



UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO
LATINO-AMERICANA

Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

RAFAEL MODEL DA SILVA

DIFUSÃO EM MEIOS CONFINADOS: MODELAGEM E
SIMULAÇÃO BASEADA NA DINÂMICA DE LANGEVIN USANDO
O MOTOR GRÁFICO *Unity3D*

DIFFUSION IN CONFINED MEDIA: MODELING AND
SIMULATION BASED ON LANGEVIN DYNAMICS USING THE
GAME ENGINE UNITY3D

Foz do Iguaçu
2020

RAFAEL MODEL DA SILVA

DIFUSÃO EM MEIOS CONFINADOS: MODELAGEM E SIMULAÇÃO
BASEADA NA DINÂMICA DE LANGEVIN USANDO O MOTOR GRÁFICO
Unity3D

DIFFUSION IN CONFINED MEDIA: MODELING AND SIMULATION BASED
ON LANGEVIN DYNAMICS USING THE GAME ENGINE UNITY3D

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza da Universidade Federal da Integração Latino-Americana como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Master Dissertation presented to the Latin American Institute of Life and Nature Sciences of the Federal University for Latin American Integration in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Applied Physics.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Calheiros Lapas

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DEFENDIDA POR RAFAEL
MODEL DA SILVA E ORIENTADA PELO
PROF. DR. LUCIANO CALHEIROS LAPAS.

Foz do Iguaçu
2020

Catálogo elaborado pela Biblioteca Latino-Americana
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA

S586d

Silva, Rafael Model da.

Difusão em meios confinados: modelagem e simulação baseada na dinâmica de Langevin usando o motor gráfico Unity3D / Rafael Model da Silva. - Foz do Iguaçu, 2020.

101 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada.

Orientador: Luciano Calheiros Lapas.

1. Simulação - Unity3D. 2. Difusão - meios irregulares. 3. Processos de difusão - simulação. 4. Fenômeno - transportes. I. Lapas, Luciano Calheiros, Orient. II. Título.

CDU 53.01/.09:004.41



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO
LATINO-AMERICANA**
Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada
FOLHA DE APROVAÇÃO

A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, composta pelos Professores Doutores a seguir descritos, em sessão pública realizada em 10 de março de 2020, considerou o candidato Rafael Model da Silva aprovado.

Prof. Dr. Luciano Calheiros Lapas
Presidente da Comissão Julgadora

Prof. Dr. Eduardo do Carmo
PPGFISA/UNILA

Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira
UnB e UFBA

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertações/Teses e na Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada.

Agradecimentos

À minha família, que me apoiou e incentivou por toda essa jornada em meio a todas as dificuldades encontradas, possibilitando que eu chegasse aonde estou.

Ao Prof. Dr. Luciano Calheiros Lapas, por ter confiado em mim e dado essa oportunidade de ser não apenas seu orientando, mas também um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Abraão Jesse Capistrado de Souza, por todos os ensinamentos e auxílio durante essa jornada.

Ao meu antigo orientador, Prof. Marcos Fernando Soares Alves, que começou a moldar o pesquisador que sou hoje.

Aos meus amigos e colegas do mestrado, que estiveram presentes nos bons e maus momentos, tornando esta experiência muito mais proveitosa.

À UNILA, que proporcionou essa oportunidade e à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação por ter concedido uma bolsa de mestrado.

E por fim, à CAPES e ao CNPq, pelo apoio prestado nesse trabalho.

Resumo

O crescimento de aplicações de transporte de partículas através de canais tem atraído muita atenção nos últimos anos, dando origem a diversos trabalhos os quais exploram diferentes formas de confinamento dentro de geometrias irregulares. A notoriedade desse fenômeno impõe uma diversidade de estudos em processos estocásticos relacionados a geometrias de confinamento, os quais utilizam métodos numéricos, barreiras entrópicas, dentre outras abordagens.

O presente trabalho tem por objetivo analisar fenômenos de difusão a partir de uma ferramenta diferenciada, o *Unity3D*; um motor gráfico (*game engine*) voltado para o desenvolvimento de jogos, o qual possui funcionalidades que permitem modelagens e simulações em ambientes complexos. O *Unity3D* apresenta ainda compatibilidade com *softwares* de terceiros, possibilitando ainda a importação de geometrias mais realistas e intrincadas a partir de programas de modelagem 3D, como, por ex., o *Blender*.

Nesse sentido, realizamos diversas simulações com partículas brownianas de tamanho finito em meio a um fluido, descritas a partir do modelo de Langevin. Essas simulações se estendem desde casos simples, como partículas não interagentes e na ausência de potencial externo, até um conjunto de partículas interagentes inseridas em um canal periódico tridimensional sobre a influência de um potencial externo.

Este trabalho pode ser dividido em duas partes principais: o primeiro diz respeito à análise do regime difusivo a partir do modelo de Langevin, considerando partículas livres e partículas confinadas em uma caixa cúbica e um canal senoidal bidimensional. O segundo corresponde às análises referentes à pressão dentro de um ambiente confinado por uma caixa cúbica e um canal senoidal tridimensional.

Os resultados estão de acordo com a literatura e demonstram a robustez do emprego de motores gráficos para simulações de sistemas difusivos. Além disso, são analisadas as alterações nas propriedades de transporte devido aos efeitos de confinamento e temperatura cinética que resultam em regimes de difusão anômala.

Abstract

The increase of applications of diffusive transport of particles through narrow channels has received considerable attention in recent years and has given rise to several works that deal with different confinement within irregular geometries. The notoriety of this phenomenon imposes a diversity of studies on stochastic processes related to confinement geometries, which use numerical methods, entropic barriers, among other approaches.

This work aims to analyze diffusion phenomena from a useful and differentiated tool, the *Unity3D*; a game engine focused on the development of games, which has a set of features that allow modeling and simulations in complex environments. The *Unity3D* also features compatibility with third-party software, making it possible to import more realistic and intricate geometries from 3D modeling software, e.g., *Blender*.

In this sense, we performed several simulations on finite-sized Brownian particles immersed in a fluid medium, which can be described by Langevin formalism. These simulations extend from simple cases, such as non-interacting particles in the absence of an external potential, up to a set of interacting particles inserted in a three-dimensional periodic channel on the influence of an external potential.

We can separate this work into two main parts: The first concerns the analysis of the diffusive regime based on the Langevin model, considering free particles and particles confined in a cubic box and a two-dimensional sinusoidal channel. The second corresponds to the analyses related to pressure in a system confined by a cubic box and a three-dimensional sinusoidal channel.

The results are in accordance with the literature and show the robustness of the use of game engines for simulations of diffusive systems. In addition, we analyze changes in transport properties due to the effects of confinement and kinetic temperature that result in anomalous diffusion regimes.

Lista de Figuras

4.1	Caixa utilizada no experimento confinado.	45
4.2	Imagem do Canal formado por duas senoides	47
4.3	Canal tridimensional dentro do <i>Blender</i>	49
5.1	<i>Plot</i> da Variância, Correlação da Velocidade e do Ruído no caso mais simples.	53
5.2	Relação entre Temperatura e Desvio Padrão do Ruído.	56
5.3	Relação entre o coeficiente γ e o tempo para salvar os dados.	58
5.4	Evolução temporal da variável estocástica $v(t)$	59
5.5	Densidade de Probabilidade da variável estocástica $v(t)$	60
5.6	Correlação da Velocidade e Variância para diferentes potenciais externos.	61
5.7	Variância em diferentes potenciais externos.	63
5.8	Correlação da velocidade e variância para diferentes valores de L	65
5.9	Integração de diversas Correlações de Velocidade.	66
5.10	Relação entre a variância em estado estacionário pelo tamanho L	67
5.11	Variância para diferentes números de partículas em uma caixa de lado $L = 10u.a.$	68
5.12	Correlação da Velocidade para diferentes números de partículas em uma caixa de lado $L = 10u.a.$	69
5.13	Relação entre a Temperatura e o Número de Partículas.	70
5.14	Número de partículas em fluxo estacionário em relação a Temperatura.	71
5.15	Comparação do fluxo de partículas em um canal com $T = 1u.a.$ e $T = 50u.a.$	72
5.16	Gráfico dos dados relacionados a posição dentro do canal.	73
5.17	Correlação da velocidade normalizada para diversas temperaturas dentro do canal.	74
5.18	Relação entre Velocidade Média e Quadrática Média e a Temperatura.	75
5.19	Variância e Correlação da Velocidade da componente y do canal.	76
5.20	Distribuição de $v(t)$ para diversas Temperaturas.	79
5.21	Gráfico da Pressão pelo Volume para diversas Temperaturas.	80
5.22	Gráfico da Pressão pelo Volume para diversas Temperaturas.	81
5.23	Gráfico da Pressão pelo Volume para diversas Temperaturas.	82
5.24	Posições das colisões dentro do canal.	83
5.25	Número de colisões em relação a posição x e a temperatura dentro do canal.	84
5.26	Distribuições de Velocidade dentro do canal na posição $x = -64u.a.$	85
5.27	Relação entre a Pressão, Número de Partículas e Densidade de Partículas e a posição dentro do canal.	86
5.28	Relação entre Pressão com Volume e Densidade de Partículas.	87

Lista de Tabelas

5.1	Dados Inseridos e Coletados ao se variar o desvio padrão do Ruído.	55
5.2	Dados Inseridos e Coletados com relação ao Tempo	57
5.3	Valores dos parâmetros γ , T , v_0 e ∇U para diferentes potenciais externos. .	61
5.4	Valores dos coeficientes a e b para diferentes potenciais externos.	62
5.5	Valores dos parâmetros a e b a partir de um ajuste de potência.	81

Lista de Abreviações e Siglas

u.a.	unidades arbitrárias
MB	Movimento Browniano
FC	Função Característica
FDP	Função Densidade de Probabilidade
TCL	Teorema Central Do Limite
PM	Processo de Markov
ECK	Equação de Chapman-Kolmogorov
EM	Equação Mestra
EFP	Equação de Fokker-Planck
RGB	Ruído Gaussiano Branco
ED	Equação da Difusão
EL	Equação de Langein
GE	<i>Game Engine</i>

Lista de Símbolos

α	Expoente de difusão.
$\delta(x)$	Delta de Dirac.
η	Coefficiente de Viscosidade.
γ	Constante com dimensão de frequência.
$\Gamma(t)$	Ruído Gaussiano Branco.
$\langle v^2 \rangle$	Velocidade Quadrática Média.
μ	Média de uma determinada Distribuição.
μ_0	Mobilidade de uma partícula Browniana.
∇U	Gradiente do Potencial U.
\vec{N}	Vetor Normal.
$\Psi(\xi)$	Função Cumulante.
ρ	Número de Partículas por unidade de Volume.
σ	Desvio Padrão de uma Distribuição.
τ	Intervalo de Tempo.
a	Raio de uma partícula.
D	Coefficiente de Difusão.
$G(k)$	Função Característica.
K	Força virtual.
k_b	Constante de Boltzmann.
P	Pressão.
$p(v, t)$	Densidade de Probabilidade da variável v .
$p(x)$	Função Densidade de Probabilidade.
$p(x, t)$	Densidade de Probabilidade da variável x .
T	Temperatura

$v(t)$	Velocidade de uma partícula Browniana em relação ao tempo.
v_0	Velocidade inicial de uma partícula Browniana.
$x(t)$	Posição de uma partícula Browniana em relação ao tempo.

