

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Teoria de Escala para Processos Assintóticos em Difusão Anômala

Rogelma Maria da Silva Ferreira

Novembro 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Teoria de Escala para Processos Assintóticos em Difusão Anômala

Rogelma Maria da Silva Ferreira

Orientador: Prof. Dr. José Soares de Andrade Júnior

Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física

Novembro 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F443t Ferreira, Rogelma Maria da Silva.
Teoria de escala para processos assintóticos em difusão anômala / Rogelma Maria da Silva Ferreira. – 2012.
59 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Fortaleza, 2012.

Orientação: Prof. José Soares de Andrade Júnior.

1. Processos assintóticos. 2. Teoria de Escala. 3. Difusão Balística. I. Título.

CDD 600

Teoria de Escala para Processos Assintóticos em Difusão Anômala

por

Rogelma Maria da Silva Ferreira

Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física

Aprovada por:

Prof. Dr. José Soares de Andrade Júnior
(Orientador) – UFC

Prof. Dr. Ascânio Dias de Araújo
UFC

Prof. Dr. André Auto Moreira
UFC

Prof. Dr. Rodrigo de Paula Almeida Lima
UFAL

Prof. Dr. Luciano Calheiros Lapas
UNILA

Prof. Dr. Antônio Gomes Souza Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Departamento de Física

“A natureza usa o mínimo possível de tudo.”

(Johannes Kepler)

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Soares de Andrade Júnior, pela confiança, pelas sugestões relevantes feitas durante a orientação e amizade.

À coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da UFC, na pessoa do coordenador Prof. Dr. Antônio Gomes Souza Filho.

Ao prof. Dr. Josué Mendes Filho do Departamento de Física da UFC pela sua disponibilidade irrestrita sempre que solicitado.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da UFC, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao prof. Miguel Rubí, pela oportunidade de doutoramento sanduíche na Universidade de Barcelona.

Ao Instituto de Física e ao Centro Internacional de Física da Matéria Condensada da Universidade de Brasília pelo apoio para a realização desta tese.

Ao meu esposo Fernando Oliveira pela disponibilidade em todas as fases que levaram à concretização deste trabalho e por me encorajar em todos os aspectos da vida.

À minha mãe Terezinha Ferreira pelo incentivo e apoio necessário para a realização deste trabalho.

Ao meu pai Paulo Ferreira e à Fátima Ribeiro que sempre me fizeram acreditar que chegaria ao final desta importante etapa.

Aos meus irmãos, Paulo Rogers e Ronney, e à minha cunhada Luzia por serem meus maiores amigos. Aos meus sobrinhos Maria Eduarda e Luís Eduardo pelas alegrias concedidas a nossa família.

À todos os familiares e amigos pela amizade.

Aos colegas do Centro Internacional de Física da Matéria Condensada da Universidade de Brasília, Pedro, Evandro, Mirian, Felipe e Fernando (Goianésia) que contribuíram com ajuda na parte computacional para a realização deste trabalho.

Às secretárias da Pós-Graduação do Departamento de Física da UFC, Rejane Coelho e Ana Cleide pela presteza.

Aos funcionários do Departamento de Física da UFC por toda consideração e amizade.

E finalmente à FUNCAP e ao CNPq, pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa.

Sumário

Agradecimentos	i
Sumário	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Introdução	4
2.2 Movimento Browniano	4
2.3 Equação de Langevin e Teorema de Flutuação-Dissipação	7
3 Processos não markovianos	13
3.1 Introdução	13
3.2 Formalismo de Mori e Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado	14
3.3 Função Memória	16
3.4 Regimes Difusivos	18
3.4.1 Regimes difusivos e a Correlação das Velocidades	18
3.4.2 Regimes difusivos e a Função Memória	19
3.5 Hipótese Ergódica e Condição de Mistura	20
3.6 Violação da Condição de Mistura, Ergodicidade e do Teorema de Flutuação-Dissipação	22
4 Processos Assintóticos em Difusão Anômala	24
4.1 Introdução	24
4.2 Generalização do Expoente de Difusão	25
4.2.1 Teoria de Escala para Difusão	26

4.3	Conclusão	31
5	Aplicações da Teoria de Escala	32
5.1	Difusão Balística	32
5.1.1	Difusão Balística Não Ergódica	32
5.1.2	Difusão Balística Ergódica	37
5.2	Valor limite para o expoente de difusão	41
5.3	Difusão Normal	41
5.4	Subdifusão Fraca	42
5.5	Superdifusão Fraca	46
5.6	Conclusão	46
6	Conclusões	47
A	Transformada de Laplace	49
B	Solução Numérica da Função de Correlação	51
	Referências Bibliográficas	54

Lista de Figuras

2.1	Figura ilustrativa do caminho aleatório de uma partícula browniana e um trecho de suas colisões em meio a um fluido [29].	5
5.1	Função Memória $\Gamma(t)$ em função do tempo obtida para $A = 1$, $w_1 = 1.0$ e $w_2 = 0.5$	33
5.2	Lambda $\lambda(t)$ em função do tempo. Na curva (a), $w_1 = 3.5$ e $w_2 = 2.5$. Na curva (b), $w_1 = 2.5$ e $w_2 = 1.5$. As curvas são obtidas utilizando o mapa (4.18).	34
5.3	Função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$ em função do tempo. A curva (a) corresponde ao resultado numérico obtido para $w_1 = 4.0$, $w_2 = 3.0$ e $A = 1$. A curva (b), $w_1 = 2.0$, $w_2 = 1.0$ e $A = 1$	34
5.4	Função de correlação normalizada $R(t)$ em função do tempo. Em ambos os casos, $w_1 = 2.0$, $w_2 = 1.0$ e $A = 1$. A curva (a) corresponde à integração numérica, enquanto a curva (b) corresponde ao escalonamento. A linha horizontal é o valor limite esperado.	35
5.5	Função de correlação normalizada $R(t)$ em função do tempo. Em ambos os casos, $w_1 = 4.0$, $w_2 = 3.0$ e $A = 1$. A curva (a) corresponde à integração numérica, enquanto a curva (b) corresponde ao escalonamento. A linha horizontal é o valor limite esperado.	36
5.6	Coefficiente de Difusão $D(t)$ em função do tempo. Em ambos os casos, $A = 1$. Na curva (a), $w_1 = 4.0$ e $w_2 = 3.0$. Na curva (b), $w_1 = 2.0$ e $w_2 = 1.0$. Em (b) a curva com pequenas oscilações é o resultado obtido pela integração numérica de $R(t)$. A linha menos sinuosa corresponde ao escalonamento, Eq. (5.8). Em (a) as duas curvas se sobrepõem.	37
5.7	Função Memória $\Gamma(t)$ em função do tempo obtida para $w_s = 1$ e $b = 1$	38
5.8	Parâmetro $\lambda(t)$ em função do tempo. Na curva, (a) $b = 1.0$ e $w_s = 1.0$. Na curva (b), $b = 0.5$ e $w_s = 5.0$. Esses resultados são obtidos utilizando o mapa (4.18).	39
5.9	Função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$ em função do tempo. A curva (a) corresponde ao resultado numérico obtido para $w_s = 1.0$ e $b = 1$. A curva (b), para $w_s = 5.0$ e $b = 0.5$	40
5.10	Coefficiente de Difusão $D(t)$ em função do tempo. Na curva (a) $w_s = 1.0$ e $b = 1.0$, a curva com oscilações corresponde à solução numérica, enquanto a linha média é o escalonamento. Na curva (b) $w_s = 5.0$ e $b = 0.5$. Neste caso as curvas colapsam.	41
5.11	Função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$ em função do tempo.	44

-
- 5.12 Coeficiente de difusão em função do tempo. A curva (*a*) é o resultado numérico enquanto a curva (*b*) é o limite assintótico analítico. O escalonamento na forma $t' = \lambda^{-1}t$ transforma uma curva na outra. 44
- 5.13 Deslocamento quadrático médio em função do tempo. A curva (*a*) é o resultado numérico enquanto a curva (*b*) é o limite assintótico analítico. Após um tempo transiente, $t > \lambda^{-1}$, elas coincidem. 45

Lista de Símbolos

$v(t)$	Velocidade de uma partícula browniana em função do tempo t6
F	Resistência dada ao movimento de uma partícula em um fluido6
μ	Coefficiente de atrito dinâmico6
a	Raio da partícula browniana6
P	Pressão osmótica6
$c(x)$	Concentração de soluto6
R	Constante dos gases6
m	Massa da partícula browniana6
D	Constante de difusão6
N_A	Número de Avogadro6
T	Temperatura6
η	Viscosidade7
d	Mobilidade7
K_B	Constante de Boltzmann7
γ	Constante de fricção7
$f(t)$	Força estocástica em função do tempo t8
$\delta(x)$	Função delta de Dirac9
$C_v(t - t')$	Função de correlação das velocidades em função do tempo9
p	Probabilidade da partícula dar um passo para a direita10
q	Probabilidade da partícula dar um passo para a esquerda10
l	Comprimento do passo da partícula10
n_1	Número total de passos da partícula para a direita10
n_2	Número total de passos da partícula para a esquerda10
N	Número total de passos da partícula10
$F(t)$	Força constante em um intervalo de tempo t11

ΔQ	Quantidade de movimento da partícula	11
E_c	Energia cinética da partícula	11
$\langle P_f \rangle$	Potência de flutuação média da partícula	11
$\langle P_d \rangle$	Potência de dissipação média da partícula	11
F_d	Força dissipativa	11
α	Expoente de difusão	14
$\Gamma(t)$	Função memória	15
$a(\omega)$	Amplitude	16
$\phi(\omega)$	Fase aleatória	16
ω	Frequência	16
$\rho(\omega)$	Densidade do ruído	17
$x(t)$	Posição de uma partícula no instante t	18
$\tilde{F}(z)$	Transformada de Laplace da função $f(t)$	19
τ	Tempo de relaxação	20
A	Variável estocástica dinâmica	21
$G(A)$	Função inerente a variável estocástica A	21
$E(A)$	Energia inerente a variável estocástica dinâmica $A(t)$	21
Ω	Espaço de fase	21
$P(A)$	Função de distribuição de probabilidade	21
$R(t)$	Função de correlação das velocidades normalizada	22
$\lambda(t)$	Fator de escala temporal	24
$C_H(T)$	Calor específico em função de T	25
T_c	Temperatura de transição de fase	25
ω_s	Frequência de corte	38

Lista de Abreviaturas

MB	Movimento Browniano
EL	Equação de Langevin
TFD	Teorema de Flutuação-Dissipação
ELG	Equação de Langevin Generalizada
TFDG	Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado
HE	Hipótese Ergódica
CM	Condição de Mistura
DB	Difusão Balística
TK	Teorema de Khinchin
TLC	Teorema do Limite Central
TVF	Teorema do Valor Final

Resumo

Neste trabalho estudamos processos assintóticos em difusão anômala utilizando o formalismo de Mori e generalizamos o conceito de expoente de difusão. Propomos um método para obter o coeficiente de difusão analiticamente através da introdução do fator de escala $\lambda(t)$. Obtemos uma expressão exata para $\lambda(t)$ para todos os tipos de difusão. Além disso, mostramos que no limite assintótico $\lambda(t)$ é um parâmetro universal determinado pelo expoente de difusão. Os resultados foram comparados com cálculos numéricos e apresentaram boa concordância. O método é geral e pode ser aplicado em diversos tipos de fenômenos estocásticos.

Palavras-chave: Física Matemática, Teoria de Transporte, Difusão Anômala.

Abstract

In this work, we investigate from a generalized Langevin formalism the phenomenon of anomalous diffusion for asymptotic times, and we generalized the concept of the diffusion exponent. A method is proposed to obtain the diffusion coefficient analytically through the introduction of a time scaling factor $\lambda(t)$. We obtain as well an exact expression for $\lambda(t)$ for all kinds of diffusion. Moreover, we show that $\lambda(t)$ is a universal parameter determined by the diffusion exponent. Results are compared with numerical calculations and agreement is observed. The method is general and may be applied to many types of stochastic phenomena.

Keywords: Mathematical Physics, Transport Theory, Anomalous diffusion.

Capítulo 1

Introdução

Esta tese é dedicada ao estudo de teorias de escala em difusão anômala. A difusão é um mecanismo de transporte de massa, energia, informação dentre outros, através de um determinado meio, sendo um dos processos mais simples através do qual um sistema atinge o equilíbrio. Por essa característica ser comum nos fenômenos físicos, os processos difusivos constituem um campo com amplo domínio de aplicação, sendo um foco de extensas pesquisas em diversas disciplinas da ciência.

Em um processo de difusão temos um conjunto de elementos que se movem aleatoriamente no nível microscópico, e como resultado desse movimento errático este conjunto de elementos se propaga. A difusão ocorre sempre que haja um gradiente ou diferença de concentração entre dois pontos do meio. A exemplo disso, podemos citar a hematose, sendo este um processo de trocas gasosas que ocorre nos capilares sanguíneos dos alvéolos pulmonares através da difusão de gases: neste caso os mais comuns são o oxigênio e o dióxido de carbono [1]. A célula está sempre em trabalho constante, gastando muito oxigênio para produção de energia. Logo a concentração de oxigênio dentro da célula será sempre menor do que fora dela, provocando assim uma difusão de moléculas de oxigênio para dentro da célula. E o gás carbônico produzido será expulso da célula, visto que terá mais CO_2 dentro da célula do que fora.

Os fenômenos aleatórios estão presentes em geral nos líquidos, gases, sólidos, na radiação proveniente do espaço etc. Além disso, os processos brownianos são estudados em vários sistemas, tais como aerossol, as propriedades do leite, tintas, meios granulares e de semicondutores [2]. No estudo de fenômenos aleatórios podemos recorrer a Jacob Bernoulli (1654-1705) que em sua teoria de probabilidades já considerava a possibilidade de um caminhante aleatório. Já aí apareceu a ideia de flutuações em uma medida estatística

e desvios médios quadráticos.

No século XIX, em 1827 o naturalista inglês Robert Brown [3] observou o movimento aleatório de grãos de pólen em suspensão em um líquido, o qual em sua homenagem é chamado de movimento browniano. Embora o sistema tivesse meios para atingir o equilíbrio, Brown observou que esses grãos descreviam movimentos rápidos e oscilatórios independentes de quaisquer reações no fluido que os contém. No final do século XIX alguns cientistas especularam que este movimento fosse causado pelo choque aleatório entre as moléculas, o que estaria de acordo com a teoria de Boltzmann. Porém ninguém tinha uma teoria razoável que comprovasse essa hipótese, o que foi feito posteriormente por Einstein e Langevin.

Nas últimas três décadas uma enorme literatura foi dedicada ao estudo de difusão. Entretanto, ainda existem importantes pontos a serem esclarecidos, particularmente no que diz respeito à obtenção de resultados analíticos para o deslocamento quadrático médio em função do tempo. Quando esta função cresce linearmente com o tempo dizemos que a difusão é normal; caso contrário, anômala. Nesta tese, abordaremos a difusão anômala. Para melhor compreensão da pesquisa aqui abordada, organizamos este trabalho da seguinte forma:

No Capítulo 2 faremos uma exposição do processo histórico da teoria do movimento browniano (MB) [3], levando em conta os trabalhos de Einstein-Sutherland [4, 5]. Apresentaremos a Equação de Langevin (EL) [6] e, a partir dela, demonstraremos uma das primeiras versões para o Teorema de Flutuação-Dissipação (TFD).

No Capítulo 3 desenvolveremos um estudo sobre os aspectos gerais do MB [7–14]. Apresentaremos o formalismo de Mori, que ficou conhecido como Equação de Langevin Generalizada (ELG) [15] e o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado (TFDG) [15–18]. Em seguida, estudaremos a função memória [19], que indica a conexão das informações do passado com a dinâmica presente. Faremos uma discussão sobre a obtenção da constante de difusão e dos regimes difusivos, relacionando-os à correlação das velocidades [20] e à função memória [21]. Apresentaremos os conceitos de Hipótese Ergódica (HE) e Condição de Mistura (CM). Discutiremos ainda a violação da CM, da HE e do TFD [21, 22].

No Capítulo 4, ponto central desta tese, estudaremos o fenômeno de difusão anômala para tempos assintóticos utilizando o formalismo da ELG. Apresentaremos uma generalização do expoente de difusão [23] e uma teoria de escala para difusão. Em seguida, através da introdução de um fator de escala temporal, obteremos uma expressão analítica para o coeficiente de difusão e estudaremos sua universalidade.

No capítulo 5 apresentaremos algumas aplicações da teoria de escala introduzida

no capítulo 4 para alguns tipos de difusão. Estudaremos dois tipos de Difusão Balística (DB): não ergódica e ergódica. Outrossim, a subdifusão fraca [24, 25].

