

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**Processos estocásticos: difusão e
crescimento**

por

Ismael Victor de Lucena Costa

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

**Processos estocásticos: difusão e
crescimento**

por

Ismael Victor de Lucena Costa

Orientador: Professor Fernando Albuquerque de Oliveira

Co-orientador: Professor Bernardo A. Mello

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Setembro 2006

Dedico este trabalho aos meus amados pais.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus e a todos os amigos espirituais.

Aos meus pais pelo amor incondicional e por sempre acreditarem em mim.

Às minhas irmãs e sobrinhos pela presença constante e apoio.

Ao professor e orientador Fernando A. Oliveira pela sabedoria e serenidade com que sempre me norteou o trabalho. Obrigado pela paciência e confiança ofertadas a mim.

Ao professor e co-orientador Bernardo A. Mello por ter me aceitado como orientando e por todos os ensinamentos.

Aos amigos da Confraria: Adriano A. Batista, Cássia C. Donato, Jefferson Adriany, João B. Diniz, Rafael Morgado, Rodrigo Vaz. Especialmente ao Luciano C. Lapas, irmão de caminhada que inúmeras vezes me salvou, ao Guilherme R. Rezende, meu grande amigo, nossas conversas versaram assuntos que em muito extrapolaram a Física, ao Mendeli H. Vainstein, sempre solícito, obrigado por todas as ajudas. Ao amigo Umberto Travaglia por nossas conversas e pela ajuda na tese.

Aos amigos Índios e do NEC: inesquecíveis momentos de crescimento e amizade.

Aos amigos e amigas que durante esses anos de Doutorado estiveram comigo. Obrigado pela força, compreensão e presença.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física por toda consideração, diligência e ensinamentos.

E finalmente à CAPES, por todo apoio prestado nesta labuta.

Resumo.

Esta tese é dedicada ao estudo dos processos estocásticos relacionados a difusão e crescimento. Estudamos difusão normal e anômala descritas pela equação de Langevin generalizada. Mostramos que a violação da condição de mistura provoca violação na hipótese ergódica e no teorema de flutuação-dissipação de Kubo. A difusão balística e o oscilador harmônico aleatoriamente forçado violam essas condições. Mostramos que a função de correlação é par, o que exclui exponenciais, exponenciais esticadas e leis de potência. Entretanto para ruídos de banda larga estes casos aparecem como resultados assintóticos. Deste modo uma difusão normal pode apresentar um decaimento exponencial para um tempo $t \gg \tau_s$, enquanto a difusão anômala apresenta um decaimento tipo Mittag-Leffler. Para curta escala de tempo $t \ll \tau_s$ a função de correlação tem um comportamento cossenoidal. Mostramos também que a difusão normal para um tempo maior que o de relaxação torna-se Markoviano, mesmo que o processo inicial seja não-markoviano. Apresentamos o modelo de corrosão proposto por Mello, Chaves e Oliveira e a partir dele propusemos uma metodologia para se obter a equação da evolução da rugosidade. A metodologia se baseia na relação entre as configurações do modelo e superfícies de hiperesferas. Analisamos as limitações da metodologia e propomos uma alteração na equação de modo que ela passa a descrever bem as simulações.

Abstract.

This thesis is dedicated to the study of stochastic processes related to diffusion and growth. We study normal and anomalous diffusion described by the generalized Langevin equation. We show that the violation of the mixing condition induces violation in the ergodic hypothesis and in the fluctuation-dissipation theorem. The ballistic diffusion and the random forced harmonic oscillator violate these conditions. We show that the correlation function is even, what excludes exponential, stretched exponential and power laws. However for broad band noise these cases appear as an asymptotic resulted. In this way the correlation function for normal diffusion behaves as an exponential for a time $t \gg \tau_s$, while for anomalous diffusion it behaves as a Mittag-Leffler function. For short time scale $t \ll \tau_s$ the correlation function has a cossenoidal behavior. We also show that in the normal diffusion for times larger than the relaxation time, the correlation function becomes Markovian even when the initial process is non-Markovian. We show the model of etching proposed by Mello, Chaves and Oliveira, and we proposed a methodology to get the equation for the evolution of the roughness. The methodology considered the model configurations and the surfaces of hyperspheres. We analyze the limitations of the model and we proposed an equation that describes well the simulations.

Conteúdo

1	Introdução	14
2	Regimes Difusivos	18
2.1	Introdução	18
2.2	Difusão normal	19
2.3	Equação de Langevin	22
2.4	Difusão anômala	24
2.5	Equação de Langevin Generalizada	26
2.6	Função memória e regime difusivo	29
2.7	Conclusão	33
3	Condição de mistura, hipótese ergódica e teorema de flutuação-dissipação	34
3.1	Introdução	34
3.2	Hipótese ergódica e condição de mistura	35
3.3	Violação da condição de mistura e ergodicidade	36
3.4	Obtenção do Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado	39
3.5	Violação do Teorema de Flutuação-Dissipação	42
3.5.1	Resolução da ELG	42
3.5.2	Equação íntegro-diferencial para $R(t)$	43
3.5.3	Evolução temporal da velocidade quadrática média	44
3.5.4	Violação do Teorema de Flutuação-Dissipação	46

3.5.5	Temperatura efetiva	47
3.6	Ruído	48
3.7	Simulações computacionais de sistemas difusivos	53
3.8	Conclusão	56
4	Função de correlação: comportamento não-exponencial	58
4.1	Introdução	58
4.2	Difusão Normal	59
4.2.1	Formatos assintóticos da função de correlação	59
4.3	Difusão Anômala	62
4.4	Comportamento markoviano versus não-markoviano	67
4.5	Conclusão	69
5	Superfícies de crescimento	71
5.1	Introdução	71
5.2	Conceitos básicos	71
5.3	Considerações a respeito das dinâmicas superficiais	75
5.4	Equações de crescimento	76
5.4.1	Princípios de simetria	77
5.4.2	Equação de Edwards-Wilkinson	79
5.4.3	Equação de Kardar-Parisi-Zhang	82
5.5	Conclusão	84
6	Sistema de corrosão	85
6.1	Introdução	85
6.2	Método para a obtenção da equação da rugosidade para o modelo de corrosão <i>MCO</i>	86
6.2.1	Fórmula genérica para o incremento da rugosidade quadrática em cada deposição	86
6.2.2	Sistema de corrosão e variação da rugosidade quadrática	88

6.2.3	Obtenção da probabilidade $p(w, h_1, h_2, h_3)$	90
6.2.4	Obtenção da equação da rugosidade	98
6.2.5	Limitações do método	102
6.2.6	Nova equação da rugosidade	103
6.3	Conclusão	106
7	Conclusão	108
8	Trabalhos publicados ou submetidos para publicação	110
A	Transformadas	112
A.1	Transformada de Laplace	112
B	Relação para $\langle \tilde{v}^2(z) \rangle$	115

Lista de Figuras

3-1	Velocidade quadrática média normalizada em função do tempo, para três sistemas difusivos gerados com a memória da Eq. (3.66). Utilizamos $\omega_2 = 0.5$ e $\omega_1 = 0, 0.25, 0.45$ nas curvas a, b, c , respectivamente. A curva a equivale a uma difusão normal. As curvas b e c equivalem a superdifusão.	55
3-2	Gráfico de λ^* em função de ω_1 . Plotamos a curva que representa a previsão teórica apresentada na Eq. (3.72), juntamente com os pontos λ^* para diversos ω_1 obtidos por simulação e descritas na Fig 3-1.	56
4-1	Gráfico da função $R(t)$ em função do tempo. As curvas (a) e (b) representam dois tipos de difusão normal. A curva (c) representa uma função exponencial. Observe que as curvas (b) e (c) são indistinguíveis, exceto na origem, pois representa outro comportamento. Quadro inserido: Gráfico das curvas (b) , (c) e função cosseno próximo a origem, indicando que para $t \ll \tau_s$, a função $R(t)$ se comporta como um cosseno.	61
4-2	Função de correlação $R(t)$ em função do tempo para vários regimes difusivos descritos pela densidade de estados de ruídos da Eq. (4.8), para $\omega_s/\gamma = 2$ e com os seguintes valores de baixo para cima de $\nu = -0.9, -0.5, 0, 0.5, 1$. Quando ν se aproxima de -1 a curva tende a se comportar como um cosseno tal como previsto na Eq. (4.22).	66
4-3	Gráfico log-log da função de correlação $R(t)$ versus tempo para $\omega_s/\gamma = 20$ e $\nu = 0.9, 0.5$ e 0.1 de cima para baixo. Observe que a função $R(t)$ passa a se comportar como uma lei de potência em tempos longos.	67

4-4	Função memória em função do tempo. O primeiro gráfico consiste numa função memória exponencial da forma $\Gamma(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{a}\right)$. O segundo gráfico indica a aproximação da função memória. Escolhemos um τ genérico indicando que, para o sistema estudado, poderíamos desconsiderar os tempos posteriores a τ	69
4-5	Função resposta $R(t)$ em função do tempo. Para tempos longos, a variação de $R(t)$ é pequena possibilitando um desacoplamento na integral (4.26).	70
5-1	Uma superfície de crescimento genérica de tamanho L e dimensão $1 + 1$ no instante t . Observa-se também a deposição de três partículas. Para tal instante, a altura média do substrato se localiza na altura $\bar{h} = 3$	72
5-2	Rugosidade em função do tempo. Temos a evolução temporal da rugosidade de um modelo RSOS para vários comprimentos [80]. Observe que a rugosidade satura em um determinado valor ω_{sat}	75
5-3	Efeito da tensão superficial sobre a interface.	80
6-1	Um exemplo de cada um dos quatro casos possíveis de acontecer no sistema de corrosão MCO . A partícula é sempre depositada na posição 2, e os sítios vizinhos de cor mais clara consistem naqueles que sofrerão alterações por conta do algoritmo.	88
6-2	A figura apresenta duas possíveis configurações que são impossíveis de acontecer em uma dinâmica de MCO . De acordo com esse algoritmo, ao ser depositada uma partícula no topo da posição 2, as alturas dos sítios vizinhos também devem crescer até a altura anterior do sítio 2, de modo que as configurações da figura não ocorrem.	102

6-3	Gráfico log-log da rugosidade em função do tempo. A curva <i>a</i> equivale aos pontos referentes a simulação para $L=512$. A curva <i>A</i> equivale a eq. (6.66) obtida utilizando o método das hipersferas. A curva <i>B</i> consiste na equação reformulada, eq. (6.68). Percebe-se que a curva <i>B</i> realmente descreve melhor o modelo <i>MCO</i>	104
6-4	Rugosidade em função do tempo. Os pontos equivalem aos dados da simulação do modelo <i>MCO</i> para vários comprimentos do substrato. As curvas consistem na eq. (6.68) com os parâmetros obtidos pelo ajuste com os dados experimentais. Verifica-se a boa concordância da equação e os dados da simulação.	106

Lista dos símbolos

CM - Condição de mistura.

DER - Densidade de estados de ruído.

EEW - Equação de Edwards-Wilkinson.

$EEWG$ - Equação de Edwards-Wilkinson generalizada.

EL - Equação de Langevin.

ELG - Equação de Langevin generalizada.

F_a - Força aleatória.

HE - Hipótese ergódica.

KPZ - Kardar-Parisi-Zhang.

MCO - Modelo de corrosão proposto por Mello, Chaves e Oliveira.

TF - Transformada de Fourier.

TFD - Teorema de flutuação-dissipação.

TL - Transformada de Laplace.

w_{sat} - Rugosidade de saturação.

z - Expoente dinâmico.

α - Expoente de saturação.

β - Expoente de crescimento.

Γ - Função memória.

η - Flutuação.

μ - Expoente de difusão.

Capítulo 1

Introdução

Os processos estocásticos estão presentes em praticamente todos os sistemas físicos envolvendo muitos corpos ou muitas variáveis. Isso porque, um fenômeno é sempre alvo de outras interações, e essas acabam por provocar flutuações nas variáveis estudadas. Os fenômenos aleatórios estão presentes, em geral, nos líquidos, gases, sólidos, na radiação proveniente do espaço, na flutuação dos preços na bolsa de valores, na variação meteorológica, etc. Dependendo do sistema, as flutuações não são desprezíveis, e por isso torna-se necessário conhecer propriedades advindas dessas flutuações. Dentre as características aparentemente aleatórias é possível o tratamento estatístico a fim de extrair informações coletivas dos ruídos, e assim focalizar nas principais propriedades do fenômeno. Em nosso estudo, nos aprofundaremos em dois tipos de processos estocásticos: difusão e crescimento. Pela sua natureza física, esses processos podem ser considerados similares.

A difusão consiste em um processo espontâneo de transporte. Por essa característica ser comum nos fenômenos físicos, os processos difusivos consistem em um campo com amplo domínio de aplicação. Os fenômenos de crescimento abarcam um conjunto mais amplo que a difusão. Alguns exemplos de sistemas de crescimento são: corrosão [1, 2], propagação de fogo [3, 4], deposição atômica [5], evolução de uma colônia de bactérias [6, 7], modelos de autômatos celulares [8], etc. A obtenção de propriedades da dinâmica

de crescimento, tal como a evolução temporal da rugosidade, as correlações espaciais e temporais e os diversos expoentes do sistema, nos permitem realizar conexões entre fenômenos aparentemente desconexos, incluindo-os no que chamamos de classes de universalidade. Isto é importante, pois informações obtidas no estudo de um determinado tipo de crescimento poderão servir no estudo de outro tipo que pertença a mesma classe de universalidade.

O estudo dos processos estocásticos teve um grande impulso nas últimas décadas, com a conexão com diversas disciplinas como a economia, biologia, meteorologia, neurociência e também devido ao desenvolvimento de *clusters* de computadores rápidos e de preço acessível. Tornou-se então possível resolver numericamente as equações de movimento de um grande sistema de partículas ou um conjunto de regras (automata celular) que repetidas no computador modelam um sistema complexo. Nesse sentido, informações e propriedades emergentes até então desconhecidas foram obtidas. Nessa tese mostraremos como algumas dessas informações foram sintetizadas em resultados analíticos simples.

No segundo capítulo, iniciamos o trabalho apresentando aspectos dos fundamentos da difusão. Exporemos a equação de Langevin e a difusão anômala. Essa última possui comportamento que não se enquadra na equação de Einstein para a difusão. Apresentaremos, em seguida, o formalismo desenvolvido por Mori que permite o estudo de sistemas quânticos e de sistemas não-markovianos e que ficou conhecido como equação de Langevin generalizada (*ELG*) [9, 10]. Nos últimos anos esse formalismo vem sendo usado no estudo da difusão anômala. Logo em seguida, estudaremos a função memória, que indica a conexão das informações do passado com a dinâmica presente. De tal função obtêm-se características sobre o sistema difusivo, e para isso apresentaremos o trabalho de Morgado e colaboradores que conecta a função memória e o expoente indicador do tipo de difusão [11]-[13].

No terceiro capítulo, começamos a apresentar o nosso trabalho mais propriamente dito. Expomos as definições para a condição de mistura (*mixing*) e para a hipótese ergódica (*HE*), e desse ponto, mostramos os regimes difusivos que violam a condição de

mistura e a HE , que são as difusões balísticas e os osciladores harmônicos aleatoriamente forçados. Apresentamos uma formulação para obter o teorema de flutuação-dissipação de Kubo. Em seguida, partindo da ELG , obtemos a expressão para a velocidade quadrática média, e que fica dependente da função resposta. A função resposta possui uma importância central na obtenção de informações da evolução dos sistemas difusivos descritos pela ELG . A partir dela é possível obter a evolução temporal das grandezas fundamentais do sistema. Com a expressão da velocidade quadrática média, mostramos a violação do TFD para os mesmos sistemas difusivos que violam a condição de mistura [14, 15]. Ainda expomos um estudo dos ruídos correlacionados no tempo e sua conexão com a densidade de estados do ruído. Dessa última, podemos prever o tipo de regime difusivo que o sistema terá. E finalizando esse capítulo, mostramos simulações computacionais com o intuito de calcular a velocidade quadrática do sistema e ao compararmos com nossas previsões teóricas percebemos uma boa concordância dos dados.

No quarto capítulo, analisaremos o comportamento da função resposta que é proporcional a função de correlação de velocidade. Para a difusão normal mostramos que ao se aproximar do equilíbrio a função de correlação tem um comportamento exponencial, e o tempo de relaxação desse decaimento obtemos da função memória. Mostramos também que para tempos próximos a origem, o comportamento é do tipo cossenoidal. Isto garante uma propriedade própria das funções de correlação: ser par. Apresentamos uma densidade de estados de ruídos que gera tanto difusão normal quanto difusão anômala. Nesse caso, para as difusões anômalas, mostramos que a função de correlação decai de acordo com a função de Mittag-Leffler ao se aproximar do equilíbrio. Mostramos que quando a difusão é normal um sistema não-markoviano comporta-se como um sistema markoviano para tempos maiores que o tempo de relaxação [16]. Isso advém da possibilidade de translação temporal do sistema quando no equilíbrio. Essas características foram observadas recentemente em experimentos realizados por Merikoski e colaboradores [3] sobre a queima de papel.

O quinto capítulo consiste numa revisão sobre a dinâmica de crescimento. Apresentaremos os conceitos básicos necessários para lidarmos matematicamente com as superfícies. Apresentaremos os expoentes que definem o processo de crescimento. A partir desses expoentes, como veremos, é possível aglutinar diversos sistemas aparentemente diferentes em classes de universalidade. Pelos expoentes é possível obter uma noção qualitativa da evolução do sistema até o equilíbrio. Indicaremos as propriedades de simetria e as equações de crescimento. São infinitas as possibilidades de se criar equações de crescimento, porém apresentaremos as mais conhecidas, tanto as lineares, como a equação de Edwards-Wilkinson (EEW) [17], quanto as não-lineares, como a equação de Kardar-Parisi-Zhang (*KPZ*) [18].

No sexto capítulo, apresentamos um modelo de crescimento proposto por Mello, Chaves e Oliveira [1] que visa simular uma corrosão de um cristal cuja superfície é submetida à ação de um solvente. Nesse trabalho, eles obtiveram que tal modelo pertence à classe de universalidade de *KPZ*. Apresentaremos então nossa formulação no sentido de obter a equação analítica que descreve a rugosidade do sistema. Ao obtê-la, mostraremos que ela não consegue descrever bem as características da dinâmica da rugosidade antes da saturação. Diante disso, analisamos as limitações do nosso método e propomos uma alteração na equação no sentido de descrevê-la. Tal equação modificada foi analisada por Travaglia e colaboradores que verificaram bom ajuste entre tal fórmula e os dados da simulação.

Finalmente, no sétimo capítulo concluímos nosso trabalho e mostramos os projetos em andamento e a continuidade de nossas pesquisas.

Capítulo 2

Regimes Difusivos

2.1 Introdução

A difusão consiste em um mecanismo de transporte de massa, energia, ou informação. Através desse mecanismo o sistema alcança o equilíbrio. Tal fenômeno é foco de extensas pesquisas em diversas disciplinas da ciência. Um marco no tema adveio com os trabalhos a respeito de difusão em meios viscosos realizados por Sutherland [19] e Einstein [20]. Por volta da década de 50, novos comportamentos difusivos foram observados [21] e denominados de difusões anômalas.

Neste capítulo, iniciaremos o estudo dos sistemas estocásticos difusivos. Primeiramente mostraremos a difusão normal definida a partir da equação de Einstein do movimento browniano e a relação de Kubo conectando a constante de difusão e a correlação das velocidades. Apresentaremos outros regimes difusivos denominados de difusões anômalas. Em seguida, mostraremos a equação proposta por Mori [9, 10], no sentido de generalizar a equação de Langevin, a fim de descrever sistemas compostos por ruídos com correlação temporal. A partir dessa generalização surge um kernel temporal que chamamos de função memória, a que é possível estudar processos não-markovianos e que possui uma ampla utilidade na descrição de sistemas físicos. Processos não-markovianos consistem em fenômenos cuja evolução do sistema sofre influência de sua história, e não

somente do momento presente como ocorre no caso markoviano. Note que isso é uma generalização para o contínuo temporal dos conceitos da cadeia de Markov [22]. E em seguida, mostramos o trabalho desenvolvido por Morgado e colaboradores [11]-[13], que permite prever o modo dos regimes difusivos a partir da função memória.

2.2 Difusão normal

Em 1827, o botânico Robert Brown observou o movimento incessante e irregular de partículas de pólen em um líquido, mesmo esse estando parado e em equilíbrio térmico. Como biólogo, Brown primeiro considerou que tinha descoberto a essência básica da vida. Entretanto, ele reproduziu os experimentos com material não-orgânico e observou os mesmos movimentos erráticos. Isso o levou a concluir que tal fenômeno era devido ao movimento da matéria. Mais tarde, em homenagem ao botânico, o fenômeno ficou conhecido como movimento browniano e foi uma importante evidência da hipótese do movimento térmico na escala molecular, o que possibilitou posteriores pesquisas sobre difusão [23, 24]. A esse respeito, ainda no século XIX, tivemos contribuições de: Wiener em 1863, Cantoni e Oehl 1865 e Gouy 1889 [25].

Em 1900, Louis Bachelier desenvolveu a teoria do movimento browniano, porém voltada para a teoria de especulações do mercado financeiro. Entretanto, o problema físico da difusão de partículas em meio viscoso ressurge com os trabalhos de Einstein e Sutherland. Sutherland, em 1904, pretendia desenvolver uma fórmula para calcular a massa molecular a partir dos dados de difusão. Usando métodos hidrodinâmicos, ele obtêm a seguinte constante de difusão D para uma esfera de raio a [19],

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

onde R é a constante dos gases, N_a número de Avogadro, T a temperatura, η viscosidade e μ consiste na mobilidade.

Einstein introduz conceitos novos, a idéia de flutuação, de moléculas, do número de Avogadro, em suma, a teoria atômica. Em um de seus trabalhos sobre movimento browniano, considerou que as partículas eram esferas simples de massa m e raio a imersas num líquido com constante de fricção γ . Com isso, Einstein propôs uma expressão para o desvio quadrático médio de um sistema difusivo [26],

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle = 2Dt, \quad (2.2)$$

em que $\langle \rangle$ representa a média sobre o ensemble, D é a constante de difusão, que se relaciona com a constante de fricção do meio (γ), da seguinte forma

$$D = \frac{RT}{6\pi N_a a \eta} = \frac{RT}{m N_a \gamma} = \frac{RT \mu}{N_a}, \quad (2.3)$$

Observe que o resultado de Einstein é semelhante ao de Sutherland, exceto pelo pequeno fator numérico $\frac{1+3\eta/(\mu a)}{1+2\eta/(\mu a)}$. A equação de $\langle x^2(t) \rangle$ indica que, apesar do movimento browniano parecer irregular, há algumas regularidades quando analisados estatisticamente.

O limite tendendo a infinito da eq. (2.2) expressa a validade da equação de Einstein somente quando o sistema se encontra no equilíbrio térmico. Aqui o conceito $t \rightarrow \infty$ significa para tempos $t \gg \tau$, em que τ é o tempo de relaxação e como mostraremos a seguir $\tau = \gamma^{-1}$. A equação (2.2) descreve uma relação linear entre o desvio quadrático médio e o tempo. Isso define um sistema com difusão normal e tal relação foi confirmada por experimentos juntamente com a constante de difusão. A constante D na eq. (2.3) estabelece uma conexão com a mobilidade, que é fundamental para o estudo da condutividade e transporte. Com ela foi possível comparar a teoria com os dados. Trabalhos posteriores auxiliaram a estabelecer a constante de Boltzmann, $k_B = R/N_a$, como uma nova constante fundamental. Com essa relação foi possível estimar o tamanho das moléculas de açúcar dissolvidas na água. Note que a precisão experimental não era suficiente para decidir entre o modelo do movimento browniano de Einstein e o resultado hidrodinâmico de Sutherland.

A equação (2.2) expressa a evolução temporal do desvio quadrático médio. Entretanto, podemos obter tal desvio a partir da equação de movimento da partícula. A evolução temporal para uma partícula que inicia o movimento na origem consiste em

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt', \quad (2.4)$$

em que $v(t)$ é a velocidade. Vamos multiplicar a eq. (2.4) por sua derivada, em seguida calcular a média para todas as partículas, e supondo o sistema no equilíbrio térmico, ficamos com

$$\langle \dot{x}(t)x(t) \rangle = \int_0^t \langle v(t)v(t') \rangle dt'. \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d \langle x^2(t) \rangle}{dt} = \int_0^t C_v(t-t') dt' = \int_0^t C_v(\tau) d\tau. \quad (2.6)$$

Do segundo para o terceiro membro, efetuamos uma mudança de variável ($\tau = t - t'$) e a função $C_v(t)$ expressa a correlação das velocidades definida como

$$C_v(t-t') = \langle v(t)v(t') \rangle. \quad (2.7)$$

Note que esse resultado é válido para um banho térmico em equilíbrio, caso contrário,

$$\langle v(t)v(t') \rangle = C_v(t, t') \neq C_v(t-t'). \quad (2.8)$$

Vamos expressar a eq. (2.6) no limite do tempo tendendo a infinito, ou seja,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d \langle x^2(t) \rangle}{dt} = \int_0^\infty C_v(t) dt. \quad (2.9)$$

De acordo com a equação (2.2) obtemos

$$D = \int_0^\infty C_v(t) dt, \quad (2.10)$$

que é a expressão para a constante de difusão D proposta por Kubo [27].

2.3 Equação de Langevin

Até 1908 não havia uma conclusão satisfatória entre os resultados de Einstein, de Sutherland e outros que apareceram na literatura. Devemos lembrar que a proposta original de Einstein era determinar o raio das moléculas de açúcar. Em 1908, Langevin abordou o problema e propôs uma equação de movimento para uma partícula de massa m deslocando-se em um fluido de viscosidade γ [28], como

$$m\dot{v}(t) = -m\gamma v(t) + F_a(t). \quad (2.11)$$

No lado direito da eq. (2.11), o primeiro termo é uma força dissipativa, enquanto o segundo termo corresponde a uma força aleatória F_a (ruído). O ruído é expresso por uma força que flutua rapidamente e que possui as seguintes propriedades

$$\langle F_a(t) \rangle = 0, \quad (2.12)$$

$$\langle F_a(t)v(0) \rangle = 0 \quad (2.13)$$

e

$$\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = C_F(t-t') = 2\gamma mk_B T \delta(t-t'). \quad (2.14)$$

A eq. (2.14) indica que o ruído apresenta a propriedade de estar decorrelacionado, ou seja, um valor de F_a no instante t não possui nenhuma relação com seu valor no instante t' , onde $t \neq t'$. Por isso a função de correlação é representada nesses casos por uma função delta. Um ruído com tal propriedade é chamado de ruído branco. A eq. (2.14) é conhecida como Teorema de Flutuação-Dissipação, pois relaciona a viscosidade γ , responsável pela dissipação, com a força F_a , responsável pela flutuação.

