

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO: VÍNCULO  
GEOMÉTRICO E DIFUSÃO IÔNICA

Flávio Santana Michels

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

MARINGÁ, 25 DE FEVEREIRO DE 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO: VÍNCULO  
GEOMÉTRICO E DIFUSÃO IÔNICA

Flávio Santana Michels

Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá para  
a obtenção do título de mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

MARINGÁ, 25 DE FEVEREIRO DE 2014

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

M623a Michels, Flávio Santana  
Aplicações da equação de difusão : vínculo geométrico e difusão iônica / Flávio Santana Michels. -- Maringá, 2014.  
viii, 82 f. : il. color., figs.

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013

1. Equação de difusão. 2. Difusão (Física). 3. Cálculo fracionário. 4. Difusão anômala - Modelo do pente. 5. Difusão iônica. I. Lenzi, Ervin Kaminski, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.475

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço a orientação, confiança, paciência e perseverança do Professor Dr. Ervin Kaminski Lenzi, tornando possível a realização deste trabalho.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro.*

*Aos professores da pós-graduação.*

*Agradeço à minha família.*

*Agradeço ao Gilberto Avelino Mendes, este de extrema importância em minha acomodação em Maringá.*

*Aos amigos e colegas de departamento.*

*A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram em minha formação.*

## RESUMO

Neste trabalho, foram estudados dois modelos que possuem aplicações em contextos físicos. Um destes é caracterizado por um processo difusivo em um meio com vínculo geométrico, comumente denominado modelo do pente, e o outro trata-se da difusão de íons sob a ação de um potencial externo. Para o estudo desses modelos, fez-se necessário de início, um apanhado geral sobre difusão, desde o movimento Browniano à difusão anômala, e uma breve introdução sobre cálculo fracionário. O modelo do pente foi estudado em um meio semi-infinito com uma superfície absorvente em  $x = 0$ . Particularmente, foi obtida a evolução temporal da densidade de partículas para qualquer posição do sistema em termos das condições iniciais juntamente com o deslocamento quadrático médio, a probabilidade de sobrevivência e a distribuição de tempo de primeira passagem. Essas grandezas mostraram que os “braços” se comportam como armadilhas quando consideradas derivadas de ordem não inteira. O segundo modelo consiste na difusão de cargas sob a influência de potenciais externos em um sistema unidimensional de espessura  $d$  com eletrodos em  $z = \pm d/2$ . Foi considerada condição de contorno genérica para a superfície do eletrodo e um potencial qualquer ímpar aplicado ao mesmo, ou seja, uma célula eletrolítica. Para esse caso, obteve-se a evolução temporal do potencial para qualquer posição  $z$  do sistema, considerando tanto o potencial elétrico externo quanto a condição de borda genéricas. Foi realizada, ainda, uma analogia com sistemas de medida de corrente em cristais líquidos nemáticos através de um potencial aplicado ao efetuar-se a medida, observando, assim, valores similares aos resultados experimentais.

## ABSTRACT

In this work we studied two models that have applications in physical contexts. One is characterized by a diffusive process in a geometric constraint medium, commonly called comb-model, and the other consists in ionic diffusion under action of an external potential. For this study it was necessary a general view about diffusion, ranging from Brownian motion to anomalous diffusion, and a brief introduction of fractional calculus. Comb-model was studied in a semi-infinite medium in the axis  $x$  with an adsorbing surface in  $x = 0$ . It was obtained the temporal evolution of particles density for any position of system in terms of the initial conditions along with mean squared displacement, survival probability and first passage time. These quantities showed the existence of traps in the ramification of comb when considered derivatives of not integer order. The second model studied consists in charge diffusion under influence of external potentials in a one dimensional system formed by a slab  $d$  with electrodes in  $\pm d/2$ . It was considered a general boundary condition on surface of electrode with any odd potential applied, in other words, an electrolytic cell. For this case it was obtained the temporal evolution of potential for any position  $z$  of system, considering both the external electric potential and the boundary condition generic. It was realized an analogy with a current measure system in nematic liquid-crystals through with potential applied in the measure process, thus finding similar results to the observed in the lab.

# SUMÁRIO

Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	ii
Abstract . . . . .	iii
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Difusão</b>	<b>4</b>
1.1 Movimento Browniano . . . . .	4
1.2 Equação de Langevin . . . . .	5
1.3 Equação de Fokker-Planck . . . . .	9
1.4 Difusão anômala . . . . .	13
1.4.1 Caminhante aleatório contínuo no tempo . . . . .	15
1.4.2 Equação de Difusão Fracionária e Caminhante Aleatório Contínuo no Tempo . . . . .	20
<b>2 Cálculo Fracionário</b>	<b>24</b>
2.1 Breve apanhado histórico . . . . .	24
2.2 Derivada fracionária . . . . .	27
2.2.1 Grünwald-Letnikov . . . . .	27
2.2.2 Riemann-Liouville . . . . .	28
2.2.3 Caputo . . . . .	29
2.3 Transformadas integrais . . . . .	29
2.3.1 Laplace . . . . .	29
2.3.2 Fourier . . . . .	32
2.4 Uma interpretação geométrica e probabilística para a derivada fracionária de Grünwald-Letnikov . . . . .	34
2.5 Função de Mittag-Leffler e função H de Fox, funções especiais em cálculo fracionário . . . . .	36

2.5.1	Função de Mittag-Leffler . . . . .	36
2.5.2	Função H de Fox . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Modelo do pente em um meio semi-infinito</b>	<b>41</b>
3.1	Surgimento e equacionamento do modelo do pente . . . . .	42
3.2	Distribuição de tempo de primeira passagem e probabilidade de sobrevivência	44
3.3	Modelo do pente em um meio semi-infinito . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Difusão iônica em célula eletrolítica</b>	<b>59</b>
4.1	O sistema físico . . . . .	59
4.1.1	Equação de Poisson-Nernst-Planck . . . . .	61
4.2	Resolução do problema . . . . .	62
4.3	Comparação com caracterização dielétrica em cristais líquidos . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Discussões e Conclusões</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>70</b>

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Trajeória de uma partícula Browniana [4]. . . . .	5
1.2	Trajetórias de dois caminhantes aleatórios: o primeiro deles sujeito a processo subdifusivo e ao lado, um caminhante do tipo Lévy, em que a dinâmica se dá de maneira superdifusiva [21]. . . . .	14
1.3	Caminhante aleatório com tempo discreto [21]. . . . .	15
1.4	Caminhante aleatório com tempo contínuo. Seja o tempo de espera proporcional ao diâmetro dos círculos, diferentemente da Figura (1.3), tem-se tempos de espera distintos, representando a continuidade no tempo [21]. . . . .	16
2.1	Interpretação geométrica e probabilística da derivada fracionária de Grünwald-Letnikov de ordem $\alpha$ de uma função $x(t)$ [54]. . . . .	35
3.1	Exemplos de sistemas em que ocorre difusão com algum tipo de vínculo geométrico. Em (a), uma imagem de um meio poroso obtida por microscopia eletrônica de varredura [65]. As figuras (b) e (c) são neurônios, sendo (b) um esquema que ilustra um vínculo cujo pulso eletrônico está sujeito [66, 67]. Em (d), uma ilustração tridimensional de um “cluster” de percolação [68]. . . . .	41
3.2	Esquema explicativo do tempo de primeira passagem de uma variável estocástica $\xi(t)$ , partindo de $\xi(0) = x'$ , no tempo $t = 0$ , sujeita a condições de contorno $(x_1, x_2)$ como superfícies absorventes, tais que $\xi(T_1) = x_1$ e $\xi(T_2) = x_2$ [8]. . . . .	45
3.3	Ilustração do sistema físico estudado, modelo do pente semi-infinito com estrutura de <i>backbone</i> na direção $x$ , braços infinitos na direção $y$ e presença de superfície adsorvente em $x = 0$ [100]. . . . .	47
3.4	Comportamento do segundo momento no tempo (linha cheia preta), equação (3.22), juntamente com limite assintótico (linha pontilhada vermelha), equação (3.24) considerando $\mathcal{K}_x = 10$ e $\mathcal{K}_y = 0.1$ , com a condição inicial $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y)$ , sendo $\bar{x} = 1.2$ . . . . .	50

3.5	Comportamento da equação (3.25) considerando $\mathcal{K}_x = 10$ e $\mathcal{K}_y = 0.1$ , sendo a condição inicial $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$ com $\bar{x} = 1$ e $\bar{y} = 1.2$ . As linhas tracejadas em vermelho e azul evidenciam os dois diferentes regimes temporais da probabilidade de sobrevivência, equação (3.26). . . . .	51
3.6	Coportamento da equação (3.25) considerando $\mathcal{K}_x = 10$ e $\mathcal{K}_y = 0.1$ , sendo a condição inicial $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$ com $\bar{x} = 1$ e diferentes valores de $\bar{y}$ , visando mostrar a influência da condição inicial no comportamento da probabilidade de sobrevivência. As linhas azul, vermelha e preta correspondem respectivamente aos casos $\bar{y} = 0$ , $\bar{y} = 0.5$ e $\bar{y} = 1.2$ . . . . .	52
3.7	Comportamento da equação (3.27) considerando $\mathcal{K}_x = 10$ e $\mathcal{K}_y = 0.1$ , sendo a condição inicial $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$ com $\bar{x} = 1$ e $\bar{y} = 1.2$ . As linhas tracejadas em vermelho e azul evidenciam a existência de diferentes regimes de comportamento do tempo de primeira passagem no tempo, equação (3.28). . . . .	53
3.8	Comportamento do segundo momento no tempo equação (3.33), juntamente com limite assintótico equação (3.34), para os casos usual (linha vermelha) e fracionário (linha preta), cujos valores de $\gamma_x$ e $\gamma_y$ constam no gráfico. Considerando $\mathcal{K}_x = 10$ e $\mathcal{K}_y = 0.1$ , com a condição inicial $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$ , sendo $\bar{x} = 1$ e $\bar{y} = 1.2$ . . . . .	56
3.9	Comportamento da equação (3.35) considerando $\mathcal{K}_x = 10$ , $\mathcal{K}_y = 0.1$ e as condições iniciais $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$ com $\bar{x} = 1$ e $\bar{y} = 1.2$ . A linha em verde consiste no caso em que a derivada é não inteira, como mostra a figura, as linhas pontilhadas azul e vermelha mostram os limites assintóticos dos casos fracionário e usual, respectivamente . . . . .	57
4.1	Ilustração de sistemas em que ocorre difusão de íons. Em (a) e (b), tem-se canais iônicos, sendo (a) um esquema do seu funcionamento quanto ao controle de entrada e saída de nutrientes na célula [140], e (b) uma secção mostrando seu interior constituído de íons, os quais difundindo-se, proporcionam abertura e fechamento do canal [141]. Em (c), tem-se o esquema de uma bateria constituída de eletrólitos líquidos em que a reação proporciona difusão dos mesmos [112]. . . . .	60
4.2	Ilustração do sistema físico estudado, célula eletrolítica de espessura $d$ contendo líquido isotrópico ionizado e eletrodos situados em $\pm d/2$ , sujeitos a um potencial dependente do tempo $\phi(\pm d/2, t)$ . Adaptado de [143]. . . . .	63

4.3 Comportamento da corrente, equação (4.30), para o potencial aplicado com duas condições de contorno diferentes: (a) eletrodos bloqueados e (b) adsorção/dessorção. Sendo  $V_0 = 0.01V$ ,  $T = 0.25s$ ,  $d = 3\mu m$ ,  $\kappa = 0.1\mu m/s$ ,  $\tau = 0.1s$ ,  $\lambda = 0.3\mu m$  e  $\tau_D = d^2/D = 0.2s$ . . . . . 68

# INTRODUÇÃO

Fenômenos difusivos são muito abundantes na natureza, desde o aroma de determinado alimento se espalhando a trocas de nutrientes e elementos químicos no interior de organismos, dentre inúmeros outros processos. A presença de difusão em diferentes meios é um dos motivos dessa abundância, tanto em meios líquidos e gasosos quanto em sólidos.

Nesse contexto difusivo quanto ao meio, os processos ocorridos em meios gasosos se apresentam como um dos mais presentes no nosso dia a dia, sendo inicialmente estudados por Thomas Graham, em 1833. O químico demonstrou experimentalmente que a taxa em que cada um dos gases se difunde é inversamente proporcional à raiz quadrada de suas respectivas densidades, ficando esta denominada como Lei de Graham. Em líquidos, a difusão desempenha um papel igualmente importante, emergindo de seu estudo as denominadas Leis de Fick, em 1855. Tem-se, nesse âmbito, o estudo do transporte em meios celulares, fármacos na corrente sanguínea, entre outros processos. Particularmente, a grande variabilidade de fenômenos difusivos na natureza os tornam responsáveis por processos indispensáveis para a vida e a manutenção do equilíbrio.

Dessa forma, o conhecimento desses processos, tanto da sua dinâmica temporal quanto de outras características, é de suma importância. Nesse sentido, o presente trabalho pretende investigar dois tipos diferentes modelos utilizados para estudar sistemas difusivos: um deles trata da difusão em um meio com vínculo geométrico, mais especificadamente o modelo do pente, e o outro da difusão iônica sob influência de potencial externo, o modelo de Poisson-Nernst-Planck.

O estudo da difusão em meios com vínculo geométrico tem grande importância na descrição de difusão em meios porosos, onde as partículas possam ou não ficar presas em determinadas estruturas. Nesse contexto, surge o modelo do pente, do estudo da difusão em “*clusters*” de percolação, como servisto de forma detalhada no capítulo 3. Essas estruturas que limitam geometricamente o sistema podem ser associadas a estruturas fractais. Nesse sentido, é interessante a análise do problema com a aplicação de uma derivada tem-

poral de ordem não inteira na equação de Fokker-Planck. A descrição de sistemas desse tipo não é feita somente obtendo a solução da equação de Fokker-Planck. Pode-se obter informações quanto ao seu comportamento com relação às armadilhas observando também, o deslocamento quadrático médio que informa como se espalham as partículas nesse meio, a probabilidade de sobrevivência que diz o quanto do sistema continua a se difundir sem ficar “preso nas armadilhas” criadas pelo vínculo geométrico, e ainda, a distribuição do tempo de primeira passagem que irá indicar o quanto o sistema demora para atingir determinado estado. Dessa forma, podem ser obtidas mais informações quanto ao modelo, possibilitando, assim, um estudo mais detalhado da influência do vínculo geométrico no comportamento difusivo. Em sistemas desse tipo, é comum a difusão se dar de maneira não usual, ou seja, anômala, quando o segundo momento possui dependência não linear no tempo.

A difusão iônica é relevante, pois tem mostrado vasta aplicabilidade em vários sistemas físicos, biológicos, e também, no âmbito da indústria e da engenharia. Transportes celulares constituem-se em sua grande maioria, de íons difundindo-se em meios aquosos, em citoplasmas, permeando membranas, entre outros. Em indústria e tecnologia, a busca por otimização de baterias, supercapacitores, displays e circuitos eletrônicos é cada vez mais importante e difícil. Tendo em vista que grande parte dos sistemas citados anteriormente pode ser descrita através de uma célula eletrolítica, torna-se de grande utilidade o estudo da dinâmica de cargas em células desse tipo, com um líquido ionizado em seu interior globalmente neutro sob a ação de um potencial elétrico externo.

É nesse sentido se direciona este trabalho, que objetiva estudar esses dois modelos, o do pente constituído de difusão com vínculo geométrico e o da dinâmica de cargas em uma célula eletrolítica sob a ação de um campo elétrico externo. O modelo do pente será estudado num meio semi-infinito na presença de absorção na origem do semi eixo, funcionando como um sumidouro para a distribuição. Para estudar a dinâmica da distribuição em um meio com essas características, deve-se obter a solução da equação de Fokker-Planck com a presença de uma delta de  $y$  no termo difusivo referente ao eixo  $x$ , respeitando as condições de contorno exigidas  $\rho(0, y; t) = \rho(\infty, y; t) = \rho(x, \pm\infty; t) = 0$ . Para resolver a equação de Fokker-Planck sujeita às condições de contorno especificadas, serão utilizadas transformadas integrais. Devido à existência de absorção em  $x = 0$ , pretende-se calcular a probabilidade de sobrevivência e a distribuição de tempo de primeira passagem, para analisar o comportamento da distribuição com relação à presença

da absorção. Busca-se ainda, observar a influência de derivadas temporais de ordem não inteira nas grandezas calculadas, relacionando-as assim, com a limitação do meio. No estudo da difusão iônica em uma célula eletrolítica, pretende-se resolver o sistema de equações de Poisson-Nernst-Planck para um potencial elétrico externo genérico e uma condição de contorno qualquer. Aproveitando o caráter genérico da solução a ser obtida, utiliza-la em um sistema conhecido para diferentes interações na superfície do eletrodo, analisando, assim, o quanto esta influencia em grandezas específicas.

Para tanto, torna-se necessária uma introdução geral sobre a difusão, desde o movimento browniano, equação de Langevin, formalismo de Fokker-Planck à difusão anômala, introdução esta tratada no primeiro capítulo. O segundo capítulo é dedicado ao cálculo fracionário, que será utilizado no estudo do modelo do pente, onde foi adicionada derivada temporal de ordem não inteira. Realiza-se ainda um sucinto levantamento histórico, abordando as principais representações juntamente com suas transformadas integrais de Laplace e Fourier e apresentando as funções de Mittag-Leffler e H de Fox com algumas relações e propriedades, funções estas de grande importância em cálculo de ordem não inteira. Os capítulos 3 e 4 se destinam aos estudos do modelo do pente e da difusão iônica em células eletrolíticas respectivamente, sendo relatados os objetivos anteriormente.

# 1. DIFUSÃO

## 1.1. Movimento Browniano

Estudado primeiramente em detalhes no ano de 1827, pelo botânico Robert Brown, o movimento Browniano repercutiu muito além do que inicialmente se imaginara. O que seria apenas um estudo do processo de fertilização de plantas [1, 2] tornou-se de grande importância do ponto de vista científico, de tal forma que a descrição teórica dos fenômenos passou a ser realizada também de maneira estatística, portanto, em total contraste com as soluções determinísticas das equações diferenciais que eram utilizadas até então.

Retomando estudos iniciais com respeito ao movimento Browniano, temos que Robert Brown, em sua pesquisa sobre a fertilização de plantas, inicialmente observou o movimento de grãos de pólen imersos em água através de um microscópio, detectando um rápido movimento oscilatório. Após sucessivas observações, ele descreveu o movimento dizendo que a matéria é composta por pequenas partículas, as quais denominou moléculas ativas, que apresentam movimento rápido e irregular, generalizando o movimento não somente aos grãos de pólen, sendo esse, então, oriundo estritamente das partículas, ou seja, independente do fluido em que estão imersas. Quanto ao tamanho, essas partículas seriam macroscopicamente pequenas, porém muito maiores que as moléculas do fluido puro [1, 3, 4]. Um esquema da trajetória de uma partícula descrevendo um movimento Browniano pode ser vista na Figura (1.1), nesta observamos o caráter aleatório da direção do movimento a cada colisão.

Depois de Robert Brown, várias investigações experimentais foram realizadas [5]. Vale ressaltar os apontamentos de Gouy, além do movimento da partícula ser muito irregular, como já havia sido observado, ele também é composto por: rotações e translações; as partículas se movem independentemente; as trajetórias não apresentam tangentes, ou seja, as curvas não seriam diferenciáveis; quanto menor a partícula, mais ativo é o movimento, e o mesmo se observa quando a viscosidade do fluido diminui ou quando se aumenta a

temperatura; e o movimento nunca para [1, 6, 7].

Após esse breve histórico do movimento Browniano, passa-se agora a descrevê-lo de maneira física a partir do que foi observado e caracterizado por Robert Brown e seus sucessores.

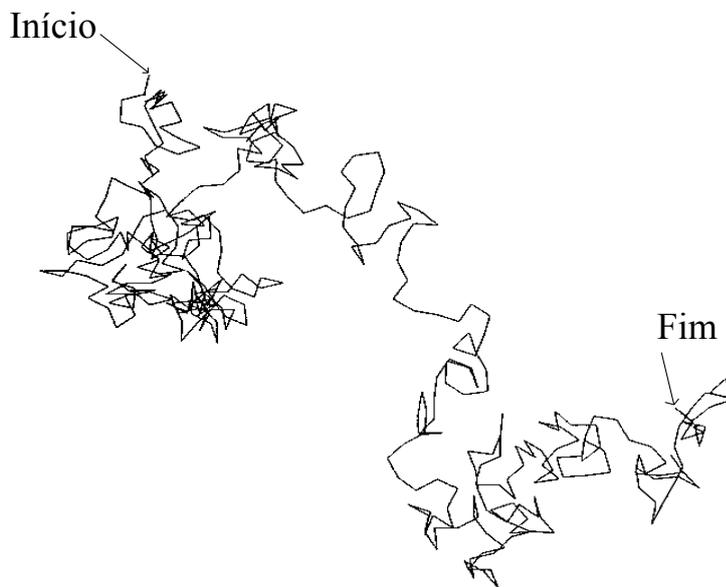


Figura 1.1: Trajeória de uma partícula Browniana [4].

Existem diferentes maneiras de se abordar o movimento Browniano, desde o formalismo de caminhante aleatório, em que o movimento microscópico da partícula é governado por distribuições de probabilidade, à utilização de equação diferencial estocástica, que consiste na descrição via equação diferencial acrescida de uma força de carácter aleatório, como será apresentada na seção seguinte, a equação de Langevin. O movimento Browniano das partículas microscópicas está ligado a fenômenos difusivos em larga escala, ou seja, o movimento difusivo global resulta do movimento aleatório das partículas que constituem o todo. Observase que em qualquer das diferentes abordagens que podem ser utilizadas para descrever esse movimento, tem-se a natureza aleatória do fenômeno.

## 1.2. Equação de Langevin

As moléculas ativas, como denominou Robert Brown, o primeiro a observar esse movimento, são pequenas partículas. Consideremos aqui uma delas que possui massa  $m$  imersa em um fluido e, dessa forma, sujeita à ação da força de atrito. Assim sendo, pela Lei de

Stokes pode-se escrever essa força como

$$F_a = \beta v, \quad (1.1)$$

desse modo, a equação de movimento para cada uma dessas partículas em questão é a seguinte:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\beta}{m} \frac{dx}{dt} = 0. \quad (1.2)$$

A equação de movimento (1.2) é determinística e restrita somente aos casos em que a massa da partícula é grande, tornando desprezível a velocidade devido às flutuações térmicas, ou seja, a massa da partícula é de tal magnitude que as vibrações devido à temperatura não influenciam na velocidade da mesma.

Segundo o teorema da equipartição da energia,

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}kT, \quad (1.3)$$

em que  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Para uma pequena massa  $m$ , tal que a temperatura passa a influenciar na velocidade, uma velocidade térmica  $v_T$ , pode ser escrita como:

$$v_T = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{m}}. \quad (1.4)$$

Como a velocidade térmica passa a ser observável para pequenas massas, as equações de movimento para cada partícula (1.2) tornam-se inválidas para descrever com exatidão o fenômeno físico. A massa da partícula Browniana não é pequena o suficiente a ponto de desprezarem-se as interações com as moléculas do fluido em que está imersa. Assim sendo, deve ser adicionada uma força  $F_f(t)$  de caráter aleatório dando conta dessas flutuações [4, 8, 9, 10]. Com isso, pode-se escrever a equação de movimento que descreve o sistema de maneira coerente da seguinte forma

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{\beta}{m} \frac{dx}{dt} = \Gamma(t), \quad (1.5)$$

sendo  $\Gamma(t)$  a força estocástica por unidade de massa, denominada força de Langevin. Essa equação de movimento apresentada para uma partícula é uma equação diferencial estocástica, diferentemente da equação determinística (1.2). Esse caráter não determinístico da equação (1.5) surge em consequência da adição da força de Langevin, ou seja, pelo fato

de não se poder desprezar as colisões da partícula com as moléculas do fluido. Essa equação, a primeira do tipo diferencial estocástica, foi denominada equação de Langevin.

Quanto à força estocástica de Langevin  $\Gamma(t)$ , como dito, foi adicionada para dar conta das interações com as moléculas do fluido. Assim sendo, pode-se dizer que ela varia muito rapidamente, uma vez que a partícula Browniana sofre inúmeras colisões [4, 9], desse modo

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0, \quad \langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = q \delta(t - t'). \quad (1.6)$$

sendo a última, a função de correlação. As funções de correlação são utilizadas para informar o quanto uma determinada função distribuição pode influenciar em outra. Nesse caso, as forças de Langevin para um tempo qualquer  $t$  não interferem de modo algum em um tempo posterior  $t'$ . A densidade espectral da força de Langevin informa como a força se distribui com a frequência, ela pode ser obtida segundo o teorema de Wiener-Khintchine [4],

$$S(w) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-iw\tau} \langle \zeta(\tau)\zeta^*(0) \rangle, \quad (1.7)$$

em que  $\zeta(t)$  é uma variável estocástica, na qual foi aplicada a transformada de Fourier e a considerada a função de correlação para duas frequências distintas em um processo estacionário. Desse modo, para a força de Langevin,

$$S(w) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-iw\tau} q \delta(\tau) = 2q. \quad (1.8)$$

Quando a densidade espectral independe da frequência, como é o caso, denomina-se ruído-branco; já no caso da dependência de  $w$  ruído-colorido.