Finalmente no capítulo 6 apresentaremos as conclusões correspondentes aos principais resultados desta tese.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O Movimento Browniano (MB) tem sido de fundamental importância no desenvolvimento dos fundamentos da termodinâmica e nas interpretações da mecânica estatística, sendo uma ferramenta importante para o estudo de sistemas físicos de não equilíbrio. A teoria do MB é baseada na teoria cinética-molecular, tal qual foi proposta por Einstein-Sutherland no início do século XX [4, 5], fornecendo o vínculo fundamental entre uma dinâmica microscópica elementar e os fenômenos macroscópicos observáveis.

Neste Capítulo, Seção 2.2, apresentaremos uma breve exposição sobre as principais características do MB. Apresentaremos (cronologicamente) de forma sucinta os formalismos de Einstein-Sutherland [4, 5], os quais permitem calcular a constante de difusão, que efetivamente caracteriza a difusão normal. Posteriormente, Seção 2.3, trataremos da primeira versão da Equação de Langevin (EL) [6], que associa os termos flutuativo e dissipativo ao movimento. A partir da EL, demonstraremos uma primeira versão para o Teorema de Flutuação-Dissipação (TFD) [26, 27]. Por fim, Seção 3.5, introduziremos os conceitos de Condição de Mistura (CM), Hipótese Ergódica (HE) e o Teorema de Khinchin (TK) [28].

2.2 Movimento Browniano

Em 1927 o botânico escocês Robert Brown estudou com o auxílio de um microscópio grãos de pólen suspensos em água de uma espécie de planta denominada *Clarkia Pulchella*. Ele observou o movimento incessante e irregular dos grãos de pólen em água, mesmo essa estando parada e em equilíbrio térmico. Inicialmente, Brown considerou que

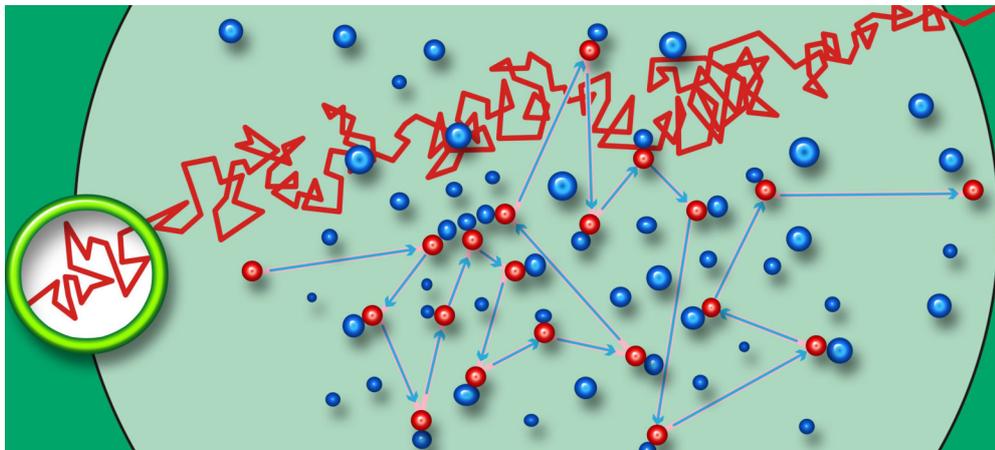


Figura 2.1: Figura ilustrativa do caminho aleatório de uma partícula browniana e um trecho de suas colisões em meio a um fluido [29].

tinha descoberto a essência básica da vida através de uma força vital, isto é, uma influência misteriosa que concedia a algo a propriedade de estar vivo. No entanto, ele repetiu os experimentos com material não orgânico, tais como cobre, bismuto e manganês, detectando os mesmos movimentos. Deste modo, Brown conclui que tal fenômeno era devido ao movimento da matéria. Segundo ele, esse movimento seria “dependente das próprias partículas” da matéria viva [3].

Nas décadas seguintes, inúmeras tentativas foram realizadas para desvendar a natureza do MB. Em 1863, Christian Wiener foi o primeiro a expressar uma noção próxima à teoria do MB moderna, concluindo que a origem do movimento estaria nas moléculas do líquido. Ainda no século XIX, houveram as contribuições de Cantoni e Oehl. Durante um ano de observações eles verificaram que o movimento das partículas em um fluido selado entre placas de vidro permanecia inalterado. Louis Gouy em 1889, obteve resultados experimentais que apoiavam a teoria cinética. Esses resultados mostravam que o movimento era muito irregular e que duas partículas pareciam mover-se independentemente, sempre quando elas se aproximam uma da outra numa distância menor do que seus diâmetros. Gouy mostrou que fatores externos como campos magnéticos fortes não afetam o MB, reafirmando que a causa do movimento é a agitação térmica [30]. Em 1900, Louis Bachelier estudou o movimento browniano, porém aplicado a teoria de especulações do mercado financeiro [31].

As primeiras teorias sobre MB, publicadas independentemente por Einstein e Sutherland em 1905 [4], e Smoluchowski em 1906 [32], representam aplicações das idéias atomísticas da teoria cinética dos gases.

Sutherland em 1904 pretendia desenvolver uma fórmula para calcular a massa molecular a partir de dados de difusão. A princípio, ele considerou uma molécula de um soluto movendo-se com velocidade $v(t)$ paralela a um suposto eixo x através de uma solução diluída de viscosidade η . A força F devido a resistência dada ao movimento da partícula nesse fluido é expressa pela fórmula de Stokes

$$F = 6\pi v\eta a \frac{1 + 2\eta/(\mu a)}{1 + 3\eta/(\mu a)}, \quad (2.1)$$

onde μ é o coeficiente de atrito dinâmico e a é o raio da partícula browniana. Fazendo a igualdade entre a Eq. (2.1) e a variação da pressão osmótica do soluto P , dada por

$$\frac{d}{dx}P = RT \frac{d}{dx}c(x), \quad (2.2)$$

onde $c(x)$ é a concentração de soluto em x , R é a constante dos gases e T a temperatura, Sutherland obteve a constante de difusão D para uma esfera de massa m e raio a ,

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \frac{1 + 3\eta/(\mu a)}{1 + 2\eta/(\mu a)}, \quad (2.3)$$

onde N_A é o número de Avogadro.

Em 1905 Albert Einstein, entretanto, desenvolveu uma fundamentação teórica e uma formulação quantitativa precisa ao então MB de acordo com a teoria cinético-molecular do calor [4]. Einstein afirma que a grandeza apropriada para mensuração é o deslocamento e não a velocidade; em particular, o deslocamento quadrático médio. Em um de seus trabalhos sobre o MB [4], ele obtém a expressão do deslocamento quadrático médio de uma partícula que difunde em um meio. Desse modo, quando o sistema atinge o equilíbrio térmico, a constante de difusão pode ser calculada (ou medida) em termos do deslocamento quadrático médio [4],

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (2.4)$$

onde $\langle \rangle$ representa a média sobre o ensemble e D é a constante de difusão. A dependência linear na variação temporal do deslocamento quadrático médio é uma característica do MB, de modo que podemos obter este deslocamento a partir da equação de movimento da partícula. A Eq. (2.4) descreve uma relação linear entre o deslocamento quadrático médio e o tempo. Isso define um sistema com difusão normal. Essa relação só é válida quando o sistema se encontra no equilíbrio térmico.

Einstein mostrou que o coeficiente de difusão na Eq. (2.4) deve ser uma função da temperatura e da geometria das partículas,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta}. \quad (2.5)$$

O coeficiente de difusão D pode ser calculado a partir da temperatura T do meio no qual a partícula se encontra e da mobilidade d , sendo este parâmetro d obtido da fluidodinâmica a partir da lei de Stokes. A constante de difusão D se relaciona com viscosidade η da seguinte forma,

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}. \quad (2.6)$$

A Eq. (2.6) é historicamente importante, uma vez que foi utilizada para se fazer a primeira medição absoluta do número de Avogadro, confirmando assim a teoria molecular. Sendo a relação de Stokes $d = 1/6\pi\eta a$ e a constante de Boltzmann $K_B = R/N_A$, temos o coeficiente de difusão D em termos da mobilidade d e da temperatura T do meio,

$$D = \frac{dRT}{N_A} = K_B T d. \quad (2.7)$$

Sendo a relação de fricção de Stokes

$$m\gamma = 6\pi\eta, \quad (2.8)$$

chegamos a Fórmula de Einstein para difusão:

$$D = \frac{K_B T}{m\gamma}, \quad (2.9)$$

onde γ é a constante de fricção.

A dependência linear com o tempo de observação do desvio quadrático médio das partículas brownianas da teoria de Einstein mostrou as grandezas que deveriam ser medidas. Deste modo, em 1908 Jean Perrin [33] realizou experimentos utilizando um microscópio para registrar o movimento de um conjunto grande de partículas em suspensão, cuja forma esférica podia ser controlada. Esses experimentos verificaram o comportamento ideal da pressão osmótica e da lei de Stokes. Esses experimentos foram muito importantes para a confirmação da teoria de Einstein e foram decisivos para a aceitação da realidade de átomos e moléculas.

2.3 Equação de Langevin e Teorema de Flutuação-Dissipação

Muitos fenômenos que possuem um comportamento aleatório a nível microscópico com uma regularidade macroscópica podem ser descritos através de vários formalismos, em particular, pela EL. Em 1908 Langevin [6] escreveu uma equação diferencial para o MB. Segundo Langevin, o MB de uma partícula na ausência de um campo de força conservativo

pode ser entendido com base em uma equação diferencial estocástica. Ele propôs uma equação de movimento para uma partícula de massa m movendo-se em um fluido com constante de fricção γ e com uma velocidade $v(t)$ devido aos efeitos de colisão entre ela e as moléculas do fluido através de uma força [6]. A EL é uma equação diferencial estocástica que pode ser escrita como,

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + f(t). \quad (2.10)$$

Nessa equação, a influência do meio sobre o movimento da partícula é decomposta em duas partes: a partícula está sujeita a uma força de arraste, devido ao caráter viscoso do fluido, proporcional à velocidade $v(t)$ e à fricção γ (primeiro termo do lado direito ligado à dissipação), que atua em uma longa escala de tempo e à uma força estocástica $f(t)$ de caráter aleatório no tempo (segundo termo ligado à flutuação), que tem origem no impacto com as partículas do fluido no qual está submersa e que varia em pequenas escalas de tempo. Deste modo, Langevin escreveu uma equação diferencial para o movimento de uma partícula em suspensão, incluindo uma força de arraste, devido à fricção γ , de caráter macroscópico e uma força aleatória $f(t)$, de caráter microscópico, que mantém a agitação da partícula.

A equação (2.10) pode ser resolvida utilizando o método do fator integrante [34] ou o método das funções de Green [35]. O ruído $f(t)$ é expresso por uma força estocástica, ou seja, uma força que descreve processos aleatórios mensuráveis que evoluem no tempo de forma probabilística. A força $f(t)$ flutua rapidamente em comparação com os tempos de observação e obedece às seguintes propriedades:

- O ruído $f(t)$ possui média igual a zero,

$$\langle f(t) \rangle = 0. \quad (2.11)$$

- Sendo o movimento da partícula browniana devido à flutuação que varia em pequenas escalas de tempo, não há correlação entre o ruído e a condição inicial $v(0)$,

$$\langle f(t)v(0) \rangle = 0. \quad (2.12)$$

- Sendo $f(0)$ e $f(t)$ independentes, existe uma correlação temporal infinitamente pequena, tal que a função de correlação de $f(t)$ é dada por,

$$C_F(t-t') = \langle f(t)f(t') \rangle = \sigma\delta(t-t'), \quad (2.13)$$

onde o parâmetro σ será determinado através da aplicação do Teorema da Equipartição da Energia e $\delta(t)$ é a função delta de Dirac. A Eq. (2.13) indica que o ruído é descorrelacionado, isto é, o valor de $f(t)$ em um instante t não possui nenhuma relação estatística com seu valor num instante t' . Nesses casos a função de correlação é representada por uma função delta de Dirac. Essa propriedade caracteriza o chamado ruído branco. Assim, vemos que a força é descorrelacionada, mas o que será que acontece com as velocidades? Seja,

$$C_v(t - t') = \langle v(t)v(t') \rangle, \quad (2.14)$$

onde $C_v(t - t')$ é a função de correlação das velocidades. A função de correlação depende da diferença dos tempos $t - t'$ para sistemas estacionários. Multiplicando a EL, (2.10), por $v(0)$ e fazendo a média sobre o ensemble de partículas

$$m \frac{d}{dt} \langle v(t)v(0) \rangle = -\gamma m \langle v(t)v(0) \rangle + \langle f(t)v(0) \rangle. \quad (2.15)$$

Seja a autocorrelação das velocidades,

$$C_v(t) = \langle v(t)v(0) \rangle, \quad (2.16)$$

então utilizando a Eq. (2.12), podemos escrever

$$\frac{d}{dt} C_v(t) = -\gamma C_v(t), \quad (2.17)$$

onde,

$$C_v(t) = C_v(0)e^{-\gamma t}. \quad (2.18)$$

Portanto, para tempos suficientemente grandes, quando $t \rightarrow \infty$ o sistema “esquece” as condições iniciais, assim com o passar do tempo o sistema vai ”perdendo” a memória.

Vamos agora determinar σ da propriedade (2.13). Observe que $v(t)$ pode ser escrito como,

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} f(t') dt', \quad (2.19)$$

a Eq. (2.19) provém da transformada de Laplace da Eq. (2.10). Calculando $\langle v(t)^2 \rangle$ temos,

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{2}{m} \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} \langle f(t')v(0) \rangle dt' + \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{-\gamma(t-t')} e^{-\gamma(t-t'')} \langle f(t')f(t'') \rangle dt' dt''. \end{aligned} \quad (2.20)$$

De acordo com as Eqs. (2.12) e (2.13) podemos escrever,

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{\sigma}{2\gamma m^2} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (2.21)$$

Considerando que a partícula browniana está em equilíbrio com o fluido ou vai para o equilíbrio quando $t \rightarrow \infty$, pelo Teorema de Equipartição de Energia [36], na ausência de campos ou forças externas, uma partícula em equilíbrio terá uma energia cinética média igual a $\frac{1}{2}K_B T$ para cada grau de liberdade,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2} K_B T, \quad (2.22)$$

então podemos escrever,

$$\langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{K_B T}{m}. \quad (2.23)$$

Sendo esta a velocidade quadrática média de equilíbrio para um sistema descrito pela EL, chegamos a

$$\sigma = 2\gamma m^2 \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle. \quad (2.24)$$

Substituindo a Eq. (2.22) em (2.24) obtemos o parâmetro σ ,

$$\sigma = 2m\gamma K_B T, \quad (2.25)$$

de modo que, substituindo a Eq. (2.25) na Eq. (2.13), obtemos

$$\langle f(t)f(t') \rangle = 2m\gamma K_B T \delta(t - t'). \quad (2.26)$$

Esta é uma primeira versão para o Teorema de Flutuação-Dissipação (TFD) que relaciona a fricção γ , responsável pela dissipação de energia, com a flutuação $f(t)$, responsável pelo incremento de energia no sistema.

O MB é análogo a uma caminhada aleatória. Desse modo, podemos obter a EL utilizando a Teoria da caminhada aleatória. Considere uma partícula que se move ao longo do eixo x com probabilidade $p = 1/2$ de dar um passo de comprimento l para a direita e com probabilidade $q = 1/2$ de dar um passo de comprimento l para a esquerda. Seja n_1 o número total de passos para direita e n_2 o número total de passos para esquerda. Vamos supor que N é o número total de passos e que cada passo é independente do passo anterior, ou seja, os passos são estatisticamente independentes. De acordo com a segunda lei de Newton, o movimento da partícula é dado por

$$m \frac{dv(t)}{dt} = F(t), \quad (2.27)$$

aqui $F(t)$ é uma força constante em um intervalo de tempo Δt dada por

$$F(t) = \begin{cases} +\chi \\ -\chi \end{cases}, \quad (2.28)$$

onde $\Delta Q = \chi\Delta t$ é a quantidade de movimento que a partícula recebe no intervalo de tempo Δt . Vamos definir um tempo característico de modo que o número total de passos é proporcional ao tempo, isto é, $t = N\Delta t$. Escolhendo $v(0) = 0$, para um tempo t podemos escrever,

$$v(t) = \frac{\chi\Delta t}{m}(n_1 - n_2), \quad (2.29)$$

então $\langle v(t) \rangle$ será,

$$\langle v(t) \rangle = \frac{\chi\Delta t}{m}(\langle n_1 \rangle - \langle n_2 \rangle). \quad (2.30)$$

Desse modo, se $\langle n_1 \rangle = \langle n_2 \rangle$

$$\langle v(t) \rangle = 0. \quad (2.31)$$

Sendo $\langle (n_1 - n_2)^2 \rangle = N[N - 4pq(N - 1)]$, ver [37], podemos escrever

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{\chi^2\Delta t^2}{m^2}N[N - 4pq(N - 1)]. \quad (2.32)$$

O espaço é isotrópico, ou seja, $p = q = 1/2$, então,

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{\chi^2\Delta t^2}{m^2}N = \left(\frac{\chi^2\Delta t}{m^2}\right)t, \quad (2.33)$$

desde modo, a energia cinética média da partícula $\langle E_c \rangle$ pode ser escrita como

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2(t) \rangle = \frac{\chi^2\Delta t}{2m}t. \quad (2.34)$$

De acordo com a Eq. (2.34) vemos que a energia cresce indefinidamente, porém sabemos que fisicamente isto não é verdade, então deve existir um mecanismo de dissipação que compense a flutuação. Seja $\langle P_f \rangle$ a potência de flutuação média do sistema dada por:

$$\langle P_f \rangle = \frac{d}{dt}\langle E_c \rangle = \frac{\chi^2\Delta t}{2m}, \quad (2.35)$$

temos ainda que a potência de dissipação média $\langle P_d \rangle$ é dada por

$$\langle P_d \rangle = \langle F_d v(t) \rangle, \quad (2.36)$$

onde F_d é uma força dissipativa dada por $F_d = -m\gamma v(t)$, então na Eq. (2.36) obtemos,

$$\langle P_d \rangle = -m\gamma\langle v^2(t) \rangle. \quad (2.37)$$

Utilizando a teoria cinética temos,

$$\frac{1}{2}m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2}K_B T, \quad (2.38)$$

na Eq. (2.37) temos,

$$\langle P_d \rangle = -\gamma K_B T, \quad (2.39)$$

utilizando as Eqs. (2.35) e (2.39) e $\langle P_d \rangle + \langle P_f \rangle = 0$, chegamos a

$$\chi^2 = \frac{2mK_B T}{\Delta t} \gamma. \quad (2.40)$$

A Eq. (2.40) é o TFD. Essa equação relaciona a constante de fricção γ , responsável pela dissipação, com a força χ responsável pela flutuação. Deste modo, a lei de Newton, Eq. (2.27), torna-se

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + f(t). \quad (2.41)$$

A Eq. (2.41) é a EL, onde o primeiro termo do lado direito está ligado a dissipação e o segundo termo do lado direito está ligado a flutuação, sendo assim a energia conservada.

