



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Difusão de partículas e transição de fase

Marcelo de Almeida Presotto

Prof. Dr. Edson Denis Leonel

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Marcelo de Almeida Presotto

Difusão de partículas e transição de fase

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro (SP)

2023

P934d

Presotto, Marcelo de Almeida

Difusão de partículas e transição de fase / Marcelo de Almeida

Presotto. -- Rio Claro, 2023

32 p. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Edson Denis Leonel

1. Difusão de partículas. 2. Leis de escala. 3. Equação da difusão. 4.
Exponentes críticos. 5. Simulações numéricas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Marcelo de Almeida Presotto

Difusão de partículas e transição de fase

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Edson Denis Leonel

Prof. Dr. Juliano Antonio de Oliveira

Dra. Célia Mayumi Kuwana

Rio Claro, 21 de novembro de 2023.

Assinatura da(o) aluna(o)

Assinatura da(o) orientadora(o)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família por me apoiarem durante todo esse momento da graduação, seja comemorando nos momentos bons ou me amparando nos momentos ruins, eles sempre estiveram junto comigo em todos os momentos da minha vida.

Eu agradeço ao meu orientador o Prof. Dr. Edson Denis Leonel por me guiar durante essa experiência, apontando os meus erros e acertos, e também agradeço pela oportunidade que ele me forneceu.

Agradeço aos meus professores que estavam me ensinando e mostrando o caminho durante todos esses anos de aprendizado.

E aos meus amigos e colegas por compartilharem esse momento de aprendizado e formação profissional e pessoal.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

Estudamos o comportamento do deslocamento médio para um conjunto de partículas movendo-se aleatoriamente ao longo de um eixo na ausência de forças externas. Cada partícula pode dar passos discretos e variáveis com amplitude no limite $x \in [-E, E]$. As partículas não interagentes entre si e estão confinadas a se moverem entre $x \in [-L, L]$, com $L \gg E$. Mostramos que o comportamento do deslocamento médio obedece uma função de escala com expoentes críticos bem determinados.

Palavras-chave: deslocamento médio, densidade de probabilidade, difusão das partículas, expoente críticos.

ABSTRACT

We study the average displacement behavior for a set of particles moving randomly along an axis in the absence of external forces. Each particle can take discrete and variable steps with amplitude in the limit $x \in [-E, E]$. The particles do not interact between with each other and are confined to move between $x \in [-L, L]$, with $L \gg E$. We show that the behavior of the average displacement obeys a scaling function with well-determined critical exponents.

Keywords: mean displacement, probability density, particle diffusion, critical exponents.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Eixo de movimento aleatório da partícula.	12
Figura 2 – Eixo unidimensional finito com barreiras na distancia a da origem. . . .	14
Figura 3 – Eixo unidimensional x com barreiras nas distâncias L	28
Figura 4 – Resultado do eixo sendo dividido por L	29
Figura 5 – Comportamento de x_{rms} em função de n para vários valores de ϵ	30
Figura 6 – Gráfico de n_x vs ϵ . Um ajuste em lei de potência fornece $z = -1,98(1)$	31
Figura 7 – Sobreposição das curvas de x_{rms} mostradas na figura (5) em uma única curva universal após a mudança de escala $n \rightarrow \frac{n}{\epsilon^z}$	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	Lei de Fick	11
2.2	Caminhada Aleatória	12
2.3	Difusão das partículas	13
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	28
4	DESLOCAMENTO DAS PARTÍCULAS	30
5	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

Para estudar um sistema de difusão de partículas, deve-se compreender os processos que realizam a montagem do sistema. O primeiro processo é o da caminhada aleatória introduzido, em 1905 por Karl Pearson ([PEARSONS, 1905](#)), que descreve um número Z começando da origem de um sistema, passa por um processo aleatório onde cada passo dado por esse número desloca-se de $+1$ e -1 em relação a origem com a mesma probabilidade. Um exemplo desse sistema um conjunto de partículas que se desloca em um eixo qualquer.

Outro processo que descreve esse movimento aleatório é o processo de difusão de corpos. Tal processo foi descoberto por Robert Brown, em 1827 ([FEYNMAN M. SANDS, 1964](#)), que através de um microscópio observou o movimento irregular de partículas do tamanho de um micron que estavam suspensas em um líquido, onde esse sistema ganhou o nome de movimento Browniano ([FEYNMAN M. SANDS, 1964](#)). Baseado na descoberta de Brown, Thomas Graham definiu, em 1831 um sistema cujo os gases estavam se difundindo entre si, sendo o primeiro a apresentar um experimento que comprovava o modelo da difusão, e mais tarde ele performou o mesmo experimento para um sal submerso em líquidos, observando que a difusão era mais lenta em comparação aos gases ([PHILIBERT, 2005](#)).

