
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento do Conceito de Difusão:
De Fourier ao Modelo de Pente**

Angel Akio Tateishi

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Maringá, Setembro de 2010.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento do Conceito de Difusão:
De Fourier ao Modelo de Pente**

Angel Akio Tateishi

*Dissertação de Mestrado
submetida ao Departamento de
Física da Universidade Estadual
de Maringá.*

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Maringá, Setembro de 2010.

*SOLA SCRIPTURA,
SOLA GRATIA,
SOLA FIDE.*

Fusão, difusão, confusão...

(Capítulo LXXIX do livro *Esaú e Jacó* de Machado de Assis)

“Era um espetáculo misterioso, vago, obscuro, em que as figuras visíveis se faziam impalpáveis, o dobrado ficava único, o único desdobrado, uma fusão, uma confusão, uma difusão...”

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Joanita e Aldo, à minha irmã Adriana e aos demais familiares por tudo o que sempre fizeram por mim e pelos meus estudos.

Agradeço aos meus amigos: Alessandro Mötter, Alexandre Bandeira, André Pasqual, Eduardo Chielle, Glaydson Freire, Klaus Kowalski, Jean C. Castanho, Joshua Morales Ullion, Maike Krauser, Miguel Moralles Ullion Junior, Thalisson Piccinato, Thiago Cavalcanti, Thiago Sepp, Rafael Baez e Roberto M. Marinho, pela amizade e pelos tempos de ócio criativo.

Agradeço ao professor Ervin pela oportunidade, paciência e tempo dedicado para a orientação deste trabalho. Agradeço também os professores Malacarne, Perseu, Renato e especialmente o professor Renio, para o qual *estudo* e *diversão* são sempre sinônimos.

Agradeço aos meus inicialmente colegas e agora amigos Roberto Rossato e Rodolfo T. de Souza pela companhia nos estudos. Em especial agradeço ao meu amigo Haroldo V. Ribeiro que sempre me motivou a continuar estudando física.

Grato sou à Karin Schmidt pela paciência, companheirismo e por me mostrar que a felicidade literalmente mora ao lado.

Agradeço o suporte financeiro provido pela Capes e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá por tornar este trabalho possível.

Por fim, sou muito grato a Deus pela minha vida e por sempre tê-la guiado através de seus caminhos, nos quais eu sempre encontrei boas pessoas, algumas das quais eu agradei anteriormente.

Resumo

Este trabalho está dividido em duas partes. A primeira está focada no estudo dos trabalhos seminais que estão relacionados com as origens do conceito de difusão na física, por exemplo, os trabalhos de Fourier, Einstein, Brown, Rayleigh, entre outros. Na segunda parte estudamos as origens e as definições da difusão anômala. Também mostramos alguns métodos matemáticos para obter o comportamento difusivo anômalo. Finalmente, investigamos as soluções, utilizando o método da função de Green, para um sistema governado por uma equação de Fokker-Planck que está relacionada com o modelo de pente. Para este sistema, consideramos um condição inicial arbitrária, na presença de coeficientes de difusão dependentes do tempo e derivada espacial fracionária, e analisamos a conexão com a difusão anômala.

Abstract

The present work is divided into two parts. The first one is focused on the study of the seminal works which are related with the origins of the diffusion concept in physics, for instance, the works of Fourier, Einstein, Brown, Rayleigh, Fick, among others. In the second part we studied the origins and the definitions of the anomalous diffusion. We also showed some mathematical approaches to obtain the anomalous diffusive behavior. Finally, we investigate solutions, by using the Green function approach, for a system governed by a non-Markovian Fokker-Planck equation that are related to the comb model. For this system, we consider an arbitrary initial condition, in the presence of time dependent diffusion coefficients and spatial fractional derivative, and analyze the connection to the anomalous diffusion.

Sumário

Resumo	4
Abstract	5
Introdução	8
I Um passeio não aleatório pela história da difusão	13
1 O mundo macroscópico	14
1.1 O legado de Fourier	14
1.2 Thomas Graham - Difusão em gases	18
1.3 Adolph Eugen Fick - Leis fenomenológicas da difusão	19
1.4 William Chandler Roberts-Austen - Difusão em sólidos	21
2 O mundo probabilístico	24
2.1 Pierre-Simon de Laplace	24
2.2 Thorvald Nicolai Thiele	26
2.3 Lord Rayleigh	27
2.4 Francis Ysidro Edgeworth	28
2.5 Louis Jean-Baptiste Alphonse Bachelier	30
2.6 Karl Pearson	32
3 O mundo microscópico	34
3.1 Robert Brown	34
3.2 Albert Einstein	37
3.3 Marian Smoluchowski	41
3.4 Paul Langevin	43
3.5 Adriaan Daniël Fokker	45
4 Formalismo	49
4.1 Passeio Aleatório	49
4.2 Equação de Fokker-Planck	54

II	Difusão não-usual ou difusão anômala	59
5	Classificações da difusão anômala	60
5.1	Superdifusão	60
5.2	Subdifusão	62
6	Os caminhos da difusão anômala	64
6.1	O caminho “turbulento”	64
6.2	O caminho estocástico	65
6.3	O caminho “não extensivo”	67
6.4	O caminho “de ordem real”	68
7	Modelo de Pente	73
7.1	O Bêbado e a Formiga	73
7.2	A equação de difusão para o modelo de pente	75
7.3	Generalização da equação de difusão para o modelo de pente	79
	Conclusões	91
	Apêndice	93
	Referências Bibliográficas	95

Introdução

Uma pesquisa etimológica dá o vocábulo *difusão* como originário do latim *diffusionem*, que é a forma acusativa de *diffusio*, sendo que tais palavras estão associadas ao verbo latino *diffundere*, composto pelo prefixo *dif* (separar, em todas as direções) + *fundere* (derramar, espalhar). Portanto, difusão remete à idéia de algo que se dispersa, que se expande ou que se espalha. Uma vez conhecida esta definição etimológica da palavra difusão, é natural que surjam as seguintes indagações: O que é difusão? Para que serve? E qual a sua importância?

Existem diversas possíveis respostas para tais perguntas, entretanto as mais convincentes são as que estão relacionadas de maneira intrínseca com os seres vivos. Em concordância com isso, uma resposta almejada é dada pela fisiologia (ramo da biologia que estuda as funções e os processos vitais dos organismos vivos ou de suas partes e órgãos), na qual o processo de difusão é, de maneira sucinta, definido como o movimento espontâneo das moléculas ao longo de um gradiente, que pode ser de concentração, de potencial químico ou de pressão (por exemplo), isto é, de uma região com alta concentração para uma de baixa concentração com o objetivo de alcançar o equilíbrio, sendo que este processo é essencial para o funcionamento e manutenção das células vivas. Por exemplo, nas plantas vasculares a difusão é usada no fluxo de transpiração estomática, que consiste na saída do vapor de água da planta através dos estômatos localizados nas folhas, sendo que isto ocorre devido a maior concentração de água dentro da planta do que no ambiente externo com baixa umidade atmosférica. Nas espécies de plantas não vasculares, a respiração ocorre por meio do processo de difusão de gases. Nos seres humanos e animais em geral, o fenômeno da difusão (causado pelas diferenças de concentração entre CO_2 e O_2) também é essencial para que seja possível ocorrer o processo respiratório.

Além de respirar, é necessário que os diferentes tipos de células especializadas (que formam os diversos órgãos do corpo humano) saibam especificamente o que fazer e como fazer e é devido ao sistema nervoso, através dos impulsos nervosos, que as informações são conduzidas até as células. O sistema nervoso não só é responsável por mandar informações, como também é responsável por decodificar as informações que os órgãos sensoriais recebem do ambiente. Nesse contexto o fenômeno da difusão também desempenha um papel muito importante que será elucidado a seguir. Os neurônios conduzem informação por

meio de um sinal elétrico denominado impulso nervoso (ou potencial de ação), que ocorre devido a uma diferença de potencial elétrico entre o meio intracelular do neurônio e o meio extracelular. As células neuronais possuem a capacidade de mudar a carga elétrica intracelular, assim o potencial de ação é um processo de polarização, despolarização e repolarização. Sendo a difusão simples de cátions de Na^+ essencial para que ocorra a despolarização e a repolarização do neurônio, e conseqüentemente para que o sistema nervoso funcione de maneira eficaz.

Até o momento o conceito de difusão abordado foi relacionado às estruturas que compõem os seres humanos, as células. No entanto, transitando para o nível macroscópico, também existe uma estrutura que as relações e interações complexas entre as pessoas formam, denominada de sociedade. Sendo a natureza, as causas e os efeitos dessas relações e interações os objetos de estudo da sociologia, ciência humana na qual foi desenvolvido o conceito de *difusão cultural* – processo, na dinâmica cultural, em que os elementos (traços) ou complexos culturais se difundem de uma sociedade para outra. Atualmente o processo difusão cultural acontece principalmente devido aos meios de comunicação. Fazendo uso de um jargão, é possível dizer que hoje não existem mais fronteiras geográficas para o conhecimento, resultando assim em outro processo bastante conhecido, a globalização. No entanto, se hoje a difusão cultural promove a chamada globalização, para alguns economistas [1, 2] durante o processo histórico de formação das nações a capacidade de difundir cultura e de assimilar cultura (inovações científicas, tecnológicas, filosóficas, etc.) é responsável pelo surgimento de diferentes tipos de desenvolvimentos econômicos, originando as nações ricas e as nações pobres.

Os exemplos precedentes, apesar de poucos, são suficientes para demonstrar de forma breve o quão importante é o processo de difusão (desde as células até a sociedade) e de fato seria possível discorrer por muitas páginas sobre o conceito de difusão em diferentes contextos, contudo, o objetivo deste trabalho é o estudo do desenvolvimento do conceito de difusão na física, que é a ciência que faz uso da rigorosidade da linguagem matemática para tentar compreender e descrever a natureza. Dentro dessa linguagem matemática destacamos as equações diferenciais e as palavras de Richard P. Feynman [3] sobre elas:

“There is only one precise way of presenting the laws, and that is by means of differential equations. They have the advantage of being fundamental and, so far as we know, precise.”

Consoante a isto, este trabalho versará sobre a equação diferencial parcial de difusão, com um enfoque tanto nas origens históricas quanto nas extensões/generalizações e soluções matemáticas, e em relação à estrutura, este trabalho está dividido em duas partes.

Na primeira parte apresentamos um estudo histórico direto das fontes originais (sempre que foi possível o acesso aos manuscritos) de alguns trabalhos que são considerados

essenciais no desenvolvimento tanto do conceito de difusão quanto das terminologias que são utilizadas atualmente. A motivação para tal pesquisa é simples: não é preciso ser especialista em construção civil para saber que quanto maior a edificação, mais sólida e profunda deve ser a base sobre a qual esta será construída; analogamente isto ocorre na “construção” do conhecimento, pois quanto mais “profundo” e “sólido” for o nosso entendimento sobre os fundamentos de determinado assunto maior será a possibilidade de podermos contribuir de forma significativa no seu desenvolvimento.

No capítulo 1 discorremos sobre a difusão macroscópica, isto é, a difusão na matéria. Inicialmente abordamos o legado de Fourier (1822), que rigorosamente obteve equação diferencial parcial hiperbólica para descrever a condução de calor em sólidos, além de criar novos métodos matemáticos para solucioná-la. Na seção seguinte, relatamos as pesquisas pioneiras de Thomas Graham sobre difusão em gases (1833). Em seguida, dedicamos uma seção aos trabalhos de Adolph Fick sobre a difusão em líquidos, de onde são oriundas as leis fenomenológicas da difusão (baseadas na analogia com a equação de calor de Fourier), conhecidas como leis de Fick. Por fim, na última seção tratamos da difusão entre compostos sólidos, com destaque para as pesquisas de Roberts-Austen (1896).

A difusão de probabilidade é o assunto do segundo capítulo, no qual a seção inicial trata dos trabalhos pioneiros de Laplace sobre variáveis aleatórias. Nas seções posteriores, respectivamente sobre Thiele (1880), Rayleigh (1880), Edgeworth (1883) e Bachelier (1900), mostramos como cada um destes notáveis pesquisadores, de maneira totalmente independente, obtiveram a equação de difusão de probabilidade, que é análoga a equação da condução de calor de Fourier. Na seção final dedicamos alguns parágrafos para elucidar a origem do termo “*Random Walk*” e também o motivo pelo qual muitos o relacionam com o andar de um bêbado.

O terceiro capítulo é dedicado ao “mundo microscópico” e referente a este tema o iniciamos com uma seção sobre o trabalho de Robert Brown, com a finalidade de desmistificarmos o movimento Browniano, ou seja, demonstrar como se desenvolveu a pesquisa deste botânico escocês e por quais motivos esta se tornou importante para a física estatística. Nas seções subsequentes tratamos, respectivamente, dos trabalhos de Einstein, Smoluchowski e Langevin, mostrando o método que cada um propôs para explicar o movimento Browniano. É válido ressaltar que quando tratamos de sistemas microscópicos, compostos por inúmeros elementos, não determinamos especificamente onde se encontra uma partícula (por exemplo), mas é possível determinar a **probabilidade** de encontrá-la em um algum lugar. Portanto, saber como a probabilidade de um dado sistema se difunde com o tempo, isto é, obter a função distribuição de probabilidade, pode ser muito útil para compreendê-lo.

Ainda na primeira parte, diferentemente dos capítulos precedentes, o quarto capítulo tem como objetivo uma abordagem matemática mais rigorosa. Assim, na primeira seção

demonstramos como é possível obter a equação de difusão partindo de um passeio aleatório e na segunda seção obtemos a Equação de Fokker-Planck partindo da equação de Chapman-Kolmogorov.

Difusão anômala, este é o tema sobre o qual dedicamos a segunda parte deste trabalho. Na primeira parte estudamos as origens da equação de difusão e é muito frequente que o que venha primeiro seja considerado como padrão, como usual, como referência e isto não ocorre somente nas ciências exatas, consideremos por exemplo o caso das artes (música, literatura, etc.). Também é natural que as coisas que fogem do padrão sejam destacadas, muitas vezes criticadas, atraíam a atenção e despertem interesse. Desta forma os processo difusivos que não correspondem ao que é considerado usual, normal foram e são fontes fecundas da investigação científica.

Assim no quinto capítulo abordamos os trabalhos de Richardson (1926), Scher e Montroll (1975), que foram pioneiros em tratar teoricamente de sistemas cuja a difusão não correspondia à usual e a partir destes definimos formalmente o que é considerado difusão normal e conseqüentemente o que é difusão anômala (e suas classificações).

Uma vez definido o que é normal e o que é anômalo (no caso da difusão) é necessário compreender o que causa determinada anomalia no processo difusivo, isto é, devemos saber os caminhos da difusão anômala e no sexto capítulo de maneira breve apresentamos alguns desses caminhos, que normalmente são extensões ou generalizações dos caminhos da difusão usual. Por motivos históricos a seção inicial é dedicada a extensão da equação de difusão proposta para sistemas turbulentos, cujo precursor foi Richardson. Em seguida, dedicamos uma seção para o estudo do passeio aleatório e as possíveis modificações nas distribuições do tempo de espera e comprimento dos passos que resultam em processos difusivos anômalos. Na seção seguinte mostramos o caminho proposto por Tsallis e Buckman, no qual a difusão anômala surge como consequência da generalização da entropia proposta por Tsallis [106, 106]. Na seção que encerra este capítulo discorreremos sobre a equação de difusão fracionária, que desde a década de 1990 tem sido amplamente utilizada para descrever fenômenos difusivos não usuais em distintos sistemas.

Do primeiro capítulo até o sexto apenas realizamos um estudo de trabalhos que fornecem uma boa compreensão do conceito de difusão, tanto usual como da anômala, ou seja, até aqui não existe nada de novo. Contudo, estes seis capítulos iniciais servem de base para uma melhor compreensão do último capítulo, que consideramos o mais importante deste trabalho, pois neste, de fato apresentamos um trabalho proposto e realizado por nós, que é a obtenção de soluções analíticas para uma generalização da equação de difusão do modelo de pente. Desta forma, o sétimo capítulo é dedicado ao estudo do modelo de pente e a sua respectiva equação de difusão, sendo este um modelo relacionado com o estudo de propriedades de transporte em estruturas não-homogêneas, para o qual é possível obter soluções exatas para a equação de difusão correspondente e tais soluções remetem à difusão anômala. Na primeira seção investigamos as origens deste modelo,

que é oriundo dos estudos sobre clusters de percolação e também procuramos definir de maneira simples a origem da denominação *modelo de pente*, além de outras nomenclaturas que lhe são referentes. Na seção subsequente investigamos de forma detalhada como foi proposta a equação de difusão para o modelo de pente e além disso realizamos uma breve revisão dos trabalhos que abordam tal equação. Na última seção propomos uma generalização da equação de difusão para o modelo de pente e obtemos as soluções exatas para três casos: *i*) derivadas de ordem inteira, *ii*) coeficientes dependentes do tempo e *iii*) dependência temporal dos coeficientes juntamente com a derivada fracionária no espaço. Tais soluções e as respectivas discussões são baseadas nos resultados obtidos em [4], que demonstram que a difusão anômala é intrínseca a este modelo, ou seja, também é um dos caminhos para a difusão anômala. Para finalizar apresentamos nossas conclusões gerais sobre o conteúdo aqui pesquisado e também as possíveis direções nas quais pretendemos continuar nossas pesquisas.

Parte I

Um passeio não aleatório pela história da difusão

Capítulo 1

O mundo macroscópico

1.1 O legado de Fourier

Para iniciar o estudo sobre o desenvolvimento do conceito de difusão na física o ponto de partida escolhido foi a expedição científica de Napoleão Bonaparte ao Egito em 1798. Nesta expedição cerca de cento e cinquenta *savants* - cientistas, engenheiros e estudiosos acadêmicos, acompanharam Bonaparte e suas tropas militares. Dentre esses eruditos estava o matemático Jean Baptiste Joseph Fourier, que foi um dos três membros da Comissão de Ciências e Artes, comissão responsável por selecionar os estudiosos que foram ao Egito. Posteriormente, Fourier foi nomeado secretário perpétuo do recém formado *Institut d'Égypte*¹ e segundo Narasimhan [5], no Egito Fourier atuou em cargos administrativos e judiciais. Em 1799 foi nomeado líder de uma expedição científica com o intuito de investigar monumentos e inscrições no Alto Egito. Em novembro de 1801, retornou para a França após a retirada das tropas francesas do Egito sendo então nomeado por Napoleão como prefeito do departamento² de Isère, próximo à fronteira com a Itália, cuja capital é Grenoble.

Apesar dos encargos burocráticos, durante seu mandato como prefeito Fourier dedicou-



Figura 1.1: Joseph Fourier por Louis Reybaud, *Histoire de l'expédition française en Égypte* (Paris 1830-36) v. 8

¹Instituto científico baseado no Instituto Nacional da França, principal sociedade científica da França pós-revolucionária, da qual Bonaparte era membro.

²A República Francesa é dividida em 26 regiões administrativas, sendo estas regiões subdivididas em departamentos.

se a dois trabalhos acadêmicos completamente distintos. Um estava relacionado com a organização e publicação dos resultados da expedição científica ao Egito, resultando em vários volumes da obra *Description de l'Égypte*, que viria a se tornar a base para o desenvolvimento da egiptologia. E o outro foi um trabalho de muita importância para o desenvolvimento da física-matemática, *Théorie de la Propagation de la Chaleur dans les Solides* (Teoria da Propagação de Calor em Sólidos). Neste trabalho Fourier descreve o processo transiente da condução de calor em termos de uma equação diferencial parcial parabólica, que de acordo com a notação por ele utilizada, é dada por

$$\frac{dT}{dt} = \frac{K}{CD} \left[\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{d^2T}{dy^2} + \frac{d^2T}{dz^2} \right], \quad (1.1)$$

sendo T a temperatura; t o tempo; K a condutividade térmica; C o calor específico; D a densidade do sólido; e x , y e z as coordenadas espaciais. Para resolver tal equação Fourier considerou corpos sólidos simétricos com superfícies bem definidas - cubo, cilindro e esfera - consequentemente desenvolvendo novos métodos matemáticos. O que Fourier fez foi aplicar o método de separação de variáveis obtendo soluções em termos de séries trigonométricas infinitas. Além disso, ele também gerou soluções na forma de integrais que posteriormente viriam a ser conhecidas como integrais de Fourier.

O manuscrito deste trabalho foi submetido à Academia Francesa no ano de 1807, sendo o comitê avaliador composto por Lacroix, Monge, Lagrange e Laplace. O trabalho não foi muito bem recebido, particularmente por Lagrange e Laplace, pois Fourier obteve soluções em termos de séries trigonométricas infinitas e a oposição destes revisores a estes tipos de séries estava baseada em razões puramente matemáticas: convergência e periodicidade algébrica. Possivelmente influenciado por Laplace, Fourier estendeu seus estudos para domínios infinitos, nos quais a difusão estava submetida simplesmente pelas condições iniciais. Os estudos de Fourier sobre a condução do calor chegaram ao conhecimento da comunidade científica somente em 1822, quando publicou a sua grande contribuição para a física, *Théorie Analytique de la Chaleur*[6] (Teoria Analítica do Calor).

Inicialmente Fourier tentou formular sua teoria para a condução de calor como um problema de n corpos, decorrente da filosofia Laplaciana de ação à distância entre os corpos, ou seja, tentou utilizar a teoria mais em evidência na época, a mecânica racional. Entretanto, como ele mesmo diz nos discursos preliminares da obra *Théorie Analytique de la Chaleur*:

*“Mais quelle que soit l’étendue des théories mécaniques, elles ne s’appliquent point aux effets de chaleur. Ils composent un ordre spécial de phénomènes que ne peuvent s’expliquer par les principes du mouvement et de l’équilibre”.*³

³“Mas qualquer que seja a extensão das teorias mecânicas, elas não se aplicam aos efeitos do calor. Eles compõem uma ordem especial de fenômenos que não podem ser explicados pelos princípios do movimento

Desta maneira, Fourier teria que encontrar um novo caminho para formular a teoria da condução do calor e isto conseguiu combinando notáveis conhecimentos em matemática pura com observações empíricas do comportamento macroscópico da matéria. Além de propor novos métodos de análise matemática, o trabalho de Fourier elucida muito bem o que é fazer física e sobre a importância da observação dos fenômenos da natureza e a descrição matemática destes, ele ressalta:

*“L’étude approfondie de la nature est la source la plus féconde des découvertes mathématiques. Non seulement cette étude, en offrant aux recherches un but déterminé, a l’avantage d’exclure les questions vagues et les calculs sans issue; elle est encore un moyen assuré de former l’analyse elle-meme, et d’en découvrir les éléments qu’il nous importe le plus de connaître, et que cette science doit toujours conserver: ces éléments fondamentaux sont ceux qui se reproduisent dans tous les effets naturels.”*⁴

Por meio da observação do comportamento do calor em corpos sólidos Fourier buscou distinguir e definir as propriedades básicas que determinam a ação do calor. Após um longo estudo empírico concluiu que para realizar a análise matemática dos variados movimentos do calor é suficiente considerar três observações fundamentais, isto é, que os corpos possuem as seguintes faculdades:

- conter o calor;
- receber ou transmitir calor através de suas superfícies;
- conduzir o calor no interior da matéria.

Então rompendo com as convenções da época e evitando a discussão sobre a natureza do calor, considerou os sólidos como meios contínuos nos quais o calor se propaga por meio de condução. Em vez de assumir que a temperatura em algum ponto do sólido depende de todos os pontos da vizinhança, Fourier assumiu que a temperatura de um elemento infinitesimal depende somente das condições dos elementos imediatamente adjacentes a ele, ou seja, os seus primeiros vizinhos, por conseguinte formulando o problema da difusão do calor no contínuo por meio de uma equação diferencial parcial e das condições iniciais e de contorno, conhecida como equação da condução de calor transiente. A transcrição, a seguir, de um parágrafo do trabalho de Fourier explica de forma simples como ocorre e do equilíbrio.”

⁴“O estudo aprofundado da natureza é a fonte mais fecunda das descobertas matemáticas. Não somente este estudo, que oferece buscas para uma finalidade específica, tem a vantagem de excluir perguntas vagas e cálculos sem fim, é ainda uma maneira certa de formar a própria análise, e para descobrir elementos que nos são os mais importantes de se conhecer, e que a ciência deve sempre manter: Os elementos fundamentais são aqueles que se reproduzem todos os efeitos naturais.”

processo físico da propagação de calor e também, deixa claro que se trata do que atualmente é conhecido como problema de contorno:

*“Lorsque la chaleur est inégalement distribuée entre les différents points d’une masse solide, elle tend à se mettre en équilibre, et passe lentement des parties plus échauffées dans celles qui sont moins; en même temps elle se dissipe par la surface, et se perd dans le milieu ou dans le vide. Cette tendance à une distribution uniforme, et cette émission spontanée qui s’opère à la surface des corps, changent continuellement la température des différents points. La question de la propagation de la chaleur consiste à déterminer quelle est la température de chaque point d’un corps à un instant donné, en supposant que les températures initiales sont connues.”*⁵

Para uma melhor compreensão do trabalho de Fourier, ou seja, os motivos que o influenciaram a estudar a propagação do calor, além de uma bela apologia à física-matemática, eis as palavras do próprio autor:

*“Les effets de la chaleur sont assujétis à des lois constantes que l’on ne peut découvrir sans le secours de l’analyse mathématique. La Théorie que nous allons exposer a pour objet de démontrer ces lois; elle réduit toutes les recherches physiques, sur la propagation de la chaleur, à des questions de calcul intégral dont les éléments sont donnés par l’expérience. Aucun sujet n’a des rapports plus étendus avec les progrès de l’industrie et ceux des sciences naturelles; car l’action de la chaleur est toujours présent, elle pénètre tous les corps et les espaces, elle influe sur les procédés des arts, et concourt à tous les phénomènes de l’univers.”*⁶

A influência deste trabalho de Fourier ocorreu em dois caminhos distintos segundo [5]:

- Físicos experimentais em eletricidade, difusão química e fluxo de fluidos em materiais porosos interpretaram seus experimentos fazendo analogias com a fenômeno da condução de calor.

⁵“Quando o calor é distribuído de forma desigual entre os diferentes pontos de uma massa sólida, ele tende a alcançar o equilíbrio, e passa lentamente das partes mais aquecidas para aquelas que são menos; ao mesmo tempo ele se dissipa pela superfície, e se perde no meio ou no vácuo. Esta tendência para uma distribuição uniforme, e esta emissão espontânea que ocorre na superfície do corpo, mudando continuamente a temperatura de pontos diferentes. A questão da propagação do calor é determinar a temperatura de cada ponto de um corpo em um dado momento, assumindo que as temperaturas iniciais são conhecidas.”

⁶“Os efeitos são sujeitos à leis constantes que não podem ser descobertas sem o auxílio da análise matemática. A teoria de que vamos apresentar tem como objetivo demonstrar essas leis, que reduz todos as pesquisas físicas sobre a propagação do calor, a questões de cálculo integral, cujos elementos são dados pela experiência. Nenhum assunto possui relação mais extensa com o progresso da indústria e os interesses da ciência natural; pois a ação do calor é sempre presente, ele penetra todos os corpos e espaços, influencia os processos das artes, e contribui para todos os fenômenos do universo.”

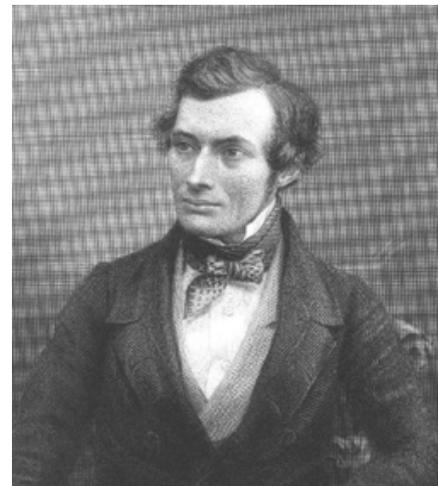
- Pesquisadores em outros campos tais como mecânica estatística e teoria da probabilidade indiretamente estabeleceram conexões com a equação de condução de calor reconhecendo similaridades entre o comportamento de seus sistemas e as soluções matemáticas da equação de condução de calor.