Pode-se determinar a constante  $q$  considerando como condição inicial  $v(0) = v_0$ . Para esse caso particular, a equação de Langevin apresenta solução

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \Gamma(t'), \quad (1.9)$$

sendo  $\gamma = \beta/m$ . Através da correlação da força de Langevin (1.6), tem-se a função de correlação da velocidade

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \int_0^{t_1} dt'_1 \int_0^{t_2} dt'_2 q \delta(t'_1 - t'_2) e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)}. \quad (1.10)$$

Integrando primeiramente  $t_2$ , tem-se

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}) \quad (1.11)$$

para tempos grandes,  $\gamma t_1 \gg 1$ ,  $\gamma t_2 \gg 1$ , a eq. (1.11) não depende mais da velocidade inicial, somente da diferença dos tempos

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{q}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|}. \quad (1.12)$$

Sabendo que, no estado estacionário, a partícula Browniana possuirá energia média

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle [v(t)]^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{q}{2\gamma}, \quad (1.13)$$

de acordo com o teorema da equipartição da energia (1.3) e lembrando que  $\gamma = \beta/m = 1/\tau$ , tem-se

$$q = \frac{2\beta kT}{m^2} = \frac{2kT}{m\tau}. \quad (1.14)$$

Devido à dificuldade de medida da correlação da velocidade de uma partícula Browniana [8], é interessante neste momento, o cálculo do deslocamento quadrático médio. Considerando que a partícula analisada partiu de um tempo  $t = 0$  em  $x = x_0$  com velocidade inicial  $v = v_0$ , tem-se por meio de integrações de (1.11)

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle, \quad (1.15)$$

e integrando a partir da equação (1.11), obtém-se

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \left( v_0^2 - \frac{q}{2\gamma} \right) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{q}{\gamma^2} t - \frac{q}{\gamma^3} (1 - e^{-\gamma t}). \quad (1.16)$$

Pode-se agora reobter o coeficiente de difusão obtido por A. Einstein em [3], em que considerou o estado estacionário como inicial, e não o considerado anteriormente. O desvio quadrático médio da velocidade, de acordo com (1.13), é dado por  $\langle v_0^2 \rangle = q/(2\gamma)$ . Para tempos grandes ( $\gamma t \gg 1$ ), o deslocamento quadrático médio fica

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2 \frac{kT}{m\gamma} t, \quad (1.17)$$

sendo  $D = kT/M\gamma$ . Podese escrever o segundo momento da mesma forma obtida por Einstein em [3],

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t, \quad (1.18)$$

resultado este de grande repercussão, pois possibilita a obtenção do número de Avogadro, uma vez que o desvio quadrático médio e o tempo podem ser medidos, e sendo conhecidas a temperatura  $T$ , o raio  $a$  da partícula, e o coeficiente de fricção  $\eta$ .

Langevin em “*Sur la théorie du mouvement brownien*” no ano de 1908, retoma o resultado de Einstein obtido no ano de 1905 em “*Über die von der molekularkinetischen Theorie der ruhenden Flüssigkeiten Suspendierten Teilchen*”. Tem-se dessa forma, a equivalência entre duas abordagens distintas para o problema do movimento Browniano, de Einstein e de Langevin.

O que chama a atenção no trabalho de Langevin é a simplicidade com que foi tratado o problema aplicando a segunda lei de Newton com força de origem estocástica, obtendo o mesmo resultado de Albert Einstein para o deslocamento quadrático médio. Essa simplicidade motivou a existência de objetos matemáticos novos com propriedades não usuais até então, o ruído branco e as equações diferenciais estocásticas, que tornaram-se muito utilizados posteriormente. Por esses fatos, é mais comum encontrarmos nos livros didáticos o tratamento teórico de Langevin.

Esses resultados obtidos na descrição do movimento Browniano se mostraram de grande importância na época para garantir a confiabilidade da teoria cinética molecular, uma vez que, por meio destes resultados e com dados experimentais da época, foi possível estimar consideravelmente o número de Avogadro.

### 1.3. Equação de Fokker-Planck

A equação de Fokker-Planck rege a evolução da função de distribuição de variáveis macroscópicas, função esta definida em um determinado espaço de fase específico para o problema. Em essência, trata-se de uma forma especializada da equação integral de Boltzmann [11, 12] com carácter estocástico do movimento Browniano. Sua principal aplicabilidade é na descrição de processos Markovianos, mais especificadamente quando os saltos podem ser considerados pequenos [13]. Em processos desse tipo, o acontecimento de determinado evento não possui qualquer relação com o evento ocorrido anteriormente.

Fokker, no ano de 1914, publicou “*Die mittlere Energie Rotirender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld*” [14] (Energia média de rotação de dipolos elétricos em um campo de radiação) em que apresentava resultados de sua tese orientada por Hendrik Lorentz. Fokker visava obter a lei de distribuição de probabilidade e desse modo, a energia média de rotação que depende do campo de radiação. O momento angular dos dipolos varia no tempo, possuindo, ainda, uma tendência a diminuir devido à perda de energia dos dipolos, dessa forma o problema é análogo ao movimento Browniano. Assim sendo, Fokker obtém

uma equação diferencial considerando o estado estacionário, resultado que generaliza a equação obtida no segundo artigo de Einstein sobre o movimento Browniano [15].

Fokker promete brevemente uma dedução detalhada da equação em um artigo a ser publicado, porém, demora quatro anos. Durante esse tempo, Planck, fazendo uso dos resultados já publicados de Fokker em seu estudo do calor específico de moléculas diatômicas e suas linhas espectrais, decide não esperar mais, obtém e publica a prova em “*Über einen Satz der statischen Dynamik and seine Erweiterung in der Quantentheorie*” [16] no ano de 1917.

A equação foi obtida também independentemente por Rayleigh [17] em 1891, para a distribuição de velocidade de uma partícula em um banho térmico. Equação similar foi obtida também por Smoluchowski [18] em 1915, porém tudo indica que Fokker e Planck não tinham conhecimento desses trabalhos. Posteriormente, essa equação também foi obtida por Ronald Fisher em 1930 [19], no estudo de mutações genéticas raras, e por Kolmogorov em 1931 [20], no estudo da transição de probabilidade para um processo Markoviano contínuo.

Cosidere-se um processo estocástico  $\zeta(t)$ , e os tempos distintos  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ , tais que  $t_1 < t_2 < t_3$ . A probabilidade condicional de ocorrer um evento em  $t_3$ , tendo ocorrido anteriormente eventos específicos nos tempos  $t_1$  e  $t_2$  respectivamente, pode ser escrita como

$$P_3(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_3(y_3, t_3|y_2, t_2; y_1, t_1)dy_2, \quad (1.19)$$

denominada equação de Chapman-Kolmogorov. Restringindo-se a um processo de Markov

$$P_3(y_3, t_3|y_1, t_1) = P_2(y_3, t_3|y_2, t_2), \quad (1.20)$$

tem-se

$$P_2(y_3, t_3|y_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(y_2, t_2|y_1, t_1)P_2(y_3, t_3|y_2, t_2) dy_2, \quad (1.21)$$

também conhecida como integral de Smoluchowski. Substituindo-a na equação (1.21)

$$P_2 = W, \quad y_3 = y, \quad y_2 = z, \quad y_1 = x, \quad t_2 = t, \quad t_3 = t + \Delta t, \quad (1.22)$$

e eliminando a dependência de  $t_1$ , pode-se escrever, economizando notação,

$$W(y, t + \delta t|x, t) = W(y, \Delta t|z), \quad (1.23)$$

de tal forma que

$$W(y, \delta t|x) = \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x)W(y, \Delta t|z) dz. \quad (1.24)$$

Com o intuito de obter uma equação para a transição de probabilidade  $W(y, t|x)$ , escreve-se

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t|x)}{\partial t} dy, \quad (1.25)$$

em que  $R(y)$  deve satisfazer:

$$\lim_{y \rightarrow \pm\infty} R(y) = 0 \quad \text{e} \quad R^{(n)}(y) \quad \text{existe para} \quad y = \pm\infty. \quad (1.26)$$

Utilizando a definição de derivada parcial

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t|x)}{\partial t} dy = \int_{-\infty}^{\infty} R(y) \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[ \frac{W(y, t + \Delta t|x) - W(y, t|x)}{\Delta} \right] dy, \quad (1.27)$$

assumindo que se pode trocar a ordem do limite e da integração

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t|x)}{\partial t} dy = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} R(y) \left[ \frac{W(y, t + \Delta t|x) - W(y, t|x)}{\Delta} \right] dy, \quad (1.28)$$

substituindo  $W(y, t + \Delta t|x)$  na equação (1.9.11), e fazendo uso da

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y)W(y, t|x) dy = \int_{-\infty}^{\infty} R(z)W(z, t|x) dx, \quad (1.29)$$

obtem-se:

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W}{\partial t} dy = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) \int_{-\infty}^{\infty} R(y)W(y, \Delta t|z) dy dz - \int_{-\infty}^{\infty} R(z)W(z, t|x) dz \right]. \quad (1.30)$$

Expandindo  $R(y)$  em séries de Taylor em torno do ponto  $y = z$ , tem-se:

$$R(y) = R(z) + (y - z)R'(z) + \frac{(y - z)^2}{2!}R''(z) + \dots \quad (1.31)$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W}{\partial t} dy &= \\
\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} &\left[ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) \left\{ R(z) + (y-z)R'(z) + \frac{(y-z)^2}{2!}R''(z) + \dots \right\} W(y, \Delta t|z) dy dz \right. \\
&\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} R(z)W(z, t|x) dz \right], \tag{1.32}
\end{aligned}$$

esta que, na condição de normalização, pode ser escrita da seguinte forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(y, \Delta t|z) dy = 1, \tag{1.33}$$

desde que  $W(y, \Delta t|z)$  seja uma função densidade de probabilidade. Portanto,

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W}{\partial t} dy &= \tag{1.34} \\
\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} &\left[ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) \left\{ (y-z)R'(z) + \frac{(y-z)^2}{2!}R''(z) + \dots \right\} W(y, \Delta t|z) dy dz \right].
\end{aligned}$$

Pode-se escrever um  $a_n(z, t)$  de tal modo que para um intervalo de tempo  $\Delta t$ ,

$$a_n(z, \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} (y-z)^n W(y, \Delta t|z) dy, \tag{1.35}$$

tem-se:

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W}{\partial t} dy = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) \left\{ a_1(z, \Delta t)R'(z) + \frac{a_2(z, \Delta t)}{2!}R''(z) + \dots \right\} dz, \tag{1.36}$$

Invertendo, novamente, a ordem dos limites com as integrais

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W}{\partial t} dy &= \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) \\
&\quad \times \left[ \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_1(z, \Delta t)}{\Delta t} R'(z) + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_2(z, \Delta t)}{2! \Delta t} R''(z) + \dots \right] dz, \tag{1.37}
\end{aligned}$$

e supondo

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{a_n(z, \Delta t)}{\Delta t} = 0, \quad n > 2, \tag{1.38}$$

se obtém

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W}{\partial t} dy = \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) \left[ D^{(1)}(z, t) R'(z) + D^{(2)}(z, t) R''(z) \right] dz, \quad (1.39)$$

em que:

$$D^{(1)}(z, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_1(z, \Delta t)}{\Delta t}; \quad (1.40)$$

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

Obtém-se, agora, os dois termos  $R'(z)$  e  $R''(z)$ , utilizando integral por partes para ambos os termos, juntamente com a equação (1.9.9), tem-se, então:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) D^{(1)}(z, t) R'(z) dz &= - \int_{-\infty}^{\infty} R(z) \frac{\partial}{\partial z} \left[ D^{(1)}(z, t|x) W(z, t|x) \right] dz; \\ \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t|x) D^{(2)}(z, t) R''(z) dz &= - \int_{-\infty}^{\infty} R(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[ D^{(2)}(z, t|x) W(z, t|x) \right] dz. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Substituídas a equação (??), resulta

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \left( \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} \left[ D^{(1)} W \right] - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[ D^{(2)} W \right] \right) dy = 0, \quad (1.42)$$

assim sendo

$$\frac{\partial W(y, t|x)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial y} \left[ D^{(1)}(y, t) W(y, t|x) \right] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[ D^{(2)}(y, t) W(y, t|x) \right]. \quad (1.43)$$

Esta é a equação de Fokker-Planck para um processo de Markov unidimensional governado pela variável randômica  $\zeta(t)$ , sendo  $D^{(1)}$  denominado termo de “*drift*” (força externa) e  $D^{(2)}$  é o coeficiente de difusão calculado a partir da equação de Langevin. O fato de a expansão em séries de Taylor realizada em  $R(y)$  ser truncada em  $n = 2$  se justifica por se tratar de ruído branco.

## 1.4. Difusão anômala

A difusão anômala é qualquer processo difusivo em que o deslocamento quadrático médio não evolui de maneira linear no tempo. Ela foi abordada primeiramente no tratado de Richardson sobre a difusão turbulenta, em 1926, e largamente utilizada no estudo

de fenômenos de transporte desde a década de 60. Quanto a difusão anômala, pode-se classificá-la no que diz respeito a sua natureza, usual, sub ou superdifusiva. Esta classificação é realizada com base no comportamento do deslocamento quadrático médio, de forma que um determinado fenômeno difusivo é denominado usual quando o deslocamento quadrático médio é proporcional a  $t$ , do contrário, tem-se a difusão anômala. Em casos particulares, o deslocamento quadrático médio pode ser do tipo  $t^\gamma$  com  $\gamma \neq 1$ . Para este caso, o processo é superdifusivo quando  $\gamma > 1$  e subdifusivo quando  $\gamma < 1$ .

A figura (1.2) ilustra esses dois regimes difusivos por meio de duas trajetórias. A primeira delas se trata de um regime subdifusivo, nessa é possível observar que a partícula se desloca como se estivesse confinada, ou sob determinada força externa, diminuindo o comprimento dos passos. A segunda trajetória ilustrada representa um regime superdifusivo, em que se pode ver grandes passos, caracterizando assim, uma distribuição tipo Lévy.

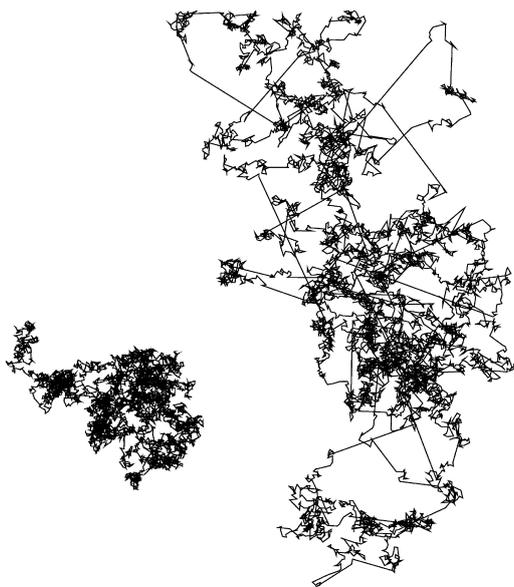


Figura 1.2: Trajetórias de dois caminhantes aleatórios: o primeiro deles sujeito a processo subdifusão e ao lado, um caminhante do tipo Lévy, em que a dinâmica se dá de maneira superdifusiva [21].

Existem várias maneiras de se abordar o problema do movimento Browniano. Na seção da equação de Langevin, foi utilizada uma equação diferencial estocástica, diferentemente de Einstein, que baseou sua teoria para esse movimento no formalismo de caminhante aleatório discreto no tempo [4]. Resultados obtidos com o formalismo de caminhante

aleatório com tempo contínuo podem ser diferentes dos obtidos via movimento Browniano, como também verificados em vários experimentos [22, 23, 24, 25, 26].

O formalismo de caminhante aleatório consiste em uma partícula se movendo discretizadamente no tempo em direções aleatórias a cada passo. Um espaço bidimensional, por exemplo, com deslocamentos discretizados a cada intervalo de tempo  $\Delta t$ , pode ser esquematizado na Figura 1.3.

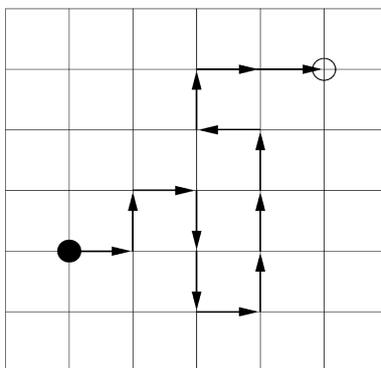


Figura 1.3: Caminhante aleatório com tempo discreto [21].

Esse tipo de caminhante aleatório leva à equação de difusão usual no limite do contínuo. O caminhante aleatório pode, ainda, ser tratado de diferentes maneiras, levando a diferentes comportamentos difusivos, como será visto posteriormente um desses casos.

#### 1.4.1. Caminhante aleatório contínuo no tempo

O formalismo de caminhante aleatório introduzido por Einstein [27] possui tanto o tempo de espera quanto o tamanho dos passos discretos, resultando no limite de tempos grandes na equação de difusão. Por outro lado, podem existir casos em que essas variáveis não são discretas, por exemplo, o caso do caminhante aleatório com tempo de espera contínuo no tempo. Pode-se ilustrar um caso bidimensional do caminhante aleatório contínuo no tempo como mostra a Figura (1.4), com tamanhos de passos discretizados e o tempo de espera podendo assumir qualquer valor, de maneira que, para cada passo, o valor seja proporcional ao diâmetro do círculo.

O conceito de caminhante aleatório para tempo contínuo foi introduzido por Montroll and Weiss em 1965 [28, 29], porém a abordagem não foi realizada no âmbito da difusão ou de um limite contínuo, apenas foi abordada a continuidade no tempo como um caso particular do problema. Como já é sabido, o problema consiste em obter a probabili-

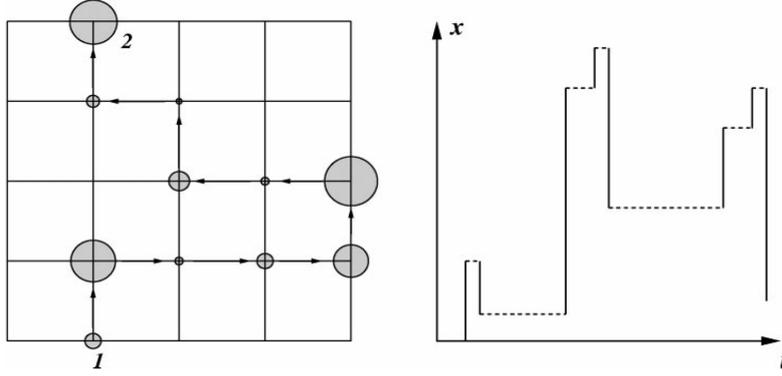


Figura 1.4: Caminhante aleatório com tempo contínuo. Seja o tempo de espera proporcional ao diâmetro dos círculos, diferentemente da Figura (1.3), tem-se tempos de espera distintos, representando a continuidade no tempo [21].

dade de encontrar o sistema em um dado estado  $m$ , um determinado tempo  $t$ , após sua partida no estado  $n$ . Fazendo uso da equação de Chapman-Kolmogorov para processos Markovianos, também conhecida como integral de Smoluchowski,

$$P_2(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(x_2, t_2 | x_1, t_1) P_2(x_3, t_3 | x_2, t_2) dx_2, \quad (1.44)$$

em que  $x_1$  e  $x_2$  podem assumir somente os valores discretos  $n$  e  $m$ , do mesmo modo o tempo  $t$  discretizado em  $s\tau$  sendo  $s = 1, 2, 3, \dots$ , escreve-se então, a forma discreta da integral de Smoluchowski

$$P(m, s\tau | n, \tau) = \sum_k P[k, (s-1)\tau | n] Q(m, k), \quad (1.45)$$

em que  $Q(m, n) = P(m, \tau | n)$ . Eliminando  $\tau$  apenas por questão de economia de notação, tem-se

$$P(m, s | n, \tau) = \sum_k P(k, s-1 | n) Q(m, k). \quad (1.46)$$

A condição de normalização pode ser escrita como

$$Q(k, k) + \sum_m Q(m, k) = 1, \quad (1.47)$$

em que  $m = k$  deve ser retirado da somatória, como pode ser visto no primeiro termo. Eliminando agora  $n$ , podemos escrever:

$$P(m, s) - P(m, s-1) = -P(m, s-1) \sum_k Q(k, m) + \sum_k P(k, s-1) Q(m, k). \quad (1.48)$$

Em analogia com a equação de Boltzmann para o caso em que as moléculas do gás podem colidir somente contra os centros fixos ou moléculas que tenham uma determinada distribuição de velocidade [11], a taxa de variação de  $P(m, s)$  no tempo se deve às transições de  $k$  para  $m$ , que geram um aumento da distribuição  $P$ , diminuídas das transições de  $m$  para todos os possíveis valores de  $k$ , uma vez que estas diminuem a distribuição  $P(m, s)$ , lembrando o fato de a equação acima estar no espaço de Laplace. Para resolver a (1.48), precisamos de uma dada distribuição inicial, assim como um mecanismo ou causa física que gera o carácter estocástico especificado por  $Q$ . Assim sendo, a condição inicial para a (1.48) é

$$P(m, 0|n) = P(m, 0) = \delta_{m,n}, \quad (1.49)$$

sendo  $\delta_{m,n}$  uma delta de Kronecker. A condição inicial nos garante o estado de partida  $n$  da partícula. Considerando um caminhante aleatório que se move somente em uma dimensão, o eixo  $x$ , e que cada passo desse caminhante tem comprimento  $\Delta$  e possui duração no tempo igual a  $\tau$ . Desse modo, interessa a análise da probabilidade de uma partícula estar em determinada posição  $m\Delta$ , tendo se passado um tempo  $s\tau$  após sua partida em  $n\Delta$ , essa pode ser expressa por:

$$P(m\Delta, s\tau|n\Delta) = P(m, s|n). \quad (1.50)$$

O fato de a partícula ser livre é introduzido através da probabilidade de transição  $Q$  escrita como:

$$Q(m, k) = \frac{1}{2}\delta_{m,k-1} + \frac{1}{2}\delta_{m,k+1}. \quad (1.51)$$

Substituída na (1.46), obtém-se

$$P(m, s) = \frac{1}{2}P(m+1, s-1) + \frac{1}{2}P(m-1, s-1), \quad (1.52)$$

que deve ser resolvida sujeita à condição inicial (1.49). A solução foi obtida em [11]

$$P(m, s|n) = \frac{s!}{2^s [ (|n-m|+s)/2 ]! [ (|n-m|-s)/2 ]!}, \quad (1.53)$$

que pode ser devidamente verificada através de substituição direta em (1.48). Considerando agora a equação (1.52) com os intervalos  $\Delta$  e  $\tau$  para o deslocamento e o intervalo no tempo respectivamente, tem-se:

$$P(m\Delta, s\tau|n\Delta) = \frac{1}{2}P[(m+1)\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] + \frac{1}{2}P[(m-1)\Delta, (s-1)\tau|n\Delta]. \quad (1.54)$$

Diminuindo o termo  $P[m\Delta, (s-1)\tau|n\Delta]$  dos dois lados da equação, é possível obter

$$P(m\Delta, s\tau|n\Delta) - P[(m\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] = \frac{1}{2} \left\{ P[(m+1)\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] - 2P[m\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] + P[(m-1)\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] \right\}, \quad (1.55)$$

podendo esta ser reescrita como:

$$\frac{P[m\Delta, s\tau|n\Delta] - P[m\Delta, (s-1)\tau|n\Delta]}{\tau} = \frac{1}{2\tau} \left\{ P[(m+1)\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] - 2P[m\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] + P[(m-1)\Delta, (s-1)\tau|n\Delta] \right\}. \quad (1.56)$$

Considera-se, agora, um grande número de pequenos deslocamentos de curta duração, formalmente dizendo, quando  $\Delta$  e  $\tau$  tendem a zero

$$\Delta^2/(2\tau) = D, \quad n\Delta \rightarrow x_0, \quad m\Delta \rightarrow x, \quad s\tau = t. \quad (1.57)$$

Na equação (1.56), utilizando a definição de derivada tem-se a equação diferencial parcial

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad (1.58)$$

sendo  $P(x, t|x_0, t_0)$  agora escrito como  $P$ . Essa equação é a base da teoria de Einstein para o movimento Browniano e mostra que, em determinado limite, a solução do problema do caminhante aleatório se reduz a resolver a equação de difusão. As condições impostas sobre a densidade de probabilidade  $P$  são

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t|x_0) dx = 1, \quad (P \geq 0), \quad (1.59)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} P(x, t|x_0) = \delta(x - x_0), \quad (1.60)$$

sendo aqui considerado o tempo inicial igual a zero, ou seja,  $t_0 = 0$ . Essas condições juntamente com o fato de  $\rho(\pm\infty, t|x_0) = 0$ , resulta em

$$P(x, t|x_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}, \quad (1.61)$$

com o valor médio  $\langle x(t) \rangle = x_0$  e a variância  $\sigma^2 = \langle [x(t) - x_0]^2 \rangle = 2Dt$ . A dependência linear da variância no tempo mostra que, nesse caso, a difusão ocorre de maneira usual, ou seja, o caminhante aleatório no limite do contínuo, como consta na equação (1.57), leva a um processo difusivo usual.

