negativos para o sinal (-) e V o potencial elétrico aplicado entre as placas do eletrodo. Nessa equação, é considerado que os íons tenham mobilidades diferentes, isto é, os íons positivos possuem uma difusividade D_+ e os íons negativos, D_- . Considerando esses fatos, pode-se escrever a expressão (6.1).

- A equação de continuidade,

$$\frac{\partial n_{\pm}(\rho, z, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{\pm}(\rho, z, t). \quad (6.2)$$

Tendo em vista que se trata aqui de um sistema isolado, o número de partículas confinadas entre

as placas do eletrodo permanece o mesmo para qualquer tempo, isto é, nenhuma partícula que se encontra no interior do sistema escapa e nenhuma partícula externa consegue adentrar no eletrodo. A equação de continuidade possui essas características específicas e o fato de essa conservação implicar $\delta = 0$, em (1.15). No equilíbrio, isto é, antes de o sistema estar sujeito à diferença de potencial, ele se encontra local e globalmente neutro, de modo que $n_+ = n_- = \mathcal{N}_0$. A conservação do número de partículas implica que

$$\int_{Volume} n_+ d\bar{V} = \int_{Volume} n_- d\bar{V} = \mathcal{N}_0 \bar{V}. \quad (6.3)$$

• Equação de Poisson,

$$\nabla^2 V(\rho, z, t) = -\frac{q}{\epsilon} [n_+(\rho, z, t) - n_-(\rho, z, t)]. \quad (6.4)$$

Quando a diferença de potencial é aplicada no sistema, apenas uma quantidade muito pequena de íons, δn_{\pm} , começa a se mover. Desse modo, pode-se considerar $n_{\pm} = \delta n_{\pm} + \mathcal{N}_0$, em que $\mathcal{N}_0 \gg \delta n_{\pm}$. Outra consideração feita é a de que as difusividades dos íons são iguais, isto é, $D_+ = D_- = D$. Se se substituir essas condições em (6.1), (6.2) e (6.4), têm-se

$$\mathbf{J}_+(\rho, z, t) = -D\nabla\delta n_+(\rho, z, t) - \frac{\epsilon D}{2q\lambda_0^2}\nabla V(\rho, z, t), \quad (6.5)$$

$$\mathbf{J}_-(\rho, z, t) = -D\nabla\delta n_-(\rho, z, t) + \frac{\epsilon D}{2q\lambda_0^2}\nabla V(\rho, z, t), \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial\delta n_+(\rho, z, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_+(\rho, z, t), \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial\delta n_-(\rho, z, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_-(\rho, z, t) \quad (6.8)$$

e

$$\nabla^2 V(\rho, z, t) = -\frac{q}{\epsilon}\Psi_-(\rho, z, t), \quad (6.9)$$

em que λ_0 é o comprimento de Debye, dado por

$$\lambda_0^2 = \frac{\epsilon K_B T}{2\mathcal{N}_0 q^2}, \quad (6.10)$$

e

$$\Psi_-(\rho, z, t) \equiv \delta n_+(\rho, z, t) - \delta n_-(\rho, z, t) \quad (6.11)$$

é a diferença de íons que estão em movimento. Aplicando o divergente em (6.5) e (6.6) e

substituindo os resultados obtidos respectivamente em (6.7) e (6.8), obtêm-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n_+(\rho, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \delta n_+(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \delta n_+(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right] \\ - \frac{\epsilon D}{2q\lambda_0^2} \left[\frac{\partial^2 V(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.12)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n_-(\rho, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \delta n_-(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \delta n_-(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right] \\ + \frac{\epsilon D}{2q\lambda_0^2} \left[\frac{\partial^2 V(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Subtraindo (6.6) de (6.5) e (6.13) de (6.12), têm-se

$$\mathbf{J}_+(\rho, z, t) - \mathbf{J}_-(\rho, z, t) = -D \nabla \Psi_-(\rho, z, t) - \frac{\epsilon D}{q\lambda_0^2} \nabla V(\rho, z, t) \quad (6.14)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right] \\ + \frac{\epsilon D}{q\lambda_0^2} \left[\frac{\partial^2 V(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.15)$$

As derivadas do operador Laplaciano (∇^2) na coordenada angular ϕ foram desconsideradas devido à simetria angular do problema. Assim, de (6.9), pode-se escrever

$$\frac{\partial^2 V(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) = -\frac{q}{\epsilon} \Psi_-(\rho, z, t). \quad (6.16)$$

A última equação apresentada é a equação de Poisson que engloba a carga total dos íons que entram em movimento quando a diferença de potencial V é aplicada no sistema. Pode-se, ainda, escrever uma equação para $\Psi(\rho, z, t)$ substituindo (6.16) em (6.15), de maneira que se obtenha

$$\frac{\partial \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right) \right] - \frac{D}{\lambda_0^2} \Psi_-(\rho, z, t). \quad (6.17)$$

A seguir, algumas suposições serão feitas e as equações (6.16) e (6.17) serão resolvidas.

6.2 Soluções da equação de Poisson

É de extrema importância para a continuidade do procedimento teórico adotado que a equação de Poisson (6.16) seja resolvida adequadamente. Para tanto, algumas considerações sobre

o sistema serão feitas a seguir.

O sistema físico analisado tem como principais características neste caso uma diferença de potencial senoidal, $V(\rho, z, t)$, com amplitude V_0 e frequência $f = \omega/2\pi$ aplicada nas extremidades do eletrodo (placas superior e inferior), de maneira que isso gere um campo elétrico entre suas placas. Essa perturbação externa faz o sistema deixar de ser localmente neutro, mas mantendo sua característica global intacta. Como essa diferença de potencial é aplicada somente nas placas, considera-se que não existe nenhuma linha de campo fora da região $0 \leq \rho \leq r$, pois a distância entre as placas é pequena, de maneira que uma possível distorção no campo elétrico é desconsiderada. Devido ao fato de as placas do eletrodo serem bloqueantes, nenhum tipo de fenômeno físico ou químico ocorre, incluindo o fato de não existir qualquer tipo de densidade de corrente, $\mathbf{J}(\rho, z, t)$, em qualquer uma das placas. O sistema em si é algo que se assemelha muito a um capacitor de placas paralelas.

Essas condições de contorno serão utilizadas no desenvolvimento matemático do problema e elas podem ser escritas na forma de equações da seguinte forma:

$$V(\rho, z = \pm d/2, t) = \begin{cases} \pm \frac{V_0}{2} e^{i\omega t} & \text{se } 0 \leq \rho \leq r, \\ 0 & \text{se } r < \rho \leq R, \end{cases} \quad (6.18)$$

$$\left. \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R} = 0 \quad (6.19)$$

e

$$\mathbf{J}_{\pm}(\rho \leq r, z = \pm d/2, t) \cdot \mathbf{N} = 0. \quad (6.20)$$

O sinal emitido pela ponte de impedância, ou seja, a diferença de potencial aplicada na célula eletrolítica é de natureza alternada com uma amplitude baixa. Dessa maneira, $V(\rho, z, t)$ pode ser escrito como o produto de duas funções, uma dependente somente das coordenadas espaciais e outra oscilatória dependente do tempo. Assim, tem-se

$$V(\rho, z, t) = \mathcal{V}(\rho, z) e^{i\omega t}. \quad (6.21)$$

Como essa diferença de potencial é aplicada diretamente na célula eletrolítica, as partículas imersas no meio aquoso entre os eletrodos estão sujeitas à mesma variação de sinal alternado no tempo, de maneira que se escreve

$$\Psi_{-}(\rho, z, t) = \psi_{-}(\rho, z) e^{i\omega t}. \quad (6.22)$$

Inserindo as equações (6.22) e (6.21) nas equações (6.15) e (6.16), têm-se

$$D \left[\frac{\partial^2 \psi_-(\rho, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \psi_-(\rho, z)}{\partial \rho} \right) \right] + \frac{\epsilon D}{q \lambda_0^2} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{V}(\rho, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \mathcal{V}(\rho, z)}{\partial \rho} \right) \right] = i\omega \psi_-(\rho, z) \quad (6.23)$$

e

$$\frac{\partial^2 \mathcal{V}(\rho, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \mathcal{V}(\rho, z)}{\partial \rho} \right) = -\frac{q}{\epsilon} \psi_-(\rho, z). \quad (6.24)$$

Substituindo a equação (6.24) em 6.23, obtém-se

$$\frac{\partial^2 \psi_-(\rho, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \psi_-(\rho, z)}{\partial \rho} \right) - \alpha_-^2 \psi_-(\rho, z) = 0, \quad (6.25)$$

com $\alpha_-^2 \equiv 1/\lambda_0^2 + i\omega/D$.

Escrevendo

$$\psi_-(\rho, z) = R(\rho)\gamma(z), \quad (6.26)$$

tem-se que (6.25) pode ser separada nas seguintes equações:

$$\frac{1}{\gamma(z)} \frac{d^2}{dz^2} \gamma(z) - \alpha_-^2 = \kappa^2 \quad (6.27)$$

e

$$\frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{d}{d\rho} \left[\rho \frac{d}{d\rho} R(\rho) \right] = -\kappa^2 \quad (6.28)$$

ou, de maneira mais simplificada,

$$\frac{d^2}{dz^2} \gamma(z) - \mu^2 \gamma(z) = 0, \quad (6.29)$$

em que $\mu^2 \equiv \alpha_-^2 + \kappa^2$ e a equação da parte radial se escreve como

$$\rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} R(\rho) + \rho \frac{d}{d\rho} R(\rho) + \rho^2 \kappa^2 R(\rho) = 0. \quad (6.30)$$

A solução de (6.29) é dada por

$$\gamma(z) = Ae^{\mu z} + Be^{-\mu z}, \quad (6.31)$$

com A e B constantes. A solução de (6.30) é dada pelas funções de Bessel com $\nu = 0$ (ver Apêndice B). Assim,

$$R(\rho) = C J_0(\kappa \rho) + E N_0(\kappa \rho), \quad (6.32)$$

em que $J_0(\kappa \rho)$ é a função de Bessel, $N_0(\kappa \rho)$ é a de Neumann ou Bessel de segunda ordem e C

e E são constantes. Logo, $\psi_-(\rho, z)$ é escrito como

$$\psi_-(\rho, z) = (Ae^{\mu z} + Be^{-\mu z}) (CJ_0(\kappa\rho) + EN_0(\kappa\rho)). \quad (6.33)$$

Desse modo, a solução geral da equação (6.26) é dada pela combinação linear da equação (6.33), considerando todos os valores possíveis de κ . Portanto,

$$\psi_-(\rho, z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_{-n}(\rho, z) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n e^{\mu_n z} + B_n e^{-\mu_n z}) (C_n J_0(\kappa_n \rho) + E_n N_0(\kappa_n \rho)), \quad (6.34)$$

cujo coeficiente c_n foi absorvido pelas outras constantes.