Multiplicando a eq. (2.11) por $v(0)$ e tomando o valor médio, obtêm-se a correlação das velocidades que possui a forma

$$C_v(t) = \langle v(t)v(0) \rangle = C_v(0) \exp(-\gamma t). \quad (2.15)$$

Se aplicarmos a transformada de Laplace (TL) na eq. (2.11), isolarmos a velocidade e realizarmos a transformada de Laplace inversa (ver apêndice A), chegaremos a

$$v(t) = v(0) \exp(-\gamma t) + \frac{1}{m} \int_0^t F_a(t-t') \exp(-\gamma t') dt', \quad (2.16)$$

em que $v(0)$ é a velocidade da partícula no instante $t = 0$. A velocidade média vale

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle \exp(-\gamma t), \quad (2.17)$$

e utilizamos a propriedade da flutuação (2.12). Com as informações que dispomos, podemos calcular a velocidade quadrática média do sistema,

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle \exp(-2\gamma t) + \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t C_F(t'-t'') \exp[-\gamma(t'+t'')] dt' dt''. \quad (2.18)$$

Utilizando a correlação das flutuações, eq. (2.14), chegamos a

$$\langle v^2(t) \rangle = \left[\langle v^2(0) \rangle - \frac{k_B T}{m} \right] \exp(-2\gamma t) + \frac{k_B T}{m}. \quad (2.19)$$

Quando o tempo tende a infinito, ou seja, $t \gg \gamma^{-1}$, temos que $\lim_{t \rightarrow \infty} \exp(-2\gamma t) = 0$, e assim

$$\langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m}. \quad (2.20)$$

Que é a velocidade quadrática média de equilíbrio para um sistema descrito pela equação de Langevin. E utilizando a expressão para a constante de difusão D , eq. (2.10), obtemos

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}. \quad (2.21)$$

Que é a relação de Einstein. O trabalho de Langevin estabeleceu o resultado de Einstein como o valor correto para a constante de difusão. O resultado era simples e direto deixando pouca margem para dúvidas. A equação de Langevin era algo mais "palpável" para os físicos acostumados com equações do movimento e o termo de flutuação facilmente entendido em termos de colisões aleatórias de moléculas já tinha sido introduzido por Boltzmann. Depois desses trabalhos, a teoria atômica e a teoria cinética sofreram grande impulso.

A equação de Langevin apresenta algumas limitações: a) utiliza um formalismo clássico; b) possui ruído descorrelacionado, enquanto diversos sistemas complexos apresentam correlações entre suas variáveis; c) prevê somente difusão normal.

2.4 Difusão anômala

Pesquisas recentes [29]-[31] mostraram outros tipos de regimes difusivos que não se manifestam de modo linear, como na eq. (2.2). Tais regimes foram denominados de difusões anômalas, e por possuírem outras propriedades, abriram um campo de estudo. Pode-se expressar sua relação do seguinte modo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle \sim t^\mu, \quad (2.22)$$

onde o expoente μ consiste no indicador do formato do regime de difusão, e é assim expresso:

$$\begin{cases} 0 < \mu < 1 \rightarrow \text{Subdifusão.} \\ \mu = 1 \rightarrow \text{Difusão normal.} \\ \mu > 1 \rightarrow \text{Superdifusão.} \end{cases} \quad (2.23)$$

As difusões anômalas compreendem as subdifusões e as superdifusões. A difusão normal consiste na equação de Einstein (2.2), devido a $\langle x^2(t) \rangle$ possuir uma evolução temporal linear no caso assintótico. Observe que μ não pode ser negativo, caso contrário, não haveria um processo de difusão, mas sim, uma contração, e para o tempo tendendo a infinito, ocorreria um colapso em uma singularidade, o que não se enquadra em nosso interesse para esse trabalho.

O hidrologista Hurst estabeleceu uma relação entre a dimensão fractal d_f da interface e o expoente difusivo μ como [32]

$$d_f = 2 - \frac{\mu}{2}. \quad (2.24)$$

Como a interface não pode ter $d_f < 1$ ou $d_f > 2$, consideramos que a dimensão fractal da interface da difusão está entre 1 e 2. Para isso ocorrer, o expoente de difusão deve se enquadrar, de acordo com a eq. (2.24), entre

$$0 < \mu < 2. \quad (2.25)$$

Temos dois casos extremos. O caso subdifusivo extremo $\mu = 0$ e o caso balístico $\mu = 2$. Para sistemas com memória, $\mu = 0$ está relacionada a característica espaciais de localização, mostraremos que corresponde aos osciladores harmônicos. Diversos experimentos tem verificado a difusão balística em motores moleculares [33, 34], fios quânticos [35], neurociência [36] e nanotubos [37].

2.5 Equação de Langevin Generalizada

Em 1964, Mori, empregando um formalismo que leva o seu nome, propôs uma generalização para a equação de Langevin, de modo a englobar os sistemas que possuem algum tipo de interação não instantânea entre as partículas [9, 10]. Tal equação se tornou uma nova ferramenta para os estudos de sistemas com memória, ou seja, sistemas em que os eventos do passado possuem certa influência no presente. Nesses sistemas, o ruído em um dado instante está correlacionado com o ruído em outro momento e a trajetória pela qual a partícula trilhou permanece como que armazenada em uma memória que influencia os fenômenos atuais. Posteriormente, Howard Lee desenvolveu um método de relações de recorrência tornando mais simples trabalhar com a equação de Langevin generalizada (*ELG*) [38, 39]. A *ELG*, no caso unidimensional, consiste em

$$m\dot{v}(t) = -m \int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + F_a(t), \quad (2.26)$$

onde $\Gamma(t)$ é a função memória do sistema e $F_a(t)$ consiste na força estocástica a que a partícula está sendo submetida. A memória surge aqui explicitamente e, em princípio, permite estudar um largo número de processos correlacionados. As funções $\Gamma(t)$ e $F_a(t)$ satisfazem as seguintes propriedades

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = 0, \quad (2.27)$$

$$\langle F_a(t) \rangle = 0, \quad (2.28)$$

$$\langle F_a(t)v(0) \rangle = 0, \quad (2.29)$$

e

$$C_F(t-t') = \langle F_a(t)F_a(t') \rangle = mk_B T \Gamma(t-t'), \quad (2.30)$$

em que $C_F(t-t')$ consiste na correlação das forças estocásticas. A eq. (2.27) assevera que o extremamente "passado" influencia progressivamente menos o sistema atual a ponto de ter uma contribuição insignificante. Note que exceto pelo fato da correlação de forças estocásticas $C_F(t-t')$ ser mais geral que uma função $\delta(t-t')$, as condições são as mesmas impostas por Langevin. O processo no qual

$$C_F(t, t') = C_F(t - t'), \quad (2.31)$$

corresponde a um ruído estacionário. A relação (2.30) é conhecida como segundo teorema de flutuação-dissipação e constitui uma generalização do teorema de flutuação-dissipação de Langevin. Nesse caso, o teorema indica que a correlação do ruído se manifesta com um certo alcance temporal, o que difere do ruído branco onde a correlação existe somente de modo instantâneo. Observe que no lado direito da eq. (2.26), o primeiro termo é a força dissipativa, enquanto o segundo termo é a força estocástica. Ambos estão intrinsecamente relacionados e o Teorema de Flutuação-Dissipação (*TFD*) retrata essa conexão. Mais adiante, demonstraremos essa relação e discorreremos a respeito das quebras no *TFD*.

Tanto a equação de Langevin quanto a sua generalização tem sido aplicada no estudo de muitos sistemas diferentes como dinâmicas de dipolos [40], redes poliméricas [41], líquidos de Lennard Jones [42], difusão em potenciais periódicos [43]-[45], sincronização de mapas caóticos [46], entre outros.

Na equação (2.26) e nos estudos desta tese, desconsideramos a aplicação de alguma força externa no sistema. Porém, no caso de considerá-la, basta adicionar o termo da força externa no segundo membro. Trabalhos recentes modelam motores moleculares considerando um potencial externo na *ELG*, o que acarreta em uma dinâmica com outras propriedades que geram um padrão de determinado comportamento coletivo [33, 34]. Um exemplo se dá ao aplicar um potencial espacialmente periódico com um formato que facilita às partículas, por um processo aleatório de choques, tenderem em determinado sentido. Tal mecanismo lembra os dispositivos do tipo escape observado em relógios. Ainda com relação a potenciais periódicos, trabalhos recentes [43]-[45] têm simulado

difusão utilizando a equação de Langevin e taxas de reação para analisar tunelamento entre sucessivos poços, obtendo bons resultados entre teoria e simulação.

Analisaremos, agora, dois casos simples de memória. A primeira memória consiste na função memória delta

$$\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t). \quad (2.32)$$

Substituindo tal memória na eq. (2.26), obtemos exatamente a equação de Langevin normal. A idéia de uma memória no formato de uma função delta visa descrever os eventos instantâneos descritos pela equação de Langevin, neste caso, a memória somente se manifestará em uma escala de tempo τ^* , tal que $\tau^* \ll \tau_m$, onde τ_m consiste no tempo médio de colisão entre as partículas. Como deveria ser, a equação de Langevin generalizada engloba a já conhecida e mais restrita equação de Langevin.

A segunda memória que proporemos é uma memória extremamente longa,

$$\Gamma(t) = \omega_0^2. \quad (2.33)$$

Observe que essa memória viola a condição de "esquecimento" da eq. (2.27). No capítulo 3, mostraremos que isso provoca a violação da condição de mistura do sistema. Se substituirmos tal memória na *ELG*, eq. (2.26), ficaremos com

$$\dot{v}(t) = -\omega_0^2 \int_0^t v(t') dt' + \frac{F_a(t)}{m}. \quad (2.34)$$

Se passarmos da variável de velocidade para posição, percebe-se que consiste numa equação de um oscilador harmônico forçado aleatoriamente. Ou seja, uma memória constante gera um movimento oscilatório e é um caso extremo de subdifusão, com $\mu = 0$, já que não ocorre difusão. Os dois exemplos que apresentamos, embora artificiais, indicam como a memória determina a difusão. Existem formas alternativas de descrever difusões anômalas. Uma delas vem a ser pelo uso das derivadas fracionárias [47]-[49].

2.6 Função memória e regime difusivo

Mostraremos, nessa seção, o desenvolvimento realizado por Morgado e colaboradores [11]-[13] que relaciona a função memória e o regime difusivo do sistema.

A equação de Langevin consiste em uma expressão para cada partícula do sistema. No entanto, como em mecânica estatística trabalha-se com o conjunto estatístico das partículas do sistema, quase sempre utilizaremos a *ELG* relacionada a algum tipo de média. Iniciamos multiplicando a *ELG* pela velocidade da partícula no instante inicial e em seguida calcularemos a média no sistema

$$m \langle v(0)\dot{v}(t) \rangle = -m \int_0^t \Gamma(t-t') \langle v(0)v(t') \rangle dt' + \langle F_a(t)v(0) \rangle. \quad (2.35)$$

Considerando que $\langle F_a(t)v(0) \rangle = 0$, eq. (2.29), obteremos

$$\dot{C}_v(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t') C_v(t') dt'. \quad (2.36)$$

Empregando as propriedades da transformada de Laplace (*TL*) apresentadas no apêndice A: convolução (A.6) e derivada (A.2), chegamos a

$$\tilde{C}_v(z) = \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = C_v(0)\tilde{R}(z). \quad (2.37)$$

O til em cima das funções serve para identificá-las quando transformadas. Neste trabalho, usaremos amplamente a transformada de Laplace e suas propriedades. Na equação acima, introduzimos a definição da função resposta $\tilde{R}(z)$

$$\tilde{R}(z) = \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (2.38)$$

Note que a função resposta é diretamente proporcional à função $\tilde{C}_v(z)$, eq. (2.37), e assim também pode ser expressa como

$$R(t) = \frac{C_v(t)}{C_v(0)}. \quad (2.39)$$

Desse modo a função $R(t)$ consiste na correlação de velocidades normalizada. Tal função terá fundamental importância neste trabalho. Ainda com relação a eq. (2.37), $C_v(0)$ consiste em

$$C_v(0) = \langle v^2 \rangle_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle, \quad (2.40)$$

ou então pode-se considerar $\langle v^2(t) \rangle$ calculado num tempo muito maior que o período médio para o sistema equilibrar.

Note que a constante de difusão definida por Kubo, $D = \int_0^\infty C_v(t) dt$, eq. (2.10), faz sentido apenas quando a integral temporal de $C_v(t)$ converge. O resultado também não faz muito sentido quando a integral é nula. Assim é mais razoável escrever a constante de difusão na forma

$$D(t) = \int_0^t C_v(t) dt, \quad (2.41)$$

e logo o desvio quadrático médio ficará

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle = 2 \lim_{t \rightarrow \infty} D(t)t. \quad (2.42)$$

O limite assintótico de $D(t)$ pode ser analisado a partir do teorema do valor final, eq. (A.7), e utilizando a eq. (2.41). Assim ficamos com

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{D}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} z \left[\frac{\tilde{C}_v(z)}{z} \right] = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{C}_v(z). \quad (2.43)$$

Utilizando a eq. (2.37) na equação acima, temos que o limite de $D(t)$ é dado por

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)}, \quad (2.44)$$

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

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \sim z^\nu, \quad (2.45)$$

em que ν é um expoente de decaimento assintótico. Então

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_\nu(0)}{z + z^\nu}, \quad (2.46)$$

Primeiramente supondo $\nu < 1$. Assim, quando $z \rightarrow 0$, o termo z^ν prevalecerá com respeito a z , de modo que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \sim \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z^\nu}. \quad (2.47)$$

Os limites $t \rightarrow \infty$ e $z \rightarrow 0$ na transformada de Laplace estão conectados e não podem ser vistos separadamente. Pode-se mostrar essa conexão na expressão acima realizando o teorema do valor final nela, de modo que encontraremos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \sim t^\nu, \quad (2.48)$$

que comparando com as equações (2.22) e (2.42) chega-se a

$$\mu = \nu + 1. \quad (2.49)$$

Deste modo conhecendo o comportamento limite da função é possível determinar o expoente da difusão.

Agora, supondo que $\nu > 1$, o termo dominante no limite da eq. (2.46) é dado por z de modo que seguindo o mesmo desenvolvimento matemático, chegaremos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \sim t, \quad (2.50)$$

ou seja, $\mu = 2$, que correspondente ao movimento balístico. Desse modo, tem-se que o expoente μ não ultrapassa o valor 2, o que está de acordo com as suposições que realizamos utilizando a dimensão fractal da interface do movimento browniano fracionário, eqs. (2.24) e (2.25). No capítulo 4, realizando uma análise do ruído, mostraremos que o valor máximo de μ é $\mu = 2$ ($\nu = 1$). De modo que mesmo transitoriamente não teremos valores de $\mu > 2$. Com a relação obtida entre os expoentes μ e ν , e juntamente com a eq. (2.45), encontramos que o comportamento da função memória quando $z \rightarrow 0$, será

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \sim z^{\mu-1}, \quad (2.51)$$

Agora nos valendo da relação entre o expoente μ e os regimes difusivos que apresentamos na eq. (2.23), e também da eq. (2.49), se deduz, utilizando a eq. (2.45), a relação entre $\tilde{\Gamma}(0)$ e as formas de difusão:

$$\tilde{\Gamma}(0) = \begin{cases} \infty, & \text{para subdifusão } (0 < \mu < 1). \\ cte \neq 0, & \text{para difusão normal } (\mu = 1). \\ 0, & \text{para superdifusivo } (\mu > 1). \end{cases} \quad (2.52)$$

Tal relação contém muitas informações, pois conhecendo-se a memória, antecipadamente se deduz em que classe de difusão o sistema se enquadra. Ou seja, uma fricção efetiva $\gamma = \tilde{\Gamma}(0)$ infinita corresponde a um processo subdifusivo, um valor nulo equivale a superdifusão, enquanto um valor constante não nulo uma difusão normal.

Na literatura é possível encontrar afirmações que as difusões anômalas ocorrem devido às correlações de longo alcance [50]. Entretanto, o trabalho de Morgado demonstrou a independência desses fenômenos, pois podem existir sistemas altamente correlacionados possuindo difusão normal, contanto que a integral da função memória em todo o tempo convirja para um valor não nulo. A dedução de Morgado será amplamente utilizada em nosso trabalho.

2.7 Conclusão

Apresentamos nesse capítulo uma revisão de conceitos e desenvolvimentos necessários para os nossos estudos que mostraremos a partir do próximo capítulo. Expomos formulações relacionadas ao movimento browniano, difusão normal e equação de Langevin; e suas generalizações como movimento browniano fracionário, difusão anômala e equação de Langevin generalizada. Apresentamos também a relação de Kubo para a constante de difusão D e em seguida apresentamos a sua generalização advinda da difusão anômala. Nesses casos, D se torna uma função do tempo, e nos tempos assintóticos para o equilíbrio possui uma lei de potência temporal. Mostramos o trabalho de Morgado que conecta a função memória com o tipo de regime difusivo.

Capítulo 3

Condição de mistura, hipótese ergódica e teorema de flutuação-dissipação

3.1 Introdução

Nesse capítulo, exporemos um dos pontos importantes de nosso trabalho que é mostrar que a hipótese ergódica (HE), a condição de mistura (CM) e o teorema de flutuação-dissipação (TFD) estão fortemente conectados, e também mostrar as condições necessárias para a violação de tais conceitos. Grande parte dos sistemas que apresentam tais violações são complexos, como por exemplo, líquidos orgânicos, modelos evolucionários, vidros de spin, entre outros. Porém mostraremos que mesmo em um sistema simples, unidimensional e sem forças externas, essas violações podem acontecer.

Apresentaremos resultados importantes da mecânica estatística e em particular das propriedades dos sistemas difusivos descritos pela ELG . Discutiremos inicialmente o conceito da condição de mistura (*mixing*), e da hipótese ergódica. Em seguida, apresentaremos as condições que violam a validade desses conceitos. Obteremos o TFD e depois, a partir da resolução da ELG encontraremos a evolução temporal da velocidade

quadrática média. E através dessa última é possível mostrar a violação do *TFD* para os fenômenos difusivos com $\mu = 2$ e $\mu = 0$. Uma dinâmica difusiva fora do equilíbrio podem levar a situações em que o *TFD* não é válido e diversos trabalhos tem verificado tais violações [51]-[58]. Experimentalmente a violação do *TFD* pode ser observada quando a temperatura do sistema não atinge a temperatura do reservatório de calor. A primeira observação de semelhante fenômeno foi apresentada por Kauzmann [54]. Ele observou que a entropia de um líquido super-resfriado é extrapolada abaixo da temperatura para formação vítrea T_v , e que pode ser menor do que a entropia de um sólido cristalino. Para evitar esse paradoxo, ele sugeriu a existência de uma temperatura spinoidal efetiva t_{sp} na fase do líquido super resfriado. Ricci-Tersenghi e colaboradores [56] e Cavagna e colaboradores [59] fizeram simulações de Monte Carlo para inversão de spins em redes quadradas com frustração, em que a temperatura $T_{ef} \neq T$. Métodos para medir essas temperaturas efetivas [53, 57] são discutidas na literatura. O grande mérito do nosso trabalho é mostrar estes resultados analiticamente, onde existiam apenas simulações.

3.2 Hipótese ergódica e condição de mistura

Desde a formulação de Boltzmann [60], a hipótese ergódica (*HE*) surge como um importante ramo de pesquisa. Existe um ramo de estudo na matemática dedicado a tal tema, embora grande parte dos resultados estejam acessíveis somente a especialistas. Espera-se que a *HE* seja válida para sistemas no equilíbrio, e para pequenos desvios desse.

Um sistema isolado e fechado é tal que nenhuma troca de matéria e energia com o ambiente circundante ocorra. Assim, a energia interna do sistema não se altera, o que significa que a trajetória no espaço de fase é limitada. Em tal sistema, a hipótese ergódica consiste em afirmar que para um tempo suficientemente grande, o sistema atingirá todos os estados acessíveis e, então, é possível estabelecer para uma variável estocástica uma equivalência entre a média tomada em um ensemble e a média temporal, isto é:

$$\overline{A(t)} = \langle A(t) \rangle, \quad (3.1)$$

onde

$$\overline{A(t)} = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} A(t+t') dt'. \quad (3.2)$$

Em várias situações, a HE é tomada como verdadeira. Nesse capítulo, mostraremos que para processos estocásticos, em particular para os limites difusivo $\mu = 0$ (localização) e $\mu = 2$ (movimento balístico), a CM , HE e o TFD falham. Considere a função de correlação para variável estocástica $v(t)$

$$C_v(t-t') = \langle v(t)v(t') \rangle. \quad (3.3)$$

O limite

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_v(t) = 0, \quad (3.4)$$

chama-se condição de mistura (*mixing*). Literalmente significa que após um tempo suficientemente grande toda informação inicial foi perdida, portanto o sistema está "terminalizado", sendo independente da maneira como foi preparado.

3.3 Violação da condição de mistura e ergodicidade

Verificaremos que a CM e a HE funcionam em processos difusivos descritos por uma ELG dentro do limite $0 < \mu < 2$. Para $\mu = 0$ e $\mu = 2$, mostraremos que esses conceitos são violados.

Na seção passada, apresentamos a condição de mistura como $\lim_{t \rightarrow \infty} C_v(t) = 0$; e também mostramos que a função de correlação de velocidade $C_v(t)$ é proporcional à função resposta $R(t)$, eq. (2.39). Assim, a CM para os casos difusivos pode ser escrita como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0. \quad (3.5)$$

Utilizando o teorema do valor final, eq. (A.7), na função $R(t)$, ficamos com

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z), \quad (3.6)$$

juntamente com a definição de $\tilde{R}(z)$, eq. (2.38), obtemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \frac{1}{1 + \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z}}. \quad (3.7)$$

O comportamento do $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z)$ já foi analisado e de acordo com a eq. (2.45) equivale a $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = bz^{\mu-1}$. Assim, ficamos com

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{1}{1 + b \lim_{z \rightarrow 0} z^{\mu-2}}. \quad (3.8)$$

De acordo com a equação acima, para $\mu \geq 2$, a função resposta, e em consequência a função de correlação das velocidades, não converge para um valor nulo. Várias são as consequências de tal resultado. Uma delas consiste que nos casos de difusão balística ($\mu = 2$) há violação da condição de mistura, já que a correlação de velocidade não se anula, isto é,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{1}{1 + b}. \quad (3.9)$$

Assim para a difusão balística o sistema continua a sofrer alguma influência de informações de suas condições iniciais. Em outras palavras, tais sistemas não satisfazem a CM , eq. (3.5), pois possuem a propriedade que $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \neq 0$. Convém salientar que é comum na literatura o engano de se supor que $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0$ para todos os regimes, inclusive para a superdifusão [61]. Não incluímos os casos $\mu > 2$, pois já mostramos que em tais casos a dimensão fractal da interface é menor do que 1; para diversas formulações desse resultado ver eq. (2.25), seção 2.6 e seção 4.3.

Para o caso extremo de $\mu = 0$ também há violação da CM . A violação acontece por um mecanismo diferente. Ao mostrarmos as propriedades da memória e ruído, apre-

sentamos a eq. (2.27) em que consideramos que o sistema gradativamente sofre menos influência de informações passadas, a ponto de ser nula a contribuição da memória quando $t \rightarrow \infty$. No caso de $\mu = 0$, verificamos pela eq. (2.51) que $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = kz^{-1}$, o que pelo teorema do valor final acarreta que

$$\lim_{z \rightarrow 0} z\tilde{\Gamma}(z) = \lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = k. \quad (3.10)$$

Ou seja, a memória não possui a propriedade exposta na eq. (2.27). Isso acarreta que o sistema sempre possui "lembrança" das condições iniciais, o que viola a *CM*. Um exemplo é o da função memória constante, isto é

$$\Gamma(t) = \omega_0^2. \quad (3.11)$$

em que ω_0 é uma constante. Se substituirmos essa memória na *ELG* gera-se um movimento oscilatório. Para tal memória, temos que

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{\omega_0^2}{z} \longrightarrow \tilde{R}(z) = \frac{z}{z^2 + \omega_0^2} \longrightarrow R(t) = \cos(\omega_0 t). \quad (3.12)$$

Ou seja, $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t)$ também não converge a zero. O caso do oscilador harmônico é extremamente interessante, pois descrevendo-o como um sistema hamiltoniano, constitui uma das poucas situações na qual a *HE* é demonstrada exatamente [62]. Nossa formulação mostra que quando existe uma memória constante ocorre violação da *HE* e *CM*.

Por outro lado, todas as difusões descritas por um expoente $0 < \mu < 2$, ou seja, difusões normais, e grande parte das subdifusões e superdifusões, satisfazem a condição de mistura, de modo que quando o sistema termaliza, não há mais "lembrança" das condições iniciais [63, 64].

3.4 Obtenção do Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado

Nessa seção, apresentaremos um desenvolvimento para demonstrar o teorema de Flutuação-Dissipação de Kubo, que fundamenta uma conexão entre as flutuações térmicas e a dissipação nos sistemas de partículas descritos pela *ELG*. Mais claramente, se entende esta ligação ao verificar que tais fenômenos surgem devido ao mesmo mecanismo microscópico das interações entre as partículas, ou seja, as flutuações térmicas decorrentes de um incessante bombardeio entre as partículas e a dissipação decorrente de uma resistência de atrito causado pelo choque entre elas.

A primeira versão do teorema, eq. (2.14), pode ser deduzida da equação de Langevin. Após Mori propor a equação de Langevin generalizada para englobar os fenômenos não-markovianos, Kubo propôs a generalização do teorema de Flutuação-Dissipação empregando a mesma nomenclatura de função memória utilizada por Mori. Mostraremos ainda nessa seção, que o Teorema da Flutuação-Dissipação (*TFD*) praticamente surge de uma reformulação na *ELG*.

O caminho pelo qual obteremos o Teorema da Flutuação-Dissipação generalizado difere do modo como Kubo o deduziu em seu trabalho [65]. Porém, partimos das mesmas considerações. Kubo costuma empregar em seus cálculos a transformada de Fourier-Laplace, ou a transformada de Fourier, enquanto nós preferimos empregar a transformada de Laplace. Para se deduzir o *TFD* serão necessários somente duas considerações:

- 1^a) A equação de Langevin generalizada;
- 2^a) A correlação $\langle v(0)F_a(t) \rangle$ ser nula, já exposta nas propriedades do ruído e memória, eq. (2.29).

