EQUAÇÕES DE DIFUSÃO, OPERADORES FRACIONÁRIOS E EFEITOS DE SUPERFÍCIES

Ana Paula Da Silva Koltun (PIBIC/CNPq), Ervin Kaminski Lenzi (Orientador), e-mail: ervinkaminskilenzi@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física.

Área do conhecimento: Física, subárea: Física Geral, Física Estatística e Termodinâmica.

Palavras-chave: difusão anômala, cálculo fracionário, movimento Browniano.

Resumo

Neste projeto, analisaremos os efeitos de superfície sobre processos difusivos. Particularmente, analisaremos casos de superfícies limitantes que apresentam o fenômeno de sorção-dessorção, cuja difusão é governada por uma equação de difusão com o coeficiente de difusão dependente da posição. As soluções serão obtidas usando a técnica de função de Green.

Introdução

A difusão pode ser considerada como um processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte de sistema para outra como resultado de movimentos moleculares aleatórios (CRANK, 1975). Este fenômeno é descrito geralmente por equações diferenciais parciais do tipo:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) = D\nabla^2\rho(\vec{r},t)\,. \tag{1}$$

onde $\rho(\vec{r},t)$ é a densidade do material considerado, $\vec{r}=(x,y,z)$ se refere as coordenadas de posição , t é a variável temporal e o coeficiente de difusão D, aqui considerada como uma constante e associado às características do meio. Dentro deste contexto, o movimento Browniano, embora complexo, pode ser considerado um processo de difusão simples e descrito pela equação (1) cuja sua solução é uma Gaussiana e a variância cresce linearmente com o tempo, ou seja, $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle \sim t$, caracterizando assim a difusão usual (LIU, MEERSCHAERT, 2010). Processos com comportamento difusivo diferente deste são denominados anômalos e têm um crescimento não linear da variância no decorrer do tempo. Geralmente é caracterizado pela variância $\left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle \sim t^{\alpha}$, onde o expoente α determina o comportamento do sistema (PEDRON, MENDEZ, 2005). No caso em que $\alpha=1$ temos a difusão usual, $\alpha>1$ corresponde a um processo superdifusivo e $\alpha<1$ a um processo subdifusivo. Sistemas com estas características têm sido investigados com generalizações da equação de difusão por meio de dependências espaciais ou temporais no coeficiente de difusão, presença de termos não lineares ou operadores de ordem fracionária (VIEIRA,2015), isto é, não inteiras, para várias situações.

Neste projeto são abordados problemas considerando sistemas governados por equações de difusão com dependência espacial no coeficiente de difusão e sujeitas a condições integro-diferenciais que estão associadas a efeitos de superfície.

Materiais e Métodos

Foram utilizados métodos teóricos para a resolução de equações de difusão e suas extensões. Tais métodos compreendem as transformadas integrais de Laplace e de Bessel, o procedimento de separação de variáveis e a técnica de funções de Green, onde são consideradas suas condições iniciais e de contorno para a resolução do problema. Em ambos os casos consideramos que estes problemas estão sujeitos a efeitos de superfície que são descritos por condições integro-diferenciais.

Resultados e Discussão

Considerando um sistema descrito pela equação de difusão com o coeficiente de difusão dado por $\mathrm{K}(x,t) = D(t)|x|^{-\eta}$, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(r,t) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mathrm{K}(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t)\right). \tag{2}$$

O coeficiente de difusão dessa equação depende de uma função arbitrária do tempo e em forma de lei de potência do espaço, com $-1<\eta$. Para a resolução dessa equação consideraremos a condição inicial $\rho(x,0)=\varphi(x)$ e as condições de contorno:

$$\left(\mathrm{K}(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t)\right)_{x=0} = \frac{d}{dt}\Phi_0(t) \text{ e } \left(\mathrm{K}(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t)\right)_{x=\infty} = 0. \tag{3}$$

Tais condições implicam na conservação da massa, onde $\Phi_0(t)$ está relacionado com os efeitos de superfície. Particularmente consideramos processos de sorção-dessorção modelados pela seguinte equação:

$$\Phi_0(t) = \tilde{\Phi}(t) + \int_0^t \kappa(t-t')\rho(0,t')dt' \tag{4}$$

onde o kernel $\kappa(t)$ está conectado com a interação superfície – volume, isto é, o processo cinético que ocorre e está relacionado com a adsorção e dessorção, e o termo $\tilde{\Phi}(t)$ está relacionado com a condição inicial considerada para o termo $\Phi_0(t)$. Dependendo da escolha do kernel obtemos uma equação cinética para o sistema, por exemplo, utilizando a função de Mittag-Leffler de dois parâmentos como mostrado abaixo, obtemos uma equação cinética fracionária:

$$\kappa(t) = \kappa\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma-1} E_{\gamma,\gamma}\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma}\right], \qquad \tau^{\gamma}\frac{d^{\gamma}}{dt^{\gamma}}\Phi(t) = \kappa\tau\rho(0,t) - \Phi(t) \tag{5}$$

com o operador fracionário de ordem γ definido por:

$$\frac{d^{\gamma}}{dt^{\gamma}}\Phi(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\gamma)}\int_0^t \frac{\Phi'(\bar{t})}{(t-\bar{t})^{\gamma-1}}d\bar{t} \tag{6}$$

sendo $\Phi' \equiv d\Phi(t)/dt$ e com a condição $0<\gamma<1$.