A partir dos sistemas propostos por Graham, Adolf Fick realizou o seu próprio experimento, onde observou como um sistema com dois tubos de água conectados, com diferentes concentrações de sal se comportavam e, através dos seus resultados, ele formulou as leis que seriam base para a compreensão da difusão dos sólidos, líquidos e dos gases, onde tais leis são chamadas de leis de Fick ([PHILIBERT, 2005](#)).

Esse trabalho terá como objetivo investigar o comportamento de um conjunto de partículas que estarão se difundindo confinadas em um eixo finito, em que o movimento poderá ser descrito através das leis de Fick e do movimento aleatório.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para realizar o estudo do movimento de difusão de um conjunto de partículas, que estão deslocando em um eixo unidimensional, nesse trabalho, será necessário o conhecimento básico das leis de Fick e a descrição do processo de caminhada aleatória.

2.1 LEI DE FICK

Postuladas no ano de 1855, pelo físico e fisiologista alemão Adolf Eugen Fick, através de resultados experimentais, as leis de Fick vão descrever o funcionamento do fenômeno da difusão, tanto para líquidos, mas também para sólidos e gases, considerando que todos os estados da matéria são capazes e apresentam grande importância para a formulação da lei de difusão.

Para esse trabalho, deve-se notar que ambas as primeira e segunda leis vão apresentar grande importância para o seu desenvolvimento, entretanto o foco geral estará na segunda lei proposta por Fick. Contudo, deve ser considerado que o desenvolvimento da segunda só vai ser possível devido à existência da primeira lei.

De tal modo a primeira lei, que é chamada de lei do fluxo de difusão para o gradiente da concentração, diz que para um experimento tendo duas regiões, onde uma região vai apresentar alta concentração de partículas e outra região com baixa concentração, o movimento das partículas entre essas duas regiões vai ser dado de acordo com o gradiente da concentração. Ou seja, as partículas vão se deslocar da região de maior concentração para uma de concentração mais baixa.

A equação que descreve a lei é dada em sua forma mais comum por:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (2.1)$$

onde J é a difusão de fluxo pela unidade de área pelo tempo, D é o coeficiente de difusão, p é a concentração e x identifica a posição das partículas (ATKINS; PAULA, 2006).

Já a segunda lei terá como foco a difusão de uma concentração de uma determinada partícula ou material, em um volume ou eixo, para uma variação do tempo. A segunda lei de Fick poderá ser calculada através do oposto da derivada parcial da primeira lei pela derivada do espaço, tal que:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}; \quad (2.2)$$

onde substituindo o resultado da primeira lei na difusão do fluxo da segunda, tem que:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D \partial p}{\partial x} \right); \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \quad (2.4)$$

A equação (2.4) é conhecida como a equação de difusão e será considerada no decorrer desse trabalho.

2.2 CAMINHADA ALEATÓRIA

O movimento das partículas será descrito pela figura (1). Assumindo que existe um conjunto de partículas não interagentes que se movem ao longo de um eixo, cada partícula dá passos discretos com amplitude máxima E para a direita, com probabilidade p , ou para a esquerda com probabilidade q . A cada passo, $p + q = 1$ e o passo ao instante de tempo n independe do instante anterior, $n - 1$ e tampouco afeta o estado $n + 1$ (REIF, 2009).

No instante inicial a partícula encontra-se em $x = 0$.

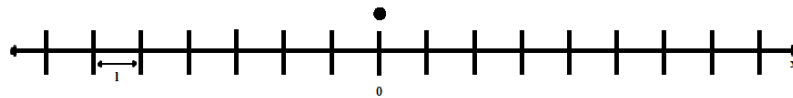


Figura 1 – Eixo de movimento aleatório da partícula.

Na formulação estatística do problema o experimento deverá ser repetido um grande número de vezes. Observaremos, depois de um grande número de repetições, uma equação que descreve o movimento das partículas:

$$x = ml; \quad (2.5)$$

onde l é o comprimento do passo e m é um número inteiro, cujos os limites do sistema são definidos como:

$$-N \leq m \leq N. \quad (2.6)$$

sendo N o número de passos deslocados no eixo x .

2.3 DIFUSÃO DAS PARTÍCULAS

Para compreender o sistema de difusão das partículas a ser estudado, vai ser necessário um conhecimento prévio das leis de Fick e da caminhada/passeio aleatório de uma partícula.

Nesse trabalho ambos os conteúdos mencionados serão aplicados para um conjunto de várias partículas se difundindo ao longo de um eixo unidimensional x .

A equação da difusão é dada por:

$$\frac{\partial p(x, n)}{\partial n} = D \frac{\partial^2 p(x, n)}{\partial x^2}; \quad (2.7)$$

onde D é o coeficiente de difusão, $p = p(x, n)$ fornece a densidade de probabilidade de se observar uma partícula na posição $x \in [-L, L]$ no instante n , onde L identifica o limite espacial onde a partícula pode se difundir (BALAKRISHNAN, 2008; LEONEL *et al.*, 2020).