Sumário

1	Introdução	14
2	Introdução aos processos estatísticos e estocásticos	18
2.1	Processos estatísticos	19
2.2	Processos Estocásticos	22
2.2.1	Conceitos Básicos	22
2.2.2	Processos Markovianos	23
2.2.3	Equação de Fokker-Planck	26
3	Movimento Browniano	29
3.1	Modelo de Einstein	30
3.2	Modelo de Langevin	31
4	<i>Game Engine</i> e Simulação	38
4.1	<i>Unity Engine</i>	39
4.2	Simulação	41
4.2.1	Partículas não confinadas e não interagentes	44
4.2.2	Partículas confinadas	44
4.2.3	Canal	46
4.2.4	Pressão	47
5	Resultados e Análise	51
5.1	Partículas não Confinadas e não Interagentes	51
5.1.1	Potenciais Externos Nulos	52
5.1.2	Potenciais Externos Não Nulos	60
5.2	Partículas Confinadas	63
5.2.1	Partículas Não Interagentes	65
5.2.2	Partículas Interagentes	67
5.2.3	Canal	70
5.3	Pressão	76
5.3.1	Caixa	79
5.3.2	Canal	83
	Conclusões	89
5.4	Partículas não Confinadas e Não Interagentes	89
5.5	Partículas Confinadas	90
5.6	Pressão	92
	Referências bibliográficas	95

Capítulo 1

Introdução

Difusão é uma palavra vinda do latim cujo significado é espalhamento (MEHRER; STOLWIJK, 2008) e caracteriza um processo de transporte de matéria, calor, momento etc. (LAPAS, 2008) causado pelo movimento aleatório de, por exemplo, átomos ou moléculas. Embora esse fenômeno seja frequentemente associado à misturas não homogêneas com diferentes concentrações, onde as partículas sofrem difusão até gerar uma mistura homogênea migrando de áreas de maior para de menor concentração, esse processo ocorre também em substâncias puras caracterizando um processo de autodifusão (MEHRER; STOLWIJK, 2008).

O processo de difusão ocorre em todos os estados da matéria contendo aplicações em química (COHEN; AVRAM; FRISH, 2005), medicina (LUO et al., 2011), descrição do fluxo de epidemias (ANGULO et al., 1980), biologia (SARAGOSTI; SILBERZAN; BUGUIN, 2012; SANTAMARÍA-HOLEK et al., 2009) e outros. Tratando-se do caso específico de partículas suspensas em fluídos, sejam líquidos ou gases, esse processo é chamado de Movimento Browniano (MB) em homenagem ao botânico Robert Brown (1773-1858) (BROWN, 1828; 1829), que ocorre devido as colisões aleatórias das partículas do fluído com as partículas inseridas no mesmo (LAPAS, 2008; VLAHOS et al., 2008).

O MB permaneceu uma incógnita por quase um século, tendo sido formuladas diversas hipóteses a seu respeito (NELSON, 1967) até que em 1905 Albert Einstein desenvolveu um modelo dinâmico para tal fenômeno (EINSTEIN, 1905). Em seu trabalho Einstein prediz que o deslocamento quadrático médio de uma partícula browniana evolui linearmente com o tempo, sendo nomeado regime de difusão normal,

ou difusão de Einstein. Embora por muito tempo pensou-se que o regime difusivo normal fosse o único, eventualmente foram observados regimes cuja dependência com o tempo não era linear, mas sim, dependente de um expoente fracionário (MORGADO et al., 2002, 10; VLAHOS et al., 2008; LAPAS, 2008; OLIVEIRA et al., 2019; METZLER; KLAFTER, 2000), os quais recebem o nome de Difusão Anômala.

Apesar do modelo desenvolvido por Einstein descrever o MB, este tratava principalmente do seu deslocamento quadrático médio. Em 1908, Paul Langevin (1872-1946) (LANGEVIN, 1908) desenvolveu um modelo utilizando equações diferenciais estocásticas, que levaram ao mesmo resultado obtido por Einstein. Além disso, o formalismo de Langevin possibilitou analisar a velocidade de partículas brownianas (VLAHOS et al., 2008), permitindo simular o MB em diversos cenários (WU; BROOKS, 2003; HANSMANN; OKAMOTO; EISENMENGER, 1996; CHAN KIM; TORQUATO, 1991; GRASSIA; HINCH; NITSCHKE, 1995; LAPAS, 2008).

Uma aplicação dos conceitos de difusão e MB que vem crescendo é o transporte de partículas através de canais, atraindo muita atenção nos últimos anos, dando origem a diversos trabalhos os quais exploram diferentes formas de confinamento dentro de geometrias irregulares. Para citar algumas aplicações, Motz et al. (2014) utilizam combinações de forças em um canal periódico para a separação de partículas de diferentes tamanhos; Keil, Krishna e Coppens (2011) utilizam modelos geométricos a partir de zeolites para simular processos de separação e seleção de formas; ao passo que Beerdsen, Dubbeldam e Smit (2005) utilizam simulações desses cristais para o estudo de difusão molecular.

A crescente notoriedade desse fenômeno acarretou o surgimento de diversos trabalhos relacionado à difusão em canais irregulares, onde são estudados os efeitos relacionados à geometria desses canais (GHOSH et al., 2012; REGUERA; SCHMID et al., 2006; MARCHESONI, 2010) (BEREZHKOVSII; DAGDUG et al., 2010; MAKHNOVSKII; BEREZHKOVSII; ZITSERMAN, 2010; BURADA et al., 2009; BEERDSEN; DUBBELDAM; SMIT, 2006; KETTNER et al., 2000; BEREZHKOVSII; PUSTOVOIT; BEZRUKOV, 2007), variação de tamanho das partículas envolvidas (CHENG; SHENG; TSAO, 2008; REGUERA; LUQUE et al., 2012; MOTZ et al., 2014; MAKHNOVSKII; SHEU et al., 2017; DAGDUG et al., 2008; RIEFLER et al., 2010) e outras propriedades (REGUERA; RUBÍ, 2001).

Embora exista uma grande quantidade e diversidade de simulações utilizando os conceitos de MB, essas, em geral são puramente computacionais ou numéricas ou utilizam barreiras entrópicas em seu desenvolvimento, limitando a modelagem de cenários e meios a ferramentas matemáticas como funções. Assim, neste trabalho propõe-se o desenvolvimento de simulações utilizando o motor gráfico, ou (*Game Engine*), *Unity3D* (UNITY3D, s.d.[a]), um *software* desenvolvido para a produção de jogos, que permite tanto o uso de uma interface gráfica quanto aplicações de leis físicas e detecção de colisões, possibilitando a construção de meios diversificados, além da análise de interações entre diversos objetos.

Objetiva-se apresentar essa ferramenta, bem como verificar sua versatilidade no desenvolvimento de modelos estocásticos visando analisar o processo de difusão em diferentes meios e condições de confinamento, facilmente modeladas utilizando a abordagem diferenciada proporcionada pelo *Unity3D*.

Para a verificação da validade dessa ferramenta, inicialmente serão feitas simulações de casos mais simples, onde serão utilizadas partículas não interagentes, implementadas com o modelo de Langevin, que será abordado em maiores detalhes no Capítulo 3, em meios não confinados. Os dados referentes a posição, velocidade e o ruído serão analisados utilizando um *software* autoral desenvolvido utilizando a linguagem *Python3* (PYTHON, s.d.). Uma vez verificada a coerência entre a simulação e o modelo utilizado, serão incluídos potenciais externos, submetendo as partículas a meios confinados.

É esperado então constatar a coerência entre as simulações e o modelo utilizado para posteriormente analisar o processo de difusão em diferentes cenários, a fim de verificar como tais processos podem variar ao utilizar diferentes temperaturas, número de partículas, coeficientes de elasticidade e meios. Vale ressaltar que, nesse trabalho os termos interagentes e não interagentes dizem respeito apenas a possibilidade de as partículas colidirem entre si ou não, ao passo que, tratando-se de partículas interagentes, estas podem colidir com suas vizinhas de forma elástica e inelástica.

Os capítulos subsequentes foram assim divididos: Capítulo 2, serão abordados os conceitos estatísticos e estocásticos essenciais, processos Markovianos, a derivação da Equação Mestra e, por fim, a derivação da equação de Fokker-Plank, no Capítulo 3 será feito um apanhado histórico do MB e o desenvolvimento da teoria de Einstein, bem como o

modelo de Langevin e a derivação das equações da Correlação da Velocidade e da Variância considerando um caso generalizado que permite a análise em casos de potenciais externos lineares, o Capítulo 4 fica destinado ao histórico das *Game Engines* e ao funcionamento do *Unity3D*, finalizando com o processo de desenvolvimento e funcionamento de cada uma das simulações a serem utilizadas, a análise dos resultados obtidos compõe o Capítulo 5, onde serão discutidos as diferentes simulações, gráficos e a validade de cada simulação com o modelo derivado no Capítulo 3, bem como a metodologia utilizada em cada experimento. No capítulo final serão apresentadas as conclusões obtidas a partir deste trabalho.

Capítulo 2

Introdução aos processos estatísticos e estocásticos

Ao final do século XIX, a ciência teórica era vista como o estudo de soluções de equações diferenciais e modelagem de fenômenos naturais a partir das soluções determinísticas dessas equações, onde pensava-se que, para determinar o futuro de um sistema, bastava conhecer todas as condições iniciais do mesmo (GARDINER, 1994).

Ao se observar a natureza é possível perceber fenômenos que não podem ser caracterizados de forma única, sendo que, ao se realizar diversos experimentos com as mesmas condições iniciais, os resultados obtidos diferem entre si. Tais fenômenos são denominados fenômenos aleatórios (SOBCZYK, 2001).

Após a consolidação da teoria molecular, novos métodos estatísticos começaram a surgir a fim de analisar essa nova percepção da matéria, sendo considerada como uma coleção de um grande número de pequenas partículas, pois os métodos matemáticos de investigação de teorias físicas tornaram-se ineficazes (KHINCHIN, 1949). Assim, surgiu a área de estudo dos métodos de teorias de probabilidade, que tem como principal tarefa o estudo de fenômenos de grupo, ou seja, aqueles que ocorrem em coleções de um grande número de objetos essencialmente similares.

Para uma melhor estruturação e fluidez, este capítulo foi subdividido em duas subseções: Seção 2.1 diz respeito aos processos estatísticos essenciais utilizados nesse trabalho, enquanto que a Seção 2.2 diz respeito aos processos estocásticos, sendo esta também subdividida em três subseções, as quais abordam, respectivamente, os conceitos

básicos desses processos, processos marcovianos e a derivação da Equação Mestra e, por fim, a derivação da Equação de Fokker-Planck

2.1 Processos estatísticos

Segundo Van Kampen (2011), um número aleatório, ou variável estocástica, é um objeto definido por um conjunto de possíveis valores chamados de estados e uma distribuição de probabilidades sobre esse conjunto. Tal conjunto pode ser de natureza discreta ou contínua dependendo da grandeza observada.

Tomando x como uma variável aleatória, tal que assuma todos os valores reais dentro do intervalo a e b , a forma diferencial $p(x)dx$ é, então, a probabilidade da variável aleatória x estar dentro do intervalo x e $x + dx$. Assim, $p(x)$ representa uma função densidade de probabilidade, tal que

$$p(x) \geq 0, \quad (2.1)$$

sendo normalizada de forma

$$\int_a^b p(x)dx = 1. \quad (2.2)$$

Define-se a média estatística, ou média sobre o *ensemble*, de uma função aleatória, $f(x)$, na seguinte forma (SALINAS, 2001),

$$\langle f(x) \rangle = \int_a^b dx f(x)p(x), \quad (2.3)$$

onde *ensemble* pode ser entendido como um conjunto de diversos microestados de um sistema macroscópico (KHANNA; SAHAJWALLA, 2014).

Sendo x uma variável aleatória, seus momentos podem ser obtidos a partir da equação

$$\mu_m \equiv \langle x^m \rangle = \int dx x^m p(x), \quad (2.4)$$

sendo esse o *m-ésimo* momento de x (VAN KAMPEN, 2011). O primeiro momento, μ_1 , é chamado de média, e a relação $\mu_2 - \mu_1^2$, expressa na forma

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle, \quad (2.5)$$

é denominado variância ou dispersão, que pode ser pensado como o grau com que os valores x divergem em relação ao valor médio $\langle x \rangle$.

É possível ainda definir a Função Característica (FC) de x , sendo esta

$$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int_I e^{ikx} p(x) dx, \quad (2.6)$$

onde I pode ser o conjunto de números reais, ou um subconjunto deste, de modo que a Eq. 2.6 nada mais é do que a Transformada de Fourier de x , contendo as propriedades $G(0) = 1$ e $|G(k)| \leq 1$, ao passo que a transformada inversa de Fourier retorna a Função Densidade de Probabilidade (FDP), tal que

$$p(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk G(k) e^{-ikx}$$

Expandindo a Eq. 2.6 em Séries de Taylor

$$\begin{aligned} G(k) &= \int dx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n x^n p(x)}{n!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \int dx x^n p(x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n \mu_n}{n!} \end{aligned} \quad (2.7)$$

resulta em uma equação que gera a FC a partir dos momentos, também conhecida como Função Geradora de Momentos (VAN KAMPEN, 2011).