Para obter a solução dependente do tempo para equação (2), vamos considerar o coeficiente de difusão dependendo somente da posição. Isto implica em $D(t)=D$ com *D* constante. Também consideraremos a equação (4) em conjunto com as condições de contorno, como um processo de adsorção-dessorção na superfície na posição em $x=0$. Dentro deste contexto, consideraremos as autofunções que emergem do problema de Sturm-Liouville e que estão relacionadas com a seguinte equação diferencial e suas condições de contorno:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(x^{-\eta}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,k)\right)=-k^2\psi(x,k)\,,\qquad \left(x^{-\eta}\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t)\right)_{x=0}=0 \text{ e } \left(x^{-\eta}\frac{\partial}{\partial x}\rho(x,t)\right)_{x=\infty}=0\,. \tag{7}$$

Utilizando a autofunção encontrada $\psi(x,k)=x^{\frac{1}{2}(1+\eta)}J_{-\nu}\left(\frac{2k}{2+\eta}x^{\frac{1}{2}(2+\eta)}\right)$, podemos definir:

$$\rho(x,t)=\int_0^\infty \psi(x,k)\bar{\rho}(k,t)dk \text{ e } \bar{\rho}(k,t)=\frac{2k}{2+\eta}\int_0^\infty \psi(x,k)\rho(x,t)dx' \tag{8}$$

Para encontrar $\bar{\rho}(k,t)$ utilizando (8) e (2) e também considerando as condições de contorno (3) obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\bar{\rho}(k,t)=-k^2D\bar{\rho}(k,t)-\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2+\eta}\right)}\left(\frac{k}{2+\eta}\right)^{\frac{1}{2+\eta}}\frac{d}{dt}\Phi_0(t')dt' \tag{9}$$

E consequentemente:

$$\bar{\rho}(k,t)=\bar{\varphi}(k)e^{-k^2Dt}-\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2+\eta}\right)}\int_0^t\left(\frac{k}{2+\eta}\right)^{\frac{1}{2+\eta}}e^{-k^2D(t-t')}\frac{d}{dt}\Phi_0(t')dt' \tag{10}$$

Utilizando o resultado acima e a equação que relaciona $\bar{\rho}(k,t)$ e $\rho(x,t)$ podemos mostrar que:

$$\rho(x,t)=\int_0^\infty \psi(x,k)\bar{\rho}(k,t)dk=\int_0^\infty \varphi(\xi)G(x,\xi,t)d\xi-\int_0^t\frac{d}{dt'}\Phi_0(t')G(x,0,t-t')dt' \tag{11}$$

onde a função de Green obtida é dada por:

$$G(x,\xi,t)=\frac{1}{(2+\eta)Dt}(x\xi)^{\frac{1}{2}(1+\eta)}e^{-\frac{x^{2+\eta}+\xi^{2+\eta}}{(2+\eta)^2Dt}}I_{-\nu}\left(\frac{2(x\xi)^{(2+\eta)\frac{1}{2}}}{(2+\eta)^2Dt}\right) \tag{12}$$

$$\text{onde: } G(x,0,t)=\frac{(2+\eta)e^{\frac{x^{2+\eta}}{(2+\eta)^2Dt}}}{\left[(2+\eta)^2Dt\right]^{\frac{1}{2+\eta}}\Gamma\left(\frac{1}{2+\eta}\right)} \tag{13}$$

Com as equações (4) e (11) podemos obter a equação que descreve o processo de adsorção-dessorção na superfície. Particularmente, considerando $\kappa(t)=(\kappa/\bar{\tau})e^{-t/\bar{\tau}}$ obtemos para este caso:

$$\frac{d}{dt}\Phi_0(t)+\frac{\kappa}{\bar{\tau}}\int_0^t\frac{d}{dt'}\Phi_0(t')G(0,0,t-t')dt'=\frac{\kappa}{\bar{\tau}}\int_0^\infty\varphi(\xi)G(0,\xi,t)d\xi+\Lambda(t)-\frac{1}{\tau}\Phi_0(t)\,, \tag{14}$$

sendo $\Lambda=\tilde{\Phi}'(t)+\tilde{\Phi}(t)/\tau$.