Capítulo 3

Processos não markovianos

3.1 Introdução

Os trabalhos de Einstein [4] e Langevin [6] sobre o MB forneceram os principais fundamentos à teoria de processos estocásticos. Seus estudos, entretanto, são baseados em uma estrutura de caminhada aleatória e são válidos apenas para processos markovianos desprovidos de memória de longo alcance, como veremos mais adiante. Contudo, muitos processos naturais não possuem as propriedades markovianas e apresentam difusão anômala [21, 29, 38–43]. Deste modo, o deslocamento quadrático médio de um certo sistema evolui com uma lei de potência, com expoente fracionário, além do unitário (difusão normal).

Para descrevermos esse tipo de sistema é necessário estudarmos processos não markovianos, os quais consistem em fenômenos cuja evolução do sistema sofre influência de sua história, e não somente do momento presente como ocorre no caso markoviano. Desse modo, apresentaremos neste capítulo a Equação de Langevin Generalizada (ELG) proposta no formalismo de Mori [15]. A partir da ELG, levando em conta algumas considerações, demonstraremos o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado (TFDG). Estudaremos a origem física da função memória [20]. Por fim, apresentaremos a relação entre os regimes difusivos e a correlação das velocidades [20], e a relação entre os regimes difusivos e a função memória [21].

3.2 Formalismo de Mori e Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado

Vimos que a ELN descreve apenas processos não correlacionados, ou markovianos. No entanto, pode ocorrer que o meio de propagação possua ruídos em faixas específicas de frequências de modo que a força seja correlacionada. Nesses sistemas, o ruído em um dado instante está correlacionado com o ruído em outro instante e a trajetória percorrida pela partícula permanece como que armazenada em uma memória que influencia os fenômenos atuais. Isso leva a novos tipos de difusão caracterizados por um deslocamento quadrático médio que varia de uma forma não linear com o tempo.

Pesquisas recentes [7–13] revelaram esses tipos de regimes difusivos que não evoluem linearmente no tempo, ou seja, de acordo com a Eq. (2.4), não podem ser descritos pela EL. Tais regimes foram denominados de difusões anômalas. Esse tipo de difusão ocorre tipicamente em situações como difusão em fractais [44], condutividade em materiais vítrios [45], difusão em nanotubos de carbono [46], análise do histograma obtido a partir das batidas do coração de um indivíduo saudável [47], no estudo da energia vibracional em proteínas [48], entre outros sistemas físicos. Para estudarmos esses sistemas é necessário que a EL seja alterada, de modo que o deslocamento quadrático médio da partícula, Eq. (2.4), evolua na forma de uma lei de potência com expoente fracionário, além do unitário. Assim teremos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha \quad (3.1)$$

O expoente α classifica o regime difusivo: para $\alpha = 1$ temos difusão normal, para $0 < \alpha < 1$ o movimento é subdifusivo e para $1 < \alpha \leq 2$ o movimento é superdifusivo, sendo essas duas últimas difusões anômalas; $\alpha = 2$ o movimento é chamado balístico [20, 21, 49–51]. Observe que α não pode ser negativo, caso contrário, para $t \rightarrow \infty$, haveria um processo de contração que geraria um colapso em um ponto de singularidade. Conforme demonstrado recentemente [51], nenhum processo de difusão supera o balístico, exceto quando existe um campo externo aplicado.

Em 1965, Mori propôs uma generalização da ELN [15–18]. O formalismo de Mori permitiu o estudo de processos não Markovianos, em que eventos aleatórios em um instante t sejam influenciados por eventos ocorridos anteriormente em um tempo t' qualquer. Este formalismo nos leva a uma equação que pode ser considerada como uma ELG, sendo uma equação estocástica que pode ser utilizada no estudo de processos cujas correlações sejam devidamente consideradas. Para isto vamos reescrever o primeiro termo do lado direito da

Eq. (2.10), de modo a incluir um termo de memória. Desse modo a ELG consiste em

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m \int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + f(t), \quad (3.2)$$

onde $\Gamma(t)$ é a Função Memória, que atua como uma fricção generalizada que depende de acontecimentos em tempos anteriores, de modo que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = 0. \quad (3.3)$$

Portanto, a presença da função memória $\Gamma(t)$ tem o papel de uma fricção generalizada.

O ruído $f(t)$ é uma força estocástica aleatória que satisfaz as seguintes condições:

- O ruído é possui média igual a zero

$$\langle f(t) \rangle = 0, \quad (3.4)$$

- O movimento da partícula browniana é devido às flutuações do banho em equilíbrio térmico no qual está se movendo e não é correlacionado com a velocidade inicial da partícula

$$\langle f(t)v(0) \rangle = 0, \quad (3.5)$$

- O ruído em um dado instante t está correlacionado com o ruído em outro instante t'

$$C_F(t-t') = \langle f(t)f(t') \rangle = mk_B T \Gamma(t-t'). \quad (3.6)$$

Desse modo as informações da evolução do sistema ficarão armazenadas em uma função memória que influencia o movimento das partículas em um instante t qualquer. A Eq. (3.6) é conhecida como TFDG e prediz como se dá o balanço de energia no equilíbrio térmico. A Eq. (3.6) foi proposta por Kubo [20, 26], sendo esta uma versão não Markoviana do TFD.

Consideremos agora os seguintes casos:

(a) $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$, neste caso a ELG, Eq. (3.2), se reduz a EL, Eq. (2.10), na qual temos o ruído branco. Para esse tipo de difusão vimos que $\alpha = 1$.

(b) considere $\Gamma(t) = k$, ficamos com

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -kx + f(t), \quad (3.7)$$

que é a equação de um oscilador harmônico e portanto não difunde. Deste modo se considerarmos o desvio quadrático médio, obtemos $\alpha = 1$ no caso (a) e $\alpha = 0$ no caso (b). Portanto podemos perceber que memórias diferentes podem produzir regimes difusivos diferentes.

3.3 Função Memória

Devemos estudar a origem física da função memória. Para isso vamos associar a função memória ao ruído $f(t)$. Nesta seção tomaremos por base o trabalho de Costa [19].

Uma força estocástica $f(t)$ pode ser decomposta em um conjunto de osciladores harmônicos na forma

$$f(t) = \int_0^\infty a(\omega) \cos[\omega t + \phi(\omega)] d\omega, \quad (3.8)$$

onde ω é a frequência, $a(\omega)$ é uma amplitude e $\phi(\omega)$ é uma fase aleatória cujo valor está no intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$. A flutuação no instante $t + \tau$ é dada por

$$f(t + \tau) = \int_0^\infty a(\omega') \cos[\omega'(t + \tau) + \phi(\omega')] d\omega', \quad (3.9)$$

assim,

$$\langle f(t)f(t + \tau) \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty a(\omega)a(\omega') \langle \cos[\omega t + \phi(\omega)] \cos[\omega'(t + \tau) + \phi(\omega')] \rangle d\omega d\omega', \quad (3.10)$$

sendo a média dos cossenos

$$\begin{aligned} & \langle \cos[\omega t + \phi(\omega)] \cos[\omega'(t + \tau) + \phi(\omega')] \rangle = \\ & \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \cos[\omega t + \phi(\omega)] \cos[\omega'(t + \tau) + \phi(\omega')] dt, \end{aligned} \quad (3.11)$$

utilizando a propriedade da soma dos argumentos do cosseno e sendo o produto de uma função par por uma função ímpar uma função ímpar chegamos a

$$\begin{aligned} \langle f(t)f(t + \tau) \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\infty a(\omega)a(\omega') \\ & \left\{ \left[\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \cos(\omega t) \cos(\omega' t) dt \right] \cos \phi(\omega) \cos[\omega' \tau + \phi(\omega')] \right. \\ & \left. + \left[\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \sin(\omega t) \sin(\omega' t) dt \right] \sin \phi(\omega) \sin[\omega' \tau + \phi(\omega')] \right\}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Utilizando as propriedades

$$\cos(\omega t) \cos(\omega' t) = \frac{1}{2} \{ \cos[(\omega + \omega')t] + \cos[(\omega - \omega')t] \}, \quad (3.13)$$

$$\sin(\omega t) \sin(\omega' t) = -\frac{1}{2} \{ \cos[(\omega + \omega')t] - \cos[(\omega - \omega')t] \}, \quad (3.14)$$

para a integral do primeiro termo na Eq. (3.12) temos

$$\begin{aligned} & \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \cos(\omega t) \cos(\omega' t) dt \\ &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \left\{ \frac{\sin[(\omega + \omega')L]}{\omega + \omega'} + \frac{\sin[(\omega - \omega')L]}{\omega - \omega'} \right\}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Sendo ω e ω' positivos, quando $L \rightarrow \infty$ todos os termos vão a zero, exceto na situação em que $\omega = \omega'$. Assim, podemos escrever,

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \cos(\omega t) \cos(\omega' t) dt = \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega'). \quad (3.16)$$

Utilizando o mesmo raciocínio para a integral do segundo membro da Eq. (3.12), encontramos

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{2L} \int_{-L}^L \sin(\omega t) \sin(\omega' t) dt = \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega'). \quad (3.17)$$

Substituindo as Eqs. (3.16) e (3.17) na Eq. (3.12) e utilizando a propriedade de ortogonalidade das funções seno e cosseno, obtemos

$$\langle f(t)f(t + \tau) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\infty a^2(\omega) \{ \cos \phi(\omega) \cos[\omega\tau + \phi(\omega)] + \sin \phi(\omega) \sin[\omega\tau + \phi(\omega)] \} d\omega. \quad (3.18)$$

Utilizando as propriedades da soma dos argumentos do seno e cosseno, a correlação das forças será

$$\langle f(t)f(t + \tau) \rangle = \int_0^\infty \frac{a^2(\omega)}{2} \cos(\omega\tau) d\omega, \quad (3.19)$$

e utilizando o teorema de flutuação-dissipação dado pela Eq. (3.6) chegamos a

$$\Gamma(\tau) = \int_0^\infty \frac{a^2(\omega)}{2mK_B T} \cos(\omega\tau) d\omega. \quad (3.20)$$

Definindo a densidade de estados do ruído $\rho(\omega)$ por

$$\rho(\omega) = \frac{a^2(\omega)}{2mK_B T}, \quad (3.21)$$

a função memória pode então ser escrita como

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos(\omega t) d\omega. \quad (3.22)$$

Na Eq. (3.22) vemos que a memória é par para qualquer distribuição de ruídos.

3.4 Regimes Difusivos

Nesta seção estudaremos a relação entre os regimes difusivos e a correlação das velocidades [20], e a relação entre os regimes difusivos e a função memória [21].

3.4.1 Regimes difusivos e a Correlação das Velocidades

Seja a função $x(t)$ que relaciona a posição de uma partícula no instante t , tal que sua posição a partir da origem possa ser determinada por

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt', \quad (3.23)$$

onde $\langle x(0) \rangle = 0$. Multiplicando $x(t)$ por sua derivada temporal, $\dot{x}(t)$, e em seguida tomando a média sobre o ensemble,

$$\langle x(t)\dot{x}(t) \rangle = \int_0^t \langle v(t)v(t') \rangle dt', \quad (3.24)$$

ou ainda

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = \int_0^t C_v(t-t') dt', \quad (3.25)$$

a função $C_v(t-t')$ expressa a correlação das velocidades, definida na Eq. (2.14), como

$$C_v(t-t') = \langle v(t)v(t') \rangle. \quad (3.26)$$

Podemos relacionar a função de correlação das velocidades diretamente com a constante de difusão desde que a Eq. (3.26) seja válida para qualquer tempo t . No limite $t \rightarrow \infty$, temos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} [\langle x^2(t) \rangle] = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t C_v(t-t') dt' = \int_0^\infty C_v(t) dt. \quad (3.27)$$

Sendo,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle = 2Dt, \quad (3.28)$$

obtem-se

$$D = \int_0^\infty \langle v(t)v(0) \rangle dt = \int_0^\infty C_v(t) dt. \quad (3.29)$$

Essa equação é conhecida como fórmula de Kubo [26].

3.4.2 Regimes difusivos e a Função Memória

Observe que, se a difusão é normal, D é uma constante, desse modo, para obtermos uma relação para a difusão anômala, é necessário que D seja uma função do tempo

$$D(t) = \int_0^t C_v(t') dt', \quad (3.30)$$

logo,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \begin{cases} 0 & , \text{Subdifusão } (\alpha < 1); \\ \text{constante} \neq 0 & , \text{Difusão Normal } (\alpha = 1); \\ \infty & , \text{Superdifusão } (\alpha > 1). \end{cases} \quad (3.31)$$

Podemos determinar o tipo de difusão que um sistema apresenta quando o comportamento de sua função memória for conhecido. Para isto, devemos obter a constante de difusão através do cálculo da transformada de Laplace da função de correlação das velocidades $C_v(t)$. Multiplicando a ELG por $v(0)$ e em seguida tomando a média sobre o sistema

$$m \langle v(0) \dot{v}(t) \rangle = -m \int_0^t \Gamma(t-t') \langle v(0)v(t') \rangle dt' + \langle f(t)v(0) \rangle, \quad (3.32)$$

de acordo com a propriedade (3.5), podemos escrever,

$$\dot{C}_v(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t') C_v(t') dt'. \quad (3.33)$$

Utilizando as propriedades de derivada e convolução da transformada de Laplace [35] (Ver apêndice A, obtemos

$$\tilde{C}_v(z) = \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (3.34)$$

Agora, pela definição da transformada de Laplace,

$$\tilde{C}_v(0) = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{C}_v(z) = \int_0^\infty C_v(t) dt, \quad (3.35)$$

e utilizando as Eqs. (3.29) e (3.35), a constante de difusão pode ser reescrita como,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \frac{C_v(0)}{\tilde{\Gamma}(0)}, \quad (3.36)$$

desde que $\tilde{\Gamma}(z)$ decaia mais vagarosamente que z . Essa expressão mostra que o valor de $\tilde{\Gamma}(0)$ é importante na classificação do tipo de difusão encontrado no sistema. Deste modo, para que a difusão seja normal é necessário apenas que $\tilde{\Gamma}(0)$ e $C_v(0)$ sejam finitos. Comparando

esse resultado à Eq. (3.1), obtemos [21]

$$\tilde{\Gamma}(0) = \begin{cases} \infty & , \text{Subdifusão;} \\ \text{constante} \neq 0 & , \text{Difusão Normal;} \\ 0 & , \text{Superdifusão.} \end{cases} \quad (3.37)$$

Portanto, conhecendo a função memória, podemos prever qual o regime difusivo do sistema. Além disso podemos definir um tempo de relaxação $\tau = 1/\gamma$ e mostrar que para um tempo $t > \tau$, a ELG comporta-se como a EL [51].