De fato, a equação de calor de Fourier continua constituindo o fundamento conceitual no qual se baseia a análise de muitos sistemas físicos, biológicos e sociais.

1.2 Thomas Graham - Difusão em gases

O primeiro estudo sistemático sobre difusão foi realizado pelo químico Thomas Graham (1805-1869). Nasceu em Glasgow na Escócia e é considerado como “o principal químico de sua geração”, pois Graham além de ser o inventor da diálise, que ele definiu como um método de separação por difusão através de uma membrana (1854), é também frequentemente chamado de “Pai da química coloidal” [7]. A sua pesquisa sobre difusão de gases foi realizada entre os anos de 1828 e 1833, cujos resultados foram publicados na *Philosophical Magazine* em 1833. No que se refere aos resultados de seus estudos sobre a miscibilidade dos gases Graham escreveu [8]:

“... the experimental information we possess on the subject amounts to little more than the well established fact, that gases of different nature, when brought into contact, do not arrange themselves according to their density, the heaviest undermost, and the higher uppermost, but they spontaneously diffuse, mutually and equally, through each other, and so remain in the intimate state of mixture for any length of time.”



Graham demonstrou experimentalmente que a taxa na qual cada um dos gases difunde é inversamente proporcional a raiz quadrada de suas respectivas densidades. Esta observação é conhecida como lei de Graham. Posteriormente, também realizou pesquisas sobre a difusão em líquidos e em 1850 apresentou sua *Bakerian Lecture*⁷ intitulada *On the Diffusion of Liquids*, no qual

Figura 1.2: Thomas Graham—Realizou os primeiros estudos sistemáticos sobre difusão.

⁷Bakerian Lecture é uma palestra prêmio devotada às ciências físicas. É patrocinada pela Royal Society e ocorre desde 1775.

expôs dados sobre a difusibilidade de uma variedade de solutos e solventes. Apesar da riqueza dos dados coletados, Graham não tentou obter a partir destes uma lei fundamental do processo de difusão em líquidos.

1.3 Adolph Eugen Fick - Leis fenomenológicas da difusão

Em 1855 o fisiologista alemão Adolf Eugen Fick, com 26 anos, publicou seu primeiro artigo nas ciências físicas. *Über Diffusion* [9] foi publicado enquanto Fick estava trabalhando com seu orientador e amigo Carl Ludwig na Universidade de Zurique. No entanto, antes de discorrer sobre os detalhes deste trabalho - que é um dos pilares do desenvolvimento do conceito de difusão - é válido dedicarmos algumas linhas a este grande cientista. Antes de ingressar na faculdade de medicina em Berlin, cursou dois anos de física na universidade de Marburg, a qual abandonou por influência do irmão mais velho. Devido a este interesse por física e matemática não é uma surpresa que o primeiro tratado publicado sobre física médica, *Die medizinische Physik* (1856) tenha sido escrito por ele. De acordo com Philibert [8], nesta obra são discutidos problemas biofísicos tais como a mistura de ar nos pulmões, o funcionamento do coração, a economia de calor do corpo humano, os mecanismos da contração muscular, a hidrodinâmica da circulação sanguínea, entre outros. Além disso, realizou significantes contribuições na fisiologia médica - sendo um nome de referência na história da cardiologia - e também desenvolveu uma série de dispositivos, incluindo as primeiras lentes de contato [10].

Contudo, na física, Fick é memorável pelas leis que receberam seu nome. O trabalho da qual essas “leis” são oriundas, *Über Diffusion*, possui uma tradução feita pelo próprio autor em forma de resumo para a língua inglesa, *On liquid diffusion* [11]. Já na introdução Fick elucida como a pesquisa de Graham o influenciou e quais os seus objetivos a partir desta:

“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 appe-



Figura 1.3: Adolph Fick – Propôs o que conhecemos hoje como leis de Fick da difusão.

ars 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.”

E eis, no paragrafo seguinte, a exímia intuição de fazer a analogia entre a difusão de espécies químicas em soluções aquosas com a condução de calor ou eletricidade, que Fick escreve da seguinte forma:

“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, caeteris paribus,⁸ directly proportional to the difference of concentration, and inversely proportional to the distance of the elements from one another.

Fick expressou isso matematicamente, desprezando os efeitos da gravidade e considerando um recipiente vertical de forma arbitrária com solução salina. Sendo y a concentração inicial da solução salina situada em uma camada entre dois planos horizontais x e $x + dx$, com $y = y(x)$. A limitação por ele feita é que a função y deve diminuir conforme x aumenta, ou seja, cada camada superior deve ser menos concentrada do que todas as subjacentes. Então a partir camada entre x e $x + dx$ (com concentração y), durante um elemento de tempo dt , passará para a camada imediatamente adjacente, $x + dx$ e $x + 2dx$, (com concentração $y + \frac{dy}{dx}dx$) uma quantidade de sal $-Qk\frac{dy}{dx}dt$, na qual Q é a superfície através da qual ocorre a difusão e k é uma constante que Fick define como sendo dependente da natureza das substâncias. Ele também ressalta que é evidente que um volume de água igual ao de sal passa simultaneamente da camada superior para a inferior. Em outras palavras, *a taxa de difusão para espécies químicos 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 em direção da região de menor concentração* (1ª Lei de Fick).

Exatamente de acordo com o modelo matemático de Fourier desenvolvido para a condução de calor, Fick obteve, a partir desta lei fundamental para a difusão, a seguinte equação diferencial, (segundo a notação utilizada por Fick em seu artigo)

⁸ *Caeteris paribus* é uma expressão em latin usada para indicar a invariabilidade das demais variáveis na explicação de um modelo teórico ou prático.

$$\frac{\delta y}{\delta t} = -k \left(\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \frac{\delta y}{\delta x} \right) \quad (2^a \text{ Lei de Fick}), \quad (1.2)$$

quando a seção Q do recipiente é uma função da altura do mesmo acima do fundo. Quando Q é constante (i.e. um recipiente cilíndrico ou prismático), a equação fica simplificada

$$\frac{\delta y}{\delta t} = -k \frac{\delta^2 y}{\delta x^2}. \quad (1.3)$$

Fick resolveu a equação (1.2) considerando (i) um recipiente cilíndrico no equilíbrio dinâmico, isto é, $\frac{dy}{dt} = 0$ e Q constante, e (ii) um recipiente em formato cônico também no equilíbrio térmico. Na segunda parte de seu artigo Fick descreve os vários experimentos que realizou sobre difusão com membranas semipermeáveis e nada melhor a transcrição do último parágrafo desse artigo para compreendermos seus resultados:

“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.”

De acordo com Fick é muito natural supor que a concentração é análoga à temperatura, o fluxo de calor é análogo ao fluxo do soluto e a difusividade térmica é análoga à difusividade química. Se a concentração na fase aquosa é definido como massa por volume, então a capacidade química específica (análoga ao calor específico) é igual a unidade e a difusividade química é igual a condutividade química. Desta maneira, suas hipóteses alcançaram a expectativa almejada e realmente se tornaram fundamentais para a compreensão e desenvolvimento da difusão.

1.4 William Chandler Roberts-Austen - Difusão em sólidos

Atualmente a difusão no estado sólido é considerada [12] um processo fundamental na indústria e na ciência de materiais, tornando-se assim um tópico importante na física do estado sólido, na metalurgia física, na ciência dos materiais e também na geologia. Processos difusivos são relevantes na dinâmica de diversas mudanças microestruturais que ocorrem durante a preparação, processamento e tratamento térmico de materiais. Entretanto, na época de Graham e Fick as pesquisas sobre difusão estavam confinadas aos fluidos e até o final do século XIX o paradigma *“corpora non agunt nisi fluida”* prevaleceu

na comunidade científica. De acordo com Barr [13], Robert Boyle (1627 - 1691) talvez tenha sido o primeiro a demonstrar uma evidência experimental da difusão em sólidos no seu estudo chamado “The Porosity of Bodies”. Destacam-se ainda os trabalhos de W. Spring (1880) - que relata que finas camadas de uma liga composta por dois metais são formadas por difusão sólida - e de Albert Colson (1881) que estudou a difusão do carbono em ferro [14] e ainda salientou a profunda analogia entre a difusão nos sólidos e nos líquidos. As primeiras medidas quantitativas da difusão no estado sólido foram realizadas pelo metalurgista britânico William Chandler Roberts-Austen. Tendo sido ele assistente pessoal de Thomas Graham, não é nenhuma surpresa o seu interesse por estudar difusão e isto fica evidente nas próprias palavras de Roberts-Austen [15]:

“...My long connection with Graham’s researches made it almost a duty to attempt to extend his work on liquid diffusion to metals.”



Figura 1.4: Roberts-Austen – Estudou a difusão no estado sólido.

Além disso, analisou suas medidas experimentais tendo como base as idéias de Fick:

“It appears probable that the law of diffusion of salts, framed by Fick, would also apply to the diffusion of one metal with another.”

Fundamentado nisto Roberts-Austen propôs a equação de difusão unidimensional (notação das derivadas utilizadas pelo autor em seu artigo):

$$\frac{d\nu}{dt} = k \frac{d^2\nu}{dx^2}, \quad (1.4)$$

sendo ν a concentração da matéria e k o coeficiente de difusão.

Os seus experimentos sobre difusão foram realizados com metais nobres. Ele estudou a difusão de ouro, platina e ródio em chumbo líquido, de ouro e prata em estanho líquido e de ouro em bismuto. Ainda mais importante foi seu estudo sobre difusão de ouro em chumbo sólido [16], no qual finas placas de ouro foram fundidas no fundo de barras cilíndricas de chumbo. As amostras sólidas eram cortadas em seções finas e a concentrações dos compostos, resultantes do processo de difusão, eram analisadas por meio

de pesagens. Para determinar o coeficiente de difusão k , Robert-Austen usou as tabelas calculadas por J. Stefan para a difusão de sais, formalmente estudada por Graham. Stefan (1835 - 1895) obteve a solução da equação de difusão em termos de séries trigonométricas e também em termos da função erro complementar. E de acordo com [8] e [17], os valores dos coeficientes de difusão obtidos por Roberts-Austen são próximos aos determinados pelas técnicas modernas.

Neste capítulo mostramos a abordagem “Fickiana” da difusão, entretanto esta abordagem pode não ser adequada para descrever fenômenos como a difusão reversa (que ocorre na direção do gradiente) ou a difusão osmótica (difusão sem gradiente). Sem entrar em detalhes, é válido citar que existe outra abordagem para o estudo do transporte difusivo, que é o método de Maxwell-Stefan [18, 19] para a difusão de multicomponentes, bastante utilizado na engenharia química [20].

Capítulo 2

O mundo probabilístico

2.1 Pierre-Simon de Laplace

Como mencionado anteriormente, Fourier foi um homem de confiança de Napoleão Bonaparte, assumindo diversos cargos importantes durante a era napoleônica. No entanto, se Fourier foi escolhido por Napoleão, o físico e matemático Pierre-Simon de Laplace enquanto trabalhava no cargo de recrutador da artilharia real francesa “teve a sorte de examinar um promissor candidato de 16 anos chamado Napoleão Bonaparte” [21]. Além disso, Laplace recebeu o título de conde em 1806 do então imperador Napoleão Bonaparte. Contudo, o fato de conhecer Bonaparte não era o único elo que Fourier e Laplace possuíam. Enquanto um estudava a condução do calor em sólidos, o outro dedicava-se à teoria da probabilidade.

Mais especificamente, Laplace estava estudando como aplicar a probabilidade para corrigir os erros instrumentais nas observações físicas, ou seja, o problema era o seguinte [21]: dada uma série de medições, qual é o melhor palpite que podemos dar sobre o verdadeiro valor da grandeza medida, e qual a probabilidade de que esse palpite esteja “próximo” do valor real, por mais exigentes que sejamos em nossa definição do valor de *próximo*? Em uma linguagem mais formal: como inferir a probabilidade de que a soma de uma quantidade grande de variáveis aleatórias identicamente distribuídas obtenha um determinado valor?

Em 1809 Laplace formulou uma equação diferencial com a mesma forma da equação



Figura 2.1: Pierre-Simon de Laplace – Estudos pioneiros na teoria da probabilidade.

de condução de calor de Fourier, (na notação de Laplace)

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{dy}{dx'}. \quad (2.1)$$

Nesta equação, $y_{xx'}$ representa a probabilidade de que a soma de x' variáveis aleatórias distribuídas identicamente obtenha um valor x . Comparada com a equação de calor, a probabilidade y corresponde a temperatura; a magnitude da soma das variáveis aleatórias, x , corresponde à distância; e o número de variáveis aleatórias, x' , corresponde ao tempo. Laplace então demonstrou que

$$y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-z^2} \phi(x + 2z\sqrt{x'}) dz, \quad (2.2)$$

sendo ϕ uma função arbitrária, satisfaz a equação (2.1) para domínios ilimitados, i.e., $-\infty < x < \infty$. Também como dito anteriormente, Fourier provavelmente influenciado por Laplace estendeu seus estudos sobre condução de calor para domínios infinitos, e mostrou que a equação (2.2) também era uma solução do problema da condução de calor para tais domínios.

Nesta época Laplace estava mais concentrado [22] em obter uma prova matemática para o teorema do limite central. De fundamental importância na teoria da probabilidade, este teorema afirma que a soma de n variáveis aleatórias distribuídas independentemente e identicamente x_1, x_2, \dots, x_n , com valor médio μ e variância σ^2 assintoticamente se aproximam de uma distribuição normal ou Gaussiana¹ com valor médio $n\mu$ e variância $n\sigma^2$:

$$f(x, n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n\sigma}} e^{-(x-\mu)^2/2n\sigma^2}. \quad (2.3)$$

Laplace conseguiu demonstrar a prova para variáveis aleatórias de distribuições arbitrárias.

Fourier, em sua grande obra de 1822, por exemplo, considerou uma linha infinita contendo uma certa quantidade de calor distribuída num pequeno segmento ω localizado em $x = 0$ em $t = 0$, na qual a temperatura aumenta para um valor f . Em qualquer outra região a temperatura é zero. Fourier demonstrou que a equação diferencial para este problema é satisfeita por

$$T = \frac{\omega f}{\sqrt{4\pi\eta t}} e^{-x^2/4}, \quad (2.4)$$

sendo ωf é o força da fonte e $\eta = K/CD$ é a difusividade térmica. Se escolhermos $\omega f = 1$ na equação precedente, então por analogia com a equação (2.3) com $\mu = 1$, a difusividade

¹O matemático alemão Karl Friedrich Gauss foi o primeiro a reconhecer que a distribuição normal descreve a distribuição de erros de medição. Gauss teve essa percepção, ao menos no que concerne às medições astronômicas, enquanto trabalhava no problema dos movimentos planetários. Foi Laplace o responsável por tirar a distribuição normal da obscuridade. Ele encontrou o trabalho de Gauss em 1810, pouco depois de apresentar a sua prova do teorema do limite central. Laplace usou o trabalho de Gauss para aperfeiçoar o seu teorema.

térmica η é igual a metade da variância σ^2 .

Nos estudos de Fourier (condução de calor) e Laplace (teoria da probabilidade) repousam as bases para o desenvolvimento dos conceitos de difusão física e de difusão estocástica² (difusão de probabilidade), respectivamente. O caminho inicial traçado pela difusão física já foi descrito anteriormente, tendo como referência os estudos de Graham, Fick e Roberts-Austen, então a partir de agora revisaremos como foram dados os primeiros passos da teoria do “*Random Walk*” (ou caminhada aleatória).

2.2 Thorvald Nicolai Thiele

Nascido na Dinamarca, o astrônomo Thorvald Nicolai Thiele foi professor da Universidade de Copenhaga por mais de três décadas (na qual lecionou para Niels Bohr). Durante sua carreira acadêmica foi obrigado a renunciar a astronomia observacional, devido uma progressiva perda de visão causada pelo astigmatismo. Devido a este infortúnio dedicou-se à matemática e à estatística, e de acordo com [23], contribuiu de forma significativa na teoria de interpolação, análise residual, estimativa de densidade não paramétrica (via cumulantes empíricos) e também no método dos mínimos quadrados, no qual foi um verdadeiro virtuoso.

Em 1880 Thiele publicou um artigo [24] no qual propõe um modelo para descrever os erros observacionais que surgem de uma série de medições obtidas através do tempo. Inicialmente discute o fato empírico de que tais erros apareçam como se tivessem um componente sistemático, mas enfatiza que isso é falso uma vez que nenhum procedimento de correção parece remover esse fenômeno. Portanto a explicação deve ser mais apropriada e Thiele atribui esse fenômeno a componente aleatória de erro que é acumulada através do tempo.

Mais precisamente ele considerou medidas realizadas por um instrumento no qual parte dos erros é oriunda da flutuação na posição do próprio instrumento. Se $x(t)$ é a posição do instrumento no tempo t , a mais provável posição do instrumento no tempo $t + \delta t$ deverá ser a posição imediatamente anterior, que é $x(t)$ e os desvios a partir desta devem ser governados pela lei da distribuição normal. Ele então conclui que qualquer

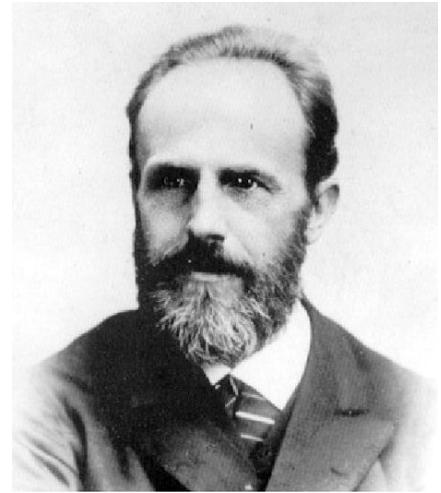


Figura 2.2: Thorvald Nicolai Thiele – Estudou a influência das flutuações nos erros observacionais.

²O termo “estocástico” foi introduzido na matemática por Henri Poincaré, recuperando a palavra grega *stochastikos*, que designa aquele que acerta bem no alvo, pois *stochos* é precisamente objetivo ou mira.

sequência de posições do instrumento $x(t), x(t_1) \cdots x(t_n)$, deve possuir a propriedade de que seus incrementos são independentes e normalmente distribuídos com

$$E(x(t_i) - x(t_{i-1})) = 0 \quad \text{e} \quad V(x(t_i) - x(t_{i-1})) = \int_{t_{i-1}}^{t_i} \omega^2(u) du = \omega_i^2,$$

sendo $\omega^2(u)$ uma função que descreve o tamanho do quadrado das flutuações no tempo.

2.3 Lord Rayleigh

O físico inglês John William Strutt - que foi nomeado terceiro Barão de Rayleigh em 1873 - durante sua vida publicou 446 artigos [25], os quais abrangem áreas distintas da física que vão desde a análise matemática de sistemas vibrantes e ópticos até os fundamentos da física moderna. Em 1880 publica o artigo *On the resultant of a large number of vibrations of the same pitch and of arbitrary phase* [26], no qual aborda o problema de estimar a amplitude e a intensidade da mistura de n vibrações de mesmo período e amplitude mas com fases escolhidas aleatoriamente. O problema em questão foi por ele resolvido a partir das idéias do teorema de Bernoulli (conhecido também como Lei dos Grandes números), obtendo uma expressão em termos da exponencial de $-x/2n$ para a probabilidade de que a amplitude resultante poderia estar entre x e $x + \delta x$, isso após um série suficientemente grande de realizações e ainda reconheceu a similaridade da solução obtida com a equação de calor de Fourier. Em 1894, Rayleigh no seu livro *Theory of Sound* [27] expõe o mesmo problema, contudo, resolvendo-o por um método diferente e obtendo os mesmos resultados, assim demonstrando que a mistura aleatória de fases satisfaz a equação de condução de calor de Fourier se houver uma quantidade considerável de realizações.

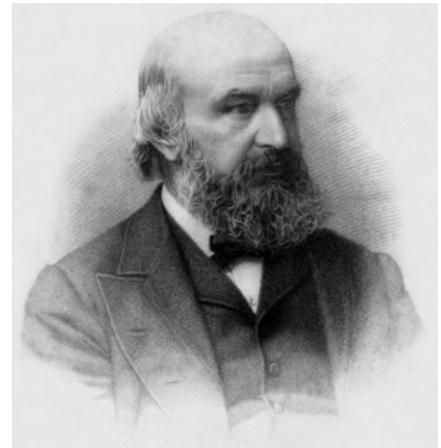


Figura 2.3: Lord Rayleigh

Rayleigh começou com o simples caso no qual somente duas fases são possíveis, positiva e negativa. Neste caso, se todas as n vibrações tiverem a mesma fase, a intensidade resultante seria n^2 , mas se a metade delas possuíse uma fase e a outra metade possuíse a outra, a intensidade seria 0. Rayleigh investigou a seguinte questão: Qual a expectativa de que a amplitude esteja entre x e $x + \delta x$, quando n é grande? Aqui “expectativa” significa valor médio que pode ser esperado de um número grande N de tais experimentos, com o número de ondas misturadas em cada caso sendo n . Seja $f(n, x)$ o número de combinações nas quais a amplitude resultante é x . Suponha que o número de ondas misturadas aumente

com $n + 1$. Qual é o número de combinações cuja a resultante é x ? Se a fase está restrita a $+1$ e -1 , o número de combinações que podem ter um valor x após $n + 1$ misturas dependerá de $f(n, x - 1)$ e $f(n, x + 1)$. Realmente, se a escolha é puramente aleatória, devemos ter,

$$f(n + 1, x) = \frac{1}{2}f(n, x - 1) + \frac{1}{2}f(n, x + 1). \quad (2.5)$$

Subtraindo $f(x, n)$ de ambos lados da equação (2.5), obtém-se

$$f(n + 1, x) - f(x, n) = \frac{1}{2}f(n, x - 1) + \frac{1}{2}f(n, x + 1) - f(x, n). \quad (2.6)$$

Note que a equação (2.6) é a forma diferencial finita clássica da equação de difusão. Portanto no limite para n grande, a equação (2.6) torna-se,

$$\frac{df}{dn} = \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dx^2}. \quad (2.7)$$

Sobre a equação obtida Rayleigh escreve:

“The analogy with the conduction of heat is indeed very close; and the methods developed by Fourier for the solution of problem in the latter subject are at once applicable.”

A partir dos métodos de Fourier, a solução para a função densidade de probabilidade obtida por Rayleigh foi

$$f(n, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-x^2/2n}. \quad (2.8)$$

O valor médio da intensidade de um número grande de realizações é dado por

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2n} dx = n. \quad (2.9)$$

Rayleigh também considera o problema mais geral no qual as n fases são escolhidas aleatoriamente sobre todo o período, i.e., de 0 a 2π . Usando as devidas transformações entre coordenadas cartesianas e coordenadas polares, Rayleigh demonstra que a equação (2.9) assume a forma da equação da condução de calor de Fourier em duas dimensões,

$$\frac{df}{dn} = \frac{1}{4} \left[\frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{d^2 f}{dy^2} \right]. \quad (2.10)$$

2.4 Francis Ysidro Edgeworth

“The constituents of the normally fluctuating average must form a republic, but not

necessarily a perfect democracy.” [28]

A frase acima é uma boa maneira de resumir quem foi Francis Ysidro Edgeworth, estas palavras foram escritas por este estatístico irlandês para se referir às condições sob as quais o teorema do limite central se sustenta para números distribuídos não identicamente, utilizando termos políticos. Com formação em ciências humanas, era um profundo conhecedor de literatura, filosofia, sociologia e direito sendo *“New and Old Methods of Ethics”* (1887) a sua primeira publicação. Contudo, seus interesses voltaram-se para a matemática e para estatística, e como primeira consequência dessa simbiose de conhecimentos distintos em 1881 publicou *“Mathematical Psychis: An Essay on the application of Mathematics to the Moral Sciences”*. Edgeworth é considerado [28] como essencial para o desenvolvimento da econometria por incorporar a probabilidade e a estatística na análise de dados sócio-econômicos.

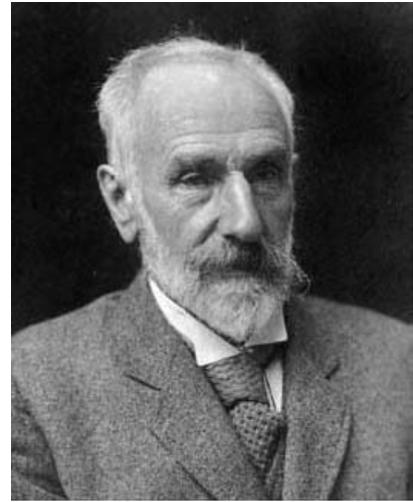


Figura 2.4: Francis Ysidro Edgeworth – A lei dos erros.

O artigo de Edgeworth a ser destacado nesta discussão é *“The law of error”* [29], no qual ele obtém uma equação diferencial que governa o comportamento do erro composto, tal equação foi por ele chamada de lei dos erros. Ele começa assumindo que o erro composto é uma função linear de elementos indefinidamente numerosos, cada elemento sendo proveniente de uma função (*facility function*) $f(z)$ assumida como simétrica e possuindo somente potências pares de z , tal que

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(z^2) dz = 1. \quad (2.11)$$

Sendo $u_{x,s}$ a função que descreve o erro composto, com x representando a amplitude (tamanho) do erro e s o número de elementos. Dada esta definição de u , Edgeworth expressou $u_{x,s+1}$ em termos de $u_{x,s}$ como,

$$u_{x,s+1} = \int_{-\infty}^{\infty} f(z) u_{x+z,s} dz. \quad (2.12)$$

O lado esquerdo desta equação pode ser representado como, $u + du/ds$. Por outro lado, o lado direito da igualdade pode ser expandido em série de Taylor. Desta maneira equação (2.11) torna-se

$$u + \frac{du}{ds} = u_{x,s} \int_{-\infty}^{\infty} f(z)dz + \frac{du_{x,s}}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} zf(z)dz + \frac{1}{2} \frac{d^2u_{x,s}}{dx^2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 f(z)dz + \dots \quad (2.13)$$

Os termos ímpares da expansão somem devido a hipótese inicial. Neste ponto Edgeworth relata que usa o argumento que DeMorgans postulou e que Crofton chamou de “*usual assumption*”, no qual a média dos erros elementares deve ser finita. Neste caso uma solução aproximada da equação (2.12) é dada por uma solução da equação diferencial

$$\frac{du}{ds} = \frac{c^2}{4} \frac{d^2u}{dx^2}, \quad (2.14)$$

com $c^2 = 2 \int z^2 f(z)dz$. A equação (2.14) é conhecida como lei dos erros, que é análoga a equação de condução de calor de Fourier. Edgeworth reconhece isso e escreve posteriormente:

“If the limits of the elemental errors are finite, the proof of the Law of Errors by way of equation (2)³ becomes rigorous - analogous to Fourier’s reasoning, Théorie de Chaleur, art 377qq.”

2.5 Louis Jean-Baptiste Alphonse Bachelier

O pai era comerciante de vinhos e vice-cônsul da Venezuela em Le Havre, a mãe era filha de banqueiro. Com apenas 19 anos assumiu os negócios da família, após a morte de seus pais. Também prestou serviço militar compulsório e posteriormente trabalhou na Bolsa de valores de Paris enquanto cursava matemática na Universidade Sorbonne. Esses acontecimentos ocorreram na vida de Louis Jean-Baptiste Alphonso Bachelier e talvez o tenham influenciado na hora de aplicar a teoria da probabilidade para estudar o mercado financeiro. *Théorie de La Spéculation* [30] foi a tese defendida por Bachelier em 1900, sendo esta considerada [31] uma análise pioneira do mercado financeiro, contendo idéias de enorme importância tanto para o desenvolvimento da matemática financeira quanto para a teoria da probabilidade.

A parte da tese de Bachelier, que é de notável importância para o desenvolvimento do nosso estudo sobre passeio aleatório, foi denominada por ele como: “*Les probabilités dans les opérations de Bourse*” (As probabilidades nas operações da Bolsa). Nesta parte encontra-se uma seção sobre Irradiação ou difusão de probabilidade, cuja transcrição

³Equação (2.14) no nosso texto.