No caso do caminhante aleatório contínuo no tempo, diferentemente do caso anterior, o intervalo de tempo entre os saltos é dado por um infinitésimo de tempo. O caminhante dá um passo de comprimento em direção arbitrária  $x$  em um dado intervalo de tempo  $t$  e  $t = dt$ . Os passos são estatisticamente independentes, ocorrendo em intervalos de tempo aleatórios. Escreve-se então, o comprimento do salto como uma função densidade de probabilidade

$$\lambda(x) = \int_0^\infty \psi(x, t) dt, \quad (1.62)$$

assim como o tempo de espera

$$w(t) = \int_{-\infty}^\infty \psi(x, t) dx, \quad (1.63)$$

em que  $\lambda(x)dx$  corresponde à probabilidade de um salto de comprimento  $L$  em um dado intervalo  $x \rightarrow x+dx$ , e  $w(t)dt$  à probabilidade de um tempo de espera  $T_W$  em um intervalo de tempo  $t \rightarrow t+dt$ . Desta forma o caminhante pode ser descrito por uma função densidade de probabilidade  $\psi(x, t)$ , sendo  $L$  e  $T_W$  variáveis randômicas independentes, podem ser desacopladas da seguinte maneira  $\psi(x, t) = w(t)\lambda(x)$ .

Assim, pode-se ter divergência tanto no tempo de espera quanto no comprimento dos saltos, dependendo da natureza das funções  $w(t)$  e  $\lambda(t)$ . Dos casos desacoplados, tem-se por exemplo, o caso com tempo de espera médio finito e a variância do comprimento de salto divergente, caracterizando distribuições do tipo Lévy, ou ainda, o caso em que o tempo de espera médio diverge permanecendo a variância do comprimento dos saltos constante, caracterizando o caminhante aleatório com tempo fractal.

Estabelece-se agora, um paralelo entre os caminhantes aleatórios com tempo discreto e contínuo. No caso em que o tempo é uma variável discreta, tem-se saltos sucessivos ocorrendo entre intervalos de tempo uniformes, já no caso em que o tempo evolui continuamente, a duração entre os saltos constitui a variável aleatória, dessa maneira, a previsão da posição seguinte do caminhante pode não requerer somente um conhecimento local da caminhada, mas também do momento em que ocorreu a anterior. Essa dependência com relação ao estado do sistema e sua história passada revela que o CTRW (Caminhante

Aleatório Contínuo no Tempo) é um processo não Markoviano [30]. Tendo observado e analisado algumas características com respeito ao problema do CTRW veja-se posteriormente o processo difusivo a que ele se associa.

#### 1.4.2. Equação de Difusão Fracionária e Caminhante Aleatório Contínuo no Tempo

A equação de difusão pode ser obtida por meio da equação integral para o CTRW utilizando a transformada de Fourier [4], procedimento este apresentado a seguir. Considera-se o tempo médio de espera

$$\langle T_W \rangle = \int_0^\infty tw(t)dt, \quad (1.64)$$

e a variância do comprimento do salto [21]

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^\infty x^2\lambda(x)dx. \quad (1.65)$$

Através dessas médias, pode-se caracterizar diferentes tipos de CTRW, considerando natureza finita ou divergente dessas quantidades. Para o caminhante aleatório em uma estrutura fractal, pode-se ter a variância  $\sigma^2$  finita, mas o tempo médio de espera  $\langle T_W \rangle$  divergente. Em um caso mais geral, qualquer desses diferentes CTRW podem se descritos através da equação integral [1]

$$\eta(x, t) = \int_{-\infty}^\infty dx' \int_0^\infty \eta(x', t')\psi(z - x', t - t')dt' + \delta(x)\delta(t), \quad (1.66)$$

sendo  $\eta(x, t)$  a probabilidade por unidade de deslocamento e de tempo, de um caminhante aleatório que tenha chegado em  $x$  no tempo  $t$  e em  $x'$  no tempo  $t'$ , sendo o último termo, produto de duas deltas, a condição inicial do caminhante.

Assim sendo, a função densidade de probabilidade  $W(x, t)$  do caminhante inicialmente em  $x$  no tempo  $t$  é dada por

$$W(x, t) = \int_0^\infty \eta(x, t') G(t - t')dt', \quad (1.67)$$

em que

$$G(t) = 1 - \int_0^t w(t') dt' \quad (1.68)$$

é a probabilidade do caminhante não saltar durante o intervalo de tempo  $(0, t)$ , ou seja, se manter na posição inicial. Aplicando a transformada de Laplace nas equações (1.67) e (1.68) e utilizando o teorema da convolução, tem-se

$$W(x, s) = \frac{1}{s}\eta(x, s)[1 - w(s)]. \quad (1.69)$$

Para se determinar  $\eta(x, s)$  deve-se voltar à equação (1.66) e aplicar a transformada de Laplace sobre a variável temporal e a de Fourier sobre a variável espacial. Fazendo uso das transformadas integrais, tem-se

$$\eta(\kappa, s)[1 - \psi(\kappa, s)] = 1. \quad (1.70)$$

Utilizando o resultado anterior, obtém-se, para uma condição inicial genérica  $W_0(x)$ ,

$$W(\kappa, s) = \frac{[1 - w(s)]W_0(\kappa)}{s[1 - \psi(\kappa, s)]}. \quad (1.71)$$

Essa equação se aplica tanto a sistemas em que apresentam o comprimento do salto acoplado ao tempo de espera, como no caso em que eles são separáveis.

Analisando de maneira formal, podem-se dizer que a equação (1.71) corresponde a uma equação mestra generalizada [31] do tipo

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} K(x - x', t - t')W(x', t')dt'. \quad (1.72)$$

Essa equivalência fica evidente se forem aplicadas as transformadas integrais em (1.71) e, particularmente, se for utilizado o “kernel”

$$K(\kappa, s) = \frac{[\psi(\kappa, s) - w(s)]s}{1 - w(s)}, \quad (1.73)$$

em (1.72). Reescrevendo a equação mestra generalizada em termos da função densidade de probabilidade de salto  $\psi(x, t)$  como uma equação integral, tem-se

$$W(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_0^{\infty} \psi(x - x', t - t')W(x', t')dt' + G(t)\delta(x), \quad (1.74)$$

em que  $G(t)$  é a probabilidade do sistema se manter no estado inicial, do mesmo modo que a equação (1.68). A equação anterior é em essência, a equação de Chapman-Kolmogorov [4], e equações desse tipo são largamente utilizadas para truncar aproximações em equações de difusão fracionária [32].

Escrevendo a função densidade de probabilidade  $W(\kappa, t)$ , equação (1.71), para um caminhante aleatório cuja distribuição de tempo de espera seja caracterizada pelo comportamento assintótico

$$w(t) \sim (\tau/t)^{1+\gamma}, \quad 0 < \gamma < 1, \quad (1.75)$$

pode-se assumir a gaussiana como a função densidade de probabilidades de passos

$$\lambda(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/(2\sigma^2)}, \quad (1.76)$$

sendo que  $\sigma$  é finito. Utilizando essas equações e ignorando os termos de ordens superiores na (1.71), obtém-se

$$W(\kappa, s) = \frac{W_0(\kappa)}{s + \sigma^2 \kappa^2 \tau^{-\gamma} s^{1-\gamma}/2}. \quad (1.77)$$

Invertendo a transformada de Laplace e utilizando propriedades da função de Mittag-Leffler (seção 2.4.1), pode-se escrever

$$W(\kappa, t) = W_0(\kappa) E_\gamma \left[ -\sigma^2 \kappa^2 (t/\tau)^\gamma / 2 \right], \quad (1.78)$$

sendo  $E_\gamma(-\lambda^\gamma t^\gamma)$  a função de Mittag-Leffler, que satisfaz à seguinte equação diferencial

$$\frac{d}{dt} f(t) = -\lambda^\gamma {}_0D_t^{1-\gamma} (f(t)), \quad (1.79)$$

sendo  ${}_0D_t^{1-\gamma}(\dots)$  o operador fracionário na representação de Riemann-Liouville (seção 2.2.2). Invertendo, agora, a transformada de Fourier, em que  $\kappa^2$  corresponde ao operador de derivada parcial de segunda ordem, tem-se, então, a equação de difusão fracionária

$$\frac{\partial}{\partial t} W(x, t) = K_\gamma {}_0D_t^{1-\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} W(x, t), \quad (1.80)$$

com o coeficiente de difusão dado por

$$K_\gamma = \lim_{\tau \rightarrow 0, \sigma^2 \rightarrow 0} \sigma^2 / (2\tau^\gamma). \quad (1.81)$$

Soluções fundamentais para um caminhante partindo de  $x_0 = 0$  no tempo inicial  $t = 0$ , dadas em termos das funções H de Fox, podem ser escritas como

$$W(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4K_\gamma t^\gamma}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \Gamma(1 - \gamma[n+1]/2)} \left( \frac{x^2}{K_\gamma t^\gamma} \right)^{n/2}, \quad (1.82)$$

que, no limite assintótico  $|x| \gg \sqrt{K_\gamma t^\gamma}$ , conduz a

$$W(x, t) \sim \frac{1}{\sqrt{4\pi K_\gamma t^\gamma (2 - \gamma)}} \left( \frac{\gamma |x|}{2\sqrt{K_\gamma t^\gamma}} \right)^{-\frac{1-\gamma}{2-\gamma}} e^{(1-\frac{\gamma}{2})(\frac{\gamma}{2})^{\gamma/(2-\gamma)} (|x|/\sqrt{K_\gamma t^\gamma})^{\frac{2}{2-\gamma}}}. \quad (1.83)$$

A abordagem apresentada considera o movimento Browniano contínuo no tempo, em consequência disso, foi obtida uma equação de difusão com derivadas de ordem não inteira na variável também temporal. Podem ser considerados também, casos com continuidade nos passos do caminhante aleatório, obtendo uma equação de difusão com derivadas fracionárias na posição.

Quando a derivada fracionária é aplicada à variável temporal, tem-se alteração na distribuição de tempo de espera relacionado ao formalismo de CTRW. Essa alteração pode ser analisada através do cálculo do segundo momento.

No caso em que a derivada fracionária é aplicada à variável espacial, a alteração ocorre na distribuição do comprimento dos saltos, conduzindo às distribuições de Lévy, que apresentam comportamento superdifusivo com o segundo momento divergente.

## 2. CÁLCULO FRACIONÁRIO

### 2.1. Breve apanhado histórico

Muitas generalizações e extensões de teorias se motivam naturalmente em momentos de reflexão e de curiosidade para com a natureza e as ferramentas matemáticas utilizadas para tentarmos entendê-la. Do mesmo modo, ocorreu com o cálculo fracionário, tendo seu desenvolvimento se iniciado não muito depois do cálculo diferencial e integral desenvolvido por Newton e Leibniz.

Referências sobre o assunto apresentam um consenso quanto à origem do cálculo fracionário, sendo mais aceita a famosa carta de l'Hôpital à Leibniz no ano de 1695, questionando o significado de, em uma derivada de ordem  $n$ , utilizar  $n = 1/2$ . Leibniz, sem muito rigor, responde l'Hôpital: “Segue que  $d^{1/2}x$  será igual a  $x \sqrt[2]{dx} : x$ , um aparente paradoxo, a partir do qual um dia serão tiradas consequências úteis” [33].

Euler também se dedicou a este problema, propondo em 1730, que interpolações na derivada poderiam auxiliar na obtenção de tais derivadas de ordem não inteira. Indiretamente, no ano de 1772, tem-se Lagrange com uma grande contribuição para o cálculo fracionário, ao desenvolver a chamada lei dos expoentes, mesmo sendo demonstrado posteriormente não ser válida para qualquer função [33, 34, 35].

Lagrange, em 1772, publica “*Sur une nouvelle espèce de calcul relatif à la différentiation à l'intégration des quantités variables*”. A contribuição deste trabalho está na Lei dos Expoentes para operadores de ordem inteira

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

Embora esse resultado publicado por Laplace se restrinja somente a operadores diferenciais de ordem inteira, ele foi de grande importância no desenvolvimento da teoria do cálculo fracionário, em que  $m$  e  $n$  são números não inteiros.

Em 1812, Laplace escreve a derivada fracionária em termos de uma integral [33, 36]. No ano de 1819, o cálculo fracionário foi mencionado pela primeira vez em um texto científico

por Lacroix, ele obteve a derivada fracionária de um polinômio de ordem qualquer, sendo utilizada uma derivada de ordem não natural, menor ou igual à ordem do polinômio escrita em termos da função Gamma [33, 37]

$$\frac{d^n}{dx^n}y = \frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m-n+1)x^{m-n}}. \quad (2.2)$$

Outra representação integral para as derivadas fracionárias foi obtida por Fourier no ano de 1822

$$\frac{d^u}{dx^u}f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\alpha) d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} p^u \cos\left(px - p\alpha + \frac{u\pi}{2}\right) dp, \quad (2.3)$$

dizendo “*The number  $u$  will be regarded as any quantity whatever, positive or negative*” [38], ou seja, sendo  $u$  um número qualquer.

A primeira aplicação para o cálculo fracionário surgiu em 1823, com o problema da tautócrona, que consistia em determinar uma curva tal que, sendo abandonado um corpo sobre qualquer ponto da curva (sujeito apenas à ação gravitacional) seu tempo de descida seja sempre o mesmo. Abel encontrou o tempo de descida como um caso particular da definição de integral fracionária de ordem  $1/2$  a menos de uma constante multiplicativa

$$\int_0^x (x-t)^{-1/2} f(t) dt. \quad (2.4)$$

Essa é precisamente a mesma forma utilizada por Riemann para definir operações [33, 39].

O primeiro grande estudo realizado por Liouville em 1832, motivado por tudo que já havia sido feito, mas principalmente pelos trabalhos de Abel e Fourier em uma sequência de trabalhos [40, 41, 42], publica “*Mémoire sur le changement de la variable dans le calcul des différentielles à indices quelconques*”, obtendo o que é conhecido hoje como a primeira fórmula de Liouville para derivada fracionária:

$$D^\gamma f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n a_n^\gamma e^{a_n x}, \quad f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{a_n x}, \quad (2.5)$$

“sendo  $u$  um número qualquer, inteiro ou fracionário, positivo ou negativo, real ou imaginário”, segundo o autor [43].

Sequencialmente a todos esses trabalhos têm-se muitas outras contribuições de outros autores, porém algumas são consideradas de maior importância. Nesse contexto, tem-se os trabalhos de William Center [44, 45, 46], o primeiro, em 1848, se destaca por tratar de um ponto importante na solidez do formalismo fracionário para o cálculo: a derivada

de uma constante deve ser zero para qualquer ordem. W. Center utilizou o método de Lacroix

$$\left(\frac{d}{dx}\right)^\theta x^m = \frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m-\theta+1)} x^{m-\theta}, \quad \theta > 0, \quad (2.6)$$

sendo  $m = 0$  para qualquer  $\theta > 0$ . O método de Lacroix resulta em um resultado finito. Utilizando agora, o método de Liouville

$$\left(\frac{d}{dx}\right)^\theta x^{-m} = \frac{(-1)^\theta \Gamma(m+\theta)}{\Gamma(m)} x^{-\theta-m}, \quad \theta > 0, \quad m+\theta > 0, \quad (2.7)$$

para  $m = 0$ , tomando-se o limite  $\lim_{m \rightarrow 0} \Gamma(m) = \infty$ , ou seja, a derivada de uma constante é zero, diferentemente do resultado obtido com a representação de Lacroix para a derivada fracionária. W. Center se posiciona da seguinte maneira com relação aos dois resultados obtidos: “*The whole question is therefore now plainly reduced to this, what is  $(d/dx)^\theta x^0$  when  $\theta$  is a positive proper fraction? For when this point is settled, we shall have determined at the same time which of the two systems we must adopt.*” A questão se resolverá quando se souber dizer qual o valor de  $(d/dx)^\theta x^0$  para  $\theta$  igual a uma fração positiva [33, 44].

No ano de 1869, Sonin, partindo da integral de Cauchy, escreveu a derivada fracionária para uma função  $f(x)$  qualquer, tal que

$$D^n f(x) = \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{f(\xi)}{(\xi - x)^{n+1}} d\xi, \quad (2.8)$$

porém não basta substituir  $n$  por  $\gamma$ , uma vez que surge uma ramificação em  $x = \xi$ , e não mais um pólo como ocorria anteriormente. Dessa forma, o contorno  $C$  deve ser modificado para algum do tipo Bromwich [47, 48].

Trabalhos de Riemann descobertos após sua morte foram publicados em 1892. Ele sugeria uma generalização da série de Taylor e para as derivadas

$$D^{-\gamma} f(x) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \int_c^x (x-t)^{\gamma-1} f(t) dt + \Phi(x), \quad (2.9)$$

em que foi introduzida a função  $\Phi(x)$  para dar conta da ambiguidade gerada pelo limite de integração inferior, sendo esta posteriormente eliminada, não estando presente na representação atual de Riemann-Liouville, que será vista adiante.

Os trabalhos no decorrer da construção do que se conhece hoje por cálculo fracionário não param por aqui, do mesmo modo que não foram apresentados todos eles desde o

surgimento até 1892 com Liouville, importantes autores não foram citados, como Letnikov, Caputo, Grünwald, entre outros. Porém, a seguir, passa-se às definições de derivadas e às integrais fracionárias.

## 2.2. Derivada fracionária

Existem algumas das diferentes representações do operador fracionário  $D^\gamma$ , de modo que a escolha de qual representação utilizar depende do problema a ser tratado. Se o alvo são equações diferenciais com condições de contorno, utiliza-se a representação de Caputo e Riemann-Liouville, mas, se o trabalho consiste em problemas numéricos, convém utilizar a representação de Grünwald-Letnikov para o operador fracionário [49, 50, 51]. Não serão apresentados os desenvolvimentos necessários para escrever as diferentes representações das derivadas fracionárias, uma vez que este não é o foco principal deste trabalho.

### 2.2.1. Grünwald-Letnikov

Inicialmente, são unificadas as notações escrevendo a derivada de ordem inteira como sucessivas integrais. Utilizando a definição de derivada como um limite, escrevendo esta para uma determinada ordem  $p$  e fazendo uso da notação dos coeficientes dos binômios de Newton, é possível generalizar o resultado para um  $p$  qualquer

$${}_a D_t^p f(t) = \lim_{h \rightarrow 0; ah=t-a} h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(t - rh) = \lim_{h \rightarrow 0; ah=t-a} f_h^{(p)}(t), \quad (2.10)$$

em que

$$f_h^{(p)}(t) = h^{-p} \sum_{r=0}^n (-1)^r \binom{p}{r} f(t - rh), \quad (2.11)$$

sendo  ${}_a D_t^p$  o operador diferencial para uma derivada de ordem  $p > 0$  e sendo  $a$  e  $t$  os terminais ou limites da operação. Utilizando propriedades dos binômios de Newton, é possível escrever o limite em termos de uma soma

$$\begin{aligned} {}_a D_t^p f(t) &= f_h^{(p)}(t) \\ &= \sum_{k=0}^m \frac{f^{(k)}(a)(t-a)^{-p+k}}{\Gamma(-p+k+1)} \\ &\quad + \frac{1}{\Gamma(-p+m+1)} \int_a^t (t-\tau)^{m-p} f^{(m+1)}(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (2.12)$$

sendo consideradas contínuas as derivadas da função  $f^{(k)}$ , ( $k = 1, 2, \dots, m + 1$ ) no intervalo  $[a, t]$ , com  $m$  inteiro tal que  $m > p - 1$ .

A representação da derivada fracionária de Grünwald-Letnikov como um limite não é interessante, pois impossibilita grande liberdade de manipulação, diferentemente da equação (2.35), em que a derivada de ordem não inteira é escrita como uma integral, facilitando assim, a resolução de problemas.

### 2.2.2. Riemann-Liouville

Analogamente ao procedimento realizado para escrevermos a representação de Grünwald-Letnikov, pode-se também, escrever as derivadas e as integrais em uma mesma notação para a representação de Riemann-Liouville. Através de uma função genérica contínua e integrável em um intervalo finito, é possível escrever a  $(k - n)$ -ésima derivada da função  $f(t)$  como

$$f^{(k-n)}(t) = \frac{1}{\Gamma(n)} D^k \int_a^t (t - \tau)^{n-1} f(\tau) d\tau, \quad (2.13)$$

sendo  $(a, t)$  o intervalo em que  $f(t)$  é contínua e integrável, e  $D^k$  com  $k \geq 0$  representando  $k$  diferenciações. Pode-se generalizar esta última para uma ordem qualquer mantendo o inteiro  $k$ , e substituindo  $n$  por um número real qualquer, tal que  $k - \alpha > 0$ , de modo a obter

$${}_a \mathcal{D}_t^{k-\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \frac{d^k}{dt^k} \int_a^t (t - \tau)^{\alpha-1} f(\tau) d\tau, \quad (0 < \alpha \leq 1), \quad (2.14)$$

sendo necessário  $\alpha > 0$  para garantir a convergência da integral. Reescrevendo a equação anterior sem perda de generalidade, para  $0 < \alpha \leq 1$ , sendo  $p = k - \alpha$  tem-se

$${}_a \mathcal{D}_t^p f(t) = \frac{1}{\Gamma(k-p)} \frac{d^k}{dt^k} \int_a^t (t - \tau)^{k-p-1} f(\tau) d\tau, \quad (k - 1 \leq p < k). \quad (2.15)$$

Essa é a representação de Riemann-Liouville para a derivada fracionária. É relevante o fato dessa representação ser uma derivada de ordem inteira de uma integral fracionária. Essa definição foi de grande importância no desenvolvimento da teoria de derivadas e de integrais fracionárias, assim como nas aplicações em matemática, na definição de novas funções, na resolução de equações diferenciais [52], entre outras.

### 2.2.3. Caputo

Como visto, a representação de Riemann-Liouville teve grande repercussão. Aplicações em problemas de contorno que surgem na física e nas engenharias, alimentados pela necessidade de aplicações, precisam de funções e suas derivadas bem definidas nas fronteiras do problema, em que falha a definição de Riemann-Liouville. Dessa forma, havia um conflito entre a bem estabelecida e elegante matemática com as necessidades práticas.

Colocando um fim nesse impasse, Caputo, em [53], escreve sua representação para a derivada de ordem não inteira

$${}_a^C D_t^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha - n)} \int_a^t \frac{f^{(n)}(\tau)}{(t - \tau)^{\alpha+1-n}} d\tau, \quad (n - 1 < \alpha < n), \quad (2.16)$$

em que  $f(t)$  é restrito às condições de continuidade já conhecidas, e quando  $\alpha \rightarrow n$ , a representação de Caputo se torna uma derivada usual da função  $f(t)$ .

## 2.3. Transformadas integrais

Tendo em vista as aplicações das derivadas fracionárias na física e nas engenharias, mais especificamente na descrição de sistemas de comportamento não usual, sendo estes sistemas geralmente descritos através de equações diferenciais, tem-se então, a tarefa de resolver equações diferenciais de ordem não inteira. Uma grande ferramenta nesta tarefa são as transformadas integrais. Neste sentido, serão apresentadas nesta seção as transformadas integrais de Laplace e Fourier das principais representações dos operadores diferenciais fracionários.