Consideraremos agora o comportamento de $\tilde{\Gamma}(z)$ nos casos em que $z \rightarrow 0$ como sendo

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \sim z^\nu. \quad (3.38)$$

Observe que os limites $t \rightarrow \infty$ e $z \rightarrow 0$ na transformada de Laplace estão conectados e não devem ser tomados separadamente. Desse modo, fazemos

$$z \sim \frac{1}{t}, \quad (3.39)$$

utilizando a Eq. (3.36) temos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \sim \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{z + z^\nu} \sim \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z^\nu}, \quad (3.40)$$

assim

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \sim \lim_{t \rightarrow \infty} t^\nu. \quad (3.41)$$

Substituindo a Eq. (3.41) na Eq. (2.4) e comparando com a Eq (3.1) chegamos a [21],

$$\alpha = \nu + 1. \quad (3.42)$$

Portanto, conhecendo-se o comportamento de $\tilde{\Gamma}(z)$ quando $z \rightarrow 0$, ou equivalentemente, o de $\Gamma(t)$ quando $t \rightarrow \infty$, é possível determinar o expoente α e o tipo de regime difusivo apresentado pelo sistema. Este resultado é de fundamental importância e vem sendo utilizado na literatura em diversas situações como, por exemplo, motores moleculares [52], processos de crescimento [53], entre outros. Retornaremos aos limites acima na discussão sobre os limites assintóticos.

3.5 Hipótese Ergódica e Condição de Mistura

Nesta seção apresentaremos os conceitos de Condição de Mistura (CM) ou irreversibilidade e Hipótese Ergódica (HE). Apresentaremos ainda o Teorema de Khinchin (TK) [1].

Considere a evolução de uma variável estocástica dinâmica $A = A(t)$. A média sobre ensemble $\langle G(A) \rangle$ de uma função $G(A)$ qualquer, é definida como

$$\langle G(A) \rangle = \int_{\Omega} G(A) e^{\left[\frac{-E(A)}{K_B T}\right]} d\Omega, \quad (3.43)$$

onde $E(A)$ é a energia inerente à variável estocástica A e a integral é feita sobre todos os estados acessíveis do espaço de fase Ω , ou ainda

$$\langle G(A) \rangle = \int G(A) P(A) dA, \quad (3.44)$$

sendo $P(A)$ a função de distribuição de probabilidade de A em um instante t . Sendo a função de correlação definida como

$$C_A(t - t') = \langle A(t)A(t') \rangle, \quad (3.45)$$

podemos ainda definir a média temporal da função $G[A(t)]$ para um tempo $\epsilon \gg \tau^*$, com τ^* sendo um intervalo de tempo muito pequeno,

$$\overline{G[A(t)]} = \frac{1}{\epsilon} \int_{-\frac{\epsilon}{2}}^{\frac{\epsilon}{2}} G[A(t + t')] dt'. \quad (3.46)$$

Neste caso, a HE prediz que,

$$\overline{G[A(t \rightarrow \infty)]} = \langle G[A(t \rightarrow \infty)] \rangle = \langle G(A) \rangle_{eq}, \quad (3.47)$$

ou seja, para um tempo suficientemente grande, o sistema atingirá todos os estados acessíveis e, assim, a média temporal será igual à média sobre o ensemble, correspondendo a uma média no equilíbrio termodinâmico. A exemplo disso, podemos considerar,

$$G[A(t)] = A^2(t), \quad (3.48)$$

então,

$$\overline{A^2(t \rightarrow \infty)} = \langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq}, \quad (3.49)$$

e considerando,

$$A(t) = mv(t), \quad (3.50)$$

onde $v(t)$ é a velocidade de uma partícula de massa m em um instante t , podemos associar a velocidade quadrática média no equilíbrio termodinâmico ao teorema de equipartição da energia [36],

$$\langle A^2 \rangle_{eq} = mK_B T. \quad (3.51)$$

Em outras palavras, a HE estabelece que, para um intervalo de tempo experimental maior que o tempo de relaxação, os efeitos devido às condições iniciais devem desaparecer à medida que o sistema evolui para o equilíbrio termodinâmico. Desse modo, a média temporal e a média sobre o ensemble devem ser equivalentes. Portanto a HE justifica a equivalência entre a média no tempo e a média no ensemble.

A Condição de Mistura (CM), ou Condição de Irreversibilidade, de um sistema físico pode ser definida como sendo [51],

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0, \quad (3.52)$$

onde a quantidade normalizada $R(t)$ é definida por

$$R(t) = \frac{C_A(t)}{C_A(0)} = \frac{\langle A(t)A(0) \rangle}{\langle A^2(0) \rangle}. \quad (3.53)$$

A CM nos diz que, após um tempo $t \gg \tau^*$, o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico. Desse modo, não devemos esperar que $A(t)$ “lembre” de sua condição inicial $A(0)$.

O Teorema de Khinchin (TK) é um dos teoremas fundamentais na mecânica estatística. O TK relaciona a ergodicidade da variável A à irreversibilidade de sua função de correlação $R(t)$, isto é, o TK diz que se a Eq. (3.52) é válida, então A é ergódico. Dessa forma, o TK estabelece que a irreversibilidade é necessária e suficiente para a validade da HE. Lapas *et al.* [29] mostraram que o TK é válido para todo processo difusivo.

3.6 Violação da Condição de Mistura, Ergodicidade e do Teorema de Flutuação-Dissipação

Estudos recentes sobre difusão anômala têm mostrado que a HE, a CM e o TFD estão fortemente conectados, isto é, a violação de um desses conceitos implica na violação dos outros [21, 22]. No entanto, existe uma hierarquia entre os conceitos de CM, HE e TFD, de modo que um pode ser violado sem que outros sejam [51]. Mostraremos a seguir que a CM e a HE funcionam em processos difusivos descritos por uma ELG dentro do limite $0 < \alpha < 2$. Para $\alpha = 0$ e $\alpha = 2$, esses conceitos e o TFD são violados.

Seja a função de correlação das velocidades normalizada dada por

$$R(t) = \frac{C_v(t)}{C_v(0)}, \quad (3.54)$$

neste caso, de acordo com a Eq. (3.34),

$$\tilde{R}(z) = \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (3.55)$$

Sendo a CM dada pela Eq. (3.52) e utilizando o Teorema do Valor Final (TVF) [54], ver apêndice A, na função $R(t)$ temos,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z), \quad (3.56)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{\left(1 + \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z}\right)}. \quad (3.57)$$

De acordo com a Eq. (3.38) ficamos com,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{(1 + z^{\alpha-2})}. \quad (3.58)$$

Para $\alpha \geq 2$ a função $R(t)$, e conseqüentemente a função de correlação das velocidades, não converge para um valor nulo. Várias são as conseqüências de tal resultado. Uma delas se refere ao fato de que nos casos de difusão balística ($\alpha = 2$), a CM é violada, pois

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{1}{1+b}. \quad (3.59)$$

Assim, para a difusão balística, o sistema continua sofrendo alguma influência de suas condições iniciais.

Portanto, a CM e a HE funcionam em processos difusivos descritos por uma ELG dentro do limite $0 < \alpha < 2$. Para $\alpha = 2$, esses conceitos são violados, pois para valores $\nu \simeq 1$ o processo de relaxação pode ser muito lento. Além disso, o valor máximo assumido por ν é 1. Por outro lado, todas as difusões descritas por um expoente $0 < \alpha < 2$, ou seja, difusões normais, e grande parte das subdifusões e superdifusões, satisfazem a CM [51].

Capítulo 4

Processos Assintóticos em Difusão Anômala

4.1 Introdução

O estudo de sistemas com memória, ou seja, sistemas nos quais os eventos do passado possuem certa influência sobre o presente, tem contribuído para explicar vários fenômenos físicos onde o comportamento coletivo é fortemente correlacionado. Para uma grande quantidade de processos estocásticos descritos pela ELG, a transformada de Laplace da função de correlação pode ser calculada na forma simples da Eq. (3.34). Entretanto, observe que a transformada inversa da Eq. (3.34) é possível apenas em um número reduzido de casos. Assim somos levados a utilizar métodos numéricos de inversão ou solução numérica da Eq. (3.33) (ver Apêndice B).

Neste capítulo, que representa o ponto central desta tese na forma de uma contribuição científica original, estudaremos o fenômeno de difusão anômala para tempos assintóticos utilizando o formalismo da ELG. Apresentaremos inicialmente uma generalização do expoente de difusão. Logo em seguida, apresentaremos um método assintótico para obter uma expressão analítica para o coeficiente de difusão através da introdução de um fator de escala temporal $\lambda(t)$. Mostraremos uma expressão exata para $\lambda(t)$, e que para tempos grandes $\lambda(t)$ torna-se um parâmetro universal determinado pelo expoente de difusão. Os resultados analíticos são então comparados com os resultados numéricos se apresentando em concordância. Este método é geral e pode ser aplicado para vários tipos de problemas estocásticos.

4.2 Generalização do Expoente de Difusão

Utilizando a ELG, podemos estudar o comportamento assintótico do segundo momento da posição da partícula,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle = 2D(t)t \sim t^\alpha, \quad (4.1)$$

para caracterizar o regime difusivo do sistema. A Eq. (4.1) é uma generalização da relação de Einstein para o deslocamento quadrático médio de um conjunto de partículas. Nesta seção vamos generalizar o conceito de expoente de difusão reescrevendo o comportamento assintótico do expoente de difusão na forma [23]

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle \sim t^\alpha [\ln(t)]^\epsilon \equiv t^{\alpha_\epsilon}, \quad (4.2)$$

onde α_ϵ está relacionado com ϵ do seguinte modo,

$$\epsilon = \begin{cases} 1, & \alpha_\epsilon = \alpha^+ \\ 0, & \alpha_\epsilon = \alpha \\ -1, & \alpha_\epsilon = \alpha^- \end{cases} \quad (4.3)$$

A ideia de termos um expoente difusivo α_ϵ vem das teorias de transição de fase, a partir da teoria de campo médio, onde o calor específico $C_H(T)$ para temperaturas T próximas à temperatura de transição T_c comporta-se como

$$C_{H=0}(T) \sim |T - T_c|^{-\alpha} \quad (4.4)$$

Entretanto, o modelo de Ising em duas dimensões apresenta comportamento anômalo [55]. Na solução de campo médio obtemos $\alpha = 0$, independente da dimensão. Na solução de Onsager para duas dimensões, o calor específico comporta-se como

$$C_H(T) \sim \ln |T - T_c|, \quad (4.5)$$

não apresentando comportamento em lei de potência. Neste caso, podemos dizer que o expoente α é $\alpha = 0^+$ [36]. Este é o conceito de expoente generalizado que queremos levar para o estudo de difusão. Esta generalização, Eq (4.2), é importante uma vez que existe um grande número de possibilidades de combinações para comportamentos logarítmicos e leis de potência. Observe pelo exposto na Seção (3.4.2) que o comportamento de $t \rightarrow \infty$ está associado ao comportamento de $\tilde{R}(z)$ para $z \rightarrow 0$. Para um grande número de funções, a expansão em lei de potências em torno de $z \simeq 0$ é possível, enquanto que para $\ln(z)$ isso não é possível. Desse modo, é importante mantermos a definição de expoentes α e α^+ .

4.2.1 Teoria de Escala para Difusão

Vamos agora propor um processo assintótico para obtermos analiticamente o coeficiente de difusão. Observe que desde o trabalho de Morgado *et al* [21], a Eq. (3.42) para o expoente de difusão vem sendo usada com sucesso. Entretanto esse resultado é baseado na Eq. (3.39), de modo que a maioria dessas demonstrações foram feitas de forma intuitiva. Nesta Subseção, vamos mostrar rigorosamente que a proposta intuitiva, Eq. (3.39), é válida. Além disso vamos mostrar que os resultados podem ser usados para a obtenção de valores analíticos para $R(t)$ e $D(t)$. Reescrevendo a Eq. (3.34) na forma

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^{\infty} R(t') e^{-zt'} dt' = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{R}(z), \quad (4.6)$$

o limite $z \rightarrow 0$ assegura que, para tempos pequenos, o termo $e^{-zt'}$ não exerce qualquer contribuição. Portanto, o resultado acima é exato. Entretanto, nosso interesse é mostrar que, tendo esse limite superior como exato, podemos propor para tempos finitos o escalonamento,

$$z \rightarrow \frac{\lambda(t)}{t}, \quad (4.7)$$

onde $\lambda(t)$ é uma função a ser determinada. Desde que $\lambda(t)$ seja uma função arbitrária, a introdução desse escalonamento na Eq. (4.6) nos leva a uma nova função cujas propriedades estão mais próximas da função $D(t)$ real. Desse modo escrevendo,

$$D(t) = \tilde{R}\left(z = \frac{\lambda}{t}\right), \quad (4.8)$$

para valores de t grandes, porém finitos, podemos obter $D(t)$ analiticamente. Por outro lado, vamos provar que, para tempos grandes, $\lambda(t)$ é constante. Assim a exponencial introduzida na Eq. (4.6) é uma constante que não influencia na forma funcional de $D(t)$. A Eq. (4.8) constitui o método que utilizaremos na obtenção do resultado assintótico analítico para o coeficiente de difusão.

Considere como exemplo $R(t) = Ct^N$. Com um simples cálculo temos,

$$\tilde{R}(z) = C \int_0^{\infty} t^N e^{-zt} dt = \frac{CN!}{z^{N+1}} \quad (4.9)$$

e

$$D(t) = \int_0^t R(t') dt' = \frac{Ct^{N+1}}{N+1}. \quad (4.10)$$

Fazendo o escalonamento

$$z \rightarrow \frac{\lambda(t)}{t}, \quad (4.11)$$

vemos que $D(t) = \tilde{R}(z = \lambda/t)$ com $\lambda = [(N + 1)!]^{\frac{1}{N+1}}$, independentemente do tempo ou do valor de C . Esta igualdade acontece para todos os valores de t e z e não somente para o valor final.

Obviamente que o exemplo acima é um caso particular. No entanto, já sabemos que para tempos infinitos o TVF acontece, portanto vamos afirmar que após um tempo transiente τ , isto é, para $t > \tau$, a Eq. (4.8) seja obedecida com uma aproximação razoável, principalmente considerando que $\lambda(t)$ é arbitrário. Desse modo, $t > \tau$ é equivalente a $t \rightarrow \infty$. No exemplo anterior, $\tau = 0$, então o escalonamento (4.7) é válido para qualquer tempo t .

Para determinarmos λ , para $t \gg \tau$, reescrevemos a Eq. (4.8) como

$$D(t) = \tilde{R}\left(\frac{\lambda(t)}{t}\right) = \frac{t}{f(t)}, \quad (4.12)$$

onde

$$f(t) = \lambda(t) + t\tilde{\Gamma}\left(\frac{\lambda}{t}\right). \quad (4.13)$$

Deste modo podemos obter a função de correlação $R(t)$ de duas maneiras,

I) Derivando a Eq. (4.12)

$$R_1(t) = \frac{d}{dt}D(t) = \left\{1 - t\frac{d}{dt}\ln[f(t)]\right\}/f(t), \quad (4.14)$$

II) Pelo TVF

$$R_2(t) = z\tilde{R}(z) = \frac{\lambda(t)}{f(t)}. \quad (4.15)$$

Vamos considerar agora que as Eqs. (4.14) e (4.15) sejam válidas para um tempo finito $t > \tau$. Considerando a diferença relativa

$$\Delta R(t) = \frac{R_2 - R_1}{R_2} = \left\{\lambda - 1 + t\frac{d}{dt}\ln[f(t)]\right\}/\lambda, \quad (4.16)$$

como nula, para $\lambda \neq 0$ obtemos

$$\lambda(t) = 1 - t\frac{d}{dt}\ln[f(t)]. \quad (4.17)$$

Essa relação funcional para $\lambda(t)$ força os dois resultados a convergirem rapidamente um para o outro fazendo com que o resultado se aproxime do valor exato. Para valores finitos de t podemos obter $\lambda(t)$ através do mapa

$$\lambda_{n+1}(t) = G(\lambda_n, t) = 1 - t\frac{d}{dt}\ln[f(t)]. \quad (4.18)$$

Desse modo introduzimos os valores de λ_n e obtemos λ_{n+1} até a convergência ser obtida.

Para tempos grandes

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} t \frac{d}{dt} \ln[f(t)], \quad (4.19)$$

vamos mostrar que $\lambda(t)$ converge rapidamente para uma constante e que seu valor é universal. Para obtermos λ necessitamos de um conhecimento de $\tilde{\Gamma}(z)$. Entretanto, desde que nosso interesse é no comportamento assintótico, podemos expandir $\tilde{\Gamma}(z)$ em termos de série de Taylor ou Laurent em torno de $z = 0$. Uma forma bastante geral para $\tilde{\Gamma}(z)$ é

$$\tilde{\Gamma}(z) \sim z^\nu [a - b \ln(z) - c/\ln(z)], \quad (4.20)$$

onde a , b e c são constantes positivas. Nessa expansão, preservamos $\ln(z)$ que não pode ser expandido em torno de $z = 0$. Considere agora os seguintes casos,

1. Seja $b = 0$, então o termo dominante é

$$\tilde{\Gamma}(z) \sim az^\nu, \quad (4.21)$$

e a difusão é do tipo $\alpha = \nu + 1$. Utilizando a Eq. (4.11)

$$\tilde{\Gamma}\left(\frac{\lambda}{t}\right) \sim a \left(\frac{\lambda}{t}\right)^\nu = a\lambda^\nu t^{-\nu}, \quad (4.22)$$

substituindo a Eq. (4.22) na Eq. (4.13)

$$f(t) = \lambda + ta\lambda^\nu t^{-\nu}, \quad (4.23)$$

na Eq. (4.19) obtemos

$$\lambda = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{a\lambda^\nu(1-\nu)t^{1-\nu}}{\lambda + t^{1-\nu}a\lambda^\nu}. \quad (4.24)$$

- Se $\nu < 1$

$$\lambda = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} [1 - (1 - \nu)] \Rightarrow \lambda = \nu. \quad (4.25)$$

- Se $\nu > 1$

$$\lambda = 1. \quad (4.26)$$

Logo

$$\lambda = \min(1, \nu). \quad (4.27)$$

2. Para $b \neq 0$ o termo dominante é

$$\tilde{\Gamma}(z) \sim -bz^\nu \ln(z), \quad (4.28)$$

e a difusão é do tipo $\alpha = (1 + \nu)^-$.