Como a solução deve ser finita para qualquer valor de ρ e z , a constante E_n deve ser igual a zero, pois a função de Neumann diverge na origem, isto é, $N_0(\kappa_n \rho) \rightarrow -\infty$ quando $\rho \rightarrow 0$. Portanto, a solução é escrita como

$$\psi_-(\rho, z) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n e^{\mu_n z} + B_n e^{-\mu_n z}) J_0(\kappa_n \rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n(z) J_0(\kappa_n \rho), \quad (6.35)$$

em que a constante C_n foi absorvida nas constantes A_n e B_n e $\gamma_n(z) = A_n e^{\mu_n z} + B_n e^{-\mu_n z}$. Se a parte espacial do potencial $\mathcal{V}(\rho, z)$ for escrita como

$$\mathcal{V}(\rho, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) J_0(\kappa_n \rho), \quad (6.36)$$

e for substituída em (6.24) juntamente com (6.35), obtém-se

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) J_0(\kappa_n \rho) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) J_0(\kappa_n \rho) \right) = -\frac{q}{\epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n(z) J_0(\kappa_n \rho) \quad (6.37)$$

ou

$$\left[\frac{d^2 \nu_0(z)}{dz^2} + \frac{q}{\epsilon} \gamma_0(z) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \left[J_0(\kappa_n \rho) \frac{d^2 \nu_n(z)}{dz^2} + \nu_n(z) \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dJ_0(\kappa_n \rho)}{d\rho} \right) + \frac{q}{\epsilon} \gamma_n(z) J_0(\kappa_n \rho) \right] = 0. \quad (6.38)$$

Usando a condição de contorno dada por (6.19), tem-se que

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R} &= \left. \frac{\partial}{\partial \rho} \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) J_0(\kappa_n \rho) e^{i\omega t} \right|_{\rho=R} = 0 \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) e^{i\omega t} \left. \frac{\partial J_0(\kappa_n \rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R} = 0 \\
 &= - \sum_{n=0}^{\infty} \kappa_n \nu_n(z) J_1(\kappa_n R) e^{i\omega t} = 0,
 \end{aligned} \tag{6.39}$$

o que implica o fato de κ_n ser dado pelos zeros da função de Bessel $J_\nu(\kappa_n \rho)$ com $\nu = 1$ e $\rho = R$. Como o primeiro zero de $J_1(\kappa_n R)$ é exatamente na origem, tem-se que $\kappa_0 = 0$. Dessa forma, é possível, a partir de (6.38), escrever

$$\left[\frac{d^2 \nu_0(z)}{dz^2} + \frac{q}{\epsilon} \gamma_0(z) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{d^2 \nu_n(z)}{dz^2} - \kappa_n^2 \nu_n(z) + \frac{q}{\epsilon} \gamma_n(z) \right] J_0(\kappa_n \rho) = 0. \tag{6.40}$$

Se se usar a condição de ortogonalidade das funções de Bessel, obtém-se

$$\int_0^R d\rho \rho J_0(\kappa_m \rho) J_0(\kappa_n \rho) = \begin{cases} \frac{R^2}{2} \{ [J_0(\kappa_n R)]^2 + [J_1(\kappa_n R)]^2 \} & \text{se } \kappa_m = \kappa_n, \\ 0 & \text{se } \kappa_m \neq \kappa_n, \end{cases}$$

mas, como $J_1(\kappa_n R) = 0$, tem-se

$$\int_0^R d\rho \rho J_0(\kappa_m \rho) J_0(\kappa_n \rho) = \begin{cases} \frac{R^2}{2} [J_0(\kappa_n R)]^2 & \text{se } \kappa_m = \kappa_n, \\ 0 & \text{se } \kappa_m \neq \kappa_n, \end{cases} \tag{6.41}$$

e, a partir da equação (6.40), obtém-se um conjunto de n equações em que:

- para $n = 0$,

$$\frac{d^2 \nu_0(z)}{dz^2} + \frac{q}{\epsilon} \gamma_0(z) = 0; \tag{6.42}$$

- para $n \geq 1$,

$$\frac{d^2 \nu_n(z)}{dz^2} - \kappa_n^2 \nu_n(z) + \frac{q}{\epsilon} \gamma_n(z) = 0. \tag{6.43}$$

As soluções são dadas, respectivamente, por

$$\nu_0(z) = -\frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} \gamma_0(z) + C_1 z + C_2 \tag{6.44}$$

e

$$\nu_n(z) = C_3 e^{\kappa_n z} + C_4 e^{-\kappa_n z} - \frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} \gamma_n(z). \quad (6.45)$$

Uma das características desse sistema é que o potencial aplicado no eletrodo seja ímpar, isto é, $\nu_0(z) = -\nu_0(-z)$, o que implica $B_0 = -A_0$ e $C_2 = 0$. A partir disso, pode-se escrever

$$\gamma_0(z) = 2A_0 \sinh(\alpha_- z), \quad (6.46)$$

pois $\mu_0 = \alpha_-$, de maneira que $\nu_0(z)$ seja escrito como

$$\nu_0(z) = -2A_0 \frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} \sinh(\alpha_- z) + C_1 z. \quad (6.47)$$

A mesma condição se aplica a $\nu_n(z)$, isto é, $\nu_n(z) = -\nu_n(-z)$, de modo que $C_4 = -C_3$ e $B_n = -A_n$. Reescrevendo $\gamma_n(z)$ e utilizando as relações anteriores, tem-se

$$\gamma_n(z) = 2A_n \sinh(\mu_n z) \quad (6.48)$$

e $\nu_n(z)$ dado por

$$\nu_n(z) = 2C_3 \sinh(\kappa_n z) - \frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} 2A_n \sinh(\mu_n z). \quad (6.49)$$

A partir desse ponto, aplicam-se as condições de contorno restantes a fim de determinar as constantes A_0, A_n, C_1 e C_3 , para que as funções fiquem determinadas e uma expressão final para o potencial $V(\rho, z, t)$ seja escrita.

6.3 O potencial da célula eletrolítica

Tendo descrito o sistema e escrevendo as condições às quais ele está submetido, interessa agora calcular as propriedades elétricas relacionadas à impedância do sistema. Para tanto, essas condições são traduzidas para uma linguagem matemática. Recapitulando, o sistema está sujeito, então, às seguintes condições:

$$V(\rho, z = \pm d/2, t) = \begin{cases} \pm \frac{V_0}{2} e^{i\omega t} & \text{se } 0 \leq \rho \leq r, \\ 0 & \text{se } r < \rho \leq R, \end{cases}$$

$$\mathbf{J}_\pm(\rho \leq r, z = \pm d/2, t) \cdot \mathbf{N} = 0$$

e

$$\left. \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial \rho} \right|_{\rho=R} = 0.$$

A condição de contorno (6.18) pode ser reescrita sem sua dependência temporal da seguinte forma:

$$\mathcal{V}(\rho, z = \pm d/2) = \begin{cases} \pm \frac{V_0}{2} & \text{se } 0 \leq \rho \leq r, \\ 0 & \text{se } r < \rho \leq R. \end{cases} \quad (6.50)$$

Usando (6.5) e (6.6) e a condição de contorno (6.20) com $z = d/2$, pode-se escrever

$$\mathbf{J}_+(\rho \leq r, z = d/2, t) \cdot \mathbf{N} = 0 \quad (6.51)$$

$$\mathbf{J}_-(\rho \leq r, z = d/2, t) \cdot \mathbf{N} = 0. \quad (6.52)$$

A Fig. (6.3) mostra que, em $z = d/2$, o vetor normal à superfície do eletrodo está na direção do versor $-\hat{z}$, e as densidades de corrente correspondendo às cargas positivas e negativas possuem direção respectivamente iguais a $-\hat{z}$ e \hat{z} .

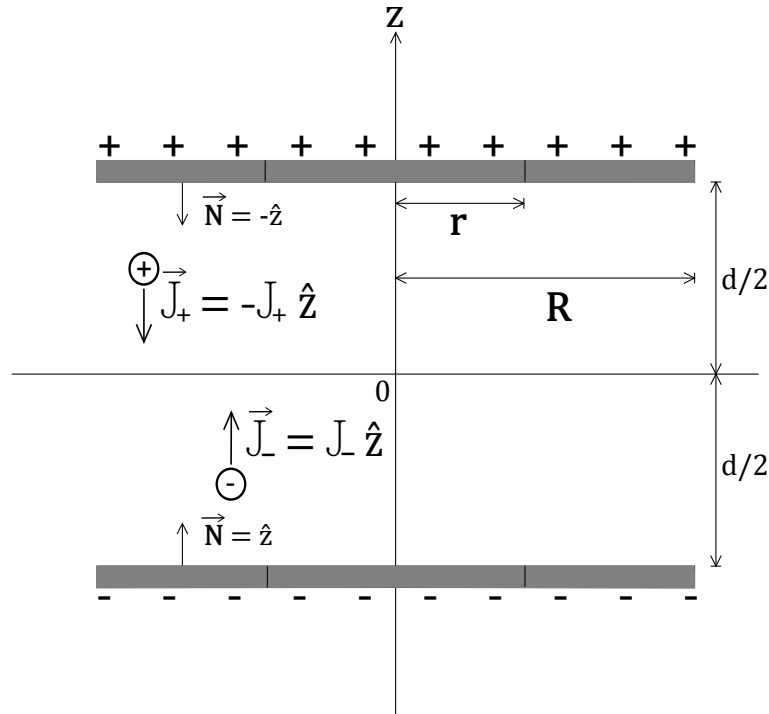


Figura 6.3: Esquema do corte transversal da célula eletrolítica.

Subtraindo (6.52) de (6.51), tem-se

$$[\mathbf{J}_+(\rho \leq r, z = d/2) - \mathbf{J}_-(\rho \leq r, z = d/2)] \cdot \mathbf{N} = 0, \quad (6.53)$$

e usando (6.14), (6.21) e (6.22), é possível escrever

$$\left. \frac{\partial \psi_-(\rho, z)}{\partial z} \right|_{z=\frac{d}{2}} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \left. \frac{\partial \mathcal{V}(\rho, z)}{\partial z} \right|_{z=\frac{d}{2}} = 0. \quad (6.54)$$

Se se usar $\psi_-(\rho, z)$ e $\mathcal{V}(\rho, z)$ em (6.35) e (6.36), têm-se, respectivamente,

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\gamma_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n(z) J_0(\kappa_n \rho) \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{\partial}{\partial z} \left[\nu_0(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \nu_n(z) J_0(\kappa_n \rho) \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} = 0 \quad (6.55)$$

ou

$$\left[\frac{d\gamma_0(z)}{dz} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_0(z)}{dz} \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{d\gamma_n(z)}{dz} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_n(z)}{dz} \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} J_0(\kappa_n \rho) = 0. \quad (6.56)$$

A última expressão é, de fato, um conjunto de n equações, de maneira que existem n soluções. Para encontrar cada uma delas, deve-se resolvê-las separadamente. Para que isso se torne possível, usa-se a condição de ortogonalidade das funções de Bessel (6.41):

$$\int_0^R d\rho \rho J_0(\kappa_m \rho) J_0(\kappa_n \rho) = \begin{cases} \frac{R^2}{2} [J_0(\kappa_n R)]^2 & \text{se } \kappa_m = \kappa_n, \\ 0 & \text{se } \kappa_m \neq \kappa_n. \end{cases}$$

Multiplicando, então, a equação (6.56) por $\rho J_0(\kappa_m \rho)$ e integrando-a no intervalo $0 \leq \rho \leq R$, obtém-se

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{d\gamma_n(z)}{dz} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_n(z)}{dz} \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} \int_0^R d\rho \rho J_0(\kappa_m \rho) J_0(\kappa_n \rho) + \\ + \left[\frac{d\gamma_0(z)}{dz} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_0(z)}{dz} \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} \int_0^R d\rho \rho J_0(\kappa_m \rho) = 0. \end{aligned}$$

Lembrando que $J_0(\kappa_0 \rho) = J_0(0) = 1$, tem-se, para $m = 0$, isto é, $\kappa_m = \kappa_0$,

$$\frac{d\gamma_0(z)}{dz} \Big|_{z=\pm\frac{d}{2}} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_0(z)}{dz} \Big|_{z=\pm\frac{d}{2}} = 0, \quad (6.57)$$

e, para $m = n$, isto é, $\kappa_m = \kappa_n$,

$$\frac{d\gamma_n(z)}{dz} \Big|_{z=\pm\frac{d}{2}} + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_n(z)}{dz} \Big|_{z=\pm\frac{d}{2}} = 0. \quad (6.58)$$

Antes de começar a resolver esse conjunto de equações, é preciso usar a condição de ortogonalidade das funções de Bessel (6.41) no potencial $\mathcal{V}(\rho, z)$ para aplicar a condição de contorno (6.18) adequadamente. Multiplicando (6.36) por $\rho J_0(\kappa_m \rho)$ e integrando-o em ρ em um intervalo de $0 \leq \rho \leq R$, têm-se

$$\int_0^R d\rho \mathcal{V}(\rho, z) \rho J_0(\kappa_m \rho) = \int_0^R d\rho \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) J_0(\kappa_n \rho) \rho J_0(\kappa_m \rho)$$

e

$$\int_0^R d\rho \mathcal{V}(\rho, z) \rho J_0(\kappa_m \rho) = \sum_{n=0}^{\infty} \nu_n(z) \int_0^R d\rho J_0(\kappa_n \rho) \rho J_0(\kappa_m \rho).$$

Usando a condição de ortogonalidade (6.41) e fazendo $z = d/2$, obtém-se

$$\int_0^R d\rho \mathcal{V}(\rho, z = d/2) \rho J_0(\kappa_n \rho) = \nu_n(z = d/2) \frac{R^2}{2} [J_0(\kappa_n R)]^2.$$