Este resultado é uma equação integro-diferencial com dois termos onde o primeiro descreve uma relaxação exponencial e o segundo pode ser relacionado com uma derivada fracionária do tempo (derivada fracionária de Caputo) e descreve uma relaxação do tipo lei de potência. A equação (14) pode, então, ser reescrita como:

$$\frac{d}{dt}\Phi_0(t)+\frac{\mathrm{A}}{\bar{\tau}}\bar{\tau}^{\bar{\eta}}\frac{d^{\bar{\eta}}}{dt^{\bar{\eta}}}\Phi_0(t)=\frac{\kappa}{\bar{\tau}}\int_0^\infty G(0,\xi,t)\varphi(\xi)d\xi+\Lambda(t)-\frac{1}{\tau}\Phi_0(t) \text{ onde: } \bar{\eta}=\frac{1}{(2+\eta)}\,,$$

$$\frac{d^{\bar{\eta}}}{dt^{\bar{\eta}}}\Phi_0(t)=\frac{1}{\Gamma(1-\bar{\eta})}\int_0^t\frac{d}{dt'}\Phi_0(t')\frac{1}{(t-t')^{\bar{\eta}}}dt'\,,\ \mathrm{A}=\frac{\Gamma\left(1-\frac{1}{2+\eta}\right)\kappa}{\left[(2+\eta)^2D\bar{\tau}\right]^{\frac{1}{2+\eta}}\Gamma\left(\frac{3+\eta}{2+\eta}\right)} \tag{15}$$

O processo descrito pela equação (15) apresenta dois tipos de regimes sendo um descrito pelo operador diferencial usual e outro pelo fracionário. A solução para a equação (15) considerando $\tilde{\Phi}'(0)=0$ e $\tilde{\Phi}(0)=0$ é dada por:

$$\Phi_0(t)=\int_0^t \mathrm{I}_1(t')dt'\left(\int_0^\infty \varphi(\xi)G(0,\xi,t-t')+\Lambda(t-t')d\xi\right) \tag{16}$$

onde $$\mathrm{I}_1(t)=\frac{\kappa}{\pi}\mathrm{A}sen(\bar{\eta})\int_0^\infty \frac{e^{-\nu t}\nu^{\bar{\eta}}}{(1-\bar{\tau}\nu)^2+\mathrm{A}\kappa^2\nu^{\bar{\eta}}}d\nu\,.$$

A distribuição $\rho(x,t)$ obtida para este caso pode ser escrita como:

$$\rho(x,t)=\int_0^\infty \varphi(\xi)G(x,\xi,t)d\xi+\int_0^\infty \varphi(\xi)d\xi\int_0^t G(x,0,t-t')G(x,\xi,t')dt'-\int_0^t G(x,0,t-t')\Phi_0(t')dt' \tag{17}$$
$$-\int_0^t \mathrm{I}_1(t-t')dt'\int_0^\infty \varphi(\xi)d\xi\int_0^{t'} G(x,0,t'-t'')G(x,\xi,t'')dt''.$$

Conclusão

Equações de difusão são equações diferenciais parciais que tem grande aplicabilidade na física, pois nos permitem a abordagem de várias situações em diferentes campos da ciência. Tais equações podem ser utilizadas para estudar processos associados a difusão normal ou usual e para os casos que envolvem difusão anômala. Para os casos de difusão anômala as equações de difusão normalmente empregam extensões como, por exemplo, dependência espacial no coeficiente de difusão, termos não lineares, operadores de ordem não inteira, dentre outros, para assim descrever este sistema. Particularmente, aqui também observamos por meio dos cálculos que as condições de contorno são capazes de modificar o processo difusão que ocorre em um meio, e consequentemente modificam os processos que ocorrem sobre a superfície, como por exemplo, introduzindo operadores de ordem não inteira (fracionários) ao processo cinético de interação entre a superfície e as partículas presente no volume (substrato).

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

CRANK, John. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. Oxford: Clarendo Press, 1975.

LIU, Fawang; MEERSCHAERT, Mark M; MOMANI, Shaher; LEONENKO, Nikolai N; CHEN, Wen; AGRAWAL, Am P. **Fractional Differential Equations**. Hindawi, v. 2010, p. 1 - 2, 13 abr. 2010.

PEDRON, Isabel T; MENDES, Renio S. **Difusão anômala e equações generalizadas de difusão**. Revista Brasileira de Ensino de Física**,** v. 27, n. 2, p. 251 – 258, 2005.

VIEIRA, Denner S. **Equações de difusão e cálculo fracionário**. 2015. Dissertação (Mestrado em física) - Universidade estadual de Maringá. Maringá, 2015.