A FC, Eq. 2.6, ainda pode ser utilizada para calcular os momentos de x

$$\mu_n = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n}{dk^n} G(k) \right|_{k=0}, \quad (2.8)$$

assim como seus cumulantes

$$k_n = \frac{1}{i^n} \left. \frac{d^n}{dk^n} \ln(G(k)) \right|_{k=0}, \quad (2.9)$$

de forma que

$$\begin{aligned}k_1 &= \mu_1, \\k_2 &= \mu_2 - \mu_1^2 = \sigma^2, \\k_3 &= \mu_3 - 3\mu_2\mu_1 + 2\mu_1^3.\end{aligned}$$

A partir dos momentos, é possível determinar algumas FDPs. Em geral, os dois primeiros momentos são os mais importantes, sendo que uma Distribuição Gaussiana ou Normal depende apenas desses dois parâmetros, enquanto que os momentos de ordem superior a dois são nulos. Essa distribuição é escrita na forma

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.10)$$

cuja FC é

$$G(k) = \exp\left[ik\mu - \frac{1}{2}\sigma^2k^2\right].$$

Essa forma de distribuição ainda pode ser associada ao *Teorema Central do Limite* (TCL) (PAPOULIS; PILLAI, 2002), o qual diz que dadas n variáveis aleatórias independentes x_i , sua soma será dada por

$$x = x_1 + x_2 + \dots + x_n.$$

Por serem independentes, cada uma terá sua própria média bem como variância, de forma que $\mu = \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n$ e $\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2$. O TCL diz então que uma distribuição $P(x)$ de x , se aproxima de uma Distribuição Normal com a mesma média e variância,

$$P(x) \rightarrow G\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right),$$

a medida que n aumenta. Caso as variáveis x_i sejam contínuas, a densidade de probabilidade toma a forma da Eq. 2.10, que nada mais é do que uma distribuição gaussiana.

2.2 Processos Estocásticos

2.2.1 Conceitos Básicos

Processos estocásticos são aqueles caracterizados por uma dependência temporal, ou seja, dada uma variável aleatória $X(t)$ é possível medir seus valores $\{x_1, x_2, x_3, \dots\}$ nos tempos $\{t_1, t_2, t_3, \dots\}$. Portanto, essa variável pode ser expressa na forma $X(t) = f(x, t)$. Assim, define-se a densidade de probabilidade conjunta como

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3; \dots), \quad (2.11)$$

que descreve o sistema completo.

Pode-se ainda definir a probabilidade condicional desse sistema, que determina a probabilidade de $X(t)$ adotar o valor x_1 em t_1 a partir do estado anterior, ou seja, x_{n-1} em t_{n-1} toma a forma

$$p(x_n, t_n, |x_{n-1}, t_{n-1}). \quad (2.12)$$

Ao levar em consideração todas as possibilidades de transição entre esses estados, teremos uma probabilidade normalizada, ou seja,

$$\int p(x_n, t_n, |x_{n-1}, t_{n-1}) dx_1 = 1, \quad (2.13)$$

onde, a forma generalizada pode ser escrita como

$$p(x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+l}, t_{k+l} | x_1, t_1; \dots; x_k, t_k) = \frac{p(x_{k+1}, t_{k+1}; \dots; x_{k+l}, t_{k+l})}{p(x_1, t_1; \dots; x_k, t_k)} \quad (2.14)$$

o termo condicional é devido a dependência dos estados anteriores, de modo que esse comportamento gera uma ideia de a função possui uma certa memória do seu passado (GARDINER, 1994).

É possível ainda definir o Funcional Característico (TODA et al., 2012) na forma

$$G(\xi(t)) = \left\langle \exp \left[i \int_{t_0}^t dt' \xi(t') p(t') \right] \right\rangle, \quad (2.15)$$

onde, $p(t)$ corresponde a um processo aleatório e, diferentemente da FC, Eq. 2.6, que depende de um parâmetro k , esta depende de uma função arbitrária, $\xi(t)$. Expandindo

a Eq. 2.15 em séries potências de ξ ,

$$G(\xi(t)) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{i^m}{m!} \int dt_1 \dots dt_m \xi(t_1) \dots \xi(t_m) \langle p(t_1) \dots p(t_m) \rangle,$$

define-se a Função Cumulante como $\Psi(\xi) = \ln(G(\xi))$ de forma que

$$\Psi(\xi) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{i^m}{m!} \int dt_1 \dots dt_m \xi(t_1) \dots \xi(t_m) \langle p(t_1) \dots p(t_m) \rangle_c, \quad (2.16)$$

onde c denota o cumulante.

A partir da Eq. 2.16, ao aplicar um exponencial em ambos os lados da igualdade, esta retorna ao funcional característico porém dependendo dos cumulantes do processo $p(t)$. Como em uma Distribuição Normal, se seus cumulantes maiores que dois forem nulos, este funcional característico irá descrever um processo Gaussiano, tomando a forma

$$\begin{aligned} G(\xi(t)) &= \sum_{m=1}^2 \frac{i^m}{m!} \int dt_1 \dots dt_m \xi(t_1) \dots \xi(t_m) \langle p(t_1) \dots p(t_m) \rangle_c \\ &= \exp \left[i \int_{t_0}^t dt_1 \xi(t_1) \langle p(t_1) \rangle_c - \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \xi(t_1) \xi(t_2) \langle p(t_1) p(t_2) \rangle_c \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

2.2.2 Processos Markovianos

Dada uma probabilidade condicional do tipo

$$p(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = p(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) = w(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}), \quad (2.18)$$

ou seja, um processo sem memória, tal que depende apenas do seu estado imediatamente anterior, é chamado de Processo de Markov (PM). O termo à direita é definido como Probabilidade de Transição.

De forma mais generalizada

$$p(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = p(x_1, t_1) \prod_{i=1}^{n-1} w(x_{i+1}, t_{i+1} | x_i, t_i), \quad (2.19)$$

sendo $t_1 \leq t_2 \leq t_3 \dots$

Um dos trabalhos mais antigos que é caracterizado por um processo Markoviano é o MB (BROWN, 1828).

Caso um PM seja independente do tempo, este passará a depender de um intervalo de tempo $\tau = t_i - t_j$ sendo que é possível escolher a origem do tempo arbitrariamente. Tomando $t_1 = 0$ esse processo pode ser escrito na forma

$$w(x_2, t_2|x_1, t_1) = w(x_2, t_2|x_1), \quad (2.20)$$

que é chamado de Processo de Markov Estacionário (PME), de modo que para tempos longos, o sistema acaba perdendo sua memória, ou seja,

$$w(x_n, t_n|x_1) \underset{n \rightarrow \infty}{=} p(x_n).$$

Expandindo a Eq. 2.19 até o terceiro termo

$$p(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1) = w(x_3, t_3|x_2, t_2)w(x_2, t_2|x_1, t_1)p(x_1, t_1),$$

e integrando com respeito a x_2 , essa expressão assume a forma

$$p(x_3, t_3; x_1, t_1) = p(x_1, t_1) \int dx_2 w(x_1, t_1|x_2, t_2)w(x_2, t_2|x_3, t_3).$$

Dividindo ambos os lados por $p(x_1, t_1)$, fazendo uso da Eq. 2.14

$$w(x_3, t_3|x_1, t_1) = \int dx_2 w(x_1, t_1|x_2, t_2)w(x_2, t_2|x_3, t_3). \quad (2.21)$$

Assim, a probabilidade de ir de um estado x_1 em um tempo t_1 para um estado x_3 no tempo t_3 é a mesma de ir do estado x_1 no tempo t_1 para x_2 no tempo t_2 vezes a probabilidade de ir de x_2 no tempo t_2 para x_3 no tempo t_3 para quaisquer x_2 possíveis. A Eq. 2.21 leva o nome de Equação de Chapman-Kolmogorov (ECK) (RISKEN, 1984).

Quando em um PME é homogêneo, ou seja, a probabilidade de transição não depende de dois tempos, mas sim de um intervalo de tempo, essa expressão toma a forma

$$w(x_2, t_2|x_1, t_1) = T_\tau(x_2|x_1), \quad (2.22)$$

onde $\tau = t_2 - t_1$ e a ECK se torna

$$T_{\tau+\tau'}(x_3|x_1) = \int dx_2 T_{\tau'}(x_3|x_2)T_\tau(x_2|x_1), \quad (2.23)$$

sendo $\tau' = t_3 - t_2$, e ainda obedece as propriedades (VAN KAMPEN, 2011):

$$\int dx_2 T_\tau(x_2|x_1) = 1 \quad (2.24)$$

e

$$T_0(x_2|x_1) = \delta(x_2 - x_1). \quad (2.25)$$

Fazendo uma expansão em Séries de Taylor de $T_{\tau'}(x_3|x_2)$, com $\tau' \rightarrow 0$, e fazendo uso da Propriedade 2.25 obtém-se

$$T_{\tau'}(x_3|x_2) = c\delta(x_3 - x_2) + \tau'W(x_3|x_2) + O(\tau'^2), \quad (2.26)$$

onde c é uma constante e $W(x_3|x_2) = \left. \frac{\partial}{\partial \tau'} T_{\tau'}(x_3|x_2) \right|_{\tau'=0}$ é chamada de probabilidade de transição por unidade de tempo, ou apenas taxa de transição (VAN KAMPEN, 2011). É possível perceber que essa expressão viola a Propriedade 2.24, fazendo-se necessário a adição de um termo de correção, $(1 - \alpha_0\tau')$, que corresponde a probabilidade de não ocorrer transições durante o instante τ' , assim a Eq. 2.26 assume a forma

$$T_{\tau'}(x_3|x_2) = (1 - \alpha_0\tau')\delta(x_3 - x_2) + \tau'W(x_3|x_2) + O(\tau'^2). \quad (2.27)$$

Fazendo a integração sobre x_3 , obtém-se que

$$\alpha_0 = \alpha_0(x_2) = \int dx_2 W(x_3|x_2).$$

Tomando a derivada da Eq. 2.23 em relação da τ' , e fazendo $\tau' \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
T_{\tau+\tau'}(x_3|x_1) &= \int dx_2 [1 - \alpha_0(x_2)\delta(x_3 - x_2) + W(x_3|x_2)] T_\tau(x_2|x_1) \\
&= \int dx_2 T_\tau(x_2|x_1)\delta(x_3 - x_2) - \tau' \int dx_2 \alpha_0(x_2)\delta(x_3 - x_2)T_\tau(x_2|x_1) \\
&\quad + \tau' \int dx_2 W(x_3|x_2)T_\tau(x_2|x_1) \\
&= T_\tau(x_3|x_1) - \tau' \int dx_2 W(x_3|x_2)T_\tau(x_3|x_1) \\
&\quad + \tau' \int dx_2 W(x_3|x_2)T_\tau(x_2|x_1) \\
\frac{T_{\tau+\tau'}(x_3|x_1) - T_\tau(x_3|x_1)}{\tau'} &= \int dx_2 [W(x_3|x_2)T_\tau(x_2|x_1) - W(x_2|x_3)T_\tau(x_3|x_1)] \\
\frac{\partial}{\partial \tau} T_\tau(x_3|x_1) &= \int dx_2 [W(x_3|x_2)T_\tau(x_2|x_1) - W(x_2|x_3)T_\tau(x_3|x_1)]. \tag{2.28}
\end{aligned}$$

A Eq. 2.28 geralmente é escrita de forma simplificada (VAN KAMPEN, 2011), sendo esta

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = \int dx' (W(x|x')p(x', t) - W(x'|x)p(x, t)), \tag{2.29}$$

onde a Eq. 2.29 é chamada de Equação Mestra (EM).