Utilizando uma equação recursiva, a equação que fornece a posição da partícula:

$$x_{n+1} = x_n + \epsilon Z(n); \quad (2.8)$$

onde x_n é a posição da partícula no instante n , x_{n+1} é a posição da partícula no instante $n + 1$, ϵ é a amplitude do passo que está sendo dado pela partícula e Z é um número aleatório contido entre os valores $[-1, 1]$.

O coeficiente da difusão D é obtido da equação:

$$D = \frac{\overline{x_{n+1}^2} - \overline{x_n^2}}{2}. \quad (2.9)$$

Para encontrar D , será necessário conhecer a diferença das médias quadradas das posições e ela é obtida ao se elevar a equação da posição ao quadrado, que fornece:

$$\overline{x_{n+1}^2} - \overline{x_n^2} = \frac{\epsilon^2}{2}, \quad (2.10)$$

e assim, substituindo a equação acima, o coeficiente D é dado por:

$$D = \frac{\epsilon^2}{4}, \quad (2.11)$$

Como a partícula pode se mover apenas entre $-L \leq x \leq L$ onde $|L| > 0$, temos que as barreiras são refletoras onde a figura (2) mostra um esboço da região limite. Isso implica que para a equação de difusão com condição inicial $p(x, 0) = \delta(x)$ tem as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{x=\pm L} = 0; \quad (2.12)$$

para todo $n \geq 0$.



Figura 2 – Eixo unidimensional finito com barreiras na distancia L da origem.

A solução para a equação acima é dada através do método da separação de variáveis (KUWANA, 2022), tal que:

$$p(x, n) = X(x)N(n), \quad (2.13)$$

onde X é uma função que depende apenas de x e N depende apenas de n :

$$\frac{\partial p}{\partial n} = X(x) \frac{dN}{dn}, \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{dX}{dx} N(n) \rightarrow \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{d^2 X}{dx^2} N(n), \quad (2.15)$$

então substituindo as funções

$$X(x) \frac{dN}{dn} = DN(n) \frac{d^2 X}{dx^2}, \quad (2.16)$$

$$\frac{1}{N(n)} \frac{dN}{dn} = D \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\hat{a}, \quad (2.17)$$

onde $\hat{a} \in \mathbb{R}$, desta forma temos,

$$\frac{dN}{N} = -\hat{a}dn, \quad (2.18)$$

$$D \frac{d^2 X}{dx^2} + \hat{a}X = 0, \quad (2.19)$$

Resolvendo a primeira equação,

$$\int_{N_0}^{N(n)} \frac{dN}{N} = -\hat{a} \int_0^n dn \rightarrow \ln N \Big|_{N_0}^{N(n)} = -\hat{a}n, \quad (2.20)$$

$$\ln \left(\frac{N(n)}{N_0} \right) = -\hat{a}n, \quad (2.21)$$

$$N(n) = N_0 e^{-\hat{a}n}, \quad (2.22)$$

A solução da equação (2.19) é dada considerando $X(x) = \tilde{A}e^{\lambda x}$, onde as derivadas são:

$$\frac{dX}{dx} = \tilde{A}\lambda e^{\lambda x}, \quad (2.23)$$

$$\frac{d^2X}{dx^2} = \tilde{A}\lambda^2 e^{\lambda x}, \quad (2.24)$$

Substituindo as expressões de $X(x)$ e $\frac{d^2X}{dx^2}$ na equação (2.19)

$$D\tilde{A}\lambda^2 e^{\lambda x} + \hat{a}\tilde{A}e^{\lambda x} = 0, \quad (2.25)$$

$$\lambda = \pm i\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}; \quad (2.26)$$

onde a solução é escrita como:

$$X(x) = Ae^{i\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x} + Be^{-i\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x}. \quad (2.27)$$

Usando a relação de Euler:

$$X(x) = A\left[\cos\left(\cos\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right) + i\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right)\right] + B\left[\cos\left(\cos\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right) - i\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right)\right], \quad (2.28)$$

$$X(x) = (A + B) \cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right) + i(A - B)\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right), \quad (2.29)$$

Considerando $A = \frac{\tilde{a}}{2} - i\frac{\tilde{b}}{2}$ e $B = \frac{\tilde{a}}{2} + i\frac{\tilde{b}}{2}$, onde $A + B = \tilde{a}$ e $A - B = -i\tilde{b}$, $X(x)$ obtemos:

$$X(x) = \tilde{a} \cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right) + \tilde{b}\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}x\right). \quad (2.30)$$

Aplicando as condições de contorno.