(tradução) foi feita uma vez que Bachelier é sucinto e objetivo em sua explicação.

“**Irradiação da probabilidade** - Vou buscar diretamente a expressão da probabilidade \mathcal{P} de que o preço x seja alcançado ou ultrapassado no tempo t . Vimos precedentemente que dividindo o tempo em intervalos muito pequenos Δt , podemos considerar, durante um intervalo Δt , o preço como uma variação de uma quantidade fixa e muito pequena Δx .

Suponho que, no tempo t , os preços $x_{n-2}, x_{n-1}, x_n, x_{n+1}, x_{n+2}, \dots$ difiram entre eles pela quantidade Δx , possuindo as respectivas probabilidades: $p_{n-2}, p_{n-1}, p_n, p_{n+1}, p_{n+2}, \dots$. Conhecendo a distribuição de probabilidade no tempo t , deduzimos facilmente a distribuição de probabilidade no tempo $t + \Delta t$. Supondo, por exemplo que o preço x_n seja cotado no tempo t ; no tempo $t + \Delta t$ serão cotados os preços x_{n+1} ou x_{n-1} . A probabilidade p_n , de que o preço x_n seja cotado no tempo t , se decompõe em duas probabilidades no tempo $t + \Delta t$; o preço x_{n-1} poderá acontecer com probabilidade $\frac{p_n}{2}$, e o preço x_{n+1} , igualmente, poderá acontecer com probabilidade $\frac{p_n}{2}$.

Se o preço x_{n-1} é cotado no tempo $t + \Delta t$, então, no tempo t , os preços x_{n-2} ou x_n foram cotados; a probabilidade do preço x_{n-1} no tempo $t + \Delta t$ é portanto $\frac{p_{n-2} + p_n}{2}$; a do preço x_n é, no mesmo tempo, $\frac{p_{n-1} + p_{n+1}}{2}$, a do preço x_{n+1} é $\frac{p_n + p_{n+2}}{2}$, etc.

Durante o tempo Δt , o preço x_n , de alguma maneira, emite em direção ao preço x_{n+1} a probabilidade $\frac{p_n}{2}$; o preço x_{n+1} , emite em direção ao preço x_n , a probabilidade $\frac{p_{n+1}}{2}$. Se p_n é maior que p_{n+1} , a troca de probabilidade é $\frac{p_n - p_{n+1}}{2}$ de x_n em direção à x_{n+1} .

Portanto, podemos dizer :

*Cada preço x irradia durante um elemento de tempo em direção ao preço vizinho uma quantidade de probabilidade proporcional à diferença de suas probabilidades.*⁴

Digo proporcionalmente, pois devemos ter em conta a relação de Δx à Δt .

A lei acima pode, por analogia com certas teorias físicas, ser chamada de *lei da irradiação ou de difusão de probabilidade*⁵.

Considerarei a probabilidade \mathcal{P} de que o preço x encontre-se no tempo t em um intervalo $[x, \infty)$ e estimei o crescimento dessa probabilidade durante o tempo Δt .

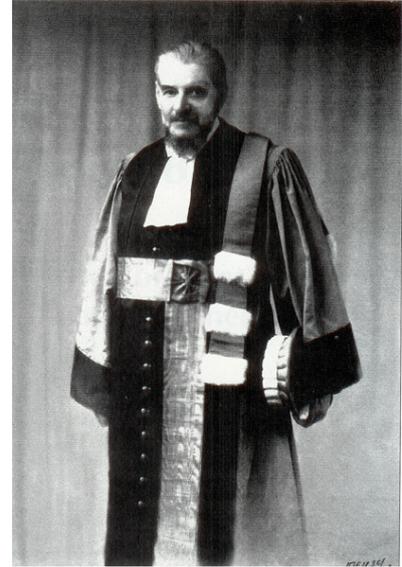


Figura 2.5: Louis Jean-Baptiste Alphonse Bachelier – Pioneiro em aplicar a teoria das probabilidades no estudo da economia.

⁴Chaque cours x rayonne l'élément de temps vers le cours voisin une quantité de probabilité proportionnelle à la différence de leurs probabilités.

⁵La loi qui précède la loi du rayonnement ou de diffusion de la probabilité

Seja p a probabilidade \mathcal{P} do preço x no tempo t , $p = -\frac{d\mathcal{P}}{dx}$. Calculando a probabilidade que, durante o tempo Δt , passe, de alguma maneira, através de x ; isto é, conforme o que foi dito,

$$\frac{1}{c^2} \left(p - \frac{dp}{dx} - p \right) \Delta t = -\frac{1}{c^2} \frac{dp}{dx} \Delta t = \frac{1}{c^2} \frac{d^2\mathcal{P}}{dx^2} \Delta t, \quad (2.15)$$

c representa uma constante.

Este aumento da probabilidade é também representado pela expressão $\frac{d\mathcal{P}}{dt} \Delta t$. Por isso

$$c^2 \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} - \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial x^2} = 0. \quad (2.16)$$

Esta é uma equação de Fourier.”

2.6 Karl Pearson

O estatístico inglês Karl Pearson publicou mais de 300 trabalhos, que não estavam relacionados apenas às ciências exatas, pois devido a sua versatilidade intelectual escreveu também sobre religião, política, crítica literária, biologia, história, evolução, genética, socialismo e antropologia. Sendo *The Grammar of Science* (1892) considerada como a sua grande obra. Apesar desta extensa obra, tanto em números quanto em diversidade de áreas do conhecimento humano, é em uma breve carta de Pearson, publicada na revista *Nature* na edição de Júlio de 1905 [32], que estamos interessados. Eis então a transcrição da carta:



Figura 2.6: Karl Pearson – Introduziu o termo *Random Walk*.

The Problem of the Random Walk

Can any of your reader 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 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; he then turns through any angle whatever and walks another l yards in a second straight line. He reports this process n times. I require the probability that after n of these stretches he is at a distance between r and $r + \delta r$ from his starting point, O .

The problem is one of the 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, if only in the form of a series of powers of r/n , when n is large.

KARL PEARSON

The Gables, East Ilsley, Berks.

A resposta para o problema de Pearson não demorou a chegar, já na edição seguinte da mesma revista (3 de agosto de 1905) Lord Rayleigh escreve:

The problem of the random walk

This problem, proposed by Prof. Karl Pearson in the current number of NATURE, is the same as that of the composition of n iso-periodic vibrations of the unit amplitude and of phases distributed at random, considered in Phil. Mag., x., p.73, 1880; xlvii., p.246, 1899; ('Scientific Papers', i., p. 491, iv, p. 370).

If n be very great, the probability sought is

$$\frac{2}{n}e^{-r^2/n}rdr$$

Probably methods similar to those employed in the papers referred to would avail for the development of an approximate expression applicable when n is only moderately great.

RAYLEIGH

Terling Place, July 29.

Pearson então escreveu uma segunda carta para a *Nature*, na qual agradece a Rayleigh e aos demais que o responderam sobre o problema do *Random Walk*, finalizando a carta da seguinte maneira:

“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. ”

O interesse de Pearson sobre o problema do *Random Walk* surgiu da tentativa de criar um modelo para descrever migração aleatória, tendo como ilustração concreta o caso de mosquitos que invadem regiões desflorestadas. De certa maneira, Person ao fazer uma analogia do movimento aleatório com o caminhar do bêbado, “sem querer”, introduziu/criou o termo “Random Walk”, além de apresentar de maneira simples o problema em questão.

Capítulo 3

O mundo microscópico

3.1 Robert Brown

Em 1828 o botânico escocês Robert Brown publicou uma descrição de suas observações microscópicas [33] realizadas nos meses de junho, julho e agosto de 1827. Brown estava estudando o processo de fertilização da planta *Clarkia pulchella* e para tal finalidade utilizou um microscópio para visualizar os grãos de pólen desta planta imersos na água. Enquanto observava a forma destas partículas na água, Brown percebeu que muitas delas realizavam um movimento muito evidente. Após repetidas observações percebeu que esses movimentos não surgem das correntes no fluido, nem a partir da evaporação deste, mas pertencem a partícula em si. Em seguida pegou os grãos de pólen desta mesma flor após ela se abrir e ao observá-los encontrou partículas menores que as anteriores, aparentemente esféricas e que estavam em um movimento oscilatório rápido. O botânico denominou estas partículas de Moléculas (*Molecules*).

Brown estendeu as observações para plantas da mesma família das Onagráceas, e verificou a mesma forma geral das partículas, as quais também apresentavam movimentos similares. Não satisfeito examinou o pólen de diversas espécies das famílias das plantas Fanerógamas; em todas observou movimentos similares manifestados pelos grãos de pólen. Neste ponto da investigação Brown escreve:



Figura 3.1: Robert Brown – Estudou o movimento irregular e incessante de partículas diminutas suspensas na água.

“Having found motion in the particles of the pollen of all the living plants which I had examined, I was led next to inquire whether this property continued after the death of the plants, and for what length of time it was retained”.

Plantas secas, imersas no álcool por alguns dias, espécies de plantas secas e preservadas em herbários¹ por mais de vinte anos, também apresentaram pequenas partículas esféricas em movimento evidente, igual ao observado em plantas vivas.

Nesse estágio da pesquisa Brown achava que esses movimentos eram peculiares dos grãos de pólen² e para testar essa hipótese examinou plantas da família das Criptogramas, os musgos, que são plantas de estrutura mais simples. No entanto, observou partículas esféricas diminutas em movimento vívido, assim como o observado nas plantas Onagraceas. Isso também ocorreu com amostras de musgos secos com mais de cem anos. Além disso, Brown triturou todas as partes destas plantas e ao observá-las imersas na água viu que as partículas também estavam em movimento. Estas observações fizeram Brown abandonar a hipótese de que do movimento era uma peculiaridade do órgão masculino das plantas, e escreve a sua nova hipótese:

“Reflecting on all the facts with which I had now become acquainted, I was disposed to believe that the minute spherical particles or Molecules ... were in reality the supposed constituent or elementary Molecules of organics bodies... ”

Então Brown examinou vários tecidos animais e vegetais, vivos ou mortos, triturando-os e imergido-os na água, onde observou partículas de tamanho, forma e movimento similares aos grãos de pólen; encontrou estas partículas também em resina de látex, em substâncias de origem vegetal e até mesmo em carvão. No entanto, ao examinar madeira petrificada fóssil ou madeira silicificada, também encontra partículas diminutas com comportamento similar. Devido a isso, outra vez muda de idéia e escreve:

“But hence I inferred that these molecules were not limited to organic bodies, nor even to their products.”

Eis alguns dos materiais inorgânicos analisados por Robert Brown: vidro; vários tipos de solo; metais (níquel, manganês, bismuto, antimônio e arsênio); cada um dos constituintes minerais do granito; materiais de origem aquosa e ígnea (travertino, estalactites, obsidiana, lava, cinzas vulcânicas, meteoritos); minerais de estrutura fibrosa (asbestos, actinolite, tremolite, zeolite e esteatite) e até um fragmento da esfinge. Brown resume isso da seguinte maneira:

¹Coleção científica de plantas secas.

²Responsável pela formação dos gametas masculinos (células espermáticas)

“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.”

Em seguida Brown inquiriu se o calor poderia afetar a existência destas partículas que apresentam movimento incessante. Para verificar queimou madeira, linho, algodão, lã, seda, cabelo, e estes quando imersos na água, apresentavam partículas em um movimento evidente igual ao das substâncias que não foram queimadas. Brown relata também as substâncias que não pôde examinar: óleo, resina, cera, enxofre, metais que não conseguiu triturar e substâncias solúveis em água. Além de evitar fazer qualquer conjectura a respeito da forma e magnitude absoluta dessas Moléculas, que parecem existir tanto em corpos inorgânicos como nos orgânicos, o botânico escocês também teve a preocupação de deixar claro que os fatos apresentados a respeito do movimento das partículas de pólen já foram observados por outros pesquisadores, citando Needham, Gleichen e Adolphe Brongniart.

Posteriormente, Brown publicou *Additional Remarks on Active Molecules* [34] para explicar e modificar algumas das suas declarações, para discutir sobre a veracidade e originalidade das observações, além de refutar as causas consideradas como suficientes por alguns, para explicar o fenômeno do movimento incessante.

Inicialmente diz que muito leitores erroneamente afirmaram que ele havia dito que as partículas (Moléculas) era animadas, possivelmente porque Brown relata os fatos na ordem em que foram ocorrendo acompanhados pelas respectivas hipóteses formuladas. Em seguida cita as supostas causas que várias pessoas escreveram para descrever tais movimentos: atração e repulsão entre as partículas; equilíbrio instável do fluido no qual as partículas estavam suspensas; ação higrométrica ou capilar das partículas; e também diminutas bolhas de ar. Brown demonstra que essas e demais explicações estão erradas descrevendo um experimento no qual gotas de água de tamanho microscópico, contendo algumas ou até mesmo apenas uma partícula de pólen, são imersa em óleo (que possui gravidade específica inferior a da água). Em todas as gotas o movimento das partículas acontecem com atividade incessante, enquanto as principais causas atribuídas ao movimento (evaporação, atração e repulsão mútua) são materialmente reduzidas.

Brown nunca chegou a nenhuma conclusão em seu trabalho, entretanto sua pesquisa foi de extrema importância ao demonstrar que este movimento irregular e incessante ocorre tanto em partículas orgânicas como também nas inorgânicas, e ao refutar com um simples experimento as possíveis explicações mecânicas para este fenômeno. Não é por acaso que hoje esse fenômeno é denominado como movimento Browniano.

3.2 Albert Einstein

A explicação satisfatória para o fenômeno denominado movimento Browniano foi dada somente em 1905 no artigo *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen* [35], cuja autoria é de Albert Einstein. Neste trabalho Einstein tem como objetivo mostrar que de acordo com a teoria cinética-molecular do calor, corpos de dimensões microscópicas suspensos em um líquido, por causa do movimentos térmicos moleculares realizam movimentos de tal magnitude que podem ser facilmente observados em um microscópio. Além disso, Einstein não tinha conhecimento do trabalho de Robert Brown e sobre isso escreveu:

*“Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownischen Molekularbewegung“ identisch sind, die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.”*³

Na terceira seção do artigo Einstein descreve a sua teoria de difusão de pequenas esferas em suspensão. Ele considera 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.

Sendo ν o número de partículas suspensas por unidade de volume; então na condição de equilíbrio dinâmico ν é uma função de x na qual a variação da energia livre desaparece para um deslocamento arbitrário δx da substância. Temos, portanto,

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0.$$

Assumindo que o líquido tem uma área unitária de seção transversal perpendicular ao eixo x e é delimitada pelos planos $x = 0$ e $x = l$. Desta maneira, temos

³“É possível, que os movimento tratado aqui seja idêntico ao chamado movimento Browniano. As informações que chegaram a mim sobre este são tão imprecisas, que eu não poderia fazer nenhuma nota a respeito.”



Figura 3.2: Albert Einstein – Em seu ano “miraculoso” publicou um artigo sobre o movimento Browniano.

$$\delta E = - \int_0^l K \nu \delta x dx$$

e

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

A condição de equilíbrio exigida é portanto

$$-K\nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0 \quad \text{ou} \quad K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \quad (3.1)$$

A equação anterior estabelece que o equilíbrio com a força K é provocado pela força de pressão osmótica.

A equação (3.1) pode ser usada para encontrar o coeficiente de difusão da substância suspensa. Podemos olhar para a condição de equilíbrio considerando-o aqui como a superposição de processos que ocorrem em direções opostas, ou seja:

1 *Um movimento da substância suspensa sob a influência da força K age em cada partícula suspensa.*

2 *Um processo de difusão, o qual é visto como o resultado do movimento irregular das partículas produzido pelo movimento térmico molecular.*

Se as partículas possuírem forma esférica (de raio P), e se o líquido possuir um coeficiente de viscosidade k , então a força K causa em uma partícula a velocidade

$$\frac{K}{6\pi k P} \quad (3.2)$$

e em uma unidade de área por unidade de tempo passarão

$$\frac{\nu K}{6\pi k P}$$

partículas.

Se, além disso, D significa o coeficiente de difusão da substância suspensa, e μ a massa da partícula, como resultado da difusão passarão por uma unidade de área em uma unidade de tempo,

$$-D \frac{\partial(\mu\nu)}{\partial x} \text{ gramas} \quad \text{ou} \quad -D \frac{\partial \nu}{\partial x} \text{ partículas.}$$

Considerando o estado de equilíbrio dinâmico, devemos ter

$$\frac{\nu K}{6\pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0. \quad (3.3)$$

Podemos calcular o coeficiente de difusão a partir das duas condições (3.1) e de (3.3), encontrado para o equilíbrio dinâmico. Obtemos

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}. \quad (3.4)$$

Desta maneira Einstein demonstra que o coeficiente de difusão depende (exceto pelas constantes universais e da temperatura absoluta) somente do coeficiente de viscosidade do líquido e do tamanho das partículas suspensas.

Na seção seguinte Einstein relaciona o movimento irregular das partículas suspensas em um líquido com a difusão, considerando que esses movimentos irregulares surgem do movimento térmico molecular. Einstein inicialmente assume duas considerações fundamentais:

- Cada partícula executa um movimento que é independente do movimento de todas as outras partículas;
- Os movimentos da mesma partícula em intervalos de tempo diferentes são processos mutualmente independentes (em intervalos de tempo pequenos, mas suficientemente grandes para dar margem a observações).

Seja τ um intervalo de tempo, que é muito pequeno comparado com o intervalo de observação, mas, de tal magnitude que os movimentos executados por uma partícula em dois intervalos de tempo consecutivos τ seja considerados como fenômenos mutualmente independentes. Considere que existam n partículas suspensas em um líquido. Em um intervalo de tempo τ a coordenada x de uma partícula aumentará com Δ , possuindo Δ valores diferentes (positivo ou negativo) para cada partícula. Para o valor de Δ uma certa lei de probabilidade existe; o número dn de partículas que sofrem no intervalo τ um deslocamento localizado entre Δ e $\Delta + d\Delta$, pode ser expresso por uma equação na forma

$$dn = n\phi(\Delta)d\Delta$$

sendo

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

e ϕ difere somente de zero para valores muito pequenos de Δ e possui a seguinte condição

$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta).$$

Einstein a partir de então investiga como o coeficiente de difusão depende de ϕ , considerando o caso no qual o número de partículas ν por unidade de volume depende somente de x e t .

Sendo $\nu = f(x, t)$ o número de partículas por unidade de volume, a distribuição das partículas no tempo $t + \tau$ será calculada a partir da distribuição no tempo t . A partir da definição da função $\phi(\Delta)$, é fácil obter o número de partículas que estão localizadas no

tempo $t + \tau$ entre dois planos perpendiculares ao eixo x , com abscissas x e $x + dx$. Desta maneira, temos

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

Agora, desde τ é muito pequeno, podemos escrever

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Além disso, podemos expandir $f(x + \Delta, t)$ em potências de Δ :

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

Uma vez que somente valores muito pequenos de Δ contribuem, obtemos

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

No lado direito da equação acima o segundo termo, o quarto termo, etc., devem desaparecer, pois $\phi(x) = \phi(-x)$; enquanto o primeiro termo, o terceiro terceiro, etc., cada termo seguinte é muito pequeno comparado ao anterior. Tendo em mente que

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

também assumindo que

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

e considerando somente termos até a segunda ordem de Δ , obtemos

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (3.5)$$

Esta é a equação diferencial para a difusão, e reconhecemos que D é o coeficiente de difusão.

Na sequência de seu artigo Einstein argumenta que não é necessário escolher o mesmo sistema de coordenadas para todas as partículas, pois os movimentos destas são mutuamente independentes. Portanto, a função $f(x, t)$, devidamente normalizada,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x, t)dx = n, \quad (3.6)$$

representa a densidade de partículas cujas posições sofreram um acréscimo x entre o instante inicial e o tempo t . Einstein também aponta que a solução da equação de difusão (3.5), com condições iniciais apropriadas, é dada pela forma Gaussiana

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (3.7)$$

Da qual Einstein enfatiza que as constantes do termo exponencial estão relacionadas com o coeficiente de difusão. Além disso demonstra que o desvio quadrático médio dos deslocamentos é proporcional ao coeficiente de difusão, comportando-se linearmente com o tempo, ou seja, $\lambda_x^2 = \langle x^2 \rangle = 2Dt$.

Por meio deste raciocínio probabilístico Einstein obtém a expressão do percurso quadrático médio no movimento irregular das partículas suspensas em um líquido,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP} t. \quad (3.8)$$

Tal expressão forneceu um caminho para determinar o número de Avogadro. Segundo [36] as experiências de Jean Perrin e colaboradores consistiram em registrar a observação, no microscópio, do movimento de um conjunto grande de partículas em suspensão, cuja forma esférica podia ser muito bem controlada. Nas suspensões utilizadas, essas experiências verificaram o comportamento ideal da pressão osmótica e a lei de força de Stokes, ingredientes importantes na teoria de Einstein. Além disso produziram uma nova estimativa para o número de Avogadro. Em 1926 Perrin ganhou o prêmio Nobel de física devido ao trabalho intitulado *Discontinuous Structure of Matter* [37] no qual encontram-se as medidas do movimento Browniano baseados nos trabalhos de Einstein e Smoluchowski.

3.3 Marian Smoluchowski

O físico teórico polonês Marian Smoluchowski, independentemente de Einstein, desenvolveu uma teoria para explicar o fenômeno do movimento Browniano. Os trabalhos de Smoluchowski publicados em 1906 sobre difusão [38] e o movimento Browniano [39, 40] apresentam uma criativa aplicação da teoria da probabilidade para descrição do fenômeno físico e além disso, são de fundamental importância para a consolidação da teoria atômica da matéria. Para compreender a importância e a influência dos trabalhos de Smoluchowski, em 1917, no obituário do físico polonês, Sommerfeld escreveu [41]:

“His name will, forever, be associated with the first flowering of atomic theory”.

Além disso, Chandrasekhar considera Smoluchowski como um dos fundadores da física dos fenômenos estocásticos [42] e Kac expressa o fato de que [42]

“...it was Smoluchowski whose work, perhaps more than that to any other man brought about the ultimate reconciliation of the seemingly irreconcilable and victory to the ato-

mistic view.”

No seu artigo *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen* [40] Smoluchowski, no primeiro parágrafo, cita os trabalhos de Einstein sobre o movimento Browniano e diz que os resultados de Einstein concordam plenamente com os resultados obtidos por ele alguns anos atrás por meio de um linha de pensamento totalmente diferente e que são um forte argumento para explicar a natureza cinética destes fenômenos. Smoluchowski ainda relata que originalmente pretendia esperar a comprovação experimental, mas que decidiu publicar suas pesquisas para contribuir para o esclarecimento deste assunto interessante e finaliza o parágrafo dizendo:

*“...insbesondere da mir meine Methode direkter, einfacher und darum vielleicht auch überzeugender zu sein scheint als jene Einstein.”*⁴

Smoluchowski ressaltou que não é possível estimar a velocidade de uma partícula ao observá-la no microscópio e que somente é possível observar a sequência das posições médias da partícula, resultante da soma de uma enorme quantidade de segmentos diminutos e totalmente invisíveis, ao longo do qual a partícula realiza movimento térmico rápido. Tendo resultado visível o movimento difusivo no espaço da posição com mudanças de direção, permitindo a descrição em termos de um aparente caminho livre médio. Ou seja, o movimento de uma partícula Browniana é resultado da flutuação no número de colisões com os átomos do fluido e enquanto Einstein obteve o percurso médio quadrático partindo de leis gerais da mecânica estatística e da difusão, Smoluchowski obteve por meio de uma análise detalhada do mecanismo da partícula Browniana.

Em seus trabalhos posteriores, sobre teoria do movimento Browniano, e da coagulação, na presença de campos externos [43, 44], foram formuladas as equações que receberam o nome do físico teórico polonês. Inicialmente Smoluchowski encontrou que a probabilidade (condicional) na ausência de um campo externo, de uma partícula suspensa que começa do ponto x_0 alcance o ponto x no tempo t é:

⁴“particularmente o meu método é direto, simples e portanto poderia parecer mais convincente do que o de Einstein.”

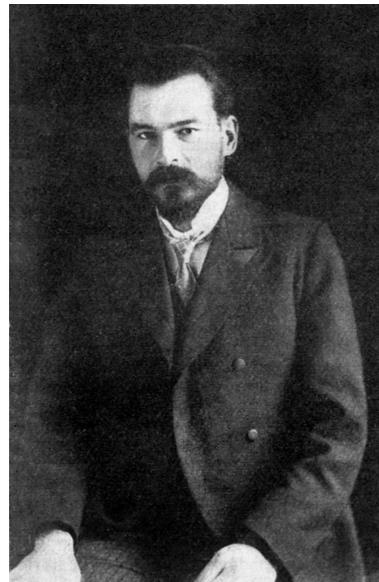


Figura 3.3: Marian Smoluchowski – Propôs um método mais direto para explicar o movimento Browniano.

$$W(x)dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx, \quad (3.9)$$

sendo D o coeficiente de difusão.

Em seguida, Smoluchowski encontrou formas explícitas para a probabilidade condicional do movimento Browniano para alguns casos simples de campos externos (as soluções para os campos gravitacional e centrífugo são importantes para a teoria da coagulação). Em particular, para uma força elástica $f(x) = -\alpha x$:

$$W(x, t|x_0, 0) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}} \exp \left\{ -\frac{\beta}{2D} \frac{(x - x_0 e^{-\beta t})^2}{1 - e^{-2\beta t}} \right\}. \quad (3.10)$$

Sendo $\beta = k_B T \alpha / D$ (T é a temperatura e k_B a constante de Boltzmann).

Smoluchowski percebeu que as expressões (3.9) e (3.10) podem ser obtidas como soluções da seguinte equação de difusão:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [W f(x)], \quad (3.11)$$

sendo $f(x)$ relacionada com a força externa que atua sobre a partícula Browniana. A equação de difusão precedente é também conhecida com equação de Smoluchowski.

3.4 Paul Langevin

Em 1908 o físico francês Paul Langevin publicou *Sur la théorie du mouvement brownien*. Neste artigo apresenta uma descrição do movimento Browniano bem diferente da de Einstein e Smoluchowski.

Langevin inicia seu artigo citando a fórmula que Einstein obteve e que esta permite predizer, no fim de um dado tempo τ , o valor médio quadrático $\overline{\Delta_x^2}$ do deslocamento Δ_x de uma partícula esférica em uma dada direção x como o resultado do movimento Browniano em um líquido, em termos do raio a da partícula, da viscosidade μ do líquido, e da temperatura absoluta T . Cita também que Smoluchowski obtém um resultado semelhante usando um método mais direto do que o de Einstein e diz que o método que vai propor é infinitamente mais simples, sendo este um método totalmente diferente. A seguir transcrevermos o restante do trabalho de Langevin, no qual ele desenvolve o método



Figura 3.4: Paul Langevin – Propôs um método infinitamente mais simples para descrever o movimento Browniano.

proposto.

“O ponto de partida é sempre o mesmo: O teorema da equipartição da energia cinética entre vários graus de liberdade de um sistema em equilíbrio térmico exige que a partícula suspensa em qualquer tipo de líquido possui, na direção x , uma energia cinética média $\frac{RT}{2N}$, igual a de uma molécula de gás de qualquer tipo, em uma dada direção, na mesma temperatura. Se $\xi = \frac{dx}{dt}$ é a velocidade, da partícula na direção em consideração, temos portanto na média para um grande número de partículas idênticas de massa m

$$m\overline{\xi^2} = \frac{RT}{N}. \quad (3.12)$$

Uma partícula tal qual estamos considerando, grande em relação a distância média entre as moléculas do líquido, e movendo-se em relação a este com velocidade ξ , sofre uma resistência viscosa igual a $-6\pi\mu a\xi$ de acordo com a fórmula de Stokes. Na verdade, este valor é apenas uma média, e em virtude da irregularidade dos impactos das moléculas ao redor, a ação do fluido na partícula oscila em torno do valor precedente, de tal maneira que a equação de movimento na direção x é

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a\frac{dx}{dt} + X. \quad (3.13)$$

Sobre a força complementar X , sabemos que é indiferentemente positiva e negativa e sua magnitude é tal que mantém a agitação da partícula, sem está força a resistência viscosa cessaria o movimento da partícula.