2.2.3 Equação de Fokker-Planck

A Equação de Fokker-Planck (EFP) é a equação que governa a evolução temporal da densidade de probabilidade de uma partícula (VAN KAMPEN, 2011), compreendendo uma equação diferencial de segunda ordem, exata quando, p. ex., o ruído que atua sobre a partícula browniana é um Ruído Gaussiano Branco (RGB). Tal equação é um caso particular da EM, Eq. (2.29). Para demonstrar essa equação considera-se um PM, estacionário e homogêneo. Assumindo a expressão

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy h(y) \frac{\partial}{\partial t} p(y, t|x), \tag{2.30}$$

onde $h(y)$ é uma função suave. Definindo o a derivada temporal de $p(y, t|x)$ como

$$\frac{\partial}{\partial t} p(y, t|x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{p(y, t + \Delta t|x) - p(y, t|x)}{\Delta t}, \tag{2.31}$$

e substituindo a Eq. 2.31 em 2.30

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy h(y) \frac{\partial}{\partial t} p(y, t|x) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dy h(y) \frac{p(y, t + \Delta t|x) - p(y, t|x)}{\Delta t}. \quad (2.32)$$

A partir da ECK, Eq. (2.21), o lado direito da Eq. 2.32 assume a forma

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dz dy h(y) p(y, \Delta t|z) p(z, t|x) - \int_{-\infty}^{\infty} dy h(y) p(y, t|x) \right].$$

Mudando a ordem de integração no primeiro termo, fazendo uso da propriedade 2.13 e fazendo $y \rightarrow z$ no segundo termo

$$\begin{aligned} & \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dy dz h(y) p(y, \Delta t|z) p(z, t|x) - \int_{-\infty}^{\infty} dz h(z) p(z, t|x) \right] \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dy dz p(z, t|x) p(y, \Delta t|z) [h(y) - h(z)] \right\}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Expandindo $h(y)$ em Séries de Taylor sobre z , a Eq. 2.33 se torna

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dy dz p(z, t|x) p(y, \Delta t|z) \left(\sum_{n=1}^{\infty} h^{(n)}(z) \frac{(y-z)^n}{n!} \right) \right]. \quad (2.34)$$

Agrupando os termos dependentes de Δt , define-se

$$\frac{1}{n!} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} dy (y-z)^n p(y, \Delta t|z) = D^{(n)}(z) \quad (2.35)$$

como *momentos de salto*. Substituindo a Eq. 2.35 em 2.34, e posteriormente em 2.32, obtém-se

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy h(y) \frac{\partial}{\partial t} p(y, t|x) = \int_{-\infty}^{\infty} dz p(z, t|x) \sum_{n=1}^{\infty} D^{(n)}(z) h^{(n)}(z),$$

integrando o lado direito por partes n vezes, tomando $y \rightarrow z$ do lado esquerdo e agrupando os termos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz h(z) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} p(z, t|x) - \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial z} \right)^n [D^{(n)}(z) p(z, t|x)] \right\} = 0. \quad (2.36)$$

Como $h(z)$ é uma função arbitrária, faz-se necessário que,

$$\frac{\partial}{\partial t} p(z, t|x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial z} \right)^n [D^{(n)}(z)p(z, t|x)]. \quad (2.37)$$

A Eq. 2.37 é conhecida como expansão de Kramers-Moyal (RISKEN, 1984).

A partir do Teorema de Pawula, o momento $D^{(n)}(x) = 0$, $n \geq 3$ então $D^{(n)}(x) = 0$, $\forall n \geq 3$. Assim a Eq. 2.37 é reduzida de forma que

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [D^{(1)}(x)p(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D^{(2)}(x)p(x, t)], \quad (2.38)$$

conhecida como EFP.

Nessa equação, o coeficiente $D^{(2)}(x) > 0$ é chamado de coeficiente de difusão e $D^{(1)}(x)$ é o coeficiente de deriva podendo este ser dependente do tempo. A EFP pode ser utilizada como uma descrição aproximada para qualquer processo Markoviano, cujos saltos individuais são pequenos e sua versão linear foi utilizada em casos especiais em diversos trabalhos (VAN KAMPEN, 2011). Diferentemente da EM, Eq. 2.29, a EFP é uma equação diferencial, ao invés de uma equação integral-diferencial, o que torna mais fácil de trabalhar, sendo que esta ainda necessita apenas do conhecimento de seus coeficientes de deriva e difusão.

Capítulo 3

Movimento Browniano

Um dos primeiros trabalhos contundentes a abordar o MD foi escrito pelo botânico Robert Brown, em 1829 (BROWN, 1829; 1828). Pensando na teoria cinética, diversos experimentos foram realizados por Gouy, dos quais, segundo Nelson (1967) emergiram alguns pontos principais:

1. O movimento é irregular, composto de translações e rotações, e a trajetória não aparenta possuir tangente;
2. Duas partículas aparentam se mover independentemente, mesmo quando se aproximam a uma distancias menor que seu diâmetro;
3. O movimento é mais ativo em partículas menores;
4. A composição e densidade das partículas não acarretam nenhum efeito;
5. O movimento é mais ativo em fluidos menos viscosos;
6. O movimento é mais ativo em temperaturas maiores;
7. O movimento nunca cessa.

Possibilitando então eliminar quaisquer tentativas de explicar tal movimento como um fenômeno de não-equilíbrio.

No início do século XX, a teoria cinética mais plausível para o MB era o bombardeio de moléculas do fluido sobre a partícula suspensa nele, sendo que esta teoria não conflitava com nenhum dos pontos propostos acima. Embora os trabalhos

convergiam para essa teoria (NELSON, 1967), a questão de medir a velocidade dessa partícula permanecia sem respostas.

Assim, este Capítulo foi dividido em duas Seções: Na Seção 3.1 será mostrado o desenvolvimento matemático que levou a Equação da Difusão de Einstein. A Seção 3.2 fica reservada para apresentarmos o modelo proposto por Langevin, que será utilizado para derivar as equações referentes à correlação da velocidade das partículas brownianas, bem como sua variância, sendo considerado a existência de potenciais externos lineares. Mostraremos também a relação com o Teorema de Flutuação-Dissipação bem como a forma com que se dá a evolução temporal das variáveis estocásticas $p(v, t)$ e $p(x, t)$.

3.1 Modelo de Einstein

Em 1905, Einstein abordou o problema do MB de forma estatística (EINSTEIN, 1905), considerando $p = p(x, t)$ como sendo a densidade de probabilidade de uma partícula browniana estar na posição x no tempo t , Einstein derivou a Equação da Difusão (ED)

$$\frac{\partial}{\partial t}p = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}p, \quad (3.1)$$

onde D é uma constante positiva denominada Constante de Difusão. Para o caso onde a partícula encontra-se na posição $x = 0$ no tempo $t = 0$, de forma que $p(x, 0) = \delta(x)$, então

$$p(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right),$$

sendo x a distância euclidiana entre x e a origem.

Pensando em uma partícula browniana imersa em um fluido, em que ambos estão sujeitos a uma força externa K (p. ex., força gravitacional), sendo

$$K = \frac{k_b T}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \rho,$$

onde T é a temperatura absoluta, k_b a constante de Boltzmann e ρ o número de partículas por unidade de volume. No equilíbrio, a força K é balanceada pelas forças de pressão osmótica da suspensão. Ressaltando que uma partícula browniana ao se mover em um fluido experimenta uma força de resistência, a força K imprime uma velocidade sobre

cada partícula da forma $K/m\gamma$, onde γ é uma constante com dimensão de frequência e m é a massa da partícula, ou ainda, o número de partículas que cruzam uma unidade de área por unidade de tempo devido a força K é definido por $\rho K/m\gamma$.

Por outro lado, caso somente a difusão esteja atuando, ρ satisfaz a ED, Eq. 3.1, de forma que o número de partículas por unidade de área por unidade de tempo devido a difusão seja $-D(\partial/\partial x)\rho$. Portanto, em equilíbrio dinâmico,

$$\frac{\rho K}{m\gamma} = D \frac{\partial}{\partial x} \rho,$$

substituindo K na equação acima, é possível eliminar os termos K e ρ , o que leva a equação de Einstein

$$D = \frac{k_b T}{m\gamma}. \quad (3.2)$$

Considerando que essas partículas brownianas sejam esféricas de raio a , então a teoria de fricção de Stokes, $m\gamma = 6\pi\eta a$, onde η é o coeficiente de viscosidade do fluido, o que leva a

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta a}.$$

Embora com esse trabalho de Einstein não seja possível determinar a velocidade de uma partícula browniana, ele apresenta uma teoria dinâmica do MB, determinando a natureza de seu movimento e o valor da constante de difusão.

3.2 Modelo de Langevin

Tomando a Equação de Fokker-Plank, Eq. 2.38, esta pode ser reescrita na forma

$$m\dot{v} = -m\gamma v + \Gamma(t), \quad (3.3)$$

onde \dot{v} representa a derivada temporal de v e $\Gamma(t)$ é um RGB, que pode ser entendido como uma força decorrente das colisões aleatórias das moléculas do fluido com as partículas na ausência de potencial externo (KUBO, 1966). A Eq. 3.3 é chamada de Equação de Langevin (EL) (LANGEVIN, 1908), uma equação diferencial estocástica,

contendo as propriedades:

$$\begin{aligned}\langle \Gamma(t) \rangle &= 0; \\ \langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle &= q\delta(t-t'); \\ \langle v(0)\Gamma(t) \rangle &= 0,\end{aligned}\tag{3.4}$$

onde q é uma constante.

A fim de tornar a Eq. 3.3 mais geral, é possível adicionar um potencial externo conservativo e independente do tempo, de forma que,

$$\dot{v} = -\gamma v + \frac{\Gamma(t)}{m} - \frac{\nabla U}{m},\tag{3.5}$$

e adotando uma velocidade inicial v_0 em $t = 0$ a Eq. 3.5 adota como solução

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \Gamma(t') - \frac{\nabla U}{m\gamma} (1 - e^{-\gamma t}).\tag{3.6}$$

Utilizando as Propriedades 3.4 obtém-se a função correlação da velocidade

$$\begin{aligned}\langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \langle v_0^2 \rangle e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{m^2} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt'_1 dt'_2 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \delta(t'_1 - t'_2) \\ &+ \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} \right)^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) - \frac{\langle v_0 \rangle \nabla U}{m\gamma} (e^{-\gamma t_1} + e^{-\gamma t_2} - 2e^{-\gamma(t_1+t_2)}).\end{aligned}\tag{3.7}$$

Para resolver a integral dupla, é necessário fazer primeiro a integração sobre t'_2 para que então a integral sobre t'_1 seja sobre 0 até $\min(t_1, t_2)$ (RISKEN, 1984), ou seja,

$$\begin{aligned}\int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt'_1 dt'_2 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \delta(t'_1 - t'_2) &= \int_0^{\min(t_1, t_2)} dt'_1 e^{-\gamma(t_1+t_2-2t'_1)} \\ &= \frac{1}{2\gamma} \left(e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right).\end{aligned}\tag{3.8}$$

Substituindo a Eq. 3.8 em 3.7, obtemos

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \langle v_0^2 \rangle e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2m^2\gamma} \left(e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right) \\ &+ \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} \right)^2 (1 - e^{-\gamma t_1})(1 - e^{-\gamma t_2}) - \frac{\langle v_0 \rangle \nabla U}{m\gamma} (e^{-\gamma t_1} + e^{-\gamma t_2} - 2e^{-\gamma(t_1+t_2)}). \end{aligned}$$

Para tempos longos, i.e., $(t_1, t_2) \rightarrow \infty$, ou $\gamma t_1 \gg 1$ e $\gamma t_2 \gg 1$, a dependência na velocidade inicial $\langle v_0 \rangle$ deixa de existir, gerando uma dependência apenas na diferença temporal $t_1 - t_2$, isto é,

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{q}{2m^2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} \right)^2. \quad (3.9)$$

No estado estacionário, a energia cinética média de uma partícula browniana é dada por

$$\langle E \rangle_c = \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2} m \frac{q}{2m^2\gamma} = \frac{q}{4m\gamma}, \quad (3.10)$$

que de acordo com a lei da equipartição da energia da mecânica estatística clássica (RISKEN, 1984), corresponde a

$$\langle E \rangle_c = \frac{1}{2} k_b T, \quad (3.11)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura cinética. Igualando as Eqs. 3.10 e 3.11, e isolando q obtemos

$$q = 2m\gamma k_b T. \quad (3.12)$$

Por conseguinte, podemos reescrever a Eq 3.9 como

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{k_b T}{m} e^{-\gamma|t_1-t_2|} + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} \right)^2, \quad (3.13)$$

Ainda é possível escrever a Eq. 3.13 em termos de uma variação temporal $t + \tau$ (KUBO, 1966) adotando a forma

$$\langle v(t)v(t + \tau) \rangle = \frac{k_b T}{m} e^{-\gamma\tau} + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} \right)^2, \quad \tau \geq 0, \quad (3.14)$$

que dependerá apenas dos incrementos estacionários τ .