Como o potencial possui um valor fixo nas placas na região delimitada por $0 \leq \rho \leq r$ e é nulo para $\rho > r$, pode-se escrever

$$\mathcal{V}(\rho, z = \pm d/2) = \begin{cases} \pm \frac{V_0}{2} & \text{se } 0 \leq \rho \leq r, \\ 0 & \text{se } r \leq \rho \leq R, \end{cases} \quad (6.59)$$

de modo que

$$\frac{V_0}{2} \int_0^r d\rho \rho J_0(\kappa_n \rho) = \nu_n(z = d/2) \frac{R^2}{2} [J_0(\kappa_n R)]^2$$

ou

$$\nu_n(z = d/2) = \frac{V_0}{2} \frac{2}{R^2} \frac{1}{[J_0(\kappa_n R)]^2} \int_0^r d\rho \rho J_0(\kappa_n \rho), \quad (6.60)$$

sendo possível obter os valores de $\nu_n(z = d/2)$. Para $n = 0$, isto é, $\kappa_n = \kappa_0$, têm-se

$$\nu_0(z = d/2) = \frac{V_0}{2} \frac{2}{R^2} \int_0^r d\rho \rho$$

e

$$\nu_0(z = d/2) = \frac{V_0}{2} \frac{r^2}{R^2}. \quad (6.61)$$

Para $n \geq 1$, escreve-se

$$\nu_n(z = d/2) = \frac{V_0}{2} \frac{2}{R^2} \frac{1}{[J_0(\kappa_n R)]^2} \int_0^r d\rho \rho J_0(\kappa_n \rho)$$

e, usando

$$\int_0^r d\rho \rho J_0(\kappa_n \rho) = r \frac{J_1(\kappa_n r)}{\kappa_n},$$

obtém-se

$$\nu_n(z = d/2) = \frac{V_0}{2} \frac{2r}{R^2} \frac{\xi_n}{\kappa_n}, \quad (6.62)$$

com $\xi_n \equiv J_1(\kappa_n r) / [J_0(\kappa_n R)]^2$. Com essas condições, é possível encontrar os coeficientes de $\nu_n(z)$. Para o caso $n = 0$, a partir de (6.61), a função em (6.47) com $z = d/2$ resulta em

$$\nu_0(z = d/2) = -2A_0 \frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} \sinh(\alpha_- d/2) + C_1 \frac{d}{2} = \frac{V_0}{2} \frac{r^2}{R^2}. \quad (6.63)$$

Usando agora (6.57) juntamente com (6.46) e (6.47), tem-se

$$2 \left(1 - \frac{1}{\lambda_0^2 \alpha_-^2} \right) \alpha_- A_0 \cosh(\alpha_- d/2) + \frac{\epsilon}{q \lambda_0^2} C_1 = 0. \quad (6.64)$$

Resolvendo a equação (6.64) para C_1 , obtém-se

$$C_1 = \frac{q \lambda_0^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{\lambda_0^2 \alpha_-^2} - 1 \right) \alpha_- A_0 \cosh(\alpha_- d/2). \quad (6.65)$$

Substituindo (6.65) em (6.63) e resolvendo esta para A_0 , chega-se a

$$A_0 = \frac{1}{q} \frac{\epsilon \alpha_-^2 \operatorname{sech}(\alpha_- d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{V_0}{2} \frac{r^2}{R^2} \quad (6.66)$$

e, substituindo (6.66) em (6.65), encontra-se

$$C_1 = \frac{2(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_-}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{V_0}{2} \frac{r^2}{R^2}. \quad (6.67)$$

De posse dos coeficientes A_0 e C_1 , pode-se escrever $\nu_0(z)$. Substituindo (6.66) e (6.67) em (6.47), obtém-se

$$\nu_0(z) = \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- z - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \sinh(\alpha_- z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{r^2}{R^2} V_0. \quad (6.68)$$

Para $n \geq 1$, a partir de (6.62), a função em (6.49) com $z = d/2$ resulta em

$$\nu_n(z = d/2) = 2C_3 \sinh(\kappa_n d/2) - \frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} 2A_n \sinh(\mu_n d/2) = \frac{V_0}{2} \frac{2r}{R^2} \frac{\xi_n}{\kappa_n}. \quad (6.69)$$

Usando agora (6.58) juntamente com (6.48) e (6.49), tem-se

$$2 \left(1 - \frac{1}{\lambda_0^2 \alpha_-^2} \right) \cosh(\mu_n d/2) \mu_n A_n + \frac{\epsilon}{q \lambda_0^2} 2\kappa_n C_3 \cosh(\kappa_n d/2) = 0. \quad (6.70)$$

Resolvendo (6.70) para A_n , obtém-se

$$A_n = \frac{\epsilon \alpha_-^2}{q} \frac{1}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2)} \frac{\cosh(\kappa_n d/2)}{\cosh(\mu_n d/2)} \frac{\kappa_n}{\mu_n} C_3. \quad (6.71)$$

Substituindo (6.71) em (6.69) e resolvendo-o para C_3 , encontra-se

$$C_3 = \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \operatorname{csch}(\kappa_n d/2)}{[\mu_n(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)]} \frac{V_0}{2} \frac{r}{R^2} \frac{\mu_n \xi_n}{\kappa_n} \quad (6.72)$$

e, substituindo (6.72) em (6.71), encontra-se

$$A_n = \frac{\epsilon \alpha_-^2}{q} \frac{\coth(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2)}{[\mu_n(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)]} \frac{V_0}{2} \frac{r}{R^2} \xi_n. \quad (6.73)$$

De posse dos coeficientes A_n e C_3 , pode-se escrever $\nu_n(z)$. Substituindo (6.73) e (6.72) em (6.49), obtém-se

$$\begin{aligned} \nu_n(z) &= \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \times \\ &\times \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n \sinh(\kappa_n z) - \kappa_n \cosh(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \sinh(\mu_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} \frac{r}{R^2} \frac{\xi_n}{\kappa_n} V_0. \end{aligned} \quad (6.74)$$

Finalmente, substituindo (6.68) e (6.74) em (6.36), tem-se que o potencial é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\rho, z) &= \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- z - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \sinh(\alpha_- z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{r^2}{R^2} V_0 + \frac{r}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi_n}{\kappa_n} \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \times \\ &\times \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n \sinh(\kappa_n z) - \kappa_n \cosh(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \sinh(\mu_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} J_0(\kappa_n \rho) V_0 \end{aligned} \quad (6.75)$$

e

$$\begin{aligned} V(\rho, z, t) &= \left\{ \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- z - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \sinh(\alpha_- z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} + \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi_n}{\kappa_n} \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \times \right. \\ &\times \left. \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n \sinh(\kappa_n z) - \kappa_n \cosh(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \sinh(\mu_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} J_0(\kappa_n \rho) \right\} \frac{r^2}{R^2} V_0 e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (6.76)$$

Essa é a forma analítica para o potencial elétrico da célula eletrolítica.

6.4 O campo elétrico e a impedância total

Como dito na seção 6.2, as linhas de campo entre as placas se limitam no intervalo $0 \leq \rho \leq r$, sendo que estas não possuem componentes radiais devido ao fato de a distância entre as placas ser muito menor do que a dimensão do eletrodo. Desse modo, o campo elétrico entre as placas terá somente a componente na direção z , isto é,

$$\mathbf{E}(\rho, z, t) = -\nabla V(\rho, z, t), \quad (6.77)$$

$$\mathbf{E}(\rho, z, t) = -\frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial z} \hat{z}, \quad (6.78)$$

e, escrevendo somente a magnitude do campo elétrico \mathbf{E} na direção z , tem-se

$$E_z(\rho, z, t) = -\frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial z}. \quad (6.79)$$

Utilizando a lei de Gauss do eletromagnetismo na forma integral,

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{a} = \frac{Q_{enc}}{\epsilon}, \quad (6.80)$$

é possível calcular a carga encerrada, Q_{enc} , pela superfície Gaussiana S , que engloba a região de interesse. Aqui, ϵ é a permissividade elétrica do meio que se encontra entre as placas. Como o campo elétrico entre as placas aponta na direção que vai do eletrodo carregado positivamente para o negativamente, isto é, na direção $-\hat{z}$, tem-se, em $z = d/2$, no eletrodo positivo, um acúmulo de cargas negativas, de modo que

$$\int_S E_z(\rho, d/2, t) da = -\frac{Q(d/2, t)}{\epsilon} \quad (6.81)$$

e

$$Q(d/2, t) = -\epsilon \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^r E_z(\rho, d/2, t) \rho d\rho. \quad (6.82)$$

Usando (6.79) e aplicando-o no potencial encontrado no final da seção 6.3, expressão (6.76), é possível calcular o campo elétrico entre as placas e, conseqüentemente, a partir de (6.82), pode-se calcular a carga elétrica entre os eletrodos, a qual é dada por

$$Q(d/2, t) = \pi\epsilon \frac{r^2}{R^2} \left\{ \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \cosh(\alpha_- d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} r^2 \alpha_- + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{\kappa_n} \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \times \right. \\ \left. \times \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \cosh(\kappa_n z) - \cosh(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \cosh(\mu_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\} V_0 e^{i\omega t}. \quad (6.83)$$

Pode-se, ainda, escrever

$$Q(d/2, t) = \mathcal{Q}(d/2) e^{i\omega t}, \quad (6.84)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(d/2) = \pi\epsilon \frac{r^2}{R^2} \left\{ \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \cosh(\alpha_- d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} r^2 \alpha_- + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{\kappa_n} \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \times \right. \\ \left. \times \frac{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \cosh(\kappa_n z) - \cosh(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \cosh(\mu_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\} V_0. \end{aligned} \quad (6.85)$$

A corrente elétrica $I(t)$ que passa pelo circuito externo e é responsável pelo acúmulo de cargas nos eletrodos é dada por

$$I(t) = \frac{\partial \mathcal{Q}(d/2, t)}{\partial t} = \mathcal{Q}(d/2) \frac{de^{i\omega t}}{dt} = i\omega \mathcal{Q}(d/2, t) = \mathcal{I} e^{i\omega t}, \quad (6.86)$$

em que $\mathcal{I} \equiv i\omega \mathcal{Q}(d/2)$. Portanto, em $z = d/2$, tem-se que

$$\begin{aligned} \mathcal{I} = -i\omega\pi\epsilon \frac{r^2}{R^2} \alpha_-^2 \lambda_0^2 \left\{ \frac{r^2 \alpha_-}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{\kappa_n} \frac{\coth(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\} V_0. \end{aligned} \quad (6.87)$$

A impedância total da célula eletrolítica é dada por

$$\mathcal{Z} = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0}{\mathcal{I}}. \quad (6.88)$$

Substituindo (6.87) em (6.88), obtém-se

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = i \frac{R^2}{\omega\pi\epsilon r^2 \lambda_0^2 \alpha_-^2} \left\{ \frac{r^2 \alpha_-}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2)} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{\kappa_n} \frac{\coth(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (6.89)$$

A expressão acima, encontrada para a impedância elétrica da célula eletrolítica, possui as funções de Bessel com a dependência radial dentro da soma. É possível mostrar que essa série não converge. Para valores muito grandes de κ_n , as funções de Bessel possuem um comportamento assintótico do tipo $J_\nu(x) \sim \sqrt{2/\pi x} \cos(x - (2\nu + 1)\pi/4) + O(x^{-3/2})$ [60]. Como elas estão elevadas ao quadrado na expressão (6.89), elas contribuem somente com valores positivos entre 0 e 1 devido à função cosseno. Se se lembrar que $\mu_n = \sqrt{\kappa_n^2 + \alpha_-^2}$ no limite assintótico, $\mu_n \rightarrow \kappa_n$. Dessa forma, o termo $\mu_n/\kappa_n \rightarrow 1$ e as funções trigonométricas hiperbólicas tendem a 1 também. Portanto, no limite assintótico, a série tem a seguinte forma:

$$\sum_n \frac{\mu_n}{\kappa_n} \frac{\coth(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \sim \sum_n \frac{1}{\kappa_n}. \quad (6.90)$$

Como κ_n são os zeros da função de Bessel no limite assintótico, ele obedece ao comportamento da função cosseno, isto é, $\kappa_n \rightarrow n$, e isso mostra que a série é divergente.

O fato de a série no termo radial ser divergente impossibilita qualquer tipo de análise confiável. Para verificar, pelo menos, se a impedância elétrica na expressão (6.89) possui uma forma analítica correta, toma-se o limite unidimensional e o compara com o resultado já conhecido na referência [18].