De posse dessas considerações, estabelece-se um sistema de equações:

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + \frac{F_a(t)}{m}. \\ \langle v(0)F_a(t) \rangle = 0. \end{cases} \quad (3.13)$$

Ao invés de escrever somente a segunda equação de (3.13), tomaremos a primeira, a multiplicaremos por $v(0)$, tiraremos a média, para depois incluir a segunda equação de (3.13):

$$\begin{cases} \dot{v}(t) = -\int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + \frac{F_a(t)}{m}. \\ \langle v(0)\dot{v}(t) \rangle = -\int_0^t \Gamma(t-t') \langle v(0)v(t') \rangle dt' + \frac{1}{m} \langle F_a(t)v(0) \rangle \Rightarrow \\ \dot{C}_v(t) = -\int_0^t \Gamma(t-t')C_v(t')dt'. \end{cases} \quad (3.14)$$

Esse mesmo raciocínio utilizamos na passagem da eq. (2.35) para a eq. (2.36). Embora as equações do sistema acima se assemelhem, na segunda expressão utilizamos $\langle v(t')F_a(t) \rangle = 0$. Devido às convoluções, é mais adequado se trabalhar no espaço de frequências. Deste modo, realizando a transformada de Laplace do sistema, temos que

$$\begin{cases} \tilde{v}(z) = v(0)\tilde{R}(z) + \frac{1}{m}\tilde{F}_a(z)\tilde{R}(z). \\ \tilde{C}_v(z) = C_v(0)\tilde{R}(z). \end{cases} \quad (3.15)$$

Em que utilizamos a definição da função $\tilde{R}(z)$, eq. (2.38). Elevando ao quadrado a primeira equação de (3.15), realizando a média no sistema e depois utilizando as relações (B.8) e (B.9) do apêndice B, ficamos com

$$\begin{cases} \frac{\tilde{C}_v(z)}{z} = \frac{\tilde{C}_F(z)}{m^2z}\tilde{R}^2(z) + \langle v^2(0) \rangle \tilde{R}^2(z). \\ \tilde{C}_v(z) = C_v(0)\tilde{R}(z). \end{cases} \quad (3.16)$$

Juntando as duas equações do sistema (3.16), teremos

$$\frac{C_v(0)}{z} = \frac{\tilde{C}_F(z)}{m^2z}\tilde{R}(z) + \langle v^2(0) \rangle \tilde{R}(z). \quad (3.17)$$

Utilizando as eqs. (2.38) e (2.40), chegamos a

$$\langle v^2 \rangle_{eq} \left(1 + \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z} \right) = \frac{\tilde{C}_F(z)}{m^2z} + \langle v^2(0) \rangle. \quad (3.18)$$

Efetuada a transformada de Laplace inversa na expressão, e como sempre estudaremos os casos de $t > 0$, anularemos os termos com valores constantes multiplicados pela delta de Dirac. Assim, teremos

$$\int_0^t \langle v^2 \rangle_{eq} \Gamma(t') dt' = \int_0^t \frac{C_F(t')}{m^2} dt'. \quad (3.19)$$

Como a igualdade acima é válida para qualquer instante t , contanto que o sistema esteja em equilíbrio térmico, então encontramos uma primeira forma de apresentação do Teorema da Flutuação-Dissipação generalizado

$$C_F(t) = m^2 \langle v^2 \rangle_{eq} \Gamma(t). \quad (3.20)$$

E se considerarmos a validade do Teorema da equipartição da energia, ou seja, $\langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m}$ supondo somente um grau de liberdade, o de translação, chegamos a

$$C_F(t) = mk_B T \Gamma(t). \quad (3.21)$$

A expressão acima também é conhecida como o Teorema de Flutuação-Dissipação generalizado, ou então segundo Teorema de Flutuação-Dissipação. Estamos supondo que o ruído é estacionário de modo que

$$C_F(t, t') = C_F(t - t') = \langle F_a(t) F_a(t') \rangle = \langle F_a(t') F_a(t) \rangle = C_F(t' - t). \quad (3.22)$$

O que nos indica que a função $C_F(t)$ é par. Em consequência, $\Gamma(t)$ também o é segundo o *TFD*.

3.5 Violação do Teorema de Flutuação-Dissipação

3.5.1 Resolução da *ELG*

Uma consideração necessária para a validade do *TFD* é que as variáveis dinâmicas dependentes do tempo devem ser definidas no equilíbrio. A presença de efeitos não-lineares ou uma dinâmica fora do equilíbrio pode levar a situações onde o *TFD* não seja válido [15, 53]. Os processos com memória dos sistemas de vidros de spins são bons exemplos [51],[54]-[58].

Mostraremos agora uma situação simples em que a violação do *TFD* aparece. Isso é importante, pois indica a possibilidade de estudarmos estruturas mais complexas que violam o *TFD*, como também novos métodos de tais sistemas serem investigados em bases matemáticas mais sólidas.

Para isso, primeiramente exporemos a resolução da *ELG*. Consideraremos no instante inicial, uma distribuição de velocidade $v(0)$. Ao aplicar a transformada de Laplace na *ELG* e isolar $\tilde{v}(z)$, encontramos para uma partícula

$$\tilde{v}(z) = v(0) \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)} + \frac{1}{m} \tilde{F}_a(z) \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (3.23)$$

As propriedades das transformadas de Laplace utilizadas estão apresentadas no apêndice A. Para prosseguir, substituímos a definição de $\tilde{R}(z)$, eq. (2.38), na equação acima, aplicamos a transformada de Laplace inversa, e obtemos a seguinte equação,

$$v(t) = v(0)R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t F_a(t')R(t-t')dt'. \quad (3.24)$$

Se conseguíssemos a expressão analítica para a transformada de Laplace inversa da função de $\tilde{R}(z)$, eq. (2.38), então a eq. (3.24) consistiria na solução analítica da *ELG* e poderíamos estudar a dinâmica dos fenômenos com memória não somente no equilíbrio, mas também nos tempos transientes do sistema.

Infelizmente existem poucas soluções analíticas para $R(t)$. Neste capítulo tentamos obter soluções assintóticas para as grandezas de interesse. Entretanto, antes de prosseguirmos, vamos estudar o caso especial da equação de Langevin normal, ou seja, para o caso da EL sem memória. Como já apresentamos anteriormente, eq. (2.32), a função memória para esses casos equivale a

$$\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t), \quad (3.25)$$

logo $\tilde{\Gamma}(z) = \gamma$ e assim

$$\tilde{R}(z) = \frac{1}{z + \gamma} \Rightarrow R(t) = \exp(-\gamma t). \quad (3.26)$$

Desse modo, a eq. (3.24) torna-se

$$v(t) = v(0) \exp(-\gamma t) + \frac{\exp(\gamma t)}{m} \int_0^t F_a(t') \exp(-\gamma t') dt'. \quad (3.27)$$

Exatamente a já conhecida solução da equação de Langevin para ruídos brancos, eq. (2.16).

3.5.2 Equação íntegro-diferencial para $R(t)$

encontraremos uma expressão para a função resposta $R(t)$ que será necessária na próxima subseção referente ao cálculo da velocidade quadrática média. O intuito é expressar a função $\tilde{R}(z)$ no espaço temporal. Nesse sentido, partindo da eq. (2.38), a rearranjaremos de modo a obter

$$z\tilde{R}(z) - 1 = -\tilde{R}(z)\tilde{\Gamma}(z). \quad (3.28)$$

Realizando a transformada de Laplace inversa da eq. (2.37), encontraremos $C_v(t) = C_v(0)R(t)$. Dessa relação se deduz que no instante inicial, $R(0) = 1$, e por tal motivo podemos substituí-lo no segundo termo da eq. (3.28). Diante disso, ao aplicar as

propriedades da transformada de Laplace inversa, eqs. (A.2) e (A.6), encontraremos

$$\dot{R}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')R(t')dt'. \quad (3.29)$$

A expressão (3.29) equivale à expressão (2.38), com a diferença de ambas estarem representadas em espaços diferentes. A mudança de uma equação para a outra ocorre simplesmente efetuando a transformada de Laplace ou sua inversa.

3.5.3 Evolução temporal da velocidade quadrática média

Para obtermos uma expressão para $\langle v^2(t) \rangle$, elevaremos ao quadrado a eq. (3.24) e calcularemos a média supondo o ensemble no equilíbrio térmico

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle R^2(t) + \frac{2}{m} \int_0^t \langle v(0)F_a(t') \rangle R(t)R(t-t')dt' + \\ \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle F_a(t')F_a(t'') \rangle R(t')R(t'')dt'dt''. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Utilizando as propriedades do ruído, eqs. (2.27)-(2.30), obtemos

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle R^2(t) + \langle v^2 \rangle_{eq} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t'-t'')R(t')R(t'')dt'dt''. \quad (3.31)$$

A equação (3.31) está em uma forma inconveniente, pois as suas funções estão acopladas. Vários resultados na literatura correspondem a soluções numéricas da *ELG*. Ver, por exemplo, Srokowski e referencias citadas [50, 66], onde um método de Monte-Carlo é usado para o estudo de difusão. A obtenção de resultados analíticos é um dos objetivos da física teórica. Mesmo sem uma solução analítica completa do problema, Oliveira e colaboradores [12] mostraram, utilizando resultados assintóticos, que as simulações de Srokowski não classificam as difusões corretamente. Finalmente, nos próximos parágrafos mostraremos os resultados para a velocidade quadrática média, através de um processo de desacoplamento. Para isso, nos concentraremos nas integrais da eq. (3.31). Então,

temos:

$$\begin{aligned} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt'' &= \int_0^t R(t') \left[\int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt' \\ &= \int_0^t R(t') \left[\int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt' + \int_0^t R(t') \left[\int_{t'}^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Podemos inverter a ordem de integração do último termo de (3.32), de maneira a encontrarmos,

$$\int_0^t R(t') \left[\int_{t'}^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt' = \int_0^t R(t'') \left[\int_0^{t''} \Gamma(t' - t'') R(t') dt' \right] dt''. \quad (3.33)$$

A partir do resultado acima e considerando que a função memória é uma função par, (ver discussões da eq. (3.22)), podemos perceber que os dois termos da eq. (3.32) são idênticos, o que acarreta

$$\int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt'' = 2 \int_0^t R(t') \left[\int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \quad (3.34)$$

Substituindo a equação acima em (3.31), teremos

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle R^2(t) + 2 \langle v^2 \rangle_{eq} \int_0^t R(t') \left[\int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \quad (3.35)$$

A integral dentro do colchete é a mesma presente na relação da função resposta exposta na eq. (3.29). Substituindo essa relação na eq. (3.35), ficamos com

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle R^2(t) + 2 \langle v^2 \rangle_{eq} \int_0^t R(t') \left[-\dot{R}(t') \right] dt'. \quad (3.36)$$

$$\langle v^2(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle R^2(t) - 2 \langle v^2 \rangle_{eq} \int_0^t \frac{1}{2} \frac{d[R^2(t')]}{dt'} dt'. \quad (3.37)$$

Prosseguindo os cálculos e lembrando que $R(0) = 1$, obteremos a equação da velocidade quadrática média em função de $R(t)$:

$$\langle v^2(t) \rangle = \left[\langle v^2(0) \rangle - \langle v^2 \rangle_{eq} \right] R^2(t) + \langle v^2 \rangle_{eq}. \quad (3.38)$$

A expressão acima nos permite conhecer melhor a dinâmica do fenômeno difusivo a partir da evolução temporal da velocidade quadrática média.

Verifiquemos essa equação para os casos sem memória. Incluindo a função $R(t)$ do caso da EL , eq. (3.26), na eq. (3.38), temos que

$$\langle v^2(t) \rangle = \left[\langle v^2(0) \rangle - \langle v^2 \rangle_{eq} \right] \exp(-2\gamma t) + \langle v^2 \rangle_{eq}, \quad (3.39)$$

onde recaímos na já conhecida equação da velocidade quadrática média para o caso da EL sem memória em que obtivemos na eq. (2.19). Observe que quando $t \rightarrow \infty$, $\lim_{t \rightarrow \infty} \exp(-2\gamma t) = 0$, e assim $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \langle v^2 \rangle_{eq}$.

3.5.4 Violação do Teorema de Flutuação-Dissipação

Nesta seção atingiremos o objetivo principal deste capítulo que é a verificação da falha das condições do TFD nos processos difusivos com $\mu = 0$ e 2. Como veremos, a violação do TFD está associada a violação da CM e da HE . Vamos estudar a equação para a velocidade quadrática média, eq. (3.38), no caso quando o sistema tende ao equilíbrio, ou seja, quando $t \rightarrow \infty$. Nesse caso, ficaremos com

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \left[\langle v^2(0) \rangle - \langle v^2 \rangle_{eq} \right] \left[\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \right]^2 + \langle v^2 \rangle_{eq}. \quad (3.40)$$

Vamos considerar somente os casos não-triviais, em que o sistema se inicia fora do equilíbrio, ou seja, $\langle v^2(0) \rangle \neq \langle v^2 \rangle_{eq}$. De acordo com a eq. (2.40) fica claro que o $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t)$ deve ser nulo a fim de que a velocidade quadrática média convirja para seu valor de equilíbrio, $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \langle v^2 \rangle_{eq}$.

Recaímos, então, no mesmo caso exposto ao mostrar a violação da condição de mistura. Isto é, recaímos na necessidade da função resposta $R(t)$ (e logo da função de correlação das velocidades) convergir para zero quando $t \rightarrow \infty$. Se essa convergência ocorrer, então a velocidade quadrática média vai para seu valor de equilíbrio.

Já mostramos que $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t)$ não será zero nos casos de difusão balística ($\mu = 2$) e nos casos de subdifusão em que $\mu = 0$. Isso acarreta o surgimento de um estado meta-estável em que o sistema não termaliza na temperatura do reservatório. A formulação do *TFD* pressupõe que o sistema se encontra no equilíbrio térmico com o reservatório, desse modo implica que o *TFD* é violado nos casos de difusão balística ($\mu = 2$) e subdifusão em que $\mu = 0$.

Mostramos, desta maneira, a violação do *TFD* para uma situação simples e fundamental, pois o sistema é unidimensional, linear e sem forças externas.

3.5.5 Temperatura efetiva

Se a velocidade quadrática média pode ser associada com uma dada temperatura pelo teorema da equipartição, então temos que $\langle v^2(0) \rangle \sim T_0$ para uma temperatura inicial, T para a temperatura do reservatório, e T_{ef} para a temperatura efetiva final. De modo que a eq. (3.38) torna-se

$$T_{ef}(t) = T + R^2(t)[T_0 - T]. \quad (3.41)$$

Já mostramos que a *CM* é satisfeita para $0 < \mu < 2$. Porém, para o movimento balístico, $\mu = 2$, isso não ocorre, de modo que o sistema nunca termaliza para a temperatura do reservatório, a não ser que já comece no equilíbrio. O sistema adquire uma temperatura diferente do reservatório e esta temperatura efetiva é um sinal de meta-estabilidade encontrada por exemplo em vidros de spin, onde o *TFD* não vale [15],[54]-[56],[67].

Como discutimos na introdução, isto foi observado por Kauzmann [54] e vem sendo observado teórica e experimentalmente em uma série de sistemas [53, 56, 57, 59].

3.6 Ruído

Nos capítulos anteriores, nós mostramos que é possível conhecer a dinâmica da difusão através do comportamento da função memória ou $\tilde{\Gamma}(z \rightarrow 0) \sim z^\nu$. Conseqüentemente, para avançarmos na nossa análise precisamos colocar em base mais física o próprio conceito de memória o que faremos nessa seção, onde associamos memória ao ruído. Um aspecto fundamental dos processos estocásticos é o ruído. Uma força estocástica genérica $F_a(t)$ pode ser decomposta em um conjunto de osciladores harmônicos da forma

$$F_a(t) = \int_0^\infty a(\omega) \cos[\omega t + \phi(\omega)] d\omega. \quad (3.42)$$

A função $\phi(\omega)$ é uma fase aleatória cujo valor está no intervalo $-\pi < \phi(\omega) < \pi$, e que possui a propriedade de ser descorrelacionada, ou seja,

$$\langle \phi(\omega)\phi(\omega') \rangle = \frac{\pi^2}{3} \delta(\omega - \omega'), \quad (3.43)$$

o valor $\pi^2/3$ é o valor esperado para $\langle \phi^2 \rangle$ e o obtemos do seguinte modo

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi^2 d\phi = \frac{\pi^2}{3}. \quad (3.44)$$

Tal propriedade para ϕ nos permite utilizar nas simulações os geradores de números aleatórios dos próprios compiladores. A flutuação no instante $t + \tau$ será

$$F_a(t + \tau) = \int_0^\infty a(\omega) \cos[\omega(t + \tau) + \phi(\omega)] d\omega. \quad (3.45)$$

Então a correlação das forças aleatórias será

$$\langle F_a(t)F_a(t + \tau) \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty a(\omega)a(\omega') \langle \cos[\omega t + \phi(\omega)] \cos[\omega'(t + \tau) + \phi(\omega')] \rangle d\omega d\omega', \quad (3.46)$$

Utilizando a propriedade da soma dos argumentos do cosseno, ficamos com

$$\begin{aligned}
\langle F_a(t)F_a(t + \tau) \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\infty a(\omega)a(\omega') \\
&\left\{ \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos(\omega t) \cos(\omega' t) dt \right] \cos[\phi(\omega)] \cos[\omega' \tau + \phi(\omega')] \right. \\
&- \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos(\omega t) \sin(\omega' t) dt \right] \cos[\phi(\omega)] \sin[\omega' \tau + \phi(\omega')] \quad (3.47) \\
&- \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin(\omega t) \cos(\omega' t) dt \right] \sin[\phi(\omega)] \cos[\omega' \tau + \phi(\omega')] \\
&\left. + \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin(\omega t) \sin(\omega' t) dt \right] \sin[\phi(\omega)] \sin[\omega' \tau + \phi(\omega')] \right\} d\omega d\omega'.
\end{aligned}$$

No lado direito da igualdade, as integrais do segundo e do terceiro termo serão nulas,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos(\omega t) \sin(\omega' t) dt = 0, \quad (3.48)$$

pois as funções integradas são ímpares. Utilizando a propriedade $\cos(\omega t) \cos(\omega' t) = (1/2) \{ \cos[(\omega + \omega') t] + \cos[(\omega - \omega') t] \}$, a integral do primeiro termo ficará

$$\begin{aligned}
&\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \cos(\omega t) \cos(\omega' t) dt \quad (3.49) \\
&= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \left\{ \frac{\sin[(\omega + \omega')T]}{\omega + \omega'} + \frac{\sin[(\omega - \omega')T]}{\omega - \omega'} \right\} = \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega').
\end{aligned}$$

O último termo ocorre pois ω e ω' são positivos, então quando $T \rightarrow \infty$ todos os termos vão a zero, pois o denominador tende a infinito, enquanto o numerador fica limitado a um intervalo, exceto na situação em que $\omega = \omega'$. Utilizando o mesmo raciocínio para o quarto membro, encontraremos:

$$\begin{aligned}
&\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \sin(\omega t) \sin(\omega' t) dt \quad (3.50) \\
&= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \left\{ -\frac{\sin[(\omega + \omega')T]}{\omega + \omega'} + \frac{\sin[(\omega - \omega')T]}{\omega - \omega'} \right\} = \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega').
\end{aligned}$$

Empregando as propriedades de ortogonalidade das funções senos e cossenos, o primeiro e o quarto membro sobrevivem, de modo que chegamos a

$$\begin{aligned} \langle F_a(t)F_a(t + \tau) \rangle &= \\ \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty a(\omega)a(\omega')\delta(\omega - \omega') \{ \cos [\phi(\omega)] \cos [\omega'\tau + \phi(\omega')] + \sin [\phi(\omega)] \sin [\omega'\tau + \phi(\omega')] \} d\omega d\omega'. \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\langle F_a(t)F_a(t + \tau) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\infty a^2(\omega) \{ \cos [\phi(\omega)] \cos [\omega\tau + \phi(\omega)] + \sin [\phi(\omega)] \sin [\omega\tau + \phi(\omega)] \} d\omega. \quad (3.52)$$

Utilizando a propriedade da soma dos argumentos do cosseno, temos que a correlação das forças será

$$\begin{aligned} \langle F_a(t)F_a(t + \tau) \rangle &= \int_0^\infty \frac{a^2(\omega)}{2} \cos(\omega\tau) d\omega, \\ &= mk_B T \Gamma(\tau), \end{aligned} \quad (3.53)$$

em que utilizamos o *TFD*, eq. (2.30). Assim

$$\Gamma(\tau) = \int_0^\infty \frac{a^2(\omega)}{2mk_B T} \cos(\omega\tau) d\omega, \quad (3.54)$$

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos(\omega t) d\omega, \quad (3.55)$$

em que trocamos a variável muda τ por t e $\rho(\omega)$ vale

$$\rho(\omega) = \frac{a^2(\omega)}{2mk_B T}. \quad (3.56)$$

A função $\rho(\omega)$ é a densidade de estados do ruído (*DER*). Observe que para um ruído estacionário da forma da eq. (3.42), a correlação depende apenas da diferença dos tempos, eq. (3.53). Com as informações acima, a força estocástica $F_a(t)$, eq. (3.42), em função da densidade de estados de ruído será

$$F_a(t) = \sqrt{2mk_B T} \int_0^\infty \rho(\omega)^{\frac{1}{2}} \cos[\omega t + \phi(\omega)] d\omega. \quad (3.57)$$

De posse da eq. (3.57), podemos gerar nas nossas simulações uma sequência de números aleatórios com correlação no tempo proporcional ao formato da função memória proposta. E somente é necessário o gerador de números aleatórios descorrelacionado para os termos de ϕ . Isso porque, para simular computacionalmente um processo difusivo descritos pela *ELG*, é necessário que a força estocástica F_a possua as propriedades expostas nas eqs. (2.28)-(2.30). Por esse motivo, não se pode simplesmente utilizar um gerador de números aleatórios usual, pois, nesse caso, os números gerados são descorrelacionados (ou pelo menos pretendem ser), o que acarreta que não retratarão uma correlação proporcional a uma memória dada.

Já apresentamos o seguinte comportamento assintótico da função memória: $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \sim z^{\mu-1}$, eq. (2.51). Então, se aplicarmos a transformada de Laplace na eq. (3.55), e realizarmos o limite para $z \rightarrow 0$, encontramos

$$\gamma = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = \int_0^\infty \rho(\omega) \lim_{z \rightarrow 0} \left(\frac{z}{z^2 + \omega^2} \right) d\omega = \frac{\pi}{2} \rho(0). \quad (3.58)$$

Esse resultado que obtivemos é muito relevante, pois a fricção (γ) é proporcional à densidade de estado na origem. Isso mostra como os modos de baixa frequência determinam o tipo de difusão. De acordo com a eq. (2.52), um sistema que tenha *DER* finita na origem, tem fricção finita e logo apresenta difusão normal. Se a densidade de estados divergir para infinito na origem, consiste num sistema subdifusivo. Finalmente, a superdifusão tem *DER* nula na origem, isto é, uma fricção nula.

Se por algum motivo quisermos gerar os números aleatórios a partir da função memória, precisaremos gerar a *DER* e depois utilizar a eq. (3.57). Para gerarmos a *DER*, multiplicamos a eq. (3.55) por $\cos(\omega't)$, integramos de $-\pi$ a π , e utilizamos as propriedades de ortogonalidade da função cosseno, de modo que encontramos

$$\int_{-\pi}^{\pi} \Gamma(t) \cos(\omega't) dt = \int_0^\infty \rho(\omega) \int_{-\pi}^{\pi} \cos(\omega t) \cos(\omega't) dt, \quad (3.59)$$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \Gamma(t) \cos(\omega t) dt. \quad (3.60)$$

Observe que para uma memória proposta, a eq. (3.60) permite calcular analiticamente a função da densidade de estados $\rho(\omega)$, e pela eq. (3.55) se faz o inverso.

Agora que já mostramos que as baixas frequências na densidade de estado determinam o tipo de difusão, vamos analisar alguns exemplos. Considere a distribuição de Debye para uma rede harmônica unidimensional:

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma^*}{\pi}, & \text{se } \omega < \omega_s, \\ 0, & \text{se } \omega > \omega_s, \end{cases} \quad (3.61)$$

em que γ^* é uma constante e ω_s é a frequência de Debye. Pela formulação apresentada, já podemos afirmar que a *DER* proposta gerará uma difusão normal, pois $\rho(0) = \frac{2\gamma^*}{\pi}$, ou seja, pela eq. (3.58), $\gamma = \gamma^*$ que é uma constante. Utilizando a eq. (3.55), encontraremos que

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma}{\pi} \int_0^{\omega_s} \cos(\omega t) d\omega = \frac{2\gamma}{\pi} \left[\frac{\sin(\omega_s t)}{t} \right]. \quad (3.62)$$

Podemos também analisar o tipo de difusão tomando a transformada de Laplace de $\Gamma(t)$,

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{2\gamma}{\pi} \arctan\left(\frac{\omega_s}{z}\right), \quad (3.63)$$

e com a finalidade de utilizar a relação obtida por Morgado, encontramos que

$$\tilde{\Gamma}(0) = \gamma. \quad (3.64)$$

Exatamente da forma que obtivemos utilizando da *DER* na origem. Utilizando a eq. (3.64) e a relação de Morgado, temos que, quando $\gamma \neq 0$ a difusão é normal.

Consideremos outro exemplo. Dado a seguinte *DER*

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma^*}{\pi}, & \text{se } \omega_1 < \omega < \omega_2 \\ 0, & \text{outros} \end{cases}. \quad (3.65)$$

Para $\omega_1 = 0$, recaímos no exemplo anterior, que é a densidade de estados de Debye para um ruído térmico composto por fónons acústicos. Portanto, para $\omega_1 = 0$, temos difusão normal. Para $\omega_1 \neq 0$, temos superdifusão, já que $\rho(0) = 0$. Essa *DER* é um modo simples de produzir difusão balística [12, 15]. Como existe uma janela, $0 < \omega < \omega_1$, onde não existe flutuações de modos, isso introduz um mecanismo muito prático para controle de simulações. Utilizando a eq. (3.55), encontraremos a seguinte função memória

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma^*}{\pi} \left[\frac{\sin(\omega_2 t)}{t} - \frac{\sin(\omega_1 t)}{t} \right], \quad (3.66)$$

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{2\gamma^*}{\pi} \left[\arctan\left(\frac{\omega_2}{z}\right) - \arctan\left(\frac{\omega_1}{z}\right) \right], \quad (3.67)$$

logo no limite $z \rightarrow 0$

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = \frac{2\gamma^*}{\pi} \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_2} \right) z. \quad (3.68)$$

Com o resultado acima e de acordo com a eq. (2.51), se extrai que $\mu = 2$, ou seja, difusão balística. Na próxima seção, utilizaremos essa *DER* para as nossas simulações.