Fazendo agora uma análise em respeito as posições, define-se primeiro o deslocamento de uma partícula como,

$$X(t) = x(t) - x(0) = \int_0^t dt' v(t'), \quad (3.15)$$

e assumindo que $x(0) = x_0$ para $t = 0$, a variância é dada por

$$\langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 = \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle - \left(\int_0^t dt' \langle v(t') \rangle \right)^2. \quad (3.16)$$

Para resolver a primeira integral da Eq. 3.16 substitui-se a correlação da velocidade pela Eq. 3.13, de modo que

$$\begin{aligned} \langle X^2(t) \rangle &= \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \left[\frac{k_b T}{m} e^{-\gamma|t_1-t_2|} + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} \right)^2 \right] \\ &= 2 \frac{k_b T}{m} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \left(e^{-\gamma(t_1-t_2)} \right) + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2 \\ &= \frac{2k_b T}{m\gamma} \int_0^t dt_1 \left(e^{-\gamma t_1} - 1 \right) + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2 \\ &= \frac{2k_b T}{m\gamma} \left[t + \frac{1}{\gamma} \left(e^{-\gamma t} - 1 \right) \right] + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2 \\ &= \frac{2k_b T}{m\gamma^2} \left[\gamma t - 1 + e^{-\gamma t} \right] + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Resolvendo a segunda integral, fazendo uso das Propriedades 3.4, obtém-se

$$\begin{aligned} \langle X(t) \rangle^2 &= \left[\int_0^t dt' \left(v_0 e^{-\gamma t'} + \frac{q}{m} \int_0^{t'} dt'' e^{-\gamma(t'-t'')} \langle \Gamma(t'') \rangle - \frac{\nabla U}{m\gamma} (1 - e^{-\gamma t'}) \right) \right]^2 \\ &= \left[-\frac{v_0}{\gamma} (e^{-\gamma t} - 1) - \frac{\nabla U}{m\gamma} t - \frac{\nabla U}{m\gamma^2} (e^{-\gamma t} - 1) \right]^2 \\ &= \left[-\left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right) (e^{-\gamma t} - 1) - \frac{\nabla U}{m\gamma} t \right]^2 \\ &= \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right)^2 (e^{-\gamma t} - 1)^2 + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2 \\ &\quad + 2(e^{-\gamma t} - 1) \frac{\nabla U}{m\gamma} \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right) t. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Substituindo as Eqs. 3.17 e 3.18 em 3.16,

$$\begin{aligned}
\langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 &= \frac{2k_b T}{m\gamma^2} [\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}] + \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2 \\
&\quad - \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right)^2 (e^{-\gamma t} - 1)^2 - \left(\frac{\nabla U}{m\gamma} t \right)^2 \\
&\quad - 2(e^{-\gamma t} - 1) \frac{\nabla U}{m\gamma} \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right) t \\
&= \frac{2k_b T}{m\gamma^2} [\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}] - \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right)^2 (e^{-\gamma t} - 1)^2 \\
&\quad - 2(e^{-\gamma t} - 1) \frac{\nabla U}{m\gamma} \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right) t. \tag{3.19}
\end{aligned}$$

Expandindo a Eq. 3.19 em séries de Taylor com $\gamma t \rightarrow 0$, de modo que $(e^{-\gamma t} - 1) \rightarrow 0$, resultando em

$$\langle (X(t))^2 \rangle - \langle X(t) \rangle^2 \underset{\gamma t \rightarrow 0}{=} \frac{k_b T}{m} t^2 = \langle v^2(t) \rangle_{eq} t^2,$$

onde $\langle v^2(t) \rangle_{eq}$ representa a velocidade quadrática média no equilíbrio termodinâmico.

Agora, tomando o caso assintótico onde, $\gamma t \gg 1$, os termos $e^{-\gamma t} \rightarrow 0$, obtemos

$$\langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 \underset{\gamma t \gg 1}{=} \frac{2k_b T}{m\gamma} t - \frac{2k_b T}{m\gamma^2} - \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right)^2 + 2 \frac{\nabla U}{m\gamma} \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right) t, \tag{3.20}$$

cujo termo $k_b T/m\gamma$ é a relação de Einstein para a difusão, Eq. 3.2, denotado pela letra D , onde γ é o coeficiente de atrito, que para o caso de uma partícula esférica de raio a inserida em um meio cuja viscosidade é denotada por η , pode ser escrito na forma $\gamma = 6\pi a\eta/m$, portanto

$$D = \frac{k_b T}{m\gamma} = \frac{k_b T}{6\pi a\eta},$$

e, por fim

$$\langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 \underset{\gamma t \gg 1}{=} 2 \left[D + \frac{\nabla U}{m\gamma} \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right) \right] t - \frac{2k_b T}{m\gamma^2} - \left(\frac{\nabla U}{m\gamma^2} + \frac{v_0}{\gamma} \right)^2. \tag{3.21}$$

A partir da Eq. 3.21, assumindo a ausência de potenciais, vale a relação

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle,$$

pois para $t \rightarrow \infty$ o segundo termo da equação pode ser negligenciado. Substituindo a Eq. 3.15 na equação acima, esta toma a forma

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle \\ &= \int_0^\infty d\tau \langle v(t)v(t+\tau) \rangle \end{aligned} \quad (3.22)$$

assumindo que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v(t)v(t+\tau) \rangle = 0$$

Assim a relação de Einstein 3.2 pode ser escrita na forma

$$\mu_0 = \frac{1}{m\gamma} = \frac{D}{k_b T} = \frac{1}{k_b T} \int_0^\infty d\tau \langle v(t)v(t+\tau) \rangle, \quad (3.23)$$

onde μ_0 é conhecida como mobilidade da partícula.

A partir das Eqs. 3.5, 3.14 e 3.21 percebe-se que há uma dependência da constante de difusão, D , das correlações da velocidade e do ruído com a fricção γ . Essa dependência é uma manifestação do Teorema da Flutuação-Dissipação, o qual impõe aos sistemas o mecanismo de relaxação em direção ao equilíbrio térmico. Dessa forma, a correlação do ruído estará intimamente vinculada à dissipação de energia, representada por γ (KUBO, 1966; MORGADO et al., 2002, 10; LAPAS, 2008).

Utilizando o resultado obtido na Eq 3.12, é possível reescrever a Equação de Langevin, Eq. 3.3, na forma

$$\dot{v} = -\gamma v + \sqrt{\frac{2\gamma k_b T}{m}} \Gamma(t), \quad (3.24)$$

a qual, segundo Risken (1984), sua EFP correspondente é da forma

$$\frac{\partial}{\partial t} p(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [D^{(1)}(x)p(x, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D^{(2)}(x)p(x, t)]. \quad (3.25)$$

Denotando a densidade de probabilidade da velocidade como $p(v, t)$ e substituindo os termos de difusão e deriva na Eq. 3.25 obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} p(v, t) = \frac{\partial}{\partial v} [\gamma v p(v, t)] + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \left[\frac{\gamma k_b T}{m} p(v, t) \right]. \quad (3.26)$$

Assumindo que o sistema esteja em equilíbrio, ou seja, $t \rightarrow \infty$, a dependência da densidade de probabilidade com o tempo desaparece, de modo que

$$\frac{\partial}{\partial t} p(v, t) = \frac{\partial}{\partial v} \left[\gamma v p(v)_{eq} + \frac{\gamma k_b T}{m} \frac{\partial}{\partial v} p_{eq}(v) \right] = 0,$$

logo, o termo dentro do diferencial será

$$\gamma v p(v)_{eq} + \frac{\gamma k_b T}{m} \frac{\partial}{\partial v} p_{eq}(v) = c, \quad (3.27)$$

onde c é uma constante e o subíndice eq denota equilíbrio. Como está sendo considerado um sistema em equilíbrio, a variação de $p(v)_{eq}$ em relação a velocidade também deverá ser zero, logo c também será zero, de modo que, a partir da Eq. 3.27 a densidade de probabilidade pode ser reescrita na forma

$$p_{eq}(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_b T} \right], \quad (3.28)$$

A partir da Eq. 2.17 é possível derivar a função densidade de probabilidade da velocidade $p(v, t|v_0, t_0)$. Segundo (TODA et al., 2012), o funcional característico referente ao MB é dado por

$$G(\xi(t)) = \exp \left[i\xi v_0 e^{-\gamma(t-t_0)} - \frac{k_b T}{2m} (1 - e^{-2\gamma(t-t_0)}) \xi^2 \right],$$

com isso, $p(v, t|v_0, t_0)$ toma a forma,

$$p(v, t|v_0, t_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T (1 - e^{-2\gamma(t-t_0)})}} \exp \left[-\frac{m(v - v_0 e^{-\gamma(t-t_0)})^2}{2k_b T (1 - e^{-2\gamma(t-t_0)})} \right], \quad (3.29)$$

sendo que a medida em que o tempo se torna suficientemente grande, a Eq. 3.29 tende a uma distribuição normal, Eq. 3.28.

Similarmente é possível demonstrar a densidade de probabilidade para o deslocamento, sendo esta

$$p(x, t) = \sqrt{\frac{m\gamma}{4\pi k_b T t}} \exp \left[-\frac{m\gamma x^2}{4k_b T t} \right] \quad (3.30)$$

para $t \gg \gamma^{-1}$.

Capítulo 4

Game Engine e Simulação

Game Engine (GE), ou Motor Gráfico, é um software que fornece aos criadores de jogos o conjunto necessário de recursos para criá-los de maneira rápida e eficiente por integrar ferramentas de renderização, computações relacionadas a física e o gerenciamento de entradas (*input*), possibilitando que os desenvolvedores possam focar nos detalhes que fazem de seu jogo único (PAUL; GOON; BHATTACHARYA, 2012). É um *framework* de desenvolvimento de jogos que suporta e reúne várias áreas importantes. Com ele é possível importar gráficos e recursos 2D e 3D de outros *softwares*, como *Maya*, *3Ds Max*, *Blender* ou *Photoshop*. Por conseguinte, podemos montá-los em cenas e ambientes, adicionando iluminação, áudio, efeitos especiais, física e animação, interatividade e lógica de jogo; outrossim, podemos editar, depurar e otimizar o conteúdo para suas plataformas de destino (UNITY3D, s.d.[c]).

A título de exemplo, juntamente com o jogo *DOOM*, a empresa *id Software* lançou também um recurso que foi chamado de *Doom engine*, que vem a ser um dos primeiros motores gráficos a serem desenvolvidos, trazendo diversas inovações em tecnologia, *gameplay*, distribuição e criação de conteúdo (LOWOOD; LIBRARIES; ALTO, 2014). Ao longo dos anos, diversos motores gráficos foram desenvolvidos por diversas empresas a fim de produzir seus respectivos jogos, sendo uma delas a *Unreal Engine*, desenvolvida em 1998, foi utilizada na produção do jogo *Unreal Tournament*, onde esse motor utilizava sua própria linguagem de *scripting*, bem como um editor de mapas. A *Unreal Engine* é até hoje um dos motores mais populares juntamente com a *Cryengine*, desenvolvida em 2004, que deu a luz à jogos como *Far Cry* e *Crysis* (PAUL; GOON; BHATTACHARYA, 2012).

Neste capítulo será feito, na Seção 4.1, um breve apanhado histórico da *Unity Engine*, algumas de suas aplicações para além do desenvolvimento de jogos e algumas de suas propriedades, ao passo que a Seção 4.2 fica destinada a metodologia utilizada no desenvolvimento geral da simulação, e em seguida as particularidades de cada experimento realizado.

4.1 *Unity Engine*

A primeira versão do *Unity* foi criada em 2005, por David Helgason, Joachim Ante e Nicholas Francis, que diferentemente dos demais grandes motores gráficos, não foi desenvolvido por uma empresa de jogos com a finalidade primária de desenvolver seus jogos em específico, mas sim criar uma ferramenta direcionada para que o público em geral pudesse lançar mão de uma ferramenta profissional a baixo custo e *democratizar* a indústria do desenvolvimento de jogos (HAAS, 2014).