A equação (3.13), multiplicada por x , pode ser escrita como:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}x^2 - m\xi^2 = -3\pi\mu a\frac{d}{dt}x^2 + Xx. \quad (3.14)$$

Se considerarmos um número grande de partículas idênticas, e tomarmos a média da equação (3.14) escritas para cada uma delas, o valor médio do termo Xx é evidentemente nulo pela razão das irregularidades das forças complementares X . Se escolhermos $z = \frac{dx^2}{dt}$,

$$\frac{m}{2}\frac{dz}{dt} + 3\pi\mu az = \frac{RT}{N}.$$

A solução geral

$$z = \frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi\mu a} + Ce^{-\frac{6\pi\mu a}{m}t}$$

entra em um regime constante, no qual ela assume o valor constante do primeiro termo no fim de um tempo da ordem de $m/6\pi\mu a$ ou aproximadamente 10^{-8} segundos para as partículas para as quais o movimento Browniano é observável.

Portanto, para uma taxa constante de agitação temos,

$$\frac{\overline{dx^2}}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a};$$

consequentemente, para um intervalo τ ,

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

O deslocamento Δ_x da partícula é dado por

$$x = x_0 + \Delta_x,$$

e, uma vez que esses deslocamentos são indiferentemente positivos e negativos,

$$\overline{\Delta_x^2} = \overline{x^2} - x_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau;”$$

Desta maneira Langevin obtém a mesma fórmula obtida por Einstein, aplicando a segunda lei de Newton para representar uma partícula Browniana. Desta maneira, de acordo com [45], Langevin inventou a “ $F = ma$ ” da física estocástica atualmente chamada de Equação de Langevin. Ainda segundo [45] a aparente simplicidade do método de Langevin foi comprado pelo custo de forçar a existência de novos objetos matemáticos com propriedades até então não usuais. Langevin manipulou esses objetos (ruído branco Gaussiano e equação diferencial estocástica) cautelosamente e intuitivamente e atualmente as propriedades formais destes objetos estão desenvolvidas e largamente utilizadas.

3.5 Adriaan Daniël Fokker

Adriaan Daniël Fokker (primo do construtor de aviões Anthony Fokker) tem o nome reconhecido tanto na área da física teórica quanto na música contemporânea. Como músico Fokker contribuiu de maneira significativa para o desenvolvimento da música microtonal, tanto teoricamente quanto na prática, pois chegou a desenvolver um órgão com uma escala composta por 31 notas por oitava⁵, este instrumento não por acaso é denominado *órgão de Fokker*. Entretanto, no contexto deste trabalho, o nosso interesse está voltado para outro

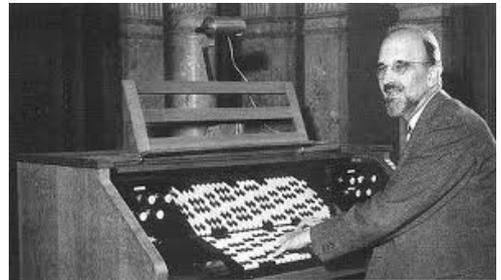


Figura 3.5: Adriaan Daniël Fokker

⁵No sistema tonal usual, cujo menor intervalo musical é um semitom, a oitava é dividida em 12 notas.

“objeto” que é denominado com o sobrenome Fokker, que é a *equação de Fokker–Planck*.

No ano de 1914 Fokker publicou o artigo *Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld* [46] (Energia média de rotação de dipolos elétricos em um campo de radiação) referente aos resultados de sua tese de doutorado do ano anterior sob a orientação de Hendrik Lorentz. Neste artigo Fokker começa considerando uma grande quantidade de dipolos elétricos em um campo de radiação, que possuem apenas um grau de liberdade de rotação, tendo como objetivo determinar a lei da distribuição de probabilidade W ⁶ para o caso estacionário e conseqüentemente a energia média de rotação em função do campo de radiação. Na seqüência Fokker diz que esta lei distribuição pode ser descrita por equações diferenciais, uma vez que o problema em questão é análogo ao movimento Browniano. Assim segue com esta analogia: o parâmetro q é a quantidade influenciada pelas flutuações, ou seja, o momento angular dos dipolos, análogo à posição da partícula no movimento Browniano; $f(q) = -\frac{dq}{dt}$ indica a taxa com que o momento angular varia e existe uma diminuição do momento angular por unidade de tempo (atrito aparente) devido a perda de energia dos dipolos, análogo a velocidade da partícula em um líquido viscoso; se τ é um intervalo de tempo infinitesimal, R é a variação de q neste intervalo, sendo resultado das influências externas irregulares, análogo ao movimento irregular de uma partícula devido as colisões moleculares. Assim, considerando o estado estacionário, os valores médio de R e R^2 (\bar{R} e \bar{R}^2 , respectivamente) e tempos de ordem inferiores a τ^2 , chega na seguinte equação (na mesma notação utilizada por Fokker)

$$W(q)f(q)\tau - W(q)\bar{R} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\bar{R}^2\} = 0. \quad (3.15)$$

Fokker ressalta que este resultado é uma generalização da equação que Einstein obteve em seu segundo artigo sobre o movimento Browniano [47] e que esta é obtida quando $\bar{R} = 0$.

Neste artigo Fokker diz que uma descrição detalhada da derivação da equação (3.15) seria dada em breve na revista *Archives Neerlandaise* e em uma nota de rodapé cita o nome do artigo a ser publicado: *Sur les mouvements browniens dans le champ du rayonnement noir*. Entretanto, em uma entrevista de 1963 concedida a John L. Heibron [48], Adriaan D. Fokker conta como a publicação desse artigo atrasou quatro anos. Antes de submeter o artigo, Fokker o deixou com um especialista na língua francesa para que fosse corrigido, enquanto isso encontrou uma extensão da equação (3.15) (caso não estacionário) e decidiu adicioná-la no artigo. Devido a essa extensão da equação, no início de 1914 enviou o artigo para Lorentz (seu orientador na época). Com o início da primeira guerra mundial, Lorentz ficou muito ocupado neste período pois era presidente da Academia de Ciências em Amsterdã, e o artigo de Fokker teve como destino a gaveta.

⁶A escolha da letra W ocorre por que em alemão a palavra *Wahrscheinlichkeit* significa probabilidade.

Neste período M. Planck utilizou os resultados do artigo de Fokker sobre a energia média de rotação de um sistema de dipolos elétricos para estudar o calor específico de moléculas diatômicas e suas linhas espectrais (a emissão quantizada de energia) e estava esperando pelo artigo de Fokker que demonstraria como obter a equação (3.15) de maneira rigorosa. Durante mais de dois anos M. Planck esperou por essa prova detalhada da equação de Fokker, então decidiu ele mesmo obter a prova e publicou tais resultados (extensão da equação de Fokker) em 1917 no artigo *Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie* [49]. A equação obtida por Planck para a distribuição da densidade espectral foi

$$\frac{\partial W(q, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial q} f(q)W(q, t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} g(q)W(q, t). \quad (3.16)$$

Ainda na mesma entrevista de 1963, Fokker conta que pedia a Lorentz que o artigo (sobre a prova da equação) fosse publicado. Cita também que Planck já estava ficando chateado com a demora e que este produziu três provas de sua equação, o que Fokker considerou como sendo muito bom. Quando contou a Lorentz sobre isto, ele respondeu: “*Well, Planck is getting the thing; we must have it published.*” Então em 1918 finalmente o artigo de Fokker foi publicado. Nesta entrevista Fokker diz que é muito grato por chamarem a equação de *equação de Fokker–Planck* e que tem vergonha de nunca mais ter trabalhado com esta equação, pois depois do artigo de 1918 a abandonou.

Na realidade, M. Planck não foi o primeiro a obter a equação (3.16). Em 1891, Lord Rayleigh [50] formulou a seguinte equação para a distribuição de velocidade $W(v, t)$ de uma partícula de massa m que se move em um banho térmico,

$$\frac{\partial}{\partial t} W(v, t) = \gamma \left[\frac{\partial}{\partial v} vW(v, t) + \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} W(v, t) \right]. \quad (3.17)$$

Sendo T a temperatura do fluido e γ é medida do número de colisões por segundo (termo de fricção). Este trabalho de Rayleigh ficou esquecido por muito tempo e foi devido a Nicola van Kampen [51] que ele foi redescoberto. Em 1915, Smoluchowski [44] também já havia proposto uma equação similar (veja equação (3.11)) à equação de Fokker–Planck.

Provavelmente Adriaan D. Fokker e M. Planck não tinham conhecimento destes dois artigos precursores. Esta equação também foi obtida de forma independente por Ronald A. Fisher [52] em 1930 e por Kolmogorov [53] em 1931. Fisher ao estudar mutações



Figura 3.6: Max Planck – Provou e estendeu a equação de Fokker.

genéticas raras propôs a seguinte equação

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{1}{4n} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} (\gamma \cot \theta) + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \right], \quad (3.18)$$

sendo γ a função distribuição da frequência das taxas de mutação, n é o número de procriação por geração, T é o número de gerações e θ está relacionado com a razão entre os genes mutantes. Já Kolmogorov obteve a seguinte equação ao estudar a transição de probabilidade para um processo de Markov contínuo

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -A(t, x) \frac{\partial f}{\partial x} + B^2(t, x) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (3.19)$$

Kolmogorov não tinha conhecimento dos trabalhos anteriores aqui citados, no entanto, já em 1934 [54] se referiu à equação precedente como equação de Fokker–Planck e esta talvez possa ter sido a primeira vez que esta equação foi denominada desta maneira. Em 1940, Kramers [55] publica o artigo *Brownian Motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions*, no qual propõe uma generalização no espaço de fase para a equação (3.16), e a equação resultante desta generalização denominou de equação do tipo Fokker–Planck. Todavia, Kramers não foi o primeiro a obter esta generalização da equação de Fokker–Planck, pois em 1921 O. Klein já havia obtido esta equação em sua tese de doutorado, cujos resultados foram publicados no ano seguinte [56]. Portanto, devido a estes acontecimentos a generalização da equação de Fokker–Planck é conhecida também como *equação de Klein-Kramers*.

Capítulo 4

Formalismo

4.1 Passeio Aleatório

A teoria do *Random Walk* (passeio aleatório) desenvolveu-se de forma significativa a partir da segunda metade do século XX. Anteriormente na década de quarenta os artigos sobre o tema ainda concentravam-se principalmente na área da matemática estatística [57]. Já na década seguinte encontramos diversas aplicações da caminhada aleatória como modelo teórico proposto, por exemplo, no estudo de cadeias de polímeros [58], na fisiologia [59], no estudo do fluxo através de meios porosos [60], na propagação de chamas [61], em gases unidimensionais [62], na mecânica estatística de sistema unidimensionais [63], na geofísica [64] e na difusão química [65]. Nos anos 60 destacam-se (em número de citações) as aplicações no estudo da atividade neuronal [66], no estudo de polímeros [67] e na teoria dinâmica da difusão em cristais [68]. Além de diversas aplicações em problemas físicos (por exemplo [69]), houve a aplicação do passeio aleatório em outras áreas de pesquisas, como por exemplo na fisiologia vegetal [70] e no estudo de recursos hídricos [71]. Nesta década, especificamente no ano de 1965, Elliott W. Montroll e George H. publicaram o artigo “*Random Walks on Lattices:II*” [72], que é um trabalho de referência, estando entre os mais citados quando o assunto é o passeio aleatório contínuo no tempo. Agora de forma bastante sucinta destacamos nos anos 70 as pesquisas sobre a relação do passeio aleatório com a equação mestra e também com a generalização desta (referências [73, 74, 75] como exemplo), e nos anos 80 a aplicação em fractais [76]. Poderíamos dedicar inúmeras páginas às diversas aplicações do passeio aleatório em diferentes áreas da ciência, no entanto, neste momento o que realmente nos interessa é mostrar a relação intrínseca que pode haver entre o passeio aleatório e a equação de difusão, e isto, será feito com o formalismo matemático na sequência.

Começamos considerando um passeio (ou caminhada) aleatório no qual o “caminhante” que realiza tal caminhada esteja, por simplicidade, confinado em uma dimensão.

O tamanho dos passos, assim como o intervalo de tempo entre estes, não são constantes, contudo, estão vinculados a algum tipo de distribuição contínua de probabilidade. Mediante a isto, seja $\psi(x, t)$ a distribuição de probabilidade de dar um passo de comprimento x durante o intervalo de tempo entre t e $t + dt$. A soma da probabilidade total de transição, isto é, de passar de um lugar para outro neste intervalo de tempo, $\psi(t)$, com a probabilidade de permanecer no mesmo ponto, $\Phi(t)$, deve ser igual a unidade, portanto

$$\Phi(t) = 1 - \int_0^t \psi(\tau) d\tau. \quad (4.1)$$

A representação dos objetos de estudo no espaço de Fourier e Laplace fornece-nos uma notável ferramenta de análise matemática. Logo, a transformada de Laplace da probabilidade de não transitar é

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{\Phi(t)\} = \Phi(s) &= \mathcal{L}\{1\} - \mathcal{L}\left\{\int_0^t \psi(\tau) d\tau\right\} = \frac{1}{s} - \frac{\psi(s)}{s}, \\ \Phi(s) &= \frac{1 - \psi(s)}{s}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

O que almejamos agora é saber qual a probabilidade, $\rho(x, t)$, de que o caminhante esteja em alguma posição x no tempo t . Para isso, considera-se a densidade de probabilidade do caminhante chegar em x durante o intervalo de tempo entre t e $t + dt$, representada pela função $\eta(x, t)$ com

$$\eta(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - t') + \delta(t) \delta(x). \quad (4.3)$$

Na equação acima o segundo termo do lado direito da igualdade representa a condição inicial do passeio aleatório. Assim sendo, a probabilidade $\rho(x, t)$ é obtida multiplicando a densidade de probabilidade de transição pela probabilidade de permanecer na mesma posição e integrando no tempo, ou seja,

$$\rho(x, t) = \int_0^{\infty} \eta(x, t - \tau') \Phi(\tau') d\tau'. \quad (4.4)$$

Substituindo a equação (4.3) em (4.4), obtemos

$$\rho(x, t) = \int_0^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} dt' \eta(x', t') \psi(x - x', t - \tau' - t') + \delta(t - \tau') \delta(x) \right\} \Phi(\tau') d\tau'.$$

Assumindo que podemos trocar indistintamente a ordem das integrais e fazendo a mudança de variável, $\tau = \tau' + t'$, teremos

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} d\tau \left[\int_0^t \eta(x', \tau - \tau') \Phi(\tau') d\tau' \right] \psi(x - x', t - \tau) + \Phi(t) \delta(x).$$

Se compararmos com a equação (4.4), o termo em colchetes na equação precedente é a definição de $\rho(x', t)$ e portanto,

$$\rho(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} \rho(x', t) \psi(x - x', t - \tau) d\tau + \Phi(t) \delta(x). \quad (4.5)$$

A probabilidade $\rho(x, t)$, equação (4.5), esta representada na forma de equação integral, o que a torna “não amigável”. As ferramentas matemáticas para lidar com esse tipo de situação são as transformadas integrais (no nosso caso a transformada de Fourier aplicada à coordenada espacial e a transformada de Laplace aplicada à coordenada temporal), por isso o próximo passo é determinar $\rho(k, s)$ e com esta finalidade inicialmente aplicamos a transformada de Laplace na equação (4.5)

$$\begin{aligned} \rho(x, s) &= \mathcal{L}\{\rho(x, t)\} = \int_0^{\infty} e^{st} \rho(x, t) dt = \\ &= \int_0^{\infty} dt e^{st} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} \rho(x', t) \psi(x - x', t - \tau) d\tau + \Phi(t) \delta(x) \right]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Utilizando o teorema da convolução, $\mathcal{L}\{\int f(\tau)g(\tau - t)d\tau\} = f(s)g(s)$, obtemos o seguinte resultado:

$$\rho(x, s) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \rho(x, s) \psi(x - x', s) + \Phi(s) \delta(x)$$

Agora aplicamos a transformada de Fourier em $\rho(x, s)$ e obtemos,

$$\rho(k, s) = \rho(k, s) \psi(k, s) + \Phi(s),$$

utilizando também o teorema da convolução. Por fim, usando a definição (4.2), é possível determinar um expressão para a probabilidade ρ no espaço de Fourier e Laplace:

$$\rho(k, s) = \frac{1}{1 - \psi(k, s)} \frac{1 - \psi(s)}{s}. \quad (4.7)$$

A equação (4.7) quando comparada com a equação (4.5) aparenta ser mais simples, no entanto, é uma simplicidade falsa pois é na inversão das transformadas de Fourier e Laplace que serão encontrados os desafios de resolução. Por isto, a escolha da distribuição de probabilidade $\psi(x, t)$ é de grande importância. A nossa escolha será para o caso em que a distribuição para o tamanho dos passos é independente da distribuição do tempo

de espera entre dois passos consecutivos, isto é,

$$\psi(x, t) = \lambda(x)\psi(t) \quad \text{ou} \quad \psi(k, s) = \lambda(k)\psi(s). \quad (4.8)$$

Usando as definições das transformadas de Laplace e Fourier, respectivamente, temos

$$\psi(s) = \int_0^\infty e^{-st}\psi(t)dt \quad \text{e} \quad \lambda(k) = \int_{-\infty}^\infty e^{-ikx}\lambda(x)dx.$$

Supondo que os momentos existam, é possível a partir da definição acima, representar as distribuições $\psi(s)$ e $\lambda(k)$ em termos de seus respectivos momentos, para isso usaremos a definição da função exponencial em termos de uma série infinita,

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}.$$

Por conseguinte, teremos

$$\begin{aligned} \psi(s) &= \int_0^\infty \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{s^n t^n}{n!} \right\} \psi(t) dt = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{s^n}{n!} \int_0^\infty t^n \psi(t) dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{s^n}{n!} \langle t^n \rangle \end{aligned} \quad (4.9)$$

e

$$\begin{aligned} \lambda(k) &= \int_{-\infty}^\infty \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{k^n x^n}{n!} \right\} \lambda(x) dx = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{k^n}{n!} \int_{-\infty}^\infty x^n \lambda(x) dx \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{k^n}{n!} \langle x^n \rangle. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Se considerarmos o comportamento assintótico, no qual $x \rightarrow \infty$ e $t \rightarrow \infty$, juntamente com finitude de $\langle t \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$, e além disso considerarmos somente os termos reais, temos

$$\psi(s) \sim 1 - s\langle t \rangle \quad \text{e} \quad \lambda(k) \sim 1 - \frac{k^2}{2}\langle x^2 \rangle.$$

Tais resultados ao serem substituídos na equação (4.7) resultam em:

$$\rho(k, s) \sim \frac{1}{s + \mathcal{D}k^2}, \quad \text{com} \quad \mathcal{D} \equiv \frac{\langle x^2 \rangle}{2\langle t \rangle}. \quad (4.11)$$

A partir destes resultados é possível calcular o valor médio quadrático, cujo valor encontrado, $\langle x^2(t) \rangle \sim \mathcal{D}t$, aumenta linearmente com o tempo.

Por outro lado, se considerarmos a equação de difusão usual unidimensional, no espaço

ilimitado $-\infty < x < \infty$,

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = \mathcal{D}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t), \quad (4.12)$$

sujeita à condição de contorno $\rho(x \rightarrow \pm\infty, t) = 0$ e a condição inicial $\rho(x, 0) = \delta(x)$, obtemos no espaço de Fourier e Laplace,

$$\rho(k, s) = \frac{1}{s + \mathcal{D}k^2}, \quad (4.13)$$

e o valor quadrático médio, como vimos nos trabalhos de Einstein e Langevin, possui comportamento linear com o tempo.

A partir da análise realizada é possível observar a relação existente entre o comportamento assintótico do passeio aleatório com tempo e espaço contínuos, $x \rightarrow \infty$ e $t \rightarrow \infty$, com a equação de difusão usual. Entretanto, a relação entre a caminhada aleatória e a equação de difusão não se restringe apenas ao caso limite anterior, pelo contrário, ela é muito mais ampla e significativa, pois conforme a escolha da distribuição de probabilidade $\psi(x, t)$ e do comportamento de $\langle t \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ (isto é, se eles são finitos ou divergem) é possível representar processos difusivos que não correspondem ao processo usual.

4.2 Equação de Fokker-Planck

Seja um processo estocástico, $\xi(t)$, no qual um conjunto de instantes $t_1 < t_2 < t_3$ é considerado e assumindo que y_1 e t_1 são fixos, ou seja, representam a posição e o tempo inicial. Definimos a probabilidade condicional $P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)dy_2$ como a probabilidade de que $\xi(t_2)$ esteja no intervalo $(y_2, y_2 + dy_2)$, uma vez que $\xi(t_1)$ tenha um valor y_1 no tempo t_1 e seja $P_3(y_3, t_3|y_2, t_2, y_1, t_1)dy_3$ a probabilidade de que $\xi(t_3)$ esteja no intervalo $(y_3, y_3 + dy_3)$, desde que $\xi(t_2)$ possua um valor y_2 no tempo t_2 e $\xi(t_1)$ tenha um valor y_1 no tempo t_1 . Para obtermos a função densidade de probabilidade resultante que dependa somente de da posição inicial, y_1 e t_1 , multiplicamos P_3 por P_2 e integramos em relação às variáveis y_2 e y_3 , isto é,

$$P_3(y_3, t_3|y_1, t_1)dy_3 = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1)dy_2dy_3, \quad (4.14)$$

ou,

$$P_3(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1)dy_2, \quad (4.15)$$

que é conhecida como equação de Chapman-Kolmogorov [53, 77]. A próxima restrição a ser feita é considerar o processo estocástico $\xi(t)$ como um processo Markoviano.¹ Com esta condição teremos

$$P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1) = P_2(y_3, t_3|y_2, t_2) \quad (4.16)$$

e

$$P_2(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_2(y_3, t_3|y_2, t_2)dy_2. \quad (4.17)$$

A equação acima é a equação de Chapman-Kolmogorov para um processo Markoviano, também conhecida como integral de Smoluchowski. Na equação (4.17) escreveremos

$$P_3 = \rho, \quad y_3 = x, \quad y_2 = z, \quad y_1 = x', \quad t_2 = t, \quad t_3 = t + \Delta t,$$

e omitindo a dependência de t_1 , de tal maneira que

¹O matemático russo Andrei Andreevich Markov, um discípulo de Chebyshev, em 1906 escreveu um artigo [78] no qual define *cadeia simples* “como um sequencia infinita $x_1, x_2, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots$, de variáveis conectadas de tal maneira que x_{k+1} para qualquer k é independente de x_1, x_2, \dots, x_{k-1} , no caso em que x_k é conhecido”. Markov estudou cadeias de somente dois estados, 0 e 1, e as denominou homogêneas se a distribuição condicional de x_{k+1} dado x_k for independente de k . Já em 1926 o matemática russo S. N. Bernstein usou o termo “cadeia de Markov” [79]. De forma concisa o processo Markoviano é um tipo de processo em que a evolução do sistema depende somente do estado imediatamente anterior, ou seja é um processo sem “memória”.

$$\rho(x, t + \Delta t|x') = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x')\rho(x, t + \Delta t|z, t)dz.$$

Para simplificarmos a notação escreveremos

$$\rho(x, t + \Delta t|z, t) = \rho(x, \Delta t|z),$$

sendo o resultado desta simplificação a equação integral

$$\rho(x, \Delta t|x') = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x')\rho(x, \Delta t|z)dz. \quad (4.18)$$

Com o intuito de obter uma equação diferencial parcial para a probabilidade de transição $\rho(x, \Delta t|x')$, a partir da equação integral (4.18) vinculada a certas condições limites, consideraremos

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \frac{\partial \rho(x, t|x')}{\partial t} dx, \quad (4.19)$$

sendo $R(x)$ uma função arbitrária que satisfaz as seguintes condições:

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} R(x) = 0, \quad \text{e} \quad \frac{d^n}{dx^n} R(x) \quad \text{exista em} \quad x = \pm\infty. \quad (4.20)$$

Usando a definição de derivada parcial, temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \frac{\partial \rho}{\partial t} dx = \int_{-\infty}^{\infty} R(x) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\rho(x, t + \Delta t|x') - \rho(x, t|x')}{\Delta t} \right] dx. \quad (4.21)$$

Se assumirmos que podemos trocar a ordem do limite e da integração, então a equação precedente pode ser escrita como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \frac{\partial \rho}{\partial t} dx = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} R(x) \left[\frac{\rho(x, t + \Delta t|x') - \rho(x, t|x')}{\Delta t} \right] dx. \quad (4.22)$$

Podemos reescrever o numerador da fração entre colchetes na equação anterior da seguinte maneira,

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \frac{\partial \rho}{\partial t} dx = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \int_{-\infty}^{\infty} R(x) \rho(x, \Delta t|z) dx dz \right. \quad (4.23)$$

$$\left. - \int_{-\infty}^{\infty} R(z) \rho(z, t|x') dz \right], \quad (4.24)$$

usando a equação (4.18) e

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x)\rho(x, t|x')dx = \int_{-\infty}^{\infty} R(z)\rho(z, t|x')dz. \quad (4.25)$$

A etapa seguinte é expandir $R(x)$ em série de Taylor em torno do ponto $x = z$,

$$R(x) = R(z) + (x - z)R'(z) + \frac{(x - z)^2}{2!}R''(z) + \dots. \quad (4.26)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} R(x)\frac{\partial\rho}{\partial t}dx &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \int_{-\infty}^{\infty} \{R(z) + (x - z)R'(z) \right. \\ &\quad + \left. \frac{(x - z)^2}{2!}R''(z) + \dots\} \rho(x, \Delta t|z)dx dz \right. \\ &\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} R(z)\rho(z, t|x')dz \right] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Na equação (4.27), temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, \Delta t|z)dx = 1,$$

uma vez que $\rho(x, \Delta t|z)$ é uma função da densidade de probabilidade. Conseqüentemente a equação (4.27) torna-se,

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x)\frac{\partial\rho}{\partial t}dx = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \int_{-\infty}^{\infty} \{(x - z)R'(z) \right. \quad (4.28)$$

$$\left. + \frac{(x - z)^2}{2!}R''(z) + \dots\} \rho(x, \Delta t|z)dx dz \right]. \quad (4.29)$$

Para simplificarmos a notação das n integrais dos n termos da expansão em série de Taylor, seja

$$a_n(z, \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - z)^n \rho(x, \Delta t|z)dx. \quad (4.30)$$

Então,

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x)\frac{\partial\rho}{\partial t}dx = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \left[a_1(z, \Delta t)R'(z) + \frac{a_2(z, \Delta t)}{2!}R''(z) + \dots \right] dz. \quad (4.31)$$

Novamente vamos trocar a ordem dos limites com a integração, de tal maneira que obtemos,

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \frac{\partial \rho}{\partial t} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \left[\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_1(z, \Delta t)}{\Delta t} R'(z) + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_2(z, \Delta t)}{2! \Delta t} R''(z) + \dots \right] dz \quad (4.32)$$

Imporemos a condição de que a série de Taylor deva ser truncada em $n = 2$, ou seja,

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_n(z, \Delta t)}{\Delta t} = 0, \quad \text{para } n > 2. \quad (4.33)$$

Portanto,

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \frac{\partial \rho}{\partial t} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \left[f(z, t) R'(z) + \mathcal{D}(z, t) R''(z) \right] dz, \quad (4.34)$$

com

$$f(z, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_1(z, \Delta t)}{\Delta t},$$

e

$$\mathcal{D}(z, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_2(z, \Delta t)}{2\Delta t}.$$

Com a finalidade de colocar $R(z)$ em evidência no lado direito da equação (4.34), usaremos integração por partes. Deste modo, temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') f(z, t) R'(z) dz = \int_{-\infty}^{\infty} u dv = uv \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} v du,$$

com

$$u = \rho(z, t|x') f(z, t) \quad \text{e} \quad dv = R'(z) dz,$$

assim sendo teremos,

$$du = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho(z, t|x') f(z, t) \right] dz, \quad \text{e} \quad v = R(z).$$

Utilizando as condições limites (4.20) chega-se ao seguinte resultado:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') f(z, t) R'(z) dz = - \int_{-\infty}^{\infty} R(z) \frac{\partial}{\partial z} \left[f(z, t) \rho(z, t|x') \right] dz. \quad (4.35)$$

Usando o procedimento de integração por partes duas vezes no último termo da equação (4.34), obtemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z, t|x') \mathcal{D}(z, t) R''(z) dz = \int_{-\infty}^{\infty} R(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[\mathcal{D}(z, t) \rho(z, t|x') \right] dz. \quad (4.36)$$

Substituindo as equações (4.35) e (4.36) na equação (4.34) e trocando a variável z por x ,

obtemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(x) \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} (f\rho) - \frac{\partial^2}{\partial y^2} (\mathcal{D}\rho) \right] dy = 0. \quad (4.37)$$

O que conduz a equação de *Fokker-Planck* para um processo de Markov unidimensional determinado pela variável aleatória $\xi(t)$,

$$\frac{\partial \rho(x, t|x')}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\mathcal{D}(x, t)\rho(x, t|x')] - \frac{\partial}{\partial x} [f(x, t)\rho(x, t|x')]. \quad (4.38)$$

Na qual, $\mathcal{D}(x, t)$ é o *coeficiente de difusão* e $f(x, t)$ está relacionado com o tipo de força externa que atua no sistema.