3.7 Simulações computacionais de sistemas difusivos

Uma das motivações que nos levou a pesquisar analiticamente sobre a possível não validade das condições do *TFD* nos casos superdifusivos se deu com os resultados de simulações realizadas por Morgado, onde apareciam violações nos resultados ao se utilizar funções memórias de regimes superdifusivos balísticos. Desse contexto, resolvemos realizar o desenvolvimento matemático das seções anteriores, o que nos permitiu classificar os tipos de superdifusão e em seguida afirmar a inconsistência do *TFD* para os casos balísticos. Neste momento é interessante mostrarmos algumas simulações computacionais que apresentem o comportamento de alguns sistemas difusivos. Agradecemos a Morgado por ter-nos disponibilizado os resultados de algumas de suas simulações. A simulação foi feita com a *ELG*, e a partir dela, obtivemos a evolução da velocidade quadrática média

do sistema. Como nosso interesse está nos estados de equilíbrio, vamos calcular o valor de $\langle v^2 \rangle_{eq}$ para em seguida compararmos com a formulação analítica que desenvolvemos para obter $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle$. A memória que escolhemos se comporta com o formato da eq. (3.66), conseqüentemente possui uma $\rho(\omega)$ no formato da eq. (3.65). Lembrando que para essa memória haverá regime superdifusivo sempre que $\omega_1 \neq 0$, e difusão normal quando $\omega_1 = 0$. Para facilitar a simulação e a visualização, consideramos a equação da velocidade quadrática média, eq. (3.40), normalizada em relação a $\langle v^2 \rangle_{eq}$, isto é, tomamos $\frac{k_B T}{m} = 1$, de modo que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = [\langle v^2(0) \rangle - 1] \left[\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \right]^2 + 1. \quad (3.69)$$

Ou seja, $\langle v^2(t) \rangle$ e $\langle v^2(0) \rangle$ estão normalizadas. Para o caso da difusão normal, como $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0$, esperamos então que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = 1. \quad (3.70)$$

Para o caso superdifusivo, utilizaremos a eq. (3.7) juntamente com a eq. (3.68) para analisar o $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t)$ para a função memória estudada, de modo que chegaremos a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{1}{1 + \frac{2\gamma^*}{\pi} \left(\frac{1}{\omega_1} - \frac{1}{\omega_2} \right)}. \quad (3.71)$$

Substituindo a equação acima na equação da velocidade quadrática média, eq. (3.69), encontraremos

$$\lambda^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle v^2(t) \rangle}{\langle v^2 \rangle_{eq}} = 1 - \left(\frac{2\omega_1}{\omega_1 + \omega_2} \right)^2, \quad (3.72)$$

em que definimos λ^* como a velocidade quadrática média normalizada e $\gamma^* = \frac{\pi\omega_2}{4}$. Pela eq. (3.72) obtêm-se a velocidade quadrática média assintótica para a função memória descrita pela eq. (3.66). Observe que para $\omega_1 \neq 0$, o valor final de $\langle v^2(t) \rangle$ é diferente do valor de equilíbrio, isto é, $\langle v^2(t \rightarrow \infty) \rangle \neq 1$. A diferença cresce a medida que a lacuna

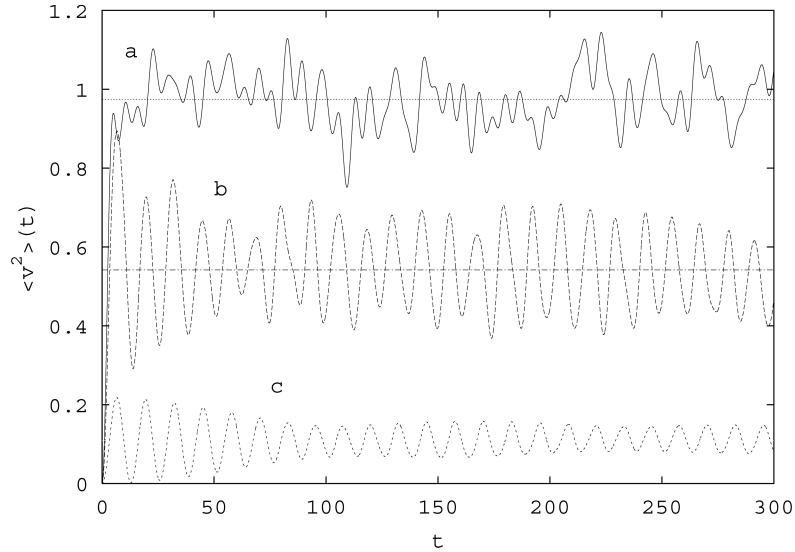


Figura 3-1: Velocidade quadrática média normalizada em função do tempo, para três sistemas difusivos gerados com a memória da Eq. (3.66). Utilizamos $\omega_2 = 0.5$ e $\omega_1 = 0, 0.25, 0.45$ nas curvas a, b, c , respectivamente. A curva a equivale a uma difusão normal. As curvas b e c equivalem a superdifusão.

entre 0 e ω_1 aumenta, isto é, quando ω_1 cresce e mais modos de baixa frequência são retirados do banho térmico.

Simulamos a *ELG* para um conjunto de 10000 partículas que começam no repouso e na origem. Utilizamos a memória apresentada na eq. (3.66) com $\omega_2 = 0.5$ e diferentes valores de ω_1 . Os resultados dessa simulação são mostradas na Fig. 3-1, onde plotamos $\langle v^2(t) \rangle$ versus t . A curva a consiste em um sistema de difusão normal com $\omega_1 = 0$. A curva b foi gerada utilizando $\omega_1 = 0,25$, ou seja, um sistema superdifusivo. Enquanto a curva c consiste também em um regime superdifusivo, porém com $\omega_1 = 0,45$. Observe que nos casos de superdifusão o $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle \neq 1$ e para difusão normal o $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = 1$.

Na Fig. 3-2, plotamos o valor final de $\langle v^2(t) \rangle / \langle v^2 \rangle_{eq}$ em função de ω_1 . A linha contínua é obtida pela eq. (3.72), os pontos por simulações semelhantes a da Fig. 3-1. Observe pela Fig. 3-1 que o processo oscilatório não terminou de modo que tomamos como valor final a média nas diversas oscilações como mostrada nas curvas (a) e (b) da

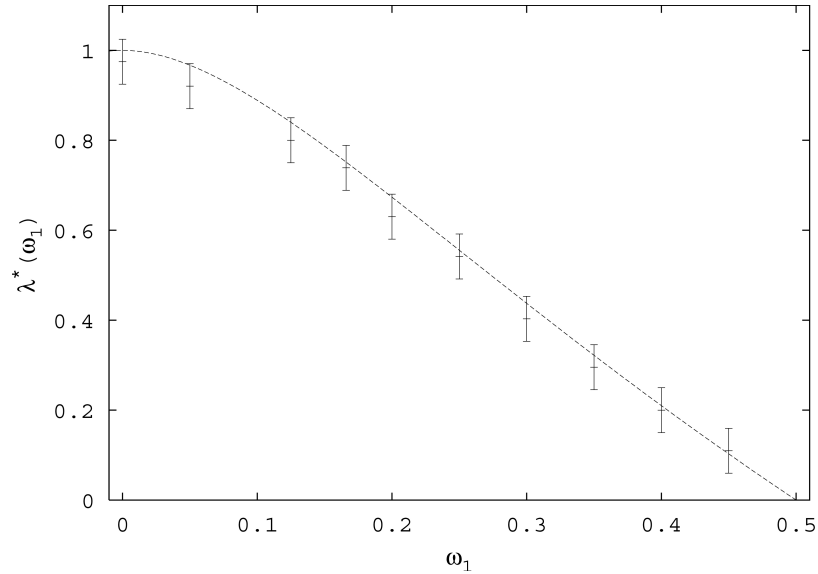


Figura 3-2: Gráfico de λ^* em função de ω_1 . Plotamos a curva que representa a previsão teórica apresentada na Eq. (3.72), juntamente com os pontos λ^* para diversos ω_1 obtidos por simulação e descritas na Fig 3-1.

Fig. 3-2. Verifica-se a concordância entre a simulação e o resultado obtido pelo teorema do valor final.

Pelas informações apresentadas na Fig. 3-2, é possível se verificar o quanto o valor da velocidade quadrática média de equilíbrio obtido pela simulação do conjunto de partículas regidas pela *ELG* se ajustam com os valores esperados por nossa formulação analítica. Verificamos dessa maneira que as difusões balísticas violam a *CM*, *HE* e o *TFD*. Nossa formulação nos incita a tentar ampliar as bases matemáticas dos cálculos a fim de abarcar sistemas mais complexos, já que trabalhamos com um sistema simples, unidimensional e sem forças externas.

3.8 Conclusão

Nesse capítulo, apresentamos um dos pontos centrais de nosso estudo. Mostramos que a condição de mistura na difusão é uma informação muito importante para compreender o

sistema difusivo. Utilizando a função correlação de velocidade mostramos que as difusões do tipo oscilador harmônico e as difusões balísticas violam a condição de mistura, o que acarreta violação da propriedade ergódica e do teorema de flutuação-dissipação de Kubo. Mostramos uma formulação desenvolvida por nós para se obter o TFD e em seguida para a equação da velocidade quadrática média. Dessa última e nos valendo da condição de mistura mostramos a violação do TFD para os mesmos sistemas que violam a condição de mistura. Em seguida apresentamos a função memória obtida a partir de uma densidade de estados de ruídos. Mostramos que a partir dessa densidade de estados é possível caracterizarmos o tipo de difusão somente com a informação para a menor frequência. E, para finalizar, utilizamos a densidade de estados para gerar ruídos correlacionados no tempo e expomos simulações realizadas com o intuito de verificar a existência das temperaturas efetivas nos sistemas superdifusivos. Os dados obtidos da simulação se ajustaram aos previstos por nossa formulação teórica. E todos os nossos resultados foram obtidos utilizando uma formulação para um sistema simples, unidimensional e sem forças externas.

Capítulo 4

Função de correlação: comportamento não-exponencial

4.1 Introdução

A pesquisa sobre as propriedades de relaxação dos sistemas dinâmicos e, em particular, sobre sua universalidade, tem exigido um grande esforço nas últimas décadas. Uma crescente literatura tem observado relaxação não exponencial em sistemas coloidais super-resfriados [68], materiais granulares e vidros [69, 70], cristais líquidos [71, 72], proteínas hidratadas [73], crescimento [74], plasma [75] e redes com vórtices desordenados [76]. Os principais processos de relaxação conhecidos são a exponencial comum, a exponencial esticada e as leis de potência. Neste capítulo, mostraremos que a função de relaxação é uma função par, o que descarta todos os resultados anteriores. Entretanto, como não poderia deixar de ser, mostraremos que a função de correlação pode se aproximar de um desses casos como limite assintótico. Desse modo, a difusão normal para ruídos de banda larga, isto é $\omega_s/\gamma \gg 1$ na eq. (3.61), pode ser aproximada por uma exponencial para tempos maiores que $\tau_s = \omega_s^{-1}$. Para tempos menores, o resultado é aproximado por uma função cosseno, que tem derivada nula na origem.

Ainda para a difusão normal, analisaremos que quando o sistema se equilibra, o comportamento de sua função de correlação se assemelha ao de um sistema sem memória, de modo que não conseguimos identificar características que os distinguem. Isso significa que um sistema não-markoviano comporta-se como markoviano no equilíbrio. Tal característica foi verificada experimentalmente nos trabalhos de Merikoski e outros [3].

4.2 Difusão Normal

4.2.1 Formatos assintóticos da função de correlação

Antes de analisar a difusão anômala, estudaremos com mais detalhes a difusão normal. Analisaremos o comportamento da função resposta, para tempos pequenos, ou seja, no começo da dinâmica, e para tempos no equilíbrio, ou seja, para $t \rightarrow \infty$.

Primeiramente vamos mostrar que a função é par. Considere $A(t)$ como uma variável dinâmica clássica, neste caso $C_a(t) = \langle A(t)A(0) \rangle = \langle A(0)A(t) \rangle = C_a(-t)$, já que as variáveis $A(t)$ e $A(0)$ comutam. De outro modo, tem-se que no caso geral, se $F(t)$ é uma função par em t , é uma propriedade das transformadas de Laplace que a transformada $\tilde{F}(z)$ será então ímpar em z , ou seja, $\tilde{F}(-z) = -\tilde{F}(z)$. Assim, como $\Gamma(t)$ é uma função par, ver eq. (3.22), então $\tilde{\Gamma}(z)$ é ímpar e $\tilde{R}(z) = 1/[z + \tilde{\Gamma}(z)]$ também é ímpar. Invertendo o argumento concluímos que $R(t)$ é par. Vainstein e colaboradores [16] usaram este argumento para fazer uma construção de $R(t)$ como uma série de potências pares de t .

Vamos agora estudar a dinâmica da função de correlação para curtas escalas tempo. De acordo com a eq. (3.29), $R(t)$ possui derivada nula na origem temporal, portanto a função de correlação não pode ser nem exponencial e nem exponencial esticada no começo da dinâmica. Para analisar o comportamento da função $R(t)$ nessas condições, utilizaremos a generalização do teorema do valor inicial, eq. (A.10), que afirma que se $F(t) \sim G(t)$ quando $t \rightarrow 0$, então $\tilde{F}(z) \sim \tilde{G}(z)$ quando $z \rightarrow \infty$. Assim, para conhecermos o comportamento da função $R(t)$ quando $t \rightarrow 0$, analisaremos a função $\tilde{R}(z)$ quando

$z \rightarrow \infty$. Então,

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{z^2 + z\tilde{\Gamma}(z)} = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{z^2 + \Gamma(t=0)}, \quad (4.1)$$

onde no segundo termo utilizamos a definição de $R(t)$ e no terceiro termo o teorema do valor inicial na função memória, eq. (A.8). Note que este resultado também é válido para difusão anômala. A função cosseno possui a seguinte transformada de Laplace,

$$\mathcal{L}\{\cos(at)\} = \frac{z}{z^2 + a^2}. \quad (4.2)$$

Observando as eqs. (4.1) e (4.2) e utilizando a generalização do teorema do valor inicial, eq. (A.10), obtemos que

$$R(t) \sim \cos(w_0 t) \text{ quando } t \rightarrow 0. \quad (4.3)$$

com $w_0 = \sqrt{\Gamma(0)}$. Assim, temos que a função resposta $R(t)$ se comporta como a função cosseno para curtas escalas de tempo.

Analisaremos o comportamento de $R(t)$ para tempos longos, $t \rightarrow \infty$. Para ruídos de banda estreita, ω_s/γ não muito grande, $R(t)$ apresenta comportamento oscilatório cuja amplitude decai com uma lei de potência, ver Fig. 4-1. Para bandas largas $\omega_s/\gamma \gg 1$, o espectro se aproxima da forças aleatórias não correlacionadas, ruído branco, neste caso para tempos muito maiores do que $\tau_s = \omega_s^{-1}$, esperamos um decaimento exponencial como será apresentado a seguir. Para tempos menores do que τ_s vale a aproximação eq. (4.3). Utilizaremos o mesmo raciocínio empregado no caso anterior, porém nos valendo agora da generalização do teorema do valor final, eq. (A.9), que afirma que se $F(t) \sim G(t)$ quando $t \rightarrow \infty$, então $\tilde{F}(z) \sim \tilde{G}(z)$ quando $z \rightarrow 0$. Assim, para conhecermos o comportamento da função $R(t)$ quando $t \rightarrow \infty$, analisaremos a função $\tilde{R}(z)$ quando $z \rightarrow 0$. Então,

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z + \gamma}, \quad (4.4)$$

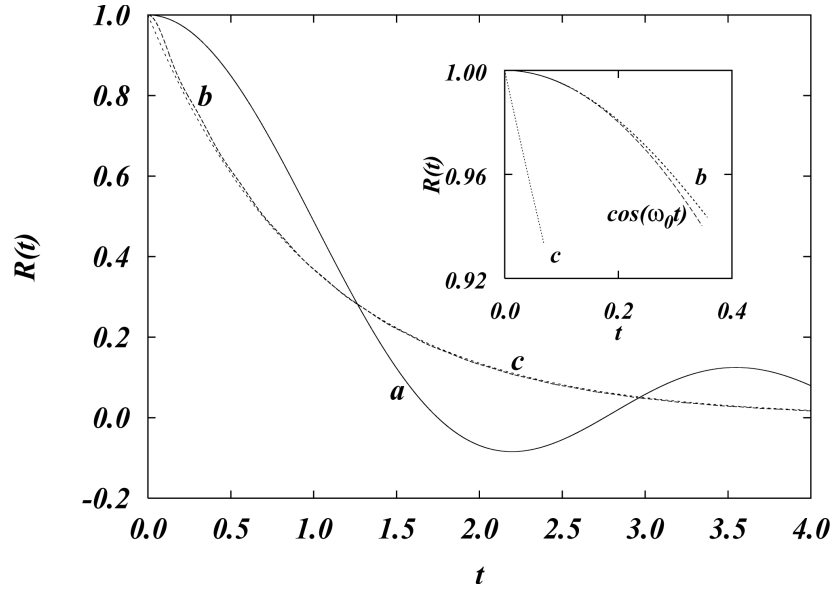


Figura 4-1: Gráfico da função $R(t)$ em função do tempo. As curvas (a) e (b) representam dois tipos de difusão normal. A curva (c) representa uma função exponencial. Observe que as curvas (b) e (c) são indistinguíveis, exceto na origem, pois representa outro comportamento. Quadro inserido: Gráfico das curvas (b), (c) e função cosseno próximo a origem, indicando que para $t \ll \tau_s$, a função $R(t)$ se comporta como um cosseno.

em que utilizamos a propriedade obtida por Morgado, que para difusão normal, $\tilde{\Gamma}(0) = \gamma$, eq. (2.52). A função exponencial possui a seguinte transformada de Laplace

$$\mathcal{L}\{\exp(at)\} = \frac{1}{z - a}. \quad (4.5)$$

Observando as eqs. (4.4) e (4.5) e utilizando a generalização do teorema do valor final, eq. (A.9), obtemos que

$$R(t) \sim \exp(-\gamma t) \text{ quando } t \rightarrow \infty. \quad (4.6)$$

Assim, temos que o comportamento da função resposta $R(t)$ para escalas de tempo longas consiste em uma função exponencial.

Vamos considerar agora algumas soluções numéricas da eq. (3.29). Primeiro vamos selecionar a densidade de ruídos apresentada na eq. (3.61), que gera a memória

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma}{\pi} \left[\frac{\sin(\omega_s t)}{t} \right]. \quad (4.7)$$

Note que para $\omega_s \rightarrow \infty$ temos que $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$, isto é, a banda larga se aproxima do ruído branco (não correlacionado). Diante disto, podemos propor, para ω_s finito, um tempo $\tau_s = \omega_s^{-1}$, tal que para $t \ll \tau_s$, $\Gamma(t) \sim \Gamma(0)$ e recuperamos a aproximação eq. (4.3). Para $t \gg \tau_s$ esperamos obter o comportamento exponencial.

Na Fig. 4-1 plotamos $R(t)$ em função do tempo. Para todas curvas $\gamma = 1$. Para a curva (a) temos $\omega_s = 2$ e para a curva (b) $\omega_s = 20$. A curva (c) é $\exp(-\gamma t)$. Para $\omega_s/\gamma \gg 1$ e tempos maiores que t_s curva (b) torna-se indistinguível de uma exponencial. Como a curva (a) é claramente não-exponencial, plotamos no gráfico menor inserido a curva (b), a função $\cos(w_0 t)$ ($w_0 = \Gamma(0)$) e a função exponencial curva (c). Note que a curva (b) tem $\tau_s = 0.05$ e que a aproximação, $R(t) \sim \cos(w_0 t)$ permanece razoável até um tempo $\tau \sim 0.2 \sim 4\tau_s$. Pelo gráfico se percebe que não é possível considerar que a função exponencial (curva (c)) pode ser uma solução em $t \ll \tau_s$. Sempre existirá um comportamento de curta escala de tempo que permite essa distinção, mesmo se ela não for acessível aos equipamentos de medida, deve-se pelo menos estar ciente de que a função de correlação continua sendo par.

4.3 Difusão Anômala

No exemplo anterior utilizamos a densidade de estados $\rho(\omega)$ apresentada na eq. (3.61) e que gera difusão normal. Agora vamos propor a seguinte *DER*

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma}{\pi} \left(\frac{\omega}{\omega_s} \right)^\beta, & \text{se } \omega < \omega_s \\ 0, & \text{se } \omega > \omega_s \end{cases}. \quad (4.8)$$

A *DER* utilizada na subseção anterior consiste em um caso particular da equação acima com $\beta = 0$. Com essa densidade $\rho(\omega)$ é possível gerarmos os três regimes difusivos, somente alterando o valor do expoente β . Isso porque os regimes difusivos são previstos a partir da densidade de estado na origem, como já expomos na eq. (3.58). Assim, com a informação de $\rho(0)$, temos que

$$\begin{aligned} \text{Se } \beta < 0 \text{ então } \lim_{\omega \rightarrow 0} \rho(\omega) &= \infty \longrightarrow \text{Subdif.} \\ \text{Se } \beta = 0 \text{ então } \rho(0) &= \frac{2\gamma}{\pi} \longrightarrow \text{Dif. normal.} \\ \text{Se } \beta > 0 \text{ então } \rho(0) &= 0 \longrightarrow \text{Superdif.} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Substituindo essa densidade de ruído na função memória, eq. (3.55), temos que

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma}{\pi} \int_0^{\omega_s} \left(\frac{\omega}{\omega_s} \right)^\beta \cos(\omega t) d\omega. \quad (4.10)$$

A transformada de Laplace da função memória é

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{2\gamma}{\pi} \Psi_\beta \left(\frac{\omega_s}{z} \right), \quad (4.11)$$

em que a função Ψ_β equivale a

$$\Psi_\beta(x) = x^{-\beta} \int_0^x \frac{y^\beta}{1+y^2} dy = \frac{1}{2} x \Phi \left(-x^2, 1, \frac{1+\beta}{2} \right), \quad (4.12)$$

onde $\Phi(x, a, b)$ é a função transcendente de Lerch [77]. O comportamento assintótico para $z \rightarrow 0$ dessa função memória possui a seguinte forma

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = \tau^{\nu-1} z^\nu. \quad (4.13)$$

em que $\tau_\nu^{\nu-1}$ é uma constante de igualdade e

$$\nu = \begin{cases} \beta & \text{para } \beta \leq 1 \\ 1 & \text{para } \beta > 1 \end{cases}. \quad (4.14)$$

Dessa maneira, ν consiste no mesmo expoente apresentado na eq. (2.45). A expressão acima mostra que o expoente μ pela relação da eq. (2.49) não pode ser maior do que 2 (movimento balístico), como já mostramos de vários modos diferentes, ver eq. (2.25), seção 2.6 e seção 4.3. Para relembrar, a subdifusão existe quando $-1 < \nu < 0$ e a superdifusão quando $0 < \nu < 1$. Dois recentes resultados [33, 43] confirmam esse valor limite para ν , pois eles obtêm que $\nu = 1$ quando $\beta = 2$.

Analisaremos o comportamento de $R(t)$ para tempos longos. Para difusão anômala vale a mesma análise feita para a difusão normal. Temos dois comportamentos básicos quando $\omega_s/\gamma \sim 2$ oscilatórios e $\omega_s/\gamma \gg 1$ onde predomina a função de Mittag-Leffler. Vamos considerar o ruído de banda larga $\omega_s/\gamma \gg 1$. Assim, utilizando agora a generalização do teorema do valor final, eq. (A.9), tem-se que para conhecermos o comportamento da função $R(t)$ quando $t \rightarrow \infty$, analisaremos a função $\tilde{R}(z)$ quando $z \rightarrow 0$. Então,

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{z + \tau_\nu^{\nu-1} z^\nu}, \quad (4.15)$$

em que utilizamos a eq. (4.13) no terceiro termo. Sabendo que a função de Mittag-Leffler possui a seguinte transformada de Laplace

$$\mathcal{L} \left\{ E_\delta \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right)^\delta \right] \right\} = \frac{1}{z + \tau_\nu^{-\delta} z^{1-\delta}}. \quad (4.16)$$

A função de Mittag-Leffler é uma generalização da função exponencial. Possui o formato de uma exponencial esticada para curtas escalas de tempo e uma lei de potência inversa para regimes de longo tempo [47, 78]. Nela, τ_ν é o tempo de transição entre os dois regimes. De posse das informações acima e utilizando a generalização do teorema do

valor final, eq. (A.9), temos que

$$\begin{aligned} \text{como } \tilde{R}(z) &\sim \mathcal{L} \left\{ E_{1-\nu} \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right] \right\} \text{ quando } z \rightarrow 0, \\ \text{então } R(t) &\sim E_{1-\nu} \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right] \text{ quando } t \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Assim, temos que o comportamento da função resposta para longas escalas de tempo consiste em

$$R(t) \sim E_{1-\nu} \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right] \text{ quando } t \gg \tau_s, \quad (4.18)$$

em que $\tau_s = 1/\omega_s$. A função Mittag-Leffler pode ser expressa pela seguinte série [47]

$$E_{1-\nu}(-x^{1-\nu}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x^{1-\nu})^n}{\Gamma[n(1-\nu) + 1]}. \quad (4.19)$$

Desse modo, obtivemos um formato da função $R(t)$ para a densidade de ruído proposta e em função do coeficiente ν que permite classificar o regime difusivo. Nesse sentido, analisaremos os comportamentos assintóticos da função resposta $R(t)$ para vários ν . Primeiramente, vejamos o caso de $\nu = 0$ que consiste na difusão normal já estudada na subseção anterior. Para $\nu = 0$ ficamos com

$$R(t) \sim E_1 \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right) \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\Gamma(n+1)} \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right) \right]^n = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right) \right], \quad (4.20)$$

ou seja, a função de Mittag-Leffler recai em uma exponencial usual e que consiste na mesma expressão obtida para os casos de difusão normal, ver eq. (4.6). Nesse caso particular τ_ν é o tempo de relaxação $\tau_\nu = \gamma^{-1}$.

Passemos para o caso limite subdifusivo em que $\nu = -1$, ou seja, $\mu = 0$. Já estudamos tal sistema e mostramos que o seu comportamento é de um oscilador harmônico, ver seções 2.5 e 3.3. Para tal ν a função de Mittag-Leffler é

$$E_2(x) = \cosh(\sqrt{x}). \quad (4.21)$$

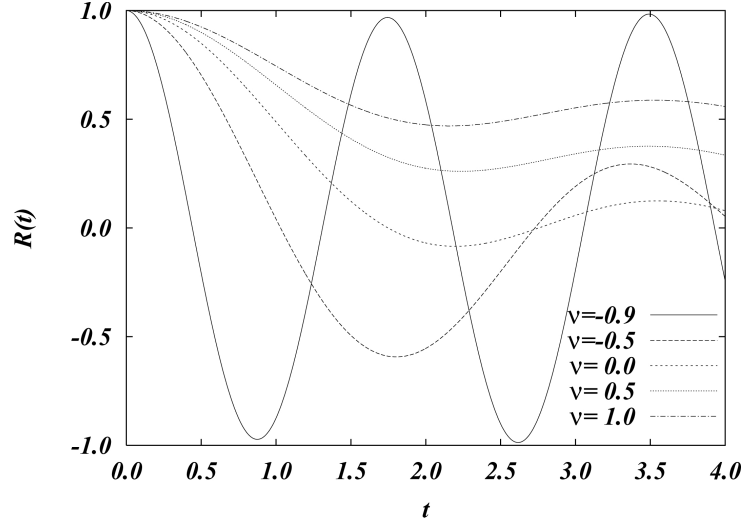


Figura 4-2: Função de correlação $R(t)$ em função do tempo para vários regimes difusivos descritos pela densidade de estados de ruídos da Eq. (4.8), para $\omega_s/\gamma = 2$ e com os seguintes valores de baixo para cima de $\nu = -0.9, -0.5, 0, 0.5, 1$. Quando ν se aproxima de -1 a curva tende a se comportar como um cosseno tal como previsto na Eq. (4.22).