Novamente, utilizando a Eq. (4.11) temos

$$\tilde{\Gamma}\left(\frac{\lambda}{t}\right) \sim -b\left(\frac{\lambda}{t}\right)^\nu \ln\left(\frac{\lambda}{t}\right) = -b\lambda^\nu t^{-\nu} \ln(\lambda) + b\lambda^\nu t^{-\nu} \ln(t), \quad (4.29)$$

substituindo a Eq. (4.29) na Eq. (4.13)

$$f(t) = \lambda - t^{1-\nu} b\lambda^\nu \ln(\lambda) + t^{1-\nu} b\lambda^\nu \ln(t), \quad (4.30)$$

na Eq. (4.19) obtemos

$$\lambda = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{b\lambda^\nu [(1 + \ln(\lambda)(1 - \nu))t^{(1-\nu)} + (1 - \nu) \ln(t)t^{(1-\nu)}]}{\lambda - t^{(1-\nu)} b\lambda^\nu \ln(\lambda) + t^{(1-\nu)} b\lambda^\nu \ln(t)}. \quad (4.31)$$

- Se $\nu < 1$

$$\lambda = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{b\lambda^\nu \ln(t)(1 - \nu)t^{(1-\nu)}}{t^{(1-\nu)} b\lambda^\nu \ln(t)} \Rightarrow \lambda = \nu. \quad (4.32)$$

- Se $\nu > 1$

$$\lambda = 1. \quad (4.33)$$

Obtemos para λ o mesmo valor da Eq. (4.27).

3. Para $a = b = 0$ e $c \neq 0$ temos

$$\tilde{\Gamma}(z) \sim -\frac{cz^\nu}{\ln(z)}, \quad (4.34)$$

e a difusão é do tipo $\alpha = (1 + \nu)^+$.

Novamente, utilizando a Eq. (4.11) temos

$$\tilde{\Gamma}\left(\frac{\lambda}{t}\right) \sim -c\left(\frac{\lambda}{t}\right)^\nu \frac{1}{\ln(\lambda/t)} = \frac{-c\lambda^\nu t^{-\nu}}{\ln(\lambda/t)}, \quad (4.35)$$

substituindo a Eq. (4.35) na Eq. (4.13)

$$f(t) = \lambda - \frac{c\lambda^\nu t^{-\nu}}{\ln(\lambda/t)}, \quad (4.36)$$

na Eq. (4.19) obtemos

$$\lambda = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{c\lambda^\nu (1 - \nu)t^{(1-\nu)}}{\lambda \ln(t) + c\lambda^\nu t^{(1-\nu)}} - \frac{c\lambda^\nu t^{(1-\nu)}}{\ln(t)[\lambda \ln(t) + c\lambda^\nu t^{(1-\nu)}]} \right]. \quad (4.37)$$

- Se $\nu < 1$

$$\lambda = 1 - \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{c\lambda^\nu(1-\nu)}{c\lambda^\nu} - \frac{c\lambda^\nu t^{(1-\nu)}}{\ln(t)\lambda^\nu t^{(1-\nu)}} \right] \Rightarrow \lambda = \nu, \quad (4.38)$$

- Se $\nu > 1$

$$\lambda = 1. \quad (4.39)$$

Portanto, verificamos que a relação (4.27) aparece sempre como resultado, e que o valor limite de λ não depende de a , b ou c . Sendo

$$\dot{R}(t) = \int R(t')\Gamma(t-t')dt', \quad (4.40)$$

a derivada de $R(t)$ deve ser zero na origem, ou seja, a integral do lado direito deve ser nula em $t = 0$. Isto é verdade, exceto para funções memória não analíticas, tal como a função delta de Dirac. De fato, não esperamos comportamento exponencial da forma $R(t) = \exp(-\gamma|t|)$, com derivada descontínua na origem [51, 56]. Sendo a função memória uma função par, a transformada de Laplace de uma função par é uma função ímpar, isto é, $\tilde{\Gamma}(-z) = -\tilde{\Gamma}(z)$. Da Eq. (3.34), $\tilde{R}(-z) = -\tilde{R}(z)$, ou $R(-t) = R(t)$. Essa propriedade exige que a função e sua derivada sejam bem comportadas tais como as funções pares, pois estas possuem derivada nula na origem.

Nessa conjectura, alguns pontos merecem atenção:

1. Primeiramente, estamos considerando integrais da forma da Eq. (4.6), onde a função $R(t)$ é bem comportada e $0 \leq \lim_{t \rightarrow \infty} R^2(t) \leq 1$, desde que $0 \leq \lim_{t \rightarrow \infty} C_v^2(t) \leq C_v(0)$.

2. $D(t)$ deve ter um termo principal quando $t \rightarrow \infty$, que determina a difusão. Por exemplo, a inversa da transformada de Laplace de $\tilde{R}(z)$ é

$$R(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty+\eta}^{+i\infty+\eta} \tilde{R}(z) \exp(z t) dz, \quad (4.41)$$

onde o número real η é tal que todas as singularidades de $\tilde{R}(z)$ estão do lado esquerdo da linha $Re\{z\} = \eta$ no plano complexo. Considere agora a Eq. (4.20) com $b = c = 0$ e $\nu < 1$, então

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{R}(z) \sim z^{-\nu}, \quad (4.42)$$

desse modo, na Eq. (4.41) temos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \sim \int_{-i\infty+\eta}^{+i\infty+\eta} z^{-\nu} \exp(z t) dz, \quad (4.43)$$

fazendo a transformação $s = zt$ e $\eta' = \eta/t$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \sim \int_{-i\infty+\eta'}^{+i\infty+\eta'} \left(\frac{s}{t}\right)^{-\nu} t^{-1} \exp(s) ds, \quad (4.44)$$

portanto

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \sim t^{\nu-1} \int_{-i\infty+\eta'}^{+i\infty+\eta'} s^{-\nu} \exp(s) ds \propto t^{\nu-1}. \quad (4.45)$$

Para $\nu > 0$ temos um único pólo em $s = 0$, e a condição em $\eta' = \eta/t$ será automaticamente satisfeita. Ainda, utilizando a Eq. (4.6) chegamos a $D(t) \sim t^\nu$ e utilizando o escalonamento obtemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{R}(z = \lambda/t) \sim \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{R}(\lambda/t) \sim t^\nu. \quad (4.46)$$

Devemos observar que o resultado acima não é somente válido para leis de potência mas para qualquer função que se comporte como lei de potência para z pequeno. Além disso, confirmamos a relação $\alpha = \nu + 1$ obtida por Morgado [21]. Portanto, chegamos ao seguinte resultado

$$\lambda = \alpha - 1 = \alpha^\pm - 1 = \begin{cases} \nu & -1 < \nu < 1, \\ 1 & \nu \geq 1 \end{cases} \quad (4.47)$$

Desse modo o fator λ depende somente do expoente de difusão α , além disso λ é o mesmo para α ou α^\pm . Assim sendo ν apresenta um comportamento universal.

Observe que uma transformação da forma $z = \lambda/t^n$ com $n \neq 1$, também satisfaz os limites $t \rightarrow \infty$ e $z \rightarrow 0$, entretanto neste caso $\alpha = \nu/n + 1$, o que estaria em desacordo com o resultado de Morgado *el al.* [21], além dos resultados obtidos por meio da Equação de Fokker-Planck fracionária [42, 57].

4.3 Conclusão

Neste Capítulo chegamos a parte mais importante desta tese. Nele apresentamos uma generalização do conceito de expoente de difusão e um método de escala para a determinação do comportamento assintótico. Obtivemos a função $\lambda(t)$ analiticamente e mostramos que seu comportamento para tempos longos leva a um valor universal. Estes resultados correspondem à nossa contribuição ao estudo de processos assintóticos e sintetizam os últimos dez anos de pesquisa neste assunto. O escalonamento não é apenas uma manipulação matemática, mas algo físico. Nos próximos capítulos faremos aplicações para alguns processos específicos de difusão.

Capítulo 5

Aplicações da Teoria de Escala

Neste Capítulo utilizaremos os resultados obtidos nos capítulos anteriores, em particular os resultados do capítulo 4, para estudarmos diversos tipos de difusão. Na Seção (5.1) estudaremos dois tipos de difusão balística, nomeadamente a ergódica e a não ergódica. Na Seção (5.2) mostraremos que $\alpha = 2$ é o maior expoente possível de difusão. Na Seção (5.3) discutiremos a difusão normal e na Seção (5.4), a subdifusão fraca. Em todo o Capítulo, o escalonamento e a convergência de $\lambda(t)$ são temas centrais.

5.1 Difusão Balística

A DB é extremamente importante em sistemas condensados. Talvez os exemplos mais conhecidos sejam o da supercondutividade e da superfluidade. Entretanto, a DB aparece em um grande número de situações, tais como ondas de spin na cadeia de Heisenberg desordenada [58] em vários movimentos difusivos. Mostraremos aqui a existência de dois movimentos balísticos $\alpha = 2^-$ e $\alpha = 2$. O primeiro caso é ergódico, enquanto o segundo é não ergódico. Mostraremos também que a difusão balística $\alpha = 2^+$ não existe.

5.1.1 Difusão Balística Não Ergódica

Considere a densidade de estados do ruído como

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{A}{\omega_1 - \omega_2}, & \omega_2 < \omega < \omega_1; \\ 0, & \text{fora do intervalo,} \end{cases} \quad (5.1)$$

onde A é uma constante. Introduzindo $\rho(\omega)$ na Eq. (3.22), encontraremos a seguinte função memória:

$$\Gamma(t) = \frac{A}{w_1 - w_2} \left[\frac{\sin(\omega_1 t)}{t} - \frac{\sin(\omega_2 t)}{t} \right]. \quad (5.2)$$

Tomando a transformada de Laplace da Eq. (5.2) temos,

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{A}{w_1 - w_2} \left[\arctan\left(\frac{\omega_1}{z}\right) - \arctan\left(\frac{\omega_2}{z}\right) \right]. \quad (5.3)$$

Observe que para $w_2 = 0$ temos difusão normal [21] e o gás de elétrons livres [59]. Entretanto, para $w_2 \neq 0$ temos o regime balístico [20,21]. Para pequenos valores de x , temos que $\arctan(1/x) \approx \pi/2 - x$, logo

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{A}{w_1 - w_2} \left(\frac{1}{w_2} - \frac{1}{w_1} \right) z = \frac{A}{w_1 w_2} z \quad (5.4)$$

e

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = \frac{w_1 w_2}{w_1 w_2 + A} \quad (5.5)$$

De acordo com o TK este sistema não é ergódico. Em termos simples, ele não esquece completamente o passado mesmo depois de um tempo muito grande, tal como acontece na difusão balística. Adicionalmente, note que $\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = \lambda = \nu = 1$ e $\alpha = \nu + 1 = 2$.

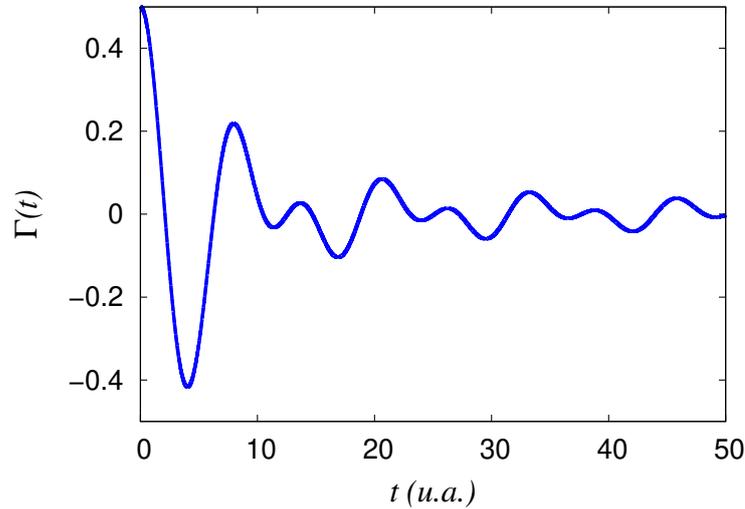


Figura 5.1: Função Memória $\Gamma(t)$ em função do tempo obtida para $A = 1$, $w_1 = 1.0$ e $w_2 = 0.5$.

Na Figura (5.1) mostramos o comportamento da função memória $\Gamma(t)$, dada pela Eq. (5.2) em função do tempo t . Observe que a memória persiste por um longo tempo.

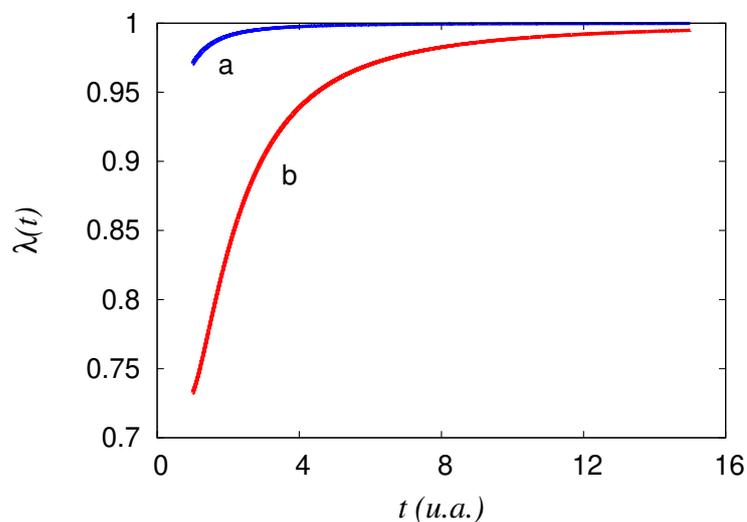


Figura 5.2: Lambda $\lambda(t)$ em função do tempo. Na curva (a), $w_1 = 3.5$ e $w_2 = 2.5$. Na curva (b), $w_1 = 2.5$ e $w_2 = 1.5$. As curvas são obtidas utilizando o mapa (4.18).

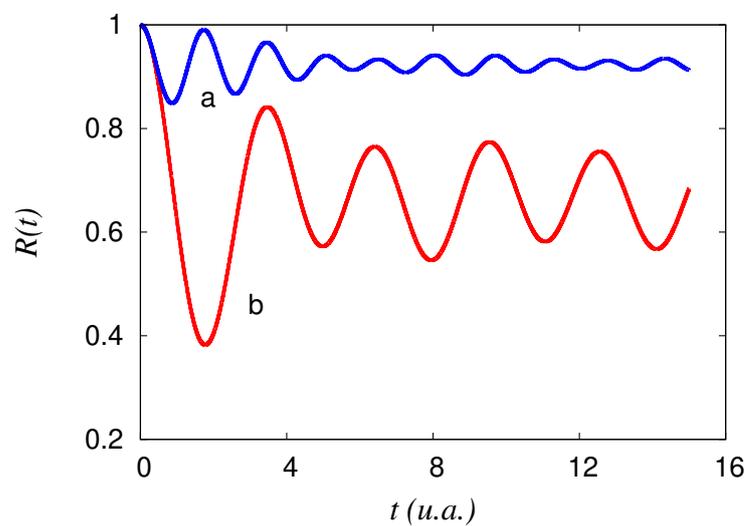


Figura 5.3: Função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$ em função do tempo. A curva (a) corresponde ao resultado numérico obtido para $w_1 = 4.0$, $w_2 = 3.0$ e $A = 1$. A curva (b), $w_1 = 2.0$, $w_2 = 1.0$ e $A = 1$.

Na Figura (5.2) mostramos $\lambda(t)$ em função do tempo. Utilizamos a Eq. (5.3) e o

mapa descrito pela Eq. (4.18). Observe que ambas as curvas convergem rapidamente para o valor

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = 1. \quad (5.6)$$

Essa rápida convergência é uma garantia que o escalonamento se aproxima do valor exato. Novamente, o valor constante de $\lambda(t)$ mostra que a forma simples de escalonamento $z = 1/t$ funciona.

Na Figura (5.3) mostramos a função de correlação $R(t)$ em função do tempo. Utilizamos o método numérico desenvolvido no Apêndice B e a função memória Eq. (5.2). Os dados são os mesmos da Figura (5.2). Observe que a rápida convergência de $\lambda(t)$ na Figura (5.2) implica na rápida convergência de $R(t)$.