Parte II

Difusão não-usual ou difusão anômala

Capítulo 5

Classificações da difusão anômala

5.1 Superdifusão

O cientista inglês Lewis Fry Richardson, diferentemente de muitos cientistas, participou da primeira Guerra Mundial diretamente no campo de batalha, sendo motorista de ambulância das forças armadas da França. Talvez devido a sua participação intensa na guerra, Richardson foi o primeiro a propor um modelo matemático (*Mathematical Psychology of War* [80]) para descrever as causas da guerra e também como estas poderiam ser evitadas. Após a guerra retornou para a Inglaterra, onde iniciou uma série de experimentos para estudar como materiais se dispersam aleatoriamente em correntes turbulentas na atmosfera, medindo a largura de colunas de fumaça e a distância entre objetos flutuantes (de grãos até balões) lançados no vento. Alguns de seus resultados [81] confirmaram e reforçaram os resultados anteriores de que a difusividade K está relacionada com a altura em relação ao solo e a velocidade do vento.

Em 1926, Richardson publicou o artigo “*Atmospheric Diffusion shown on a Distance-Neighbour Graph*” [82], no qual se baseia em medidas da difusividade K de sistemas - que vão desde tubos capilares ($K \propto 10^{-2} \frac{cm^2}{sec}$) até ciclones ($K \propto 10^{11} \frac{cm^2}{sec}$) - para propor um esquema coerente que compreenda toda essa variação da difusividade. Inicialmente ele mostra que a equação de Fick para a difusão,



Figura 5.1: Lewis Fry Richardson – Seu trabalho sobre difusão turbulenta é considerado um marco da difusão não usual.

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2},$$

(sendo ν a concentração do número de partículas por comprimento) não é adequada para descrever a difusão nas correntes turbulentas da atmosfera. Então, ao invés de considerar a concentração ν como função da posição, Richardson considerou o número de vizinhos por comprimento, q , como função da distância l entre eles, obtendo a equação que ele denominou de “*Non-Fickian Diffusion*”:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left(F(l) \frac{\partial q}{\partial l} \right). \quad (5.1)$$

Sendo $F(l)$ uma função crescente de l . Ou seja, tratou a turbulência na atmosfera com a difusividade sendo independente da posição, no entanto, sendo dependente da distância de separação entre as partículas.

Para determinar o valor de $F(l)$, Richardson construiu o gráfico dos respectivos logaritmos da difusividade K e da distância de separação l (Richardson usou dados próprios, bem como dados que estavam disponíveis na literatura), ajustando os dados com o valor da difusividade $K = 0.2 l^{4/3}$, desta forma obteve a seguinte equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial l} \left(l^{4/3} \frac{\partial q}{\partial l} \right), \quad (5.2)$$

sendo a constante ε da ordem de $0.4 \frac{cm^2/3}{sec}$, de acordo com o artigo de Richardson. A partir da solução da equação precedente,

$$q = A(4t\varepsilon/9)^{-3/2} e^{-\frac{\alpha^2}{4t\varepsilon/9}}, \quad (5.3)$$

com $\alpha = l^{1/3}$, Richardson dedicou uma parte de seu trabalho para calcular os momentos da distribuição. Sendo esta uma distribuição par, os momentos de ordem ímpar são nulos e o resultado do segundo momento obtido foi $\mu_2 = \langle x(t)^2 \rangle = \frac{105}{16} (4t\varepsilon/9)^3$, que neste caso também corresponde a dispersão (ou variância).

O segundo momento obtido por Einstein em 1905, referente ao movimento irregular de partículas suspensas em um líquido, $\langle x(t) \rangle \propto t$, aumenta linearmente com o tempo, enquanto o resultado que Richardson obteve para a difusão em correntes turbulentas de ar é proporcional à t^3 , ou seja, a dispersão neste último caso ocorre de maneira muito mais rápida e de maneira não linear com o tempo, assim sendo considerada como um tipo de difusão não usual ou anômala, denominado de **superdifusão**. Desta forma, quando o deslocamento quadrático médio cresce como função do tempo mais rápido do que a situação usual, isto é, linear com o tempo, dizemos que o sistema é superdifusivo.

5.2 Subdifusão

Durante as três décadas posteriores à publicação do trabalho de Richardson não foram muitos os artigos publicados sobre difusão anômala. Neste período a difusão anômala apareceu principalmente nas pesquisas sobre polímeros [83, 84]. Na década seguinte, várias pesquisas experimentais demonstraram a existência de difusão não usual em plasmas [85, 86], em metais [87] e em semicondutores [88], ou seja, desde essa época a difusão anômala é estudada na teoria de transporte. Apesar de tantas evidências experimentais, os modelos teóricos da época não conseguiam explicar as anomalias difusivas, necessitava-se portanto de novas teorias para descrever tais fenômenos, e ela só viria a aparecer no começo da segunda metade da década de setenta.

Nessa época o físico Harvey Scher, que trabalhava para a corporação Xerox, juntamente com Elliot W. Montroll da Universidade de Rochester (Nova Iorque) contribuíram de forma significativa para resolver esta carência de modelos teóricos, quando publicaram o artigo *Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids* [89]. Este estudo foi impulsionado pelo desenvolvimento de novas máquinas fotocopadoras, o que consequentemente motivou o trabalho experimental com materiais amorfos e alguns destes exibiam propriedades anômalas de transporte. O funcionamento das máquinas fotocopadoras depende do transporte de elétrons ou “buracos” em semicondutores amorfos submetidos a um campo elétrico, uma vez que o movimento desses portadores de carga não podia ser descrito pela equação clássica de difusão, Scher e Montroll perceberam que as cargas que se movem em meios amorfos possuem a tendência de ficarem presos pelas imperfeições locais e depois são liberados devido às flutuações térmicas.

O modelo proposto por Scher e Montroll para descrever essa anomalia nas propriedades de transporte, foi o passeio aleatório contínuo no tempo, assimétrico e não markoviano, na presença de barreiras absorventes (proposto em um artigo publicado por eles em 1973 [90]). É importante entendermos o significado dos adjetivos que caracterizam este passeio aleatório. O primeiro adjetivo, *assimétrico*, está relacionado com a presença de um campo elétrico, que cria uma tendência no movimento dos elétrons, ou seja, gera uma corrente elétrica no material; o segundo, *não markoviano*, se refere ao fato de que o sistema possui “memória”, isto é, imediatamente após ligar o campo elétrico, os portadores de carga possuem tempos curtos entre os saltos na rede, conforme o tempo passa esses portadores tendem a ficar presos nas imperfeições da rede, aumentando de maneira significativa o tempo de espera entre saltos. As barreiras absorventes correspondem à condição periódica de contorno, ou seja, corresponde ao fato dos elétrons entrarem e saírem da amostra do material.

Nesse tipo de passeio aleatório a distribuição de probabilidade total de transição $\psi(t)$ é melhor representada por uma distribuição do tipo Pareto-Lévy (distribuições de cauda

longa). Como o tempo médio entre os saltos na rede, $\langle t \rangle$, diverge e $\langle x(t)^2 \rangle$ é finito, o comportamento assintótico de $\psi(t)$ quando $t \rightarrow \infty$ é dado por (veja referência [91] sobre soluções assintóticas do passeio aleatório contínuo no tempo)

$$\psi(t) \sim [At^{1+\alpha}\Gamma(1-\alpha)]^{-1}, \quad \text{com } 0 < \alpha < 1. \quad (5.4)$$

A partir desse comportamento assintótico é possível inferir o deslocamento médio dos portadores de carga

$$\langle x(t) \rangle \sim t^\alpha, \quad (5.5)$$

o qual apresenta uma dependência temporal fracionária. Isto significa que os portadores de carga se difundem de forma não linear com o tempo e mais lenta do que poderiam no caso da difusão usual, pois $0 < \alpha < 1$, assim sendo considerada-se esse tipo de difusão como não usual ou anômala, recebendo a denominação de **subdifusão**.

Os trabalhos de Richardson, Scher e Montroll, foram escolhidos para iniciar o nosso estudo sobre difusão anômala, não somente porque são considerados como marcos do assunto em questão, mas também pelo fato de ilustrarem dois casos distintos de processos difusivos anômalos, o superdifusivo e o subdifusivo, a partir dos quais é possível definir de maneira natural o que é anômalo e o que não é em processos difusivos. Olhar para o deslocamento médio quadrático (segundo momento) é uma maneira natural de classificar o processo difusivo. De maneira geral o segundo momento é proporcional à lei de potência $\langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha$, se $\alpha = 1$ dizemos que a difusão é usual e se $\alpha \neq 1$ a difusão é anômala. Para $\alpha < 1$ o processo é chamado de subdifusivo e para $\alpha > 1$ é denominado de superdifusivo. Além disso, os casos nos quais o segundo momento não é finito também são classificados como anômalos. Eis na sequência apenas alguns exemplos dos inúmeros sistemas que demonstram comportamento dinâmico anômalo. Sistemas que apresentam comportamento subdifusivo vão desde a difusão de proteínas na membrana celular [94, 95] até na hidrologia e geologia [92, 93]. Comportamentos superdifusivos foram encontrados desde o movimento (que correspondem à processos conhecidos como caminhada de Lévy) de várias espécies de animais tais como o albatroz-errante [96], o chacal [97], o alce [98] e o macaco-aranha [99], por exemplo, até na ótica quântica [100].

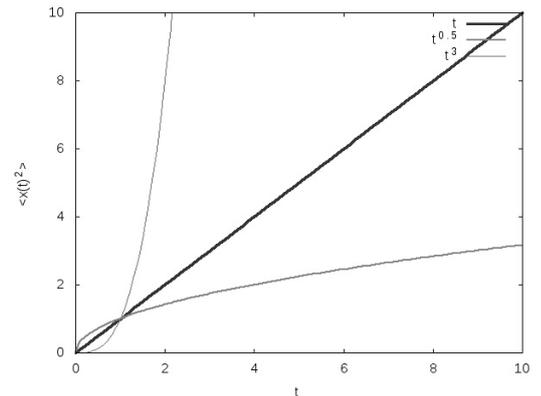


Figura 5.2: Ilustração do desvio quadrático médio correspondente à difusão usual ($\alpha = 1$), à subdifusão ($\alpha = 0.5$) e à superdifusão ($\alpha = 3$).

Capítulo 6

Os caminhos da difusão anômala

6.1 O caminho “turbulento”

A equação de difusão para a distribuição de probabilidade $\rho(\mathbf{r}, t)$, dada por

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t), \quad (6.1)$$

(sendo ∇^2 o operador Laplaciano em d -dimensões), possui a seguinte distribuição Gaussiana como solução

$$\rho(\mathbf{r}, t) = C_1 t^{-d/2} e^{-r^2/2t}, \quad (6.2)$$

se considerarmos um distribuição delta de Dirac $\delta(\mathbf{r})$, como condição inicial e $\mathcal{D} = 1$. Para tais distribuições o segundo momento é linear com o tempo, isto é, $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = Ct$. Durante o estudo da difusão turbulenta¹ foram propostas algumas extensões da equação (6.1), as quais preservavam a estrutura da solução Gaussiana enquanto permitiam obter $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \sim t^\alpha$ com $\alpha \neq 1$. A maioria dessas extensões eram dadas na forma

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} k(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, t). \quad (6.3)$$

Em 1926, como vimos anteriormente, Richardson ao estudar a difusão em correntes turbulentas de ar propôs $k(r, t) \equiv k(r) \sim r^{4/3}$, obtendo $\alpha = 3$. No ano de 1952, Batchelor [101] arguiu contra a escolha de $k(r) \sim r^{4/3}$ e sugeriu um coeficiente dependente do tempo $k(r, t) \equiv k(t) \sim t^2$. Dez anos depois, Okubo [102] propõe uma forma de k dependente de t e r , $k(r, t) \sim tr^{2/3}$, como modelo teórico para a difusão turbulenta no mar. Posteriormente em 1984, Hentschel e Procaccia [103] propuseram $k(r, t) \sim t^a r^b$. Se $d = 3$, a solução para $k(r, t) \sim t^a r^b$ com a condição inicial $\delta(\mathbf{r})$ é dada por

¹Refere-se a maneira com que quantidades transportáveis são carregadas pelo movimento de um fluido turbulento

$$\rho(\mathbf{r}, t) = C_1 t^{-3(1+a)/(2-b)} \exp(-C_2 r^{2-b}/t^{1+a}), \quad (6.4)$$

com C_1 e C_2 sendo independentes de r e t . Se o vínculo $2a + 3b = 4$ for considerado na equação (6.4), então obtém-se $\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \sim t^3$.

6.2 O caminho estocástico

Em uma seção precedente deste trabalho foi demonstrado que para o passeio aleatório contínuo no tempo, a distribuição de probabilidade $\rho(\mathbf{r}, t)$ no espaço de Fourier e Laplace é representada por

$$\rho(\mathbf{k}, s) = \frac{1 - \psi(s)}{s} \frac{1}{1 - \psi(\mathbf{k}, s)}. \quad (6.5)$$

Em relação à distribuição de probabilidade $\psi(\mathbf{r}, t)$ é possível considerá-la como sendo desacoplada, isto é, $\psi(\mathbf{r}, t) = \lambda(\mathbf{r})\psi(t)$, ou acoplada, isto é, \mathbf{r} e t não se comportam de maneira independente.

Vimos anteriormente que no caso desacoplado, com os respectivos momentos, $\langle t \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$, finitos e considerando o limite no qual k e s são muito pequenos é possível obter $\langle r^2 \rangle \sim t$, que como sabemos corresponde à difusão usual. Em 1987, Klafter, Blumen e Shlesinger [104], demonstraram como é possível chegar a comportamentos difusivos anômalos partindo do passeio aleatório contínuo no tempo e é este método que apresentaremos na sequência. Inicialmente se considerarmos que $\langle r^2 \rangle$ é finito, mas $\langle t \rangle$ infinito, teremos a seguinte expansão assintótica

$$\psi(\mathbf{k}, s) \sim 1 - C_1 s^\alpha - \frac{k^2 \langle r^2 \rangle}{2}, \quad (6.6)$$

com $0 < \alpha < 1$, da equação(6.5) segue que

$$\rho(\mathbf{k}, s) \simeq \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha + \frac{\langle x^2 \rangle}{2C_1} k^2}, \quad (6.7)$$

a partir da qual é possível demonstrar que neste caso $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\alpha$, que corresponde à subdifusão (ou transporte dispersivo), pois $\alpha < 1$.

Por outro lado, se considerarmos $\langle t \rangle$ finito, no entanto $\langle r^2 \rangle$ infinito, resulta em

$$\psi(\mathbf{k}, s) \sim 1 - \langle t \rangle s - C_2 k^\beta, \quad (6.8)$$

com $0 < \beta < 2$, e

$$\rho(\mathbf{k}, s) \simeq \frac{s^{\alpha-1}}{s + \frac{C_2}{\langle t \rangle} k^\beta}. \quad (6.9)$$

Como o segundo momento de $\rho(x, t)$ diverge então $\langle r^2(t) \rangle$ é divergente para todo $t > 0$. O mesmo ocorre quando $\langle t \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ são infinitos.

Com o intuito de obter o segundo momento finito, $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\alpha$, com $\alpha > 1$, Klafter *et al.* utilizaram a seguinte função:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Cr^{-\mu}\delta(r - t^\nu), \quad (6.10)$$

na qual, r e t estão acopladas por meio da função delta de Dirac. Esta distribuição de probabilidade permite passos de comprimentos arbitrários, no entanto, passos longos necessitam de mais tempo para serem executados. Neste caso,

$$\begin{aligned} \psi(s) &= \int_0^\infty dt \int_\delta \psi(\mathbf{r}, t)e^{-st} d\mathbf{r} \sim \int_0^\infty \int_{\delta_1}^\infty r^{d-\mu-1}\delta(r - t^\nu)e^{-st} dt dr \\ &= \int_{\delta_2}^\infty t^{\nu(d-\mu-1)}e^{-st} dt = \int_{\delta_2}^\infty t^{-\nu\mu^*}e^{-st} dt. \end{aligned} \quad (6.11)$$

com $\mu^* = \mu - d + 1$.

Quando $s = 0$ temos a condição $\psi(s = 0) = 1$, da qual decorre que $\nu(\mu - d + 1) = \nu\mu^* > 1$. Além disso, para $\nu\mu^* > 2$, o primeiro momento de $\psi(s)$, $\langle t \rangle$, é finito. Prosseguindo, Klafter *et al.* demonstraram que é possível determinar,

$$\psi(\mathbf{k}, s) - \psi(s) \sim k^2 \int_{\delta_2}^\infty t^{-\nu(\mu^*-2)}e^{-st} dt \equiv -k^2 I(s). \quad (6.12)$$

Deste modo, para $\nu(\mu^* - 2) > 1$ a integral $I(s)$ existe mesmo para $s = 0$. Neste caso, com $\langle t \rangle$ obtém-se

$$\psi(\mathbf{k}, s) \sim 1 - \langle t \rangle s - C_1 k^2, \quad (6.13)$$

o qual se refere ao caso do comportamento difusivo usual. Se $\nu(\mu^* - 2) < 1$ a integral $I(s)$ diverge para $s = 0$. Somente para $s > 0$ a integral converge e então,

$$\psi(\mathbf{k}, s) - \psi(s) \sim -k^2 s^{\nu(\mu^*-2)-1}, \quad (6.14)$$

de tal forma que

$$\psi(\mathbf{k}, s) \sim 1 - \langle t \rangle s - C_1 k^2 s^{\nu(\mu^*-2)-1} \quad (6.15)$$

e

$$\rho(\mathbf{k}, s) \sim \frac{s^{\nu(2-\mu^*)+1}}{\langle t \rangle s^{\nu(2-\mu^*)+2} + C_1 k^2}. \quad (6.16)$$

Assim, o valor médio quadrático é $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{\nu(2-\mu^*)+2}$.

No caso em que $\langle t \rangle$ é infinito, é obtido a partir da equação 6.11 para $1 < \nu\mu^* < 2$,

$$\psi(s) \sim 1 - Cs^{\nu\mu^*-1}. \quad (6.17)$$

Para $\nu(\mu^* - 2) > 1$ a integral na equação (6.12) é finita para $u = 0$. Portanto,

$$\psi(\mathbf{k}, s) \sim 1 - Cs^{\nu\mu^*-1} - C_1k^2, \quad (6.18)$$

com $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{\nu\mu^*-1}$, que corresponde ao transporte dispersivo. Para $\nu(\mu^* - 2) < 1$ a integral $I(s)$ converge somente para $s > 0$ e a equação (6.16) é recuperada. Agora,

$$\psi(\mathbf{k}, s) \sim 1 - Cs^{\nu\mu^*-1} - C^1k^2s^{\nu(\mu^*-2)-1} \quad (6.19)$$

e portanto,

$$\rho(\mathbf{k}, s) \sim \frac{s^{\nu\mu^*-2}}{s^{\nu\mu^*-1} + C_1k^2s^{\nu(\mu^*-2)-1}} = \frac{s^{2\nu-1}}{s^{2\nu} + C_1k^2}. \quad (6.20)$$

Consequentemente $\langle r^2(t) \rangle \sim t^{2\nu}$. Essa expressão corresponde ao transporte anômalo, pois quando $\nu < \frac{1}{2}$ o transporte é dispersivo (subdifusão), enquanto $\nu > \frac{1}{2}$ corresponde ao transporte é realçado (superdifusão).

6.3 O caminho “não extensivo”

Uma maneira de resolver de forma exata a equação de Fokker-Planck usual

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x}[F(x)\rho(x, t)] + \mathcal{D}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, t), \quad (6.21)$$

é por meio de um *ansatz* baseado na entropia de Boltzmann-Gibbs

$$S[\rho] = -\int p(u) \ln p(u) du. \quad (6.22)$$

Isto é, maximizando a entropia $S[\rho]$ sujeita às seguintes restrições

$$\int \rho(u) du = 1, \quad (6.23)$$

$$\langle u - u_M \rangle \equiv \int (u - u')\rho(u) = 0, \quad (6.24)$$

e

$$\langle (u - u_M)^2 \rangle \equiv \int (u - u')^2\rho(u) = \sigma^2, \quad (6.25)$$

sendo u' e σ^2 quantidades reais e finitas, é possível obter a solução

$$\rho(u) = \frac{e^{-\beta(u-u_M)^2}}{Z} \quad (6.26)$$

com

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(u-u_M)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}. \quad (6.27)$$

Baseando-se nisso é totalmente plausível pensar na solução da equação (6.21) da seguinte forma

$$\rho(x, t) = \frac{e^{-\beta(t)[x-x_M(t)]^2}}{Z(t)}. \quad (6.28)$$

Analogamente ao procedimento anterior, em 1996 Tsallis e Buckman [105] mostraram que a equação não linear generalizada de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t}[\rho(x, t)]^\mu = -\frac{\partial}{\partial x}\{F(x)[\rho(x, t)]^\mu\} + \mathcal{D}\frac{\partial^2}{\partial x^2}[\rho(x, t)]^\nu, \quad (6.29)$$

(com $(\mu, \nu) \in \mathcal{R}^2$ e $F(x) = k_1 - k_2x$, $k_2 \geq 0$), pode ser resolvida de forma exata por meio de um *ansatz* baseado na entropia não extensiva de Tsallis [106, 107],

$$S_q[\rho] \equiv \frac{1 - \int[\rho(u)]^q du}{q - 1} \quad (q \in \mathcal{R}). \quad (6.30)$$

A solução neste caso é

$$\rho_q(x, t) = \frac{\{1 - \beta(t)(1 - q)[x - x_M(t)]^2\}^{1/(1-q)}}{Z_q(t)} \quad (6.31)$$

com

$$Z_q(t) = \int [1 - \beta(t)(1 - q)(x - x_M(t))^2]^{1/(1-q)} dx. \quad (6.32)$$

As soluções exatas dependentes do tempo que Tsallis e Buckman obtiveram correspondem à processos difusivos anômalos. Além disso, quando $q = 1 + \mu - \nu$ é possível uma unificação da difusão normal ($q = 1$), superdifusão ($q > 1$) e subdifusão ($q < 1$).

6.4 O caminho “de ordem real”

Considerando a equação de difusão usual (unidimensional)

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}, \quad (6.33)$$

uma generalização plausível para esta equação advém da seguinte indagação: *O que ocorreria se a ordem das derivadas não fosse um número inteiro?* Ou seja,

$$\frac{\partial^\gamma \rho(x, t)}{\partial t^\gamma} = \mathcal{D} \frac{\partial^\mu \rho(x, t)}{\partial |x|^\mu}. \quad (6.34)$$

A resposta de maneira concisa é: *difusão anômala* e o caminho para tal resposta encontra-se no *cálculo fracionário*. Então a generalização neste caso é dada pela equação de difusão com derivadas fracionárias no tempo e no espaço.

6.4.1 O operador fracionário espacial

O operador referente à derivada fracionária no espaço é o operador de Riesz-Feller,², que em sua forma mais geral é representado por

$$\begin{aligned} {}_x D_\theta^\mu f(x) &= \frac{\Gamma(1 + \mu)}{\pi} \left[\sin\left(\frac{\mu + \theta}{2}\pi\right) \int_0^\infty \frac{f(x + \xi) - f(x)}{\xi^{1+\mu}} d\xi \right. \\ &\quad \left. + \sin\left(\frac{\mu - \theta}{2}\pi\right) \int_0^\infty \frac{f(x - \xi) - f(x)}{\xi^{1+\mu}} d\xi \right]. \end{aligned} \quad (6.35)$$

Sendo μ a ordem da derivada, $0 < \mu \leq 2$, e θ é o parâmetro de assimetria, $|\theta| \leq \min\{\mu, 2 - \mu\}$. A transformada de Fourier,

$$\mathcal{F}\{f(x)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty e^{-ikx} f(x) dx = f(k) \quad (6.36)$$

e sua inversa

$$\mathcal{F}^{-1}\{f(k)\} = \int_{-\infty}^\infty e^{ikx} f(k) dk = f(x), \quad (6.37)$$

são de suma importância, pois muitas vezes ao lidarmos com equações diferenciais parciais é mais conveniente trabalharmos no espaço de Fourier (e Laplace). Consoante a isto, a transformada do operador de Riesz-Feller é definida por

$$\mathcal{F}\{{}_x D_\theta^\mu f(x)\} = -\psi_\mu^\theta f(k) \quad \text{com} \quad \psi_\mu^\theta = |k|^\mu e^{i(\text{sign } k)\theta\pi/2}. \quad (6.38)$$

O termo $-\psi_\mu^\theta$ é o logaritmo da função característica da densidade de probabilidade do tipo Lévy estável com índice de estabilidade μ e parâmetro de assimetria θ . Para o caso particular $\theta = 0$, o operador de Riesz-Feller é simétrico e é representado pela notação sugerida por Zaslavsky [109]

²Introduzido originalmente por Marcel Riesz na década de 1940 (para $\theta = 0$ e $\mu \neq 1$) também conhecido como potencial de Riesz, e posteriormente generalizado (para $\theta \neq 0$) por William Feller em 1952 [108].

$${}_x D_0^\mu = \frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu}, \quad (6.39)$$

cuja representação explícita é

$$\frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} f(x) = \frac{\Gamma(1 + \mu)}{\pi} \sin\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \int_0^\infty \frac{f(x + \xi) - 2\xi f(x) + f(x - \xi)}{\xi^{1+\mu}} d\xi. \quad (6.40)$$

A transformada de Fourier nesse caso torna-se

$$\mathcal{F}\left\{\frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} f(x)\right\} = -|k|^\mu f(k). \quad (6.41)$$

6.4.2 O operador fracionário no tempo

O operador referente à derivada fracionária temporal que usaremos é o operador que M. Caputo nos anos 1960 [110, 111] propôs para modelar a dissipação de energia em alguns materiais anelásticos com memória, que é definido como

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n - \gamma)} \int_0^t \frac{f^{(n)}(t') dt'}{(t - t')^{\gamma+1-n}}, \quad n - 1 < \gamma \leq n \quad (6.42)$$

e quando $n = \gamma$

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} f(t) = \frac{\partial^n}{\partial t^n} f(t). \quad (6.43)$$

Assim como a transformada de Fourier, a transformada de Laplace

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt = f(s) \quad (6.44)$$

e a sua inversa

$$\mathcal{L}^{-1}\{f(s)\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\zeta - \infty}^{\zeta + i\infty} e^{st} f(s) ds = f(t), \quad (6.45)$$

são imprescindíveis para o nosso estudo. Portanto a transformada de Laplace para o operador de Caputo é

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} f(t)\right\} = s^\gamma f(s) - \sum_{j=0}^{n-1} s^{\gamma-1-j} f^{(j)}(0), \quad n - 1 < \gamma < n. \quad (6.46)$$

O operador de Caputo é mais restritivo do que a derivada fracionária de Riemann-Liouville, na qual exige-se que a derivada de ordem n exista e possua transformada de Laplace. Além disso, as derivadas fracionárias de Caputo satisfazem a relevante propri-

idade de serem zero quando aplicadas a uma constante, o que não ocorre no caso do operador de Riemann-Liouville.