### 2.3.1. Laplace

#### Derivada fracionária de Riemann-Liouville

A transformada de Laplace da representação da derivada fracionária de Riemann-Liouville é obtida utilizando sua integral fracionária. Sejam as integrais fracionárias de Grünwald-Letnikov e de Riemann-Liouville de ordem  $p > 0$  definidas por

$${}_a \mathbf{D}_t^{-p} f(t) = \frac{1}{\Gamma(p)} \int_a^t (t - \tau)^{p-1} f(\tau) d\tau, \quad (2.17)$$

pode-se escrevê-las como uma convolução das funções  $g(t) = t^{p-1}$  e  $f(t)$  tal que

$${}_a \mathbf{D}_t^{-p} f(t) = t^{p-1} f(t), \quad (2.18)$$

sendo a transformada de Laplace da função  $t^{p-1}$

$$G(s) = L\{t^{p-1}; s\} = \Gamma(p)s^{-p}. \quad (2.19)$$

Dessa forma, com a convolução para a transformada de Laplace

$$L\{f(t)g(t); s\} = F(s) G(s), \quad (2.20)$$

obtem-se a transformada de Laplace da integral fracionária de Riemann-Liouville e de Grünwald-Letnikov:

$$L\{{}_0\mathbf{D}_t^{-p} f(t); s\} = L\{{}_0D_t^{-p} f(t); s\} = s^{-p}F(s). \quad (2.21)$$

Atendo-se à transformada de Laplace da derivada fracionária de Riemann-Liouville, pode-se escrevê-la da seguinte forma:

$${}_0\mathbf{D}_t^p f(t) = g^{(n)}(t), \quad (2.22)$$

$$g(t) = {}_0\mathbf{D}_t^{-(n-p)} f(t) = \frac{1}{\Gamma(k-p)} \int_0^t (t-\tau)^{n-p-1} f(\tau) d\tau, \quad (2.23)$$

$(n-1 \leq p \leq n).$

Utiliza-se a transformada de Laplace para uma derivada de ordem inteira

$$L\{f^{(n)}(t); s\} = s^n G(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-k-1} g^{(k)} = s^n G(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k g^{(n-k-1)}(0). \quad (2.24)$$

A transformada de Laplace da função  $g(t)$  é dada por

$$G(s) = s^{-(n-p)} F(s). \quad (2.25)$$

Em conjunto com a definição de derivada fracionária de Riemann-Liouville

$${}_0\mathbf{D}_t^p f(t) = \frac{1}{\Gamma(k-p)} \frac{d^k}{dt^k} \int_0^t (t-\tau)^{k-p-1} f(\tau) d\tau, \quad (k-1 \leq p < k), \quad (2.26)$$

considerado limite inferior  $a = 0$ , tem-se que

$$g^{n-k-1}(t) = \frac{d^{n-k-1}}{dt^{n-k-1}} {}_0\mathbf{D}_t^{-(n-p)} f(t) = {}_0\mathbf{D}_t^{p-k-1} f(t). \quad (2.27)$$

Substituindo (2.25) e (2.27) em (2.24) obtém-se a expressão final para a transformada de Laplace da derivada fracionária de Riemann-Liouville de ordem  $p > 0$ :

$$L\{{}_0\mathbf{D}_t^p f(t); s\} = s^p F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k \left[ {}_0\mathbf{D}_t^{p-k-1} f(t) \right]_{t=0}, \quad (2.28)$$

$(n-1 \leq p < n).$

## Derivada fracionária de Caputo

Visando á estabilidade da transformada de Laplace da derivada fracionária de Caputo, podendo a derivada fracionária ser escrita como

$${}_a^C D_t^\alpha f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha - n)} \int_a^t \frac{f^{(n)}(\tau) d\tau}{(t - \tau)^{\alpha+1-n}}, \quad (n - 1 < \alpha < n), \quad (2.29)$$

escreve-se ela da seguinte forma:

$${}_0^C D_t^p f(t) = {}_0\mathbf{D}_t^{-(n-p)} g(t), \quad g(t) = f^{(n)}(t), \quad (2.30)$$

$$(n - 1 < p \leq n).$$

Utilizando agora (2.31) para a transformada de Laplace da integral fracionária de Riemann-Liouville tem-se

$$L\{{}_0^C D_t^p f(t); s\} = s^{-(n-p)} G(s), \quad (2.31)$$

que, de acordo com (2.24),

$$G(s) = s^n F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-k-1} f^{(k)}(0) = s^n F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^k f^{(n-k-1)}(0). \quad (2.32)$$

Substituindo a última em (2.31), obtém-se a transformada de Laplace da fórmula de Caputo para a derivada fracionária:

$$L\{{}_0^C D_t^p f(t)\} = s^p F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{p-k-1} f^{(k)}(0), \quad (2.33)$$

$$(n - 1 < p \leq n). \quad (2.34)$$

Dessa maneira, a derivada fracionária, segundo Caputo, torna-se mais apropriada no tratamento de problemas de contorno, pois sua transformada de Laplace depende da condição inicial da função. A transformada de Laplace costuma ser utilizada na resolução de equações diferenciais de ordem não inteira.

## Derivada fracionária de Grünwald-Letnikov

Considera-se, primeiramente, o caso em que  $0 \leq p < 1$ , sendo a derivada fracionária de Grünwald-Letnikov, com limite inferior  $a = 0$  para a função  $f(t)$  e contorno em  $t = 0$ ,

escrita como:

$$\begin{aligned}
{}_a D_t^p f(t) &= \lim_{k=0, n_h=t-a} f_h^p(t) \\
&= \sum_{k=0}^m \frac{f^{(k)}(a)(t-a)^{-p+k}}{\Gamma(-p+k+1)} + \frac{1}{\Gamma(-p+m+1)} \int_a^t (t-\tau)^{m-p} f^{(m+1)}(\tau) d\tau. \\
&= {}_0 D_t^p f(t) = \frac{f(0)t^{-p}}{\Gamma(1-p)} \int_0^t (t-\tau)^{-p} f'(\tau) d\tau.
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Utilizando a equação (2.19), a convolução e a transformada de Laplace da derivada fracionária de ordem inteira (2.24), obtém-se

$$L\{{}_0 D_t^p f(t); s\} = \frac{f(0)}{s^{1-p}} + \frac{1}{s^{1-p}} (sF(s) - f(0)) = s^p F(s), \tag{2.36}$$

que é a transformada de Laplace da representação de Grünwald-Letnikov para a derivada de ordem não inteira.

### 2.3.2. Fourier

Uma função qualquer absolutamente integrável em um intervalo  $(-\infty, \infty)$ , sua transformada exponencial de Fourier é dada por

$$\mathcal{F}\{f(t); \omega\} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} f(t) dt, \tag{2.37}$$

com inversa

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(\omega) d\omega. \tag{2.38}$$

Com isso, pode-se escrever algumas considerações necessárias posteriormente. Seja a convolução

$$f(t) * g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t-\tau)g(\tau) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)g(t-\tau) d\tau, \tag{2.39}$$

sendo as duas funções definidas no mesmo intervalo designado para a existência da transformada individual, a transformada de Fourier é dada por

$$\mathcal{F}\{f(t) * g(t); \omega\} = H(\omega)G(\omega). \tag{2.40}$$

Também convém apresentar a transformada de Fourier de uma derivada de ordem inteira

$$\mathcal{F}\{f^{(n)}; \omega\} = (-i\omega)^n H(\omega). \tag{2.41}$$

## Integrais fracionárias

Primeiramente, para calcular a transformada de Fourier da integral fracionária de Riemann-Liouville, considera-se o limite inferior  $a = -\infty$ , ou seja,

$${}_{-\infty}\mathbf{D}_t^{-\alpha} g(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_{-\infty}^t (t - \tau)^{\alpha-1} g(\tau) d\tau, \quad (2.42)$$

em que  $0 < \alpha < 1$ . Calcula-se, de início, a transformada de Laplace da função

$$h(t) = \frac{t^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}. \quad (2.43)$$

De acordo com a (2.19), tem-se

$$\frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-st} dt = s^{-\alpha}, \quad (2.44)$$

fazendo  $s = i\omega$ , com  $\omega$  real e por meio do teorema de Dirichlet obtém-se a integral (2.44), convergente para  $0 < \alpha < 1$ . Seja a transformada de Fourier da função

$$h_+(t) = \begin{cases} \frac{t^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}, & (t > 0) \\ 0, & (t \leq 0), \end{cases}$$

da forma

$$\mathcal{F}\{h_+(t); \omega\} = (-i\omega)^{-\alpha}. \quad (2.45)$$

A transformada de Fourier da integral fracionária de Riemann-Liouville (2.42) será escrita como uma convolução das funções  $h_+(t)$  com  $g(t)$ , tal como segue

$${}_{-\infty}\mathbf{D}_t^{-\alpha} f(t) = h_+(t) * g(t), \quad (2.46)$$

utilizando

$$\mathcal{F}\left\{{}_{-\infty}\mathbf{D}_t^{-\alpha} g(t); \omega\right\} = (i\omega)^{-\alpha} G(\omega), \quad (2.47)$$

em que  $G(\omega)$  é a transformada de Fourier da função  $g(t)$ .

A equação (2.47) também é válida para obter a transformada de Fourier das representações de Grünwald-Letnikov e Caputo, trocando o “kernel” por  ${}_{-\infty}D_t^{-\alpha}$  e  ${}_{-\infty}^C D_t^{-\alpha}$ , respectivamente.

## Derivadas fracionárias

Considerando o limite inferior  $a = -\infty$  e exigindo um comportamento suave de  $g(t)$  e de suas derivadas para  $t \rightarrow -\infty$ , através de integrações por partes, é possível escrever as definições de Riemann-Liouville, Grünwald-Letnikov e Caputo da mesma forma:

$$\left. \begin{array}{l} -\infty \mathbf{D}_t^\alpha g(t) \\ -\infty D_t^\alpha g(t) \\ -\infty^C D_t^\alpha g(t) \end{array} \right\} = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_{-\infty}^t \frac{g^{(n)}(\tau) d\tau}{(t-\tau)^{\alpha+1-n}} = -\infty \mathbf{D}_t^{\alpha-n} g^{(n)}(t), (n-1 < \alpha < n).$$

A transformada de Fourier de (2.3.2), utilizando a equação (2.47) e, também, a transformada de Fourier de uma derivada de ordem inteira, pode ser escrita como:

$$\mathcal{F}\{D^{(\alpha)}g(t); \omega\} = (-i\omega)^\alpha G(\omega), \quad (2.48)$$

sendo  $D^\alpha$  qualquer das representações nas condições exigidas anteriormente, quando o limite inferior  $a = -\infty$  e a função  $g(t)$  é suave.

## 2.4. Uma interpretação geométrica e probabilística para a derivada fracionária de Grünwald-Letnikov

Uma interpretação para a derivada de ordem não inteira é de suma importância à medida que ela vem ganhando aplicabilidade. Essa interpretação é complicada devido ao grande número de representações do operador de derivada fracionária. Contudo, J. A. T. Machado [54] traz uma interessante análise da representação de Grünwald-Letnikov do ponto de vista geométrico e probabilístico, associando, ainda, com o eventos passados da função a ser derivada, o que nos remete a processos não Markovianos relacionados à difusão anômala.

J. A. T. Machado escreve a representação de Grünwald-Letnikov para o operador de derivada fracionária de uma função  $x(t)$ ,  $D^\alpha[x(t)]$  como:

$$D^\alpha[x(t)] = \lim_{h \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{\infty} \gamma(\alpha, k) x(t - kh) \right] \quad (2.49)$$

$$\gamma(\alpha, k) = (-1)^k \frac{\Gamma(\alpha + 1)}{k! \Gamma(\alpha - k + 1)} \quad (2.50)$$

em que  $h$  é um incremento de tempo. Observando (2.50) para  $0 < \alpha < 1$ , tem-se que

$$\gamma(\alpha, 0) = 1, \quad (2.51)$$

$$-\sum_{k=1}^{\infty} \gamma(\alpha, k) = 1. \quad (2.52)$$

Se analisadas do ponto de vista da teoria de probabilidade, a equação (2.51) mostra que o “presente” ( $x(0)$ ) é visto na equação (2.49) com probabilidade 1 de ocorrer, e a equação (2.52) corresponde à normalização de todos os eventos, tanto “passado” quanto “futuro”. Desse forma, a expressão  $-\sum_{k=1}^{\infty} \gamma(\alpha, k)x(t - kh)$  pode ser vista como um valor esperado  $E(X)$ , de uma determinada variável ramdômica  $X$ , de modo que  $P(X = x(kh)) = |\gamma(\alpha, k)|, k = 1, 2, \dots, 0 < \alpha < 1$ .

Considerando esse ponto de vista, a definição de Grünwald-Letnikov fica como a inclinação entre a reta formada pela função no tempo presente e o valor esperado  $E(X)$  com o eixo temporal, representando o “presente” da função  $x$  como uma média aritmética entre “passado/futuro”, como ilustrado na Figura (2.1). Quando o incremento  $h \rightarrow 0$  o ângulo  $\theta \rightarrow D^\alpha[x(t)]$ .

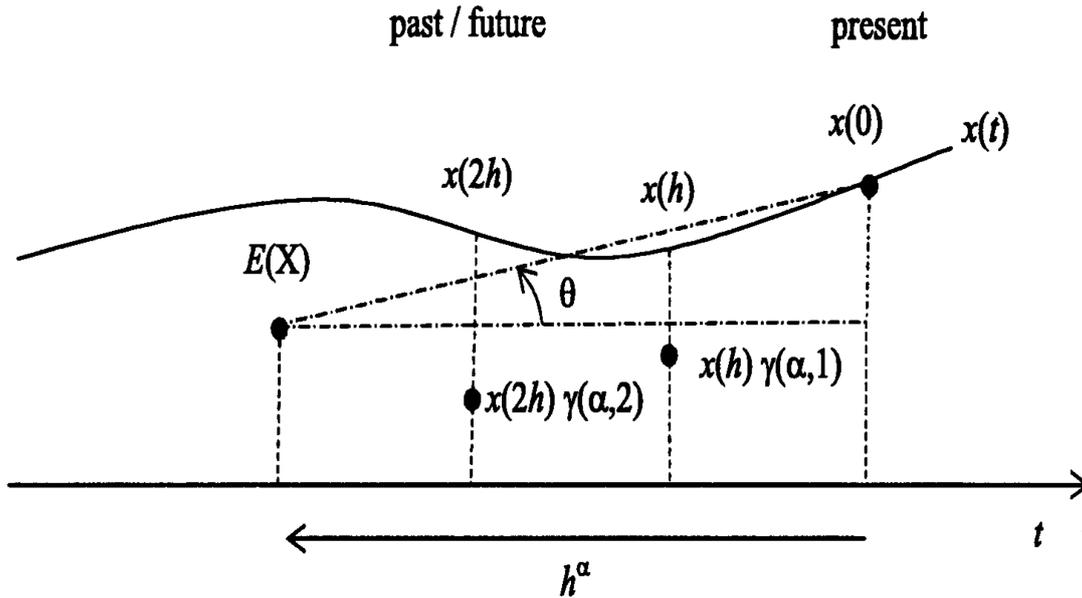


Figura 2.1: Interpretação geométrica e probabilística da derivada fracionária de Grünwald-Letnikov de ordem  $\alpha$  de uma função  $x(t)$  [54].

## 2.5. Função de Mittag-Leffler e função H de Fox, funções especiais em cálculo fracionário

O cálculo fracionário tornou-se uma ferramenta de grande importância no estudo de modelos matemáticos para a descrição de sistemas físicos. Em geral, esses modelos são constituídos de equações diferenciais, desse modo, com o uso das derivadas não inteiras, tem-se então equações diferenciais fracionárias, cujas soluções não são dadas pelas mesmas funções conhecidas do cálculo de ordem inteira, como a exponencial, por exemplo, mas sim por generalizações dessas funções. Constituinte assim as funções especiais em cálculo fracionário. Duas dessas funções especiais são o alvo de abordagem desta seção, que apresenta suas definições, suas propriedades importantes a serem utilizadas posteriormente e suas transformadas integrais.

### 2.5.1. Função de Mittag-Leffler

A função de Mittag-Leffler foi introduzida por G. M. Mittag-Leffler através dos trabalhos [55, 56, 57] e, também, estudada por A. Wiman em [58, 59]. Ela é escrita como

$$E_{\alpha}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + 1)}, \quad (2.53)$$

inicialmente representada para um parâmetro  $\alpha$ , mas posteriormente generalizada para três parâmetros. A generalização para dois parâmetros da função de Mittag-Leffler foi proposta por Agarwal em [60], sendo escritas posteriormente diversas relações. A função de dois parâmetros equivale à primeira, sendo agora o termo de soma na função gamma genérico:

$$E_{\alpha,\beta}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta)}, \quad (\alpha > 0, \beta > 0). \quad (2.54)$$

A partir dele, pode-se escrever algumas propriedades:

$$E_{1,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} = e^z; \quad (2.55)$$

$$E_{1,m}(z) = \frac{1}{z^{m-1}} \left\{ e^z - \sum_{k=0}^{m-2} \frac{z^k}{k!} \right\}, \quad (m = 1, 2, \dots); \quad (2.56)$$

$$E_{2,1}(z^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{(2k)!} = \cosh(z); \quad (2.57)$$

$$E_{2,2}(z^2) = \frac{1}{z} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k+1}}{(2k+1)!} = \frac{\sinh(z)}{z}; \quad (2.58)$$

$$E_{1/2,1}(z) = e^{z^2} \operatorname{erfc}(-z); \quad (2.59)$$

$$E_{\alpha,\beta}(z) = zE_{\alpha,\alpha+\beta}(z) + \frac{1}{\Gamma(\beta)}; \quad (2.60)$$

$$E_{\alpha,1}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha+1)} \equiv E_{\alpha}(z). \quad (2.61)$$

Pode ainda, ser escrita uma versão mais geral para a função de Mittag-Leffler contendo três índices:

$$E_{\alpha,\beta}^{\gamma}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\gamma)_k z^k}{\Gamma(\alpha k + \beta) k!}, \quad (\alpha, \beta, \gamma > 0). \quad (2.62)$$

Essa representação também pode ser escrita em termos das integrais de Mellin-Branes da seguinte forma [61, 62]

$$E_{\alpha,\beta}^{\gamma}(z) = \frac{1}{2\pi i \Gamma(\gamma)} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{\Gamma(s)\Gamma(\gamma-s)}{\Gamma(\beta-\alpha s)} (-z)^{-s} ds, \quad |\arg z| < \pi, \quad (2.63)$$

sendo  $\alpha$  um número real positivo,  $\beta$  e  $\gamma$  complexos, em que a parte real de  $\beta$  deve ser maior que zero, sendo ainda,  $\gamma \neq 0, -1, -2, \dots$

Como foi dito, as transformadas integrais da função de Mittag-Leffler são de grande importância, assim sendo, considera-se a função de Mittag-Leffler de dois parâmetros. Seja a transformada de Laplace

$$F(s) = L\{f(t); s\} = \int_0^{\infty} e^{st} dt, \quad (2.64)$$

$$f(t) = L^{-1}\{F(s); t\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{st} F(s) ds, \quad (2.65)$$

através da qual tem-se

$$L\{t^{\beta-1} E_{\alpha,\beta}(ax^{\alpha}); s\} = \int_0^{\infty} e^{-sx} x^{\beta-1} E_{\alpha,\beta}(ax^{\alpha}) dx$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^{\infty} e^{-sx} x^{\beta-1} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^k x^{\alpha k}}{\Gamma(ak + \beta)} dx \\
&= \frac{s^{\alpha-\beta}}{s^\alpha - a},
\end{aligned} \tag{2.66}$$

assim, pode-se escrever a transformada de Laplace da função de Mittag-Leffler

$$L\{E_\alpha(ax^\alpha); s\} = \frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha - a}. \tag{2.67}$$

Torna-se interessante também, escrever a inversão que nos fornece a função de Mittag-Leffler

$$L^{-1}\left\{\frac{s^{\alpha-1}}{s^\alpha - a}; x\right\} = E_\alpha(ax^\alpha). \tag{2.68}$$

### 2.5.2. Função H de Fox

Mencionada anteriormente a motivação que torna importante o estudo dessa função. Ela foi denominada função H, por Fox, no ano de 1961 [52], em que ela é apresentada como uma generalização de muitas funções especiais: a  $E$  de MacRobert, a hipergeométrica de Wrigth, a função  $G$  de Meijer e, também a de Mittag-Leffler, vista na seção anterior, entre outras. Entretanto, a função H já havia sido mencionada anteriormente no tratado de Bateman de 1953 [63].

Fox tomou conhecimento sobre o tratado de Bateman somente no ano de 1966, por esse fato, parou de pesquisar sobre a função H. Antes de encerrar sua contribuição, Fox, publicou ainda [64] em 1965. No trabalho de 1953 a função H foi escrita em termos de uma integral de Mellin-Branes, uma integral de contorno em que se tem a divisão de produtos de funções gama, sendo o contorno relacionado aos pólos das funções gama.

$$\begin{aligned}
H_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] &= H_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_1, A_1), \dots, (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1), \dots, (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_L \chi(\xi) x^{-\xi} d\xi \\
\chi(\xi) &= \frac{\prod_{j=1}^m \Gamma(b_j - B_j \xi) \prod_{j=1}^n \Gamma(1 - a_j + A_j \xi)}{\prod_{j=m+1}^q \Gamma(1 - b_j + B_j \xi) \prod_{j=n+1}^p \Gamma(a_j - A_j \xi)},
\end{aligned} \tag{2.69}$$

sendo  $m, n, p$  e  $q$  inteiros tais que  $0 \leq n \leq p$  e  $1 \leq m \leq q$ .

Algumas propriedades da função H de Fox podem ser encontradas na referência [61], as quais,

(i) para  $k > 0$ :

$$\mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = k \mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ x^k \left| \begin{matrix} (a_p, kA_p) \\ (b_q, kB_q) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.70)$$

(ii) para multiplicação:

$$x^k \mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_p + kA_p, A_p) \\ (b_q + kB_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.71)$$

(iii) para  $n \geq 1$  e  $q > m$ :

$$\mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_1, A_1)(a_2, A_2) \cdots (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1) \cdots (b_{q-1}, B_{q-1})(a_1, A_1) \end{matrix} \right. \right] = \mathbb{H}_{p-1, q-1}^{m, n-1} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_2, A_2) \cdots (a_p, A_p) \\ (b_1, B_1) \cdots (b_{q-1}, B_{q-1}) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.72)$$

(iv) para  $m \geq 2$  e  $p > n$ , é válido:

$$\mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_1, A_1) \cdots (a_{p-1}, A_{p-1})(b_1, B_1) \\ (b_1, B_1)(b_2, B_2) \cdots (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] = \mathbb{H}_{p-1, q-1}^{m-1, n} \left[ x \left| \begin{matrix} (a_2, A_2) \cdots (a_{p-1}, A_{p-1}) \\ (b_2, B_2) \cdots (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.73)$$

(v) para relações com a função de Mittag-Leffler:

$$E_\alpha(x) = \mathbb{H}_{1,2}^{1,1} \left[ -x \left| \begin{matrix} (0,1) \\ (0,1)(0,\alpha) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.74)$$

$$E_{\alpha,\beta}(x) = \mathbb{H}_{1,2}^{1,1} \left[ -x \left| \begin{matrix} (0,1) \\ (0,1)(1-\beta,\alpha) \end{matrix} \right. \right], \quad (2.75)$$

$$E_{\alpha,\beta}^\gamma(x) = \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \mathbb{H}_{1,2}^{1,1} \left[ -x \left| \begin{matrix} (1-\gamma,1) \\ (0,1)(1-\beta,\alpha) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.76)$$

(vi) para relação com a função exponencial:

$$\mathbb{H}_{1,0}^{0,1} [x |_{(0,1)}] = e^{-x}; \quad (2.77)$$

(vii) para a transformada de cos-Fourier:

$$\int_0^{\infty} \mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ k \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right] \cos(kx) dx = \frac{\pi}{x} \mathbb{H}_{q+1, p+2}^{n+1, m} \left[ x \left| \begin{matrix} (1-b_q, B_q), (1, 1/2) \\ (1, 1), (1-a_p, A_p), (1, 1/2) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.78)$$

(viii) para a transformada de Laplace:

$$L \left\{ x^{\gamma-1} \mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ ax^{\sigma} \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; s \right\} = s^{-\gamma} \mathbb{H}_{p+1, q}^{m, n+1} \left[ as^{-\sigma} \left| \begin{matrix} (1-\gamma, \sigma), (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; \quad (2.79)$$

(ix) para a transformada Inversa de Laplace:

$$L^{-1} \left\{ s^{-\gamma} \mathbb{H}_{p,q}^{m,n} \left[ as^{\sigma} \left| \begin{matrix} (a_p, A_p) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]; t \right\} = t^{\gamma-1} \mathbb{H}_{p+1, q}^{m, n} \left[ at^{-\sigma} \left| \begin{matrix} (a_p, A_p), (\gamma, \sigma) \\ (b_q, B_q) \end{matrix} \right. \right]. \quad (2.80)$$

Existem muitas outras relações e propriedades da função H de Fox, também, variadas relações com muitas outras funções conhecidas, sendo essas apenas algumas das mais úteis em cálculo de ordem não inteira’.

### 3. MODELO DO PENTE EM UM MEIO SEMI-INFINITO

O estudo de modelos difusivos que descrevem sistemas em que a difusão é limitada geometricamente, ou por algum vínculo externo, como uma força ou um campo externo, são interessantes no estudo de fenômenos difusivos, por exemplo, em [65, 66, 67, 68]. Em [65], tem-se uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de determinado objeto poroso, Figura (3.1.a). Em um meio deste tipo, o vínculo a que o difusor estaria sujeito seria as próprias limitações dos poros do material. No caso de [66], tem-se o estudo da difusão de pulsos eletrônicos em neurônios, sendo os axônios e os dendritos os limitadores, como pode ser visto nas figuras (3.1.b) e (3.1.c). Em [68], é apresentado um arranjo tridimensional de “clusters” de percolação, que pode ser visto na figura (3.1.d), no qual os agentes difusores podem ficar aprisionados ou “percolar” determinado “cluster”.

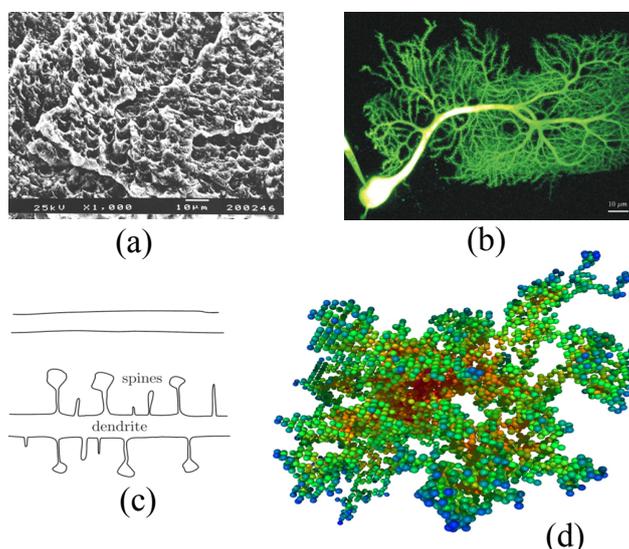


Figura 3.1: Exemplos de sistemas em que ocorre difusão com algum tipo de vínculo geométrico. Em (a), uma imagem de um meio poroso obtida por microscopia eletrônica de varredura [65]. As figuras (b) e (c) são neurônios, sendo (b) um esquema que ilustra um vínculo cujo pulso eletrônico está sujeito [66, 67]. Em (d), uma ilustração tridimensional de um “cluster” de percolação [68].