Embora o *Unity* tenha sido desenvolvido para a finalidade de produção de jogos, Haas (2014) aponta que um terço dos usuários dessa ferramenta não a utilizam para fins relacionados a jogos, trazendo exemplos de arquitetos que fazem uso dessa ferramenta para criar protótipos de ideias; artistas criam instalações de arte interativa e pesquisadores utilizam para visualização de dados. Em robótica, pesquisadores em coordenação motora utilizam simulações para testarem dados de sensores e respostas motoras (LEWIS; JACOBSON, 2002) enquanto que Lv et al. (2013) utilizam o *Unity* para criar protótipos de redes biológicas e visualização molecular.

Para tratar de maiores detalhes sobre as funcionalidades desse motor, seguem alguns tópicos retirados diretamente do *site* do *Unity3D* (UNITY3D, s.d.[c]):

1. Gráficos: Os Motores de jogos modernos permitem gerar gráficos fantásticos e ajudam a simplificar a produção e a importação de recursos de várias plataformas. Para a maioria dos jogos, os motores de jogos podem fornecer uma arquitetura com recursos gerais de renderização de alto desempenho e rápido acesso à API gráfica, para que você obtenha a melhor fidelidade visual possível para seus jogos;

2. **Áudio:** Você pode optar por criar seu próprio som a partir do zero, começando com a composição musical, efeitos sonoros, dublagem e terminando com a pós-produção. Você pode optar por adquirir recursos de som de plataformas de recursos, como *Unity Asset Store*, que podem ser combinados e misturados de várias maneiras. Os motores de jogos podem ajudá-lo a integrar esses sons nativamente ou por meio de aplicativos de terceiros, para que você possa se concentrar na composição criativa e posicionamento de sons em suas cenas do jogo, além de atribuir sons aos eventos que atendam às suas expectativas;
3. **Redes:** Muitos jogadores adoram se conectar com seus amigos através de jogos e aplicativos, seja no PC, no console ou no dispositivo móvel. Para determinados tipos de jogos, essa rede requer muita potência de servidor, o que pode resultar em muitos fluxos de trabalho e processos complexos. Felizmente, muitos dos motores de jogos têm fluxos de trabalho, componentes com *scripts* e APIs que você pode otimizar da maneira que quiser para jogos *on-line* e *multiplayer*;
4. **Física:** O sistema de Física nos motores de jogos fornece os componentes que manipulam a simulação física para você. Você não precisa fazer toda a codificação por conta própria, nem codificar todos os movimentos criados na cena pelos elementos do jogo, ou as colisões entre os componentes do jogo. Os motores de jogos permitem criar objetos que se comportam de maneira realista com apenas algumas linhas de código;
5. **Interfaces Gráficas do Usuário (GUI):** A maioria dos jogos tem sua própria GUI que se encaixa no tema dos jogos, na direção de arte e na narrativa. É por isso que muitos motores de jogos fornecem aos criadores de conteúdo ferramentas para criar suas próprias interfaces gráficas, como botões e menus suspensos, controles deslizantes e meios de combinar diferentes elementos interativos;
6. **Criação de *scripts*:** Uma parte crucial dos motores de jogos é representada por *scripts*, que permitem definir a lógica dos componentes do jogo, adicionando comportamento. Com *scripts* predefinidos, oferecidos por alguns motores de jogo, você pode controlar facilmente a câmera, a relação entre os elementos do jogo e o sistema de animação usados para controlar a animação de personagens.

4.2 Simulação

Para desenvolver a simulação do MB, optou-se pela utilização de partículas esféricas de raio unitário. Criada a esfera, foi então adicionado à esta os componentes *SphereCollider* e *Rigidbody*. Os dois componentes citados são utilizados conjuntamente de modo que o componente *Rigidbody* faz com que o movimento do objeto seja controlado pelo motor físico do *Unity*, habilitando as interações físicas. Mesmo sem nenhum código um objeto que contenha um *Rigidbody* será atraído para baixo caso a gravidade possua um valor maior que zero, de modo que, caso abaixo desse objeto haja um outro objeto e ambos possuam *colliders*, estes irão colidir e seus momentos serão conservados conforme o tipo de colisão definido em seus *PhysicsMaterial*, que nada mais é do que um tipo de material anexado ao seu *collider*, contendo parâmetros como *bounciness*, que irá determinar se a colisão será elástica, inelástica ou um meio termo.

O *Rigidbody* ainda permite manipular a massa do objeto, forças de arrasto e gravitacional, além de aplicar forças e torques via código, onde este deve ser implementado na função *FixedUpdate()*.¹

Como pretende-se implementar o modelo de Langevin na simulação, os parâmetros referentes às forças de arrasto e gravitacional, foram definidas como zero e a massa como unitária. Primeiramente foi criado um *script* chamado *movement* e anexado à esfera, que chamaremos de partícula daqui em diante. Esse *script* é responsável por todo o processo de movimentação das partículas. Para as partes do modelo que correspondem às forças de arrasto, proporcionada pela viscosidade do meio, bem como o potencial externo, foi utilizada função *AddForce()* do componente *Rigidbody* aplicando o parâmetro *ForceMode.Force*, que essencialmente adiciona uma força a esse objeto de modo que, devido ao parâmetro utilizado, essa força seja aplicada continuamente. Assim basta inserir na função o valor desejado, sendo nesse caso $-(\gamma \times rb.velocity) + potencial$, onde γ é uma variável cujo valor pode ser definido manualmente no editor, *rb* é uma referência ao *Rigidbody*, *velocity* é uma propriedade que retorna a velocidade desse objeto e *potencial* é uma variável de três componentes que permite utilizar potenciais externos, também podendo ser definida pelo editor.

¹A função *FixedUpdate()* possui interações em intervalos de tempo fixos, independentes do *frame rate* (taxa de quadros), fazendo com que a velocidade de processamento não interfira na simulação.

Para a implementação do termo referente ao ruído, utilizou-se o mesmo método. Entretanto, dessa vez foi aplicado o parâmetro *ForceMode.Impulse*, que trata essa força como uma colisão, gerando uma variação de momento em um determinado intervalo de tempo. Para o valor a ser inserido nesse método foi utilizado um pacote de terceiros, encontrado na *Unity Asset Store*, que gera valores aleatórios a partir de uma distribuição normal (DALY, s.d.), pois não existe tal ferramenta implementada no *Unity*, multiplicado pela constante $\sqrt{2\gamma T}$, onde $\gamma = 6\pi a\eta$ e T é a temperatura. Nesse ponto, a partícula já se comporta conforme o modelo desenvolvido por Langevin, bastando apenas definir os valores dos parâmetros γ e T . Afim de tornar a simulação mais geral, também foi criada uma variável para definir a velocidade inicial das partículas, onde esse valor pode ser definido no editor.

Para analisar os efeitos de interação entre as partículas, bem como dispensar a necessidade de executar simulações com apenas uma partícula para o caso de partículas não interagentes, foi necessário então inserir mais partículas na simulação.. Para isso foi criado um objeto vazio, chamado de *Gerenciador*, sendo apenas utilizado como suporte para *scripts* auxiliares. A partícula foi então, transformada em um *Prefab* (uma cópia do objeto), porém este fica armazenado na hierarquia junto com os demais arquivos, e não necessariamente dentro da simulação, possibilitando criar cópias, ou instâncias, desse objeto dentro da simulação.

Assim, para gerar o número desejado de partículas, dentro do *script* gerenciador basta criar uma variável pública do tipo *GameObject* e, no editor, referenciar o *Prefab* da partícula nesse campo, o que dá acesso a esse objeto. Tendo esse acesso, basta então criar um *for loop* o tamanho do número de partículas desejado e a cada interação do *loop* utilizar a função *Instantiate()* e passar a variável contendo a partícula, isso criará uma cópia desse objeto dentro da simulação, sendo possível definir parâmetros como posição, evitando de gerar instâncias sobrepostas.

Agora surge a questão que diz respeito sobre a exportação dos dados relevantes para este trabalho, sendo estes as posições das partículas, suas velocidades e os valores do ruído. Para esse processo foi utilizado planilhas com o formato *.csv* para os arquivos de saída, onde os dados são dispostos em colunas: tempo, as posições nos eixos x , y e z , velocidades e os valores do ruído. Caso haja mais do que uma partícula na simulação, ao

terminar os dados da primeira partícula, a coluna seguinte será o tempo correspondente a segunda partícula e o ciclo se repetirá para todas as partículas.

Para facilitar o acesso a esses dados, as partículas são adicionadas a um objeto do tipo *List* contido dentro do *Script Gerenciador*, possibilitando o acesso imediato a todos esses valores, que são armazenado em um *Array* temporário de modo que ao final da simulação esses dados são organizados e exportados para os arquivos *.csv*. Tratando-se do tempo de simulação, foi criada uma variável para possibilitar a definição desse parâmetro e criado um cronômetro dentro do *Gerenciador*, de modo que ao se atingir o tempo de simulação definido, a função *Save()* é executada, a qual é responsável pela exportação dos dados que foram salvos ao longo da simulação.

Foram ainda realizados experimentos computacionais para determinar a pressão dentro de meios confinados, onde foi necessária uma abordagem diferente, pois nesse caso os dados a serem coletados foram referentes às colisões entre as partículas e o meio. Assim necessitou-se a exportação da posição de colisão de cada partícula, a velocidade no instante de colisão e também a normal no ponto de colisão.

Para a obtenção desses dados, a dependência temporal foi descartada completamente, sendo que maiores detalhes serão discutidos a seguir, pois existem métodos diferentes para cada caso abordado. Entretanto, os dados exportados e a metodologia para esse processo se deram da mesma forma, onde para se obter a posição de colisão foi utilizada a função *OnCollisionEnter()* implementada em um *script* anexado ao meio, de modo que essa função é disparada sempre que uma partícula colide com o mesmo.

Tendo uma forma de detectar colisões, bastou designar uma referência do objeto envolvido na colisão (partícula) e salvar sua posição nesse momento. Para salvar os dados da velocidade fez-se necessário criar uma variável no *script* referente ao movimento e salvar a velocidade das partículas no início da função *FixedUpdate()* para então no momento da colisão salvar esses dados da mesma forma que a posição. Essa metodologia foi necessária devido a sequência de execução das funções dentro do *Unity*, pois quando a função *OnCollisionEnter()* é ativada, o *Unity* executa o *FixedUpdate()* mais uma vez, retornando a velocidade correspondente ao *frame* posterior à colisão.

O último dado necessário corresponde à normal ao ponto de colisão, sendo obtida quando a função *OnCollisionEnter()* é executada, ou seja, foi detectada uma

colisão. Para isso lança-se mão da propriedade *ContactPoint.normal*, que retorna a posição nos três eixos na forma de um vetor unitário.

Os processos descritos até aqui são a base da simulação, sendo assim, agora serão abordadas as diferentes simulações e explicado o funcionamento de cada uma e suas particularidades. Embora nesse ponto não haja muitos parâmetros a serem definidos, a medida que as simulações aumentaram de quantidade e também complexidade, tornou-se inviável definir esses valores no editor, sendo então criada uma cena de *menu* contendo todos os parâmetros utilizados em todas as simulações.

4.2.1 Partículas não confinadas e não interagentes

A primeira simulação realizada, correspondendo ao caso mais simples, refere-se às partículas não interagentes e não confinadas. A princípio, como as partículas não devem interagir entre si, o processo lógico seria executar simulações com apenas uma partícula, entretanto isso consumiria muito tempo, já que foram analisadas milhares de partículas. Para contornar esse problema, faz-se necessário apenas desativar o *Collider* das partículas (basta desativar no *Prefab* que a alteração será aplicada a todas as suas instâncias), fazendo com que elas não interajam entre si, possibilitando a análise de centenas de partículas por simulação. Uma extensão dessa simulação foi a utilização de potenciais externos, bastando apenas inserir o valor do gradiente desse potencial no *menu*.

4.2.2 Partículas confinadas

O segundo tipo de simulação compõe os sistemas confinados, o qual aumentando consideravelmente a complexidade do desenvolvimento da simulação. Além da simulação base que já existia, foi necessário criar as paredes da caixa, sendo que para isso foram utilizados os planos geométricos que já fazem parte do *Unity*. Para construir essa caixa foi criada uma função dentro do gerenciador, responsável por instanciar seis planos posicionados e rotacionados de modo a formar uma caixa de lado L , Fig. 4.1, esse valor é definido no *menu*.