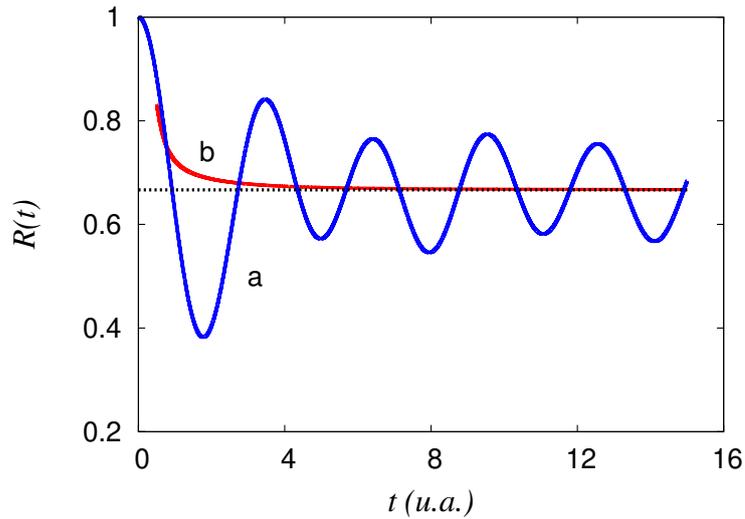


Figura 5.4: Função de correlação normalizada $R(t)$ em função do tempo. Em ambos os casos, $w_1 = 2.0$, $w_2 = 1.0$ e $A = 1$. A curva (a) corresponde à integração numérica, enquanto a curva (b) corresponde ao escalonamento. A linha horizontal é o valor limite esperado.

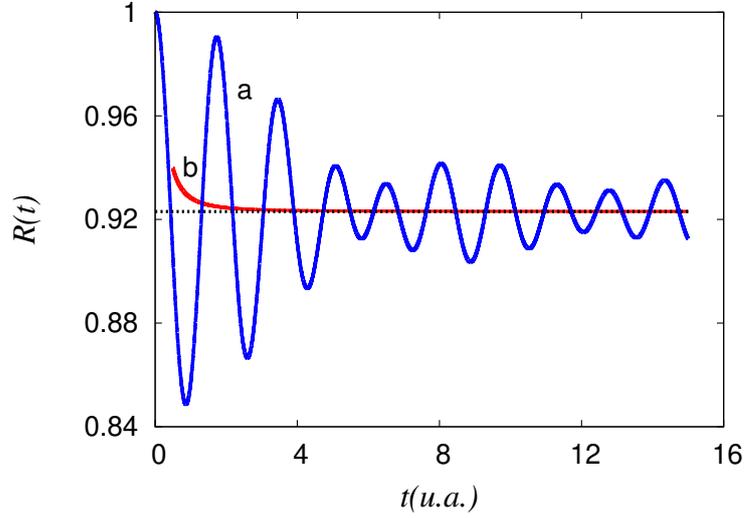


Figura 5.5: Função de correlação normalizada $R(t)$ em função do tempo. Em ambos os casos, $w_1 = 4.0$, $w_2 = 3.0$ e $A = 1$. A curva (a) corresponde à integração numérica, enquanto a curva (b) corresponde ao escalonamento. A linha horizontal é o valor limite esperado.

Nas Figuras (5.4) e (5.5) mostramos $R(t)$ em função de t . Na curva (a) utilizamos os dados da Figura (5.3). A curva (b) é obtida utilizando o escalonamento

$$R(t) = z\tilde{R}(z)|_{z=\lambda/t}, \quad (5.7)$$

e a Eq. (5.3) com $\lambda(t)$ da Figura (5.2). A linha horizontal é o valor esperado de $R(t)$ obtido na Eq. (5.5). Observe que a curva (b) é um valor médio de $R(t)$ e converge rapidamente para o valor esperado $R(t \rightarrow \infty)$, enquanto o resultado numérico oscila em torno desse valor.

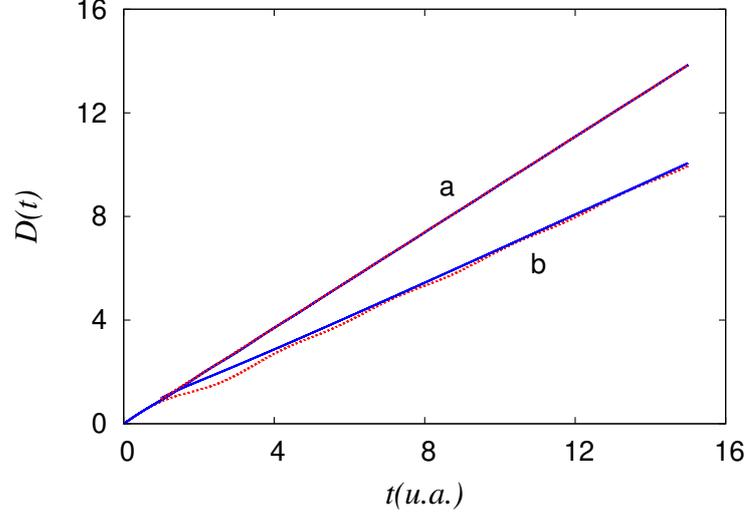


Figura 5.6: Coeficiente de Difusão $D(t)$ em função do tempo. Em ambos os casos, $A = 1$. Na curva (a), $w_1 = 4.0$ e $w_2 = 3.0$. Na curva (b), $w_1 = 2.0$ e $w_2 = 1.0$. Em (b) a curva com pequenas oscilações é o resultado obtido pela integração numérica de $R(t)$. A linha menos sinuosa corresponde ao escalonamento, Eq. (5.8). Em (a) as duas curvas se sobrepõem.

Na Figura (5.6) mostramos $D(t)$ em função do tempo t . Os dados são como nas Figuras (5.2) e (5.3). A curva com maior oscilação é obtida pela integração numérica de $R(t)$ da figura (5.3). A linha mais esticada é obtida pelo escalonamento

$$D(t) = \tilde{R}(\lambda(t)/t), \quad (5.8)$$

com o $\lambda(t)$ da Figura (5.2). O resultado é excelente para as curvas (b) e quase idêntico para (a). Observe novamente que a convergência mais rápida ocorre para o caso onde $\lambda(t)$ que atinge o valor limite mais rápido.

5.1.2 Difusão Balística Ergódica

Vamos considerar agora a memória obtida pela generalização da densidade de estados de Debye dada por,

$$\rho(\omega) = \begin{cases} b\omega_s^{1-\beta}\omega^\beta, & \omega \leq \omega_s, \\ 0, & \omega > \omega_s, \end{cases} \quad (5.9)$$

onde $b > 0$ e ω_s é uma frequência de corte de Debye. Para $\beta = 0$ temos difusão normal e para $\beta \neq 0$ temos difusão anômala. Introduzindo $\rho(\omega)$ na Eq. (3.22) com $\beta = 1$ temos

$$\Gamma(t) = \int_0^{\omega_s} b\omega \cos(\omega t) d\omega. \quad (5.10)$$

Resolvendo esta integral obtemos a seguinte função memória

$$\Gamma(t) = b\omega_s^2 \left[\frac{\sin(\omega_s t)}{\omega_s t} + \frac{\cos(\omega_s t) - 1}{\omega_s^2 t^2} \right]. \quad (5.11)$$

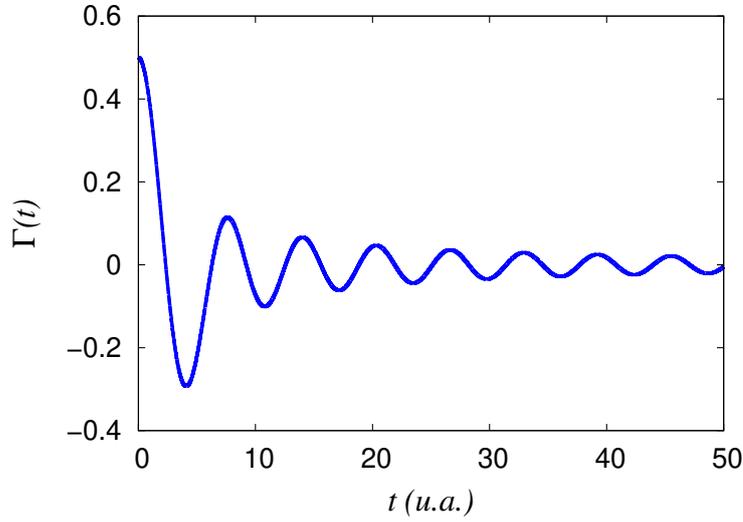


Figura 5.7: Função Memória $\Gamma(t)$ em função do tempo obtida para $\omega_s = 1$ e $b = 1$.

Na Figura (5.7) mostramos a função memória em função de t . O efeito da memória persiste para tempos longos decaindo com $1/t$.

A transformada de Laplace de $\Gamma(t)$ pode ser obtida diretamente da Eq. (5.10)

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{bz}{2} [\ln(z^2 + \omega_s^2) - \ln(z^2)] = \frac{bz}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{\omega_s}{z} \right)^2 \right]. \quad (5.12)$$

Fazendo o escalonamento, Eq. (4.11), na Eq. (5.12) temos que

$$\tilde{\Gamma} \left(\frac{\lambda}{t} \right) = \frac{b\lambda}{2t} \ln \left[1 + \left(\frac{\omega_s t}{\lambda} \right)^2 \right]. \quad (5.13)$$

Substituindo a Eq. (5.13) na Eq. (4.13), após alguns cálculos algébricos, chegamos a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda = 1. \quad (5.14)$$

Por outro lado, para valores pequenos de z , a Eq. (5.12) torna-se igual a

$$\tilde{\Gamma}\left(\frac{\lambda}{t}\right) = -\frac{b\lambda}{t} \ln\left(\frac{\lambda}{t}\right). \quad (5.15)$$

Utilizando o escalonamento temos que

$$D(t) = \tilde{R}\left(\frac{\lambda}{t}\right). \quad (5.16)$$

Assim,

$$D(t) \sim \frac{t}{1 + b \ln(t)} \sim \frac{t}{\ln(t)}. \quad (5.17)$$

Utilizando a Eq. (4.2) obtemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle \sim \frac{t^2}{\ln(t)}. \quad (5.18)$$

Comparando as Eqs. (4.2) e (5.18), temos que a difusão é balística, do tipo, $\alpha = 2^-$. Observe agora uma diferença fundamental entre os dois processos balísticos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{z} R(z)|_{z=\lambda(t)/t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + b \ln(t)} = 0 \quad (5.19)$$

ou seja esse processo é ergódico, embora a convergência seja lenta.

Vamos agora comparar estes resultados analíticos com os resultados numéricos.

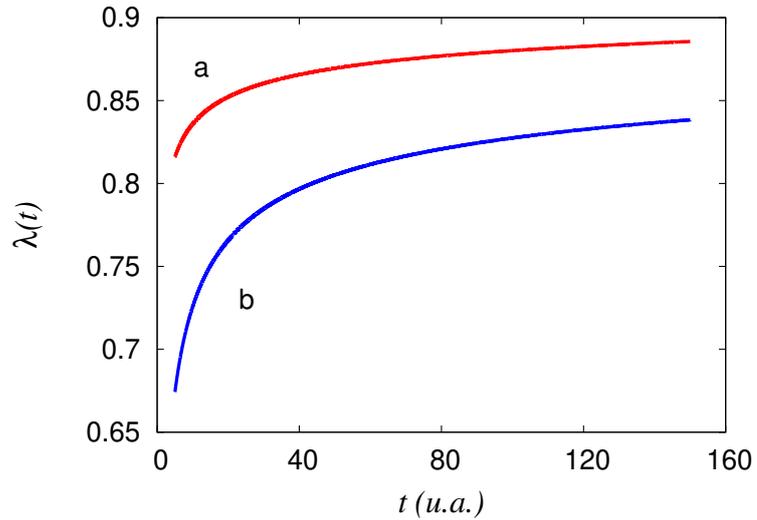


Figura 5.8: Parâmetro $\lambda(t)$ em função do tempo. Na curva, (a) $b = 1.0$ e $w_s = 1.0$. Na curva (b), $b = 0.5$ e $w_s = 5.0$. Esses resultados são obtidos utilizando o mapa (4.18).

Na Figura (5.8) mostramos $\lambda(t)$ em função do tempo. Os resultados são obtidos utilizando o mapa (4.18) e a transformada de Laplace da função memória, Eq. (5.15). Observe que a convergência logarítmica é mais lenta do que no caso não ergódico. Entretanto, a Figura (5.8) mostra claramente que $\lambda(t)$ é uma função crescente que se aproxima de 1.

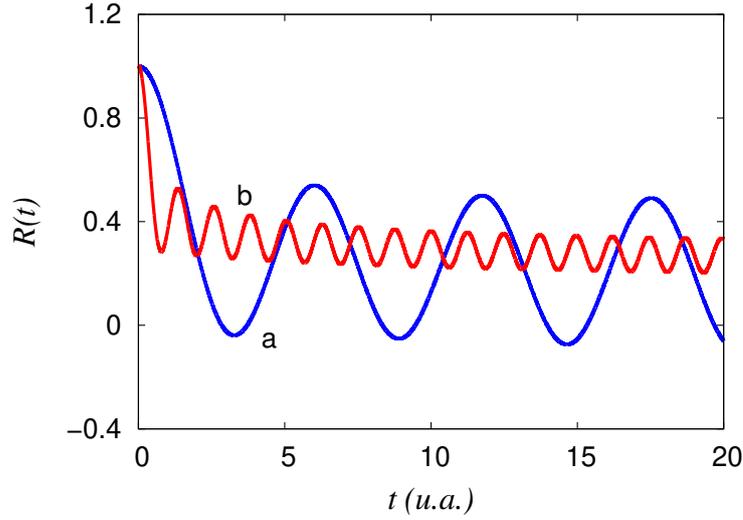


Figura 5.9: Função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$ em função do tempo. A curva (a) corresponde ao resultado numérico obtido para $w_s = 1.0$ e $b = 1$. A curva (b), para $w_s = 5.0$ e $b = 0.5$.

Na Figura (5.9) plotamos a função de correlação $R(t)$ em função do tempo t . Esta curva corresponde a integração numérica da função de correlação com $\Delta t = 10^{-5}$ (ver Apêndice B) e a Eq. (5.11).

Na Figura (5.10) mostramos o coeficiente de difusão $D(t)$ em função do tempo t . As curvas oscilantes correspondem à solução numérica e foram calculadas com dados da Figura (5.9). As curvas lineares correspondem ao limite assintótico analítico obtido a partir da Eq. (5.15), com $b = 1$. Vemos aqui que as curvas assintóticas correspondem, de certa forma, aos valores médios das curvas oscilantes. Na curva (a) $b = 1.0$ e $w_s = 1.0$. No caso (b) notamos que as curvas quase se sobrepõem. Observamos também que o valor de λ aproxima-se mais rapidamente do valor limite, $\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = 1$ à medida que a razão b/w_s diminui.

Em suma, nesta seção discutimos dois tipos de movimentos balísticos: um processo balístico não ergódico $\alpha = 2$, e outro ergódico $\alpha = 2^-$. Essa classificação dos dois tipos de

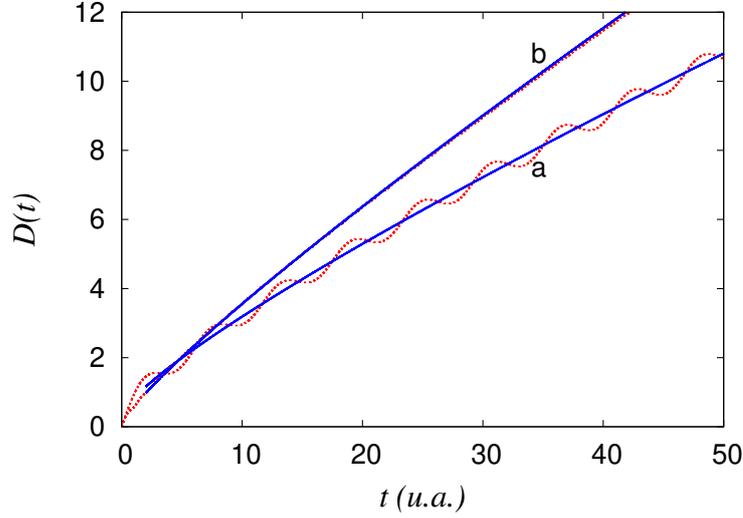


Figura 5.10: Coeficiente de Difusão $D(t)$ em função do tempo. Na curva (a) $w_s = 1.0$ e $b = 1.0$, a curva com oscilações corresponde à solução numérica, enquanto a linha média é o escalonamento. Na curva (b) $w_s = 5.0$ e $b = 0.5$. Neste caso as curvas colapsam.

DB são um exemplo do que só foi possível distinguir com a nova classificação dos expoentes introduzida no capítulo anterior [23].