Neste capítulo, serão investigadas as soluções, a probabilidade de sobrevivência e a distribuição do tempo de primeira passagem para um processo difusivo bidimensional sujeito à limitação geométrica, denominado modelo do pente (“*comb-model*”). Primeiramente, é apresentada uma breve e sucinta descrição do estudo desse modelo, resultando no que hoje se conhece.

### 3.1. Surgimento e equacionamento do modelo do pente

O modelo do pente consiste em uma adequação feita na equação de difusão para que descreva sistemas com vínculo geométrico. Dessa forma, ele pode ser utilizado em inúmeras aplicações em que haja difusão em meios porosos, por exemplo, em limitações geométricas devido a potenciais externos, em sistemas biológicos como estruturas de tecidos em organismos para aplicação de fármacos, entre outros. O desenvolvimento desse modelo tal como se conhece hoje se inicia com estudos em “*clusters*” de percolação.

A sequência de estudos de difusão em “*clusters*” de percolação tem origem com o trabalho de Broadbent e Hammersley [69] no ano de 1957, em que foram consideradas redes em um meio estático aleatório, através do qual um fluido se difunde, sendo determinado o limiar de percolação para esse sistema.

Em 1976, Gennes [70] denominou o problema de caminhada aleatória em “*clusters*” de percolação como “a formiga no labirinto”, movimento análogo ao andar do bêbado para o movimento Browniano, de maneira que os “*clusters*” funcionam como as ramificações do labirinto, podendo o inseto atravessá-lo (percolar) ou ficar preso em algum “*cluster*” sem volta (armadilha). Tem-se também, como pioneiros nesses estudos, os trabalhos de Skal e Shklovski [71] em 1976 e o de Stanley [72] em 1977.

Na década de 1980, esses estudos receberam motivação do formalismo das estruturas fractais com Mandelbrot [73, 74]. Em estruturas desse tipo, a difusão geralmente ocorre de maneira não usual, como mostraram Aharony, Mandelbrot e Alexander [75] no estudo do limiar de transição utilizando simulações, também Ben-Avraham e Havlin [76] com a caminhada aleatória e por Panday e Stauffer em [77].

A forma mais conhecida e hoje estudada modelo do pente surgiu em 1984, com um trabalho de White e Barma [78] eles estudaram a difusão anômala em “*clusters*” de percolação com viés topológico, dado por meio de um campo externo. O campo externo cria um fator tendencioso para a direção do passo, induzindo o deslocamento na direção do

campo e criando armadilhas nos finais da rede, de modo que, para sair, o movimento deve ser em sentido contrário ao campo. White e Barma fizeram uso de uma cadeia linear do tipo espinha dorsal (“*backbone*”) com sítios espaçados de maneira uniforme. De cada um deles originam-se ramificações na direção do campo com comprimentos aleatórios. A essa estrutura denominou-se “*comblike structure*”, “*random comb*” ou, simplesmente, “*comb model*”.

Posteriormente, foram realizados outros importantes trabalhos utilizando a caminhada aleatória, tornando os comprimentos das ramificações dados por uma distribuição exponencial, lei de potências e comprimentos infinitos [78, 79, 80, 81, 82, 83].

O equacionamento do modelo do pente como se conhece hoje foi proposto por Arkhincheev e Baskin [84] no ano de 1991, segundo uma sugestão de A. V. Chaplik, como é citado no artigo. Isso se deu multiplicando o termo difusivo da componente  $x$  de uma equação de difusão bidimensional por uma delta de Dirac de  $y$ , ou seja,

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \delta(y)\mathcal{D}_x\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) + \mathcal{D}_y\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t), \quad (3.1)$$

de modo a existir deslocamento em  $x$  somente para  $y = 0$  (“*backbone*”), sendo o deslocamento em  $y$  sempre perpendicular (ramificações). Para esse sistema, Arkhincheev e Baskin obtiveram o valor médio da função de Green para  $y = 0$ , proporcional a  $t^{-1}$ , o que indica que o número total de partículas no eixo  $x$  diminui com o tempo, uma vez que as partículas se difundem na direção  $y$ . Obtiveram, também, o deslocamento quadrático médio, proporcional a  $t^{1/2}$ , caracterizando assim, um processo subdifusivo.

Foram considerados em trabalhos posteriores, os “braços” do pente de tamanhos finitos e arbitrários, com termo de arraste, campo elétrico externo e relaxação de carga [85]; e com ramificações de tamanhos dados por distribuições de probabilidade [86]. Neste caso, fez-se uso da aproximação de campo médio para o caso de uma distribuição Gaussiana, observando comportamento anômalo quando  $t \ll 0$ , comportamento usual nos casos em que  $t \gg 0$  e também, para o caso de uma lei de potência  $f(l) \sim l^{-\gamma}$ , fornecendo  $\langle x^2(t) \rangle \sim t^{(2-\gamma)/2}$ .

A equação de Fokker-Planck foi escrita com derivada fracionária temporal de ordem  $1/2$  para o modelo do pente, sendo acrescentado de um termo de arraste na direção  $x$  do movimento por Zahran, El-Wakil e Abulwafa [87, 88]. As soluções foram obtidas utilizando método dos operadores para os momentos associados à distribuição de probabilidade  $\rho(x, t)$ , obtendo assim, o comportamento subdifusivo no “*backbone*”. Eles

obtiveram ainda a equação de Fokker-Planck fracionária no espaço e no tempo [89, 90]. Foi estudado também, o caso não-homogêneo por meio de uma corrente de convecção dependente do espaço, em 2004, por Baskim e Iomin [91, 92, 93]. O seu interesse era em processos superdifusivos, tendo obtido o deslocamento quadrático médio proporcional a  $t^{1/(1-\gamma)}$ , com convecção homogênea, e difusão usual para  $\gamma = 0$ , subdifusão para  $\gamma < 1$  e superdifusivo para  $\gamma > 0$ . Obteve-se também, uma distribuição log-normal para  $\gamma = 1$ , que apresentou deslocamento quadrático médio com crescimento exponencial típico de um processo de Lévy, comportamento este que se deve à presença da corrente de convecção não homogênea. Esse modelo foi utilizado posteriormente no estudo de proliferação de células cancerígenas nas propriedades de transporte do sistema circulatório [94, 95].

Tendo visto portanto, este breve contexto do modelo do pente quanto aos seu estudos iniciais e ao aprimoramento do modelo até o que se conhece hoje, dá-se continuidade tratando agora do Tempo de Primeira Passagem e da Probabilidade de Sobrevivência.

### 3.2. Distribuição de tempo de primeira passagem e probabilidade de sobrevivência

O tempo de primeira passagem de uma dada variável estocástica é o tempo que ela demora para chegar em um determinado domínio, atingir algum estado específico do sistema [4, 8]. Considera-se a variável aleatória  $\xi(t)$  inicialmente em um estado  $t = 0$ ,  $\xi(0) = x'$ , supondo as condições de contorno  $(x_1, x_2)$  como superfícies absorventes tais que  $\xi(T_1) = x_1$  e  $\xi(T_2) = x_2$ , sendo  $T_i$  uma variável aleatória, como ilustrado no esquema da figura (3.2). E seja  $W(x, t|x', 0)dx$  a probabilidade da variável estocástica  $\xi(t)$ , partindo em um tempo  $t = 0$  de um ponto  $\xi(0) = x'$  para atingir  $x$  depois do tempo  $t$ .

A função densidade de probabilidade satisfaz a equação de Fokke-Planck, por simplicidade unidimensional, com coeficiente de difusão constante e livre de potenciais externos, com as condições iniciais e de contorno que seguem [4, 8]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}W &= D\frac{\partial^2}{\partial x^2}W, & (x_1 < x < x_2) \\ W(x, t|x', 0) &= \delta(x - x') \\ W(x, t|x', 0) &= 0, \quad \text{para } x = x_1 \text{ ou } x = x_2, \end{aligned} \tag{3.2}$$

A probabilidade de partir de  $x = x'$  e não reagir com as superfícies em um dado tempo  $t$

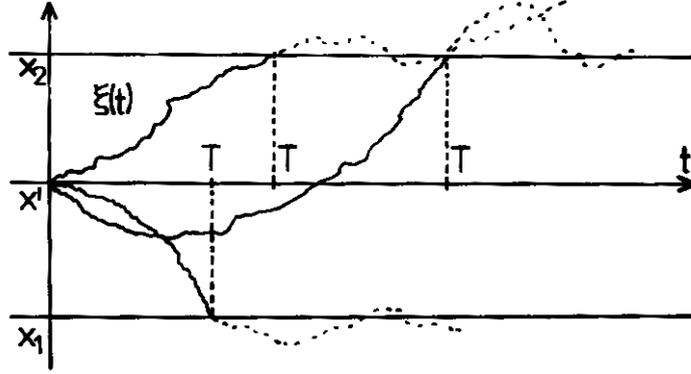


Figura 3.2: Esquema explicativo do tempo de primeira passagem de uma variável estocástica  $\xi(t)$ , partindo de  $\xi(0) = x'$ , no tempo  $t = 0$ , sujeita a condições de contorno  $(x_1, x_2)$  como superfícies absorventes, tais que  $\xi(T_1) = x_1$  e  $\xi(T_2) = x_2$  [8].

é denominada probabilidade de sobrevivência, designada aqui por [4, 8]

$$\mathcal{S}(x', t) = \int_{x_1}^{x_2} W(x, t|x', 0) dx, \quad (3.3)$$

ou seja, a integral da densidade de probabilidade sobre todo o espaço de parâmetros do sistema. Pode-se escrever a probabilidade de ocorrer a reação em um intervalo de tempo  $dt$  como

$$-d\mathcal{S} = - \int_{x_1}^{x_2} W(x, t|x', 0) dx dt, \quad (3.4)$$

dessa forma, seja a função de distribuição  $\mathcal{F}(x', T_1)$  para o tempo de primeira passagem  $T_1$ ,

$$\mathcal{F}(x', T_1) = -\frac{d}{dT_1} \mathcal{S}(x', T_1) = -\frac{d}{dT_1} \int_{x_1}^{x_2} W(x, t|x', 0) dx, \quad (3.5)$$

a distribuição de tempo de primeira passagem é dada por [4]

$$\langle T_1^n(x') \rangle = \int_0^\infty T_1^n f(x', T_1) dT_1. \quad (3.6)$$

No caso de difusão anômala, utilizando a equação (3.5) com  $T_1 = t, x' = 0$  sendo  $T_1$  o tempo de primeira passagem da variável aleatória, a distribuição deste é dada por [4, 8]

$$\mathcal{F}(t) = -\frac{d}{dt} \int_{-b}^a W(x, t) dx. \quad (3.7)$$

Tendo visto brevemente a probabilidade de sobrevivência e a distribuição de tempo de primeira passagem, sejam calculadas essas grandezas para o problema em questão, o modelo do pente. Investigam-se então as soluções.

### 3.3. Modelo do pente em um meio semi-infinito

Um processo difusivo bidimensional sujeito a este tipo de estrutura pode ser descrito pela equação de Fokker-Planck (3.1) [96]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = \mathcal{K}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) + \delta(y) \mathcal{K}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t), \quad (3.8)$$

em que  $\mathcal{K}_x$  e  $\mathcal{K}_y$  são os coeficientes de difusão nas direções  $x$  e  $y$  respectivamente. A presença da delta de Dirac na equação (3.8) implica que a difusão na direção  $x$  ocorra somente quando  $y = 0$ . Consequentemente, a difusão em  $y$  é sempre perpendicular ao eixo  $x$ , caracterizando assim, a estrutura de pente. A equação de Fokker-Planck (3.8) pode ser generalizada para a equação seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x, y; t) = {}_0\mathcal{D}_t^{\gamma_y} \left( \mathcal{K}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2}\rho(x, y; t) \right) + \delta(y) {}_0\mathcal{D}_t^{\gamma_x} \left( \mathcal{K}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x, y; t) \right), \quad (3.9)$$

sendo  ${}_0\mathcal{D}_t^\gamma$  o operador de derivada fracionária temporal, considerado na representação de Riemann-Louville (seção 2.2.2)

$${}_0\mathcal{D}_t^\gamma \left( f(x, y; t) \right) = \frac{1}{\Gamma(k - \gamma)} \frac{d^n}{dt^n} \int_0^t \frac{f(x, y; t')}{(t - t')^{\gamma - n + 1}} dt', \quad (n - 1 < \gamma < n). \quad (3.10)$$

A equação (3.9) é um caso mais geral da (3.8) pois incorporou-se as derivadas fracionárias temporais, que podem ser ligadas a vários processos não Markovianos [97, 98, 99]. O modelo a ser estudado é limitado de acordo com as condições de contorno  $\rho(0, y; t) = \rho(\infty, y; t) = 0$  e  $\rho(x, \pm\infty; t) = 0$ , caracterizado pela existência de adsorção na superfície  $x = 0$ , como pode ser visto no esquema da Figura 3.3. Tem-se ainda, que o sistema é normalizado, sendo

$$\int_0^\infty \hat{\rho}(x, y) dx = 1; \quad \hat{\rho}(x, y) = \rho(x, y; 0). \quad (3.11)$$

Inicia-se aqui a discussão, com o caso usual, uma vez que a metodologia utilizada para a resolução do caso geral é a mesma. Considera-se a equação (3.9) com as ordens das derivadas fracionárias temporais iguais à unidade, ou seja,  $\gamma_x = \gamma_y = 1$ . Fazendo uso

então, das transformadas integrais de Fourier e Laplace e do método da função de Green é possível obter a solução para o modelo do pente com as condições de contorno já citadas. Aplicando a transformada de Laplace à equação (3.8), tem-se

$$s \mathcal{K}_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \rho(x, y; s) + \delta(y) s \mathcal{K}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, y; s) = s \rho(x, y; s) - \hat{\rho}(x, y). \quad (3.12)$$

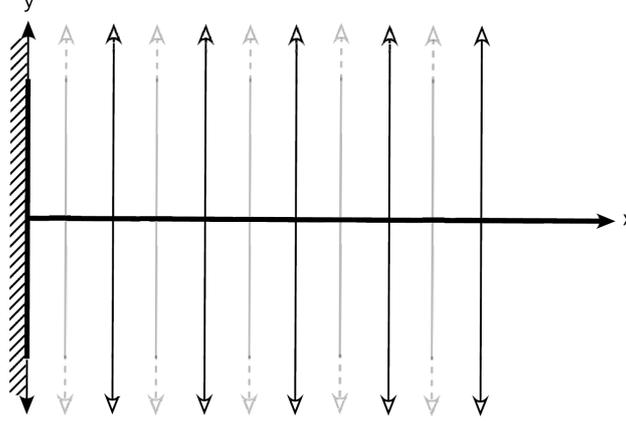


Figura 3.3: Ilustração do sistema físico estudado, modelo do pente semi-infinito com estrutura de *backbone* na direção  $x$ , braços infinitos na direção  $y$  e presença de superfície adsorvente em  $x = 0$  [100].

Utilizando a transformada de Fourier na equação (3.12) e invertendo a mesma, pode-se escrever

$$\rho(x, y; s) = \frac{1}{\sqrt{4s\mathcal{K}_y}} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{K}_y}} |y-\bar{y}|} + e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{K}_y}} |y|} \mathcal{K}_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, 0; s) \right], \quad (3.13)$$

fazendo  $y = 0$  e rearranjando os termos, obtém-se:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho(x, 0; s) - \frac{\sqrt{4s\mathcal{K}_y}}{\mathcal{K}_x} \rho(x, 0; s) = -\frac{1}{\mathcal{K}_x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{K}_y}} |\bar{y}|}. \quad (3.14)$$

Utilizando o método da função de Green, se chega à solução de (3.14)

$$\rho(x, 0; s) = -\frac{1}{\mathcal{K}_x} \int_0^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{K}_y}} |\bar{y}|} \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; s), \quad (3.15)$$

em que a função de Green  $\mathcal{G}_b(x, \bar{x}; s)$  pode ser calculada resolvendo a equação diferencial parcial de segunda ordem

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; s) - \frac{\sqrt{4s\mathcal{K}_y}}{\mathcal{K}_x} \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; s) = \delta(x - \bar{x}), \quad (3.16)$$

sujeita às condições  $\mathcal{G}_b(0, \bar{x}; s) = \mathcal{G}_b(\infty, \bar{x}; s) = 0$ . Obtém-se facilmente a solução dessa via transformada de Seno-Fourier, resultando em

$$\mathcal{G}_b(k_x, \bar{x}; s) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(k_x \bar{x})}{k_x^2 + k_x}. \quad (3.17)$$

Calculando a inversa de Seno-Fourier,

$$\mathcal{G}_b(x, \bar{x}; s) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_x}{2\sqrt{s} \mathcal{K}_y}} \left( e^{\sqrt{\frac{2\sqrt{s} \mathcal{K}_y}{\mathcal{K}_x}} |x-\bar{x}|} - e^{-\sqrt{\frac{2\sqrt{s} \mathcal{K}_y}{\mathcal{K}_x}} |x+\bar{x}|} \right), \quad (3.18)$$

tem-se então

$$\begin{aligned} \rho(x, y; s) = & \frac{1}{\sqrt{4s \mathcal{K}_y}} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \left[ e^{\sqrt{\frac{2\sqrt{s} \mathcal{K}_y}{\mathcal{K}_x}} |x-\bar{x}|} - e^{-\sqrt{\frac{2\sqrt{s} \mathcal{K}_y}{\mathcal{K}_x}} |x+\bar{x}|} \right] \\ & - \frac{1}{\mathcal{K}_x} \int_0^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) e^{-\sqrt{\frac{s}{\mathcal{K}_y}} (|y|+|\bar{y}|)} \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; s). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Vale ressaltar neste momento, uma característica interessante da distribuição (3.19) no espaço de Laplace: integrando na variável  $y$ , obtém-se resultado correspondente ao de equação de difusão unidimensional fracionária com expoente anômalo  $1/2$  para um sistema semi-infinito com  $\hat{\rho}(x, y) = \rho(x)\delta(y)$ , verificado em [96] para as condições  $\rho(\pm\infty, y; t) = \rho(x, \pm\infty; t) = 0$ . Note que, utilizando a solução apresentada em [96], torna-se possível obter também, a solução da (3.12), empregando o método das imagens [101] para as condições iniciais consideradas. Invertendo em Laplace a função de Green, (seção 2.3.1), obtém-se

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; t) = & -\sqrt{\frac{\mathcal{K}_x}{8\sqrt{\mathcal{K}_y} t^3}} \left\{ \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_y}{t}} |x-\bar{x}|} \right]_{(0,1)}^{(1/4, 1/4)} \right. \\ & \left. - \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_y}{t}} |x+\bar{x}|} \right]_{(0,1)}^{(1/4, 1/4)} \right\}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

e invertendo a equação (3.15) em termos da função de Green obtida anteriormente, tem-se

$$\rho(x, 0; t) = - \int_0^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \int_0^t d\bar{t} \frac{|\bar{y}|}{\sqrt{4\pi \mathcal{K}_y \bar{t}^3}} e^{-\frac{|\bar{y}|+|\bar{y}|}{4\mathcal{K}_y \bar{t}}} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; t - \bar{t}). \quad (3.21)$$

Com isso a solução da equação de Fokker-Planck (3.8) sob as condições iniciais anteriormente citadas são:

$$\begin{aligned} \rho(x, y; t) = & \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \left[ \mathcal{G}_u(|y - \bar{y}|; t) - \mathcal{G}_u(|y| + |\bar{y}|; t) \right] - \\ & - \int_0^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \int_0^t d\bar{t} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \frac{|y| + |\bar{y}|}{\sqrt{4\pi\mathcal{K}_y\bar{t}}} e^{-\frac{(|y|+|\bar{y}|)^2}{4\mathcal{K}_y\bar{t}}} \mathcal{G}_b(x, \bar{x}; t - \bar{t}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

em que  $\mathcal{G}_u(y; t) = e^{y^2/(4\mathcal{K}_y t)} / \sqrt{4\mathcal{K}_y t}$ . Vale a pena ressaltar, no primeiro termo, a dependência da condição inicial, que gera diferentes comportamentos para o tempo de primeira passagem e a probabilidade de sobrevivência, como será visto posteriormente.

Tendo obtido a evolução da densidade no tempo para qualquer ponto dentro dos limites do sistema físico considerado, obtém-se agora, o deslocamento quadrático médio na direção  $x$ , dado por  $\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ , referente à equação (3.22)

$$\begin{aligned} \sigma_x^2(t) = & 2\mathcal{K}_x \sqrt{\frac{t}{\pi\mathcal{K}_y}} e^{-\bar{y}^2/4\mathcal{K}_y t} \\ & - \frac{\mathcal{K}_x}{\sqrt{\mathcal{K}_y}} \int_0^t d\bar{t} \frac{e^{-\bar{y}^2/4\mathcal{K}_y(t-\bar{t})}}{\sqrt{\pi(t-\bar{t})}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_y}{\bar{t}}}} \bar{x} \right]_{(0,1)}^{(1, /4)} \\ & + \bar{x}^2 \int_0^t d\bar{t} \frac{e^{-\bar{y}^2/4\mathcal{K}_y(t-\bar{t})}}{\sqrt{\pi(t-\bar{t})\bar{t}}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_y}{\bar{t}}}} \bar{x} \right]_{(0,1)}^{(1/2, 1/4)}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

com limite assintótico dado por:

$$\sigma_x^2(t) \sim \sqrt{\frac{2\mathcal{K}_x}{\sqrt{\mathcal{K}_y}}} \bar{x} \frac{t^{1/4}}{\Gamma(5/4)}. \quad (3.24)$$

Esse mesmo comportamento assintótico, ou seja,  $\sigma_x^2 \sim t^{1/4}$  foi obtido por [102] em um caso anômalo tridimensional do modelo do pente sem limitações de espaço, diferentemente do caso aqui estudado, em que esse comportamento se dá no regime usual, bidimensional, semi-infinito com superfície absorvente.