No limite em que a borda da célula eletrolítica tende à borda do eletrodo, isto é, $R \rightarrow r$, o segundo termo entre chaves é zero para qualquer n , pois $J_1(\kappa_n R) = 0$. Desse modo, obtém-se a seguinte expressão:

$$\mathcal{Z} = i \frac{1}{\omega \pi r^2 \epsilon \lambda_0^2 \alpha_-^3} \left\{ (1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - 2 \tanh(\alpha_- d/2) \right\}. \quad (6.91)$$

Lembrando que $\alpha_-^2 = 1/\lambda_0^2 + i\omega/D$, pode-se manipular a expressão e obter

$$\mathcal{Z} = -i \frac{2}{\omega \epsilon \alpha_-^2 S} \left\{ \frac{1}{\lambda_0^2 \alpha_-} \tanh(\alpha_- d/2) + i \frac{\omega d}{2D} \right\}, \quad (6.92)$$

que é o mesmo resultado obtido em [18] na análise de uma célula eletrolítica no caso unidimensional.

6.5 Segundo caso: eletrodos sujeitos a efeitos de adsorção

Para entender como o processo de adsorção visto na seção 4.1 pode acontecer no caso de uma célula eletrolítica, imagina-se a superfície dos eletrodos em contato com um líquido, mas desconsiderando qualquer tipo de fenômeno que possa acontecer na interface entre o eletrodo e o líquido. Essas superfícies, mesmo quando passam por um processo de limpeza muito elaborado e submetidas a um processo de polimento, ainda possuem sítios que permitem o alojamento de partículas do líquido que se encontra em contato. Esse fenômeno, como mencionado, acontece devido a forças interatômicas entre as partículas do líquido e da superfície do eletrodo. Nesta seção, o objetivo é analisar a impedância elétrica desse sistema quando os fenômenos de adsorção e dessorção se fazem presentes.

As equações utilizadas nas seções 6.1 e 6.2 ainda são válidas. A única alteração que se deve fazer para considerar os efeitos de adsorção e dessorção nas superfícies do eletrodo é na condição de contorno (6.20): a densidade de corrente normal ao eletrodo era igual a zero, de maneira que nenhum tipo de corrente exista nas placas; agora, considera-se que essa condição assume um termo diferente de zero para caracterizar os processos de adsorção e dessorção. Dessa forma, escrevem-se

$$\mathbf{J}_\pm(\rho \leq r, \pm d/2, t) \cdot \mathbf{N} = \Omega \delta n_\pm(\rho, \pm d/2, t) \quad (6.93)$$

e

$$[\mathbf{J}_+(\rho \leq r, d/2, t) - \mathbf{J}_-(\rho \leq r, d/2, t)] \cdot \mathbf{N} = \Omega \Psi_-(\rho, d/2, t), \quad (6.94)$$

em que Ω é o termo responsável pelos processos de adsorção e dessorção. Utilizando (6.14), pode-se escrever a condição de contorno (6.94) como

$$\left. \frac{\partial \Psi_-(\rho, z, t)}{\partial z} \right|_{z=\frac{d}{2}} + \bar{\Omega} \Psi_-(\rho, d/2, t) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \left. \frac{\partial V(\rho, z, t)}{\partial z} \right|_{z=\frac{d}{2}} = 0, \quad (6.95)$$

em que $\bar{\Omega} \equiv \Omega/D$. Substituindo (6.22) e (6.21) em (6.95), tem-se

$$\left. \frac{\partial \psi_-(\rho, z)}{\partial z} \right|_{z=\pm\frac{d}{2}} + \bar{\Omega} \psi_-(\rho, z = d/2) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \left. \frac{\partial \mathcal{V}(\rho, z)}{\partial z} \right|_{z=\frac{d}{2}} = 0. \quad (6.96)$$

Usando (6.35) e (6.36), obtém-se

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d\gamma_0(z)}{dz} + \bar{\Omega} \gamma_0(z) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_0(z)}{dz} \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} + \\ & \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{d\gamma_n(z)}{dz} + \bar{\Omega} \gamma_n(z) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \frac{d\nu_n(z)}{dz} \right] \Big|_{z=\frac{d}{2}} J_0(\kappa_n \rho) = 0. \end{aligned} \quad (6.97)$$

Assim como feito no caso dos eletrodos bloqueantes na seção 6.3, aplica-se aqui a condição de ortogonalidade das funções de Bessel e obtém-se, para $m = 0$, em que $\kappa_m = \kappa_0$, a seguinte expressão:

$$\left. \frac{d\gamma_0(z)}{dz} \right|_{z=\frac{d}{2}} + \bar{\Omega} \gamma_0(d/2) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \left. \frac{d\nu_0(z)}{dz} \right|_{z=\frac{d}{2}} = 0; \quad (6.98)$$

e para $m = n$, isto é, $\kappa_m = \kappa_n$, encontra-se

$$\left. \frac{d\gamma_n(z)}{dz} \right|_{z=\frac{d}{2}} + \bar{\Omega} \gamma_n(d/2) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} \left. \frac{d\nu_n(z)}{dz} \right|_{z=\frac{d}{2}} = 0. \quad (6.99)$$

Para determinar as constantes A_0, C_1, A_n e C_3 , segue-se aqui com o mesmo procedimento da seção 6.3, mas de forma breve desta vez.

Para $n = 0$, usando (6.46) e (6.47) em (6.98), tem-se

$$2 \left[\left(1 - \frac{1}{\lambda_0^2 \alpha_-^2} \right) \alpha_- + \bar{\Omega} \tanh(\alpha_- d/2) \right] A_0 \cosh(\alpha_- d/2) + \frac{\epsilon}{q\lambda_0^2} C_1 = 0. \quad (6.100)$$

Resolvendo (6.100) para C_1 , obtém-se

$$C_1 = \frac{q}{\epsilon \alpha_-} 2 \cosh(\alpha_- d/2) \left[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_- \tanh(\alpha_- d/2) \right] A_0. \quad (6.101)$$

E substituindo esse resultado em (6.63), é possível determinar a constante A_0 , a qual é dada por

$$A_0 = \frac{\epsilon \alpha_-^2}{q} \frac{\operatorname{sech}(\alpha_- d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - (2 + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2) \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{V_0}{2} \frac{r^2}{R^2}. \quad (6.102)$$

Usando a condição de contorno (6.61) juntamente com (6.47) e substituindo o coeficiente A_0 dado por (6.102), obtém-se o coeficiente C_1 , o qual pode ser escrito como

$$C_1 = \frac{2 [(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\alpha_- d/2)]}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - (2 + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2) \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{V_0}{2} \frac{r^2}{R^2}. \quad (6.103)$$

De posse dos coeficientes A_0 e C_1 , pode-se encontrar $\nu_0(z)$ para o caso em que os eletrodos estão sujeitos a processos de adsorção e dessorção. Substituindo (6.102) e (6.103) em (6.47), tem-se

$$\nu_0(z) = \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\alpha_- d/2)] z - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \sinh(\alpha_- z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - (2 + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2) \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{r^2}{R^2} V_0. \quad (6.104)$$

Para $n \geq 1$, usando (6.48) e (6.49) em (6.99), obtém-se

$$\left[\left(1 - \frac{1}{\lambda_0^2 \alpha_-^2} \right) \mu_n + \bar{\Omega} \tanh(\mu_n d/2) \right] \cosh(\mu_n d/2) A_n + \frac{\epsilon}{q \lambda_0^2} \kappa_n C_3 \cosh(\kappa_n d/2) = 0. \quad (6.105)$$

Resolvendo (6.105) para C_3 , encontra-se

$$C_3 = \frac{q}{\epsilon \alpha_-^2} \frac{1}{\kappa_n} \frac{\cosh(\mu_n d/2)}{\cosh(\kappa_n d/2)} [(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\mu_n d/2)] A_n. \quad (6.106)$$

Para determinar a constante A_n , substitui-se a expressão (6.106) no resultado obtido quando se usa a condição de contorno (6.62) juntamente com a função (6.49). Desse modo, tem-se

$$A_n = \frac{\epsilon \alpha_-^2}{q} \frac{\coth(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \frac{V_0}{2} \frac{r}{R^2} \xi_n. \quad (6.107)$$

Substituindo (6.107) em (6.106), encontra-se

$$C_3 = \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\mu_n d/2)] \operatorname{csch}(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \frac{V_0}{2} \frac{r}{R^2} \frac{\xi_n}{\kappa_n}. \quad (6.108)$$

Em posse dos coeficientes A_n e C_3 , pode-se obter $\nu_n(z)$. Substituindo (6.107) e (6.108) em

(6.49), obtém-se

$$\nu_n(z) = \left\{ \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\mu_n d/2)] \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \sinh(\kappa_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} - \frac{\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \sinh(\mu_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \right\} \frac{r}{R^2} \frac{\xi_n}{\kappa_n} V_0. \quad (6.109)$$

Finalmente, substituindo (6.104) e (6.109) em (6.36), tem-se que o potencial no caso com adsorção é dado por

$$\mathcal{V}(\rho, z) = \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\alpha_- d/2)] z - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \sinh(\alpha_- z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - [2 + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 d] \tanh(\alpha_- d/2)} \frac{r^2}{R^2} V_0 + \frac{r}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi_n}{\kappa_n} \left\{ \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\mu_n d/2)] \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \sinh(\kappa_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} - \frac{\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \sinh(\mu_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \right\} J_0(\kappa_n \rho) V_0 \quad (6.110)$$

e

$$V(\rho, z, t) = \left\{ \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\alpha_- d/2)] z - \operatorname{sech}(\alpha_- d/2) \sinh(\alpha_- z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \alpha_- d - [2 + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 d] \tanh(\alpha_- d/2)} + \frac{1}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\xi_n}{\kappa_n} \left\{ \frac{[(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \tanh(\mu_n d/2)] \operatorname{csch}(\kappa_n d/2) \sinh(\kappa_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} - \frac{\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) \operatorname{sech}(\mu_n d/2) \sinh(\mu_n z)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \right\} J_0(\kappa_n \rho) \right\} \frac{r^2}{R^2} V_0 e^{i\omega t}. \quad (6.111)$$

Se se usar agora as equações (6.79) e (6.82), a carga total em $z = d/2$ é fornecida por

$$Q(d/2, t) = -\epsilon\pi \frac{r^2}{R^2} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \left\{ \frac{[\alpha_- + \bar{\Omega} \tanh(\alpha_- d/2)] r^2}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - [2 + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2 d] \tanh(\alpha_- d/2)} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\kappa_n} \frac{[\mu_n + \bar{\Omega} \tanh(\mu_n d/2)] \coth(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda_0^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\} V_0 e^{i\omega t}. \quad (6.112)$$

Assim, a corrente $I(t)$ é

$$I(t) = -i\omega\epsilon\pi \frac{r^2}{R^2} \lambda_0^2 \alpha_-^2 \left\{ \frac{[\alpha_- + \bar{\Omega} \tanh(\alpha_- d/2)] r^2}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - [2 + \bar{\Omega} \lambda^2 \alpha_-^2 d] \tanh(\alpha_- d/2)} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\kappa_n} \frac{[\mu_n + \bar{\Omega} \tanh(\mu_n d/2)] \coth(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\} V_0 e^{i\omega t} \quad (6.113)$$

Usando as equações (6.88) e (6.113), obtém-se a impedância do sistema

$$\mathcal{Z} = i \frac{R^2}{\omega\pi\epsilon r^2 \lambda_0^2 \alpha_-^2} \left\{ \frac{[\alpha_- + \bar{\Omega} \tanh(\alpha_- d/2)] r^2}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) d \alpha_- - [2 + \bar{\Omega} \lambda^2 \alpha_-^2 d] \tanh(\alpha_- d/2)} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\kappa_n} \frac{[\mu_n + \bar{\Omega} \tanh(\mu_n d/2)] \coth(\kappa_n d/2)}{(1 - \lambda_0^2 \alpha_-^2) \mu_n - [\kappa_n \coth(\kappa_n d/2) + \bar{\Omega} \lambda^2 \alpha_-^2] \tanh(\mu_n d/2)} \left[\frac{J_1(\kappa_n r)}{J_0(\kappa_n R)} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (6.114)$$

O comportamento da série nessa expressão possui o mesmo comportamento assintótico visto na expressão (6.89), independentemente do termo de adsorção, já que esse não está vinculado ao índice da soma. Algumas análises com termos de adsorção foram feitas, como a isoterma de Langmuir [18] e a condição de Chang-Jaffé [113], mas a série possui o comportamento do tipo $1/n$, o qual é divergente e, portanto, impossibilita qualquer tipo de conclusão. Dessa forma, assim como no caso anterior, foi feito o limite do caso unidimensional, sendo que aqui se considerou também o limite em que os processos de adsorção e dessorção não são mais admitidos. Vê-se, portanto, que, se o termo de adsorção é igual a zero, $\Omega = 0$, recupera-se a impedância elétrica dada por (6.89), a qual, no limite em que $R \rightarrow r$, obtém (6.92).