5.2 Valor limite para o expoente de difusão

Chamamos a atenção que a difusão $\alpha = 2^+$ não existe, já que, introduzindo $\tilde{\Gamma}(z) \sim -bz/\ln z$ no denominador de $\tilde{R}(z)$, o termo dominante de $\tilde{R}(z) = 1/(z + \tilde{\Gamma}(z))$ para $z \rightarrow 0$ será $\tilde{R}(z) \sim 1/z$. Deste modo, $\alpha = 2$ permanece como o maior expoente difusivo possível. Expoentes $\alpha > 2$ são possíveis apenas com força externa mas nunca devido ao banho térmico.

5.3 Difusão Normal

Para difusão normal, $\alpha = 1$, ou $\alpha = 1^\pm$, tem-se que $\lambda = 0$. Desse modo, o escalonamento (4.7) torna-se inaplicável. Apesar disso podemos ainda obter o valor limite. Considere como exemplo, a equação de Langevin sem memória, a EL. Para isto temos que,

$$R(t) = \exp(-\gamma t) \quad (5.20)$$

e

$$\tilde{R}(z) = (\gamma + z)^{-1}. \quad (5.21)$$

Da Eq. (4.12), segue-se que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{R}(\lambda/t) = \frac{t}{\gamma t + \lambda} = \gamma^{-1}, \quad (5.22)$$

e por integração direta obtemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t R(t') dt' = \gamma^{-1}. \quad (5.23)$$

Neste caso, o escalonamento obtém exatamente o valor limite desejado.

5.4 Subdifusão Fraca

Em uma série de trabalhos, Srokowski [24, 25] estudou um tipo de MB que apresenta difusão anômala devido à presença de uma dada função memória. Ele estudou uma solução formal e um método Monte Carlo, conhecido como Processo Kangaroo. Srokowski calculou a função de correlação das velocidades $C_v(t)$ e concluiu que a constante de difusão é finita para a solução formal e infinita para o Método Monte Carlo. Em um trabalho posterior [12] foi mostrado que o processo investigado é subdifusivo.

O processo difusivo estudado por Srokowski pode ser descrito pela ELG. Nesta Seção vamos obter uma descrição simples deste problema utilizando o método numérico apresentado no Apêndice B, do qual obtemos a função de correlação das velocidades de um ensemble de partículas para qualquer função memória dada. Simultaneamente apresentaremos o comportamento assintótico do sistema para tempos grandes utilizando a conjectura apresentada na Seção (4.2.1).

A função memória proposta por Srokowski [24] é dada por:

$$\Gamma(t - t') = \begin{cases} 1/\varepsilon & t \leq \varepsilon \\ 1/t & t > \varepsilon \end{cases}. \quad (5.24)$$

Calculando a transformada de Laplace da função memória dada pela Eq. (2.28), vem

$$\tilde{\Gamma}(z) = \int_0^\infty \Gamma(t) e^{-zt} dt = \int_0^\varepsilon \frac{e^{-zt}}{\varepsilon} dt + \int_\varepsilon^\infty \frac{e^{-zt}}{t} dt, \quad (5.25)$$

ou

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{1 - e^{\varepsilon z}}{\varepsilon z} + E_1(\varepsilon z), \quad (5.26)$$

sendo $E_1(y)$ a função integral exponencial [60],

$$E_1(y) = \int_y^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx. \quad (5.27)$$

Srokowski assume $\epsilon = 0.01$. Portanto para longos tempos, $z < 1$ e $0 < \epsilon z < 0.01$. Assim, podemos escrever

$$E_1(\epsilon z) = \ln(0.01) - \ln(\epsilon z) + E_1(0.01), \quad (5.28)$$

ou

$$E_1(\epsilon z) = E_1(0.01) - \ln(z). \quad (5.29)$$

Portanto, para pequenos valores de z , tem-se que

$$\tilde{\Gamma}(z) = 1 + E_1(0.01) - \ln(z). \quad (5.30)$$

Comparando com a Eq. (4.28), verificamos que $\nu = 0$ e que $\alpha = 1^-$. Esse é um tipo de subdifusão, que denominamos subdifusão fraca. Utilizando a Eq. (4.7) podemos escrever,

$$D(t) \sim \frac{1}{k - \ln(\lambda) + \ln(t)}, \quad (5.31)$$

onde k é uma constante, determinada por $k = 1 + E_1(0.01) = 5.0379$. Vemos então que o coeficiente de difusão tende a zero quando o tempo tende para infinito.

Srokowski confundiu seu resultado com a difusão normal, $\alpha = 1$. Essa é uma confusão normal na literatura que esperamos esclarecer com o nosso trabalho. Por outro lado, o limite,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = 0, \quad (5.32)$$

torna o escalonamento inútil para $t \rightarrow \infty$. Entretanto, podemos utilizar um intervalo finito de t , de uma forma empírica.

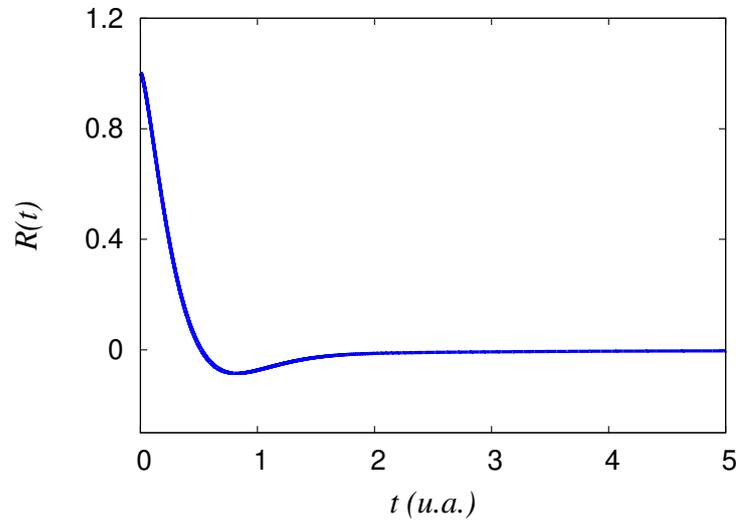


Figura 5.11: Função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$ em função do tempo.

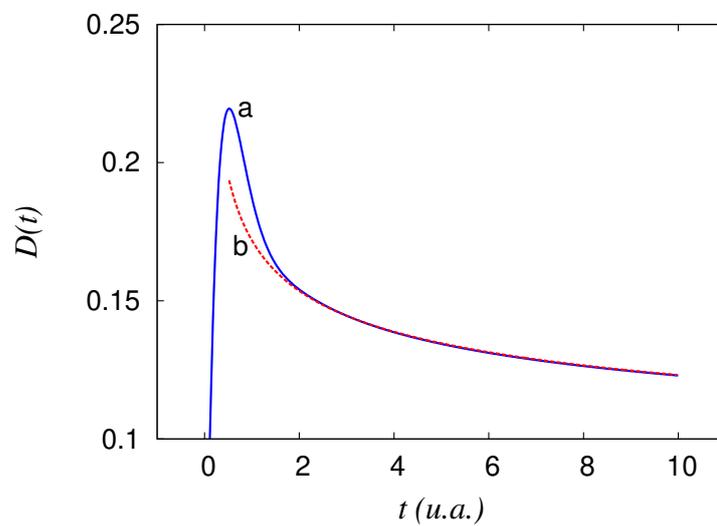


Figura 5.12: Coeficiente de difusão em função do tempo. A curva (a) é o resultado numérico enquanto a curva (b) é o limite assintótico analítico. O escalonamento na forma $t' = \lambda^{-1}t$ transforma uma curva na outra.

Na Figura (5.11) temos a função de correlação das velocidades normalizada $R(t)$

em função do tempo t , obtida através da integração numérica, Eq. (B-4), e utilizando a função memória, Eq. (5.24). Assumimos $\epsilon = 0.01$ e $\Delta t = 10^{-5}$.

Na Figura (5.12) temos o coeficiente de difusão $D(t)$ em função do tempo t . A curva (a) corresponde ao resultado numérico obtido através da integração da função $R(t)$ da Figura (5.11), enquanto a curva (b) é o limite assintótico. Utilizando a Eq. (5.31), mostramos o resultado numérico e obtemos $\lambda = 0.46$. Sendo $\epsilon z < 0.01$, isto implica que para $t > \tau = \lambda$, isto é, para o tempo $t \gg \tau$, ambas se sobrepõem a medida que t cresce. Esse resultado pode ser utilizado para valores relativamente altos de t , isto é, $t \sim 10^6$ [61]. A partir desse valor as curvas começam a desviar uma da outra, já que o limite $\lambda(t) \rightarrow 0$, faz com que o termo $\ln(\lambda)$ no denominador apresente uma divergência. Podemos tirar uma grande lição deste resultado sobre a limitação dos métodos de ajuste: é sempre possível obter um valor de λ para qualquer tempo finito, entretanto para $\lim_{t \rightarrow \infty} \lambda(t) = 0$ o escalonamento não funciona.

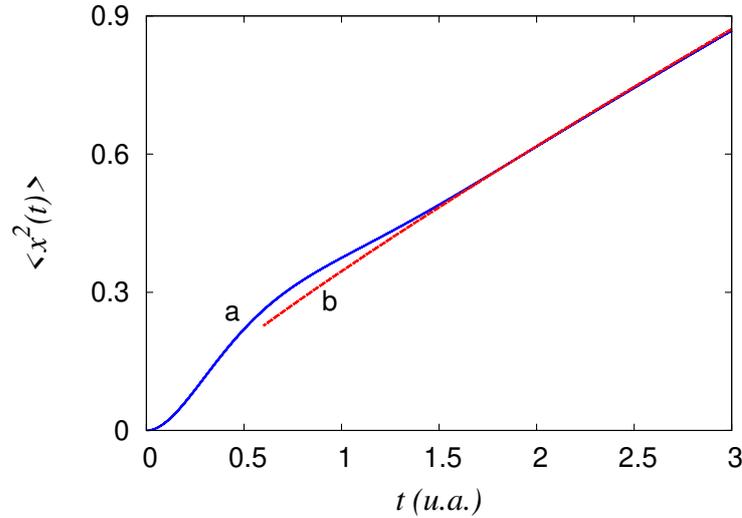


Figura 5.13: Deslocamento quadrático médio em função do tempo. A curva (a) é o resultado numérico enquanto a curva (b) é o limite assintótico analítico. Após um tempo transiente, $t > \lambda^{-1}$, elas coincidem.

Na Figura (5.13) temos o deslocamento quadrático médio em função do tempo t . Após um regime transiente, o regime difusivo parece ser normal, visto que o coeficiente de difusão tem um decaimento muito lento, demonstrando um comportamento aparentemente linear. Porém o termo $\ln(t)$ na Eq. (5.31) fará o regime ser subdifusivo em toda faixa

estudada, pois quando o tempo tende para infinito o limite da função é zero. Novamente tomamos a curva (a) como o resultado numérico e a curva (b) como o limite assintótico.

5.5 Superdifusão Fraca

Observe que uma difusão do tipo $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle \sim t \ln(t)$ tem expoente $\alpha = 1^+$. Este tipo de difusão pode ser classificado como superdifusão fraca, já que apenas o termo $\ln(t)$ o torna superdifusivo.

5.6 Conclusão

Neste Capítulo mostramos os efeitos práticos do escalonamento dado pelas Eqs. (4.7) e (4.8). A primeira observação é que $\lambda(t)$ converge rapidamente para uma constante. Essa convergência assegura que o termo e^{-zt} , que aparece na Eq. (4.6) também converge rapidamente para uma constante; o que justifica o escalonamento, isto é, o termo e^{-zt} não altera a relação funcional de $D(t)$, mesmo para t finito. Em transformada de Fourier, e^{ikx} com kx igual a uma constante, corresponde a uma soma de termos com uma mesma fase.

Um outro ponto muito importante é a classificação de novas formas de difusão devido ao expoente generalizado que introduzimos. Verificamos a existência de dois tipos de DB, $\alpha = 2^-$ que é ergódica e $\alpha = 2$ que não é ergódica. Verificamos que a difusão $\alpha = 2^+$ não existe. Mostramos também que $\alpha = 1$ nos leva a difusão normal, enquanto $\alpha = 1^-$ nos leva a uma subdifusão fraca e $\alpha = 1^+$ a uma superdifusão fraca. Por outro lado, obtivemos o coeficiente de difusão $D(t)$ e mostramos que o escalonamento funciona.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho estudamos o fenômeno de difusão anômala para tempos assintóticos. No Capítulo (2) fizemos uma revisão da teoria do MB, isto é, do estudo clássico da difusão normal. No Capítulo (3) apresentamos a ELG que nos permite o estudo de processos assintóticos com memória. Mostramos que a memória pode induzir à difusão anômala. No Capítulo (4) desenvolvemos uma teoria de escala para os processos assintóticos da difusão anômala. Introduzimos um escalonamento temporal $\lambda(t)$, apresentamos uma generalização do expoente de difusão e uma teoria de escala para difusão. Obtivemos uma expressão analítica para $\lambda(t)$, e verificamos que para tempos grandes, $\lambda(t)$ torna-se um parâmetro universal determinado pelo expoente de difusão. No Capítulo (5) apresentamos aplicações da teoria de escala para alguns tipos de difusão. Verificamos a existência de dois tipos de DB: $\alpha = 2^-$ que é ergódica e $\alpha = 2$ que não é ergódica. Mostramos que a difusão para $\alpha = 2^+$ não existe e que $\alpha = 2$ é o expoente limite da difusão. Verificamos também que $\alpha = 1$ nos leva à difusão normal, enquanto que $\alpha = 1^-$ nos leva à subdifusão fraca.

Nossa pesquisa continua, analisando a dinâmica dos mecanismos de relaxação. Esses mecanismos tem atraído grande atenção nas últimas décadas. Funções de correlação com relaxação não exponencial [51] aparecem constantemente na literatura, alguns exemplos podem ser encontrados em sistemas coloidais super-resfriados [62], vidros e materiais granulares [63,64], proteínas hidratadas [65], interface de crescimento [66], plasmas [67] e redes de vórtices desordenados em supercondutores [10]. Estes sistemas apresentam características semelhantes às apresentadas por sistemas com difusão anômala.

A tentativa de obter funções respostas que expliquem tais mecanismos de relaxação nos leva a uma generalização da lei de resfriamento de Newton para um corpo em contato

com um reservatório de calor a temperatura T_R i.e

$$T(t) = T_R + R^2(t) [T_0 - T_R]. \quad (6.1)$$

onde no caso particular, $R(t) = \exp(-\gamma t)$, retornamos a conhecida lei de Newton. Esperamos utilizar nossas leis de escala para estudarmos esse fenômeno para uma função de relaxação qualquer.

Um outro estudo que daremos continuidade é a difusão de bósons onde já demonstramos a existência de dimensões superiores, baseado na nossa generalização dos expoentes difusivos. Desse modo, existe grandes perspectivas na utilização ds leis de escala estudadas nesta tese.

Apêndice A

Transformada de Laplace

Apresentaremos a seguir algumas relações envolvendo a transformada de Laplace utilizadas no texto.

Definição da transformada de Laplace,

$$\mathcal{L}[f(t)] = \tilde{F}(z) = \int_0^{\infty} \exp(-zt) f(t) dt. \quad (\text{A-1})$$

Propriedade de derivação,

$$\mathcal{L}[f'(t)] = z\tilde{F}(z) - F(0). \quad (\text{A-2})$$

Propriedade da derivada segunda,

$$\mathcal{L}[f''(t)] = z^2\tilde{F}(z) - zF(0) - \dot{f}(0). \quad (\text{A-3})$$

Teorema da convolução,

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(t-t')g(t')dt'\right] = \tilde{F}(z)\tilde{G}(z). \quad (\text{A-4})$$

Teorema da função primitiva,

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(t')dt'\right] = \frac{\tilde{F}(z)}{z}. \quad (\text{A-5})$$

Teorema do valor final,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z\tilde{F}(z). \quad (\text{A-6})$$

Teorema do valor inicial,

$$\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} z\tilde{F}(z). \quad (\text{A-7})$$

Apêndice B

Solução Numérica da Função de Correlação

Utilizando a definição de derivada de uma função podemos reescrever a Eq. (4.40) da seguinte forma

$$\dot{R}(t) \sim \frac{R(t + \Delta t) - R(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (\text{B-1})$$

Expandindo em série de Taylor $R(t + \Delta t)$ e $R(t - \Delta t)$ em termos de Δt ,

$$R(t + \Delta t) = R(t) + \frac{dR(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2R(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \dots + \frac{1}{n!}\frac{d^n R(t)}{dt^n}\Delta t^n \quad (\text{B-2})$$

$$R(t - \Delta t) = R(t) - \frac{dR(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2R(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \dots + \frac{1}{n!}\frac{d^n R(t)}{dt^n}\Delta t^n. \quad (\text{B-3})$$

reescrevendo a Eq (B-1) numa forma discreta temos

$$R(t + \Delta t) = R(t - \Delta t) + 2\Delta t \sum_{k=1}^n R^{(2k-1)}(t) \frac{\Delta t^{2k-1}}{(2k-1)!}. \quad (\text{B-4})$$

Fazendo a expansão até quinta ordem temos

$$R(t + \Delta t) - R(t - \Delta t) = 2\Delta t \left[\frac{dR(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{3!}\frac{d^3R(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \frac{1}{5}\frac{d^5R(t)}{dt^5}\Delta t^5 \right] \quad (\text{B-5})$$

Vamos utilizar a notação $R^{(n)}(t)$ e $\Gamma^{(n)}(t)$ para a derivada de ordem n em relação ao tempo.