$$\left.\frac{\partial X}{\partial x}\right|_{x=L} = -\tilde{a}\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) + \tilde{b}\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}\cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = 0, \quad (2.31)$$

temos:

$$-\tilde{a}\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) + \tilde{b}\cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = 0, \quad (2.32)$$

rearranjando a equação para encontrar a razão $\frac{\tilde{b}}{\tilde{a}}$, teremos:

$$\frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} = \frac{\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}{\cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}, \quad (2.33)$$

Já para $-L$

$$\left.\frac{\partial X}{\partial x}\right|_{x=-L} = -\tilde{a}\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}\text{sen}\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) + \tilde{b}\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}\cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = 0, \quad (2.34)$$

$$-\tilde{a}\text{sen}\left(\sqrt{-\frac{\hat{a}}{D}}L\right) + \tilde{b}\cos\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = 0, \quad (2.35)$$

$$\frac{\tilde{b}}{\tilde{a}} = \frac{\text{sen}\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}{\cos\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}, \quad (2.36)$$

Igualando as condições de contorno, obtemos:

$$\frac{\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}{\cos\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)} = \frac{\text{sen}\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}{\cos\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right)}, \quad (2.37)$$

$$\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = \text{sen}\left(-\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right), \quad (2.38)$$

$$\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = -\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right), \quad (2.39)$$

$$\text{sen}\left(\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L\right) = 0, \quad (2.40)$$

$$\sqrt{\frac{\hat{a}}{D}}L = k\pi, k = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.41)$$

$$\hat{a} = \frac{k^2\pi^2 D}{L^2}, k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.42)$$

Quando $k = 0$ e $\hat{a} = 0$:

$$\frac{dN}{dn} = 0 \rightarrow N(n) = \tilde{N}_0, \text{ em que } \tilde{N}_0 \text{ é constante}$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = 0 \rightarrow \frac{dX}{dx} = X_0 \rightarrow X(x) = X_0 x + X_1, \text{ em que } X_0 \text{ e } X_1 \text{ são constantes.}$$

Daí temos que:

$$p(x, n) = \tilde{N}_0(X_0 x + X_1), \quad (2.43)$$

derivando a (2.43) em x , e aplicando as condições de contorno da equação (2.12)

$$\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{x=\pm a} = \tilde{N}_0 X_0 \rightarrow X_0 = 0 \quad (2.44)$$

Dessa forma a equação da densidade de probabilidade é.

$$p(x, n) = \tilde{N}_0 X_1 + \left(\sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) + b_k \text{sen}\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \right) e^{\frac{-(k^2 \pi^2 D n)}{L^2}}. \quad (2.45)$$

Denotando $a_0 = \tilde{N}_0 X_1$, podemos aplicar as condições iniciais em $p(x, n)$ da seguinte forma:

$$p(x, 0) = a_0 + \left(\sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) + b_k \text{sen}\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \right), \quad (2.46)$$

$$= \delta(x - x_0). \quad (2.47)$$

A função delta de Dirac pode ser escrita como:

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k \sin(ky) + b_k \cos(ky), \quad (2.48)$$

$$\delta(y) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \cos(ky). \quad (2.49)$$

Substituindo y na equação por $\frac{\pi x}{L}$

$$\delta\left(\frac{\pi x}{L}\right) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right). \quad (2.50)$$

Por outro lado a delta de Dirac tem a propriedade:

$$\delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x), \quad (2.51)$$

Assim

$$\delta\left(\frac{\pi x}{L}\right) = \frac{L}{\pi} \delta(x), \quad (2.52)$$

$$= \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right). \quad (2.53)$$

Desta equação obtemos:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right). \quad (2.54)$$

Substituindo x por $x - x_0$, temos:

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{k\pi(x - x_0)}{L}\right), \quad (2.55)$$

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{2\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{k\pi x_0}{L}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x_0}{L}\right) \right), \quad (2.56)$$

Comparando as equações (2.46) e (2.56), temos que:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2L}, \\ a_k &= \frac{1}{L} \cos\left(\frac{k\pi x_0}{L}\right), \\ b_k &= \frac{1}{L} \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x_0}{L}\right), \end{aligned}$$

Logo a probabilidade é escrita como:

$$p(x, n) = \frac{1}{2L} + \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{k\pi x_0}{L}\right) + \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x_0}{L}\right) \right) e^{\frac{-(k^2 \pi^2 D n)}{L^2}}. \quad (2.57)$$

Considerando x_0 na origem, ou seja, $x_0 = 0$, temos:

$$p(x, n) = \frac{1}{2L} + \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) e^{\frac{-(k^2\pi^2 Dn)}{L^2}}. \quad (2.58)$$