6.6 Sobre os resultados

As expressões tridimensionais obtidas para a impedância elétrica da célula eletrolítica foram analisadas e ajustadas para dados experimentais, a fim de testar a validade do modelo. A parte teórica concordou razoavelmente com os dados experimentais obtidos das medidas de água Milli-Q. O motivo destes não serem apresentados aqui se deve ao fato de que a série no segundo termo das equações (6.89) e (6.114) não converge. Isso pode ser observado pela posição em que os zeros da função de Bessel se encontram dentro da somatória, igualando-se, no limite assintótico, a uma série do tipo $1/n$, portanto, divergente. Para o caso em que se considerou o termo responsável por fenômenos de adsorção e dessorção, o mesmo resultado foi obtido, impossibilitando análises mais precisas.

Apesar dos resultados não terem sido exatamente o esperado, têm-se algumas perspectivas para este trabalho. Pretende-se fazer outras análises, a fim de aprimorar este modelo, e tentar

encontrar alguma solução para o problema da divergência, considerando, por exemplo, alguma condição de contorno diferente. Apesar disso, vê-se que o resultado obtido é razoável no limite em que a borda do porta amostras tende ao raio dos eletrodos, recuperando o caso unidimensional dado pela equação (6.92), o qual mostra uma concordância razoável quando comparado aos dados experimentais de impedância elétrica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No decorrer desse trabalho, viu-se como o estudo de fenômenos difusivos estão presentes em diversos sistemas. Além disso, observou-se que explicações adequadas para tais comportamentos vêm sendo buscadas por algum tempo. O fato de a equação de difusão não explicar alguns desses fenômenos de transporte levou pesquisadores a formular teorias para suprir essas dificuldades. Dessa forma, verificou-se que a caminhada aleatória contínua no tempo permite analisar sistemas que possuem comportamentos distintos quando se escolhe diferentes distribuições de passos e de intervalos de tempo para eles. Observaram-se quatro casos distintos: (i) $\langle x^2 \rangle$ e $\langle t \rangle$ finitos levam à equação de difusão usual; (ii) $\langle x^2 \rangle$ finito e $\langle t \rangle$ divergente conduzem a uma equação fracionária de Schneider-Wyss; (iii) $\langle x^2 \rangle$ divergente e $\langle t \rangle$ finito resultam em uma equação fracionária do tipo difusão, com o operador de Riesz-Weyl atuando como derivada fracionária na coordenada espacial; (iv) $\langle x^2 \rangle$ e $\langle t \rangle$ divergem de maneira que uma equação fracionária do tipo difusão seja obtida tendo operadores fracionários tanto na coordenada espacial quanto na temporal.

No quarto capítulo, analisou-se, primeiramente, um sistema com vínculo geométrico em que partículas presentes no volume podiam interagir com uma superfície esférica de raio \mathcal{R} , de modo que a interface volume-superfície da esfera estivesse sujeita a fenômenos de adsorção e dessorção. Verificou-se que os resultados dependem do *kernel* da condição de contorno, de maneira que diversos comportamentos pudessem ser observados dependendo de sua escolha. Para o caso do *kernel*, $\bar{\kappa}(s) = \kappa' s^{-\alpha}$, que implica uma dependência não linear no tempo, calculou-se a função de Green e a taxa de sobrevivência das partículas no volume. Mostrou-se que essa quantidade física do sistema exhibe comportamentos diferentes para os valores analisados, tendo, dentre os casos analisados, uma maior taxa de sobrevivência para o caso em que $\alpha = 1/2$.

Posteriormente, no quinto capítulo, analisou-se um sistema sujeito a uma equação fracionária do tipo difusão contendo operadores de derivada fracionária de Riemann-Liouville e de Riesz-Weyl na coordenada temporal e na espacial respectivamente, e também investigou-se um termo que representa a generalização de uma equação cinética de primeira ordem. A equação atribuída ao sistema tinha como objetivo estudar como uma substância com densidade de partículas $\rho(x, t)$ se difunde em meio a outra substância. A solução para a densidade de partículas foi encontrada em termos das taxas genéricas de sorção e dessorção, isto é, $k_f(t)$ e $k_b(t)$, então, diferentes formas foram atribuídas a essas taxas para observar como essas alterações influenci-

avam na difusão das partículas. Constatou-se que os resultados para o desvio quadrático médio mostram a existência de um regime temporal em que ocorrem processos difusivos anômalos, mesmo quando o termo que rege os processos de reação é dado por uma equação cinética usual.

Além disso, observou-se que, dependendo da escolha desses termos de reação, um regime estacionário pode se manifestar. Os comportamentos pertinentes à taxa de sobrevivência revelaram-se altamente susceptíveis às taxas de sorção e dessorção. Nos limites assintóticos, foi possível observar que a taxa de sobrevivência exibe comportamentos em que: (i) permanece quase a mesma do tempo inicial; (ii) mantém-se constante após decair um pouco; (iii) decresce para zero de maneira parecida com $S(t) \sim t^{-1/2}$. Analisou-se, também, a dispersão do sistema para diferentes valores da variável μ e para diferentes taxas de sorção e dessorção. Para o caso em que $\mu = 2$, o comportamento da distribuição assemelhou-se a uma Gaussiana; já para $\mu = 3/2$, a distribuição ficou com um formato de uma distribuição de cauda longa. Neste caso, isso sugere que as partículas são regidas por uma distribuição de saltos longos, caracterizando um comportamento anômalo. Pode-se dizer, então, que um sistema regido por tal equação pode apresentar uma variedade enorme de comportamentos, dos quais muitos são anômalos.

No último capítulo do trabalho, analisou-se o sistema físico que consistia em uma célula eletrolítica tridimensional. O interesse era saber qual a impedância elétrica do sistema devido à mobilidade dos íons no volume. Para realizar tal tarefa, primeiramente considerou-se que os eletrodos eram bloqueantes e que nenhum tipo de corrente existia em sua superfície, de maneira que processos na interface sólida-líquida não acontecesse. O resultado obtido sujeito às condições de contorno impostas possui uma série que, assintoticamente, evolui como $1/n$, a qual é divergente. Isso impossibilitou qualquer análise posterior do modelo. A fim de testar a expressão analítica obtida, o limite em que as bordas do porta amostras tende ao raio dos eletrodos foi considerado e, de fato, recuperou-se a expressão para o modelo unidimensional.

Na segunda parte desse modelo, considerou-se que os eletrodos estivessem sujeitos a fenômenos de superfície, como adsorção e dessorção. Para obter a expressão analítica da impedância elétrica do sistema, o mesmo procedimento foi feito. Obteve-se o resultado em termos de uma série que, no limite assintótico, exibe um comportamento $1/n$, sendo, mais uma vez, divergente. Porém, analisando os casos limites, em que o termo que representa os processos de adsorção-dessorção é nulo, recupera-se o caso para eletrodos bloqueantes, que, por sua vez, no limite em que as bordas do porta amostras tende ao raio dos eletrodos, conduz ao caso unidimensional.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretende-se realizar uma análise um pouco diferente do problema da célula eletrolítica. Uma das ideias é fazer algumas alterações na condição de contorno do campo elétrico, considerando que ele possua distorções nas bordas do eletrodo, e observar como essa propriedade pode interferir no resultado final e trazer algum tipo de alteração que torna a expressão convergente.

Um outro problema que se pretende analisar é para o caso da liberação de fármacos. Analisando uma equação fracionária associada a esse sistema, pretende-se resolvê-la pelo formalismo da função de Green, atribuindo condições de contorno diferentes para dentro e fora do fármaco,

as quais estariam relacionadas com a solubilidade dele e com sua taxa de difusão no meio em que se encontra. Alguns outros problemas envolvendo células eletrolíticas e equações fracionárias para fenômenos difusivos também estão previstos.

APÊNDICE A

FUNÇÕES ESPECIAIS

A.1 A equação de Bessel e suas primeiras soluções

As funções de Bessel aparecem em vários problemas de interesse físico nas mais diversas áreas, como eletricidade, calor, hidrodinâmica, mecânica quântica etc. Por envolver simetria cilíndrica, elas são chamadas, por vezes, de funções cilíndricas. Em muitos aspectos, podem ser comparadas às funções seno e cosseno, pois, assim como estas últimas, as funções de Bessel apresentam as seguintes características: são soluções de uma equação diferencial; elas podem ser representadas como uma série de potência; seus gráficos podem ser desenhados e são oscilantes assim como as funções seno e cosseno, porém essas oscilações são amortecidas; e, ainda, diversas fórmulas, conhecidas como relações de recorrência, podem ser escritas. A equação de Bessel, a qual dá origem à solução que são as funções de Bessel, pode ser derivada, por exemplo, da equação de Poisson em coordenadas cilíndricas ao resolver a parte radial usando o método de separação de variáveis.

A equação de Bessel é escrita da seguinte forma:

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - \nu^2) y = 0 \quad (\text{A.1})$$

ou

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

em que ν é uma constante chamada de *ordem* da função de Bessel. A equação (A.1) pode ser resolvida por meio do método de séries de potência, assumindo que

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^{n+s}. \quad (\text{A.3})$$

A solução da equação de Bessel é dada da seguinte forma:

$$J_\nu(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\Gamma(n+1)\Gamma(n+1+\nu)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n+\nu}. \quad (\text{A.4})$$

Uma simples análise permite ver que as soluções para $-\nu$ são apenas uma combinação linear das funções de Bessel com $\nu > 0$, isto é,

$$J_{-\nu}(x) = (-1)^\nu J_\nu(x). \quad (\text{A.5})$$

No entanto, a equação de Bessel é uma equação diferencial de segunda ordem e necessita de duas soluções independentes. Em geral, essa segunda solução é dada pelas funções de Neumann, que são uma combinação linear de $J_{-\nu}(x)$ e $J_\nu(x)$, dada por

$$N_\nu(x) = \frac{\cos(\pi\nu)J_\nu(x) - J_{-\nu}(x)}{\sin(\pi\nu)}, \quad (\text{A.6})$$

de forma que a solução geral é escrita da seguinte forma:

$$y = AJ_\nu(x) + BN_\nu(x). \quad (\text{A.7})$$

Em livros sobre as funções de Bessel e em outros de métodos de física matemática, é possível encontrar várias propriedades dessas funções. Listam-se aqui algumas das mais conhecidas, incluindo algumas que foram usadas neste trabalho:

$$\frac{d}{dx} [x^\nu J_\nu(ax)] = ax^\nu J_{\nu-1}(ax), \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d}{dx} [x^{-\nu} J_\nu(ax)] = -ax^\nu J_{\nu+1}(ax), \quad (\text{A.9})$$

$$J_{\nu-1}(ax) + J_{\nu+1}(ax) = \frac{2\nu}{ax} J_\nu(ax), \quad (\text{A.10})$$

e

$$J_{\nu-1}(ax) - J_{\nu+1}(ax) = \frac{2}{a} \frac{d}{dx} J_\nu(ax) \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d}{dx} J_\nu(ax) = aJ_{\nu-1}(ax) - \frac{\nu}{x} J_\nu(ax) = \frac{\nu}{x} J_\nu(ax) - aJ_{\nu+1}(ax). \quad (\text{A.12})$$

Essas propriedades são geralmente denominadas de relações de recursão. Outras propriedades também são importante, como a ortogonalidade das funções de Bessel, dada por

$$\int_0^a dx x J_\nu(\alpha x) J_\nu(\beta x) = \begin{cases} \frac{a^2}{2} J_{\nu+1}^2(\alpha a) = \frac{a^2}{2} J_{\nu-1}^2(\alpha a) = \frac{a^2}{2} J_\nu'^2(\alpha a) & \text{se } \alpha = \beta, \\ 0 & \text{se } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

Existem, ainda, outras formas de se escrever a ortogonalidade em (A.13) usando as relações de

recorrência (A.8) a (A.12).

Outra utilidade das funções de Bessel é na solução de equações diferenciais que não sejam a equação de Bessel. A equação diferencial

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1-2a}{x} \frac{dy}{dx} + \left[(bcx^{c-1})^2 + \frac{a^2 - \nu^2 c^2}{x^2} \right] y = 0 \quad (\text{A.14})$$

tem como solução

$$y = x^\alpha Z_\nu (bx^c), \quad (\text{A.15})$$

em que a, b, c e ν são constantes e Z pode ser tanto a função de Bessel J , a de Neumann N ou, ainda, qualquer combinação linear dessas. Usando a equação (A.14), com $a = 0, b = K$ e $c = 1$, tem-se

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left(K^2 - \frac{\nu^2}{x^2} \right) y = 0, \quad (\text{A.16})$$

que pode ser facilmente identificada com a equação de Bessel (A.2), com o primeiro termo entre parênteses igual a K^2 . Essa equação possui como solução as funções de Bessel, entretanto, com o termo K dentro do argumento da função, isto é,

$$y = AJ_\nu(Kx) + BN_\nu(Kx). \quad (\text{A.17})$$

Além dessa, existem outras equações que fornecem soluções particulares e que são escritas em termos das funções de Bessel. Contudo, algumas delas são mais conhecidas e serão comentadas na seção seguinte.