6.4.3 Soluções da equação de difusão com derivadas fracionárias no tempo e no espaço

Uma vez definidos os operadores e suas respectivas transformadas integrais, vamos aplicar a transformada de Laplace na equação (6.34), sujeita à condição de contorno $\rho(\pm\infty, t) = 0$ e à condição inicial arbitrária $\rho(x, 0)$, de tal maneira que obtemos

$$s^\gamma \rho(x, s) - s^{\gamma-1} \rho(x, 0) = \mathcal{D} \frac{d^\mu}{d|x|^\mu} \rho(x, s).$$

Utilizando o método da função de Green teremos

$$s\mathcal{G}(x, s) - s^{1-\gamma} \frac{d^\mu}{d|x|^\mu} \mathcal{G}(x, s) = \delta(x). \quad (6.47)$$

Na qual aplicamos a transformada de Fourier para obter função de Green no espaço de Fourier e Laplace

$$\mathcal{G}(k, s) = \frac{s^{\gamma-1}}{s^\gamma + \mathcal{D}|k|^\mu}. \quad (6.48)$$

A solução no espaço usual (x, t) é obtida utilizando-se a transformada de Mellin e a partir da inversão desta transformada é possível obter, por identificação dos termos, a seguinte função de Fox (veja o apêndice):

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\mu|x|\sqrt{\pi}} \mathbf{H}_{2,3}^{2,1} \left[\frac{|x|}{(2\mathcal{D}t^\gamma)^{1/\mu}} \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}), (1, \frac{\gamma}{\mu}) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{\mu}), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right] \quad (6.49)$$

Equação de difusão fracionária no tempo

Para $\mu = 2$ a derivada na direção espacial x é a usual, assim somente a coordenada do tempo está sujeito ao operador fracionário, de tal modo que $0 < \gamma \leq 1$. Neste caso particular a equação (6.49) se reduz à seguinte expressão

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\mu|x|\sqrt{\pi}} \mathbf{H}_{1,2}^{2,0} \left[\frac{x^2}{4\mathcal{D}t^\gamma} \left| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma}{2}, \gamma) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right]. \quad (6.50)$$

Este resultado também pode ser reescrito da seguinte forma (o qual será usado posteriormente no modelo de pente) [112]

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\mathcal{D}t^\gamma}} \mathbf{H}_{1,0}^{1,1} \left[\frac{|x|}{\sqrt{\mathcal{D}t^\gamma}} \left| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma}{2}, \frac{\gamma}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right], \quad (6.51)$$

sendo esta densidade de probabilidade uma generalização da função exponencial esticada, também é conhecida como função de Wright. Além disso, $\gamma = 1$ corresponde ao caso da difusão usual, que é caracterizado pela função densidade de probabilidade Gaussiana. Desta maneira, para $\gamma = 1$, a equação (6.51) adquire a seguinte forma

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\mathcal{D}t}} \mathbf{H}_{1,0}^{1,1} \left[\frac{|x|}{\sqrt{\mathcal{D}t}} \left| \begin{matrix} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}t}} e^{-\frac{x^2}{4\mathcal{D}t}}. \quad (6.52)$$

O segundo momento dessas distribuições é caracterizado por uma lei de potência de t , isto é, $\langle x^2(t) \rangle \sim t^\gamma$, com $0 < \gamma \leq 1$, o que caracteriza um processo subdifusivo.

Equação de difusão fracionária no espaço

Ficaremos restritos ao caso no qual a derivada fracionária ocorre apenas na coordenada espacial, isto é, quando $\gamma = 1$ e $0 < \mu \leq 2$

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{\mu|x|\sqrt{\pi}} \mathbf{H}_{1,2}^{1,1} \left[\frac{|x|}{2\mathcal{D}t} \left| \begin{matrix} (1, \frac{1}{\mu}) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (1, \frac{1}{2}) \end{matrix} \right. \right]. \quad (6.53)$$

Quando $\mu = 2$ a função de Green corresponde à densidade de probabilidade Gaussiana e quando $\mu = 1$ temos outro caso particular que corresponde à distribuição de Cauchy

$$\mathcal{G}(x, t) = \frac{1}{2\pi\mathcal{D}t} \frac{1}{1 + (x^2/\mathcal{D}t)}. \quad (6.54)$$

A função de Green da equação de difusão fracionária no espaço pode ser interpretada com uma função densidade de probabilidade do tipo Lévy estável. Quando consideramos o operador de Riesz-Feller simétrico $\theta = 0$, as únicas densidades de probabilidade estáveis que admitem representação em termos de funções elementares são as equações (6.52) e (6.53).

No caso das distribuições do tipo Lévy o segundo momento não é finito, o que também caracteriza um comportamento difusivo anômalo.

Capítulo 7

Modelo de Pente

7.1 O Bêbado e a Formiga

O primeiro estudo formal sobre o limiar de percolação foi realizado por Broadbent e Hammersley [113], que introduziram modelos de rede para o fluxo de um fluido através de um meio estático e aleatório, mostrando rigorosamente que não há fluxo se a concentração do meio ativo é menor do que algum valor limiar não nulo. Também introduziram o conceito de probabilidade de percolação, que é a probabilidade de que uma dada região do meio esteja conectada com o restante, de tal maneira que o transporte do fluido seja possível. É totalmente natural, uma vez que percolação remete à transporte, o estudo da difusão nesses tipos de modelo.

Assim como Pearson [32] se referiu ao *random walk* (passeio aleatório) como *o andar de um bêbado*, Pierre-Gille de Gennes [114] denominou o problema do passeio aleatório em clusters de percolação de *“the ant in the labyrinth”* (a formiga no labirinto). Baseado-se nesta alegoria imagine uma formiga cujo objetivo é chegar ao pote de açúcar, contudo entre o inseto e o seu objeto de desejo existe um labirinto que possui várias trilhas (clusters), que podem ou não estar conectadas entre si, algumas maiores e outras menores e além disso algumas são sem saída e outras a levarão ao fim do labirinto. Suponha então que colocamos a formiga em uma trilha que conectada a outras a leve ao pote de açúcar. Conforme percorre esse cluster ela pode encontrar caminhos sem saída (armadilhas), no entanto existe um caminho pelo qual ela conseguirá chegar à saída, se isso acontecer dizemos que a formiga *percolou* ou encontrou um *cluster de percolação*. O caminho principal para a saída pode ser imaginado como a *espinha dorsal* (backbone) e os caminhos secundários (armadilhas) são as ramificações.

Além de Pierre-Gille de Gennes o estudo sobre clusters de percolação e seu backbone teve como pioneiros Skal e Shkovski (1977)[117], e Stanley (1977)[118]. Ademais, as pesquisas sobre percolação na década de 1980 ganharam o suporte teórico das estruturas

fractais, que foram introduzidas formalmente por Beneit B. Mandelbrot [115, 116]. Em um fractal a difusão, em geral, é anômala pois o valor médio quadrático esta relacionado com a dimensão fractal, d_W , da seguinte maneira,

$$\langle x^2(t) \rangle \sim t^{2/d_W}. \quad (7.1)$$

Quando $d_W = 2$, que corresponde ao espaço euclidiano, ocorre a difusão usual. Baseando-se na geometria fractal (auto-similaridade), Gefen *et al.* (1982), [119] demonstraram teoricamente a ocorrência de difusão anômala em clusters de percolação na criticalidade (isto é, no limiar da transição), este resultado foi confirmado por simulação numérica baseada no método de Monte-Carlo e no passeio aleatório por Ben-Avraham e Havlin (1982)[120], e Panday e Stauffer (1983) [121].

Em 1984, White e Barma [122] estudaram o efeito de um campo externo durante o passeio aleatório em um cluster de percolação. O campo externo cria uma tendência, ou seja, é mais provável o passo ocorrer na direção do campo do que contra ele. Essa tendência possui um efeito dual: ela induz o arraste na direção do campo e também cria armadilhas, tais como o final de uma ramificação da rede, e para escapar a formiga teria que ir contra o campo. O modelo de White e Barma é baseado no passeio aleatório em uma cadeia linear (backbone) de sítios uniformemente espaçados. De cada sítio do backbone origina-se um cadeia linear finita (uma ramificação) de sítios. Estas ramificações ocorrem na direção do campo e o comprimento destas ramificações são dados de maneira aleatória por meio de distribuição de probabilidade. Devido à semelhança com um pente, isto é, o backbone corresponde à haste e as ramificações aos “dentes” ou “dedos”, esta estrutura foi denominada de *random comb*, *comblike structure* ou *comb model*, a qual chamaremos a partir de agora de **modelo de pente**.

Nesse contexto, a difusão dessas estruturas aleatórias sujeitas a um campo constante (tendência topológica), foi investigada com os comprimento das ramificações dadas por uma distribuição exponencial [122, 124], lei de potência [123, 125] e também com comprimentos infinitos [125]. Todos esses casos foram estudados com utilização do passeio aleatório (simulação numérica ou aproximação de campo médio) e reportam à comportamentos anômalos da difusão, com destaque para o caso da distribuição lei de potência, $\phi(L) \sim L^{-(1+\alpha)}$ com $\alpha > 0$, que possui o seguinte comportamento assintótico,

$$\langle x^2(t) \rangle \sim \left(\frac{\log t}{A(E)} \right)^{2\alpha}, \quad (7.2)$$

no qual $A(E)$ é uma função que dependo do campo externo E . Posteriormente, Pottier [126] e Balakrishnan [127] publicaram estudos puramente analíticos sobre as propriedades do modelo de pente, respectivamente utilizando análise assintótica no espaço de Laplace e aproximação de campo médio.

7.2 A equação de difusão para o modelo de pente

7.2.1 Origens

Apesar do grande interesse sobre o comportamento difusivo no modelo de pente - que remete ao transporte em estruturas aleatórias e/ou fractais - não relatamos até então nenhum modelo baseado em uma descrição contínua do passeio aleatório nessas estruturas.

A equação de difusão referente ao modelo de pente foi proposta em 1991 por Arkhincheev e Baskin [128] em um artigo intitulado *Anomalous diffusion and drift in a comb model of percolation clusters*. Baseados em uma sugestão dada por A. V. Chaplik (ao qual os autores agradecem no texto) utilizaram uma idéia simples, contudo assaz oportuna, para representar o modelo de pente. Para explicar essa idéia começamos pela equação de difusão usual em duas dimensões

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) + \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t), \quad (7.3)$$

que pode representar a difusão da probabilidade de um passeio aleatório no plano cartesiano, nesse caso a difusão ocorre de maneira homogênea tanto na direção x como na y . Todavia, para representar o modelo de pente é necessário impor uma direção única para que o deslocamento ocorra na direção x e a sugestão de Chaplik foi multiplicar o coeficiente de difusão \mathcal{D}_x por uma função delta de Dirac, $\delta(y)$, desta maneira o coeficiente de difusão não é nulo somente quando $y = 0$ e a equação de difusão assume a seguinte forma

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) + \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t). \quad (7.4)$$

Como o deslocamento na direção x (*backbone*) somente ocorre em $y = 0$, o deslocamento na direção y (ramificações) ocorre de tal maneira que é sempre perpendicular à direção anterior, caracterizando assim o modelo de pente.

Arkhincheev e Baskin obtiveram a seguinte função de Green para a equação (7.4):

$$\mathcal{G}(k_x, y; s) = \frac{e^{\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y|}}{2\sqrt{s\mathcal{D}_y} + \mathcal{D}_x k_x^2}. \quad (7.5)$$

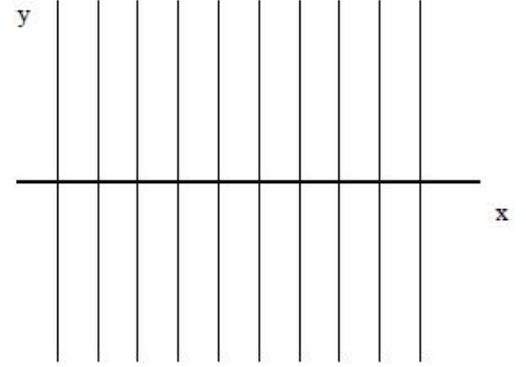


Figura 7.1: Estrutura que caracteriza a denominação do modelo de pente.

A partir desta função de Green e com o intuito de estudar a difusão ao longo do eixo estrutural x , consideraram $y = 0$ e a identidade $\int_0^{\infty} \exp(-\beta) d\tau = 1/\beta$ para obter

$$\mathcal{G}(x, 0, t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4\mathcal{D}_x} - \frac{\mathcal{D}_y \tau^2}{4t}\right) \sqrt{\mathcal{D}_y \tau} d\tau, \quad (7.6)$$

cujo valor médio é $\langle \mathcal{G} \rangle = \int \mathcal{G}(x, 0, t) dx = 1/(2\mathcal{D}_y t)$, o que indica que o número total de partículas no eixo x diminui com o tempo. Portanto, a função de Green $\mathcal{G}(x, 0, t)$ descreve a difusão com um número não conservativo de partículas, pois algumas partículas se difundem nas ramificações (eixo y). O deslocamento quadrático médio é

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{\langle x^2 \mathcal{G} \rangle}{\langle \mathcal{G} \rangle} = \frac{\mathcal{D}_x}{\sqrt{\mathcal{D}_y}} t^{\frac{1}{2}}, \quad (7.7)$$

que corresponde ao processo subdifusão.

Além disso, demonstraram que é possível obter uma equação de difusão fracionária em x ($y = 0$) a partir da equação (7.5) reescrita da seguinte maneira

$$\left(\sqrt{s} + \frac{\mathcal{D}_x}{2\sqrt{\mathcal{D}_y}} k_x^2 \right) \mathcal{G}(k_x, 0; s) = \frac{1}{2\sqrt{\mathcal{D}_y}}, \quad (7.8)$$

juntamente com a definição da transformada de Laplace de uma derivada fracionária

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{\partial^\alpha}{\partial t^\alpha} f(t) \right\} = s^\alpha f(s). \quad (7.9)$$

Com base nisto, o resultado por eles obtido foi

$$\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} \rho(x, 0; t) = \frac{\mathcal{D}_x}{2\sqrt{\mathcal{D}_y}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, 0; t), \quad (7.10)$$

com

$$\frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} \rho(x, 0, t) = \frac{1}{\Gamma(1/2)} \int_0^t \frac{\partial \rho(x, 0; \tau)}{\partial \tau} \frac{d\tau}{|t - \tau|^{\frac{1}{2}}}.$$

A natureza integro-diferencial da equação de difusão foi interpretada por Arkhincheev e Baskin como uma consequência do desaparecimento e subsequente criação de partículas (saem e voltam) no decorrer de uma caminhada aleatória ao longo do eixo estrutural. Uma maneira análoga de interpretar o operador fracionário temporal é considerar uma caminhada aleatória no eixo x , na qual o caminhante pode cair em “armadilhas” (ramificações do eixo y) que o retém, fazendo com que o tempo entre um passo e outro possa se tornar longo e ocasionando conseqüentemente um transporte dispersivo (subdifusão) das partículas.

Devido a tendência do movimento ocorrer na direção de x em $y = 0$, imposta pela delta de Dirac, é natural supor que o caminhante seja encontrado com maior probabilidade

em $y = 0$ e que esta diminua conforme o módulo de y aumenta. Portanto o resultado esperado é que a difusão no eixo das ordenadas seja usual, isto é, caracterizada por uma distribuição de probabilidade Gaussiana.

No ano de 1998, Lubashevsk e Zemlyanov publicam *Continuum description of anomalous diffusion on a comb structure* [129]. Neste trabalho estudam a difusão nas coordenadas x e y de maneira desacoplada, isto é, consideram uma equação de difusão na direção x com um campo externo, $\mu E \frac{\partial \rho}{\partial x}$ e na direção y consideram uma equação de difusão usual para cada ramificação. O campo externo tem como objetivo criar uma tendência para que o movimento ocorra na direção x e desta maneira representar o modelo de pente. Talvez Lubashevsk e Zemlyanov não tivessem conhecimento do artigo de 1991, pois não o citam e logo na edição seguinte da mesma revista Arkhincheev [130] publicou os resultados de seu trabalho anterior e estendeu o modelo para o caso multidimensional.

7.2.2 Estudos subsequentes

Arkhincheev [131] estendeu o modelo de pente considerando: ramificações finitas e de tamanhos arbitrários, termo de arraste (drift) e influência de um campo elétrico e relaxação de carga. No entanto, as soluções obtidas foram em termos de função de Green dadas no espaço de Fourier-Laplace, com exceção do caso do arreste na direção x . Em outro trabalho [132] utiliza aproximação média efetiva e aproximação de campo médio para analisar o modelo de pente com ramificações cujos tamanhos são dados por distribuições de probabilidade. Para a distribuição Gaussiana ocorre a difusão anômala para $t \ll 0$ e a usual para $t \gg 0$. No caso das ramificações com tamanhos sujeitos a uma distribuição do tipo lei de potência, $f(l) \sim l^{-\gamma}$ obteve $\langle x^2(t) \rangle \sim t^{(2-\gamma)/2}$.

Zahran, El-Wakil e Abulwafa [133, 134] de maneira análoga a Arkhincheev partiram do modelo de pente com um termo de arraste na direção x

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \delta(y) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathcal{D}_x - V(x) \right) - \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \rho(x, y; t) = 0, \quad (7.11)$$

obtendo a seguinte equação de Fokker-Planck para a direção x com a derivada temporal fracionária de ordem $1/2$

$${}_0 D_t^{\frac{1}{2}} \rho(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{\mathcal{D}_x(x)}{\mathcal{D}_y} - \frac{V_x(x)}{\mathcal{D}_y} \right] \rho(x, t), \quad (7.12)$$

cujas soluções obteve utilizando o método dos operadores para os momentos associados com a função de distribuição de probabilidade $\rho(x, t)$ e a partir destas discorreu sobre a natureza subdifusiva no backbone. Posteriormente estes autores obtiveram - partindo do modelo de pente - a equação de Fokker-Planck fracionária no tempo e no espaço [135, 136].

Em 2004, Baskin e Iomin [137, 138, 139] estudaram a equação para o modelo de pente considerando uma corrente de convecção (força externa) dependente do espaço (isto é, não homogênea)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left[v_s x^s \frac{\partial \rho}{\partial x} + s v^s x^{s-1} \rho \right] \delta(y) - \mathcal{D} \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} = 0. \quad (7.13)$$

Observe que os autores omitem o termo de difusão na coordenada x , o que simplifica muito a resolução da equação. Contudo, o interesse deles é demonstrar que é possível ocorrer a superdifusão neste modelo de pente devido a convecção não homogênea. Com este intuito o valor quadrático médio obtido por eles foi

$$\langle x^2(t) \rangle = \Gamma \left(\frac{2-s}{1-s} \right) \left[\frac{v_s^2 (1-s)^2}{\mathcal{D}} \right]^\mu t^\mu, \quad (7.14)$$

com $\mu = 1/(1-s)$. Se $s = 0$ a convecção é homogênea e a difusão é usual, para $s < 1$ ocorre a subdifusão e quando $s > 0$ ocorre a superdifusão e os momentos são finitos. O caso $s = 1$ é analisado pelos autores de maneira separada, para o qual obtiveram uma distribuição log-normal

$$\rho(x, y; t) = \frac{\delta(x)}{2\sqrt{\pi \mathcal{D} t}} + \frac{\sqrt{\mathcal{D}} \ln |v_1 x|}{v_1^2 |x| \sqrt{\pi t^3}} \exp \left[- \frac{\mathcal{D} \ln^2 |v_1 x|}{v_1^2 t} \right], \quad (7.15)$$

cujo valor médio é

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{\langle x^2 \rho \rangle}{\langle \rho \rangle} \propto t \exp \left(\frac{v_1^2}{\mathcal{D}} t \right). \quad (7.16)$$

Este crescimento exponencial é resultado de um processo do tipo Lévy ocasionado pela corrente de convecção não homogênea que foi introduzida no sistema. Os autores também dão destaque para o fato de obterem um processo superdifusivo com momentos finitos e definidos rigorosamente. Posteriormente Iomin utilizou estes resultados como modelo teórico para estudar a influência da proliferação de células cancerígenas nas propriedades de transporte do sistema circulatório [140, 141].

Ainda citamos os artigos [142, 143, 144] de Arkhincheev, nos quais propõe outras generalizações para o modelo de pente (baseando-se na análise de seus primeiros trabalhos sobre o assunto) e o artigo [145] de Zahran, no qual novamente parte da equação de difusão do modelo de pente para chegar em uma equação de Fokker-Planck fracionária, que desta vez possui um termo absorvente e uma força externa linear.

7.3 Generalização da equação de difusão para o modelo de pente

Conforme vimos até o momento, o modelo de pente tem sido muito estudado desde a década de 1980, sendo utilizados diferentes métodos, os quais concordam em aferir que este é um modelo que remete à difusão anômala.

Quando descrito pela equação diferencial parcial de difusão, o modelo de pente apresenta-se de forma simples. No entanto, apesar desta aparente simplicidade é um modelo por meio do qual é possível obter soluções exatas para o problema do transporte em estruturas não homogêneas.

Motivados não somente pelos dois últimos parágrafos, mas também por tudo que estudamos sobre difusão nesse trabalho, vamos investigar as soluções para uma extensão do modelo de pente que é baseado na seguinte equação de difusão não Markoviana para uma distribuição de probabilidade $\rho(x, y; t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \int_0^t dt' \mathcal{D}_y(t-t') \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y; t') + \delta(y) \int_0^t dt' \mathcal{D}_x(t-t') \frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} \rho(x, y; t'). \quad (7.17)$$

Nesta equação consideramos coeficientes de difusão \mathcal{D}_x e \mathcal{D}_y dependentes do tempo e a derivada fracionária aplicada na variável espacial é o operador de Riesz-Feller simétrico. Em nossa análise consideraremos o espaço infinito, isto é, $-\infty < x < \infty$ e $-\infty < y < \infty$. Além disso, é necessário que a função distribuição de probabilidade seja finita, ou seja, as condições de contorno devem ser dadas por $\rho(\pm\infty, y; t) = 0$ e $\rho(x, \pm\infty; t) = 0$ e consideraremos a condição inicial arbitrária $\rho(x, y; 0) = \hat{\rho}(x, y)$, relativa à distribuição inicial de probabilidade do sistema que é normalizada, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\rho}(x, y) dx dy = 1. \quad (7.18)$$

Diferentemente dos demais trabalhos da literatura que partiam da equação de difusão do modelo de pente para chegar à equação de Fokker-Planck fracionária no eixo preferencial (direção x do backbone) e a partir desta obter as soluções, nós propomos resolver a equação (7.17) (obter a função distribuição de probabilidade) de maneira direta por meio das transformadas integrais e do método da função de Green considerando uma distribuição inicial geral e a partir destas soluções analisar o comportamento difusivo coordenadas x e y .

7.3.1 Primeiro caso - Derivadas de ordem inteira

Inicialmente consideraremos o caso mais simples, no qual $\mathcal{D}_x(t) = \mathcal{D}_x\delta(t)$ e $\mathcal{D}_y(t) = \mathcal{D}_y\delta(t)$ e $\mu = 2$. Ou seja, é a equação usual do modelo de pente e como vimos, já neste caso mais simples é possível obter um comportamento difusivo anômalo. Conforme isto, a equação que descreve o comportamento da função distribuição de probabilidade será dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t). \quad (7.19)$$

Neste primeiro caso apresentaremos o procedimento de resolução de maneira detalhada, talvez prolixa, no entanto, o intuito principal é demonstrar e proporcionar a compreensão dos métodos matemáticos aplicados.

Iniciaremos aplicando a transformada de Laplace na variável t , cuja definição é dada por:

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^t e^{-st} f(t) dt = f(s). \quad (7.20)$$

Assim, obtemos a seguinte expressão

$$\int_0^t e^{-st} \frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) dt = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \int_0^t e^{-st} \rho(x, y; t) dt + \delta(y)\mathcal{D}_x \int_0^t e^{-st} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) dt$$

Para o termo do lado esquerdo da igualdade, referente à transformada de Laplace da derivada temporal de $\rho(x, y; t)$, utilizamos integração por partes e a condição inicial $\rho(x, y; 0) = \hat{\rho}(x, y)$ e para os termos do lado direito usamos a própria definição da transformada de Laplace. Procedendo desta maneira obtemos a equação (7.19) no espaço de Laplace:

$$-\hat{\rho}(x, y) + s\rho(x, y; s) = \mathcal{D}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; s) + \delta(y)\mathcal{D}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; s). \quad (7.21)$$

Antes de prosseguirmos com as transformadas integrais das coordenadas espaciais, é válido lembrar que devido a “força” da delta Dirac a difusão fica confinada na direção x em $y = 0$. Portanto em $\rho(x, 0; t)$ temos o caso especial no qual a distribuição de probabilidade corresponde apenas à coordenada x . Consoante a isto o caminho escolhido é aplicar a transformada de Fourier

$$\mathcal{F}\{g(x)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik_x x} g(x) dx = g(k_x) \quad (7.22)$$

na direção x . De modo que ao utilizarmos integração por partes - levando em consideração a condição de contorno que garante a finitude da distribuição, isto é, $\rho(\pm\infty, y; 0)$ e a definição da transformada - chegamos à seguinte expressão:

$$-\widehat{\rho}(k_x, y) + s\rho(k_x, y; s) = \mathcal{D}_y \frac{d^2}{dy^2} \rho(k_x, y; s) - \delta(y)k_x^2 \mathcal{D}_x \rho(k_x, y; s). \quad (7.23)$$

Esta equação, que agora é uma equação diferencial ordinária da coordenada y , podendo ser reescrita da seguinte maneira

$$\mathcal{D}_y \frac{d^2}{dy^2} \rho(k_x, y; s) - \delta(y)k_x^2 \mathcal{D}_x \rho(k_x, y; s) - s\rho(k_x, y; s) = -\widehat{\rho}(k_x, y). \quad (7.24)$$

Com o aparato matemático das transformadas integrais juntamente com as condições de contorno conseguimos sair de uma equação diferencial parcial (7.19) e chegar a uma equação diferencial ordinária não homogênea (7.24), neste caso a não homogeneidade é causada pela distribuição inicial. O próximo “truque” matemático é utilizar o método da função de Green, que de maneira lacônica é considerar a não homogeneidade (ou termo de fonte) como sendo um termo infinitesimal (uma delta de Dirac), então se obtivermos a função correspondente a este caso basta multiplicá-la pela fonte e integrar em todo o espaço para obter a distribuição total. Como no nosso caso as condições de contorno são dadas na própria função (condição de contorno de Dirichlet) a distribuição $\rho(k_x, y; s)$ em termos da função de Green é dada por

$$\rho(k_x, y; s) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \widehat{\rho}(k_x, y) \mathcal{G}(k_x, y, \bar{y}; s), \quad (7.25)$$

com a função de Green governada pela equação

$$\mathcal{D}_y \frac{d^2}{dy^2} \mathcal{G}(k_x, y, \bar{y}; s) - \delta(y)k_x^2 \mathcal{D}_x \mathcal{G}(k_x, y, \bar{y}; s) - s\mathcal{G}(k_x, y, \bar{y}; s) = \delta(y - \bar{y}). \quad (7.26)$$

Novamente faremos uso da transformada de Fourier, desta vez na coordenada y . Como de costume, fazendo uso de integração por partes e considerando a finitude da distribuição de probabilidade é possível obter seguinte equação

$$-\mathcal{D}_y k_y^2 \mathcal{G}(k_x, k_y, \bar{y}; s) - k_x^2 \mathcal{D}_x \mathcal{G}(k_x, 0, \bar{y}; s) - s\mathcal{G}(k_x, k_y, \bar{y}; s) = e^{-ik_y \bar{y}}. \quad (7.27)$$

Portanto, a função de Green no espaço de Fourier e Laplace correspondente a distribuição de probabilidade $\rho(k_x, y; s)$ é

$$\mathcal{G}(k_x, k_y, \bar{y}; s) = - \frac{e^{-ik_y \bar{y}}}{s + \mathcal{D}_y k_y^2} - \frac{\mathcal{D}_x k_x^2}{s + \mathcal{D}_y k_y^2} \mathcal{G}(k_x, 0, \bar{y}; s). \quad (7.28)$$

Note que a função de Green $\mathcal{G}(k_x, k_y, \bar{y}; s)$ depende do termo em $y = 0$, cuja importância já havíamos comentado. Por isso precisamos determinar o termo $\mathcal{G}(k_x, 0; s)$ e com esta finalidade a inversão da transformada de Fourier em y dever obtida. Para a inversão do segundo termo da equação (7.28) (lado direito da igualdade), utilizaremos a seguinte

fórmula de inversão

$$\mathcal{F}^{-1}\left\{\frac{1}{k_y^2 + a^2}\right\} = \frac{e^{-a|y|}}{2a}. \quad (7.29)$$

No caso do primeiro termo do lado direito da igualdade, não é difícil inferir que $\mathcal{F}^{-1}\{e^{-ik_y\bar{y}}\} = \delta(y - \bar{y})$ e juntamente com a transformada de Fourier do segundo termo, podemos utilizar o teorema da convolução para a transformada de Fourier

$$\mathcal{F}^{-1}\{f(k_y)g(k_y)\} = f(y) * g(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(z)g(y-z)dz, \quad (7.30)$$

com

$$f(y) = \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y|}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} \quad \text{e} \quad g(y) = \delta(y - \bar{y}).$$

Desta maneira chegamos à equação

$$\mathcal{G}(k_x, y; s) = -\frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y-\bar{y}|}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} - \frac{\mathcal{D}_x k_x^2 e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y|}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} \mathcal{G}(k_x, 0; s). \quad (7.31)$$

Para determinarmos $\mathcal{G}(k_x, 0; s)$ basta considerar $y = 0$ na função de Green anterior, de tal maneira que encontramos

$$\mathcal{G}(k_x, 0; s) = -\frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|\bar{y}|}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s} + \mathcal{D}_x k_x^2}. \quad (7.32)$$

Se o nosso objetivo estivesse restrito à análise da difusão na direção x poderíamos apenas nos ater no termo $\mathcal{G}(k_x, 0; s)$. No entanto, como não é esse o nosso objetivo vamos substituir este resultado na equação (7.31), de tal maneira que obtemos

$$\mathcal{G}(k_x, y; s) = -\frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y-\bar{y}|}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} + \frac{\mathcal{D}_x k_x^2}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|\bar{y}|)}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s} + \mathcal{D}_x k_x^2}. \quad (7.33)$$

Com algumas manipulações algébricas podemos reescrever a função de Green de uma maneira na qual a inversão da transformada de Fourier na coordenada x torna-se mais fácil, ou seja, da seguinte maneira

$$\mathcal{G}(k_x, y; s) = -\frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y-\bar{y}|} - e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|\bar{y}|)}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} - \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|\bar{y}|)}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s} + \mathcal{D}_x k_x^2} \quad (7.34)$$

Em resumo, até agora partimos de uma equação diferencial parcial e obtemos uma equação algébrica por meio de transformadas integrais e do método da função de Green. Portanto no espaço de Fourier (k_x) e Laplace (s) o problema está resolvido! Contudo o que realmente queremos é a distribuição de probabilidade no espaço usual, então devemos

obter as respectivas transformadas inversas de Fourier e Laplace.