Substituindo na eq. (4.18), teremos que

$$R(t) \sim E_2 \left[- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right)^2 \right] = \cosh \left[\sqrt{- \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right)^2} \right] = \cos \left(\frac{t}{\tau_\nu} \right) \text{ quando } t \gg \tau_s. \quad (4.22)$$

Nesse caso, como o argumento da função cosseno hiperbólico é imaginário, a função de Mittag-Leffler torna-se um cosseno, o que está de acordo com o resultado obtido na eq. (3.12). Observe na Fig 4-2, que quando ν se aproxima do caso subdifusivo limite, ou seja, $\nu = -1$, o comportamento de $R(t)$ se aproxima de uma função cosseno tal como previmos.

Na Fig. 4-3, plotamos $R(t)$ em função do tempo para um sistema com banda larga $\omega_s/\gamma = 20$. A função $R(t)$ foi calculada utilizando integração numérica da eq. (3.29) e para os seguintes valores: $\nu = 0.9, 0.5$ e 0.1 . Quando o tempo cresce, é possível observar que a curva tende a se tornar uma reta, o que indica a transição para uma lei de potência, que é o comportamento da função de Mittag-Leffler para tempos suficientemente longos.

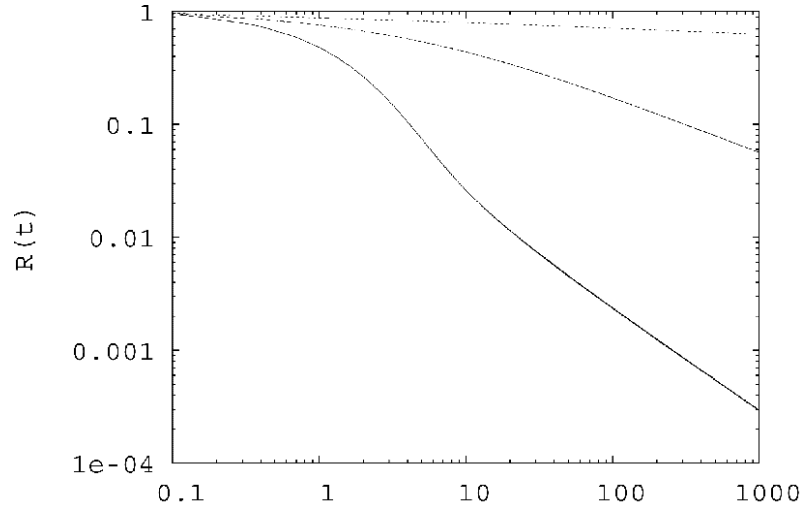


Figura 4-3: Gráfico log-log da função de correlação $R(t)$ versus tempo para $\omega_s/\gamma = 20$ e $\nu = 0.9, 0.5$ e 0.1 de cima para baixo. Observe que a função $R(t)$ passa a se comportar como uma lei de potência em tempos longos.

4.4 Comportamento markoviano versus não-markoviano

Recentemente, alguns experimentos têm indicado que processos não-markovianos apresentam comportamentos markovianos depois de um tempo suficientemente longo. Em particular, chamamos a atenção para o experimento de Merikoski [3] a respeito da evolução do fogo em papel. Nesse experimento foi observada características de memória nos tempos transientes do crescimento e ao tender ao equilíbrio, ou seja, ao tender a saturação da rugosidade, o sistema assintoticamente passa a se comportar como se não houvesse memória.

Com relação à difusão com memória, que por sinal se enquadra numa forma de crescimento, mostraremos que tal comportamento é possível para difusão normal. Para isso necessitamos mostrar que a função de correlação das velocidades quando se aproxima do equilíbrio passa a se comportar como uma exponencial $C_v(t) \sim \exp(-\gamma t)$. Isso porque a correlação de velocidade nos sistemas sem memória descritos pela EL normal também decai como uma função exponencial.

Reescrevendo a equação íntegro-diferencial que descreve a função $R(t)$, eq. (3.29), temos que

$$\dot{R}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')R(t')dt'. \quad (4.23)$$

Uma das propriedades da função memória, como já mostramos, é $\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = 0$. Então realizaremos uma aproximação na qual vamos supor um instante τ , em que a memória possa ser desconsiderada para valores temporais maiores que esse valor. Ou seja,

$$\Gamma(t) \approx 0, \text{ se } t > \tau. \quad (4.24)$$

O valor de τ deverá ser proposta, de acordo com o sistema estudado, a fim de se escolher um valor adequado para que a contribuição da memória seja considerada desprezível. Assim, temos que

$$\int_0^\infty \Gamma(t)dt \approx \int_0^\tau \Gamma(t)dt. \quad (4.25)$$

Apresentamos um esboço na fig. (4-4). Essa suposição só pode ser válida para difusão normal, já que $\int_0^\infty \Gamma(t)dt = \gamma$ com γ sendo uma constante diferente de zero. A eq. (4.23) torna-se

$$\dot{R}(t) \approx - \int_{t-\tau}^t \Gamma(t-t')R(t')dt'. \quad (4.26)$$

Nos casos de difusão normal ocorre que $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0$, eq. (3.8). Para isso ocorrer é necessário que a sua derivada tenda a zero, $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dR}{dt} \Big|_{t=0} = 0$. Ou seja, quando o tempo é suficientemente grande, a derivada temporal de $R(t)$ é pequena (ver Fig. 4-5), acarretando que a variação de $R(t)$ é pequena, de maneira que é possível realizar o desacoplamento da eq. (4.26)

$$\dot{R}(t) \approx -R(t) \int_{t-\tau}^t \Gamma(t-t')dt' = -R(t) \int_0^\tau \Gamma(t)dt = -\gamma R(t). \quad (4.27)$$

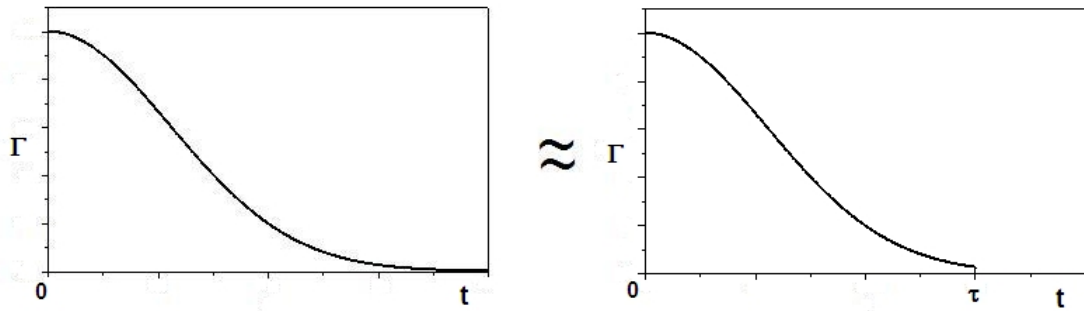


Figura 4-4: Função memória em função do tempo. O primeiro gráfico consiste numa função memória exponencial da forma $\Gamma(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{a}\right)$. O segundo gráfico indica a aproximação da função memória. Escolhemos um τ genérico indicando que, para o sistema estudado, poderíamos desconsiderar os tempos posteriores a τ .

Na equação acima estamos considerando t suficientemente grande. Utilizando a eq. (4.25) na eq. (4.27), encontraremos

$$R(t) \sim \exp(-\gamma t), \quad (4.28)$$

com $\gamma = \tilde{\Gamma}(0)$. Então, o sistema para um tempo suficientemente longo se comporta como a exponencial da eq. (4.28), que é o mesmo comportamento obtido na eq. (4.6) e também para a correlação de velocidades dos casos sem memória como pode ser visto na eq. (2.15). Novamente, chamamos a atenção que este resultado é válido para ruídos de banda larga.

Conseqüentemente para a difusão normal, o sistema, quando se encontra nos instantes transientes, se comporta de acordo com a *ELG*. Porém ao se aproximar do equilíbrio, o sistema tende a se comportar como se descrito pela equação de Langevin normal.

4.5 Conclusão

Nesse capítulo, mostramos que para a difusão normal, a função resposta (logo a função de correlação de velocidade) decai de modo exponencial quando o sistema tende ao equi-

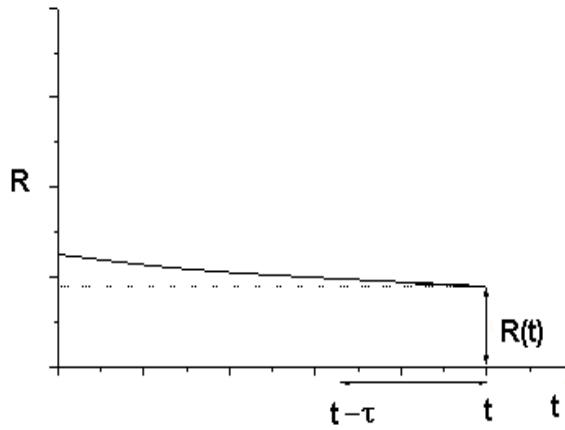


Figura 4-5: Função resposta $R(t)$ em função do tempo. Para tempos longos, a variação de $R(t)$ é pequena possibilitando um desacoplamento na integral (4.26).

líbrio. No entanto, para tempos próximos a origem, o comportamento é como cosseno, o que mantém a propriedade de ser função par, característica própria das funções de correlação. Para difusões anômalas, apresentamos uma *DER* que nos permite vários regimes difusivos somente alterando o parâmetro β . E mostramos que, nesses casos, para a difusão anômala, a função de correlação para escalas de tempo longas, decaem como uma função de Mittag-Leffler. Também mostramos que, no caso de uma difusão normal, quando o sistema se equilibra, ele possui o mesmo comportamento da correlação dos sistemas difusivos sem memória, de modo que não conseguimos distingui-los. Tal resultado se assemelha a situações verificadas experimentalmente, como o experimento de Merikoski.

Capítulo 5

Superfícies de crescimento

5.1 Introdução

Os modelos de crescimento de interfaces têm sido propostos e estudados tanto por meio de experimentos [4, 6, 7], cálculos analíticos [79] como por simulações computacionais [1, 2]. Tais fenômenos constituem uma área muito relacionada à difusão, algumas vezes com fenômenos que se confundem, enquanto outras com características que o diferenciam, como por exemplo, os crescimentos gerados por ruídos de deposição de partículas.

Nesse capítulo, faremos uma introdução aos conceitos e formulações básicas a respeito da dinâmica de crescimento superficial.

5.2 Conceitos básicos

Para trabalharmos com as dinâmicas de crescimento, se faz necessário alguns conceitos básicos que possibilitarão um estudo matemático de tais sistemas [79]. Consideraremos neste trabalho somente os casos unidimensionais, também conhecidos como sistemas de dimensão $1 + 1$, que quer dizer, um substrato unidimensional (variável de posição) mais a variável relacionada a altura do substrato. A princípio pode-se parecer que tais sistemas são simplesmente para fins matemáticos, sem significado físico. Porém não é o que ocorre.

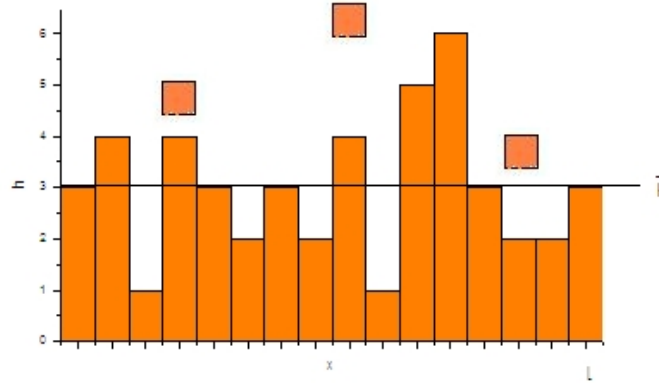


Figura 5-1: Uma superfície de crescimento genérica de tamanho L e dimensão $1 + 1$ no instante t . Observa-se também a deposição de três partículas. Para tal instante, a altura média do substrato se localiza na altura $\bar{h} = 3$.

Vários sistemas são descritos somente utilizando dimensão $1 + 1$, como por exemplo, crescimento da interface de uma colônia de bactérias em placas de petry e queima de uma folha de papel. Nesses casos, a espessura não consiste numa variável significativa da dinâmica. No exemplo dos experimentos de queima de uma folha papel, a espessura é irrelevante e a parte queimada pode ser representada por $h(x, t)$ onde $0 < x < L$, L sendo a largura da folha. Assim, um sistema $1 + 1$ é realístico.

Entre os casos de crescimento é comum os sistemas $2 + 1$, duas variáveis para descrever a posição na superfície mais a variável para a altura em cada ponto. Os experimentos de deposição de partículas costumam se enquadrar nessa situação [5]. Existem também estruturas $3 + 1$, e assim por diante.

A partir do substrato apresentado na Fig. 5-1, apresentaremos algumas definições que utilizaremos em todo o trabalho. Consideraremos o tamanho do substrato como L . Utilizaremos coordenadas cartesianas com a origem localizada em um dos pontos iniciais da estrutura. A ordenada equivale a altura do substrato. A altura será representada como $h_f(x, t)$ que consiste em seu valor na posição x e no instante t e com relação a um referencial fixo. A configuração inicial do substrato influencia a evolução da interface na fase fora do equilíbrio, e pode, por exemplo, alterar o tempo de saturação do sistema.

A altura média é definida como

$$h_m(t) = \frac{1}{L} \int_0^L h_f(x, t) dx. \quad (5.1)$$

Pela evolução da altura média torna-se possível conhecer, por exemplo, a taxa de deposição de partículas na superfície isso porém, sabendo o diâmetro médio das partículas depositadas.

Nesse trabalho, praticamente não utilizaremos a altura $h_f(x, t)$ baseada em um referencial fixo, mas sim, utilizaremos a altura com relação ao referencial da altura média, que definiremos como $h(x, t)$, ou seja,

$$h(x, t) = h_f(x, t) - h_m(t). \quad (5.2)$$

Deste modo, utilizando a definição de altura média, tem-se que $h(x, t)$ representa uma variável aleatória de valor médio nulo, ou seja,

$$\frac{1}{L} \int_0^L h(x, t) dx = 0. \quad (5.3)$$

Superfícies com dinâmicas internas diferentes podem possuir a mesma evolução temporal da altura média, advindo, por exemplo, de uma mesma taxa de deposição de partículas. Porém, devido as características internas, podem possuir superfícies diferentes, por exemplo, uma mais "lisa", enquanto a outra mais "áspera". A fim de tentar descrever tais características, define-se a rugosidade superficial como sendo

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L h^2(x, t) dx}. \quad (5.4)$$

A rugosidade, do ponto de vista estatístico, nada mais é do que o desvio padrão da interface. Note que no referencial móvel a evolução de h é semelhante a difusão estudada nos capítulos 1-4 onde $\langle x \rangle = 0$ e $\langle x^2 \rangle \sim f(t)$. A partir da configuração inicial, ao ocorrer

as deposições, a rugosidade tem uma evolução temporal de acordo com as regras de ajuste interna a cada deposição.

A rugosidade, em quase todos os casos, não tende a crescer indefinidamente, caso contrário, haveria a formação de uma superfície cada vez mais "serrilhada" tendendo ao infinito, mas sim, ocorre uma saturação de maneira que o sistema atinge um equilíbrio dinâmico. Supõe-se nesse fenômeno de saturação, a existência de uma correlação espacial paralela a superfície ($C_{h_{||}}$). Desde o início da dinâmica, a correlação $C_{h_{||}}$ cresce e quando se torna do tamanho da amostra $C_{h_{||}} \sim L$, o sistema satura. Seria como se cada ponto "tomasse ciência" dos outros pontos da estrutura e nesse momento, o sistema se comporta como se estivesse no equilíbrio. Esse consiste no motivo pela qual o crescimento aleatório (onde a altura $h(x, t)$ cresce desconexa e aleatoriamente com relação aos outros pontos) não possui uma rugosidade de saturação para nenhuma amostra L , isto porque não há correlação espacial paralela a superfície ($C_{h_{||}} = 0$).

Ampliando a definição de rugosidade, apresentaremos a correlação das alturas.

$$C_h(L, l, \tau) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1}{t} \frac{1}{L} \int_0^t \int_0^L h(x, t) h(x + l, t + \tau) dx dt}. \quad (5.5)$$

Essa definição é destinada para o sistema no equilíbrio ($t \rightarrow \infty$), ou seja, já na saturação, caso contrário, será necessário acrescentar na função C_h a variável de tempo t . Na definição de correlação, estamos também considerando o que se chama de leis de contorno periódicas, ou seja, o início do substrato coincide com o final dele, de maneira que torna-se possível calcular as correlações da altura para toda a extensão do substrato. A rugosidade vem a ser um caso particular da correlação de altura para o caso $l = 0$ e $\tau = 0$, porém levando em conta o instante t .

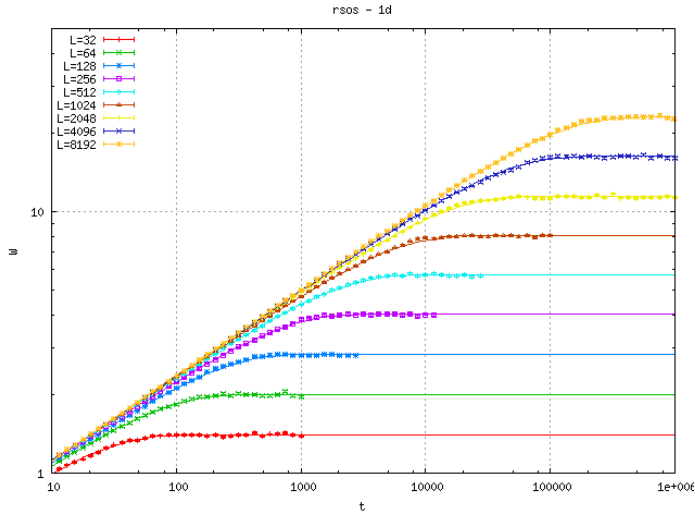


Figura 5-2: Rugosidade em função do tempo. Temos a evolução temporal da rugosidade de um modelo RSOS para vários comprimentos [80]. Observe que a rugosidade satura em um determinado valor w_{sat} .

5.3 Considerações a respeito das dinâmicas superficiais

Como vimos na seção anterior, a rugosidade, na quase maioria dos casos, satura em um determinado valor que denominaremos como w_{sat} . Na Fig. 5-2, mostramos uma amostra da evolução temporal de $w(L, t)$ para vários L de um sistema de crescimento *RSOS* [79].

Verifica-se que o valor da rugosidade de saturação costuma apresentar uma dependência com o tamanho L do substrato, como lei de potência

$$w_{sat} \sim L^\alpha, \tag{5.6}$$

em que α é chamado do expoente de saturação. O fenômeno da saturação ocorre em um determinado instante (t_{sat}), que também exhibe uma lei de potência na forma

$$t_{sat} \sim L^z, \tag{5.7}$$

onde z é o expoente dinâmico [79]. Tais dependências com o tamanho do substrato nos permitirão utilizar técnicas de escala nas equações de crescimento, como veremos mais a frente, o que nos permitirá obter os valores desses expoentes.

Outra peculiaridade na evolução da rugosidade se dá nos instantes antes da saturação ($t \ll t_{sat}$), ou seja, quando o sistema ainda busca o equilíbrio. Nesses instantes, a evolução temporal de $w(L, t)$ se comporta como uma lei de potência de um expoente de crescimento β ,

$$w(L, t) \sim t^\beta. \quad (5.8)$$

Do ponto de vista experimental, comumente esses expoentes são obtidos por ajuste de curvas a partir dos dados experimentais. Tais ajustes se dão com os pontos em um gráfico \log x \log da rugosidade versus tempo. Isso possibilita, no caso de β , ajustar uma reta, e a partir do coeficiente angular se obtêm seu valor.

Os sistemas de crescimento com os mesmos expoentes são considerados pertencentes a mesma classe de universalidade. Isso permite conectar, por meio de alguns parâmetros que caracterizam a evolução do substrato, sistemas aparentemente desconexos entre si. Algumas classes de universalidade bem conhecidas são a de Edwards-Wilkinson e KPZ que veremos mais adiante.

5.4 Equações de crescimento

Nessa seção, começaremos a apresentar alguns modelos matemáticos cuja finalidade seja tentar descrever a evolução das interfaces. A variação temporal da altura $h(x, t)$ está associada a um fluxo $F(x, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h(x, t)}{\partial t} &= F(x, t) \\ &= H(x, t) + \eta(x, t), \end{aligned} \quad (5.9)$$

em que $H(x, t) = \langle F(x, t) \rangle$ é o valor médio do fluxo e $\eta(x, t)$ consiste em uma flutuação de $F(x, t)$. Ou seja, separamos a parte determinística $H(x, t)$ da parte estocástica $\eta(x, t)$.

5.4.1 Princípios de simetria

Ao se formular uma equação para descrever um crescimento, deve-se atentar para certos princípios de simetria do sistema. Isto porque, como veremos, a equação matemática deve independender de nossas convenções sobre ele. Vejamos algumas simetrias do crescimento:

(1) A equação de crescimento deve ser independente de onde definimos o instante inicial (t_0), em outras palavras, o sistema deve ser invariante com relação a translação $t + \Delta t$. Assim, termos como t^n , com $n \neq 0$, não devem fazer parte da equação de crescimento. Atente que termos como $\frac{\partial h}{\partial t}$ satisfazem a esta simetria.

(2) A equação de crescimento deve ser independente do ponto (h_0) de onde definimos a altura, em outras palavras, o sistema deve ser invariante com relação a translação $h + \Delta h$. Assim, qualquer termo com algum h^n , não pode pertencer a equação de crescimento. Observe que termos como $\nabla^n h$, satisfazem esta simetria.

(3) A equação de crescimento deve ser independente de onde definimos a posição x inicial (x_0), em outras palavras, o sistema deve ser invariante com relação a translação $x + \Delta x$. Portanto, termos explícitos de x por não satisfazerem este princípio de simetria, não devem fazer parte da equação.

(4) A equação de crescimento deve ser independente da direção do eixo da coordenada paralela à superfície, em outras palavras, o sistema deve ser invariante com relação a inversão de x para $-x$. Este princípio exclui termos como, $\nabla^{2n+1} h$, com $n = 0, 1, 2, \dots$. Porém, atente que os termos $(\nabla^{2n+1} h)^{2m}$, com $m = 0, 1, 2, \dots$ sobrevivem a este princípio de simetria.

(5) A equação de crescimento deve ser independente de onde definimos o sentido do eixo da coordenada perpendicular à superfície, em outras palavras, o sistema deve ser invariante com relação a inversão de h para $-h$. Este princípio exclui termos como, $(\nabla^n h)^{2m}$, com $m = 0, 1, 2, \dots$. A quebra deste princípio de simetria indica a existência de

termos não-lineares no crescimento.

De acordo com os princípios de simetria, podemos inserir uma série de funções como possíveis formatos para $H(x, t)$, ou seja,

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = (\nabla^2 h) + \dots + (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots + (\nabla^{2m} h)(\nabla h)^{2l} + \eta(x, t), \quad (5.10)$$

onde n, m e l são quaisquer inteiros positivos.

A flutuação ou ruído $\eta(x, t)$ consiste numa função estocástica com propriedades específicas, como valor médio e correlações espaciais e temporais. Ao se trabalhar com ruído nas dinâmicas de crescimento, pode-se classificá-los em dois tipos: ruído difusivo e de deposição [79].

O ruído difusivo caracteriza-se por sua natureza ser inerente ao sistema, por exemplo como ocorre em uma difusão ou crescimento de uma colônia de bactérias. Nesses casos, a flutuação surge da própria dinâmica interna, ou seja, o deslocar das partículas ou a duplicação das células. Esse tipo de ruído provoca uma conexão entre a flutuação e a dissipação no sistema, o que permite propor algum teorema de flutuação-dissipação. O sistema difusivo com memória descrito pela *ELG*, por exemplo, possui o teorema de flutuação-dissipação generalizado [65].

O ruído por deposição consiste numa flutuação externa ao sistema basicamente gerada por deposições sobre o substrato. Assim, o sistema tem uma dinâmica interna para cada partícula depositada, e que é modelada pela função $H(x, t)$ e uma atuação externa provocada pelas deposições, no caso modelada por $\eta(x, t)$. O ruído por deposição possui sua dinâmica própria e depende da situação em que o substrato está inserido. Ou seja, as partículas podem ser depositadas com algum modo de correlação (espacial ou temporal), com taxas de deposições diferentes, etc.

A flutuação nos trabalhos de crescimento possui as mesmas definições empregada em nossos estudos de difusão. Assim, um ruído branco consiste naquele cujas partículas são depositadas descorrelacionadamente, ou seja, cada deposição não possui relação temporal

e espacial com qualquer outra partícula:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x_1, t_1) \rangle = k_\eta \delta(x - x_1) \delta(t - t_1), \quad (5.11)$$

onde k_η é uma constante. Nesse caso, a função de correlação é representada por funções deltas tanto no espaço quanto no tempo. E ruído colorido é aquele cujas deposições possuem algum tipo de interação não instantânea ou não local entre as partículas:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x_1, t_1) \rangle = k_\eta f_x(x - x_1) f_t(t - t_1), \quad (5.12)$$

onde f_x e f_t são funções que representam o comportamento das correlações espacial e temporal respectivamente.