Considerando a difusão em uma linha finita $-L \leq x \leq L$, partindo do ponto de origem do eixo, determina-se o valor quadrado médio do deslocamento da partícula por:

$$\overline{x^2(n)} = \int_{-L}^L x^2 p(x, n) dx, \quad (2.59)$$

O estudo analítico desse sistema é dado pela substituição da equação (2.58) na equação (2.59) tal que:

$$\overline{x^2(n)} = \int_{-L}^L x^2 \left(\frac{1}{2L} + \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) e^{\frac{-(k^2\pi^2 Dn)}{L^2}} \right) dx, \quad (2.60)$$

$$\overline{x^2(n)} = \frac{x^3}{6L} \Big|_{-L}^L + \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \int_{-L}^L x^2 \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) dx e^{\left(\frac{-k^2\pi Dn}{L^2}\right)}, \quad (2.61)$$

$$\overline{x^2(n)} = \frac{2L^3}{6L} \Big|_{-L}^L + \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{\infty} x^2 \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \frac{L}{k\pi} \Big|_{-L}^L - \int_{-L}^L x^2 \operatorname{sen}\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \frac{L}{k\pi} 2x dx e^{\left(\frac{-k^2\pi Dn}{L^2}\right)}, \quad (2.62)$$

$$\overline{x^2(n)} = \frac{L^2}{3} + \frac{1}{L} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{L}{k\pi} \left(0 - 2 \left(-x \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \frac{L}{k\pi} \Big|_{-L}^L + \int_{-L}^L x^2 \cos\left(\frac{k\pi x}{L}\right) \frac{L}{k\pi} dx \right) \right) e^{\left(\frac{-k^2\pi Dn}{L^2}\right)}, \quad (2.63)$$

$$\overline{x^2(n)} = \frac{L^2}{3} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2L^2}{k^2\pi^2} (L \cos(k\pi) + L \cos(k\pi)) e^{\left(\frac{-k^2\pi Dn}{L^2}\right)}, \quad (2.64)$$

onde $\cos(k\pi) = (-1)^k$:

$$\overline{x^2(n)} = \frac{L^2}{3} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{4L^2}{k^2\pi^2} e^{\left(\frac{-k^2\pi Dn}{L^2}\right)}. \quad (2.65)$$

Tomando a média em n , tal que:

$$\overline{x^2(n)} = \frac{1}{n} \sum_{J=1}^n x^2, \quad (2.66)$$

Observa-se que apenas a exponencial tem dependência em n , então:

$$\overline{x^2(n)} = \frac{1}{n} \sum_{J=1}^n e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 DJ}{L^2}\right)} = \frac{1}{n} \left(e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)} + e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D2}{L^2}\right)} + \dots + e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 Dn}{L^2}\right)} \right), \quad (2.67)$$

Tendo $a = \frac{k^2\pi^2 D}{L^2}$, a soma pode ser dada por:

$$S = e^{-a}(1 + e^{-a} + e^{-2a} + \dots + e^{-(n-1)a}). \quad (2.68)$$

onde a soma entre parenteses é:

$$s = 1 + e^{-a} + e^{-2a} + \dots + e^{-(n-1)a}. \quad (2.69)$$

multiplicando s por e^{-a} e subtraindo temos:

$$se^{-a} = e^{-a} + e^{-2a} + \dots + e^{-na}, \quad (2.70)$$

$$s - se^{-a} = s(1 - e^{-a}) = 1 - e^{-a}, \quad (2.71)$$

$$s = \frac{1 - e^{-na}}{1 - e^{-a}}, \quad (2.72)$$

Logo:

$$S = e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)} \frac{1 - e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 Dn}{L^2}\right)}}{1 - e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)}}. \quad (2.73)$$

Assim:

$$\overline{x^2(n)} = L^2 \left(\frac{1}{3} + \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} \frac{1}{n} e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)} \frac{1 - e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 Dn}{L^2}\right)}}{1 - e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)}} \right), \quad (2.74)$$

onde $x_{rms} = \sqrt{\overline{x^2(n)}}$

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{4}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k^2} \frac{1}{n} e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)} \frac{1 - e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 Dn}{L^2}\right)}}{1 - e^{\left(\frac{-k^2\pi^2 D}{L^2}\right)}}}. \quad (2.75)$$

Para $n \ll n_x$, podemos propor a hipótese de escala para um expoente de aceleração β

$$x_{rms} = An^\beta. \quad (2.76)$$

e o número de *crossover* será dado pela segunda hipótese de escala para um expoente crítico Z :

$$n_x = \epsilon^Z. \quad (2.77)$$

Para o valor mínimo

$$k = 1. \quad (2.78)$$

$$e^{\frac{-\pi^2 D}{L^2}} \simeq 1 - \frac{\pi^2 D}{L^2} \simeq 1 \rightarrow 1 - e^{\frac{-\pi^2 D}{L^2}} \simeq \frac{\pi^2 D}{L^2}, \quad (2.79)$$

$$e^{\frac{-\pi^2 D n}{L^2}} \simeq 1 - \frac{\pi^2 D n}{L^2} + \frac{1}{2} \frac{\pi^4 D^2 n^2}{L^4}. \quad (2.80)$$