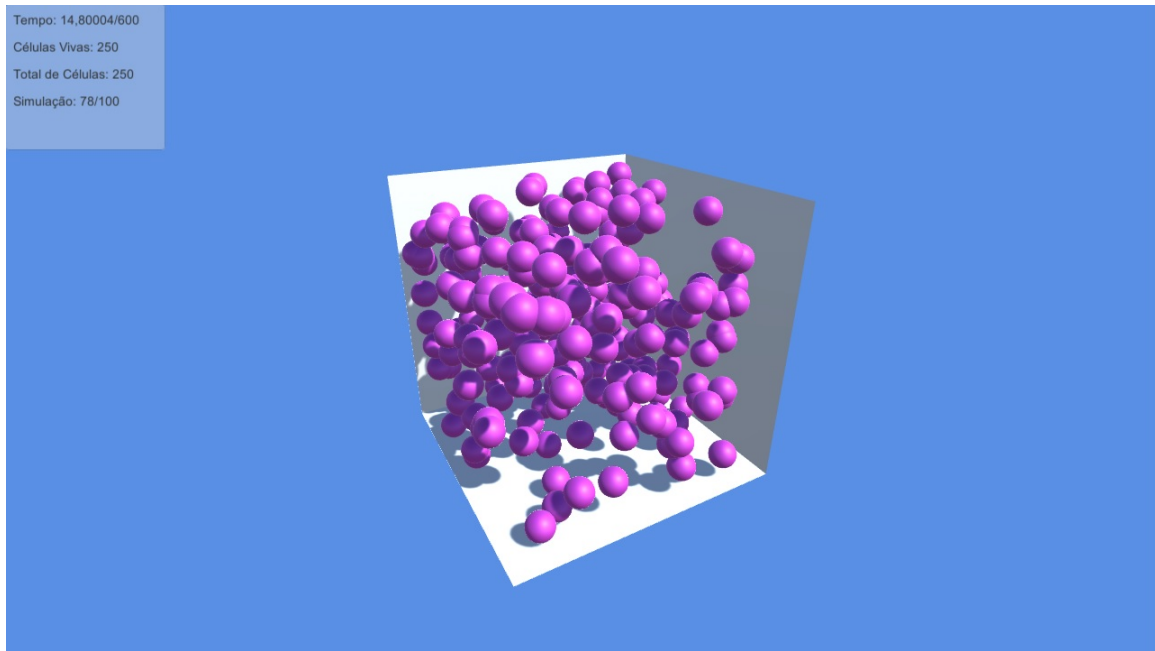


Figura 4.1: *PrintScreen* da simulação referente ao experimento confinado por uma caixa.

Observando a Fig. 4.1, percebe-se que só é possível ver as paredes que estão atrás das partículas, enquanto que aquelas na frente são transparentes. Isso ocorre devido a forma com que o *Unity* renderiza os objetos, pois todos os objetos possuem uma normal, de modo que o *Unity* só reconhece a existência desses objetos no sentido contrário à normal, ou seja, nesse caso as normais de cada um dos planos está no sentido interno ao cubo, de modo que de dentro para fora esses objetos são renderizados e as partículas também interagem com eles, ao passo que do lado de fora da caixa as paredes não são renderizadas tampouco as partículas interagem com elas.

Estando as partículas confinadas, elas irão colidir com as paredes, ou seja, faz-se necessário manter seus *Colliders* habilitados, o que também habilita a colisão entre si. Para resolver esse problema, foi criada uma camada (ou *Layer*), chamada “partícula”, e atribuído a essa camada as partículas físicas. Assim, foi possível desabilitar as interações físicas desta camada consigo mesma, isto é, impossibilitando as partículas de colidem com suas vizinhas, mantendo as colisões com as paredes. Havendo agora colisões, foi necessário estabelecer que tipo de colisão seria. Então foi criado um material físico (*PhysicsMaterial*), o qual foi vinculado às partículas e as paredes, de modo que, se o coeficiente elástico desse material for 1, obtém-se colisão elástica, e caso seja 0, a colisão será inelástica, podendo esse valor ser alterado no *menu*.

De modo semelhante ao primeiro caso, foram feitas extensões a essa simulação, sendo a principal o fato de permitir que as partículas interajam entre si. Primeiramente, como estamos lidando com um espaço confinado, é necessário que as partículas sejam instanciadas dentro desse espaço, o que não traz dificuldades no que diz respeito ao caso não interagente, porém agora que as partículas interagem, estas não podem ser instanciadas no mesmo local pois isso causa lentidão no *Unity* e ao se separarem, as partículas tendem a adquirir altas velocidades em direções opostas comprometendo os dados coletados.

Para evitar evitar a sobreposição de instancias de partículas, foi implementada uma função que depende do tamanho L do ambiente e do diâmetro das partículas. Com efeito, foi possível escolher as posições onde as partículas surgirão, evitando que a sobreposição aconteça. Para além dessa função, foi também definido que, ao instanciar as partículas, seu *Colliders* terá inicial raio nulo, sendo incrementado ao longo do tempo; garantia a mais de que não haverá sobreposição de partículas.

4.2.3 Canal

No que diz respeito ao experimento do canal, este não é um objeto incluso no *Unity*, fazendo-se necessário utilizar uma ferramenta de modelagem em $3D$ para a confecção deste. Nesse caso, optou-se pelo *Blender* (BLENDER, s.d.). Embora este experimento seja feito em um sistema tridimensional, o movimento das partículas ao longo do eixo z foi restringido para dispensar a necessidade de um meio completamente fechado. Como o canal trata-se de um experimento no qual o movimento está restrito ao plano $x - y$, o meio foi constituído de duas curvas, uma superior e outra inferior de modo que ao longo desse plano as barreiras físicas são senoides, como mostra a Fig. 4.2.

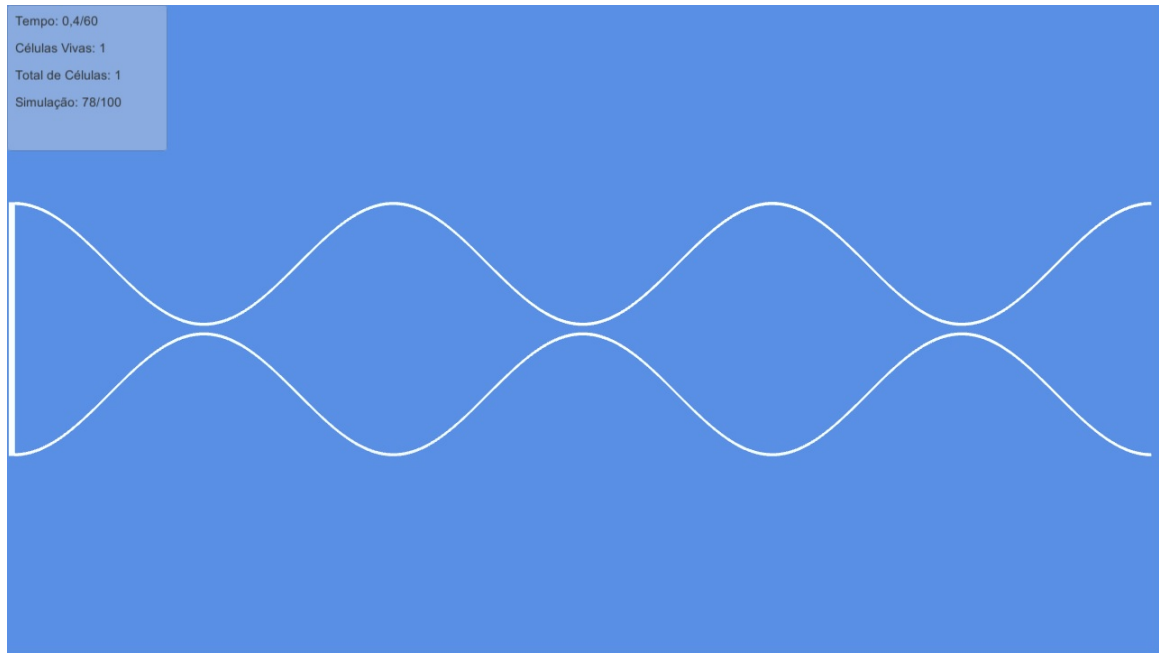


Figura 4.2: *PrintScreen* do meio (Canal) utilizado no experimento.

Por conseguinte, foi definido então um ponto inicial e final, tal que as partículas são instanciadas (criado cópias desta) e destruídas nesses respectivos pontos, de modo que elas são conduzidas através desses pontos devido a um potencial externo. O potencial é escolhido da mesma forma que no caso onde tratou-se de partículas livres. Para evitar a manipulação das dimensões do meio, optou-se por instanciar as partículas uma a uma onde foi definido uma frequência para o instanciamento destas, sendo esse valor inserido no *menu*. Ao utilizar essa abordagem, isso acarreta em uma grande variedade no que diz respeito ao número de partículas dentro do canal, pois esse número dependerá da frequência de instanciamento, do potencial externo e da temperatura, como será discutido em maiores detalhes na Seção seguinte.

4.2.4 Pressão

Os experimentos finais foram destinados à análise relacionada a pressão, sendo que foram utilizados tanto a caixa quanto o canal para essa análise. Em ambos os casos a dependência com o tempo foi descartada, tendo em vista que agora os dados necessários para a análise são referentes à posição, velocidade e normal no ponto e momento da colisão entre cada partícula e as paredes.

Para obtenção desses dados foi utilizado um *script* vinculado ao meio, o qual contém a função *OnCollisionEnter()*, que é responsável pela detecção de colisões.

Detectada uma colisão, obtém-se uma referência à partícula que participou da colisão, e a partir desta exportou-se os dados de sua posição. Quanto aos dados da velocidade dessa partícula, embora possam também serem exportados diretamente a partir de uma referência ao *Rigidbody* da partícula, esse método pode acarretar em erros. Devido à ordem de execução das funções dentro do *Unity* (UNITY3D, s.d.[b]), ao se detectar uma colisão, a função *OnCollisionEnter()* será executada somente quando o *Unity* terminar a iteração do *frame* atual e, passar novamente pelo *FixedUpdate()*. Nesse sentido, exportar a velocidade diretamente de dentro da função *OnCollisionEnter()* retornaria a velocidade no *frame* posterior à colisão, acarretando em velocidades com sentido contrário, ou até mesmo com módulos diferentes, dependendo do tipo de colisão (elástica ou inelástica), bem como da geometria das barreiras físicas. Para contornar o problema, optou-se por salvar a velocidade no início da função *FixedUpdate()*, ou seja, antes de se aplicar alguma força ao objeto, para então pegar uma referência a essa variável dentro da função *OnCollisionEnter()*. Por fim, faz-se necessário também obter a normal ao ponto de colisão, fazendo-se uso da propriedade *ContactPoint.normal* (função utilizada dentro da função *OnCollisionEnter()* que retorna a normal ao ponto de colisão).

Caixa

Para o experimento referente a caixa, foi utilizado a mesma abordagem e forma de construção citada anteriormente, conforme mostrado na Fig. 4.1, diferenciando apenas na forma de exportação dos dados a serem analisados, sendo que as colisões foram detectadas apenas na parede posicionada no lado positivo do eixo x . Como não há mais dependência temporal, e também existe uma relação entre densidade de partículas e frequência de colisões, para ter uma consistência nos dados exportados para diferentes parâmetros de simulação, optou-se por encerrar as simulações no instante em que uma das partículas atingisse um valor de 1000 colisões, sendo este um valor suficientemente alto para obtermos uma boa resolução de dados para a realização das análises.

Canal

Como agora está sendo abordada a questão da pressão dentro dos meios, a simetria do meio e do ruído no plano $y-z$ não necessariamente é suficiente para extrapolar uma simulação bidimensional para uma tridimensional, assim optou-se por utilizar um

canal tridimensional, sendo modelado a partir das seguintes equações parametrizadas

$$x = r \cos(u), \quad (4.1)$$

$$y = r \sin(u), \quad (4.2)$$

$$z = v + \frac{\pi}{2}, \quad (4.3)$$

e

$$r = \sin(v) + 1.06, \quad (4.4)$$

de modo que

$$0 \geq u \geq 2\pi \quad (4.5)$$

e

$$-\frac{7\pi}{2} \geq v \geq \frac{5\pi}{2} \quad (4.6)$$

Essa combinação de equações dá origem ao canal utilizado, onde ao exportar para o *Unity*, Fig. 4.2, este foi aumentado por um fator de escala 10, pois em seu tamanho original, os gargalos possuem um raio de $0.12u.a.$, fazendo-se se necessário que este esteja em uma escala apropriada conforme o tamanho das partículas. A Fig. 4.3 mostra o canal gerado pelo *software Blender*.