5.4.2 Equação de Edwards-Wilkinson

Uma das mais simples equações de crescimento linear foi proposta por Edwards e Wilkinson em 1982 [17] e é conhecida como equação de Edwards-Wilkinson (*EEW*). Para se chegar a sua formulação se considera somente o primeiro termo linear da eq. (5.10), ou seja,

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x, t), \quad (5.13)$$

onde ν é uma constante positiva e chamada de tensão superficial. Por definição o ruído $\eta(x, t)$ possui a seguinte propriedade

$$\langle \eta(x, t) \rangle = 0, \quad (5.14)$$

ou seja, a flutuação média é nula. Na formulação da *EEW* supomos que o ruído é não correlacionado, isto é,

$$\langle \eta(x, t) \eta(x_1, t_1) \rangle = 2D \delta^d(x - x_1) \delta(t - t_1), \quad (5.15)$$

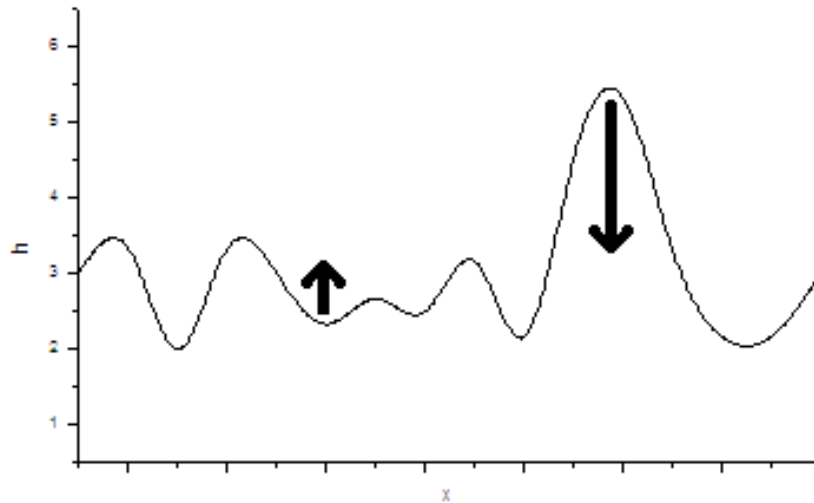


Figura 5-3: Efeito da tensão superficial sobre a interface.

onde d é a dimensão. Dependendo do sistema haverá outras formas de correlação dos ruídos, como por exemplo, um ruído que decai como lei de potência do espaço e/ou do tempo.

O termo laplaciano da *EEW* tende a manter a interface mais plana. Isso acontece pois quanto mais "íngreme" um determinado ponto da superfície, mais negativo o termo $\nabla^2 h(x, t)$ o que provoca uma variação negativa de $\frac{\partial h(x, t)}{\partial t}$ e assim um decréscimo da altura. O mesmo raciocínio acontece para os pontos de "vale", o que leva a um acréscimo da altura, ver Fig. 5-3. Por essa razão ν é chamada de tensão superficial, pois quanto maior o seu valor, mais difícil se torna um determinado ponto se distanciar da média. A interface não estagna num plano devido a flutuação $\eta(x, t)$, que injeta variações, não permitindo uma evolução determinística da superfície.

Relações de escala

Iremos obter os expoentes de crescimento para a equação de Edwards-Wilkinson, utilizando as relações de escala. Assim, primeiramente consideramos a seguinte mudança

de escala

$$x = bx'. \quad (5.16)$$

Se a coordenada espacial x for reescalada da forma apresentada acima, então de acordo com a eq. (5.7), escalamos o tempo da forma

$$t = b^z t'. \quad (5.17)$$

De acordo com a eq. (5.6), escalamos a rugosidade da seguinte forma

$$w = b^\alpha w', \quad (5.18)$$

e que utilizando a definição de rugosidade, temos

$$h = b^\alpha h'. \quad (5.19)$$

Antes de substituírmos na EEW , precisamos também obter a relação de escala da flutuação $\eta(x, t)$. A partir da eq. (5.15) e utilizando as relações da eq. (5.16), temos que

$$\langle \eta(x, t) \eta(x_1, t_1) \rangle = 2D \delta^d [b(x' - x'_1)] \delta [b^z(t' - t'_1)], \quad (5.20)$$

e de posse da seguinte propriedade das funções delta: $\delta^d(ax) = \frac{1}{a^d} \delta^d(x)$, ficaremos com

$$\langle \eta(x, t) \eta(x_1, t_1) \rangle = 2Db^{-d} \delta^d(x' - x'_1) b^{-z} \delta(t' - t'_1). \quad (5.21)$$

E utilizando novamente a eq. (5.15),

$$\langle \eta(x, t) \eta(x_1, t_1) \rangle = b^{-(d+z)} \langle \eta(x', t') \eta(x'_1, t'_1) \rangle, \quad (5.22)$$

obtemos a relação de escala do ruído descorrelacionado:

$$\eta(x, t) = b^{-\frac{(d+z)}{2}} \eta(x', t'). \quad (5.23)$$

Assim, utilizando as eqs. (5.16) e (5.23) na *EEW*, teremos

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h'}{\partial t'} = b^{\alpha-2} \nu \nabla'^2 h' + b^{-\frac{(d+z)}{2}} \eta'. \quad (5.24)$$

Para que a equação seja invariante com relação a escala, necessita-se que os expoentes de b sejam nulos. Procedendo de tal modo, encontramos que os valores dos expoentes precisam valer

$$\alpha = \frac{2-d}{2}, \quad \beta = \frac{2-d}{4}, \quad z = 2, \quad (5.25)$$

onde d é a dimensão do sistema.

Porém, é necessário salientar os limites da relação de escala da *EEW*. Tal procedimento somente é válido nos casos unidimensionais. Para $d = 2$, se substituirmos na eq. (5.25), ela prediz $\alpha = 0$, e para $d > 2$ tem-se $\alpha < 0$, o que obviamente não corresponde a realidade do crescimento, pois $\alpha > 0$ para qualquer d , caso contrário, a medida que aumentássemos o tamanho do substrato, o sistema saturaria mais rápido, e não é isso o que se verifica.

A *EEW* é ponto de partida para as teorias de crescimento, daí o nosso interesse por essa equação. Mais a frente, utilizaremos a *EEW* no sentido de uma generalização das equações lineares de crescimento com a inclusão de memória.

5.4.3 Equação de Kardar-Parisi-Zhang

Essa equação, também conhecida como *KPZ*, consiste em uma das mais simples e utilizadas equações de crescimento não-linear. Ela foi proposta em 1986 por Kardar, Parisi

e Zhang [18] e possui a forma

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(x, t), \quad (5.26)$$

em que ν , da mesma forma que na *EEW* (5.13), é a tensão superficial e λ é muitas vezes chamada de intensidade de não-linearidade. As considerações realizadas para o ruído $\eta(x, t)$ na *EEW*, eqs. (5.14) e (5.15), são estendidas a equação de *KPZ*.

Os expoentes de crescimento de *KPZ* para o caso unidimensional são: $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/3$, $z = 3/2$ [79]. Para as outras dimensões, se obtêm valores aproximados dos expoentes de crescimento utilizando simulações computacionais ou integração numérica. Diversos sistemas se encontram na classe de universalidade de *KPZ*, como processos de corrosão [1, 2], alguns autômatos celulares [79], queima de papel [3, 4] e outros.

Transformada de Hopf-Cole

A transformada de Hopf-Cole permite, através de uma mudança de variável, transformar a equação de *KPZ* em uma equação linear, tal como a *EEW*, com um ruído multiplicativo. Um ruído multiplicativo ocorre quando o ruído é proporcional ao valor da variável dinâmica da equação trabalhada. Primeiramente, vamos supor a seguinte transformação de variável

$$h(x, t) = \zeta \ln[u(x, t)], \quad (5.27)$$

onde ζ é uma constante qualquer. E substituindo na equação de *KPZ* (5.26), ficaremos com

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 u + \left(\frac{\lambda}{2} \zeta - \nu \right) \frac{(\nabla u)^2}{u} + \eta(x, t) u(x, t). \quad (5.28)$$

Como ζ pode ter um valor qualquer, então podemos escolher ζ , de tal modo que

$$\frac{\lambda}{2} \zeta - \nu = 0 \longrightarrow \zeta = \frac{2\nu}{\lambda}. \quad (5.29)$$

E substituindo esse valor em (5.28), teremos

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 u + \eta(x, t)u(x, t), \quad (5.30)$$

que é uma equação linear, igual a *EEW* (5.13), porém com um ruído multiplicativo, $\eta(x, t)u(x, t)$.

Essa transformação possui utilidade em tentativas de se passar do estudo dos crescimentos não-lineares para os lineares.

5.5 Conclusão

Nesse capítulo introduzimos conceitos e formulações básicas a respeito da dinâmica de crescimento superficial dando ênfase aos casos unidimensionais. Apresentamos as idéias de relações de escala, de classes de universalidade, dos princípios de simetria, das equações de Edwards-Wilkinson e de *KPZ*.

Capítulo 6

Sistema de corrosão

6.1 Introdução

Muitos sistemas já foram enquadrados como pertencentes a classe de universalidade de *KPZ* [79]. Entre esses há o modelo de corrosão proposto em 2001 por Mello, Chaves e Oliveira [1], por isso chamaremos tal modelo de *MCO*. O modelo tenta simular o processo de corrosão de um cristal cuja superfície é submetida a ação de um solvente. Considerou-se o substrato como um sistema de dimensão 1+1. A corrosão pode ser considerada como um crescimento "negativo". No entanto, no modelo, para facilitar os cálculos, invertemos o referencial da dinâmica a fim de que o crescimento seja positivo. O modelo se insere dentro das características de autômatos celulares, de modo que cada deposição de uma partícula desencadeia uma série de ações definidas pelas regras do modelo. O algoritmo do autômato celular de *MCO* consiste em primeiro escolher aleatoriamente um sítio horizontal $i = 1, 2, \dots, L$ num instante discreto. Tal ação equivale a uma queda aleatória em cada intervalo de tempo. Quando a partícula se deposita no substrato, ela está sujeita as seguintes regras:

$$\left\{ \begin{array}{l} h_i^f(t+1) = h_i^f(t) + 1, \\ \text{se } h_{i-1}^f(t) < h_i^f(t) \text{ então } h_{i-1}^f(t+1) = h_i^f(t), \\ \text{se } h_{i+1}^f(t) < h_i^f(t) \text{ então } h_{i+1}^f(t+1) = h_i^f(t), \end{array} \right. \quad (6.1)$$

em que $h_i^f(t)$ consiste na altura com relação ao referencial fixo e no sítio i . A idéia desse algoritmo consiste em considerar que o solvente quando atua em determinado sítio, retira as partículas cuja área está exposta ao solvente. Mello e colaboradores perceberam que o modelo apresenta boas propriedades de escala, de modo que encontraram os seguintes expoentes de escala: $\alpha = 0.491 \pm 0.002$ e $\beta = 0.330 \pm 0.001$, o que sugere que o modelo pertence a classe de universalidade de *KPZ* ($\alpha = 1/2, \beta = 1/3$).

6.2 Método para a obtenção da equação da rugosidade para o modelo de corrosão *MCO*

Mostraremos agora um método que possibilita a obtenção de uma equação que descreve a evolução da rugosidade no modelo de corrosão *MCO*. O método pode ser estendido para outros tipos de autômatos celulares.

6.2.1 Fórmula genérica para o incremento da rugosidade quadrática em cada deposição

Suponhamos que uma partícula caia em um substrato de rugosidade w . Nosso intuito, a princípio, será tentar prever qual será o incremento de rugosidade neste substrato ao se depositar uma partícula. Consideraremos o substrato discreto, em que cada sítio tem uma unidade de comprimento (u) que definiremos como $u = 1$ e altura Δx . Vamos considerar o sistema antes e depois de uma determinada deposição de uma partícula. Assim, em cada posição i , a altura ao quadrado (no referencial da altura média) será

$$\begin{aligned}
\text{Antes: } (h_i^a)^2 &= \left[(h_i^f)^a - h_m^a \right]^2. \\
\text{Depois: } (h_i^d)^2 &= \left[(h_i^f)^d - h_m^d \right]^2 = \left[(h_i^f)^a + \Delta h_i - h_m^a - \Delta h_m \right]^2 = (h_i^a + \Delta h_i - \Delta h_m)^2 = \\
&= (h_i^a)^2 + 2h_i^a \Delta h_i - 2h_i^a \Delta h_m - 2\Delta h_i \Delta h_m + \Delta h_i^2 + \Delta h_m^2 = (h_i^a)^2 + a_i.
\end{aligned} \tag{6.2}$$

onde Δh_i é o acréscimo da altura na posição i , Δh_m é o acréscimo da altura média e a_i é a variação da altura quadrática no referencial médio. Apresentando de maneira mais visível:

$$a_i = 2h_i^a \Delta h_i - 2h_i^a \Delta h_m - 2\Delta h_i \Delta h_m + \Delta h_i^2 + \Delta h_m^2. \tag{6.3}$$

Utilizando a definição de rugosidade, eq. (5.4), e as informações da eq. (6.2), obtemos a rugosidade em cada instante

$$\begin{aligned}
\text{Antes: } (w^a)^2 &= \frac{1}{L} \sum_i (h_i^a)^2. \\
\text{Depois: } (w^d)^2 &= \frac{1}{L} \sum_i [(h_i^a)^2 + a_i].
\end{aligned} \tag{6.4}$$

Obteremos agora a variação da rugosidade quadrática por unidade de tempo ($\Delta w_q / \Delta t$). Consideramos tal unidade de tempo como sendo o tempo entre as deposições.

$$\frac{(w^d)^2 - (w^a)^2}{\Delta t} = \frac{\Delta w_q}{\Delta t} = \frac{1}{L} \sum_i a_i, \tag{6.5}$$

incluindo a eq. (6.3) encontramos

$$\frac{\Delta w_q}{\Delta t} = \frac{1}{L} \left[\sum_i (2h_i^a \Delta h_i + \Delta h_i^2) - 2\Delta h_m \sum_i h_i^a - 2\Delta h_m \sum_i \Delta h_i + \sum_i \Delta h_m^2 \right]. \tag{6.6}$$

Como $2\Delta h_m \sum_i h_i^a = 0$ e $2\Delta h_m \sum_i \Delta h_i = 2L(\Delta h_m)^2$, temos que

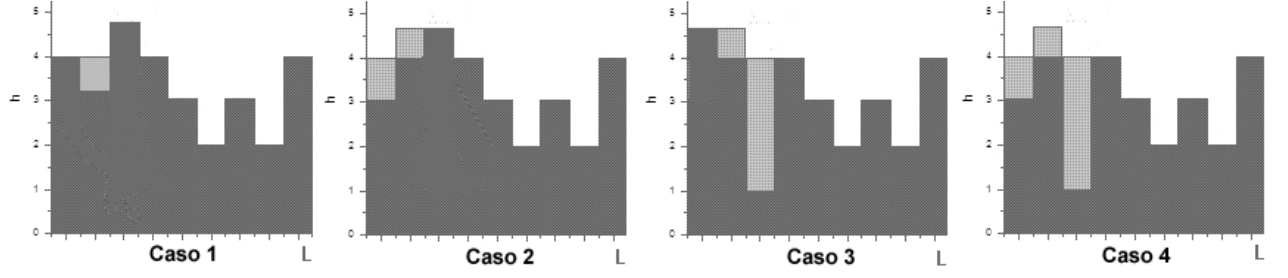


Figura 6-1: Um exemplo de cada um dos quatro casos possíveis de acontecer no sistema de corrosão *MCO*. A partícula é sempre depositada na posição 2, e os sítios vizinhos de cor mais clara consistem naqueles que sofrerão alterações por conta do algoritmo.

$$\frac{\Delta w_q}{\Delta t} = -(\Delta h_m)^2 + \frac{1}{L} \sum_i (2h_i^a \Delta h_i + \Delta h_i^2). \quad (6.7)$$

Esta equação para o incremento da rugosidade média consiste em uma fórmula geral, independente do tipo do autômato celular. O próximo passo consiste em, para cada algoritmo de autônomo celular, conhecer os valores de Δh_i e Δh_m .

6.2.2 Sistema de corrosão e variação da rugosidade quadrática

Para calcularmos o aumento da rugosidade quadrática em cada deposição $\left(\frac{\Delta w_q}{\Delta t}\right)$, de acordo com a eq. (6.7), precisamos calcular primeiramente o valor de Δh_m . Dentro do algoritmo de corrosão haverá quatro casos possíveis de Δh_m , dependendo do ponto onde a partícula caia. Analisemos cada caso. Supondo que a partícula de deposição caia na posição $i = 2$, então, ver Fig. 6-1

$$\Delta h_m = \begin{cases} \text{Caso 1: } \frac{\Delta x}{L}. \\ \text{Caso 2: } \frac{\Delta x}{L} + \frac{(h_2-h_1)}{L}. \\ \text{Caso 3: } \frac{\Delta x}{L} + \frac{(h_2-h_3)}{L}. \\ \text{Caso 4: } \frac{\Delta x}{L} + \frac{(h_2-h_3)}{L} + \frac{(h_2-h_1)}{L}. \end{cases} \quad (6.8)$$

onde Δx é o tamanho da altura da partícula depositada.

Assim, usando as eqs. (6.7) e (6.8), teremos o valor de $\frac{\Delta w_q}{\Delta t}$ para cada caso:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta w_{q1}(h_2)}{\Delta t} &= -\left(\frac{\Delta x}{L}\right)^2 + 2\frac{\Delta x}{L}h_2 + \frac{\Delta x^2}{L} \\
\frac{\Delta w_{q2}(h_1, h_2)}{\Delta t} &= -\left(\frac{\Delta x}{L}\right)^2 - \frac{(h_2-h_1)^2}{L^2} - 2\frac{\Delta x}{L^2}(h_2-h_1) + 2\frac{\Delta x}{L}h_2 + \frac{\Delta x^2}{L} + 2\frac{h_1}{L}(h_2-h_1) + \frac{(h_2-h_1)^2}{L} \\
\frac{\Delta w_{q3}(h_2, h_3)}{\Delta t} &= -\left(\frac{\Delta x}{L}\right)^2 - \frac{(h_2-h_3)^2}{L^2} - 2\frac{\Delta x}{L^2}(h_2-h_3) + 2\frac{\Delta x}{L}h_2 + \frac{\Delta x^2}{L} + 2\frac{h_3}{L}(h_2-h_3) + \frac{(h_2-h_3)^2}{L} \\
\frac{\Delta w_{q4}(h_1, h_2, h_3)}{\Delta t} &= -\left(\frac{\Delta x}{L}\right)^2 - \frac{(h_2-h_1)^2}{L^2} - \frac{(h_2-h_3)^2}{L^2} - 2\frac{\Delta x}{L^2}(h_2-h_1) - 2\frac{\Delta x}{L^2}(h_2-h_3) - \frac{2}{L^2}(h_2-h_1)(h_2-h_3) \\
&\quad + 2\frac{\Delta x}{L}h_2 + \frac{\Delta x^2}{L} + 2\frac{h_1}{L}(h_2-h_1) + \frac{(h_2-h_1)^2}{L} + 2\frac{h_3}{L}(h_2-h_3) + \frac{(h_2-h_3)^2}{L},
\end{aligned} \tag{6.9}$$

em que Δw_{qn} é a variação da rugosidade quadrática para o caso n . Se deixarmos as equações acima somente em função das variáveis teremos que

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta w_{q1}(h_2)}{\Delta t} &= k_{11}h_2 + k_{12} \\
\frac{\Delta w_{q2}(h_1, h_2)}{\Delta t} &= k_{21}(h_2-h_1)^2 + k_{22}h_1(h_2-h_1) - k_{23}(h_2-h_1) + k_{11}h_2 + k_{12} \\
\frac{\Delta w_{q3}(h_2, h_3)}{\Delta t} &= k_{21}(h_2-h_3)^2 + k_{22}h_3(h_2-h_3) - k_{23}(h_2-h_3) + k_{11}h_2 + k_{12} \\
\frac{\Delta w_{q4}(h_1, h_2, h_3)}{\Delta t} &= k_{21}(h_2-h_1)^2 + k_{21}(h_2-h_3)^2 + k_{22}h_1(h_2-h_1) + k_{22}h_3(h_2-h_3) \\
&\quad - k_{23}(h_2-h_1) - k_{23}(h_2-h_3) - k_{41}(h_2-h_1)(h_2-h_3) + k_{11}h_2 + k_{12}.
\end{aligned} \tag{6.10}$$

Para saber o valor de cada constante acima colocada compare com a eq. (6.9) e observe que deixamos essas constantes de tal modo que todas são positivas. Cada configuração ocorre com uma probabilidade $p(w, h_1, h_2, h_3)$ que depende da rugosidade da interface e dos valores de h_1, h_2 e h_3 . Desse modo, temos que o valor total de $\frac{\Delta w_q}{\Delta t}$ será

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta w_q}{\Delta t} &= \int_{c1}^{c2} \int_{b1}^{b2} \int_{a1}^{a2} \left[\frac{\Delta w_{q1}}{\Delta t} \Theta(-h_2+h_1) \Theta(-h_2+h_3) + \frac{\Delta w_{q2}}{\Delta t} \Theta(h_2-h_1) \Theta(-h_2+h_3) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\Delta w_{q3}}{\Delta t} \Theta(-h_2+h_1) \Theta(h_2-h_3) + \frac{\Delta w_{q4}}{\Delta t} \Theta(h_2-h_1) \Theta(h_2-h_3) \right] p(w, h_1, h_2, h_3) dh_1 dh_2 dh_3,
\end{aligned} \tag{6.11}$$

em que $a1, a2, b1, b2, c1$ e $c2$ são os limites de modo que abarquem todos os valores de h_1, h_2 e h_3 . Utilizando as eqs. (6.10) e (6.11) e retirando as funções de Heaviside,

chegamos a

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta w_q}{\Delta t} = & \int_{c1}^{c2} \int_{b1}^{b2} \int_{a1}^{a2} [k_{11}h_2 + k_{12}] p(w, h_1, h_2, h_3) dh_1 dh_3 dh_2 + \\
2 \int_{c1}^{c2} \int_{b1}^{b2} \int_{a1}^{h_2} & [k_{21} (h_2 - h_1)^2 + k_{22} h_1 (h_2 - h_1) - k_{23} (h_2 - h_1)] p(w, h_1, h_2, h_3) dh_1 dh_3 dh_2 + \\
\int_{c1}^{c2} \int_{b1}^{h_2} \int_{a1}^{h_2} & [-k_{41} (h_2 - h_1) (h_2 - h_3)] p(w, h_1, h_2, h_3) dh_1 dh_3 dh_2.
\end{aligned} \tag{6.12}$$

Ainda não calcularemos os limites $a1, a2, b1, b2, c1$ e $c2$, veremos essa questão mais adiante. O próximo passo a fim de realizar essas integrais consiste em encontrar o valor da probabilidade $p(w, h_1, h_2, h_3)$.

6.2.3 Obtenção da probabilidade $p(w, h_1, h_2, h_3)$

Para uma dada rugosidade, há um número finito de configurações que são determinadas pelas seguintes condições:

$$\begin{cases} h_1^2 + h_2^2 + \dots h_L^2 = Lw^2 \longrightarrow \text{Definição de rugosidade.} \\ h_1 + h_2 + \dots h_L = 0 \longrightarrow \text{Definição de altura com referencial na altura média.} \end{cases} \tag{6.13}$$

ou seja, os valores de h_i precisam satisfazer as equações acima. Observe que as equações de (6.13) geram uma hipersfera de dimensão $L - 1$.

Todas as configurações para uma dada rugosidade w estão inseridas na superfície da hipersfera acima. Chamaremos esta área superficial de A_T e a sua dimensão é $L - 2$. Para um dado h_1, h_2 e h_3 formamos uma outra hipersfera com dimensão $L - 5$. Esta hipersfera é a figura formada pela intercessão da hipersfera das eqs. (6.13) com os planos de h_1, h_2 e h_3 . Sua área A_p é proporcional ao número de configurações que tenham aquele h_1, h_2 e h_3 . Observem que estamos considerando que cada configuração acontece somente uma única vez.

Assim, a probabilidade de ocorrência de uma dada configuração com h_1, h_2 e h_3 será

$$p(w, h_1, h_2, h_3) = \frac{A_p}{A_T} dh_1 dh_2 dh_3, \quad (6.14)$$

O volume de uma hipersfera de dimensão n é $V_n = \frac{S_n}{n} R^n$, logo a área será $A_n = S_n R^{n-1}$, em que

$$S_n = \begin{cases} \frac{2^{n-1} \pi^{\frac{n-1}{2}} (\frac{n-3}{2})!}{(n-2)!} \longrightarrow \text{para } n \text{ ímpar.} \\ \frac{2\pi^{\frac{n}{2}}}{(\frac{n-2}{2})!} \longrightarrow \text{para } n \text{ par.} \end{cases} \quad (6.15)$$

Existe também a seguinte relação entre os volumes das hipersferas: $V_n = \frac{2\pi}{n} R^2 V_{n-2}$.

Retornando a eq. (6.14), temos que, com relação a hipersfera de A_T , ela possui o seguinte o raio R_T :

$$R_T = (Lw^2)^{1/2}. \quad (6.16)$$

Assim, a área A_T vale

$$A_T = S_{L-1} (Lw^2)^{\frac{L-2}{2}}, \quad (6.17)$$

em que S_{L-1} é um valor obtido pela eq. (6.15).