Lembrando que

$$R^{(1)}(t) = \frac{dR(t)}{dt} = - \int_0^t \Gamma(t-t')R(t')dt', \quad (\text{B-6})$$

e que todas as derivadas de ordem ímpar $R^{(2n+1)}(t)$ e $\Gamma^{(2n+1)}(t)$ são nulas na origem segue-se que

$$R^{(2)}(t) = -\Gamma(0)R(t) - \int_0^t \Gamma^{(1)}(t-t')R(t')dt' \quad (\text{B-7})$$

$$R^{(3)}(t) = -\Gamma(0)R^{(1)}(t) - \int_0^t \Gamma^{(2)}(t-t')R(t')dt' \quad (\text{B-8})$$

ou para ordem n

$$R^{(n)}(t) = -\Gamma(0)R^{(n-2)}(t) - \int_0^t \Gamma^{(n-1)}(t-t')R(t')dt' \quad (\text{B-9})$$

Vamos definir a memória efetiva $\Gamma_n(t)$, isto é, a aproximação de ordem n que colocada na Eq. (B-4) permite obter $R(t + \Delta t)$ efetuando apenas uma integral. Deste modo temos

$$R(t + \Delta t) = R(t - \Delta t) + 2\Delta t \int_0^t \Gamma_n(t-t')R(t')dt'. \quad (\text{B-10})$$

Para primeira ordem temos

$$\Gamma_1(t) = \Gamma(t), \quad (\text{B-11})$$

Para terceira ordem temos

$$R(t + \Delta t) = R(t - \Delta t) + 2\Delta t \left[R^{(1)}(t)\Delta t + \frac{1}{3!}R^{(3)}(t)\Delta t^3 \right], \quad (\text{B-12})$$

substituindo as Eqs. (B-6) e (B-8) na Eq. (B-12) obtemos a função memória efetiva de terceira ordem

$$\Gamma_3(t) = \left[1 - \frac{\Gamma(0)\Delta t^2}{3!} \right] \Gamma(t) + \frac{\Delta t^2}{3!}\Gamma_2(t). \quad (\text{B-13})$$

Para quinta ordem

$$R(t + \Delta t) = R(t - \Delta t) + 2\Delta t \left[R^{(1)}(t)\Delta t + \frac{1}{3!}R^{(3)}(t)\Delta t^3 + \frac{1}{5!}R^{(5)}(t)\Delta t^5 \right], \quad (\text{B-14})$$

deste modo obtemos a função memória efetiva de quinta ordem

$$\Gamma_5(t) = \left[1 - \frac{\Gamma(0)\Delta t^2}{3!} + \frac{\Gamma(0)^2\Delta t^4}{5!} \right] \Gamma(t) + \left[\frac{\Delta t^2}{3!} - \frac{\Gamma(0)\Delta t^4}{5!} \right] \Gamma_2(t) + \frac{\Delta t^4}{5!}\Gamma_4(t). \quad (\text{B-15})$$

Considerando o intervalo de integração muito pequeno na Eq. (B-6) tal que $\Gamma(t-t') \sim \Gamma(0)$ e

$$\frac{dR(t)}{dt} = -\Gamma(0) \int_0^t R(t')dt', \quad (\text{B-16})$$

derivando a Eq. (B-16)

$$\frac{d^2R(t)}{dt^2} = -\Gamma(0)R(t). \quad (\text{B-17})$$

Portanto podemos escrever

$$R(t) = \cos(w_0 t), \quad (\text{B-18})$$

onde $w_0^2 = \Gamma(0)$. A Eq. (B-18) satisfaz $R(0) = 1$ e $R^{(2k+1)}(0) = 0$. Vamos agora reescrever $\Gamma_n(t)$ na forma

$$\Gamma_n(t) = \sum_{k=0}^n A_{n,k} \Gamma^{(k)}(t), \quad (\text{B-19})$$

onde

$$A_{n,2k+1} = 0 \quad (\text{B-20})$$

e

$$A_{n,2k} = \frac{(-1)^k}{(\omega_0)^{2k}} \sum_{j=k}^{(n-1)/2} \frac{(-1)^j (\omega_0 \Delta t)^{2j}}{(2j+1)!}. \quad (\text{B-21})$$

Na prática $n = 5$ já produz excelentes resultados.

Referências Bibliográficas

- [1] L. C. Lapas. *in: Transporte Balístico. Dissertação de Mestrado*: Brasília, (2005). [1](#), [3.5](#)
- [2] J. Stachel. *How Einstein claimed his place in the changing landscape of physics during his annus mirabilis*. *Nature* **433**, 215 (2005). [1](#)
- [3] R. Brown. *in: A brief account of microscopical observations made in the months of june, july, and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*. *Phil. Mag.* **4**, 161 (1828). [1](#), [2.2](#)
- [4] A. Einstein. *Investigation on the theory of the Brownian movement*. Dover: New York (1956). [1](#), [2.1](#), [2.2](#), [2.2](#), [3.1](#)
- [5] W. Sutherland. *A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin*. *Phil. Mag.* **9**, 781 (1905). [1](#), [2.1](#)
- [6] P. Langevin. *Sur la théorie du mouvement brownien*. *C. R. Acad. Sci.. Paris* **146**, 530 (1908). [1](#), [2.1](#), [2.3](#), [3.1](#)
- [7] H. Scher, M. F. Shlesinger e J. T. Bendler. *Time-scale invariance in transport and relaxation*. *Phys. Today* **44**, 26 (1991). [1](#), [3.2](#)
- [8] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky e J. Klafter. *Strange kinetics*. *Nature* **363**, 31 (1993). [1](#), [3.2](#)
- [9] J. P. Bouchaud e A. Georges. *Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications*. *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990). [1](#), [3.2](#)
- [10] J. P. Bouchaud, M. Mézard e J. S. Yedidia. *Variational theory for disordered vortex lattices*. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3840 (1991). [1](#), [3.2](#), [6](#)

- [11] R. Morgado. *in: Difusão e tempo de escape para um sistema com memória de longo alcance. Dissertação de Mestrado: Brasília* (2001). [1](#), [3.2](#)
- [12] F. A. Oliveira, R. Morgado, C. Dias, G. G. Batrouni, A. Hansen. *Comment on Nonstationarity Induced by Long-Time Noise Correlations in the Langevin Equation. Phys. Rev. Lett.* **86**, 5839 (2001). [1](#), [3.2](#), [5.4](#)
- [13] F. A. Oliveira, R. Morgado, C. Dias, G. G. Batrouni, A. Hansen. *Comment on Dynamical Foundations Nonextensive Statistical Mechanics. Phys. Rev. Lett.* **90**, 218901 (2003). [1](#), [3.2](#)
- [14] S. R. A. Salinas. *Einstein e a teoria do movimento Browniano. Revista Brasileira de Ensino de Física* **27**, 263 (2005). [1](#)
- [15] H. Mori. *Transport, collective motion, and Brownian motion. Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965). [1](#), [3.1](#), [3.2](#)
- [16] J. M. Porrà, K. Wang, J. Masoliver. *Generalized Langevin equations: anomalous diffusion and probability distributions. Phys. Rev. E.* **53**, 5872 (1996). [1](#), [3.2](#)
- [17] M. H. Lee. *Fick's law, Green-Kubo formula, and Heisenberg's equation of motion. Phys. Rev. Lett.* **85**, 2422 (2000). [1](#), [3.2](#)
- [18] H. Mori. *A continued-fraction representation of time-correlation functions. Prog. Theor. Phys.*, **34**, 399 (1965). [1](#), [3.2](#)
- [19] I. Costa. *in: Processos Estocásticos: Difusão e crescimento. tese de Doutorado: Brasília* (2006). [1](#), [3.3](#)
- [20] I. V. L. Costa, R. Morgado, M. V. B. T. Lima, F. A. Oliveira. *The fluctuation-dissipation theorem fails for fast superdiffusion. Europhys. Lett.* **63**, 173 (2003). [1](#), [3.1](#), [3.2](#), [3.2](#), [3.4](#), [5.1.1](#)
- [21] R. Morgado, F. A. Oliveira, G. G. Batrouni, A. Hansen. *Relation between anomalous and normal diffusion in systems with memory. Phys. Rev. Lett.* **89**, 100601 (2002). [1](#), [3.1](#), [3.2](#), [3.4](#), [3.4.2](#), [3.4.2](#), [3.6](#), [4.2.1](#), [4.2.1](#), [4.2.1](#), [5.1.1](#)
- [22] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller. *Equation of state calculations by fast computing machines. J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953). [1](#), [3.6](#)

- [23] R. M. S. Ferreira, J. S. Andrade Júnior, M. V. S. Santos, C. C. Donato, F. A. Oliveira. *Analytical results for long time behavior in anomalous diffusion*. Phys. Rev. E. **86**, 021121 (2012). [1](#), [4.2](#), [5.1.2](#)
- [24] T. Srokowski. *Nonstationarity Induced by Long-Time Noise Correlations in the Langevin Equation*. Phys. Rev. Lett. **85** 2232 (2000). [1](#), [5.4](#)
- [25] T. Srokowski. *Stochastic processes with finite correlation time: modeling and application to the generalized Langevin equation*. Phys. Rev. E. **64**, 31102 (2001). [1](#), [5.4](#)
- [26] R. Kubo. *The fluctuation-dissipation theorem*. Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966). [2.1](#), [3.2](#), [3.4.1](#)
- [27] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume. *in: Statistical physics II*. Springer: Berlin (1991). [2.1](#)
- [28] A. Y. Khinchin. *in: Mathematical foundations of statistical mechanics*. Dover: New York (1949). [2.1](#)
- [29] L. C. Lapas. *Difusão anômala e termodinâmica de nanopartículas*. Tese de Doutorado Brasília, (2008). ([document](#)), [2.1](#), [3.1](#), [3.5](#)
- [30] E. Nelson. *in: Dynamical theories of brownian motion*. Princeton University Press: Princeton (2001). [2.2](#)
- [31] L. Bachelier. *in: Théorie de la Spéculation*. Tese de Doutorado: Paris (1900). [2.2](#)
- [32] M. von Smoluchowski. *in: Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*. Ann. Phys. **21**, 756 (1906). [2.2](#)
- [33] Jean Perrin. *Les Atomes*. Flammarion Paris, (1991). [2.2](#)
- [34] J. M. Silva, J. A. S. Lima. *Quatro abordagens para o movimento browniano*. Revista Brasileira de Ensino de Física **29**, 25 (2007). [2.3](#)
- [35] E. Butkov. *Física matemática*. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1988). [2.3](#), [3.4.2](#)
- [36] K. Huang. *Statistical mechanics*. John Wiley & Sons: New York (1987). [2.3](#), [3.5](#), [4.2](#)
- [37] S. R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. Edusp: São Paulo (2005). [2.3](#)

- [38] S. Zapperi, A. A. Moreira, J. S. Andrade Jr.. *Flux front penetration in disordered superconductors*. *Phys. Rev. Lett.*, **86** 3622 (2001). [3.1](#)
- [39] M. Filoche, D. S. Grebenkov, J. S. Andrade, B. Sapoval. *Passivation of irregular surfaces accessed by diffusion*. *PNAS*, **105** 7636 (2008). [3.1](#)
- [40] V. A. Medino, S. R. C. Lopes, R. Morgado, C. C. Y. Dorea. *Generalized Langevin equation driven by Lévy processes: A probabilistic, numerical and time series based approach*. *Physica A*, **391** 572 (2012). [3.1](#)
- [41] Dybiec, B.; Parrondo, J.M.R.; Gudowska-Nowak, E.. *Fluctuation-dissipation relations under Lévy noises*. *Europhysics Letters* **98**, 50006 (2012). [3.1](#)
- [42] R. Metzler, J. Klafter. *The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach*. *Phys. Report* **339**, 1 (2000). [3.1](#), [4.2.1](#)
- [43] P. Siegle, I. Goychuk I, P. Hanggi. *Origin of hyperdiffusion in generalized Brownian motion*. *Phys. Rev. Lett.* **106** 100602 (2010). [3.1](#)
- [44] J. Stephenson. *Some non-linear diffusion equations and fractal diffusion*. *Physica A* **222**, 234 (1995). [3.2](#)
- [45] G. Parisi. *Off-equilibrium Fluctuation-Dissipation Relation in fragile glasses*. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3660 (1997). [3.2](#)
- [46] W. J. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, H. Park. *Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide*. *Nature* **411**, 665 (2001). [3.2](#)
- [47] C. K. Peng, J. Mietus, J.M. Hausdorff, S. Havlin, H.E. Stanley, A.L. Goldberger. *Long-range anticorrelations and non-Gaussian behavior of the heartbeat*. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1343 (1993). [3.2](#)
- [48] X. Yu, D.M. Leitner. *Anomalous diffusion of vibrational energy in proteins*. *J. Chem. Phys.* **119**, 12673 (2003). [3.2](#)
- [49] L. C. Lapas, I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, F. A. Oliveira. *Entropy, non-ergodicity and non-Gaussian behaviour in ballistic transport*. *Europhys. Lett.* **77**, 37004 (2007). [3.2](#)
- [50] J. D. Bao, Y. Z. Zhuo, F. A. Oliveira, P. Hänggi. *Intermediate dynamics between Newton and Langevin* *Phys. Rev. E*. **74**, 061111 (2006). [3.2](#)

- [51] M. H. Vainstein, I. V. L. Costa, R. Morgado, F. A. Oliveira. *Non-exponential relaxation for anomalous diffusion*. *Europhys. Lett.* **73**, 726 (2006). [3.2](#), [3.4.2](#), [3.5](#), [3.6](#), [3.6](#), [4.2.1](#), [6](#)
- [52] J. D. Bao. *Anomalous transport in unbound and ratchet potentials*. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 016124, (2004). [3.4.2](#)
- [53] A. Gadowski, J. Siodmiak, I. Santamaria-Holek, J. M. Rubi e M. Ausloos. *Kinetics of growth process controlled by mass-convective fluctuations and finite-size curvature effects*. *Phys. B* **36**, 1537 (2005). [3.4.2](#)
- [54] Emanuel Gluskin *Let us teach this generalization of the final-value theorem* *Eur. J. Phys.* **24**, 591 (2003). [3.6](#)
- [55] L. Onsager. *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*. *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944). [4.2](#)
- [56] M. H. Lee. *Why irreversibility is not a sufficient condition for ergodicity*. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 190601 (2007). [4.2.1](#)
- [57] R. Metzler, J. Klafter, J. Jortner. *Hierarchies and logarithmic oscillations in the temporal relaxation patterns of proteins and other complex systems*. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, (1999). [4.2.1](#)
- [58] M. H. Vainstein, R. Morgado, F. A. Oliveira, F.A.B.F. de Moura, M.D. Coutinho-Filho. *Stochastic description of the dynamics of a random-exchange Heisenberg chain*. *Physics Letters A* **33** 339 (2005). [5.1](#)
- [59] M. H. Lee, Hong. J. *Recurrence relations and time evolution in the three-dimensional Sawada model*. *Phys. Rev. B* **30** 6756 (1984). [5.1.1](#)
- [60] M. Abramowitz, I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. *Dover Publications*: New York, 228 (1973). [5.4](#)
- [61] Srokowski *Private information*. [5.4](#)
- [62] J. M. Rubi, I. Santamaria-Holek, A. Perez-Madrid. *Slow dynamics and local quasi-equilibrium relaxation in supercooled colloidal systems*. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S2047 (2004). [6](#)

-
- [63] I. Santamaria-Holek, J. M. Rubi, A. Perez-Madrid. *Fokker-Planck dynamics and local quasi-equilibrium in slow relaxation systems*. *J. Chem. Phys.* **120**, 2818 (2004). 6
- [64] M. H Vainstein, D. A. Stariolo, J. J. Arenzon. *Heterogeneities in systems with quenched disorder*. *J. Phys. A* **36**, 10907 (2003). 6
- [65] M. Peyrard. *Glass transition in protein hydration water*. *Phys. Rev. E* **64**, 011109 (2001). 6
- [66] M. A. Moore, F. Colaiori. *Stretched exponential relaxation in the mode-coupling theory for the Kardar-Parisi-Zhang equation*. *Phys. Rev. E* **63**, 057103 (2001). 6
- [67] J. L. Ferreira, G. O. Ludwig, A. Montes. *Experimental investigation of ion-acoustic double-layers in the electron flow across multidipole magnetic fields*. *Plasma Phys. Control. Fusion* **33**, 297 (1991). 6