Começaremos com a inversão da transformada de Fourier em x . Olhando para a equação (7.34), especificamente para primeiro termo do lado direito da igualdade, vemos que ele não depende de x e portanto a transformada de Fourier é trivial e para o segundo termo utilizamos a mesma inversa do caso anterior (7.29). Desta forma a função de Green no espaço de Laplace é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, y; s) = & - \frac{\delta(x)}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} \left(e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}|y-\bar{y}|} - e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|\bar{y}|)} \right) \\ & - \frac{e^{-\sqrt{\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y s}}{\mathcal{D}_x}}|x|} e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|\bar{y}|)}}{\sqrt{8\mathcal{D}_x \sqrt{\mathcal{D}_y s}}}. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Então para determinarmos a função de Green $\mathcal{G}(x, y; t)$ resta-nos fazer a inversão da transformada de Laplace. Para invertermos o termo que está multiplicado por $\delta(x)$ utilizaremos

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-k\sqrt{s}}}{\sqrt{s}} \right\} = \frac{e^{-\frac{k^2}{4t}}}{\sqrt{\pi t}} \quad (k \geq 0). \quad (7.36)$$

Identificando $k = \frac{|y-\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y}}$, obtemos

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y-\bar{y}|)}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} \right\} = \frac{e^{-\frac{(y-\bar{y})^2}{4\mathcal{D}_y t}}}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t}} \quad (7.37)$$

e de maneira análoga

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}}(|y|+|\bar{y}|)}}{\sqrt{4\mathcal{D}_y s}} \right\} = \frac{e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{D}_y t}}}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t}} \quad (7.38)$$

Note que no segundo termo existem duas exponenciais que dependem de s , além do denominador. Deste modo, primeiro tentaremos inverter o seguinte termo:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{e^{-\sqrt{\frac{s\sqrt{\mathcal{D}_y}}{\mathcal{D}_x}}|x|}}{\sqrt{8\mathcal{D}_x \sqrt{\mathcal{D}_y s}}} \right\} &= \frac{1}{\sqrt{8\mathcal{D}_x \sqrt{\mathcal{D}_y s}}} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{st} \frac{e^{-\sqrt{\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y s}}{\mathcal{D}_x}} s^{1/4}|x|}}{s^{1/4}} ds \\ &= \frac{1}{\sqrt{8\mathcal{D}_x \sqrt{\mathcal{D}_y s}}} \mathcal{L}^{-1} \left\{ s^{-\frac{1}{4}} e^{-zs^{1/4}} \right\}, \end{aligned} \quad (7.39)$$

com $z = \sqrt{\frac{s\sqrt{\mathcal{D}_y}}{\mathcal{D}_x}}|x|$. Esta inversão é obtida relacionando a transformada de Laplace com a transformada de Mellin, cuja integral de inversão é relacionada com as funções de Fox,

desta maneira utilizaremos a seguinte relação de inversão:

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{s^{-\lambda}e^{-zs^\sigma}\right\} = t^{\lambda-1} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0}\left[zt^{-\sigma}\left|\begin{matrix}(\lambda,\sigma) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right] \quad (7.40)$$

Realizando as devidas identificações entre (7.39) e (7.40) é fácil obter

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{e^{-\sqrt{\frac{s\sqrt{\mathcal{D}_y}}{\mathcal{D}_x}}|x|}}{\sqrt{8\mathcal{D}_x\sqrt{\mathcal{D}_y}s}}\right\} = \frac{1}{\sqrt{8\mathcal{D}_x\sqrt{\mathcal{D}_y}}}t^{-3/4} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0}\left[\sqrt{\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y}}{\mathcal{D}_x}}|x|t^{-1/4}\left|\begin{matrix}(\frac{1}{4},\frac{1}{4}) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right] = f(t), \quad (7.41)$$

Com este resultado (7.41) juntamente com

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)}{\sqrt{\mathcal{D}_y}}\sqrt{s}}\right\} = \left(\frac{|y|+|\bar{y}|}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y}}\right)\frac{e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{D}_y}t}}{t^{3/2}} = g(t) \quad (7.42)$$

é possível aplicar o teorema da convolução para a transformada de Laplace $\mathcal{L}^{-1}\{f(s)g(s)\} = f(t)*g(t) = \int_0^t f(\bar{t})g(t-\bar{t})d\bar{t}$, e desta maneira chegar à solução exata da função de Green, que é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x,y;t) &= -\frac{\delta(x)}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t}}\left(e^{-\frac{(y-\bar{y})^2}{4\mathcal{D}_y t}} - e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{D}_y t}}\right) \\ &- \frac{1}{\sqrt{8\mathcal{D}_x\sqrt{\mathcal{D}_y}}}\left(\frac{|y|+|\bar{y}|}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y}}\right)\int_0^t d\bar{t}\frac{e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{D}_y(t-\bar{t})}}}{[(t-\bar{t})\bar{t}^{\frac{1}{2}}]^{\frac{3}{2}}}\mathbf{H}_{1,1}^{1,0}\left[\sqrt{\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y}}{\mathcal{D}_x}}|x|t^{-1/4}\left|\begin{matrix}(\frac{1}{4},\frac{1}{4}) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]. \end{aligned} \quad (7.43)$$

Com a função de Green determinada podemos finalmente obter a distribuição de probabilidade $\rho(x,y;t)$. Com este intuito aplicamos a transformada de Fourier em (7.25), usando o resultado da equação (7.43) que juntamente com o teorema da convolução nos conduz a seguinte distribuição

$$\begin{aligned} \rho(x,y;t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y}\frac{\hat{\rho}(x,y)}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t}}\left(e^{-\frac{(y-\bar{y})^2}{4\mathcal{D}_y t}} - e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{D}_y t}}\right) \\ &- \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x}\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y}\int_0^t d\bar{t}\frac{\hat{\rho}(x,y)}{\sqrt{8\mathcal{D}_x\sqrt{\mathcal{D}_y}}}\left(\frac{|y|+|\bar{y}|}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y}}\right) \\ &\times \frac{e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{D}_y(t-\bar{t})}}}{[(t-\bar{t})\bar{t}^{\frac{1}{2}}]^{\frac{3}{2}}}\mathbf{H}_{1,1}^{1,0}\left[\sqrt{\frac{2}{\mathcal{D}_x}\sqrt{\frac{\mathcal{D}_y}{\bar{t}}}}|x-\bar{x}|\left|\begin{matrix}(\frac{1}{4},\frac{1}{4}) \\ (0,1)\end{matrix}\right.\right]. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Em uma seção posterior vimos que as funções de Fox estão relacionadas com a utilização de operadores fracionários na equação de difusão. Entretanto, a distribuição de

probabilidade (7.44), obtida somente considerando derivadas de ordem inteira, é representada em termos de uma função de Fox e devido a este fato, mesmo sem calcular os momentos desta distribuição, já é possível notar que não se trata de um comportamento difusivo usual. Em nossa revisão da literatura sobre o modelo de pente vimos que o comportamento anômalo pode ser compreendido como o passeio aleatório em uma direção preferencial x e que durante esta passeio o caminhante pode ficar preso em armadilhas y , causando assim um comportamento dispersivo devido aos longos tempos de espera entre um passo e outro da caminhada.

Deixando de lado a análise qualitativa, precisamos aferir de maneira quantitativa esse comportamento anômalo. E nada melhor do que analisarmos a dispersão σ^2 da distribuição de probabilidade. Poderíamos fazer isto usando diretamente a equação (7.44), contudo existe um caminho menos árduo. Primeiro calculamos transformada inversa de Fourier na equação (7.25), assim obtendo a função de Green no espaço de Laplace, em seguida consideramos a seguinte condição inicial $\hat{\rho}(x, t) = \delta(x - \tilde{x})\delta(y - \tilde{y})$, de tal forma que obtemos

$$\begin{aligned}\rho(x, y; s) &= - \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(\bar{x}, \bar{y}) \mathcal{G}(x, \bar{x}, y, \bar{y}; s) \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \delta(\bar{x} - \tilde{x}) \delta(\bar{y} - \tilde{y}) \mathcal{G}(x, \bar{x}, y, \bar{y}; s) \\ &= - \mathcal{G}(x, \tilde{x}, y, \tilde{y}; s)\end{aligned}\tag{7.45}$$

Com esta distribuição inicial, se obtivermos os momentos da função de Green $\mathcal{G}(x, y; s)$ (7.35), isso equivale à calcular os momentos da distribuição $\rho(x, y; s)$, isto é,

$$\langle x^n \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} x^n \mathcal{G}(x, \tilde{x}, y, \tilde{y}; s) dy dx\tag{7.46}$$

Após calcularmos algumas integrais é possível verificar que os valores médios tanto em x quanto em y são iguais a zero, desta maneira calcular a dispersão é equivalente a calcular o segundo momento. Procedendo de tal maneira obtemos as seguintes relações de dispersão de x e y , respectivamente, no espaço de Laplace:

$$\sigma_x^2(s) = \frac{\mathcal{D}_x}{\sqrt{s^3 \mathcal{D}_y}} e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y}} |\tilde{y}|} \quad \text{e} \quad \sigma_y^2(s) = \frac{2\mathcal{D}_y}{s^2},\tag{7.47}$$

Contudo, o que realmente precisamos são as dispersões no espaço usual e ao invertermos a transformada de Laplace chegamos às seguintes expressões

$$\sigma_x^2(t) = 2\mathcal{D}_x \sqrt{\frac{t}{\pi \mathcal{D}_y}} e^{-\frac{|\tilde{y}|}{4\mathcal{D}_y t}} - \frac{\mathcal{D}_x}{\mathcal{D}_y} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\tilde{y}|}{\sqrt{4\mathcal{D}_y t}}\right)\tag{7.48}$$

e

$$\sigma_y^2(t) = 2\mathcal{D}_y t \quad (7.49)$$

A dispersão em y corresponde à difusão usual, o que comprova de maneira quantitativa a nossa discussão realizada no penúltimo parágrafo da seção inicial deste capítulo. O mesmo não ocorre na direção x , na qual temos $\langle x^2(t) \rangle \sim t^{\frac{1}{2}}$, como o expoente de t é menor do que 1 temos a confirmação de que na direção x ocorre a subdifusão. Ou seja, podemos considerar um caminhante aleatório que dá passos de mesmo tamanho em intervalos iguais de tempo, que as vezes pode cair em uma armadilha do eixo y , assim demorando para retornar ao eixo x .

Se fizéssemos somente a análise deste caso mais simples do modelo de pente, já poderíamos concluir sem exitar que o modelo de pente é também um dos caminhos para obtermos a difusão anômala.

7.3.2 Segundo caso - Coeficientes dependentes do tempo

Agora, nosso objetivo novamente é obter a distribuição de probabilidade, governada pela equação

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x, y; t) = \int_0^t dt' \mathcal{D}_y(t-t') \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y; t') + \delta(y) \int_0^t dt' \mathcal{D}_x(t-t') \frac{\partial^\mu}{\partial |x|^\mu} \rho(x, y; t'). \quad (7.50)$$

No entanto, neste caso considerando que coeficientes de difusão possuam a seguinte dependência temporal

$$\mathcal{D}_y(t) = \frac{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y - 2}}{\Gamma(\gamma_y - 1)}, \quad \mathcal{D}_x(t) = \frac{\mathcal{D}_x t^{\gamma_x - 2}}{\Gamma(\gamma_x - 1)} \quad \text{e} \quad \mu = 2, \quad (7.51)$$

assim obtemos a seguinte equação

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, y; t) &= \frac{\mathcal{D}_y}{\Gamma(\gamma_y - 1)} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{2-\gamma_y}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y; t') \\ &+ \delta(y) \frac{\mathcal{D}_x}{\Gamma(\gamma_x - 1)} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{2-\gamma_x}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y; t'). \end{aligned} \quad (7.52)$$

Também é plausível a escolha de outros tipos de dependência temporal, entretanto a inversão da transformada de Laplace pode se tornar uma tarefa árdua. Desta maneira, ao aplicarmos a transformada de Laplace obtemos a seguinte equação

$$s\rho(x, y; s) - \rho(x, y; 0) = \mathcal{D}_y s^{1-\gamma_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y; s) + \delta(y) \mathcal{D}_x s^{1-\gamma_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y; s) \quad (7.53)$$

Para simplificarmos a escrita usaremos a notação na qual $\mathcal{D}_y(s) = \mathcal{D}_y s^{1-\gamma_y}$ e $\mathcal{D}_x(s) = \mathcal{D}_x s^{1-\gamma_x}$ com $0 < \gamma_y < 1$ e $0 < \gamma_x < 1$. Assim, com esta notação a equação precedente difere da equação (7.21) somente pela dependência temporal dos coeficientes de difusão e é representada por

$$s\rho(x, y; s) - \rho(x, y; 0) = \mathcal{D}_y(s) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y; s) + \delta(y) \mathcal{D}_x(s) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y; s) \quad (7.54)$$

Como os coeficientes não possuem dependência espacial a partir de agora podemos proceder de maneira análoga ao primeiro caso e conforme isto é chegamos à seguinte função de Green

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, \bar{x}, y, \bar{y}; s) = & - \frac{\delta(x - \bar{x})}{\sqrt{4s\mathcal{D}_y(s)}} \left(e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y(s)}|y-\bar{y}|}} - e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y(s)}(|y|+|\bar{y}|)}} \right) \\ & - \frac{e^{-\sqrt{\frac{2\sqrt{s\mathcal{D}_y(s)}}{\mathcal{D}_x(s)}|x-\bar{x}|}} e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y(s)}(|y|+|\bar{y}|)}}}{\sqrt{8\mathcal{D}_x(s)\sqrt{s\mathcal{D}_y(s)}}} \end{aligned} \quad (7.55)$$

Como estamos no espaço de Laplace necessitamos obter a transformada inversa e a partir daqui não podemos mais proceder de maneira análoga ao primeiro caso. Então, substituímos os coeficientes $\mathcal{D}_y(s)$ e $\mathcal{D}_x(s)$ de tal maneira que a equação (7.55) assuma a seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(x, \bar{x}, y, \bar{y}; s) = & - \frac{\delta(x - \bar{x})}{\sqrt{4\mathcal{D}_y}} \left(e^{-\frac{|y-\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y}} s^{\gamma_y/2}} s^{\frac{\gamma_y}{2}-1} - e^{-\frac{|y|+|\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y}} s^{\gamma_y/2}} s^{\frac{\gamma_y}{2}-1} \right) \\ & - \frac{e^{-\sqrt{\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y}}{\mathcal{D}_x}}|x-\bar{x}'|s^\xi} s^{-\beta}}{\sqrt{8\mathcal{D}_x\sqrt{\mathcal{D}_y}}} e^{-\frac{|y|+|\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y}} s^{\gamma_y/2}}. \end{aligned} \quad (7.56)$$

Sendo $\beta = 1 - \frac{\gamma_x}{2} - \frac{\gamma_y}{4}$ e $\xi = \frac{\gamma_x}{2} - \frac{\gamma_y}{4}$. Uma vez escrita desta maneira não é difícil notar que podemos usar novamente a seguinte fórmula de inversão:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ s^{-\lambda} e^{-zs^\sigma} \right\} = t^{\lambda-1} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[zt^{-\sigma} \left| \begin{matrix} (\lambda, \sigma) \\ (0, 1) \end{matrix} \right. \right], \quad (7.57)$$

que juntamente com o teorema da convolução, conduzem à função de Green

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}(x, \bar{x}, y, \bar{y}; t) &= -\frac{\delta(x - \bar{x})}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \left(\mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y - \bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \middle| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma_y}{2}, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right] \right. \\
&- \left. \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y| + |\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \middle| \begin{matrix} (1-\frac{\gamma_y}{2}, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right] \right) \\
&- \int_0^t \frac{dt'}{(t - \bar{t}) \sqrt{8\mathcal{D}_x \bar{t}^{\gamma_x} \sqrt{\mathcal{D}_y \bar{t}^{\gamma_y}}}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\sqrt{\frac{2}{\mathcal{D}_x \bar{t}^{\gamma_x}}} \sqrt{\mathcal{D}_y \bar{t}^{\gamma_y}} |x - x'| \middle| \begin{matrix} (\beta, \xi) \\ (0,1) \end{matrix} \right] \\
&\times \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y| + |\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y \bar{t}^{\gamma_y}}} \middle| \begin{matrix} (0, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right]
\end{aligned} \tag{7.58}$$

Como já temos conhecimento, a partir desta função de Green e de uma distribuição inicial é possível determinar de maneira exata a distribuição de probabilidade $\rho(x, y; t)$.

Em comparação com a equação (7.43), é notável que a dependência temporal dos coeficientes de difusão fez com que as exponenciais Gaussianas dessem lugar às funções de Fox. Uma vez que os coeficientes de difusão estão relacionados com o operador de Caputo e este está relacionado com processos subdifusivos, o processo de difusão neste caso também é anômalo. Este comportamento não usual é causado pela própria estrutura de pente do modelo (primeiro caso) e agora também é devido a dependência temporal dos coeficientes de difusão, que podemos interpretar como um tipo de “memória” do sistema.

A fim de uma análise quantitativa por meio da determinação da dispersão em x e y , utilizaremos novamente a mesma condição inicial do caso anterior $\hat{\rho}(x, y) = \delta(x - \tilde{x})\delta(y - \tilde{y})$, de tal maneira que calcular os momentos a partir da função de Green corresponda ao cálculo dos momentos da distribuição $\rho(x, y; s)$. Como a integração correspondente à obtenção dos momentos só envolve as coordenadas espaciais, isto é, não integramos em dt , a dispersão é semelhante a obtida no caso anterior (7.47), o que difere é a dependência dos coeficientes de difusão, portanto

$$\sigma_x^2(s) = \frac{\mathcal{D}_x(s)}{\sqrt{s^3 \mathcal{D}_y(s)}} e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{D}_y(s)}} |\tilde{y}|} \quad \text{e} \quad \sigma_y^2(s) = \frac{2\mathcal{D}_y(s)}{s^2}, \tag{7.59}$$

ou

$$\sigma_x^2(s) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{D}_y}} \frac{e^{-\frac{|\tilde{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y}} s^{\frac{\gamma_y}{2}}}}{s^{1+\gamma_x-\frac{\gamma_y}{2}}} \quad \text{e} \quad \sigma_y^2(s) = 2\mathcal{D}_y s^{-(1+\gamma_y)}. \tag{7.60}$$

Ao realizar a transformada inversa de Laplace obtemos

$$\begin{aligned}
\sigma_x^2(t) &= \frac{\mathcal{D}_x t^{\gamma_x}}{\sqrt{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|\tilde{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \left| \begin{matrix} (1+\gamma_x - \frac{\gamma_y}{2}, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right] e \\
\sigma_y^2(t) &= \frac{2\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}{\Gamma(1 + \gamma_y)}.
\end{aligned} \tag{7.61}$$

A dispersão na direção x está relacionada com uma função de Fox e depende dos parâmetros γ_x e γ_y que podem assumir valores no intervalo entre 0 e 1, ou seja, este resultado confirma que se trata de um processo subdifusivo. Já a dispersão na direção y , que no caso precedente era linear com o tempo, agora apresenta comportamento temporal não linear, correspondendo também a um transporte dispersivo. Por outro lado, para interpretar esse difusão não usual em ambas direções, podemos imaginar uma caminhada aleatória em que o caminhante executa passos de comprimento constantes, no entanto, o tempo entre um passo e outro podem demorar tempos relativamente longos, e além disso o caminhante pode ficar preso nas ramificações do eixo y .

7.3.3 Terceiro caso - Derivada espacial fracionária

Por fim, estudaremos o caso com derivada fracionária espacial na direção x , isto significa que diferentemente dos casos anteriores $\mu \neq 2$. Além disso, também consideraremos os coeficientes com a dependência temporal do caso anterior.

Procedendo de maneira análoga aos casos anteriores, mas considerando agora a transformada de Fourier do operador de Riesz-Feller, é possível obter a seguinte função de Green:

$$\begin{aligned}
\bar{\mathcal{G}}(x, \bar{x}, y, \bar{y}; t) &= -\frac{\delta(x - \bar{x})}{\sqrt{4\pi\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \left(\mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y - \bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma_y}{2}, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right] \right. \\
&\quad \left. - \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y| + |\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y t^{\gamma_y}}} \left| \begin{matrix} (1 - \frac{\gamma_y}{2}, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right] \right) \\
&\quad - \frac{1}{\pi|x|} \int_0^t \frac{d\bar{t}}{(t - \bar{t})\bar{t}^{\frac{\gamma_y}{2}}} \mathbf{H}_{2,3}^{2,1} \left[\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y \bar{t}^{\gamma_y}}}{\mathcal{D}_x \bar{t}^{\gamma_x}} |x|^\mu \left| \begin{matrix} (1,1)(\bar{\beta}, \bar{\xi}) \\ (\frac{1}{2}, \frac{\mu}{2})(1,1)(1, \frac{\mu}{2}) \end{matrix} \right. \right] \\
&\quad \times \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[\frac{|y| + |\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{D}_y (t - \bar{t})^{\gamma_y}}} \left| \begin{matrix} (0, \frac{\gamma_y}{2}) \\ (0,1) \end{matrix} \right. \right],
\end{aligned} \tag{7.62}$$

com $\bar{\beta} = 1 - \frac{\gamma_y}{2}$ e $\bar{\xi} = \gamma_x - \frac{\gamma_y}{2}$. Em comparação com a função de Green para o caso precedente, equação (7.58), notamos que somente o termo da convolução é diferente. Isso é claro, uma vez que o termo multiplicado pela delta de Dirac não depende da direção x ,

na qual o operador fracionário atuou. A utilização deste operador resultou na função de Fox

$$\frac{1}{\pi|x|} \mathbf{H}_{2,3}^{2,1} \left[\frac{2\sqrt{\mathcal{D}_y \bar{t}^{\gamma_y}}}{\mathcal{D}_x \bar{t}^{\gamma_x}} |x|^\mu \left| \begin{matrix} (1,1)(\bar{\beta},\bar{\xi}) \\ (\frac{1}{2},\frac{\mu}{2})(1,1)(1,\frac{\mu}{2}) \end{matrix} \right. \right], \quad (7.63)$$

que caracteriza uma distribuição lei de potência que pode ser relacionada com as distribuições de Lévy, que possuem como característica o segundo momento divergente, ademais, tais distribuições são de cauda longa e também chamadas de voo de Lévy, devido a maior probabilidade de passos relativamente longos em uma caminhada aleatória.

Portanto, uma caminhada aleatória neste último caso seria caracteriza por uma “competição” entre tempos de espera relativamente longos e comprimento de passos também relativamente longos. Assim, na direção x a difusão anômala pode ocorrer por três motivos: *(i)* as armadilhas ou ramificações do eixo y , *(ii)* dependência temporal dos coeficientes de difusão (relacionada com derivadas fracionárias no tempo) e *(iii)* pelo passos de comprimentos maiores do que os do caso usual (relacionado com a distribuição do tipo Lévy). Na direção y a difusão anômala está relacionada com a dependência temporal dos coeficientes de difusão.

Conclusões

Na primeira parte deste trabalho realizamos um estudo sobre os pesquisadores e os seus respectivos trabalhos que contribuíram de maneira notável para o desenvolvimento inicial do conceito de difusão na física. Como dito anteriormente, buscamos sempre que possível ir direto nas fontes originais destes trabalhos; tal contato direto permitiu-nos construir um conhecimento mais sólido a respeito desses trabalhos. Ademais, é interessante saber como renomados cientistas tais como Fourier, Pearson e Einstein, por exemplo, escreviam seus artigos, ou seja, foi possível ver um pouco como a ciência era feita há um ou dois séculos atrás e a partir disto perceber que a rigorosidade e a escrita científica não mudaram muito. Outro aspecto importante dessa pesquisa nas fontes é que assim foi possível desenvolver um estudo que visa abordar de maneira elucidativa como ocorreu de fato o desenvolvimento da difusão.

Conforme isto, no capítulo inicial vimos que a história da equação de difusão tem como princípio os estudos de Fourier sobre a condução de calor em sólidos. Também discorremos sobre as pesquisas pioneiras de Graham e como Fick a partir destas e de uma analogia com a equação de condução de calor de Fourier estabeleceu o que conhecemos hoje como as leis de Fick para a difusão, sendo que os estudos de Fick foram influência para a pesquisa de Roberts-Austen sobre difusão em sólidos.