Agora, calcularemos a área A_p já que é uma informação necessária para obter $p(w, h_1, h_2, h_3)$. A_p é a área da seguinte hipersfera

$$\begin{cases} h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_L^2 = Lw^2 \\ h_1 + h_2 + \dots + h_L = 0 \\ h_1, h_2, h_3 \longrightarrow \text{cte} \end{cases} \quad (6.18)$$

O que não é nada mais do que a intercessão das eqs. de (6.11) juntamente com os planos formados por h_1, h_2 e h_3 . Prosseguindo, temos que

$$\begin{cases} h_4^2 + h_5^2 + \dots + h_L^2 = Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 \\ h_4 + h_5 + \dots + h_L = -(h_1 + h_2 + h_3) \end{cases}, \quad (6.19)$$

ou seja, uma figura com dimensão $L - 4$ e a área superficial A_p vale

$$A_p = S_{L-4} R_p^{L-5}. \quad (6.20)$$

Precisamos então calcular R_p . Podemos expressar a eq. (6.19) da seguinte maneira

$$\begin{cases} (h_4 + h_5 + \dots + h_L)^2 - 2 \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j \neq 1, 2, 3}} h_i h_j = Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 \\ h_4 + h_5 + \dots + h_L = -(h_1 + h_2 + h_3) \end{cases}. \quad (6.21)$$

Juntando as duas equações de (6.21), teremos

$$-2 \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j \neq 1, 2, 3}} h_i h_j = Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - (h_1 + h_2 + h_3)^2. \quad (6.22)$$

A equação acima consiste na equação de uma hiperquádrica. Ela pode ser expressa na forma matricial

$$\begin{vmatrix} h_4 & h_5 & \dots & h_L \end{vmatrix} \underbrace{\begin{vmatrix} 0 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & -1 \\ -1 & \dots & -1 & 0 \end{vmatrix}}_M \begin{vmatrix} h_4 \\ h_5 \\ \vdots \\ h_L \end{vmatrix} = Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - (h_1 + h_2 + h_3)^2. \quad (6.23)$$

Os autovalores de M são

$$\begin{aligned} \lambda_4 &= -(L - 4) \\ \lambda_5 &= 1 \\ \lambda_6 &= 1 \\ &\vdots \\ \lambda_L &= 1 \end{aligned} \quad (6.24)$$

Com os autovalores é possível criar uma matriz de conversão para outros eixos h' . Essa conversão advém de uma rotação nos eixos, de modo que elimina os termos cruzados na eq. (6.22) [81]. A eq. (6.23) após a conversão ficará

$$\begin{vmatrix} h'_4 & h'_5 & \dots & h'_L \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -(L-4) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h'_4 \\ h'_5 \\ \vdots \\ h'_L \end{vmatrix} = Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - (h_1 + h_2 + h_3)^2. \quad (6.25)$$

$$-(L-4)h_4'^2 + h_5'^2 + \dots + h_L'^2 = Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - (h_1 + h_2 + h_3)^2. \quad (6.26)$$

Pelo cálculo do autovetor de h'_4 obtêm-se que $h'_4 = \frac{1}{\sqrt{L-3}}(h_4 + h_5 + \dots + h_L)$, ou seja, $h'_4 = -\frac{1}{\sqrt{L-3}}(h_1 + h_2 + h_3)$ de acordo com a eq. (6.21). Então, a eq. (6.26) ficará

$$h_5'^2 + \dots + h_L'^2 = \underbrace{Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - \frac{1}{(L-3)}(h_1 + h_2 + h_3)^2}_{R_p^2}. \quad (6.27)$$

Obtivemos o valor de R_p . Ele vale

$$R_p = \left[Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - \frac{1}{(L-3)}(h_1 + h_2 + h_3)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (6.28)$$

Substituindo na eq. (6.20), teremos A_p e depois substituindo na eq. (6.14), obteremos que

$$p(w, h_1, h_2, h_3) = \eta(L) \frac{\left[Lw^2 - h_1^2 - h_2^2 - h_3^2 - \frac{1}{(L-3)}(h_1 + h_2 + h_3)^2 \right]^{\frac{L-5}{2}}}{(Lw^2)^{\frac{L-5}{2}}} dh_1 dh_2 dh_3, \quad (6.29)$$

em que $\eta(L) = \frac{S_{L-4}}{S_{L-1}}$. Encontramos a primeira versão para a fórmula da probabilidade. A fórmula da probabilidade não permite realizar a integral da eq. (6.12) de maneira simples,

para isso faremos uma mudança de coordenadas. Partindo da equação da probabilidade, mais especificamente de R_p^2 , eq. (6.28), vamos propor novas bases para o nosso sistema. Podemos colocar a equação de R_p^2 na forma de uma quádrlica, ou seja,

$$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + a'h_1^2 + a'h_2^2 + a'h_3^2 + 2a'h_1h_2 + 2a'h_1h_3 + 2a'h_2h_3 = Lw^2, \quad (6.30)$$

onde $a' = \frac{1}{(L-3)}$. Prosseguindo

$$\begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a'+1 & a' & a' \\ a' & a'+1 & a' \\ a' & a' & a'+1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{vmatrix} = Lw^2. \quad (6.31)$$

Os autovalores e autovetores são

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 3a' + 1 & v_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1) \\ \lambda_2 &= 1 & v_2 &= (-1, 0, 1) \\ \lambda_3 &= 1 & v_3 &= (-1, 1, 0) \end{aligned} \quad (6.32)$$

Observem que v_2 e v_3 não estão normalizadas e não são ortogonais, pois $v_2 \cdot v_3 \neq 0$. Porém, se dois autovetores independentes possuem o mesmo autovalor ($\lambda_2 = \lambda_3$), então todos os autovetores do espaço formado por estes vetores (v_2 e v_3) também são autovetores com o mesmo autovalor e continuam sendo perpendiculares a v_1 . Ou seja, se

$$\begin{aligned} Mv_2 &= \lambda v_2 \\ Mv_3 &= \lambda v_3 \end{aligned}, \quad (6.33)$$

onde M é uma matriz qualquer. Então, a combinação linear de v_2 e v_3 possui a propriedade

$$M(av_2 + bv_3) = aMv_2 + bMv_3 = \lambda(av_2 + bv_3). \quad (6.34)$$

Desse modo, encontraremos v_4 e v_5 , a partir de v_2 e v_3 e que tenham as seguintes propriedades

$$v_4.v_5 = 0 ; v_4.v_4 = 1 ; v_5.v_5 = 1. \quad (6.35)$$

Assim, temos que

$$\begin{aligned} v_4 = av_2 + bv_3 = a \begin{vmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} + b \begin{vmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} -a - b \\ b \\ a \end{vmatrix} \\ v_5 = cv_2 + dv_3 = c \begin{vmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} + d \begin{vmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} -c - d \\ d \\ c \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Para que $v_4.v_5 = 0$, é necessário que

$$\begin{aligned} ac + ad + bc + bd + bd + ac &= 0 \\ a(2c + d) + b(c + 2d) &= 0, \end{aligned} \quad (6.37)$$

em que utilizamos a eq. (6.36). Se considerarmos $a = -2$, $b = 1$, então os valores de c e d deverão ser $c = 0$ e $d = 1$. Logo, os valores de v_4 e v_5 são

$$\begin{aligned} v_4 &= (1, 1, -2) \\ v_5 &= (-1, 1, 0), \end{aligned} \quad (6.38)$$

normalizando ficaremos com

$$\begin{aligned} v_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (1, 1, -2) \\ v_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (-1, 1, 0). \end{aligned} \quad (6.39)$$

Observem que os autovetores v_4 e v_5 satisfazem todas as propriedades da eq. (6.35). Desse modo, encontramos os 3 autovetores que indicam os três novos eixos de coordenadas:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1) \\ v_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, -2) \\ v_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1, 0). \end{aligned} \quad (6.40)$$

Observem que: $v_1 \cdot v_4 = 0$, $v_1 \cdot v_5 = 0$, $v_4 \cdot v_5 = 0$, $v_1 \cdot v_1 = 1$, $v_4 \cdot v_4 = 1$ e $v_5 \cdot v_5 = 1$. Então, as novas coordenadas h_a, h_b, h_c serão obtidas como [81]

$$\begin{aligned} h_a &= \frac{1}{\sqrt{3}}(h_1 + h_2 + h_3) \\ h_b &= \frac{1}{\sqrt{6}}(h_1 + h_2 - 2h_3) \\ h_c &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-h_1 + h_2) \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \begin{vmatrix} h_a \\ h_b \\ h_c \end{vmatrix} = N \begin{vmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{vmatrix}. \quad (6.41)$$

Como N é uma matriz ortogonal; ela satisfaz a seguinte propriedade: $NN^T = I$, onde I é a matriz identidade. Logo, a eq. (6.41) fica também

$$\begin{vmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{vmatrix} = N^T \begin{vmatrix} h_a \\ h_b \\ h_c \end{vmatrix}, \quad (6.42)$$

o que leva a

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}h_a + \frac{1}{\sqrt{6}}h_b - \frac{1}{\sqrt{2}}h_c \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}h_a + \frac{1}{\sqrt{6}}h_b + \frac{1}{\sqrt{2}}h_c \\ h_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}h_a - \frac{2}{\sqrt{6}}h_b \end{aligned} \quad (6.43)$$

Agora de posse das equações de conversão, é possível encontrar o valor da probabilidade, eq. (6.29), calculado na nova base

$$p(w, h_a, h_b, h_c) = \frac{\eta(L)}{(Lw^2)^{\frac{L-2}{2}}} \left[Lw^2 - \frac{L}{(L-3)}h_a^2 - h_b^2 - h_c^2 \right]^{\frac{L-5}{2}} J_{abc} dh_a dh_b dh_c, \quad (6.44)$$

onde J_{abc} é o seguinte jacobiano e vale 1, pois

$$J_{abc} = \begin{vmatrix} \frac{\partial h_1}{\partial h_a} & \frac{\partial h_1}{\partial h_b} & \frac{\partial h_1}{\partial h_c} \\ \frac{\partial h_2}{\partial h_a} & \frac{\partial h_2}{\partial h_b} & \frac{\partial h_2}{\partial h_c} \\ \frac{\partial h_3}{\partial h_a} & \frac{\partial h_3}{\partial h_b} & \frac{\partial h_3}{\partial h_c} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \end{vmatrix} = 1. \quad (6.45)$$

Na eq. (6.44), a expressão elevada a $\frac{L-5}{2}$ continua sendo problemática quando tentamos obter $\frac{\Delta w_a}{\Delta t}$, eq. (6.12). Nesse sentido, realizaremos uma nova mudança de coordenadas, agora para coordenadas esféricas. Ainda utilizando a expressão elevada a $\frac{L-5}{2}$, vamos escrevê-la na forma de um esferóide (esferóide é um elipsóide com dois eixos iguais),

$$\frac{h_a^2}{(L-3)w^2} + \frac{h_b^2}{Lw^2} + \frac{h_c^2}{Lw^2} = 1. \quad (6.46)$$

As bases esféricas obtidas a partir da equação acima, utilizaremos na equação da probabilidade. Assim, faremos a seguinte mudança de coordenadas (cartesiana para esféricas),

$$\begin{aligned} h_a &= \sqrt{L-3}wr \cos \theta \\ h_b &= \sqrt{L}wr \sin \theta \cos \varphi, \\ h_c &= \sqrt{L}wr \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (6.47)$$

onde $0 \leq r \leq 1$. Substituindo a eq. (6.47) na eq. (6.44), chegaremos a

$$p(w, r, \theta, \varphi) = \eta(L) (Lw^2)^{-\frac{3}{2}} (1-r^2)^{\frac{L-5}{2}} J_{r\theta\varphi} dr d\varphi d\theta, \quad (6.48)$$

em que $J_{r\theta\varphi}$ é o seguinte jacobiano

$$\begin{aligned} J_{r\theta\varphi} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial h_a}{\partial r} & \frac{\partial h_a}{\partial \theta} & \frac{\partial h_a}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial h_b}{\partial r} & \frac{\partial h_b}{\partial \theta} & \frac{\partial h_b}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial h_c}{\partial r} & \frac{\partial h_c}{\partial \theta} & \frac{\partial h_c}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sqrt{L-3}w \cos \theta & -\sqrt{L-3}wr \sin \theta & 0 \\ \sqrt{L}w \sin \theta \cos \varphi & \sqrt{L}wr \cos \theta \cos \varphi & -\sqrt{L}wr \sin \theta \sin \varphi \\ \sqrt{L}w \sin \theta \sin \varphi & \sqrt{L}wr \cos \theta \sin \varphi & \sqrt{L}wr \sin \theta \cos \varphi \end{vmatrix} \\ &= \sqrt{\frac{L-3}{L}} (Lw^2)^{\frac{3}{2}} r^2 \sin \theta. \end{aligned} \quad (6.49)$$

Assim, a probabilidade fica

$$p(w, r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{L-3}{L}} \eta(L) (1-r^2)^{\frac{L-5}{2}} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi. \quad (6.50)$$

Faremos agora a última mudança de variável que é em r ,

$$r = \sin \rho \longrightarrow dr = \cos \rho d\rho, \quad (6.51)$$

e como r está no intervalo $0 \leq r \leq 1$, então $0 \leq \rho \leq \frac{\pi}{2}$. Substituindo a eq. (6.51) na eq. (6.50), ficaremos com

$$p(w, \rho, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{L-3}{L}} \eta(L) (\cos \rho)^{L-4} \sin^2 \rho \sin \theta d\rho d\theta d\varphi. \quad (6.52)$$

De modo que encontramos a probabilidade $p(w, \rho, \theta, \varphi)$ e assim, estamos quase prontos para calcular as integrais que nos permitirão obter $\frac{\Delta w_q}{\Delta t}$. A fim de fazer uma compilação das três mudanças de variáveis realizadas, vamos apresentar a mudança de variável de h_1, h_2, h_3 , para ρ, θ, φ . Faremos isto utilizando as eqs. (6.43), (6.47) e (6.51), ou seja, mostraremos de uma só vez o que fizemos por partes. Assim, temos que

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{L-3} w \sin \rho \cos \theta) + \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{L} w \sin \rho \sin \theta \cos \varphi) - \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{L} w \sin \rho \sin \theta \sin \varphi) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{L-3} w \sin \rho \cos \theta) + \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{L} w \sin \rho \sin \theta \cos \varphi) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{L} w \sin \rho \sin \theta \sin \varphi) \\ h_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\sqrt{L-3} w \sin \rho \cos \theta) - \frac{2}{\sqrt{6}} (\sqrt{L} w \sin \rho \sin \theta \cos \varphi) \end{aligned} \quad (6.53)$$

6.2.4 Obtenção da equação da rugosidade

Para encontrarmos a variação da rugosidade média $\frac{\Delta w_q}{\Delta t}$ ainda necessita-se dos limites das integrais na eq. (6.12). No primeiro termo dessa equação, a integral ocorre para todos os valores de h_1, h_2 e h_3 , de modo que a integral, nas novas coordenadas ρ, θ e φ , será

realizada de

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad 0 \leq \rho \leq \frac{\pi}{2}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (6.54)$$

No segundo termo, h_1 não passa de h_2 , ou seja, $h_1 \leq h_2$. Isso quer dizer que no esferóide da probabilidade, eq. (6.52), as novas coordenadas devem possuir valores correspondentes a todos os pontos em que $h_1 \leq h_2$. De modo que os intervalos para o segundo termo da eq. (6.12) serão

$$0 \leq \varphi \leq \pi, \quad 0 \leq \rho \leq \frac{\pi}{2}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (6.55)$$

No terceiro termo, h_1 não passa de h_2 , ou seja, $h_1 \leq h_2$ e h_3 não passa de h_2 , ou seja, $h_3 \leq h_2$. Isso quer dizer que no esferóide da probabilidade, eq. (6.52), as novas coordenadas devem possuir valores correspondentes a todos os pontos em que $h_1 \leq h_2$ e $h_3 \leq h_2$. De modo que os intervalos para o terceiro termo da eq. (6.12) serão

$$0 \leq \varphi \leq \frac{2\pi}{3}, \quad 0 \leq \rho \leq \frac{\pi}{2}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi. \quad (6.56)$$

Então resolvendo a eq. (6.12), utilizando a mudança de variável da eq. (6.53) e os limites expostos nas eqs. (6.54), (6.55) e (6.56), encontramos que

$$\frac{\Delta w_q}{\Delta t} = -c_a w^2 - c_b w + c_c, \quad (6.57)$$

em que

$$\begin{aligned} c_a &= \frac{[2\sqrt{\pi}\eta(L)\Gamma(\frac{L-1}{2})](5\pi+3\sqrt{3})}{3L^{\frac{5}{2}}\sqrt{L-3}\Gamma(\frac{L}{2})} \\ c_b &= \frac{4\sqrt{2}\pi\eta(L)\Delta x}{L^2\sqrt{L-3}(L-1)} \\ c_c &= \frac{2\pi^{\frac{3}{2}}\left[-\left(\frac{\Delta x}{L}\right)^2 + \frac{\Delta x^2}{L}\right]\eta(L)\Gamma(\frac{L-1}{2})}{\sqrt{L(L-3)}\Gamma(\frac{L}{2})}. \end{aligned} \quad (6.58)$$

Atente que, de acordo com a eq. (6.58), $c_a > 0$, $c_b > 0$ e $c_c > 0$. Após obtermos $\frac{\Delta w_q}{\Delta t}$, já é possível encontrarmos a equação para a rugosidade. No começo de nossa formulação definimos $\frac{\Delta w_q}{\Delta t}$ como a variação da rugosidade quadrática no intervalo de uma queda.

Considerando esse intervalo como sendo uma diferencial, temos que

$$\frac{\Delta w_q}{\Delta t} = \frac{dw_q}{dt} = 2w \frac{dw}{dt}. \quad (6.59)$$

Substituindo a eq. (6.57) na eq. (6.59), teremos

$$\frac{2wdw}{-w^2 - \frac{c_b}{c_a}w + \frac{c_c}{c_a}} = c_a dt \longrightarrow \frac{2wdw}{(w - w_1)(w_2 - w)} = c_a dt, \quad (6.60)$$

onde w_1 e w_2 são as raízes de $-w^2 - \frac{c_b}{c_a}w + \frac{c_c}{c_a} = 0$, e como c_a , c_b e c_c são positivos, ao analisar os termos dessa equação de segundo grau, obtemos que $w_1 < 0$ e $w_2 > 0$. Para ficar mais simples a manipulação da equação, faremos a seguinte mudança de variável $w_1 = -w'_1$, de modo que agora $w'_1 > 0$.

A partir do primeiro termo da eq. (6.60), podemos utilizar o método das frações parciais, de modo que encontramos

$$\frac{2w}{(w + w'_1)(w_2 - w)} = \frac{A}{w + w'_1} + \frac{B}{w_2 - w}, \quad (6.61)$$

em que

$$A = -\frac{2w'_1}{w_2 + w'_1} \text{ e } B = \frac{2w_2}{w_2 + w'_1}. \quad (6.62)$$

Substituindo a eq. (6.61) na eq. (6.60) e resolvendo a equação diferencial, encontraremos

$$-\int_{w_0}^w \left[\frac{A}{w + w'_1} + \frac{B}{w_2 - w} \right] dw = -c_a \int_0^t dt, \quad (6.63)$$

onde w_0 é a rugosidade inicial. Prosseguindo a resolução chegamos a

$$\left(\frac{w + w'_1}{w_0 + w'_1} \right)^{\frac{2w'_1}{w_2 + w'_1}} \left(\frac{w_2 - w_0}{w_2 - w} \right)^{\frac{2w_2}{w_2 + w'_1}} = \exp(-c_a t). \quad (6.64)$$

Encontramos a equação da rugosidade. Ela possui a característica de ser implícita o que significa algumas limitações, como por exemplo, fazer ajuste dos parâmetros utilizando os

métodos mais comuns. Porém, métodos de ajuste tal como os algoritmos genéticos conseguem contornar tal problema. Em nosso trabalho estamos considerando a rugosidade começando com um substrato nulo, ou seja, $w_0 = 0$, de modo que ficamos com

$$\left(1 + \frac{w}{w'_1}\right)^{\frac{2w'_1}{w'_1+w_2}} \left(1 - \frac{w}{w_2}\right)^{\frac{2w_2}{w'_1+w_2}} = \exp(-c_a t). \quad (6.65)$$

Agora vamos analisar o comportamento da equação da rugosidade encontrada. Sabemos que quando o tempo tende a infinito, a rugosidade satura num valor w_{sat} . Na equação encontrada, o termo da exponencial (lado direito) tende a zero quando $t \rightarrow \infty$, logo o lado esquerdo também deve tender a zero. Assim, é necessário que $w_2 = w_{sat}$. E observando o comportamento da função temporal, ou seja a exponencial, vamos supor que o tempo t_{sat} consiste no tempo característico dessa função, de modo que, $t_{sat} = 1/c_a$.

Como já mostramos que $w_2 = w_{sat}$, então $w_2 \sim L^\alpha$. A equação acima não pode depender do comprimento L , nesse caso, é necessário também que $w'_1 \sim L^\alpha$ de modo que $\frac{w_2}{w'_1} = n$. Então, vamos reescrever a eq. (6.65) agora para n

$$\left(1 + n \frac{w}{w_{sat}}\right)^{\frac{2}{n+1}} \left(1 - \frac{w}{w_{sat}}\right)^{\frac{2n}{n+1}} = \exp\left(-\frac{t}{t_{sat}}\right), \quad (6.66)$$

onde n independe do tamanho L . Essa consiste na equação da rugosidade que propomos para o sistema de corrosão. O desenvolvimento por hiperesferas permite a obtenção das equações para outros algoritmos também. A eq. (6.66) é formada por três parâmetros; dois deles conhecemos o significado físico: w_{sat} relacionado ao expoente α e t_{sat} ao expoente z . Para obter o expoente β , vamos considerar a eq. (6.66) para $t \ll t_{sat}$, que equivale $w \ll w_{sat}$. Assim, expandindo o lado esquerdo até segunda ordem, obtemos a seguinte expressão para a rugosidade

$$w(t) = \frac{w_{sat}}{n^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{sat}}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \text{ para } t \ll t_{sat}. \quad (6.67)$$

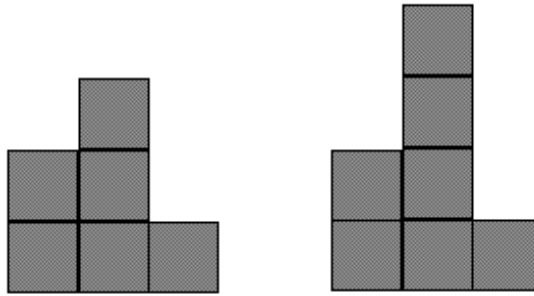


Figura 6-2: A figura apresenta duas possíveis configurações que são impossíveis de acontecer em uma dinâmica de *MCO*. De acordo com esse algoritmo, ao ser depositada uma partícula no topo da posição 2, as alturas dos sítios vizinhos também devem crescer até a altura anterior do sítio 2, de modo que as configurações da figura não ocorrem.

A partir da equação acima obtemos que quando $t \ll t_{sat}$ se expande o termo de exponencial até primeira ordem, de modo que a rugosidade fica $w(t) \sim t^{\frac{1}{2}}$, o que implica que $\beta = \frac{1}{2}$, ou seja, o expoente do crescimento linear de Edwards-Wilkinson. Tal resultado não está condizente com o valor conhecido para o coeficiente β no modelo *MCO* que é $\beta = \frac{1}{3}$ [1], ou seja, classe de universalidade de *KPZ*. Isso implica que a equação obtida pelo nosso método não consegue expressar o comportamento do modelo *MCO*.

6.2.5 Limitações do método

Em um modelo de crescimento devido as regras internas do autômato celular ocorre que determinadas configurações nunca acontecem. No modelo *MCO*, por exemplo, o algoritmo que o rege, eq. (6.1), não possibilita que aconteça configurações do tipo exposto na Fig. 6-2.

No modelo *MCO* não existe uma sequência de deposições que permita gerar uma das configurações da interface acima. Pois quando uma partícula é depositada no topo no segundo sítio, pelo algoritmo do modelo, o primeiro e terceiro sítio necessitam crescer até a altura anterior do segundo sítio, de modo que as configurações da Fig. 6-2 não podem ocorrer. A consequência disso é que existem configurações que são proibidas. Tais

configurações proibidas consistem na primeira limitação de nosso modelo, pois nossos cálculos não consideram essas configurações. Isso porque para encontrarmos a probabilidade $p(w, h_1, h_2, h_3)$ utilizamos a fração da área da hipersfera parcial (um determinado w, h_1, h_2, h_3) pela área da hipersfera total (um determinado w) e no cálculo de ambas áreas englobamos também as configurações proibidas.

A segunda limitação de nosso modelo é considerarmos que todas as configurações acontecem com a mesma chance, enquanto de fato algumas acontecem com muito mais frequência que outras. Isso porque para gerar uma determinada configuração pode-se fazê-la, por exemplo, com n diferentes sequências de deposições, enquanto pode acontecer de outra configuração ser gerada somente com n' sequências de deposições, em que $n > n'$. Diante desses motivos, a equação que encontramos para descrever a rugosidade no modelo de corrosão *MCO* é limitada por não englobar essas características singulares do modelo. Isso faz com que os cálculos nos levem para um coeficiente de crescimento diferente do encontrado nas simulações.

6.2.6 Nova equação da rugosidade

Assim, proporemos uma modificação na equação da rugosidade, eq. (6.67), que visa suprir tal carência. Faremos a substituição de $1/2$ pelo expoente β , e deixaremos a equação na forma

$$w(t) = w_{sat} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{t_{sat}} \right) \right]^\beta. \quad (6.68)$$

Tal equação consegue retratar bem as características principais do comportamento de $w(t)$. Pois, quando $t = 0$, então $w(0) = 0$. Quando $t \ll t_{sat}$, se expande o termo de exponencial até primeira ordem, de modo que a rugosidade fica $w(t) \sim t^\beta$. E finalmente quando $t \gg t_{sat}$ então o termo da exponencial é aproximadamente zero, de modo que $w(t) \sim w_{sat}$. Agora, os três parâmetros de nosso modelo possuem um significado físico. A eq. (6.68) satisfaz as relações de escala que uma função $w(t)$ deve satisfazer, isto é, as

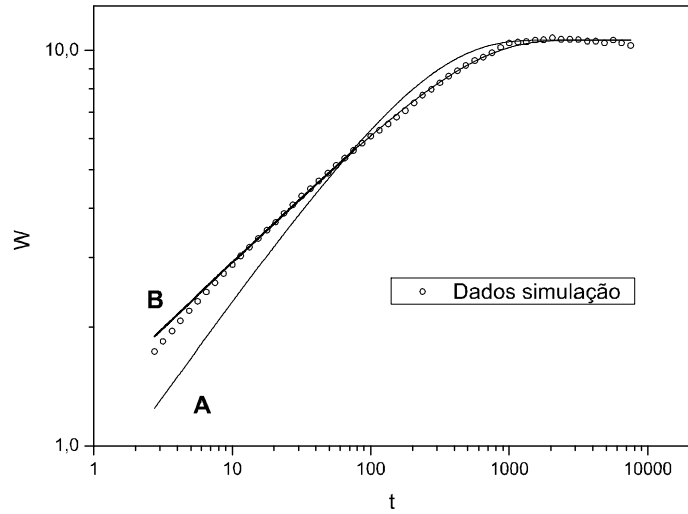


Figura 6-3: Gráfico log-log da rugosidade em função do tempo. A curva *a* equivale aos pontos referentes a simulação para $L=512$. A curva *A* equivale a eq. (6.66) obtida utilizando o método das hiperesferas. A curva *B* consiste na equação reformulada, eq. (6.68). Percebe-se que a curva *B* realmente descreve melhor o modelo *MCO*.

relações de Family-Vicksak [82].

Na Fig. 6-3 plotamos os dados obtidos pela simulação do modelo *MCO* e pelas eqs. (6.66) (curva *A*) e (6.68) (curva *B*). Utilizamos $L = 512$. A eq. (6.66) foi plotada com parâmetros ajustados a partir dos pontos da simulação. Observa-se que a equação modificada, eq. (6.68), se ajusta mais adequadamente aos dados da simulação, ver *B*. A equação obtida pelo método das hiperesferas (curva *A*) por possuir um β maior não descreve adequadamente o tempo transiente do modelo *MCO* e somente na saturação que a equação se equivale com as outras duas curvas.

Travaglia e colaboradores prosseguiram os estudos de corrosão utilizando a equação modificada que propusemos, eq. (6.68), inclusive para dimensões superiores [80]. Ao ajustar os parâmetros com os dados experimentais, ele obteve os expoentes críticos com boa concordância com os expoentes obtidos por Mello e colaboradores [1] e por Reis [2].

Apresentamos os resultados obtidos por Travaglia utilizando a equação que propusemos.

Modelo <i>MCO</i>	α		β	
	Travaglia	Literatura	Travaglia	Literatura
1	0.492	0.491*	0.328	0.330*
2	0.369	0.39**	0.226	0.24**
3	0.271		0.156	
4	0.124		0.176	

Com relação a tabela acima, os valores com * estão relacionados ao trabalho de Mello e colaboradores [1] e os com ** com o do Reis [2].