Substituindo na equações teremos que:

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{n} \frac{\frac{\pi^2 D n}{L^2} - \frac{1}{2} \frac{\pi^4 D^2 n^2}{L^4}}{\frac{\pi^2 D}{L^2}}}, \quad (2.81)$$

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{n} \frac{\frac{2\pi^2 D L^2 n - \pi^4 D^2 n^2}{2L^4}}{\frac{\pi^2 D}{L^2}}}, \quad (2.82)$$

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{n} \frac{\pi^2 D n (2L^2 - \pi^2 D n)}{2L^2 \pi^2 D}}, \quad (2.83)$$

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} \frac{(2L^2 - \pi^2 D n)}{2L^2}}, \quad (2.84)$$

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} - \left(\frac{4L^2 + 2\pi^2 D n}{\pi^2 L^2} \right)}, \quad (2.85)$$

$$x_{rms} = L \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4L^2}{\pi^2 L^2} + \frac{2\pi^2 D n}{\pi^2 L^2}}, \quad (2.86)$$

$$x_{rms} = L\sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} + \frac{2Dn}{L^2}}, \quad (2.87)$$

Considerando $D = \frac{\epsilon^2}{4}$

$$x_{rms} = L\sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} + \frac{2n\epsilon^2}{4L^2}}, \quad (2.88)$$

$$x_{rms} = L\sqrt{\frac{1}{3} - \frac{4}{\pi^2} + \frac{n\epsilon^2}{2L^2}}, \quad (2.89)$$

$$x_{rms} \simeq \sqrt{\frac{n\epsilon^2}{2L^2}}, \quad (2.90)$$

onde

$$x_{rms} \propto (\epsilon^2 n)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.91)$$

comparando (2.91) com a primeira hipótese de escala (2.76) obtemos $\beta = \frac{1}{2}$

Considerando novamente a primeira hipótese em (2.76) sendo igual a uma constante, poderá ser observado que para x_{rms} crescendo exponencialmente, um valor x_{sat} em que o crescimento estabiliza, tal que:

$$x_{rms} = x_{sat}, \quad (2.92)$$

onde

$$x_{sat} = An^\beta, \quad (2.93)$$

isolando n na equação (2.93), obtemos

$$n = \left(\frac{x_{sat}}{A} \right)^{\frac{-1}{\beta}}, \quad (2.94)$$

Comparando com a segunda hipótese apresentada na equação (2.77), temos

$$n = n_x, \quad (2.95)$$

$$\left(\frac{x_{sat}}{A} \right) = \epsilon, \quad (2.96)$$

$$z = -\frac{1}{\beta}. \quad (2.97)$$

Logo, o expoente crítico é igual ao inverso de β , ou seja, seu valor é igual a -2 .

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados para a realização do estudo foram um computador com origin versão 8E ou qtgrace versão 027 e o Vs code instalado, no qual o programa apresenta as seguintes extensões: C/C++ v 1.15.4, Code runner v 0.12.0, Modern Fortran v 3.2.0, wsl v 0.77.01, e juntamente com essas extensões o mingw -w64 GCC e o Ubuntu 20.04 para windows no computador. Isso permitiu o uso do fortran no windows, já que depois da instalação desses programas, foi possível simular um ambiente de linux dentro do sistema da windows.

Os resultados foram obtidos a partir de dois procedimentos. Um deles usando simulação numérica e o outro via solução da equação de difusão.

As simulações numéricas foram realizadas da seguinte forma. Uma partícula é colocada na posição $x_0 = 0$ e a dinâmica aleatória é evoluída até o limite de 10^7 passos. Sua posição a cada passo é armazenada em um vetor. Encontrado o tempo permitido para a caminhada da partícula, uma nova partícula inicia sua dinâmica da mesma posição inicial. Como as partículas fazem caminhadas aleatórias, a trajetória de uma nunca será igual à trajetória de outra. Novamente a série temporal é armazenada em um vetor e o processo continua até que um total de 1000 partículas são estudados.

Conforme visto na figura (3), o eixo vai ser limitado $-L \leq x \leq L$, sendo $|L| > 0$, tal que:

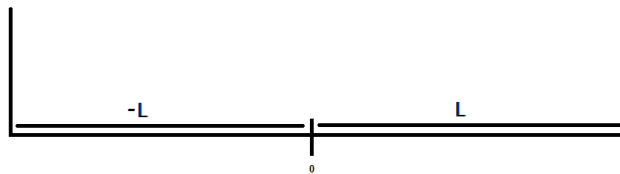


Figura 3 – Eixo unidimensional x com barreiras nas distâncias L .