A.1.1 Outros tipos de funções de Bessel

As funções de Bessel $J_\nu(x)$ e de Neumann $N_\nu(x)$ também são chamadas de funções de Bessel de primeira e segunda espécie respectivamente. Existem outras funções relacionadas por meio de algum tipo de combinação de $J_\nu(x)$ e $N_\nu(x)$, que também são chamadas de funções de Bessel. A seguir, algumas dessas funções serão apresentadas.

• Funções de Hankel ou funções de Bessel de terceira espécie

$$H_\nu^{(1)}(x) = J_\nu(x) + iN_\nu(x) \quad (\text{A.18})$$

e

$$H_\nu^{(2)}(x) = J_\nu(x) - iN_\nu(x). \quad (\text{A.19})$$

A partir dessas equações é possível observar como as funções de Bessel se assemelham com as funções seno e cosseno. Assim como as exponenciais $e^{\pm ix}$ podem ser escritas como combinações entre senos e cossenos envolvendo $i = \sqrt{-1}$, isto é, $e^{\pm ix} = \cos(x) \pm i \sin(x)$, as funções de Hankel são escritas da mesma forma.

• **Funções de Bessel modificadas ou hiperbólicas**

As soluções da equação

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} - (x^2 + p^2) y = 0 \quad (\text{A.20})$$

são, pela equação (A.14), dadas por $Z_\nu(ix)$. As duas soluções independentes da equação (A.20) comumente usadas são

$$I_\nu(x) = i^{-\nu} J_\nu(ix) \quad (\text{A.21})$$

e

$$K_\nu(x) = \frac{\pi}{2} i^{\nu+1} H_\nu^{(1)}(ix). \quad (\text{A.22})$$

Mais uma vez, essas soluções podem ser comparadas com as funções seno e cosseno, pois $\sinh(x) = -i \sin(ix)$ e $\cosh(x) = \cos(ix)$. Devido a essa analogia, as funções I e K são chamadas de funções de Bessel hiperbólicas.

• **Funções esféricas de Bessel**

Se $\nu = (2n + 1)/2 = n + \frac{1}{2}$, em que n é um inteiro, então, as funções $J_\nu(x)$ e $N_\nu(x)$ são chamadas de funções de Bessel de ordem ímpar meio inteira e as funções esféricas de Bessel estão intimamente relacionadas a elas, como pode ser visto a seguir:

$$j_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{(2n+1)/2}(x) = x^n \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \left(\frac{\sin(x)}{x} \right), \quad (\text{A.23})$$

$$y_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} Y_{(2n+1)/2}(x) = -x^n \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^n \left(\frac{\cos(x)}{x} \right), \quad (\text{A.24})$$

$$h_n^{(1)}(x) = j_n(x) + iy_n(x) \quad (\text{A.25})$$

$$h_n^{(2)}(x) = j_n(x) - iy_n(x). \quad (\text{A.26})$$

Esses tipos de funções aparecem em uma variedade de problemas relacionados com vibração, especialmente quando coordenadas esféricas são utilizadas.

• **Funções de Airy**

A equação diferencial de Airy é

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - xy = 0. \quad (\text{A.27})$$

Comparando-a com a equação (A.14), a solução daquela é dada por

$$y = \sqrt{x} Z_{1/3} \left(\frac{2}{3} i x^{3/2} \right) \quad (\text{A.28})$$

e possui o argumento imaginário, de maneira que as soluções possam ser escritas em termo das funções de Bessel hiperbólicas I e K . As funções de Airy são definidas como

$$Ai(x) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{x}{3}} K_{1/3} \left(\frac{2}{3} x^{3/2} \right) \quad (\text{A.29})$$

e

$$Bi(x) = \sqrt{\frac{x}{3}} \left[I_{-1/3} \left(\frac{2}{3} x^{3/2} \right) + I_{1/3} \left(\frac{2}{3} x^{3/2} \right) \right]. \quad (\text{A.30})$$

Para $x < 0$, as funções de Airy podem ser expressas em termos de $J_{1/3}$ e $N_{1/3}$ ou das funções de Hankel de ordem $1/3$.

A.2 Função Gamma

A primeira definição da função Gamma é dada por

$$\Gamma(z) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}{z(z+1)(z+2) \cdots (z+n)} n^z, \quad \neq 0, -1, -2, -3, \dots \quad (\text{A.31})$$

A partir dessa representação, pode-se ver que

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}{(z+1)(z+2)(z+3) \cdots (z+n+1)} n^{z+1} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^z}{z+n+1} \cdot \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}{z(z+1)(z+2) \cdots (z+n)} n^z \\ &= z\Gamma(z). \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Também, observa-se que

$$\Gamma(1) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n(n+1)} n = 1. \quad (\text{A.33})$$

Usando (A.32) e (A.33), pode-se escrever

$$\begin{aligned} \Gamma(2) &= 1 \\ \Gamma(3) &= 2\Gamma(2) = 2 \\ \Gamma(4) &= 3\Gamma(3) = 2 \cdot 3 \\ &\vdots \\ \Gamma(n) &= 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (n-1) = (n-1)!. \end{aligned}$$

Uma segunda definição é dada por Euler pela integral definida

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^{\infty} dt e^{-t} t^{z-1}, \quad \text{Re}(z) > 0. \quad (\text{A.34})$$

A partir dessa expressão, é possível calcular a operação “fatorial” para números não inteiros. Um caso em particular é

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}. \quad (\text{A.35})$$

Além dessas duas definições, existem outras, por exemplo, a de Weierstrass:

$$\frac{1}{\Gamma(z)} \equiv z e^{\gamma z} \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{z}{n}\right) e^{-z/n} \quad (\text{A.36})$$

em que $\gamma = 0.5772156619 \dots$ é a constante de Euler-Mascheroni. Como pode ser visto na primeira definição, existe a restrição para números inteiros negativos. Para tais valores, a função Gamma diverge, como evidencia a figura A.1.

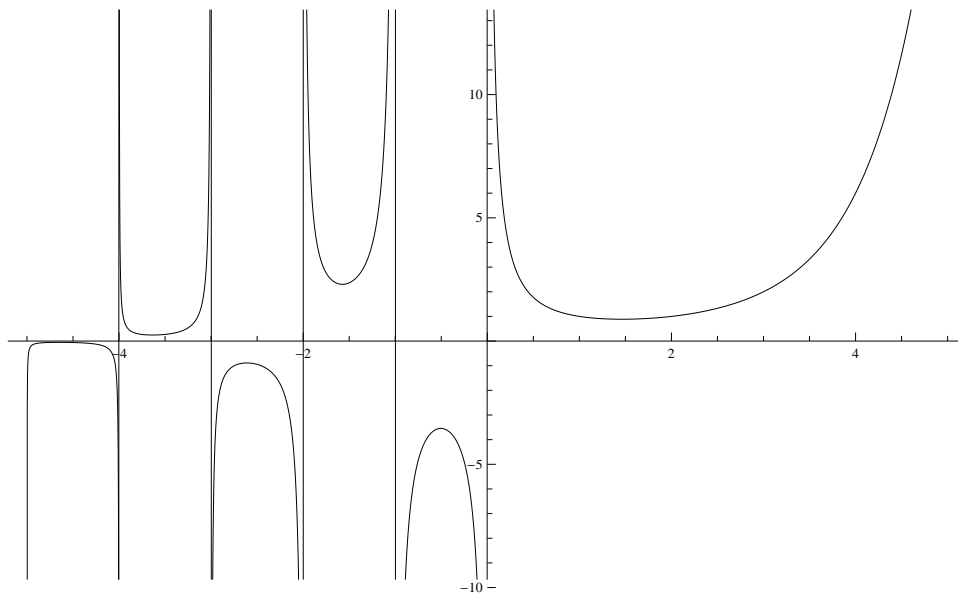


Figura A.1: Função $\Gamma(z)$ no intervalo $-5 < z < 5$.

APÊNDICE B

O MÉTODO DAS FUNÇÕES DE GREEN

B.1 Operadores Hermitianos

Operadores Hermitianos são importantes na teoria de Sturm-Liouville, isto é, para problemas de autovalores do tipo

$$\mathcal{L}u(x) = \lambda u(x), \quad (\text{B.1})$$

em que \mathcal{L} é um operador linear diferencial de segunda ordem que tem forma geral

$$\mathcal{L}(x) = p_0(x) \frac{d^2}{dx^2} + p_1(x) \frac{d}{dx} + p_2(x) \quad (\text{B.2})$$

A primeira característica desse um operador, que pode ser Hermitiano sob certas condições, é a de que, em uma equação de autovalores, todos os autovalores λ serão reais. Um operador Hermitiano é autoadjunto, isto é,

$$p_0'(x) = p_1(x). \quad (\text{B.3})$$

Essa característica permite reescrever o operador \mathcal{L} em (B.2) como

$$\mathcal{L}(x) = \frac{d}{dx} \left[p_0(x) \frac{d}{dx} \right] + p_2(x), \quad (\text{B.4})$$

de modo que a equação (B.1) possa ser reescrita como

$$\mathcal{L}u(x) = (p_0 u')' + p_2 u. \quad (\text{B.5})$$

Escrever o operador \mathcal{L} dessa forma é particularmente útil na solução de equações diferenciais completas, facilitando ainda mais quando os coeficientes p_0, p_1 e p_2 são constantes. Supõe-se multiplicar a expressão (B.5) por $v^*(x)$ e integrá-la no intervalo $a < x < b$,

$$\int_a^b dx v^*(x) \mathcal{L}u(x) = \int_a^b dx [v^*(p_0 u')' + v^* p_2 u]. \quad (\text{B.6})$$

Integrando (B.6) por partes, tem-se

$$\int_a^b dx v^*(x) \mathcal{L}u(x) = v^* p_0 u' \Big|_a^b + \int_a^b dx [-(v^*)' p_0 u' + v^* p_2 u]. \quad (\text{B.7})$$

Outra integração por partes conduz a

$$\begin{aligned} \int_a^b dx v^*(x) \mathcal{L}u(x) &= \left[v^* p_0 u' - (v^*)' p_0 u \right]_a^b + \int_a^b dx [p_0 (v^*)' u + v^* p_2 u] \\ &= \left[v^* p_0 u' - (v^*)' p_0 u \right]_a^b + \int_a^b dx (\mathcal{L}v)^* u. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Essa equação mostra que, se os termos de borda (primeiro termo do lado direito da igualdade) desaparecerem e o produto escalar não impor peso à integral no intervalo (a, b) , então, o operador é autoadjunto [61]. Para os termos de borda, pode-se ver facilmente que eles são zero se u e v são nulos nos pontos $x = a$ e $x = b$. Tais condições de contorno são denominadas de condições de contorno de Dirichlet. Vê-se que os termos de borda também são nulos se u' e v' são nulos nos pontos $x = a$ e $x = b$. Tais condições de contorno são chamadas de condições de contorno de Neumann. Alguns casos não tem nenhum desses dois tipos de condição de contorno, porém o termo de borda pode desaparecer se $v^* p_0 u \Big|_a = v^* p_0 u \Big|_b$ para todo u e v .