A probabilidade de sobrevivência, ou seja, a probabilidade de as partículas não serem adsorvidas pela parede  $x = 0$  é obtida através de integrações de (3.22) sobre todo o espaço, ou seja,  $\mathcal{S}(t) = \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \rho(x, y; t)$ , sendo calculada no espaço de Laplace

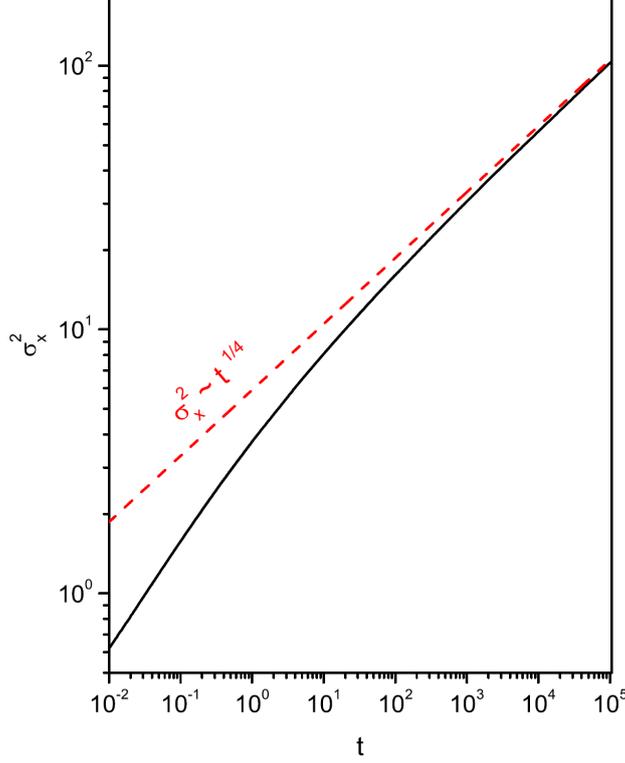


Figura 3.4: Comportamento do segundo momento no tempo (linha cheia preta), equação (3.22), juntamente com limite assintótico (linha pontilhada vermelha), equação (3.24) considerando  $\mathcal{K}_x = 10$  e  $\mathcal{K}_y = 0.1$ , com a condição inicial  $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y)$ , sendo  $\bar{x} = 1.2$ .

e posteriormente invertida, visando facilitar os cálculos tanto de integração quanto de inversão. Assim sendo, obtém-se

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(t) = & \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \operatorname{erf} \left( \frac{|\bar{y}|}{\sqrt{4\mathcal{K}_y t}} \right) + \int_0^\infty d\bar{x} \int_{-\infty}^\infty d\bar{y} |\bar{y}| \hat{\rho}(x, \bar{y}) \times \\ & \int_0^t d\bar{t} \frac{e^{-\frac{\bar{y}^2}{4\mathcal{K}_y \bar{t}}}}{\sqrt{4\pi\mathcal{K}_y \bar{t}^3}} \left\{ 1 - \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_y}{(t-\bar{t})}} |\bar{x}|} \right]_{(0,1)}^{(1, 1/4)} \right\}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

que, no limite assintótico, se comporta como

$$\mathcal{S}(t) \sim \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \hat{\rho}(x, \bar{y}) \left( \frac{|y|}{\sqrt{\pi\mathcal{K}_y t}} + \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x} \sqrt{\mathcal{K}_y}} \frac{|x|}{\Gamma(\frac{3}{4}) t^{1/4}} \right). \quad (3.26)$$

Através do limite assintótico presente na equação (3.26), pode-se observar, na probabilidade de sobrevivência, a dependência da condição inicial. Tem-se na equação (3.26) a

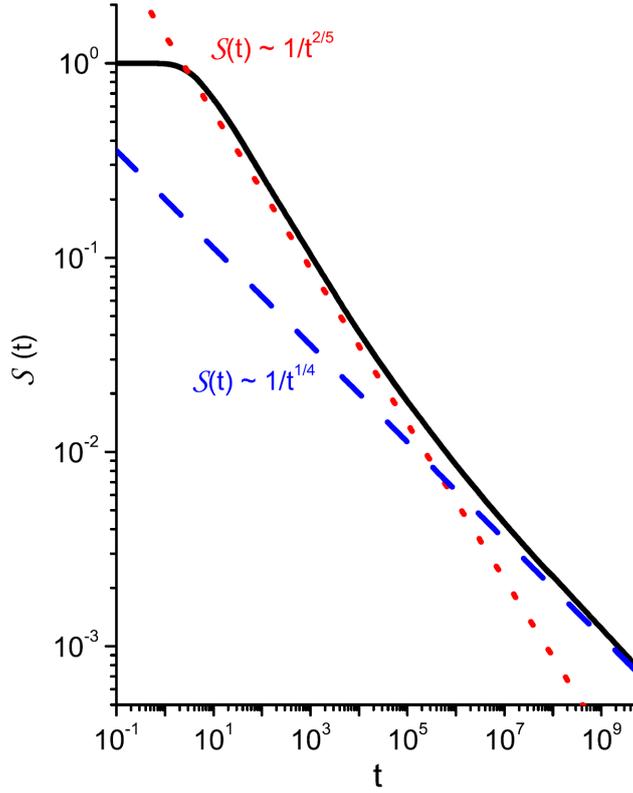


Figura 3.5: Comportamento da equação (3.25) considerando  $\mathcal{K}_x = 10$  e  $\mathcal{K}_y = 0.1$ , sendo a condição inicial  $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$  com  $\bar{x} = 1$  e  $\bar{y} = 1.2$ . As linhas tracejadas em vermelho e azul evidenciam os dois diferentes regimes temporais da probabilidade de sobrevivência, equação (3.26).

presença de dois termos,  $\mathcal{S}(t) t^{-1/2}$  e  $\mathcal{S}(t) t^{-1/4}$ , onde vale notar que  $|\bar{y}|/\sqrt{\mathcal{K}_y} > \sqrt{\mathcal{K}_y}/\mathcal{K}_x$ . Essa característica de dois termos no limite assintótico pode ser observada no gráfico da figura 3.5, em que valores de  $\mathcal{K}_x$ ,  $\mathcal{K}_y$ ,  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  geram dois diferentes regimes difusivos evidenciados pelas linhas pontilhadas em azul e vermelho. Para tempos longos, tem-se que o comportamento dominante é dado pelo segundo termo da equação (3.26), uma vez que, quando  $t \rightarrow \infty$ , o primeiro termo não contribui. Esse mesmo comportamento assintótico foi obtido por [96], em que utilizando método de imagens [101], obtém a solução para um sistema semi-infinito, em [103] o modelo é tratado com caminhante aleatório na direção  $x$  com coeficiente anômalo igual a  $1/2$ . A probabilidade de sobrevivência, equação (3.25), pode mudar seu comportamento também de acordo com a posição  $\bar{y}$  em que o sistema é inserido, (novamente a condição inicial). Essa dependência pode ser visualizada no gráfico da figura 3.6 em que se tem a probabilidade de sobrevivência para diferentes valores de  $\bar{y}$ .

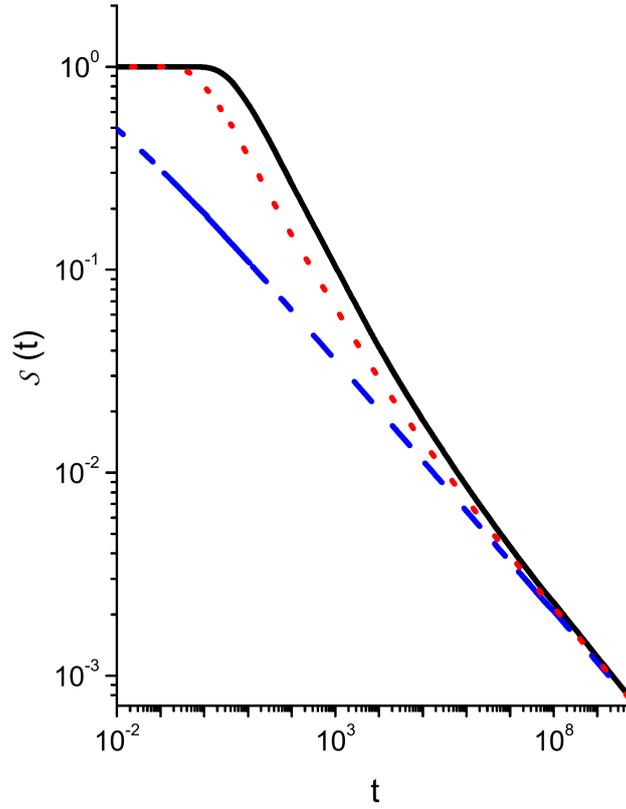


Figura 3.6: Comportamento da equação (3.25) considerando  $\mathcal{K}_x = 10$  e  $\mathcal{K}_y = 0.1$ , sendo a condição inicial  $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$  com  $\bar{x} = 1$  e diferentes valores de  $\bar{y}$ , visando mostrar a influência da condição inicial no comportamento da probabilidade de sobrevivência. As linhas azul, vermelha e preta correspondem respectivamente aos casos  $\bar{y} = 0$ ,  $\bar{y} = 0.5$  e  $\bar{y} = 1.2$ .

Um decaimento assintótico similar não usual é apresentado em [104] em que é analisado o fluxo de cisalhamento para uma equação de Fokker-Planck.

A distribuição de tempo de primeira passagem pode ser calculada através da derivada parcial temporal de  $\mathcal{S}$ , ou seja,  $\mathcal{F}(t) = -\partial_t \mathcal{S}(t)$ , como foi mencionado na seção 3.2. Dessa forma, fazendo uso da probabilidade de sobrevivência no espaço de Laplace visando simplificar o cálculo das derivadas parciais no tempo, foi obtido, para o modelo do pente semi-infinito com adsorção na superfície  $x = 0$  para o caso usual, o seguinte tempo de primeira passagem:

$$\mathcal{F}(t) = \int_0^\infty d\bar{x} \int_{-\infty}^\infty d\bar{y} \int_0^t \frac{d\bar{t}}{\bar{t}} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \frac{\bar{y} e^{-\frac{\bar{y}^2}{4\mathcal{K}_y(t-\bar{t})}}}{\sqrt{4\pi\mathcal{K}_y(t-\bar{t})}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x}} \sqrt{\frac{\mathcal{K}_y}{\bar{t}}} |\bar{x}| \right] \begin{matrix} (1, 1/4) \\ (0,1) \end{matrix}, \quad (3.27)$$

que apresenta comportamento em  $t \rightarrow \infty$  determinado por

$$\mathcal{F}(t) \sim \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \hat{\rho}(x, \bar{y}) \left( \frac{|y|}{2t\sqrt{\pi\mathcal{K}_y t}} + \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x}} \sqrt{\mathcal{K}_y} \frac{x}{4\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) t^{5/4}} \right). \quad (3.28)$$

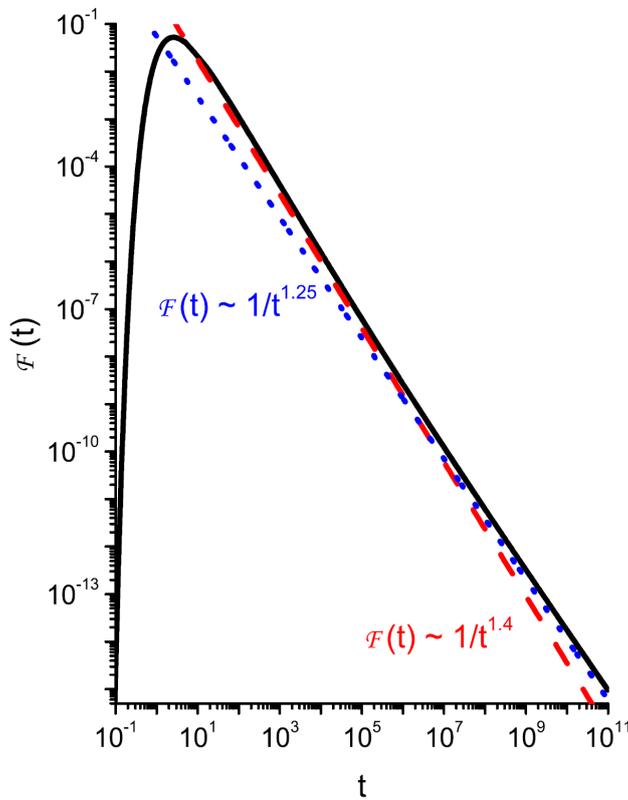


Figura 3.7: Comportamento da equação (3.27) considerando  $\mathcal{K}_x = 10$  e  $\mathcal{K}_y = 0.1$ , sendo a condição inicial  $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$  com  $\bar{x} = 1$  e  $\bar{y} = 1.2$ . As linhas tracejadas em vermelho e azul evidenciam a existência de diferentes regimes de comportamento do tempo de primeira passagem no tempo, equação (3.28).

Como esperado, pelo fato do tempo de primeira passagem ser dado pela derivada parcial da probabilidade de sobrevivência, ele também depende da condição inicial. Seu comportamento para  $t \rightarrow \infty$  é dado por dois termos, dois regimes temporais distintos, do mesmo modo que a probabilidade de sobrevivência. Esta dependência fica evidente na

Figura 3.7, em que se tem a evolução temporal do tempo de primeira passagem (curva cheia preta) juntamente com os dois comportamentos assintóticos distintos, linhas pontilhadas em vermelho para tempos curtos e em azul para tempos longo. Os parâmetros utilizados,  $\mathcal{K}_x$ ,  $\mathcal{K}_y$ ,  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$ , foram os mesmo da Figura 3.25.

Consideremos agora, o caso geral em que  $\gamma_x \neq \gamma_y \neq 1$ . Nesse será investigada a existência de efeito memória, que pode afetar o processo difusivo na estrutura estudada, uma vez que o efeito está conectado à derivada fracionária temporal presente na equação (3.9)

Seguindo para a equação (3.9), utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente para (3.8), ou seja, por meio das transformadas integrais de Laplace e Fourier respectivamente, fazendo uso do método das funções de Green e invertendo as grandezas físicas de interesse tem-se a densidade

$$\begin{aligned} \rho(x, y; t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \left[ \bar{\mathcal{G}}_y(|y - \bar{y}|; t) - \bar{\mathcal{G}}_y(|y| + |\bar{y}|; t) \right] + \\ &+ \int_0^{\infty} d\bar{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{y} \int_0^t d\bar{t} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \bar{\mathcal{G}}(|y| + |\bar{y}|; t - \bar{t}) \times \\ &\times \left[ \mathcal{G}_x(|x - \bar{x}|; t) - \mathcal{G}_x(|x + \bar{x}|; t) \right], \end{aligned} \quad (3.29)$$

com as funções  $\bar{\mathcal{G}}_y(y, t)$ ,  $\mathcal{G}_y(y, t)$  e  $\mathcal{G}_x(x, t)$  dadas por:

$$\bar{\mathcal{G}}_y(y, t) = \frac{1}{\sqrt{4\mathcal{K}_y} t^{4-\gamma_y}} \mathbf{H}_{1,0}^{1,1} \left[ \frac{y}{\sqrt{\mathcal{K}_y} t^{\gamma_y}} \Big|_{(0,1)}^{(\frac{\gamma_y}{2}-1, \frac{\gamma_y}{2})} \right]; \quad (3.30)$$

$$\mathcal{G}_y(y, t) = \frac{1}{\mathcal{K}_x t^{2-\gamma_x}} \mathbf{H}_{1,0}^{1,1} \left[ \frac{y}{\sqrt{\mathcal{K}_y} t^{\gamma_y}} \Big|_{(0,1)}^{(\frac{\gamma_y}{2}-1, \frac{\gamma_y}{2})} \right]; \quad (3.31)$$

$$\mathcal{G}_x(x, t) = \frac{\mathcal{K}_x t^{\gamma_x - \frac{\gamma_y}{2}}}{\sqrt{4\mathcal{K}_y} t^{1/2}} \frac{1}{x} \mathbf{H}_{3,3}^{2,1} \left[ \sqrt{\frac{\sqrt{4\mathcal{K}_y}}{\mathcal{K}_x} t^{\gamma_x - \gamma_y/2}} x \Big|_{(1,1);(1,\frac{1}{2});(1,\frac{1}{2})}^{(1,\frac{1}{2});(\gamma_x - \frac{\gamma_y}{2}, \frac{\gamma_x - \gamma_y}{4});(1,\frac{1}{2})} \right]. \quad (3.32)$$

Observando novamente a dependência da condição inicial no primeiro termo, observa-se como se comportam o deslocamento quadrático médio, a probabilidade de sobrevivência e o tempo de primeira passagem. Sendo o segundo momento  $\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ , tem-se

$$\sigma_x^2(t) = \frac{\mathcal{K}_x}{\sqrt{\mathcal{K}_y}} t^\eta \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x t^{\gamma_x}} \sqrt{\mathcal{K}_y} t^{\gamma_y}} \bar{x} \Big|_{(0,1)}^{(1+\eta, \gamma_y/2)} \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\mathcal{K}_x}{\sqrt{\mathcal{K}_y}} \int_0^t \frac{d\bar{t}}{\bar{t}^{1-n}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \frac{|y|}{\sqrt{\mathcal{K}_y(t-\bar{t})^{\gamma_y}}} \Big|_{(0,1)}^{(1, \gamma_y/2)} \right] \times \\
& \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x \bar{t}^{\gamma_x}}} \sqrt{\mathcal{K}_y \bar{t}^{\gamma_y}} \bar{x} \Big|_{(0,1)}^{(1+\eta, \eta/2)} \right] \\
& + \bar{x}^2 \int_0^t \frac{d\bar{t}}{\bar{t}} \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \frac{|y|}{\sqrt{\mathcal{K}_y(t-\bar{t})^{\gamma_y}}} \Big|_{(0,1)}^{(1, \gamma_y/2)} \right] \times \\
& \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x \bar{t}^{\gamma_x}}} \sqrt{\mathcal{K}_y \bar{t}^{\gamma_y}} \bar{x} \Big|_{(0,1)}^{(0, \eta/2)} \right], \tag{3.33}
\end{aligned}$$

sendo  $\eta = \gamma_x - \gamma_y/2$ . No limite assintótico tem-se

$$\sigma_x^2(t) \sim \sqrt{\frac{2\mathcal{K}_x}{\sqrt{\mathcal{K}_y}}} \frac{t^{\eta/2}}{\Gamma(1 + \eta/2)}, \tag{3.34}$$

cujo comportamento está apresentado na Figura (3.8).

Nesse caso, não usual, observa-se que o limite assintótico do segundo momento depende da ordem da derivada fracionária temporal aplicada nas componentes  $x$  e  $y$ , ou seja,  $\gamma_x$  e  $\gamma_y$ . Vale ressaltar a presença de efeito memória nos braços e na estrutura de *espinha dorsal*, podendo retardar a difusão. Outro fato interessante é o comportamento estacionário do deslocamento quadrático médio para o caso não usual, também chamado de platô de saturação. Esse comportamento pode ser relacionado ao movimento de confinamento e de aglomeração molecular, tratado no monitoramento do movimento de uma única partícula em células vivas [105, 106], particularmente em [107], mostrando que essa dinâmica de relaxação anômala é influenciada por efeitos combinados de aglomeração molecular e de armadilhas ópticas. Será visto que esses comportamentos não triviais que se devem à interação do efeito de memória e às restrições geométricas do modelo de pente influenciam no cálculo de outras grandezas.

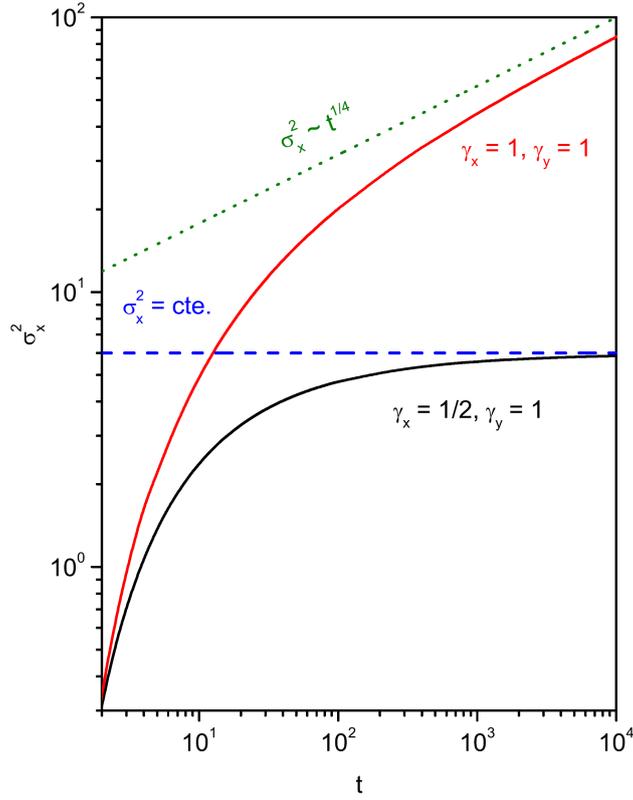


Figura 3.8: Comportamento do segundo momento no tempo equação (3.33), juntamente com limite assintótico equação (3.34), para os casos usual (linha vermelha) e fracionário (linha preta), cujos valores de  $\gamma_x$  e  $\gamma_y$  constam no gráfico. Considerando  $\mathcal{K}_x = 10$  e  $\mathcal{K}_y = 0.1$ , com a condição inicial  $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$ , sendo  $\bar{x} = 1$  e  $\bar{y} = 1.2$ .

Seja a probabilidade de sobrevivência dada pela integral da densidade sobre todo o espaço de parâmetros do sistema,

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}(t) &= \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty d\bar{y} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \operatorname{erf} \left( \frac{|y|}{\sqrt{4\mathcal{K}_y t^{\gamma_y}}} \right) + \\
&+ \int_0^\infty d\bar{x} \int_{-\infty}^\infty d\bar{y} \int_0^t \frac{d\bar{t}}{\bar{t}} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \frac{|y|}{\sqrt{\mathcal{K}_y \bar{t}^{\gamma_y}}} \middle|_{(0,1)}^{(0, \gamma_y)} \right] \times \\
&\times \left\{ 1 - \mathbf{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \left( \frac{4\mathcal{K}_y}{\mathcal{K}_x^2} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{|\bar{x}|}{(t - \bar{t})^{\frac{\gamma_x - \gamma_y}{2} - \frac{\gamma_y}{4}}} \middle|_{(0,1)}^{(1, \frac{\gamma_x - \gamma_y}{2} - \frac{\gamma_y}{4})} \right] \right\}. \tag{3.35}
\end{aligned}$$

No limite assintótico, em que  $t \rightarrow \infty$  ela é dada por:

$$\mathcal{S}(t) \sim \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \hat{\rho}(x, \bar{y}) \times \left[ \frac{|y|}{\Gamma(1 - \frac{\gamma_y}{2}) \sqrt{\mathcal{K}_y t^{\gamma_y}}} + \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x t^{\gamma_x}} \sqrt{\mathcal{K}_y t^{\gamma_y}}} \frac{x}{\Gamma(1 - \frac{1}{2}(\gamma_x - \frac{\gamma_y}{2}))} \right]. \quad (3.36)$$

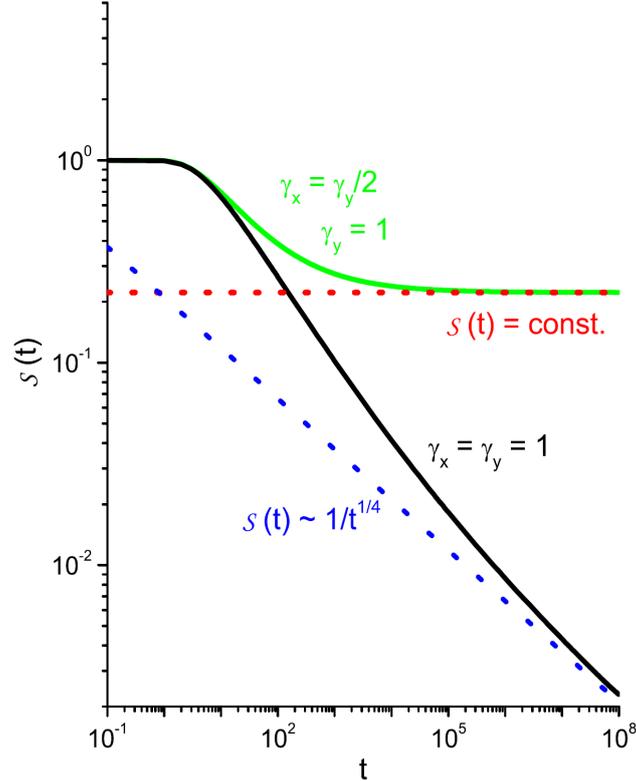


Figura 3.9: Comportamento da equação (3.35) considerando  $\mathcal{K}_x = 10$ ,  $\mathcal{K}_y = 0.1$  e as condições iniciais  $\rho(x, y; 0) = \delta(x - \bar{x}) \delta(y - \bar{y})$  com  $\bar{x} = 1$  e  $\bar{y} = 1.2$ . A linha em verde consiste no caso em que a derivada é não inteira, como mostra a figura, as linhas pontilhadas azul e vermelha mostram os limites assintóticos dos casos fracionário e usual, respectivamente

O comportamento da probabilidade de sobrevivência, equação (3.35), pode ser observado na Figura 3.9 para dois casos,  $\gamma_x = \gamma_y/2$  com  $\gamma_y = 1$ , e  $\gamma_x = \gamma_y = 1$  (usual). Um fato interessante surge no primeiro caso, em que no limite assintótico para  $t \rightarrow \infty$ ,  $\mathcal{S}(t)$  torna-se constante, comportamento muito distinto do caso usual. Isto se deve ao fato de parte do sistema permanecer preso nos braços, desse modo, não são adsorvidas pela superfície situada em  $x = 0$ .

Pode-se calcular agora, a distribuição de tempo de primeira passagem a partir da probabilidade de sobrevivência (3.35)

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(t) &= \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty d\bar{y} \int_0^t d\bar{t} \hat{\rho}(x, \bar{y}) \frac{1}{\bar{t}(t-\bar{t})} \mathbb{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \frac{|\bar{y}|}{\sqrt{\mathcal{K}_y(t-\bar{t})^{\gamma_y}}} \middle| \begin{matrix} (0, \gamma_y) \\ (0, 1) \end{matrix} \right] \times \\ &\quad \mathbb{H}_{1,1}^{1,0} \left[ \left( \frac{4\mathcal{K}_y}{\mathcal{K}_x^2} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{|\bar{x}|}{\bar{t}^{\frac{\gamma_x - \gamma_y}{2} - \frac{\gamma_x}{4}}} \middle| \begin{matrix} (1, \frac{\gamma_x}{2} - \frac{\gamma_x}{4}) \\ (0, 1) \end{matrix} \right], \end{aligned} \quad (3.37)$$

que, no limite assistótico  $t \rightarrow \infty$ , possui comportamento regido por

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(t) &\sim \frac{1}{2t} \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty dy \hat{\rho}(x, \bar{y}) \\ &\quad \times \left[ \frac{\gamma_y |y|}{\Gamma(1 - \frac{\gamma_y}{2}) \sqrt{\mathcal{K}_y t^{\gamma_y}}} + \sqrt{\frac{2}{\mathcal{K}_x t^{\gamma_x}}} \sqrt{\mathcal{K}_y t^{\gamma_y}} \frac{(\gamma_x - \gamma_y/2)x}{\Gamma(1 - \frac{1}{2}(\gamma_x - \frac{\gamma_y}{2}))} \right]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Como pode ser visto na equação anterior, o tempo de primeira passagem possui dois regimes de comportamento, evidenciados pelo cálculo do limite assistótico. No primeiro termo, tem-se  $\sim t^{-\gamma_y/2}$ , e no segundo termo,  $\sim t^{(\gamma_y - \gamma_x)/2}$ . A característica de dois regimes temporais, também se faz presente na probabilidade de sobrevivência e no tempo de primeira passagem do caso em que a derivada fracionária foi considerada de ordem inteira, porém quando considera-se derivadas de ordem não inteira tem-se que estas grandezas passam depender da ordem do operador de derivada fracionária.

## 4. DIFUSÃO IÔNICA EM CÉLULA ELETROLÍTICA

O estudo da dinâmica de partículas carregadas sob a ação de um potencial elétrico externo será apresentado neste capítulo. Para tanto faz-se uso de um modelo unidimensional regido pelo sistema de equações de Poisson-Nernst-Planck no regime linear, como descrito posteriormente, com condição de contorno genérica. Através destes estudos, será realizada ainda uma analogia com sistemas de medida de corrente em cristais líquidos nemáticos, através do potencial aplicado ao efetuar-se a medida, observando assim, valores similares aos resultados experimentais.