No segundo capítulo mostramos que a origem do termo *Random Walk* está relacionado com uma carta de Pearson enviada à revista Nature. Sem entrar na discussão de quem “inventou” o conceito do passeio aleatório, relatamos como este conceito apareceu de forma independente em diferentes contextos: na lei dos erros (Thiele e Edgevorth), no estudo da teoria dos sons (Rayleigh), na economia (Bachelier) e também na descrição do movimento Browniano (Einstein e Smoluchoswki, capítulo 3).

Também elucidamos como o nome de um botânico ficou associado ao movimento irregular e incessante de partículas suspensas em um líquido, isto é, descrevemos as experiências de Robert Brown baseadas em observações microscópicas e como estas foram importantes de tal maneira que o movimento citado anteriormente é denominado de movimento Browniano. Nessa direção estudamos os trabalhos de Einstein, Smoluchowski e Langevin e vimos o método que cada um destes propôs para descrever o fenômeno do movimento Browniano. Baseados no objetivo de investigar a origem das terminologias, relatamos os trabalhos de Adriaan D. Fokker e M. Planck que estão associados à equação de

Fokker-Planck. Além disso, citamos os trabalhos de outros pesquisadores que obtiveram uma equação análoga de forma totalmente independente.

É importante ressaltar que o desenvolvimento inicial do conceito de difusão deve-se muito ao trabalho de pessoas que não atuavam diretamente (ou não somente) na física. Por exemplo, Fourier era matemático e foi um dos primeiros egiptólogos; Graham era químico; Fick era médico fisiologista; Roberts-Austen era metalurgista; Thiele era astrônomo; Pearson e Edgeworth eram estatísticos; Laplace e Bachelier eram matemáticos. E para finalizar as considerações sobre a primeira parte é válido um comentário sobre uma consequência secundária, que foi ter conhecimento da vida e do trabalho de pessoas notáveis tais como Rayleigh, Pearson, Thiele, Edgeworth, Fick, Smoluchowski e Fokker.

Na segunda parte estudamos a difusão anômala, descrevendo inicialmente (capítulo 5) dois trabalhos que são considerados marcos da difusão anômala: o de Richardson sobre difusão turbulenta na atmosfera e o de Scher e Montroll sobre a dispersão anômala em sólidos amorfos e além disso definimos o que é normal e o que é anômalo quando tratamos de difusão. No sexto capítulo apresentamos alguns possíveis caminhos para compreender e obter a difusão anômala, dos quais destacamos a utilização do cálculo fracionário cujas soluções em termos da função foram utilizadas no capítulo final.

No último capítulo estudamos de maneira detalhada o modelo de pente e a equação de difusão correspondente a ela, ou seja, elucidamos origem das terminologias, da equação de difusão e também fizemos uma breve revisão da literatura sobre tal assunto. Além disso, propusemos uma generalização da equação de difusão do modelo de pente e utilizando o método da função de Green, juntamente com as transformadas integrais de Fourier e Laplace, obtemos de maneira exata as distribuições de probabilidades referentes a três casos distintos: *i*) derivadas de ordem inteira, *ii*) coeficientes dependentes do tempo e *iii*) dependência temporal dos coeficientes juntamente com a derivada fracionária no espaço, obtendo comportamentos difusivos anômalos nestes casos, para os quais fizemos uma breve discussão sobre quais as possíveis causas para esta anomalia baseados em um passeio aleatório. Ou seja, mostramos que o modelo de pente é um modelo simples com soluções exatas que corresponde à difusão anômala.

Em relação ao modelo de pente, temos como perspectiva imediata a investigação das soluções exatas para os casos em que uma força externa¹ é considerada na direção x do *backbone* e/ou na direção y , eixo das armadilhas e a partir destas soluções ver como fica caracterizada a dispersão do sistema. Além disso, considerar coeficientes de difusão com dependência espacial e regiões confinadas do espaço (ramificações de comprimento finito, por exemplo) são possíveis caminhos de uma investigação futura.

¹Termo de *drift* não acoplado com a delta de Dirac

Apêndice

Funções de Fox

A classe das funções de Fox ou função H, compreendem uma ampla classe de funções especiais conhecidas em física matemática, tais como as funções de Bessel, funções Hipergeométricas, funções Meijer, etc. Recentemente, as funções de Fox vêm sendo relacionadas à transformada de Mellin, que tem sido reconhecida em trabalhos de teoria da probabilidade e em cálculos fracionários, assim como em suas aplicações. De acordo com a notação padrão, a Função de Fox é definida como

$$H_{p,q}^{m,n}(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathcal{L}} \mathcal{H}_{p,q}^{m,n}(s) z^s ds, \quad (64)$$

sendo $\mathcal{H}_{p,q}^{m,n}$ denominado de *kernel* e \mathcal{L} é um caminho adequado no plano complexo \mathcal{C} . Este *kernel* pode ser representado por meio das funções Γ da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{p,q}^{m,n}(s) = \frac{A(s)B(s)}{C(s)D(s)}, \quad (65)$$

com

$$A(s) = \prod_{j=1}^m \Gamma(b_j - \beta_j s), \quad B(s) = \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j + \alpha_j s), \quad (66)$$

$$C(s) = \prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j + \beta_j s), \quad D(s) = \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j - \alpha_j s), \quad (67)$$

sendo $0 \leq n \leq p$, $1 \leq m \leq q$, $\{a_j, b_j\} \in \mathcal{C}$, $\{\alpha_j, \beta_j\} \in \mathcal{R}^+$. A representação integral das funções de Fox envolvendo produtos e relações da função Γ é conhecida como sendo do tipo integral de Mellin-Barnes. Uma notação compacta pode ser usada para representá-la como:

$$H_{p,q}^{m,n}(z) = \mathbf{H}_{p,q}^{m,n} \left[z \left| \begin{matrix} (b_j, \beta_j)_{j=1, \dots, q} \\ (a_j, \alpha_j)_{j=1, \dots, p} \end{matrix} \right. \right]. \quad (68)$$

A condição para a existência da função H pode ser feita examinando a convergência da integral (64), a qual depende da seleção do contorno \mathcal{L} e uma exata relação entre os

parâmetros $\{a_i, \alpha_i\} (i = 1, \dots, q)$ e $\{b_j, \beta_j\} (j = 1, \dots, q)$. Para uma abordagem mais detalhada das funções de Fox veja referência [146].

Referências Bibliográficas

- [1] Q. Ashraf, O. Galor, *Assimilation, Cultural Diffusion, and the Origin of the Wealth of Nations*, Working Paper, Brown University (2007).
- [2] E. Spolaore, R. Wacziarg, *The Diffusion of Development*, Quarterly Journal of Economics **124**, 469–529 (2009).
- [3] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands *The Feynman Lectures on Physics*, v. 2, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, cap. 2, p. 2-1. (1977).
- [4] L. R. da Silva, A. A. Tateishi, M. K. Lenzi, E. K. Lenzi, P. C. da Silva, *Green function for a non-Markovian Fokker-Planck equation: Comb-model and anomalous diffusion*, Braz. J. Phys. **39**, 483–487 (2009).
- [5] T. N. Narasimhan, *Fourier's Heat Equation: History, Influence, and Connections*, Rev. Geophys. **37**, 151–172 (1999).
- [6] J. B. J. Fourier, *Théorie Analytique de la Chaleur*, F. Didot, Paris (1822).
- [7] C. W. Gottschalk, *Thomas Graham, 1805-1869*, Nephrology **4**, 211–216 (1998).
- [8] J. Philibert, *One and a half Century of Diffusion: Fick, Einstein, Before and Beyond*, Diffusion Fundamentals **4**, 6.1–6.19 (2006).
- [9] Fick, *Über Diffusion*, A. Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie **94**, 59–86 (1855).
- [10] A. Fick, Arch. of Ophthalmol **106**, 1373–1377 (1988).
- [11] A. Fick, *On Liquid diffusion*, Phil. Mag. J. Sci. **10**, 30–39 (1855).
- [12] H. Mehrer, *Heroes and Highlights in the History of Diffusion*, Diffusion Fundamentals **11**, 1-32 (2009).
- [13] L. W. Barr, *The Origin of Quantitative Diffusion Measurements in Solids. A Centenary View in: Diffusion in Materials*, DIMAT 96, H. Mehrer, Chr. Herzig, N. A. Stolwijk, H. Bracht (Eds.), Scitec Publications, 1–9 (1997).

- [14] W. Spring, Bull. Acad. Royale Belgique **28**, 23 (1894).
- [15] W. C. Roberts-Austen, *Bakerian Lecture on the Diffusion in Metals*, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **187**, 383 (1896). Part I: Diffusion of Molten Metals, 383–403, Part II: Diffusion of Solid Metals, 404–415.
- [16] W.C. Roberts-Austen, *Diffusion of Solid Metals. Gold, Diffusing into Solid Lead*, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **187**, 383–413 (1896).
- [17] M. Koiwa, *Historical Development of Diffusion Studies, Metals and Materials*, **Vol 4**, 1207–1212 (1998).
- [18] J. C. Maxwell, *On the dynamical theory of gases*, *Phil. Trans. R. Soc.* **157**, 49–88 (1866).
- [19] J. Stefan, *Über das Gleichgewicht und die Bewegung insbesondere die Diffusion von Gasfemengen*, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien.* **63**, 63–124 (1871).
- [20] R. Krishna, J. A. Wesselingh, *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*, *Chem. Eng. Sci.* **52**, 861-911 (1997).
- [21] L. Mlodinow, *O andar do bêbado*, Rio de Janeiro: Zahar (2009).
- [22] T. N. Narasimhan, *The dichotomous history of diffusion*, *Physics Today* **62**, 48–53 (2009).
- [23] S. L. Lauritzen, *Thiele: Pioneer in Statistics*, Oxford Univ. Press. (2002).
- [24] T. N. Thiele, *Sur la compensation de quelques erreurs quasi-systématiques par la méthode des moindres carrés*, C. A. Reitzel, København (1880).
- [25] J. Strutt. *Life of John William Strutt, Third Baron Rayleigh*, Madison, The University of Wisconsin Press (1968).
- [26] L. Rayleigh, *On the resultant of a large number of vibrations of the same pitch and of arbitrary phase*, *Philos. Mag.* **10**, 73–78 (1880).
- [27] L. Rayleigh, *The Theory of Sound*, vol.1, 2^a ed., Macmillan, London (1894).
- [28] S. M. Stigler, *Francis Ysidro Edgeworth, statistician (with discussion)*. *Journal of Royal Statistical Society* **A141**, 287–322 (1978).
- [29] F. Y. Edgeworth, *The law of error*. *Phil. Mag. (Fifth series)* **16**, 300–309 (1883).
- [30] L. Bachelier, *Théorie de la spéculation*, *Annales scientifiques de l'É.N.S 3e série* **17**, 21–86 (1900).

- [31] J. M. Courtault, *Louis Bachelier On the Centenary of Théorie de la Spéculation*, *Mathematical Finance* **10**, 341–353 (2000).
- [32] K. Pearson, *Nature* **72**, 294 (1905).
- [33] 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 N. S.* 4, 161–173, (1828).
- [34] R. Brown, *Additional Remarks on Active Molecules*, *Philosophical Magazine N. S.* 6, 161–166 (1829).
- [35] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, *Ann. Physik* **17**, 549–560 (1905).
- [36] S. R. A. Salinas, *Einstein e a teoria do movimento Browniano*, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **27**, 263–269 (2005).
- [37] J. B. Perrin. *Discontinuous Structure of Matter*, Nobel Lecture (1926).
- [38] M. Smoluchowski, *Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion*, *Bulletin Internacional de l'Academie des Sciences de Cracovie*, 202–203 (1906).
- [39] M. Smoluchowski, *Essai d'un théorie cinétique du mouvement Brownien et des milieux troubles*, *Bull. Acad. Scie. Cracovie Mat.-nat.*, 577–602 (1906).
- [40] M. Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, *Ann. Physik* **21**, 756–780 (1906).
- [41] A. Sommerfeld, *Zum Andenken an Marian von Smoluchowski*, *Phys. Z.* **15**, 533–539 (1917).
- [42] S. Chandrasekhar, M. Kac, R. Smoluchowski, *Marian Smoluchowski. His Life and Scientific Work*, Polish Scientific Publishers PWN, Warszawa (2000).
- [43] M. Smoluchowski, *Phys. Z* **21**, 557–585 (1916).
- [44] M. Smoluchowski, *Ann. Phys.* **48**, 1103 (1915).
- [45] D. S. Lemons; A. Gythiel, *Paul Langevin's 1908 paper - On the theory of Brownian motion [Sur la theorie du mouvement brownien, C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530–533 1(908)]*, *Am. J. Phys.* **65**, 1079, (1997).

- [46] A. D. Fokker, *Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld*, Ann. Physik **43**, 810–820 (1914).
- [47] A. Einstein, *Zur Theorie des Brownschen Bewegung*, Ann. Physik, **19**, 371–381 (1906).
- [48] A transcrição desta entrevista encontra-se disponível em: <http://www.aip.org/history/ohilist/4607.html>.
- [49] M. Planck, *Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie*, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Phys.Math. Kl. 324–341 (1917).
- [50] L. Rayleigh, *Dynamical Problems in Illustration of the Theory of Gases*, Philosophical Magazine **32**, 424–445 (1891).
- [51] N. G. van Kampen, *Die Fokker-Planck-Gleichung*, Physikalische Blätter, **53** 13–14 (1997).
- [52] R. A. Fisher, *The distribution of Gene Ratios for Rare Mutations*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **50**, 205–220 (1930).
- [53] A. N. Kolmogorov, *Über die analytischen Methoden in der Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Math. Ann. **104**, 415–458 (1931).
- [54] A. N. Kolmogorov, *Zufällige bewegungen (Zur theorie de Brownschen bewegung)*, Ann. of Math **35**, 116–117 (1934).
- [55] H. A. Kramers, *Brownian Motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions*, Physica 7 (4), 284–304 (1940).
- [56] O. Klein, *Zur statistischen Theorie der Suspensionen und Lösungen*, Tese de Ph.D., Stockholm Högskola, 1921, publicado em Ark. Mat. Astron. Fys. 16(5) 1–51 (1922).
- [57] M. Kac, *Random Walk in the presence of absorbing barriers*, Ann. Math. Statist., **16**, Número 1, 62–67 (1945).
- [58] J. R. Rubin, *The excluded volume effect in polymer chains and the analogous Random Walk Problem*, J. Chem. Phys. **20**, 1940-1945 (1952).
- [59] C. W. Sheppard, L. J. Savage, *The random walk problem in relation to the physiology of circulatory mixing*, Phys. Rev. **83**, 489–490 (1951).
- [60] A. E. Scheidegger, *The Random Walk Model with Autocorrelation of Flow Through Porous Media*, Can. J. Of Phys. **36**, 649–658 (1958).

- [61] H. Eyring, J. C. Giddings, *Flame Propagation – Random Walk of Chemical Energy*, J. Chem. Phys. **24**, 857–861 (1956).
- [62] C. W. Harris, R. L. Sells, E. Guth, *Random Walk Theory of One Dimensional Gases*, J. Chem. Phys. **21**, 1617–1618 (1953).
- [63] R. L. Sells, C. W. Harris, E. Guth, *Random Walk Methods in Statistical Mechanics of One-dimensional Systems*. Phys. Rev. **98**, 272–272 (1955).
- [64] R. Green, *Polar Wandering, A Random Walk Problem*, Nature **182**, 382–383 (1958).
- [65] A. D. LeClaire, *Random Walks and Drift in Chemical Diffusion*, Phil. Mag. **3**, 921–939 (1958).
- [66] G. L. Gerstein, B. Mandelbrot, *Random Walk Models for Spike Activity of single Neuron*, Biophys. J. **4**, 41 (1964).
- [67] R. J. Rubin, *Random-Walk Model of Chain-Polymer Adsorption at a Surface*, J. Chem. Phys. **43**, 2392–2407 (1965).
- [68] A. R. Allnatt, *On the Dynamical Theory of Diffusion in Crystals*, J. Chem. Phys. **33**, 573–578 (1960).
- [69] F. H. Ree, T. S. Ree, *et al.*, *Random walk and related physical problems*, Adv. Chem. Phys. **4**, 1–66 (1962).
- [70] A. Johnsson, *Spontaneous movements in Plants Studies as a Random walk Process*, Physiologia Plantarum **19**, 1125 (1966).
- [71] I. Seginer, *Random Walk and Random Roughness Models of Drainage Networks*, Water Resources Research **5**, 591 (1969).
- [72] E. W. Montroll, G. H. Weiss, *Random Walks on Lattices: II.*, J. Math. Phys. **6**, No. 2, 167–181 (1965).
- [73] D. Bedeaux, K. Lakatos-Lindenberg, K. E. Shuler, *On the relation between master equations and random walks*, J. Math. Phys. **12**, 2116 (1971).
- [74] V. M. Kenkre, E. W. Montroll, M. F. Shlesinger, *Generalized Master Equations for Continuous-time Random walks*, J. Stat. Phys. **9**, 45–50 (1973).
- [75] J. Klafter, R. Silbey, *Derivation of the Continuous-Time Random-Walk Equation*, Phys. Rev. Lett. **44**, 55–58 (1980).
- [76] A. Blumen, J. Klafter, *et al.*, *Continuous-Time Random Walks on fractals*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1301–1304 (1984).

- [77] S. Chapman, *On the Brownian displacement and thermal diffusion of grains suspended in a non-uniform fluid*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **119**, 34–54 (1928).
- [78] A. A. Markov. *Extension of the law of large numbers to independent events*, Bull. Soc. Phys. Math. Kazan **15**, 135–156 (1906). (Em russo).
- [79] S. N. Bernstein, *Sur l’extension du théorème limite du calcul des probabilités*, Math. Annalen, bd., **97**, 1–59 (1926).
- [80] L. F. Richardson, *Mathematical psychology of war*, Nature **135**, 830–831 (1935).
- [81] L. F. Richardson, *Some measurements of atmospheric turbulence*, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A **221**, 128. (1920)
- [82] L. F. Richardson, *Atmospheric Diffusion Shown on a Distance-Neighbour Graph*, Proc. R. Soc. Lond. A **110**, 709–737 (1926).
- [83] J. Crank, G. S. Park, *Diffusion in high polymers: some anomalies and their significance*, Trans. Faraday Soc. **47**, 1072–1084 (1951).
- [84] J. G. Downes, *Anomalous Diffusion in Polymers*, J. Poly. Sci. **36**, 519–519 (1959).
- [85] W. E. Drummond, M. N. Rosenbluth, *Anomalous Diffusion Arising from Microinstabilities in a Plasma*, Phys. Fluid **5**, 1507–1513 (1962).
- [86] S. Yoshikawa, D. J. Rose, *Anomalous Diffusion of a Plasma across a Magnetic Field*, Phys. Fluids **5**, 334–340 (1962).
- [87] D. L. Styris, C. T. Tomikuza, *Anomalous Diffusion Rate for Small Penetration Distance in Copper*, J. Appl. Phys. **34**, 1001 (1963).
- [88] K. H. Nicholas, *Studies of Anomalous Diffusion of Impurities in Silics*, Solid-State Electron. **9**, 35–47 (1966).
- [89] H. Scher, E. W. Montroll, *Anomalous transit-dispersion in amorphous solids*, Phys. Rev. B **12**, 2455-2477 (1975).
- [90] E. W. Montroll, H. Scher, *Random walks on lattices. IV. Continuous-time walks and influence of absorbing boundaries*, J. Stat. Phys. **9**, 101–135 (1973).
- [91] M. F. Shlesinger, *Asymptotic solutions of continuous-time random walks*, J. Stat. Phys. **10**, 421–434 (1974).
- [92] M. Dentz, A. Corts, *et al.*, *Time behavior of solute transport in heterogeneous media: transition from anomalous to normal transport*, Adv. Water Resour. **27**, 155–173 (2004).

- [93] B. Berkowitz, A. Cortis, *et al.*, *Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk*, *Rev. Geophys.* **44**, 1–49 (2006).
- [94] K. Ritchie, *et al.*, *Detection of Non-Brownian Diffusion in the Cell Membrane in Single Molecule Tracking*, *Biophysic. J.* **88**, 2266–2277 (2005).
- [95] D. S. Banks, C. Fradin, *Anomalous Diffusion of Proteins Due to Molecular Crowding*, *Biophysic. J.* **89**, 2960–2971 (2005).
- [96] G. M. Viswanathan, V. Afanasyev, S. Havlin, *et al.* *Lévy flight search patterns of wandering albatross*, *Nature* **381**, 413–415 (1996).
- [97] 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).
- [98] 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).
- [99] G. Ramos-Fernandez, G. L. Matcos, *et al.*, *Lévy Walk patterns in the foraging movements of spider-monkeys*, *Behavior Ecology and Sociobiology* **55**, 223–230 (2004).
- [100] S. Schaufler, W. P. Schleich, V. P. Yakovlev, *Keyhole Look at Lévy Flights in Subrecoil Laser Cooling*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3162–3165 (1999).
- [101] G. K. Batchelor, *Diffusion in a field of homogeneous turbulence. II. The relative motion of particles*, *Proc. Cambridge Philos.* **48**, 345–362 (1952).
- [102] A. Okubo, *A review of theoretical models for turbulent diffusion in the sea*, *J. Oceanol. Soc. Jpn.* **20**, 286–320 (1962).
- [103] H. G. E. Hentschel, I. Procaccia, *Relative diffusion in turbulent media: The fractal dimension of clouds*, *Phys. Rev. A* **29**, 1461–1470 (1984).
- [104] J. Klafter, A. Blumen, M. F. Shlesinger, *Stochastic pathway to anomalous diffusion*, *Phys. Rev. A* **35**, 3081–3082 (1987).
- [105] C. Tsallis, D. J. Buckman, *Anomalous diffusion in the presence of external forces: Exact time-dependent solution and their thermostistical basis*, *Phys. Rev. E* **54**, 2197–2200 (1996).
- [106] C. Tsallis, *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics*, *J. Stat. Phys.* **52**, 479–487 (1988).
- [107] C. Tsallis, R. S. Mendes, and A. R. Plastino, *The Role of Constraints within Generalized Nonextensive Statistics*, *Physica A* **261**, 534–554 (1998).

- [108] W. Feller, *On a generalization of Marcel Riesz' potentials and the semi-groups generated by them*, Meddelanden Lunds Universitets Matematiska Seminarium, Tome suppl. dédié à M. Riesz, Lund (73–81) (1952).
- [109] A. Saichev, G. Zaslavsky, *Fractional kinetic equations: solutions and applications*, Chaos **7**, 753–764 (1997).
- [110] M. Caputo, *Linear models of dissipation whose Q is almost frequency independent, Part II*, Geophys. J. R. Astr. Soc. **13**, 529–539 (1967).
- [111] M. Caputo, *Elasticità e Dissipazione*. Bologna, Zanichelli (1969).
- [112] R. Metzler, J. Klafter, *The random walk's guide to anomalous diffusion: A fractional Dynamics approach*, Physic Reports **339**, 1–77 (2000).
- [113] S. R. Broadbent, J. M. Hammersley, *Percolation Process*, Proc. Camb. Philos. Soc. **53**, 629–641 (1957).
- [114] de Gennes, P. G., *On a relation between percolation theory and the elasticity of gels*, J. Physique Lett. **37**, 1–2 (1976).
- [115] B. B. Mandelbrot, *Fractals, form, chance and dimension*, W. H. Freeman, San Francisco (1982).
- [116] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, San Francisco (1982).
- [117] A. Skal, B. Shklovski, Sov. Phys.Semincond. **8**, 1029 (1976).
- [118] H. E. Stanley, *Cluster shapes at the percolation threshold: and effective cluster dimensionality and its connection with critical-point exponents*, J. Phys. A: Math. Gen. **10**, L211–L220 (1977).
- [119] Y. Gefen. A. Aharony, B.B. Mandelbrot, S. Alexander, *Anomalous Diffusion on Percolating Clusters*, Phys. Rev. Lett. **50**, 77–80 (1983).
- [120] D. Ben-Avraham, S. Havlin, *Diffusion on percolation clusters at criticality*, J. Phys. A: Math. Gen. **15**, L691–L697 (1982).
- [121] R. B. Panday, D. Stauffer, *Confirmation of Dynamical Scaling at the Percolation Threshold*, Phys. Rev. Lett. **51**, 527–529 (1983).
- [122] S. R. White, M. Barma, *Field-Induced drift and trapping in percolation networks*, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 2995–3008 (1984).

- [123] S. Havlin, A. Bunde, Y. Glaser, H. E. Stanley, *Diffusion with a topological bias on random structures with a power-law distributions of dangling ends*, Phys. Rev. A **34**, 3493–3495 (1986).
- [124] A. Bunde, S. Havlin, H. E. Stanley, *et al.*, *Diffusion in random structure with a topological bias*, Phys. Rev. B **34**, 8130–8132 (1986).
- [125] S. Havlin, J. E. Kiefer, G. H. Weiss, *Anomalous diffusion on a random comblike structure*, Phys. Rev. A **36**, 1404–1408 (1987).
- [126] N. Pottier, *Diffusion on random comblike structures: field-induced trapping effects*, Physica A **216**, 1–19 (1995).
- [127] V. Balakrishnan, C. Van den Broeck, *Transport properties on a random comb*, Physica A **217**, 1–21 (1995).
- [128] V. E. Arkhincheev, E. M. Baskin, *Anomalous diffusion and drift in a comb of percolation clusters*, Zh. Ekso. Teor. Fiz. **100**, 292–300 (1991).
- [129] I. A. Lubashevskii, A. A. Zemlyanov, *Continuum description of anomalous diffusion on a comb structure*, JETP **87**, 700–713 (1998).
- [130] V. E. Arkhincheev, *Random walk on hierarchical comb structures*, JETP **88**, 710–715 (1999).
- [131] V. E. Arkhincheev, *Anomalous diffusion and charge on comb model: exact solutions*, Physica A **280**, 304–314 (2000).
- [132] V. E. Arkhincheev, *Diffusion on random comb structure: effective medium approximation*, Physica A **307**, 131–141 (2002).
- [133] M. A. Zahran, *1/2 Order Fractional Fokker-Planck Equation on Comblike Model*, J. Stat. Phys. **109**, 1005–1016 (2002).
- [134] S. A. El-Wakil, M. A. Zahran, E. M. Abulwafa, *The diffusion-drift equation on comb-like structure*, Physica A **303**, 27–34 (2002).
- [135] S. A. El-Wakil, M. A. Zahran, E. M. Abulwafa, *Fractional (space-time) diffusion equation on comb-like model*, Chaos Solitons and Fractals **20**, 1113–1120 (2004).
- [136] M. A. Zahran, E. M. Abulwafa, S. A. El-Wakil, *The fractional Fokker-Planck equation on comb-like model*, Physica A **323**, 237–248 (2003).
- [137] E. Baskin, A. Iomin, *Superdiffusion on a Comb Structure*, Phys. Rev. Lett. **93**, (2004).

- [138] E. Baskin, A. Iomin, *On log-normal distribution on a comb structure*, cond-mat/0405089.
- [139] A. Iomin, E. Baskin, *Negative superdiffusion due to inhomogeneous convection*, Phys. Rev. E **71**, 1–5 (2005).
- [140] A. Iomin, *Superdiffusion of a cancer on a comb structure*, J. Phys.:Conf. Ser. **7**, 57–67 (2005).
- [141] A. Iomin, *Toy model of fractional transport of cancer cells due to self-entrapping*, Phys. Rev. E **73**, 061918 (2006).
- [142] V. E. Arkhincheev, *Generalized Fick Law for anomalous diffusion in the Mutidimensional Comb Model*, JETP Letters **86**, 508–511 (2007).
- [143] V. E. Arkhincheev, *Random walks on the comb model and its generalizations*, Chaos, **17**, 043102 (2007).
- [144] V. E. Arkhincheev, *Unified continuum description for sub-diffusion random walks on multi-dimensional comb model*, Physica A **389**, 1–6 (2010).
- [145] M. A. Zahran, *On the derivation of fractional diffusion with an absorbent term and a linear external force*, Appl. Math. Model **33**, 3088–3092 (2009).
- [146] A. M. Mathei, R. K. Saxena, H. J. Haubold, *The H-Function- Theory and Applications*, Springer (2010).