Supõe-se que o operador \mathcal{L} não seja autoadjunto, isto é,

$$p_0'(x) \neq p_1(x). \quad (\text{B.9})$$

Existe um método simples para torná-lo autoadjunto. Multiplicando a equação (B.1) por uma função $\omega(x)$, obtém-se

$$\omega(x) \mathcal{L}u(x) = \omega(x) \lambda u(x), \quad (\text{B.10})$$

de maneira que $\omega(x)$ seja escolhido da seguinte forma:

$$\omega(x) = \frac{1}{p_0} \exp \left(\int dx \frac{p_1(x)}{p_0(x)} \right), \quad (\text{B.11})$$

em que p_0 e p_1 são quantidades dadas em (B.2). Pode-se facilmente ver que, usando (B.2) e (B.11), tem-se

$$\omega(x) \mathcal{L}(x) = \bar{p}_0 \frac{d^2}{dx^2} + \bar{p}_1 \frac{d}{dx} + \omega(x) p_2(x), \quad (\text{B.12})$$

em que

$$\bar{p}_0 = \exp \left(\int dx \frac{p_1(x)}{p_0(x)} \right), \quad \bar{p}_1 = \frac{p_1}{p_0} \exp \left(\int dx \frac{p_1(x)}{p_0(x)} \right). \quad (\text{B.13})$$

Pode-se ver que

$$\bar{p}'_0 = \bar{p}_1 \quad (\text{B.14})$$

de maneira que o operador $\omega\mathcal{L}$ seja autoadjunto, podendo, então, escrever

$$\int_a^b dx v^*(x)\omega(x)\mathcal{L}u(x) = \left[v^*\bar{p}_0u' - (v^*)'\bar{p}_0u \right]_a^b + \int_a^b dx \omega(x) (\mathcal{L}v)^* u. \quad (\text{B.15})$$

B.2 Funções de Green

Considera-se uma equação diferencial de segunda ordem não homogênea, em que o operador é autoadjunto,

$$\mathcal{L}y \equiv \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dy}{dx} \right] + q(x)y = f(x), \quad (\text{B.16})$$

que é satisfeita no intervalo $a \leq x \leq b$, sujeito a condições de contorno homogêneas¹ que farão o operador \mathcal{L} ser Hermtiano. A função de Green para esse problema precisa satisfazer à seguinte equação:

$$\mathcal{L}G(x, x') = \delta(x - x'), \quad (\text{B.17})$$

de maneira que a solução da equação (B.16) seja dada por

$$y(x) = \int_a^b dx' G(x, x')f(x'), \quad (\text{B.18})$$

que pode ser facilmente verificada com a aplicação do operador \mathcal{L} e usando (B.17). Para operadores autoadjuntos, a seguinte identidade pode ser escrita:

$$\int_a^b dx [v(x)\mathcal{L}u(x) - u(x)\mathcal{L}v(x)] = \left[p(x) \left(v(x) \frac{du(x)}{dx} - u(x) \frac{dv(x)}{dx} \right) \right]_a^b \quad (\text{B.19})$$

e para o caso que $u(x) = y(x)$ e $v(x) = G(x, x')$:

$$\begin{aligned} \int_a^b dx [G(x, x')\mathcal{L}y(x) - y(x)\mathcal{L}G(x, x')] &= \left[p(x) \left(G(x, x') \frac{dy(x)}{dx} - y(x) \frac{d}{dx} G(x, x') \right) \right]_{x=a}^b \\ &= \int_a^b dx G(x, x')f(x) - y(x'), \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

¹Uma condição de contorno é dita homogênea se, no ponto em que a função ou a derivada for tomada, ela é igual a zero, de modo que nenhuma constante multiplicativa muda a condição de contorno imposta, por exemplo, $y(a) = 0$ e $y'(a) = 0$ são condições de contorno homogêneas.

de modo que

$$y(x') = \int_a^b dx G(x, x') f(x) - \left[p(x) \left(G(x, x') \frac{dy(x)}{dx} - y(x) \frac{d}{dx} G(x, x') \right) \right] \Big|_{x=a}^b. \quad (\text{B.21})$$

Se se integrar a equação (B.17) com relação a x em um intervalo muito pequeno que inclui o ponto $x = x'$, tem-se

$$\int_{x'-\varepsilon}^{x'+\varepsilon} dx \frac{d}{dx} \left[p(x) \frac{dG(x, x')}{dx} \right] + \int_{x'-\varepsilon}^{x'+\varepsilon} dx q(x) G(x, x') = \int_{x'-\varepsilon}^{x'+\varepsilon} dx \delta(x - x'), \quad (\text{B.22})$$

que pode ser simplificada para

$$p(x) \frac{dG(x, x')}{dx} \Big|_{x'-\varepsilon}^{x'+\varepsilon} + \int_{x'-\varepsilon}^{x'+\varepsilon} dx q(x) G(x, x') = 1. \quad (\text{B.23})$$

Essa equação não pode ser satisfeita no limite em que ε é muito pequeno se $G(x, x')$ e $dG(x, x')/dx$ são ambas contínuas (em x) em $x = x'$. Por outro lado, se a função de Green for contínua em todo o espaço, mas sua derivada for descontínua em $x = x'$, a equação (B.23) é satisfeita. De fato, no limite em que $\varepsilon \rightarrow 0$, a integral que compõe o segundo termo é nula, pois a função de Green é contínua e os limites de integração se tornam iguais, de modo a obter

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[\frac{dG(x, x')}{dx} \Big|_{x=x'+\varepsilon} - \frac{dG(x, x')}{dx} \Big|_{x=x'-\varepsilon} \right] = \frac{1}{p(x')}. \quad (\text{B.24})$$

Observa-se que a singularidade na derivada da função de Green não afeta o comportamento da função $y(x)$, isto é, não faz existir nenhuma descontinuidade nesta última devido a esse motivo em particular. E, como mencionado, a função de Green é contínua em $x = x'$,

$$G_{<}(x', x') = G_{>}(x', x'), \quad (\text{B.25})$$

em que $G_{<}(x', x')$ e $G_{>}(x', x')$ representam a função de Green nos intervalos $a \leq x \leq x'$ e $x' \leq x \leq b$ respectivamente.

Exemplo

Resolve-se aqui a seguinte equação diferencial usando o método das funções de Green:

$$- \frac{d^2}{dx^2} y(x) = f(x), \quad (\text{B.26})$$

com condições de contorno dadas por $y(0) = y(1) = 0$. Usando (B.16), pode-se identificar o

operador como

$$\mathcal{L} = -\frac{d^2}{dx^2}, \quad (\text{B.27})$$

de modo que $p(x) = -1$. Dessa maneira, tem-se

$$-\frac{d^2 G(x, x')}{dx^2} = \delta(x - x'). \quad (\text{B.28})$$

A partir dessa equação, pode-se escrever

$$\frac{d^2 G_{<}(x, x')}{dx^2} = 0, \quad 0 \leq x \leq x' \quad (\text{B.29})$$

e

$$\frac{d^2 G_{>}(x, x')}{dx^2} = 0, \quad x' \leq x \leq 1. \quad (\text{B.30})$$

As soluções dessas equações são dadas, respectivamente, por

$$G_{<}(x, x') = A + Bx \quad (\text{B.31})$$

e

$$G_{>}(x, x') = C + Dx. \quad (\text{B.32})$$

de modo que

$$G(x, x') = \begin{cases} A + Bx, & 0 \leq x \leq x' \\ C + Dx, & x' \leq x \leq 1. \end{cases} \quad (\text{B.33})$$

Usando as condições de contorno nos respectivos intervalos, têm-se

$$y(0) \rightarrow G_{<}(0, x') = A = 0 \quad (\text{B.34})$$

e

$$y(1) \rightarrow G_{>}(1, x') = C + D = 0 \rightarrow C = -D, \quad (\text{B.35})$$

de maneira que se reescreva (B.31) e (B.32) como

$$G_{<}(x, x') = Bx \quad (\text{B.36})$$

e

$$G_{>}(x, x') = D(x - 1). \quad (\text{B.37})$$

Usando a condição de descontinuidade da derivada (B.24), com $p(x) = -1$ e a condição de continuidade (B.25), obtêm-se, respectivamente,

$$D - B = -1 \quad (\text{B.38})$$

e

$$Bx' = D(x' - 1), \quad (\text{B.39})$$

e, substituindo (B.38) na relação anterior, encontram-se

$$B = 1 - x' \quad \text{e} \quad D = -x'. \quad (\text{B.40})$$

Substituindo essas constantes nas funções de Green, chega-se a

$$G(x, x') = \begin{cases} x(1 - x'), & 0 \leq x \leq x' \\ x'(1 - x), & x' \leq x \leq 1. \end{cases} \quad (\text{B.41})$$

Esse resultado pode ser verificado aplicando todas as condições impostas pelo problema.

REFERÊNCIAS

- [1] H. D. Anthony. *Science and its background*. London, 1948.
- [2] L. Vlahos, H. Isliker, Y. Kominis, K. Hizanidis. Normal and anomalous diffusion: a tutorial. 2008.
- [3] J. Siepmann, F. Siepmann. Mathematical modeling of drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 364:328–343, 2008.
- [4] J. Siepmann, N. A. Peppas. Modeling of drug release from delivery systems based on Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC). *Advanced Drug Delivery Reviews*, 48:139–157, 2001.
- [5] A. A. Tateishi. Desenvolvimento do conceito de difusão: de Fourier ao modelo de pente. Dissertação de mestrado, UEM, 2009.
- [6] T. L. Carus, J. S. Watson. *On the nature of things*. H. G. Bohn, 1851.
- [7] J. L. Dufresne. Jean-Baptiste Joseph Fourier et la découverte de l’effet de serre. *La Météorologie*, 53:42–46, 2006.
- [8] J. Herivel. *Joseph Fourier: the man and the physicist*. Clarendon Press, 1975.
- [9] T. N. Narasimhan. Fourier’s heat conduction equation: history, influence, and connections. *Reviews of Geophysics*, 37(1):151–172, 1999.
- [10] J. Fourier, F. Père & fils Didot, Biblioteca Provinciale, Regio Officio Topografico. *Theorie analytique de la chaleur, par M. Fourier*. chez Firmin Didot, Père et fils, 1822.
- [11] J. B. J. Fourier. *The analytical theory of heat*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2003.
- [12] G. S. Ohm, W. Francis, T. D. Lockwood. *The galvanic circuit investigated mathematically*. Van Nostrand’s science series. D. Van Nostrand Company, 1891.
- [13] J. Philibert. One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. *Diffusion Fundamentals*, 2:1–10, 2005.

-
- [14] B. Pourprix, R. Locqueneux. *Fundamenta Scientiae*, 8(2):147–171, 1987.
- [15] A. Fick. Über Diffusion. *Poggendorff's Annalen der Physik*, 170:59–86, 1855.
- [16] A. Fick. On liquid diffusion. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, pages 30–39, 1855.
- [17] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands. *The Feynman lectures on physics*, volume 2 of *The Feynman lectures on physics*. Basic Books, 2013.
- [18] G. Barbero, L. R. Evangelista. *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. Liquid Crystals Book Series. CRC Press, 2005.
- [19] R. Brown. Additional remarks on active molecules. *Philosophical Magazine*, 6:161–166, 1829.
- [20] R. Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july, and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine*, 4:161–173, 1828.
- [21] R. Metzler, J. Klafter. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Physics Reports*, 339(1):1–77, 2000.
- [22] A. Einstein. Über die von der Molekularkinetischen Theorie der Wärme Geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [23] A. Einstein. *Investigations on the theory of the brownian movement*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 1956.
- [24] L. Bachelier. Theory of speculation. *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*, 3(17):21–86, 1900.
- [25] R. Becker. Theory of heat. *Springer*, 1967.
- [26] R. Becker. *Theorie der Wärme*. Berlin, 1955.
- [27] J. Perrin. Descontinuous structure of matter. *Nobel Lectures*, 1926.
- [28] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *Académie des Sciences (Paris)*, 146:530–533, 1908.
- [29] Don S. Lemons, A. Gythiel. Paul Langevin's 1908 paper "On the theory of Brownian motion" ["Sur la théorie du mouvement Brownien" C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530-533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65(11), 1997.