### 4.1. O sistema físico

O estudo de fenômenos difusivos envolvendo íons tem sido de grande importância. No âmbito da indústria, tem-se a utilização de células de combustível [108], super capacitores eletroquímicos [109], transporte de íons, separação de partículas [110], baterias [111, 112], displays eletroquímicos, etc. Quanto às baterias, tem-se em [112], a ilustração de uma bateria constituída de eletrólitos líquidos, como pode ser visto na Figura (4.1.c), em que as reações geram difusão de íons.

Na eletroquímica, por exemplo na óxido-redução em catalisadores [113], nas forças elétricas em eletrólitos [114], nos íons de valência em solução polieletrólito [115], nas nanoestruturas porosas em óxidos anódicos [116], no transporte em eletrodos polarizados [117, 118], na solução para equação de Poisson-Boltzmann [119], em semicondutores [120, 121, 122, 123], plasmas [124, 125], reações químicas no volume [126, 127] ou nos eletrodos [128].

Em biologia, tem-se no transporte iônico em nanoporos cônicos [129] e [130], no movimento dirigido de proteínas [131], no transporte em canal protéico [132], na propagação de um impulso nervoso [133], no transporte de íons através de canais iônicos [134, 135], na aplicação de drogas medicamentos e diagnósticos médicos [136], em estudos fisiológicos de microeletrodos ion-seletivos [137], na captação de íons por tecidos vegetais [138], na

separação de DNA por eletroforese [139], entre outros. Com respeito aos canais iônicos, seu funcionamento na regulação de entrada e saída de nutrientes da célula pode ser visto no esquema da Figura (4.1.a), juntamente com uma secção, Figura (4.1.b), mostrando seu interior constituído de íons, que difundindo-se, proporcionam a abertura e o fechamento do canal.

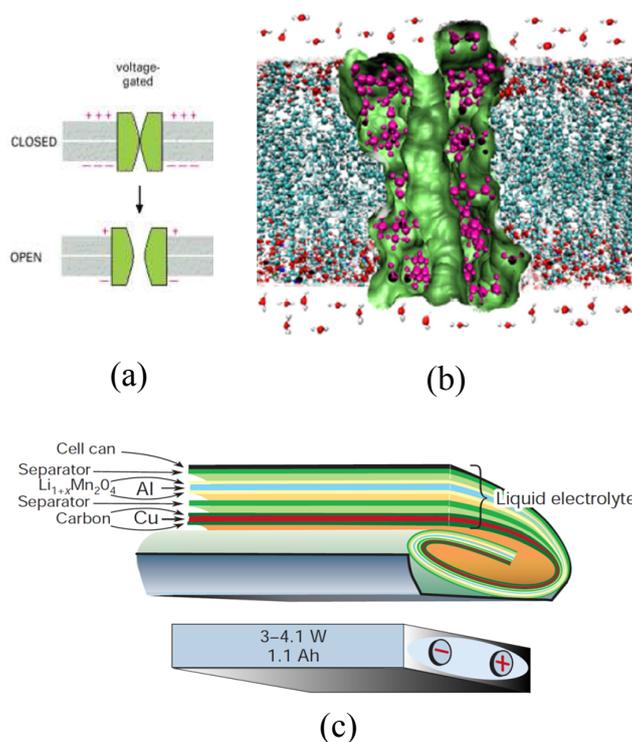


Figura 4.1: Ilustração de sistemas em que ocorre difusão de íons. Em (a) e (b), tem-se canais iônicos, sendo (a) um esquema do seu funcionamento quanto ao controle de entrada e saída de nutrientes na célula [140], e (b) uma secção mostrando seu interior constituído de íons, os quais difundindo-se, proporcionam abertura e fechamento do canal [141]. Em (c), tem-se o esquema de uma bateria constituída de eletrólitos líquidos em que a reação proporciona difusão dos mesmos [112].

Nesse contexto, faz-se interessante o estudo da difusão iônica em um determinado meio sujeito a um campo elétrico externo dependente do tempo, dado através da ação de uma diferença de potencial em dois eletrodos. Permeando esses eletrodos, tem-se um líquido isotrópico ionizado igualmente com cargas positivas e negativas, de modo a estar globalmente neutro no instante inicial, antes de ser aplicada a diferença de potencial. A ação do potencial elétrico externo no sistema gera uma redistribuição interna de cargas,

formando uma estrutura de dupla camada no líquido [142].

Para tratar sistemas difusivos desse tipo, utiliza-se o sistema de equações acopladas de Poisson-Nernst-Planck. Das equações de Nernst-Planck para os íons positivos e negativos, tem-se a descrição da difusão usual juntamente com o termo referente às interações elétricas com o campo externo e com os íons do próprio sistema. Completando o conjunto de equações a ser resolvido, tem-se a equação de Poisson, que considera as interações entre os íons. As equações de Poisson-Nernst-Planck são tratadas no regime linear, em que a diferença nas concentrações dos íons é muito menor que a concentração inicial. Este fato se deve à aplicação de pequenos valores de tensão, como a níveis celulares por exemplo.

As condições de contorno apresentadas nesse problema têm um aspecto importante, uma vez que eles determinam se o sistema conserva ou não o número de partículas através de trocas com os eletrodos. Tendo em vista uma abordagem mais geral, as condições de contorno do problema serão abordadas de maneira genérica, através de um “*kernel*” a ser escolhido posteriormente.

#### 4.1.1. Equação de Poisson-Nernst-Planck

A equação de Nernst-Planck trata-se da equação de conservação de massa que descreve a influência do gradiente de concentração iônica e do campo elétrico no fluxo de espécies químicas, especialmente de íons. A equação geral de conservação de massa para um fluido incompressível ( $\nabla \cdot v = 0$ ) pode ser escrita como

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + v \nabla \rho_i = -\nabla \cdot j_i, \quad (4.1)$$

sendo  $\rho_i$  a concentração e  $j_i$  o fluxo. A densidade de fluxo para a equação de Nernst-Planck pode ser geralmente expressa como  $j_i = M_i c_i \nabla \mu_i$ . Seja  $M_i$  dado pela relação de Einstein,  $M_i = D_i / k_B T$ , e o gradiente do potencial químico para uma solução diluída, dado por

$$\nabla \mu_i = \frac{k_B T}{\rho_i} \nabla \rho_i + q_i \nabla \phi, \quad (4.2)$$

pode-se reescrever o fluxo como

$$j_i = -D_i \left( \nabla \rho_i + \frac{q_i \rho_i}{k_B T} \nabla \phi \right), \quad (4.3)$$

em que o primeiro termo corresponde ao fluxo devido à difusão e o segundo devido ao transporte de cargas. Substituindo então, esta última equação na de conservação das

massas, que iniciou esta discussão, obtém-se a equação de Nernst-Planck para uma solução iônica

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + v \nabla \rho_i - \nabla \cdot \left[ D_i \left( \nabla \rho_i + \frac{q_i \rho_i}{k_B T} \nabla \phi \right) \right] = 0. \quad (4.4)$$

A equação de Nernst-Planck fornece  $i$  equações, porém com  $i + 1$  incógnitas, dessa forma, faz-se necessária a existência de mais uma equação para resolver o sistema. Pode-se descrever o potencial eletrostático utilizando a equação de Poisson com aproximação de campo médio, sendo  $\rho$  a densidade de cargas livres e  $\mathbf{D}$  o vetor deslocamento elétrico,  $\rho = \nabla \cdot \mathbf{D}$ . Tratando-se de um meio dielétrico linear, o deslocamento elétrico pode ser escrito como  $\mathbf{D} = -\varepsilon \nabla \phi$ , em que  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do material. Obtém-se então, a equação de Poisson escrita como  $\rho = -\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi)$ . Utilizando a aproximação de campo médio, pode-se escrever a densidade de cargas livres em termos da concentração iônica média, juntamente com a equação de Poisson:

$$-\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi) = \sum_i q_i \rho_i. \quad (4.5)$$

Assim sendo, tem-se o sistema de equações de Poisson-Nernst-Planck:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + v \nabla \rho_i - \nabla \cdot \left[ D_i \left( \nabla \rho_i + \frac{q_i \rho_i}{k_B T} \nabla \phi \right) \right] = 0, \quad (4.6)$$

$$-\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \phi) = \sum_i q_i \rho_i,$$

que rege a dinâmica de cargas em uma solução iônica. Adicionando a equação de Poisson às equações de Nernst-Planck, o sistema se torna solúvel, com o mesmo número de equações e de incógnitas.

## 4.2. Resolução do problema

Considera-se uma célula eletrolítica de espessura  $d$  com eletrodos posicionados em  $\pm d/2$ , contendo um líquido isotrópico ionizado, com densidades  $\rho_{\pm}$  para as cargas positivas e negativas, respectivamente, como ilustrado na Figura (4.2). Seja o líquido ionizado globalmente neutro no tempo  $t_0$ , ou seja, as densidades são iguais,  $\rho_+(z, 0) = \rho_-(z, 0) = \rho$ , tem-se o mesmo número  $N$  de partículas positivas e negativas por unidade de volume. A ação do potencial externo  $\phi$  (ímpar) gera uma variação  $\delta \rho_{\pm}$  na concentração iônica

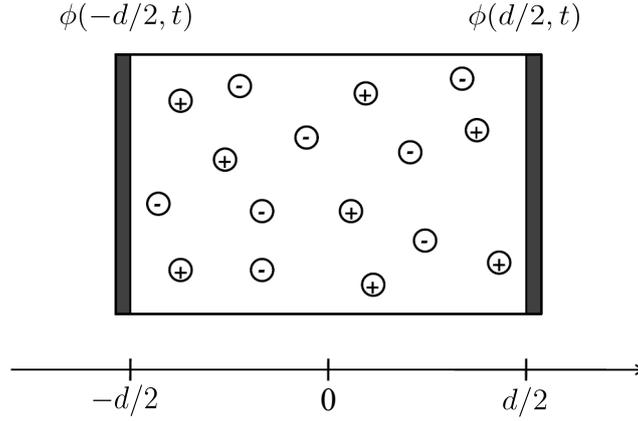


Figura 4.2: Ilustração do sistema físico estudado, célula eletrolítica de espessura  $d$  contendo líquido isotrópico ionizado e eletrodos situados em  $\pm d/2$ , sujeitos a um potencial dependente do tempo  $\phi(\pm d/2, t)$ . Adaptado de [143].

tanto dos íons positivos quanto dos negativos, de maneira que esse rearranjo dos íons irá modificar a configuração do campo elétrico da vizinhança, que por sua vez, interage novamente com os íons.

A determinação da dinâmica do movimento das cargas sob efeito do campo externo é obtida resolvendo o sistema de equações diferenciais acopladas de Poisson-Nernst-Planck, observando que, para esse caso abordado, não se faz presente o termo de força, ou seja, o termo proporcional a velocidade. Dessa forma, pode-se escrever:

$$j_{\pm}(z, t) = -D_{\pm} \frac{\partial}{\partial z} \rho_{\pm}(z, t) \pm \frac{qD_{\pm}}{K_B T} \rho_{\pm}(z, t) \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z, t) = \frac{q}{\varepsilon} \left[ \rho_{+}(z, t) - \rho_{-}(z, t) \right], \quad (4.8)$$

sendo  $j_{\pm}$  o fluxo,  $D_{\pm}$  o coeficiente de difusão dos íons positivos e negativos respectivamente com cargas de valor absoluto  $q$ ,  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta e  $\phi(z, t)$  o potencial. A condição de contorno para o fluxo nas paredes (eletrodos) é dada por

$$j_{\pm}(z, t) \Big|_{z=\pm d/2} = - \left[ D_{\pm} \frac{\partial}{\partial z} \rho_{\pm}(z, t) \pm \frac{qD_{\pm}}{K_B T} \rho_{\pm}(z, t) \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) \right]_{z=\pm d/2} \quad (4.9)$$

$$= \pm \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t d\bar{t} \kappa(t - \bar{t}) \rho_{\pm}(z, \bar{t}) \Big|_{z=\pm d/2} = \frac{d}{dt} \sigma_{\pm}(t), \quad (4.10)$$

de maneira genérica, como foi citado anteriormente, em que o *kernel*  $\kappa(t)$  dita a natureza da interação da superfície dos eletrodos com o resto do sistema físico, podendo nesse caso, serem bloqueados, ocorrer somente o fenômeno de adsorção, ou ainda adsorção e dessorção juntos. A integral representa a densidade de cargas  $\sigma(t)$ . Para um sistema confinado com eletrodos iguais, a condição de conservação do número de partículas pode ser escrita como

$$Nd = \int_{-d/2}^{d/2} \rho_{\pm} dz + 2\sigma_{\pm}(t). \quad (4.11)$$

Com a ação do potencial externo gerando a variação nas concentrações, tem-se

$$\rho_{\pm}(z, t) = \rho + \delta\rho_{\pm}(z, t). \quad (4.12)$$

Tanto as cargas positivas quanto as negativas são conservadas, sendo assim, devem satisfazer à equação de continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\pm}(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_{\pm}(z, t). \quad (4.13)$$

A equação de continuidade, juntamente com o fluxo, equação (4.7), e a concentração, equação (4.12), no regime linear,  $\delta\rho_{\pm} \ll \rho$ , pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_{\pm}(z, t) = D_{\pm} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta\rho_{\pm}(z, t) \mp \frac{qD_{\pm}}{K_B T} \rho \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z, t). \quad (4.14)$$

Fazendo a diferença da equação (4.14) para as cargas positivas e negativas, considerando que tanto as cargas positivas quanto negativas possuem mobilidades iguais,  $D_+ = D_- = D$ , substituindo a equação de Poisson (4.8) e fazendo  $[\delta\rho_+(z, t) - \delta\rho_-(z, t)] = \delta\rho(z, t)$ , pode-se escrever

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\rho(z, t) = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta\rho(z, t) - 2 \frac{q^2 \mu \rho}{\varepsilon} \delta\rho(z, t). \quad (4.15)$$

A partir da equação (4.15), a obtenção da dinâmica das cargas devido à ação do campo se torna muito mais fácil, uma vez que se pode trabalhar agora somente com uma equação que corresponde às duas anteriores para as densidades positivas e negativas, lembrando que nesta última, foi utilizada a equação de Poisson reescrita para a diferença

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z, t) = -\frac{q}{\varepsilon} \delta\rho(z, t). \quad (4.16)$$

Para resolver a equação (4.15), faz-se uso da transformada de Laplace

$$s\delta\rho(z, s) = D\frac{\partial^2}{\partial z^2}\delta\rho(z, s) - 2\frac{q^2\mu\rho}{\varepsilon}\delta\rho(z, s), \quad (4.17)$$

cuja solução é

$$\delta\rho(z, s) = A \sinh(\alpha z) + B \cosh(\alpha z), \quad (4.18)$$

sendo

$$\alpha^2 \equiv \frac{s}{D} + 2\frac{q^2\rho}{\varepsilon K_B T}. \quad (4.19)$$

Para se determinar as constantes  $A$  e  $B$  observa-se a equação de Poisson e as condições de contorno. A equação de Poisson para o potencial  $\phi$  no espaço de Laplace fica

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\phi(z, s) = -\frac{q}{\varepsilon}\delta\rho(z, s), \quad (4.20)$$

que com a equação (4.18) e com o fato de ser uma função ímpar nos eletrodos, resulta em  $B = 0$ .

Tendo obtido a constante  $B$ , determina-se  $A$  através da condição do fluxo nas paredes, que no espaço de Laplace, é dada por

$$\mathbf{L}\left\{\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t d\bar{t} \kappa(t - \bar{t}) \delta\rho(z, t)\right\}\Bigg|_{z=\pm d/2} = \pm s \kappa(s) \delta\rho(z, s)\Bigg|_{z=\pm d/2}, \quad (4.21)$$

ou seja,

$$D\frac{\partial}{\partial z}\delta\rho(z, s) + 2q\mu\rho\frac{\partial}{\partial z}\Phi(z, s)\Bigg|_{z=\pm d/2} = \mp s \kappa(s) \delta\rho(z, s)\Bigg|_{z=\pm d/2}. \quad (4.22)$$

Seja o potencial uma função ímpar nas paredes da célula eletrolítica, pode-se escrevê-lo como uma função qualquer que satisfaça essa condição

$$\Phi(z, s)\Bigg|_{z=\pm d/2} = \pm \bar{\phi}(s). \quad (4.23)$$

Dessa forma, tem-se

$$A = -\frac{\varepsilon}{q} \bar{\phi}(s) \Bigg/ \frac{d\lambda^2 s}{2D\alpha} \cosh(\alpha d/2) + \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{d\lambda^2 s}{2D} \kappa(s)\right) \sinh(\alpha d/2) \quad (4.24)$$

$$C = \bar{\phi}(s) \frac{\lambda^2}{D} \left[ \frac{\frac{s}{\alpha} \cosh(\alpha d/2) + s \kappa(s) \sinh(\alpha d/2)}{\frac{d\lambda^2 s}{2D\alpha} \cosh(\alpha d/2) + \left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{d\lambda^2 s}{2D} \kappa(s)\right) \sinh(\alpha d/2)} \right]. \quad (4.25)$$

O potencial  $\Phi(s)$  pode então ser escrito como:

$$\Phi(s) = \bar{\phi}(s) \mathcal{G}(s), \quad (4.26)$$

em que

$$\mathcal{G}(s) = \left\{ \frac{\tanh(\alpha z)/\alpha^2 + [\lambda^2 z/D]s \kappa(s) \tanh(\alpha d/2) + [\lambda^2 z/D\alpha]s}{[\lambda^2 d/2\alpha D] + \left[ 1/\alpha^2 + (\lambda^2 d/2D)s \kappa(s) \right] \tanh(\alpha d/2)} \right\}, \quad (4.27)$$

sendo a função  $\kappa(s)$  correspondente às diferentes condições de contorno que podem ser consideradas:  $\kappa(t) = 0$  ( $\kappa(s) = 0$ ) para eletrodos bloqueados,  $\kappa(t) = \kappa$  ( $\kappa(s) = \kappa/s$ ) para adsorção (Chang-Jaffé) e  $\kappa(t) = \kappa e^{-t/\tau}$  ( $\kappa(s) = \kappa\tau/(1 + s\tau)$ ) para adsorção/dessorção ocorrendo simultaneamente.

Dessa forma, o potencial é determinado pela convolução

$$\phi(z, t) = \int_0^t \bar{\phi}(\bar{t}) \mathcal{G}(z, t - \bar{t}) d\bar{t}. \quad (4.28)$$

Quando se faz uso de transformadas integrais para a resolução de equações diferenciais, podem surgir problemas quanto à inversão da solução. Nesse caso, obteve-se o potencial resultante da difusão de cargas sob ação de um potencial externo qualquer, desde que ímpar, para qualquer tipo de interação entre as superfícies dos eletrodos e o sistema. Devido à grande generabilidade da solução, sua inversão se torna difícil, sendo possível para casos em que se especifica o potencial e a condição de contorno.

Nesse sentido, tendo em vista as possíveis analogias que podem ser feitas para diferentes sistemas com base nos resultados que se obteve até então, faz-se uso agora, de um potencial tipicamente aplicado em células de cristal líquido nemático, na obtenção de parâmetros eletrônicos do mesmo. A partir desse potencial pode ser escrita a corrente, utilizando a equação geral obtida anteriormente e comparando com dados experimentais [144].

### 4.3. Comparação com caracterização dielétrica em cristais líquidos

O estudo de cristais líquidos tem se mostrado de grande importância e aplicabilidade nos últimos anos. Apoiado na exigência do mercado tecnológico para o desenvolvimento de displays cada vez mais finos e de maior resolução, entre outros dispositivos. Nesse âmbito, é válida a caracterização de cristais líquidos quanto às suas propriedades eletrônicas.

Cristais líquidos nemáticos, ou seja, que apresentam certa ordem quanto a sua orientação, comportam-se como meios dielétricos lineares na ausência de um vetor diretor induzido por campo elétrico externo [145]. Dessa forma, pode-se descrever propriedades como a condução elétrica e a polarização do mesmo sujeito a um campo externo a partir da condutividade elétrica e da constante dielétrica [146].

A condutividade elétrica e a constante dielétrica podem ser determinadas experimentalmente através da preparação de uma amostra de cristal líquido uniformemente orientada por meio de um tratamento de superfície adequado [147], submetendo a mesma a uma força eletromotriz externa. Pode-se obter a corrente do sistema devido à transferência de cargas entre o líquido ionizado e os eletrodos através do potencial  $\phi(z, t)$  resultante da difusão das cargas. Dessa modo, a partir do teorema de Coulomb, a densidade superficial de cargas no eletrodo pode ser escrita como

$$\Sigma(t) = -q\sigma(t) + \varepsilon \left[ \frac{\partial\phi(z, t)}{\partial z} \right]_{z=d/2}, \quad (4.29)$$

sendo  $q\sigma(t)$  a quantidade de carga líquida absorvida em  $z = d/2$  com  $\sigma = \sigma_+ - \sigma_-$ . Seja a corrente escrita em termos da densidade superficial de carga dada por  $I = S d\Sigma/dt$ , em que  $S$  corresponde à superfície do eletrodo [148], pode-se escrevê-la em termos dos fluxos de cargas positivas e negativas:

$$I(t) = \left[ -qS \left( j_+(z, t) - j_-(z, t) \right) + \varepsilon S \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial\phi(z, t)}{\partial z} \right) \right]_{z=d/2}. \quad (4.30)$$

São esses todos os parâmetros que se têm dado um potencial externo específico.

Assim sendo, vista a grande semelhança entre o sistema anteriormente estudado e uma célula de cristal líquido, uma vez que os cálculos foram todos realizados com potencial externo genérico, será feito uso de um potencial tipicamente utilizado na caracterização de cristais líquidos. A partir disso, pode-se obter a corrente e comparar com os dados experimentais e as informações da literatura.

Utiliza-se para esta análise, o mesmo potencial utilizado em [149, 150], que é dada por

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= Kt \left[ H(t) - H(t - T) \right] + K(2T - t) \left[ H(t - T) - H(t - 3T) \right] \\ &+ K(t - 4T) H(t - 3T), \end{aligned} \quad (4.31)$$

em que  $H(t)$  é a função “step”, tal que  $H(t) = 0$  para  $t < 0$ , e  $H(t) = 1$  para  $t > 0$ , sendo  $K = V_0/T$ . Esse determinado potencial aplicado na amostra é escolhido de tal maneira a tornar fácil a detecção de qualquer mudança comportamental gerada pelo cristal líquido. Outra característica importante desse potencial consiste em existir um máximo a partir do qual não se garante a integridade do carácter nemático do cristal líquido, uma vez que valores muito altos quebrariam sua ordem direcional. Essa restrição coincide com a resolução do sistema de equações de Poisson-Nernst-Planck no regime linear.

Assim sendo, tem-se o comportamento para a corrente mostrado no gráfico da Figura (4.3) para duas condições de contorno diferentes: uma para eletrodos bloqueados, em que não há troca de cargas entre o eletrodo e o cristal líquido, e outra para a existência de adsorção/dessorção.

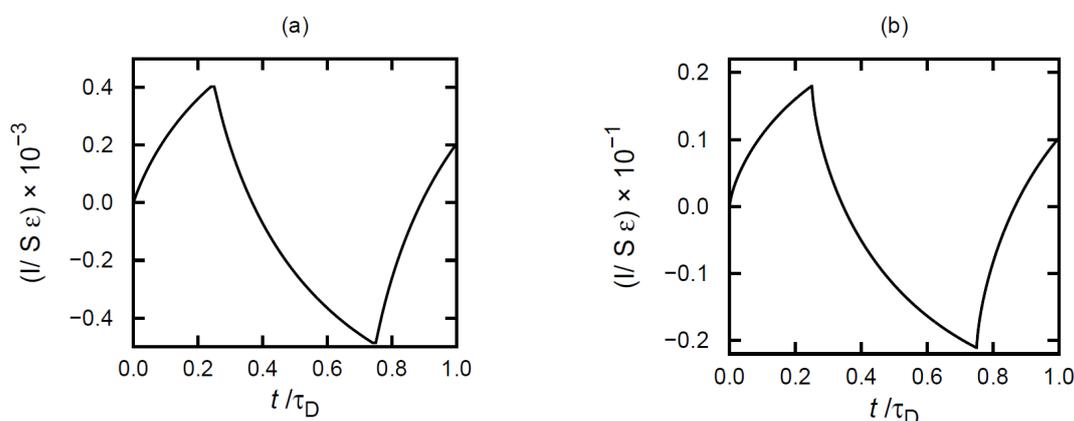


Figura 4.3: Comportamento da corrente, equação (4.30), para o potencial aplicado com duas condições de contorno diferentes: (a) eletrodos bloqueados e (b) adsorção/dessorção. Sendo  $V_0 = 0.01V$ ,  $T = 0.25s$ ,  $d = 3\mu m$ ,  $\kappa = 0.1\mu m/s$ ,  $\tau = 0.1s$ ,  $\lambda = 0.3\mu m$  e  $\tau_D = d^2/D = 0.2s$ .