A equação que define o sistema é:

$$\tilde{x}_{n+1} = \tilde{x}_n + aZ(n), \quad (3.1)$$

onde o $\tilde{x}_n$ é a posição da partícula no instante n , $\tilde{x}_{n+1}$ a posição da partícula se deslocou no instante $n + 1$, Z é um número aleatório contido entre $[-1, 1]$ e a é o tamanho de um passo dado, onde ambos a e L são números reais.

Redefinindo as variáveis como:

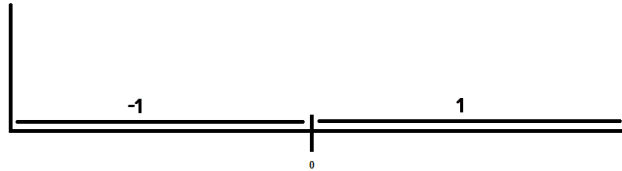


Figura 4 – Resultado do eixo sendo dividido por L .

$$\frac{\tilde{x}_{n+1}}{L} = \frac{\tilde{x}_n}{L} + \frac{a}{L}Z(n) \quad (3.2)$$

tendo como propriedade o fato que a posição vai ser dada por $x = \frac{\tilde{x}}{L}$, sendo que o tamanho do passo apresenta propriedade similar $\epsilon = \frac{a}{L}$, e observa que $\frac{|L|}{L} = 1$, com isso podemos substituir na equação os valores e teremos:

$$x_{n+1} = x_n + \epsilon Z(n),$$

Como é observado, o deslocamento da partícula é pela equação (2.8), onde teremos um eixo que apresenta as seguintes propriedades:

Se $x \geq 1$, então $x \rightarrow x - \epsilon$,

Se $x \leq -1$, então $x \rightarrow x + \epsilon$.

Uma partícula, na figura (4), partindo da origem, encontra os limites dados pelas propriedades acima. Estes limites funcionam como barreiras, ou seja, impedem que a partícula os atravesse.

4 DESLOCAMENTO DAS PARTÍCULAS

Conforme descrito no capítulo anterior, um conjunto de 1000 partículas foi evoluído a partir da condição inicial $x_0 = 0$. O observável de interesse é dado por:

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{ij}^2}, \quad (4.1)$$

onde $m = 1000$ corresponde ao tamanho do conjunto de condições iniciais distintos e $n = 10^7$ foi o limite superior do tempo de caminhada.

A figura (5) mostra o comportamento de x_{rms} vs n para diferentes valores de parâmetro de controle ϵ .

Podemos observar que as curvas crescem paralelas umas às outras para tempos curtos e saturam em um valor de x_{rms} constante para tempos suficientemente longos.

Observamos que para $n \ll n_x$, o comportamento de $x_{rms} \sim n^\beta$, onde β é um expoente de aceleração. Ajustes em lei de potência fornecem $\beta = \frac{1}{2}$ conforme previsto pela descrição da caminhada aleatória.

O número de passo de *crossover* n_x marca a mudança do regime de crescimento para a saturação e é dado por $n_x \sim \epsilon^z$, onde z é um expoente crítico.

A figura (6) mostra o comportamento de n_x vs ϵ e um ajuste em lei de potência fornece $z = -1,98(1) \approx -2$

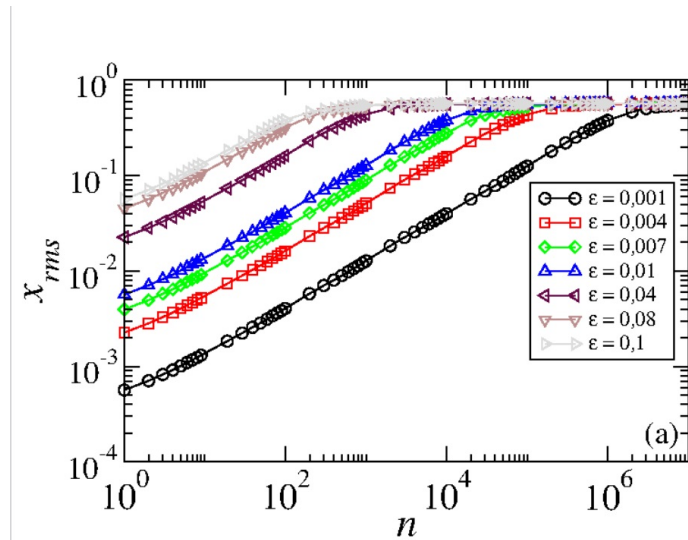


Figura 5 – Comportamento de x_{rms} em função de n para vários valores de ϵ .

O comportamento descrito na figura (5) indica que as curvas de x_{rms} podem exibir a característica de invariância de escala. Essa hipótese é confirmada quando realizamos a seguinte transformação $n \rightarrow \frac{n}{\epsilon^z}$ no eixo das horizontais. Após essa transformação, todas as curvas mostradas na figura (5) se sobrepõem umas sobre as outras em uma única curva universal, conforme mostrado na figura (7).