- [30] S. R. Salinas. *Introdução à física estatística*, volume 9. EDUSP, 1997.
- [31] L. F. Richardson. Atmospheric diffusion shown on a distance-neighbour graph. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series, A* 110:709–737, 1926.
- [32] L. F. Richardson. Some measurements of atmospheric turbulence. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series, A* 221:128, 1920.
- [33] G. M. Viswanathan, V. Afanesyev, S. V. Buldyrev, E. J. Murphy, P. A. Prince, H. E. Stanley. Lévy flight search patterns of wandering albatrosses. *Nature*, 381:413–415, 1996.
- [34] R. P. Atkinson, C. J. Rhodes, D. W. Macdonald, R. M. Anderson. Scale-free dynamics in the movement patterns of jackals. *Oikos*, 98:134–140, 2002.
- [35] A. Marell, J. P. Ball, A. Hofgaard. Foraging and movement paths of female reindeer: insights from fractal analysis, correlated random walks, and Lévy flights. *Canadian Journal of Zoology*, 80:853–865, 2002.
- [36] G. Ramos-Fernandez, J. L. Mateos, O. Miramontes, G. Cocho, H. Larralde, B. Ayala-Orozco. Lévy walk patterns in the foraging movements of spider-monkeys (*Ateles geoffroyi*). *Behavior Ecology and Sociobiology*, 55:223–230, 2004.
- [37] S. Schaufler, V. P. Schleich, V. P. Yakovlev. Keyhole look at Lévy flights in subrecoil laser cooling. *Physical Review Letters*, 83:3162–3165, 1999.
- [38] E. W. Montroll, H. Scher. Random walks on lattices. Continuous-time walks and influence of absorbing boundaries. *Journal of Statistical Physics*, 9:101–135, 1973.
- [39] K. Ritchie, X.-Y. Shan, J. Kondo, K. Iwasawa, T. Fujiwara, A. Kusumi. Detection of non-Brownian diffusion in the cell membrane in single molecule tracking. *Biophysical Journal*, 88:2266–2277, 2005.
- [40] D. S. Banks, C. Fradin. Anomalous diffusion of proteins due to molecular crowding. *Biophysical Journal*, 89:2960–2971, 2005.
- [41] M. Dentz, A. Cortis, H. Scher, B. Berkowitz. Time behavior of solute transport in heterogeneous media: transition from anomalous to normal transport. *Advances in Water Resources*, 27:155–173, 2004.
- [42] B. Berkowitz, A. Cortis, M. Dentz, H. Scher. Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk. *Review of Geophysics*, 44:1–49, 2006.
- [43] P. Lévy. *Processus stochastiques et mouvement Brownien*. Gauthier-Villars, 1965.

- [44] J.-P. Bouchaud, A. Georges. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications. *Physical Reports*, (4-5):127–293, 1990.
- [45] B. V. Gnedenko, A. N. Kolmogorov. Limit distributions for sums of random variables. *Addison-Wesley*, 62, 1954.
- [46] D. A. Darling. Review: B. V. Gnedenko and A. N. Kolmogorov, Limit distributions for sums of independent random variables. *Bulletin of the American Mathematical Society*, 62(1):50–52, 1956.
- [47] B. Ross. The development of fractional calculus 1695-1900. *Historia Mathematica*, 4: 75–89, 1977.
- [48] S. F. Lacroix. *Traité du calcul différentiel et du calcul intégral*. Chez Courcier, 1810.
- [49] J. Liouville. *Mémoire sur le changement de la variable indépendante, dans le calcul des différentielles à indices quelconques*. 1835.
- [50] F. S. Michels. Aplicações da equação de difusão: vínculo geométrico e difusão iônica. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [51] N. Ya. Sonin. On differentiation with arbitrary index. *Moscow Matemicheskii Sbornik*, 6:1–38, 1869.
- [52] R. Rossato. *Extensões da equação de difusão: soluções e aplicações*. Tese de doutorado, Universidade estadual de Maringá, 2011.
- [53] I. Podlubny. *Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications*. Elsevier Science, 1998.
- [54] R. Garrappa. Numerical evaluation of two and three parameters Mittag-Leffler functions. *Journal on Numerical Analysis*, 53:20, 2015.
- [55] A. L. Soubhia, R. F. Camargo, E. C. Oliveira, J. Vaz Jr. Theorem for series in three-parameter Mittag-Leffler function. *Fractional calculus & applied analysis*, 13:12, 2010.
- [56] T. R. Prabhakar. A singular integral equation with generalized Mittag-Leffler function in the kernel. *Yokohama Mathematical Journal*, 19:7–25, 1971.
- [57] A. M. Mathai, R. K. Saxena, H. J. Haubold. *The H-function: theory and applications*. Springer New York, 2009.
- [58] R. Metzler, T. F. Nonnenmacher. Space and time fractional diffusion and wave equations, fractional Fokker-Planck equations, and physical motivation. *Chemical Physics*, 284:67–90, 2002.

-
- [59] F. Mainardi, G. Pagnini, R. K. Saxena. Fox functions in fractional diffusion. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 178:321–331, 2005.
- [60] M. L. Boas. *Mathematical methods in the physical sciences*. Wiley, 2005.
- [61] G. B. Arfken, H. J. Weber. *Mathematical methods for physicists: a comprehensive guide*. Elsevier Science, 2011.
- [62] D. J. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Pearson international edition. Pearson Prentice Hall, 2005.
- [63] M. Kac. Random walk in the presence of absorbing barriers. *The Annals of Mathematical Statistics*, 16(1):62–67, 1945.
- [64] R. L. Sells, C. W. Harris, E. Guth. Random walk methods in statistical mechanics of one-dimensional systems. *Physical Review*, 98:272–272, 1955.
- [65] J. R. Rubin. The excluded volume effect in polymer chains and the analogous random walk problem. *The Journal of Chemical Physics*, 20:1940–1945, 1952.
- [66] R. J. Rubin. Random-walk model of chain-polymer adsorption at a surface. *The Journal of Chemical Physics*, 43:2392–2407, 1965.
- [67] A. D. LeClaire. Random walks and drift in chemical diffusion. *Philosophical Magazine*, 3:921–939, 1958.
- [68] A. E. Scheidegger. The random walk model with autocorrelation of flow through porous media. *Canadian Journal of Physics*, 36:649–658, 1958.
- [69] H. Eyring, J. C. Giddings. Flame propagation - random walk of chemical energy. *The Journal of Chemical Physics*, 24:857–861, 1956.
- [70] C. W. Harris, R. L. Sells, E. Guth. Random walk theory of one dimensional gases. *The Journal of Chemical Physics*, 21:1617–1618, 1953.
- [71] C. W. Sheppard, L. J. Savage. The random walk problem in relation to the physiology of circulatory mixing. *Physical Review*, 83:489–490, 1951.
- [72] A. Johnsson. Spontaneous movements in plants studies as a random walk process. *Physiologia Plantarum*, 19:1125, 1966.
- [73] G. L. Gerstein, B. Mandelbrot. Random walk models for spike activity of single neuron. *Biophysics Journal*, 4:41, 1964.
- [74] A. R. Allnat. On the dynamical theory of diffusion in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 33:573–578, 1960.

- [75] A. Blumen, J. Klafter, B. S. White, G. Zumofen. Continuous-time random walks on fractals. *Physical Review Letters*, 53:1301–1304, 1984.
- [76] I. Seginer. Random walk and random roughness models of drainage networks. *Water Resources Research*, 5:591, 1969.
- [77] R. Green. Polar wandering, a random walk problem. *Nature*, 182:382–383, 1958.
- [78] H. Scher, M. F. Shlesinger, J. T. Blender. Time-scale invariance in transport and relaxation. *Physics Today*, 44:26, 1991.
- [79] H. V. Ribeiro, R. Rossato, A. A. Tateishi, E. K. Lenzi, R. S. Mendes. Continuous time random walk and different diffusive regimes. *Acta Scientiarum Technology*, 34(2):201–206, 2012.
- [80] E. K. Lenzi, D. S. Vieira, M. K. Lenzi, G. G. Lenzi, D. P. Leitões. Solutions for a fractional diffusion equation with radial symmetry and integro-differential boundary conditions. *Thermal sciences*, 19:S1–S6, 2015.
- [81] S. A. Rice. *Diffusion-limited reactions*. Elsevier Science, 1985.
- [82] J. Siepmann, F. Siepmann. Modeling of Diffusion Controlled Drug Delivery. *Journal of Controlled Release*, 161:351 – 362, 2012.
- [83] E. K. Lenzi, L. R. da Silva, A. T. Silva, L. R. Evangelista, M. K. Lenzi. Some results for a fractional diffusion equation with radial symmetry in a confined region. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 388:806–810, 2009.
- [84] E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, L. R. Evangelista. Non-Markovian diffusion and the adsorption-desorption process. *Physical Review E*, 81:011116, 2010.
- [85] E. K. Lenzi, A. A. Tateishi, H. V. Ribeiro, M. K. Lenzi, G. Gonçalves, L. R. da Silva. Fractional diffusion equation, boundary conditions and surface effects. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2014:P08019, 2014.
- [86] B. Yao, Y. Zhang, H. Shi, L. Zhang. Fractal analysis of porous polycrystalline titania by adsorption. *Chemistry of Materials*, 12:3740–3744, 2000.
- [87] J. Samuel, M. Ottolenghi, D. Avnir. Diffusion-limited reactions at solid-liquid interfaces: effects of surface geometry. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(5):1890–1895, 1991.
- [88] J. Samuel, M. Ottolenghi, D. Avnir. Diffusion-controlled reactions on porous silicas: mechanisms, surface diffusion coefficients, and effects of geometry. *The Journal of Physical Chemistry*, 96:6398–6405, 1992.

- [89] E. K. Lenzi, M. A. F. dos Santos, M. K. Lenzi, D. S. Vieira, L. R. da Silva. Solutions for a fractional diffusion equation: anomalous diffusion and adsorption-desorption processes. *Journal of the King Saud University - Science*, Accepted 2015.
- [90] S. A. Bradford, Y. Wang, H. Kim, S. Torkzaban, J. Simunek. Modeling microorganism transport and survival in the subsurface. *Journal of Environmental Quality*, 43:421–440, 2014.
- [91] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, 1979.
- [92] X. Li, M. Xu. A model for reversible reaction in a subdiffusive regime. *Journal of Mathematical Physics*, 50:102708, 2009.
- [93] J. Klafter, I. M. Sokolov. *First steps in random walks: from tools to applications*. OUP Oxford, 2011.
- [94] B. I. Henry, T. A. M. Langlands, S. L. Wearne. Anomalous diffusion with linear reaction dynamics: from continuous time random walks to fractional reaction-diffusion equations. *Physical Review E*, 74:031116, 2006.
- [95] A. Yadav, W. Horsthemke. Kinetic equations for reaction-subdiffusion systems: derivation and stability analysis. *Physical Review E*, 74:066118, 2006.
- [96] F. Sagués, V. P. Shkilev, I. M. Sokolov. Reaction-subdiffusion equations for the $A \rightleftharpoons B$ reaction. *Physical Review E*, 77:032102, 2008.
- [97] T. A. M. Langlands. Solution of a modified fractional diffusion equation. *Physica A*, 367:136–144, 2006.
- [98] H. J. C. Robert. *Dynamics of physical systems*. Dover Civil and Mechanical Engineering. Dover Publications, 2012.
- [99] D. S. Vieira, M. Menezes, G. Gonçalves, H. Mukai, E. K. Lenzi, N. C. Pereira, P. R. G. Fernandes. Temperature dependence of refractive index and of electrical impedance of grape seed (*Vitis vinifera*, *Vitis labrusca*) oils extracted by soxhlet and mechanical pressing. *Grasas y Aceites*, 66(3), 2015.
- [100] E. Barsoukov, J. R. Macdonald. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. Wiley, 2005.
- [101] E. K. Lenzi, J. L. de Paula, F. R. G. B. Silva, L. R. Evangelista. A connection between anomalous Poisson-Nernst-Planck model and equivalent circuits with constante phase elements. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:23685–23690, 2013.
- [102] R. O’Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz. *Fuel cell fundamentals*. Wiley, 2009.

-
- [103] B. E. Conway. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Springer, 1999.
- [104] J. Newman, W. Tiedemann. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, 21:25–41, 1975.
- [105] T. Akesson, C. Woodward, B. Jönsson. Electric double layer forces in the presence of polyelectrolytes. *Journal of Chemical Physics*, 91:2461–2469, 1989.
- [106] L. G. Stanton, A. A. Golovin. Effect of ion migration on the self-assembly of porous nanostructures in anodic oxides. *Physical Review B*, 79:035414, 2009.
- [107] Y. K. Suh, S. Kang. Asymptotic analysis of ion transport in a nonlinear regime around polarized electrodes under AC. *Physical Review E*, 77:031504, 2008.
- [108] S. Jayaram, J. D. Cross. Influence of electrode processes on transient conduction phenomena in non-polar liquids. *Journal of Electrostatics*, 29:55–72, 1992.
- [109] F. Strubbe, A. R. M. Verschueren, L. J. M. Schlangen, F. Beunis, K. Neyts. Generation current of charged micelles in nonaqueous liquids: measurements and simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300:396–403, 2006.
- [110] A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green, A. Castellanos. AC electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31:2338, 1998.
- [111] T. F. Weiss. *Cellular biophysics*. MIT Press, 1996.
- [112] J. C. Weaver, Y. A. Chizmadzhev. Theory of electroporation: a review. *Biochemistry and Bioenergetics*, 41:135–160, 1996.
- [113] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, J. R. Macdonald. On the equivalence between specific adsorption and kinetic equation descriptions of the admittance response in electrolytic cells. *Journal of Chemical Physics*, 138, 2013.