Quanto à corrente elétrica, tem-se na Figura (4.3), sua dinâmica no tempo. O caso (a) corresponde aos eletrodos isolados respondendo de maneira linear ao potencial periódico aplicado, comportamento similar ao fornecido pelo sistema quando ocorrem adsorção e dessorção nos eletrodos, Figura (4.3.b), tendo esta, duas ordens de grandeza a mais que o caso anterior, característica já esperada, uma vez que, nessa segunda condição, há troca de cargas entre eletrodo e cristal líquido, aumentando assim, a magnitude da corrente. Esse comportamento condiz com os cálculos analíticos e os dados experimentais encontrados em [151]. Pode-se dizer que isso se deve ao primeiro termo da equação (4.3), que é constituído dos fluxos nas paredes dos eletrodos, grandeza diretamente influenciada pela condição de contorno.

## 5. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Nesse trabalho, abordamos dois sistemas difusivos, um tratando de fenômenos difusivos em meios limitados geometricamente e outro relacionado ao caso da difusão iônica sob a ação de potenciais externos. Nesse contexto, fez-se necessária uma breve descrição sobre difusão e cálculo fracionário, ferramenta matemática utilizada na abordagem da difusão anômala, presente no modelo do pente analisado no terceiro capítulo.

O estudo se iniciou-se falando brevemente de difusão, desde movimento o Browniano à difusão não usual, passando inicialmente por Robert Brown com o início dos estudos e caracterização do movimento Browniano. Em sequência, passou-se à descrição utilizada por Langevin recuperando importantes resultados de Einstein. Depois, apresentou-se o formalismo da equação de Fokker-Plank para um processo estocástico qualquer, fechando com a difusão anômala no contexto do caminhante aleatório contínuo no tempo e com alguns paralelos entre esta e o caso usual.

Para estudar a existência da natureza anômala no estudo do modelo do pente, foi necessária uma sucinta abordagem de cálculo fracionário realizada no capítulo 2, voltada inicialmente à uma sequência de importantes estudos, fornecendo uma ideia da dinâmica de desenvolvimento do cálculo fracionário. Posteriormente, foram apresentadas as mais importantes representações dos operadores de derivada fracionária e suas transformadas de Fourier e Laplace, uma vez que estas são de grande importância no trabalho na resolução de equações diferenciais parciais de ordem não inteira. Ao fim deste segundo capítulo, duas das mais importantes funções especiais em cálculo fracionário foram apresentadas, a função de Mittag-Leffler e a  $H$  de Fox, trazendo suas definições e algumas propriedades e relações entre elas.

Sendo feita uma parte introdutória nos dois primeiros capítulos, os dois últimos trataram do estudo dos sistemas difusivos. No terceiro capítulo, estudou-se o modelo do pente semi-infinito com uma superfície absorvente em  $x = 0$ , sendo  $x$  a direção principal da difusão e  $y$  as ramificações ou armadilhas. Inicialmente, relatou-se alguns importantes

trabalhos no desenvolvimento do modelo do pente tal qual como hoje é conhecido. Foram introduzidas a probabilidade de sobrevivência e a distribuição de tempo de primeira passagem. A equação de Fokker-Planck para o modelo do pente foi resolvida por meio de transformadas integrais e método das Funções de Green, sua solução foi invertida com uso de algumas propriedades e relações especiais. Com a solução, foram calculados, o segundo momento, a probabilidade de sobrevivência e a distribuição de tempo de primeira passagem. Os dois primeiros mostraram que as partículas ficam presas nas armadilhas para derivadas de ordem não inteira, indo os dois para uma constante como pôde ser visto graficamente nas figuras (3.8) e (3.9).

A difusão iônica sob a ação de campo externo foi estudada no quarto capítulo. Inicialmente, foi feita uma apresentação de aplicações, uma revisão bibliográfica e do próprio sistema de equações de Poisson-Nernst-Planck. Elas foram resolvidas no regime linear para um potencial externo genérico, com uma condição de borda também genérica. Foi obtido o potencial devido à dinâmica de cargas no espaço de Laplace. Realizou-se um estudo com relação à semelhança do sistema tratado com célula de cristal líquido. Para isso, foi utilizado um potencial externo tipicamente aplicado em células de cristal líquido nemático na medida de corrente para determinação de grandezas macroscópicas, como a condutividade elétrica e a constante dielétrica. Nesse estudo, observou-se a influência das condições de contorno para os casos de eletrodos bloqueados e para a existência de adsorção e dessorção, aumentando a magnitude da corrente para o caso com adsorção e dessorção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Nelson, *Dynamical Theories of Brownian Motion*, Princeton University Press, Princeton, (1967).
- [2] C. W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods: for physics, chemistry and the natural sciences*, 2 ed., Springer, Heidelberg, (1996).
- [3] A. Einstein, *On the Movement of Small Particles Suspended in Stationary Liquids Required by the Molecular-Kinetic Theory of Heat*, Annalen der Physik 17, (1905).
- [4] W. T. Coffey, Yu. P. Kalmykov, J. T. Waldron, *The Langevin Equation: With Applications to Stochastic Problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*, 2 ed., World scientific, Singapore, (2004).
- [5] A. Einstein, in R. H. Firth, Ed., *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Methuen, London, 1926; reprinted Dover, New York, (1954).
- [6] Jean Perrin, *Brownian movement and molecular reality*, Translated from the Annales de Chimie et de Physique, London, (1910).
- [7] J. M. Silva, J. A. S. Lima, *Quatro abordagens para o movimento browniano*, Rev. Bras. En. de Física 29, 25 (2007).
- [8] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation-Methods of Solutions and Applications*, 2 ed., Springer, Heidelberg, (1989).
- [9] W. T. Coffey, *Development and Application of the Theory of Brownian Motion. In Dynamical Processes in Condensed Matter*, Adv. Chem. Phys. 63, 69, Ed. M. W. Evans, Series Eds: I. Prigogine and S. Rice, Wiley, New York, (1985).
- [10] J. R. McConnell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*, Academic Press, New York, (1980).

- [11] M. C. Wang, G. E. Uhlenbeck, *On the Theory of the Brownian Motion II*, Rev. Mod. Phys., 17, 323 (1945).
- [12] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation*, Springer, Berlin, 2ed. (1989).
- [13] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1981; 2nd Edition, (1992).
- [14] A. D. Fokker, *Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld*, Ann. Physik 43, 810-820 (1914).
- [15] A. Einstein, *Zur Theorie des Brownschen Bewegung*, Ann. Physik 19, 371-381 (1906).
- [16] M. Planck, *Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie*, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Phys. Math. Kl. 324-341 (1917).
- [17] L. Rayleigh, *Dynamical Problems in Illustration of the Theory of Gases*, Philosophical Magazine 32, 424-445 (1891).
- [18] M. Smoluchowski, Ann. Phys. 48, 1103 (1915).
- [19] R. A. Fisher, *The distribution of Gene Ratios for Rare Mutations*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 50, 205-220 (1930).
- [20] A. N. Kolmogorov, *Über die analytischen Methoden in der Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Math. Ann. 104, 415-458 (1931).
- [21] R. Metzler, J. Klafter, *The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach*, Physics Reports 336, 1-77 (2000).
- [22] H. Scher, E.W. Montroll, *Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids*, Phys. Rev. B 12, 2455, (1975).
- [23] G. Pfister, H. Scher, *Time-dependent electrical transport in amorphous solids: As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B 15, 2062 (1977).
- [24] G. Pfister, H. Scher, *Dispersive (non-Gaussian) transient transport in disordered solids*, Adv. Phys. 27, 747 (1978).

- [25] G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter, *Current flow under anomalous-diffusion conditions: Lévy walks*, Phys. Rev. A 41, 4558 (1990).
- [26] P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg, *Dispersive Hole Transport in Poly (p-Phenylene Vinylene)*, Phys. Rev. Lett. 80, 3819 (1998).
- [27] A. Einstein, in R. H. , *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Fiirth, Ed. Methuen, London, 1926; reprinted Dover, New York, (1954).
- [28] J. P. Poley, *Microwave dispersion of some polar liquids*, Appl. Sci. Res. B 4, 336 (1955).
- [29] W. F. Brown, Jr., *Thermal Fluctuations of Fine Ferromagnetic Particles*, IEEE, Trans. Mag. 15, 1196 (1979).
- [30] G. H. Weiss, *Aspects and Applications of the Random Walk*, North Holland Amsterdam, (1994).
- [31] L. Neel, *Influence des Fluctuations Thermiques sur l'Aimantation de Grains Ferromagnétiques tres Fins*, C. R. Acad. Sci. Paris 228, 664 (1949).
- [32] P. I. Cootner, *The Random Character of Stock Market Prices*, The M. I. T. Press, Cambridge, Mass., (1964).
- [33] O. B. Keith, S. Jerome, *The fractional calculus: Theory and Application of Differentiation and Integration to Arbitrary Order*, Academic Press. Inc., London, (1974).
- [34] J. L. Lagrange, *Sur une nouvelle espece de calcul relatif à la différentiation et à l'intégration des quantités variables*, Nouv. Mém. Acad. Roy. Sci. Belles-Lett. Berlin 3, 185-206 (1772).
- [35] K. S. Miller, B. Ross, *An Introduction to the Fractional Calculus and Fractional Differential Equations*, John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, (1993).
- [36] P. S. Laplace, *Théorie Analytique des Probabilités*, Courier, Paris, 85 e 186, (1812).
- [37] S. F. Lacroix, *Traité du Calcul Différentiel et du Calcul Intégral*, Courier, Paris, 2nd ed., Vol. 3, pp. 409-410, (1819).

- [38] J. B. J. Fourier, *Théorie Analytique de la Chaleur*, Oeuvres de Fourier, Vol. 1, p. 508, Didot, Paris, (1822).
- [39] N. H. Abel, *Solution de quelques problèmes à l'aide d'intégrales définites*, Mag. Naturvidenkaberne, (1823).
- [40] J. Liouville, *Mémoires sur quelques Questions de géometrie de Mécanique, et sur un nouveau genre de Calcul pour résoudre ces Questions*, J. Ecole Polytech 13, Sec. 21, 1-69 (1832).
- [41] G. Peacock, *Report on the Recent Progress and Present State of Affairs of Certain Branches of Analysis*, Rep. British Assoc. Advancement Sci., 185-352, (1833).
- [42] J. Liouville, *Mémoire sur une formule d'analyse* J. Reine Angew. Math. (Crelle's Journal) 12, 273-287 (1834).
- [43] J. Liouville, *Mémoire sur le théoreme des fonctions complémentaires*, J. Reine Angew. Math. (Crelle's Journal) 11, 1-19 (1834).
- [44] W. Center, *On the Value of  $(d/dx)^\theta x^\theta$  when  $\theta$  is a Positive Proper Fraction*, Cambridge and Dublin Math. J. 3, 163-169 (1848).
- [45] W. Center, *On Differentiation with Fractional Indices, and on General Differentiation*, Cambridge and Dublin Math. J. 4, 21-26 (1849).
- [46] W. Center, *On Differentiation with Fractional Indices, and on General Differentiation*, Cambridge and Dublin Math. J. 5, 206-217 (1850).
- [47] N. Ya. Sonin, *On Differentiation With Arbitrary Index*, Moscow Mat. Sb. 6, 1-38 (1869).
- [48] R. Figueiredo Camargo, *Do Teorema de Cauchy ao Método de Cagniard*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2005).
- [49] A. K. Grunwald, *Über begrenzte Derivationen und Deren Anwendung (Sobre a Derivação e suas Aplicações)*, Z. Angew. Math. Phys. 12, 441-480 (1867).
- [50] C. F. Lorenzo, T. T. Hartley, *Initialization, Conceptualization, and Application in the Generalized Fractional Calculus*, NASA/TP-1998-208415 (1998).

- [51] C. F. Lorenzo, T. T. Hartley, *Initialized Fractional Calculus*, NASA/TP-2000-209943, (2000).
- [52] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*, Academic Press, San Diego, (1999).
- [53] M. Caputo, *Linear model of dissipation whose  $Q$  is almost frequency independent II*, Geophys. J. R. Astr. Soc. 13, 529-539 (1967).
- [54] J. A. T. Machado, *A probabilistic Interpretation of the fractional-order differentiation*, Fractional Calculus & Applied Analysis 6, no. 1, 73-80 (2003).
- [55] G. M. Mittag- Leflier, *Sur la nouvelle fonction  $E_\alpha(x)$* , C. R. Aca.d. Set. Pans. 137, 554-558 (1903).
- [56] G. M. Mittag- Lcffer, *Sopra la funzione  $E_\alpha(x)$ .*, Rend. Ace. Lincei, ser. 5, no. 13, 3-5 (1904).
- [57] G. M. Mittag- Leffer, *Sur la representation analyticiue d'une branche unifonne d'une fonction rmonogene*. Acta Maihernatica 29, 101-182 (1905).
- [58] A. Wimaii, *Uber dcii fuiidaiiientalsatz in der teorie der funktionen  $E_\alpha(x)$* , Acta Math. 2, 191-201 (1905).
- [59] A. Wiian. *Uber die nulstellcu der funktionen  $E_\alpha(x)$* . Acta Math. 29, 217-234, (1905).
- [60] R. P. Agarwal. *A propos d'une note de M, Pierre Humbert*, C. R. Seances Acad. Sci. 236, no. 21, 2031-2032 (1953).
- [61] A.M. Mathai, R. K. Saxena, and H. J. Haubold, *The H-Function: Theory and Applications*, Springer, New York, (2009).
- [62] A. M. A. El- Sayed, *Fractional differential equations*, Kyungpook Math. J. 28, no. 2, 119-122 (1988).
- [63] A. ErdÅ'elyi, W. Magnus, F. Oberhettinger and F. G. Tricomi, *Higher transcendental functions*, Vols. I, II e III, McGraw-Hill, New York, (1953).
- [64] C. Fox, *A formal solution of certain dual integral equations*, Trans. Amer. Math. Soc. 119, 389-398, (1965).

- [65] G. Bülent, *effects of Er: YAG Laser Irradiation on Dental Hard Tissues and All-Ceramic Materials: SEM Evaluation*, cap. 10 of Scanning Electron Microscopy, INTECH, Croatia, (1973).
- [66] V. Méndez, A. Iomin, *Comb-like models for transport along spiny dendrites*, Chaos, Solitons & Fractals, 53, 46-51 (2013)
- [67] P. Nelson, *Biological Physics: Energy, Information, Life*, W. H. Freeman and Company, New York, (2002)
- [68] D. A. Adams, L. M. Sander, R. M. Ziff, *How long does it take to measure eternity? Solving problems in hours that would take brute-force simulations the age of the universe*, 3D Percolation Cluster Accessibility, (2010).
- [69] S. R. Broadbent, J. M. Hammersley, *Percolation Process*, Proc. Camb. Philos. 53, 629-641 (1957).
- [70] de Gennes, P. G., *On a relation between percolation theory and the elasticity of gels*, J. Physique Lett. 37, 1-2 (1976).
- [71] A. Skal, B. Shklovski, Sov. Phys. Semincond. 8, 1029 (1976).
- [72] 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).
- [73] B. B. Mandelbrot, *Fractals, form, chance and dimension*, W. H. Freeman, San Francisco, (1982).
- [74] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, San Francisco, (1982).
- [75] Y. Gefen. A. Aharony, B. B. Mandelbrot, S. Alexander, *Anomalous Diffusion on Percolating Clusters*, Phys. Rev. Lett. 50, 77-80 (1983).
- [76] D. Ben-Avraham, S. Havlin, *Diffusion on percolation clusters at criticality*, J. Phys. A: Math. Gen. 15, L691-L697 (1982).

- [77] R. B. Panday, D. Stauffer, *Confirmation of Dynamical Scaling at the Percolation Threshold*, Phys. Rev. Lett. 51, 527-529 (1983).
- [78] S. R. White, M. Barma, *Field-Induced drift and trapping in percolation networks*, J. Phys. A: Math. Gen. 17, 2995-3008 (1984).
- [79] 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).
- [80] A. Bunde, S. Havlin, H. E. Stanley, et al., *Diffusion in random structure with a topological bias*, Phys. Rev. B 34, 8130-8132 (1986).
- [81] S. Havlin, J. E. Kiefer, G. H. Weiss, *Anomalous diffusion on a random comblike structure*, Phys. Rev. A 36, 1404-1408 (1987).
- [82] N. Pottier, *Diffusion on random comblike structures: field-induced trapping effects*, Physica A 216, 1-19 (1995).
- [83] V. Balakrishnan, C. Van den Broeck, *Transport properties on a random comb*, PhysicaA 217, 1-21 (1995).
- [84] V. E. Arkhincheev, E. M. Baskin, *Anomalous diffusion and drift in a comb of percolation clusters*, Zh. Ekso. Teor. Fiz. 100, 292-300 (1991).
- [85] V. E. Arkhincheev, *Anomalous diffusion and charge on comb model: exact solutions*, Physica A 280, 304-314 (2000).
- [86] V. E. Arkhincheev, *Diffusion on random comb structure: effective medium approximation*, Physica A 307, 131-141 (2002).
- [87] M. A. Zahran, *1/2 Order Fractional Fokker-Planck Equation on Comblike Model*, J. Stat. Phys. 109, 1005-1016 (2002).
- [88] S. A. El-Wakil, M. A. Zahran, E. M. Abulwafa, *The diffusion-drift equation on comblike structure*, Physica A 303, 27-34 (2002).
- [89] 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).

- [90] 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).
- [91] E. Baskin, A. Iomin, *Superdiffusion on a Comb Structure*, Phys. Rev. Lett. 93, (2004).
- [92] E. Baskin, A. Iomin, *On log-normal distribution on a comb structure*, cond-mat /0405089 (2004).
- [93] A. Iomin, E. Baskin, *Negative superdiffusion due to inhomogeneous convection*, Phys. Rev. E 71, 1-5 (2005).
- [94] A. Iomin, *Superdiffusion of a cancer on a comb structure*, J. Phys.:Conf. Ser. 7, 57-67 (2005).
- [95] A. Iomin, *Toy model of fractional transport of cancer cells due to self-entrapping*, Phys. Rev. E 73, 061918 (2006).
- [96] V. E. Arkhincheev, E. M. Baskin, *Anomalous diffusion and drift in a comb model of percolation clusters*, Sov. Phys. JETP 73, 161 (1991).
- [97] V. E. Arkhincheev, *Anomalous diffusion and charge relaxation on comb model: exact solutions*, Physica A 80, 304 (2000).
- [98] V. E. Arkhincheev, *Unified continuum description for sub-diffusion random walks on multi-dimensional comb model*, Physica A 389, 1 (2010).
- [99] A. A. Tateishi, E.K. Lenzi, H.V. Ribeiro, L.R. Evangelista, R.S. Mendes, and L.R. da Silva, *J. Stat. Mech.* P02022, (2011).
- [100] A. A. Tateishi, F. S. Michels, M. A. F. dos Santos, E. K. Lenzi and H. V. Ribeiro, *J. Stat. Mech.* P09017, (2013).
- [101] H. W. Wyld, *Mathematical Methods for Physics*, Boulder, CO: Perseus Books, (1999).
- [102] V. E. Arkhincheev, *Random walk on hierarchical comb structures*, JETP, 88, 710, (1999).
- [103] M. Planck, *Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie*, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Phys.Math. Kl. 324-341 (1917).

- [104] S. Redner, P. L. Krapivsky, *Diffusive escape in a nonlinear shear flow: Life and death at the edge of a windy cliff*, J. Stat. Phys. 82, 999 (1996).
- [105] J. H. Jeon, R. Metzler, *Inequivalence of time and ensemble averages in ergodic systems: Exponential versus power-law relaxation in confinement*, Phys. Rev. E 85, 021147, (2012).
- [106] N. Leijnse, J. H. Jeon, S. Loft, R. Metzler, L. B. Oddershede, *Diffusion inside living human cells*, Eur. Phys. J. Spec. Top. 204-75, (2012).
- [107] J. H. Jeon, N. Leijnse, L. B. Oddershede, R. Metzler, *Anomalous diffusion and power-law relaxation of the time averaged mean squared displacement in worm-like micellar solutions*, New J. Phys. 15 045011, (2013).
- [108] R. P. O'Hare, S.-W. Cha, W. G. Colella, and F. B. Prinz. Fuel Cell Fundamentals. Wiley, (2009).
- [109] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, (1999).
- [110] J. C. Giddings, *Unified Separation Science*, John Wiley & Sons, New York, (1991).
- [111] J. Newman, W. Tiedemann, *Porous-electrode theory with battery applications*, AI-ChE Journal, 21, 25-41, (1975).
- [112] J. M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature, 414 (2011).
- [113] K. Chan, M. Eikerling, J. Electrochem. Soc. B18, 158 (2011).
- [114] T. Akesson, C. Woodward, B. Jonsson, J. Chem. Phys. 91, 2461 (1989).
- [115] T. Das, D. Bratko, L. B. Bhuiyan, C. W. Outhwaite, J. Chem. Phys. 107, 9197 (1997).
- [116] L. G. Stanton, A. A. Golovin, Phys. Rev. B 79, 035414 (2009).
- [117] Q. Liu, Y. Wang, W. Guo, H. Ji, J. Xue, Q. Ouyang, Phys. Rev. E 77, 031504 (2008).

- [118] Y. K. Suh, S. Kang, Phys. Rev. E 79, 064309 (2009).
- [119] M. Baptista, R. Schmitz, B. Duenweg, Phys. Rev. E 80, 016705 (2009).
- [120] J. W. Jerome, *Analysis of Charge Transport: A Mathematical Study of Semiconductor Devices*, Springer-Verlag, New York, (1995).
- [121] J. J. Liou, IEE Proc.-G: Circuits, Devices Syst. 139, 646 (1992).
- [122] P. S. Davids, I. H. Campbell, D. L. Smith, J. Appl. Phys. 82, 6319 (1997).
- [123] T. Li, P. P. Ruden, I. H. Campbell, D. L. Smith, J. Appl. Phys. 93, 4017 (2003).
- [124] V. A. Rozhansky, L. D. Tsendin, *Transport Phenomena in Partially Ionized Plasmas*, Taylor & Francis, London, (2001).
- [125] D. B. Graves, K. F. Jensen, IEEE Trans. Plasma Sci. 14, 78 (1986).
- [126] F. Strubbe, A. R. M. Verschueren, L. J. M. Schlangen, F. Beunis, K. Neyts, J. Colloid Interface Sci. 300, 396 (2006).
- [127] M. F. Hsu, E. R. Dufresne, D. A. Weitz, Langmuir 21, 4881 (2005).
- [128] S. Jayaram, J. D. Cross, J. Electrostat. 29, 55 (1992).
- [129] Q. Liu, Y. Wang, W. Guo, H. Ji, J. Xue, Q. Ouyang, Phys. Rev. E 75 (2009).
- [130] I. D. Kosińska, I. Goychuk, M. Kostur, G. Schmid, P. Hanggi, Phys. Rev. E 77, 031131 (2008).
- [131] A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green, A. Castellanos, J. Phys. D 31, 2338 (1998).
- [132] L. Brun, M. Pastoriza-Gallego, G. Oukhaled, J. MathÃ, L. Barci, L. Auvray, J. Pelta, Phys. Rev. Lett. 100, 158302 (2008).
- [133] T. F. Weiss, *Cellular Biophysics*, Vol. 2: Electrical Properties, MIT Press, (1996).
- [134] B. Eisenberg, *Ionic channels in biological membranes: Natural nanotubes*. Acc. Chem. Res., 31 117-123 (1998).
- [135] B. Roux, T. Allen, S. Berneche, W. Im. Theoretical and computational models of biological ion channels. Quarterly Reviews of Biophysics 37, 15-103 (2004).

- [136] J. C. Weaver, Y. A. Chizmadzhev. Theory of electroporation: a review. *Biochemistry and bioenergetics* 41, 135-160 (1996).
- [137] S. K. Lee, W. F. Boron, M. D. Parker, *Sensors* 13, 984 (2013).
- [138] D. Mertz, J. Levitt, *Physiol. Plantarum* 14, 57 (1961).
- [139] B. Akerman, *JACS* 121, 7292 (1999).
- [140] T. Wissenscheften, *Mathematical Modeling and Simulation of Ion Channels*, Tese de Doutorado, Johannes Kepler Universitat Linz, (2009).
- [141] J. L. Liu, *Lecture Notes on Poisson-Nernst-Planck Modeling and Simulation of Biological Ion Channels*, Departament of Applied Mathematics, National Hsinchu University of Education, (2012).
- [142] J. Israelachvili, *Intermolecular Forces*, Academic Press, London, (1985).
- [143] A. Golovnev, S. Trimper, *Analytical solution of the PNP equations at AC applied voltage*, *Physics Letters A* 376, 1391 (2012).
- [144] R.R. Ribeiro de Almeida, F. S. Michels, V. Steffen, E. K. Lenzi, R. S. Zola, L. R. Evangelista, *Electrical current profile of a confined isotropic liquid sample: Biological systems and liquid crystals applications*. *Chemical Physics Letters (Print)* 588, 87-90 (2013).
- [145] P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [146] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, p.185 (1980).
- [147] A.A. Sonin, *The Surface Physics of Liquid Crystals*, Gordon and Breach, Luxemburg, (1995).
- [148] G. Barbero, L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, (2006).
- [149] N. Eseau, C. Dascalu, R. Atasiei, *Phys. Lett. A* 372, 2459 (2008).

- [150] R. Atasiei, A. L. Alexe-Ionescu, J.C. Dias, L.R. Evangelista, G. Barbero, Chem. Phys. Lett. 461, 164 (2008).
- [151] A.L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, C. Dascalu, M. Scalerandi, Appl. Phys. Lett. 95, 064101 (2009).