A Fig. 6-4 expõe os dados da simulação do modelo *MCO* para vários comprimentos e para cada valor de L está traçada a eq. (6.68) com os parâmetros obtidos pelo ajuste com os dados experimentais. Verifica-se a boa concordância da equação e os dados da simulação. A equação modificada é bem sucedida não somente porque se ajusta bem aos dados, mas também porque no modelo *MCO* nos interessa obter três informações, w_{sat} , β e t_x , e a equação modificada possui somente três parâmetros e que são exatamente os que procuramos. Em outras palavras, a equação possui o número de parâmetro igual ao número de informações que queremos.

Assim, a formulação que realizamos com o intuito de obter uma equação para a rugosidade do sistema *MCO* nos permitiu ter uma noção de determinado formato de equação, de modo que em seguida a alteramos de acordo com um conhecimento já existente a respeito do comportamento de sistemas de crescimento, e assim obtivemos uma equação plausível para o modelo. O interessante do método das hiperesferas é que ela pode ser utilizada também em outros algoritmos de autômatos celulares.

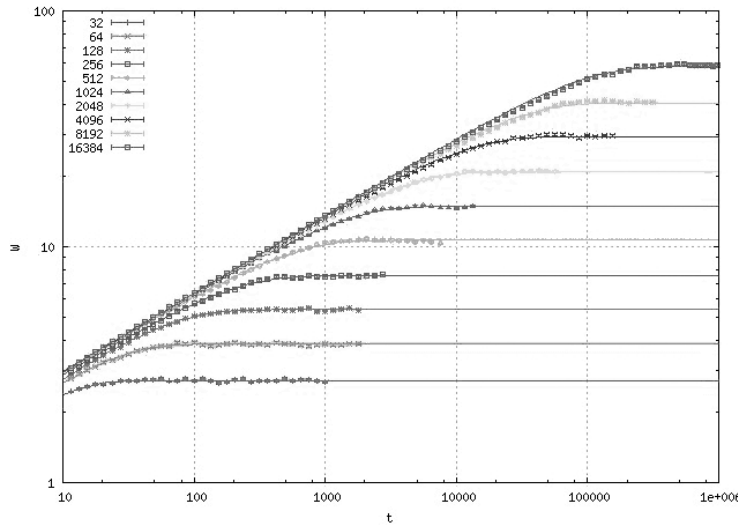


Figura 6-4: Rugosidade em função do tempo. Os pontos equivalem aos dados da simulação do modelo *MCO* para vários comprimentos do substrato. As curvas consistem na eq. (6.68) com os parâmetros obtidos pelo ajuste com os dados experimentais. Verifica-se a boa concordância da equação e os dados da simulação.

6.3 Conclusão

Nesse capítulo mostramos o modelo proposto por Mello, Chaves e Oliveira (*MCO*) que visa simular um processo corrosivo causado por um solvente em uma superfície unidimensional. Em seguida apresentamos um método para obter a equação da rugosidade do modelo. O método serve para modelos de autômatos celulares e necessita ser construído diferentemente para cada tipo de algoritmo. O método se baseia em razões entre áreas de hipersferas que significam a probabilidade de acontecer determinadas configurações da interface. Ao obtermos a equação da rugosidade, ela não conseguiu descrever o sistema satisfatoriamente, porém apresentou um formato de equação que nos permitiu realizar uma alteração de modo que depois ela conseguiu descrever bem o modelo, como foi mostrado pelo Travaglia [80]. O método das hipersferas possui grande potencial, pois pode ser utilizado em outros algoritmos. Uma das metas futuras será em vez de considerarmos as áreas superficiais como um todo, as considerarmos como fractais. Pois

desse modo talvez seja possível eliminar as configurações proibidas que nosso método ainda não consegue tratar.

Capítulo 7

Conclusão

Nesse trabalho, estudamos processos estocásticos envolvendo difusão e crescimento por deposição. Embora ambos sistemas tenham muito em comum, pesquisamos aspectos diferentes da dinâmica de ambos os fenômenos.

No segundo capítulo introduzimos conceitos relacionados com difusão. Iniciamos apresentando as definições e propriedades das difusões normais e da equação de Langevin. Depois apresentamos a equação de Langevin generalizada que será a equação central de nossos estudos de difusão. Analisamos também a função memória e sua conexão com o tipo de regime difusivo.

No terceiro capítulo, expomos alguns dos pontos importantes de nosso trabalho que é mostrar que a condição de mistura, a hipótese ergódica e o teorema de flutuação-dissipação de Kubo estão fortemente conectados e as condições necessárias para violar tais propriedades. Grande parte dos sistemas que apresentam tais violações são complexos, com um grande número de graus de liberdade, não-linearidade e memória. No entanto, mostramos que mesmo em um sistema simples, unidimensional e sem forças externas essas violações podem acontecer. Mostramos que as difusões do tipo oscilador harmônico e as difusões balísticas violam a condição de mistura, o que acarreta violação da propriedade ergódica e do teorema de flutuação-dissipação. Apresentamos como obter a função memória a partir de uma densidade de estados de ruídos e que a partir dela

é possível caracterizarmos o tipo de difusão. Para finalizar, utilizamos a densidade de estados para gerar ruídos correlacionados no tempo e expomos simulações realizadas com o intuito de verificar a existência das temperaturas efetivas nos sistemas superdifusivos. Os dados obtidos da simulação se ajustaram aos previstos por nossa formulação teórica.

No quarto capítulo, estudamos as propriedades da função de correlação na dinâmica da *ELG*. Mostramos, que para algumas densidades de ruído, o comportamento matemático da função de correlação ao iniciar a dinâmica difusiva e também para longos tempos. Dependendo da *DER* encontra-se comportamentos assintóticos do tipo exponencial, Mittag-Leffler, etc.

No quinto capítulo, introduzimos algumas informações necessárias a respeito das dinâmicas de crescimento superficial. Demos ênfase nas interfaces unidimensionais pois foi a dimensão utilizada no capítulo 6.

Para finalizar, o sexto capítulo foi todo baseado no modelo proposto por Mello, Chaves e Oliveira (*MCO*) que visa simular um processo corrosivo causado por um solvente em uma superfície unidimensional. Apresentamos um método cujo intuito é obter a equação da evolução da rugosidade. O método pode ser empregado para outros algoritmos também, no entanto nessa tese somente nos concentramos no modelo de *MCO*. A metodologia se baseia nas áreas de hiperesferas que representam o número de configuração com determinadas características. Entretanto, a equação que obtivemos por tal metodologia não se ajustou bem aos dados da simulação. Diante disso, fizemos uma alteração na equação de modo que assim ela conseguiu descrever bem o modelo, como foi mostrado por Travaglia. Pretendemos melhorar a metodologia, incluindo a possibilidade de medirmos a superfície fractal de uma hiperesfera, que significaria a superfície formada por todas as configurações que não são proibidas, já que nosso método não consegue ignorar tais configurações.

Capítulo 8

Trabalhos publicados ou submetidos para publicação

1. I. V. L. Costa, R. Morgado, Marcos V. B. T. Lima, F. A. Oliveira, The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion, *Europhys. Lett.*, **63**, 173 (2003).
2. F. Moraes, A. M. D. Carvalho, I. V. L. Costa, F. A. Oliveira, C. Furtado, Topological interactions in spacetimes with thick line defects, *Phys. Rev. D*, **68**, 43512 (2003).
3. I. V. L. Costa, R. Morgado, Marcos V. B. T. Lima, F. A. Oliveira, Comment on "The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion- Reply, *Europhys. Lett.*, **67**, 1052 (2004).
4. R. Morgado, I. V. L. Costa, F. A. Oliveira, Normal and Anomalous Diffusion: Ergodicity and Fluctuation-Dissipation Theorem, *Acta Physica Polonica B*, **35**, n.4, 1359 (2004).
5. M. H. Vainstein, I. V. L. Costa, R. Morgado, F. A. Oliveira, Non-exponential relaxation for anomalous diffusion, *Europhys. Lett.*, **73**, 726 (2006).
6. M. H. Vainstein, I. V. L. Costa, F. A. Oliveira, Mixing, ergodicity and the fluctuation-dissipation theorem, *Lecture notes in physics*, **688**, 159 (2006).

7. I. V. L. Costa, F. A. Oliveira, M. E. X. Guimarães, F. Moraes, Self-interactions in the space-time of a scalar-tensor cosmic string, *Phys. Lett. A*, **351**, 216 (2006).
8. I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, L. L. Calheiros, A. A. Batista, F. A. Oliveira, Mixing, ergodicity and slow relaxation phenomena, *Phys. A*, v. aceito, (2006).
9. L. L. Calheiros, I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, F. A. Oliveira, Entropy and ballistic transport, *Europhys. Lett.*, submetido (2006).

Apêndice A

Transformadas

A.1 Transformada de Laplace

Como nessa dissertação utilizaremos muito as propriedades das transformadas de Laplace. Consideramos adequado apresentar as relações que utilizaremos na tese, e se o leitor necessitar das demonstrações sugerimos consultar algum dos seguintes livros:

Theory and problems of Laplace Transforms, do M. R. Spiegel, Schaum publishing Co. [83].

Física Matemática, do E. Butkov, Editora Guanabara [84].

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 das derivadas

$$\mathcal{L}\{\dot{F}(t)\} = z\tilde{F} - F(0). \quad (\text{A.2})$$

Propriedade da derivada segunda

$$\mathcal{L}\left\{\ddot{F}(t)\right\} = z^2\tilde{F}(z) - zF(0) - \dot{F}(0). \quad (\text{A.3})$$

Propriedade da integral

$$\mathcal{L}\left\{\int_0^t F(t')dt'\right\} = \frac{\tilde{F}(z)}{z}. \quad (\text{A.4})$$

Generalização da propriedade da integral

$$\mathcal{L}\left\{\int_0^t \dots \int_0^t F(t')dt'^n\right\} = \mathcal{L}\left\{\int_0^t \frac{(t-t')^{n-1}}{(n-1)!} F(t')dt'\right\} = \frac{\tilde{F}(z)}{z^n}. \quad (\text{A.5})$$

Propriedade da convolução

$$\mathcal{L}\left\{\int_0^t F(t-t')G(t')dt'\right\} = \tilde{F}(z)\tilde{G}(z). \quad (\text{A.6})$$

Teorema do valor final

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

Teorema do valor inicial

$$\lim_{t \rightarrow 0} F(t) = \lim_{z \rightarrow \infty} z\tilde{F}(z). \quad (\text{A.8})$$

Generalização do teorema do valor final

$$\text{se } F(t) \sim G(t) \text{ quando } t \rightarrow \infty, \text{ então } \tilde{F}(z) \sim \tilde{G}(z) \text{ quando } z \rightarrow 0. \quad (\text{A.9})$$

Generalização do teorema do valor inicial

$$\text{se } F(t) \sim G(t) \text{ quando } t \rightarrow 0, \text{ então } \tilde{F}(z) \sim \tilde{G}(z) \text{ quando } z \rightarrow \infty. \quad (\text{A.10})$$

Transformada de função periódica

$$\mathcal{L}\{F(t)\} = \frac{1}{1 - \exp(-zT)} \int_0^T \exp(-zu)F(u)du, \text{ com } F(t) = F(t + T). \quad (\text{A.11})$$

Transformadas de Laplace especiais:

$$\mathcal{L}\{t^{n-1}\} = \frac{\Gamma(n)}{z^n}, \text{ com } n > 0. \quad (\text{A.12})$$

$$\mathcal{L}\{\cos(at)\} = \frac{z}{z^2 + a^2}. \quad (\text{A.13})$$

$$\mathcal{L}\{\exp(-\gamma t)\} = \frac{1}{z + \gamma}. \quad (\text{A.14})$$

Apêndice B

Relação para $\langle \tilde{v}^2(z) \rangle$

Nosso intuito, nesse apêndice, consiste em demonstrar a seguinte relação

$$\langle \tilde{v}^2(z) \rangle = \frac{\tilde{C}_v(z)}{z}. \quad (\text{B.1})$$

Iniciaremos de $\langle \tilde{v}^2(z) \rangle$ expresso a partir da definição da transformada de Laplace com relação a velocidade

$$\langle \tilde{v}(z)\tilde{v}(z) \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty \exp[-z(t' + t'')] \langle v(t')v(t'') \rangle dt' dt''. \quad (\text{B.2})$$

Chamando $t' - t'' = u$, teremos então

$$\langle \tilde{v}^2(z) \rangle = \int_0^\infty \int_{-t''}^\infty \exp[-z(u + 2t'')] C_v(u) du dt''. \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{v}^2(z) \rangle &= \int_0^\infty \exp(-2zt'') \left[\int_0^\infty \exp(-zu) C_v(u) du \right] dt'' + \\ &\int_0^\infty \exp(-2zt'') \left[\int_{-t''}^0 \exp(-zu) C_v(u) du \right] dt''. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Invertendo a ordem da variável de integração no último termo, ficaremos com

$$\langle \tilde{v}^2(z) \rangle = \tilde{C}_v(z) \int_0^\infty \exp(-2zt'') dt'' + \int_{-\infty}^0 \exp(-zu) C_v(u) \left[\int_{-u}^\infty \exp(-2zt'') dt'' \right] du. \quad (\text{B.5})$$

$$\langle \tilde{v}^2(z) \rangle = \frac{\tilde{C}_v(z)}{2z} + \frac{1}{2z} \int_{-\infty}^0 \exp(zu) C_v(u) du. \quad (\text{B.6})$$

Aplicando a mudança de variável $u = -x$ no último termo e considerando o caráter de função par de $C_v(t)$, chegaremos a

$$\langle \tilde{v}^2(z) \rangle = \frac{\tilde{C}_v(z)}{2z} + \frac{1}{2z} \int_0^\infty \exp(-zx) C_v(x) dx. \quad (\text{B.7})$$

Deste modo, demonstramos o que queríamos

$$\langle \tilde{v}^2(z) \rangle = \frac{\tilde{C}_v(z)}{z}. \quad (\text{B.8})$$

E utilizando o mesmo raciocínio, obtêm-se a equação com relação a força estocástica

$$\langle \tilde{F}_a^2(z) \rangle = \frac{\tilde{C}_F(z)}{z}. \quad (\text{B.9})$$

Bibliografia

- [1] B. A. Mello, A. S. Chaves, F. A. Oliveira, Discrete atomistic model to simulate etching of a crystalline solid, *Phys. Rev. E*, **63**, 041113 (2001).
- [2] F. D. A. A. Reis, Dynamic transition in etching with poisoning, *Phys. Rev. E*, **68**, 041602 (2003).
- [3] J. Merikoski, J. Maunuksela, M. Myllys, J. Timonen, M. J. Alava, Temporal and spatial persistence of combustion fronts in paper, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 24501 (2003).
- [4] A. Myllys, J. Maunuksela, A. Alava, J. Merikoski, J. Timonen, Kinetic roughening in slow combustion of paper, *Phys. Rev. E*, **64**, 036101 (2001).
- [5] Z. Csahók, T. Vicsek, Kinetic roughening in a model of segmentation of granular materials, *Phys. Rev. A*, **46**, 4577 (1992).
- [6] E. Ben-Jacob, O. Shochet, A. Tenenbaum, I. Cohen, A. Czirók, T. Vicsek, Communication, regulation and control during complex patterning of bacterial colonies, *Fractals*, **2**, 15 (1994).
- [7] M. Matsushita, H. Fujikawa, Diffusion-limited growth in bacterial colony formation, *Physica*, **44**, 12294 (1991).
- [8] P. Jensen, A.-L. Barabasi, H. Larralde, S. Havlin, H. E. Stanley, Model incorporating deposition, diffusion, and aggregation in submonolayer nanostructures, *Phys. Rev. E*, **50**, 618 (1994).

- [9] H. Mori, Transport collective motion and brownian motion, *Prog. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965).
- [10] H. Mori, A continued-fraction representation of time-correlation functions, *Prog. Theor. Phys.*, **34**,399 (1965).
- [11] R. Morgado, *Difusão e tempo de escapamento para um sistema com memória de longo alcance*, Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília (2001).
- [12] F. A. Oliveira, R. Morgado, C. Dias, G. G. Batrouni and A. Hansen, Comment on “Nonstationarity Induced by Long-Time Noise Correlations in the Langevin Equation”, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 5839 (2001).
- [13] R. Morgado, F. A. Oliveira, G. G. Batrouni, Alex Hansen, Relation between anomalous and normal diffusion in systems with memory, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 100601 (2002).
- [14] I. V. L. Costa, *Inconsistência do Teorema de Flutuação-Dissipação para a superdifusão rápida*, Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília (2002).
- [15] I. V. L. Costa, R. Morgado, Marcos V. B. T. Lima, F. A. Oliveira, The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion, *Europhys. Lett.*, **63**, 173 (2003).
- [16] M. H. Vainstein, I. V. L. Costa, R. Morgado, F. A. Oliveira, Non-exponential relaxation for anomalous diffusion, *Europhys. Lett.*, **73**, 726 (2006).
- [17] S. F. Edwards and D. R. Wilkinson, The surface statistics of a granular aggregate, *Proc. R. Soc. London A*, **381**, 17 (1982).
- [18] M. Kardar, G. Parisi, and Y. Zhang, Dynamic scaling of growing interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 889 (1986).
- [19] W. Sutherland, A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin, *Phil. Mag.*, **9**, 781 (1905).

- [20] A. Einstein, *in: Investigations on the theory of the brownian movement*, Dover Publications, New York, (1956).
- [21] F. A. Long, E. Bagley, J. Wilkens, Anoumalous diffusion of acetone into cellulose acetate, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1412 (1953).
- [22] A. Papoulis, *Probability, random variables, and stochastic processes*, McGraw-Hill, (1991).
- [23] R. Brown, A brief account of microscopical observations made in the months on 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).
- [24] R. Brown, *Ann. Phys. Chem. B*, **14**, 294 (1828).
- [25] E. Nelson, *Dynamical theories of brownian motion*, Princeton University Press, (2001).
- [26] A. Einstein, *Ann. Phys.*, Lpz. **17**, 1281 (1905).
- [27] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical Physics II*, Springer, (1991).
- [28] P. Langevin, Sur la théorie du mouvement brownien, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **146**, 530 (1908).
- [29] H. Scher, M. F. Shlesinger and J. T. Bendler, Time-scale invariance in transport and relaxation, *Phys. Today*, **26**, Jan (1991).
- [30] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslauksy and J. Klafter, Strange Kinetics, *Nature*, **363**, 31 (1993).
- [31] J. P. Bouchand, A. Georges, Anoumalous diffusion in disordered media - statistical mechanics, models and physical applications, *Phys. Rep.*, **195**, 127 (1990).

- [32] H. O. Peitgen, H. Jürgens, D. Saupe, *Fractals for the classroom - part one*, Springer-Verlag (1991).
- [33] J. D. Bao, Anomalous transport in unbound and ratchet potentials, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 016124 (2004).
- [34] G. Oshanin, J. Klafter, M. Urbakh, Molecular motor with a built-in escapement device, *Europhys. Lett.*, **68**, 26 (2004).
- [35] R. Picciotto, H. L. Stormer, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin, K. W. West, Four-terminal resistance of a ballistic quantum wire, *Nature*, **411**, 51 (2001).
- [36] C. Lohmann, K. L. Myhr, R. O. L. Wong, Transmitter-evoked local calcium release stabilizes developing dendrites, *Nature*, **418**, 177 (2002).
- [37] C. T. White, R. N. Todorov, Nanotubes go ballistic, **411**, 649 (2001).
- [38] M. H. Lee, Derivation of the generalized Langevin equation by a method of recurrence relations, *J. Math. Phys.*, **24**, 2512 (1983).
- [39] M. H. Lee, Generalized Langevin equation and recurrence relations, *Phys. Rev. E*, **62**, 1769 (2000).
- [40] R. Toussaint, G. Helgesen, E. G. Flekkøy, Dynamic Roughening and fluctuations of dipolar chains, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 108304 (2004).
- [41] A. M. Maroja, F. A. Oliveira, M. Ciesla, L. Longa, Polymer fragmentation in extensional flow, *Phys. Rev. E*, **63**, 61801 (2001).
- [42] R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, Diffusion time-scale invariance, randomization processes and memory effects in Lennard-Jones liquid, *Phys. Rev. E*, **68**, 51201 (2003).
- [43] J. M. Sancho, A. M. Lacasta, K. Lindenberg, I. M. Sokolov, A. H. Romero, Diffusion on a solid surface: anomalous is normal, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 250601 (2004).

- [44] J. D. Bao, Y. Zhuo, Comment on "Diffusion on a solid surface: Anomalous is normal", *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 188901 (2005).
- [45] J. M. Sancho, A. M. Lacasta, K. Lindenberg, I. M. Sokolov, A. H. Romero, Comment on "Diffusion on a solid surface: anomalous is normal- Reply", *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 188902 (2005).
- [46] M. Ciesla, S. P. Dias, L. Longa, F. A. Oliveira, Synchronization induced by Langevin dynamics, *Phys. Rev. E*, **63**, 65202 (2001).
- [47] R. Metzler, J. Klafter, The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach, *Phys. Rep.*, **339**, 1 (2000).
- [48] R. Metzler, J. Klafter, The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **37**, 161 (2004).
- [49] A. S. Chaves, A fractional diffusion equation to describe Lévy flights, *Phys. Lett. A*, **239**, 13 (1998).
- [50] T. Srokowski, Nonstationarity induced by long-time noise correlations in the Langevin equation, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2232 (2000).
- [51] G. Parisi, Off-Equilibrium Fluctuation-Dissipation Relation in Fragile Glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3660 (1997).
- [52] V. V. Belyi, Fluctuation-dissipation-dispersion relation and quality factor for slow processes, *Phys. Rev. E*, **69**, 17104 (2004).
- [53] L. Bellon, L. Buisson, M. Ciccotti, S. Ciliberto, F. Douarche, Thermal noise properties of two aging materials, cond-mat/0501324, (2005).
- [54] W. Kauzmann, The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures, *Chem. Rev.*, **43**, 219 (1948).

- [55] I. Santamaría-Holek, D. Reguera, J. M. Rubí, Diffusion in stationary flow from mesoscopic nonequilibrium thermodynamics, *Phys. Rev. E*, **63**, 51106 (2001).
- [56] F. Ricci_tersenghi, D. A. Stariolo, J. J. Arenzon, Two times scales and violation of the fluctuation-Dissipation Theorem in a finite dimensional model for structural glasses, , *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4473 (2000).
- [57] R. Exartier, L. Peliti, Measuring effective temperature in out-of-equilibrium driven system, *Eur. Phys. J. B*, **16**, 119 (2000).
- [58] T. S. Grigera, N. E. Israeloff, Observations of fluctuation-dissipation-theorem violations in structural glass, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5038 (1999).
- [59] A. Cavagna, I. Giardina, T. S. Grigera, Glassy dynamics, metastability limit and crystal growth in a lattice spin model, *Europhys. Lett.*, **61**, 74 (2003).
- [60] L. Boltzmann, *On the development of the Methods of theoretical physics in recent times*, In: *Theoretical physics and philosophical problems: Selected writings*, Kluwer Academic Publishers, 1974.
- [61] J. M. Porrà, K. G. Wang, J. Masoliver, Generalized Langevin equations: Anomalous diffusion and probability distributions, *Phys. Rev. E*, **53**, 5872 (1996).
- [62] S. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, EdUSP (1999).
- [63] M. H. Vainstein, I. V. L. Costa, F. A. Oliveira, Mixing, ergodicity and the fluctuation-dissipation theorem, *Lecture notes in physics*, **688**, 159 (2006).
- [64] I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, L. L. Calheiros, A. A. Batista, F. A. Oliveira, Mixing, ergodicity and slow relaxation phenomena, *Phys. A*, v. aceito, (2006).
- [65] R. Kubo, Fluctuation-dissipation theorem, *Rep. Prog. Phys.*, **29**, 255 (1966).
- [66] T. Srokowski, *Stochastic processes with finite correlation time: Modeling and application to the generalized Langevin equation*, *Phys. Rev. E*, **64**, 31102 (2001).

- [67] I. V. L. Costa, R. Morgado, Marcos V. B. T. Lima, F. A. Oliveira, Comment on "The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion- Reply, *Europhys. Lett.*, **67**, 1052 (2004).
- [68] J. M. Rubi, I. Santamaría-Holek, A. Péres-Madrid, Slow dynamics and local quasi-equilibrium - relaxation in supercooled colloidal systems, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, S2047 (2004).
- [69] I. SantaMaría-Holek, A. Péres-Madrid, J. M. Rubí, Local quasi-equilibrium description of slow relaxation systems, *J. Chem. Phys.*, **120**, 2818 (2004).
- [70] M. H. Vainstein, D. A. Stariolo, J. J. Arenzon, Heterogeneities in systems with quenched disorder, *J. Phys. A*, **36**, 10907 (2003).
- [71] M. B. L. Santos, E. A. Oliveira, A. M. F. Neto, Rayleigh scattering of a new lyotropic nematic liquid crystal system: crossover of propagative and diffusive behaviour, *Liq. Cryst.*, **27**, 1485 (2000).
- [72] F. Benmouna, B. Peng, J. Gapinski, A. Patkowski, J. Ruhe, D. Johannsmann, Dynamic light scattering from liquid crystal polymer brushes swollen in a nematic solvent, *Liq. Crystals*, **28**, 1353 (2001).
- [73] M. Peyrard, Glass transition in protein hydration water, *Phys. Rev. E*, **64**, 11109 (2001).
- [74] F. Colaioni, M. A. Moore, Numerical solution of the mode-coupling equations for the Kardar-Parisi-Zhang equation in one dimension, *Phys. Rev. E*, **65**, 17105 (2002).
- [75] 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).
- [76] J. P. Bouchaud, M. Mezard, J. S. Yedidia, Variational theory for disordered vortex lattices, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3840 (1991).

- [77] A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, F. G. Tricomi, *Higher Transcendental Functions* (Krieger Pub. Co.), 1981.
- [78] G. Mittag-Leffler, *Acta Math.*, **29**, 101, (1905).
- [79] A. -L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, (1995).
- [80] U. J. T. Filho, *Análise dos expoentes de crescimento de superfícies fractais*, Trabalho de conclusão de curso - Universidade Católica de Brasília (2005).
- [81] Boldrini, Costa, Figueiredo, Wetzler, *Álgebra linear*, Editora Harbra, (1986), cap. 11.
- [82] F. Family, T. Vicsek, *Dynamics of Fractal Surfaces*, World Scientific, Singapore (1991).
- [83] M. R. Spiegel, *Theory and problems of Laplace Transforms*, Schaum publishing Co. (1965).
- [84] E. Butkov, *Física Matemática*, Editora Guanabara, (1988), cap. 06.