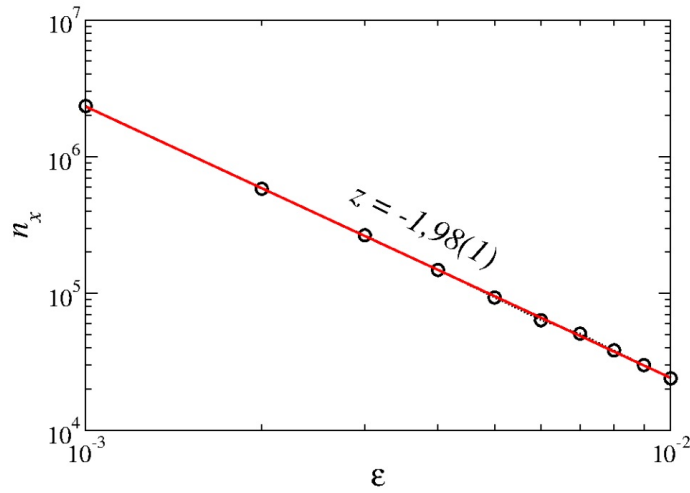


Figura 6 – Gráfico de n_x vs ϵ . Um ajuste em lei de potência fornece $z = -1,98(1)$

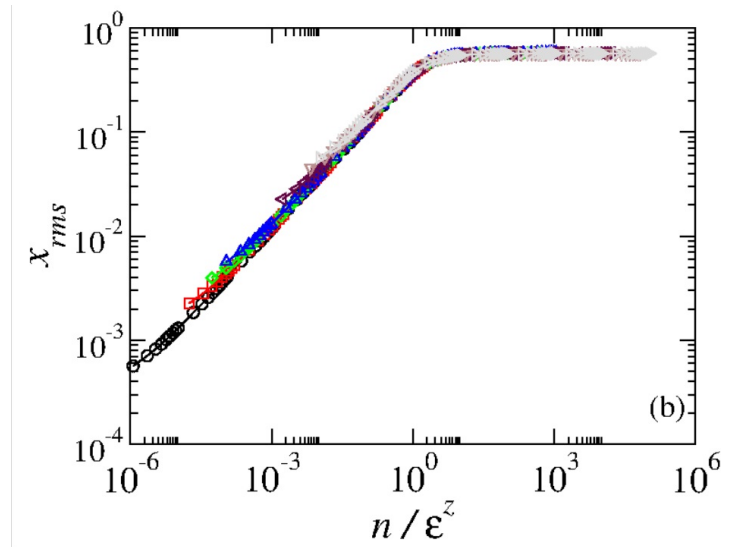


Figura 7 – Sobreposição das curvas de x_{rms} mostradas na figura (5) em uma única curva universal após a mudança de escala $n \rightarrow \frac{n}{\epsilon^z}$.

5 CONCLUSÃO

O trabalho apresentado teve o objetivo de investigar o comportamento de um grupo de partículas se difundindo aleatoriamente em um determinado eixo finito e unidimensional.

Mostramos que o comportamento do observável x_{rms} é descrito por uma hipótese de escala admitindo a existência de dois expoentes críticos $z = -1,98(1)$ e $\beta = \frac{1}{2}$.

A densidade de probabilidade $p(x, n)$ de se observar uma partícula na posição x no instante n é obtida a partir da solução da equação de difusão impondo condições de contorno e condições iniciais.

Como perspectiva pretendemos apresentar esses resultados na forma de um artigo científico.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; PAULA, J. de. Physical chemistry for the life sciences. *Physical Chemistry for the Life Sciences*, v. 1, p. 297–330, 2006.
- BALAKRISHNAN, V. *Elements of Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Nova York: CRC Press, 2008.
- FEYNMAN M. SANDS, R. B. L. R. *The Feynman Lectures of Physics*. Nova Yorke: Basic Books, 1964. v. 1.
- KUWANA, C. M. *Difusão caótica em Sistemas Não Lineares*. 101 p. Tese (Doutorado em Física) — Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2022.
- LEONEL, E. D.; KUWANA, C. M.; YOSHIDA, M.; OLIVEIRA, J. A. de. Chaotic diffusion for particles moving in a time dependent potential well. *Physics Letters A*, v. 1, p. 2126737, 2020.
- PEARSONS, K. The problem of the random walk. *Nature*, v. 72, p. 294–342, 1905.
- PHILIBERT, J. One and a half century of diffusion: Fick, einstein, before and beyond. *Diffusion Fundamentals*, v. 2, p. 1.1–1.10, 2005.
- REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Long Grove: Waveland Press, 2009.