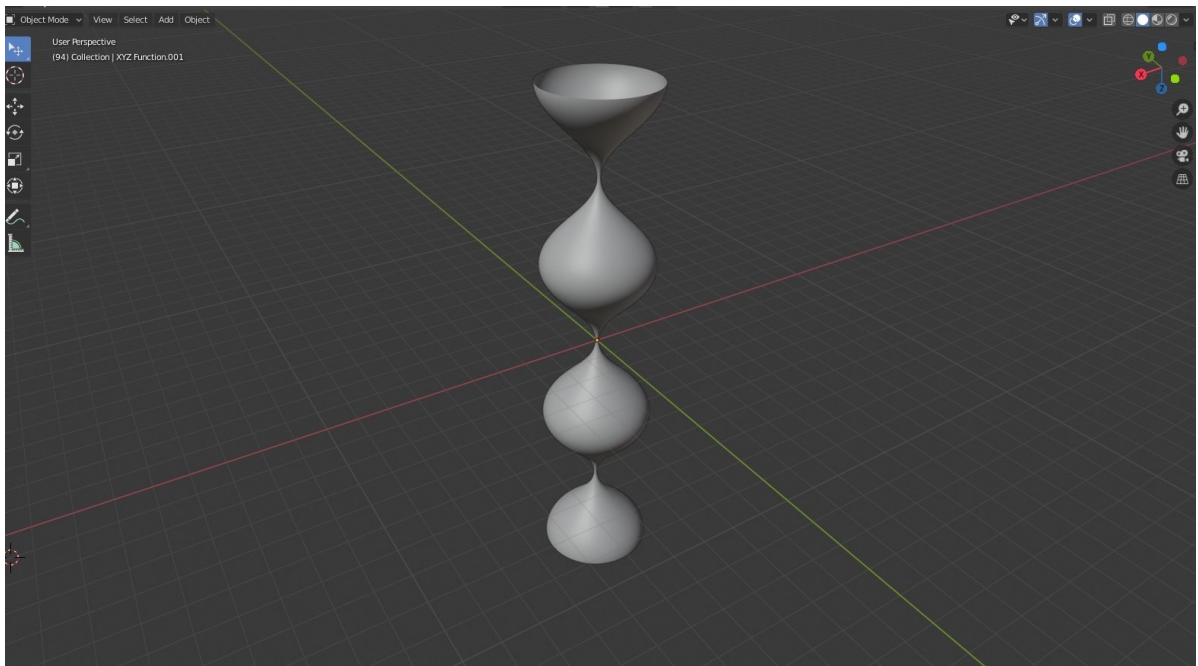


Figura 4.3: *PrintScreen* do meio (canal) ainda no *Blender*, *software* utilizado para seu desenvolvimento.

Como as partículas no canal são instanciadas em um ponto e destruídas em outro, não foi possível encerrar a simulação a partir de um determinado valor de colisões, sendo assim uma nova abordagem foi tomada seguindo a seguinte modelagem:

Para cada combinação de valores de frequência, de temperatura e de potencial externo, haverá um número máximo de partículas que ocupam o canal ao mesmo tempo, ou seja, o fluxo de partículas se tornará contínuo. Após esse fluxo tornar-se contínuo, digamos que com 100 partículas, o processo de exportação de dados irá iniciar, de modo que serão salvos os dados das próximas 100 partículas instanciadas no canal. Os dados dessas 100 partículas serão armazenados, desde o momento em que são instanciadas até o ponto onde são destruídas, valendo ressaltar que as partículas que já estavam no canal continuarão no canal, e ao se instanciar a centésima partícula que será analisada, novas partículas que não serão analisadas continuarão a ser instanciadas. A simulação termina quando todas as partículas a serem analisadas percorrerem o canal e serem destruídas.

Esse procedimento permite a análise das partículas, estando em regime estacionário, de forma consistente, onde nenhuma partícula irá cruzar o canal sem a resistência das partículas que foram instanciadas anteriormente ou posteriormente, independentemente de fazerem parte da análise ou não.

Capítulo 5

Resultados e Análise

Este capítulo é destinado à metodologia utilizada em cada experimento computacional, bem como a análise dos dados obtidos em cada um. Este Capítulo possui, além desta, outras três seções onde ao início de cada uma será exposta a metodologia utilizada, conceitos adicionais quando necessários e um breve resumo dos experimentos a serem realizados.

Na sequência serão tratados dos parâmetros, γ , temperatura e número de partículas utilizados em cada simulação, sendo feita a exposição dos dados obtidos por meio de tabelas ou gráficos, a partir destes será realizada uma análise e comparações com o modelo matemático utilizado. Os experimentos contêm primeiramente partículas livres com e sem influência de potenciais externos, estando contidos na Seção 5.1. Em seguida, na Seção 5.2, serão realizados experimentos com partículas confinadas em uma caixa, sendo abordados ambos os casos de partículas não interagentes e, posteriormente, essa interação será considerada, ao passo que, por fim, será feita uma análise sobre um confinamento dentro de um canal irregular com potenciais externos e partículas interagentes. Finalizando com a Seção 5.3, serão feitas as análises sobre o confinamento tanto sobre a caixa quanto o canal, entretanto nessa ocasião será considerado a pressão proporcionadas por essas partículas sobre o meio no qual estas estão inseridas.

5.1 Partículas não Confinadas e não Interagentes

Na ausência de força externa, nesta primeira etapa foram realizadas 200 simulações para cada conjunto de parâmetros avaliados, cada uma delas contendo 25

partículas circundadas em meio a um fluido, onde cada uma delas possui um raio de $1u.a.$ e seus *Colliders* foram desativados a fim de tornar essas partículas não interagentes. Estas simulações tiveram duração de 60 segundos onde os dados foram salvos a cada intervalo de tempo de $\tau = 0.05s$ e os parâmetros de viscosidade, e temperaturas foram fixados.

Inicialmente foi necessário verificar se de fato a simulação está em concordância com o modelo, onde a partir do ajuste das correlações do ruído e velocidade, bem como a variância, observou-se a necessidade de um fator de correção de escala. Posteriormente, com a simulação estando de acordo com o modelo, foram salvos valores de velocidade em instantes de tempo específicos para a confecção dos gráficos e ajustes de escalas de um histograma a fim de obter o comportamento dessa variável estocástica e comparar com o modelo teórico (COSTA et al., 2006; LAPAS et al., 2008).

Na segunda parte desta Seção, foram introduzidos potenciais externos lineares, variando seus valores, a fim de verificar sua influência sobre o sistema e também sua consistência com o modelo teórico. Assim, foram realizadas simulações com três simulações com diferentes potenciais: 1. $U = 0$, 2. $U = -2x$ e 3. $U = -5x$. Analisamos os potenciais para os seguintes casos: 1. Distribuição de velocidades iniciais e 2. velocidade inicial constante e definida.

5.1.1 Potenciais Externos Nulos

Na Fig. 5.1 são apresentados os gráficos referentes as simulações cujos parâmetros são: $\eta = 0.1$, $\gamma = 1.8859s^{-1}$, $\sigma = 0.25$ e $T = 1u.a.$.

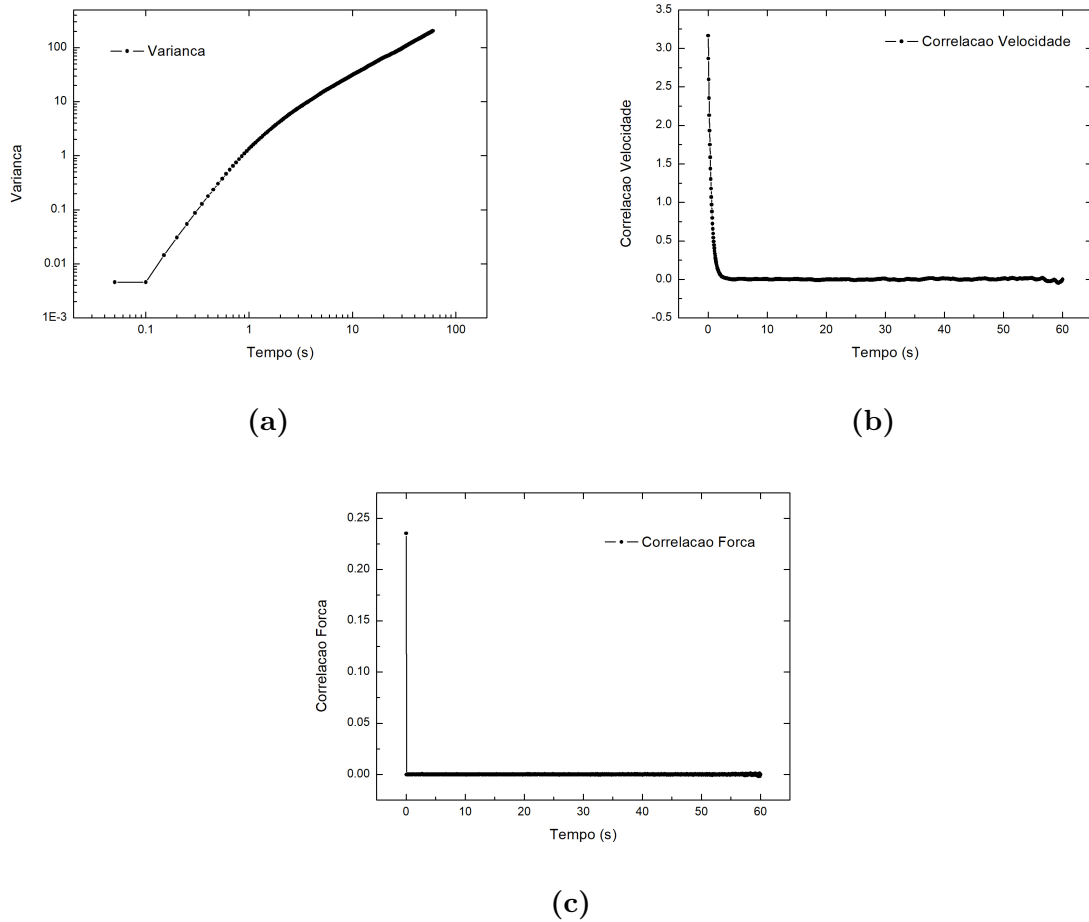


Figura 5.1: a) Gráfico LogLog da Variança, b) Correlação da Velocidade e c) Correlação do ruído em função do tempo.

Comparando os gráficos da Fig. 5.1 com o modelo teórico apresentado no Capítulo 3, observa-se uma concordância, de modo que o gráfico referente à Fig. 5.1 a) apresenta uma curva que, após decorrer um determinado tempo, esta adquire um comportamento linear cujo coeficiente angular é unitário. Tratando-se de um gráfico em escala loglog, isso indica que a variação possui uma relação linear com o tempo, conforme previsto pela Eq. 3.20, caracterizando uma difusão normal.

Ao observar a correlação da velocidade, Eq. 3.14, esta apresenta-se como um decaimento exponencial, tendendo a zero na ausência de potenciais externos, estando de acordo com a Fig. 5.1 b). O ruído está correlacionado de acordo com uma função Delta de Dirac, conforme mostrado na Eq. 3.4 de modo que o Gráfico 5.1 c) também possui essa característica.

Embora coerentes, a partir do ajuste desses dados, observou-se uma pequena diferença entre o valor γ inserido na simulação e o valor retornado na análise, enquanto

que no caso da temperatura houve uma diferença significativa. Como a simulação foi implementada de modo que a variação do momento linear da partícula proporcionado pelo ruído depende do valor de uma função que retorna números aleatórios a partir de uma distribuição Normal, não foi difícil perceber que quanto maior o desvio padrão (σ) escolhido, maior seria a variação do momento da partícula, acarretando em uma maior energia cinética e conseqüentemente uma maior temperatura¹. Tal fenômeno foi observado na simulação, onde de forma esporádica o ruído retornava um valor alto e conseqüentemente a partícula executava grandes saltos devido a sua alta energia.

Para determinar qual a relação entre σ e a temperatura foram realizadas 8 simulações variando σ e mantendo fixos os demais parâmetros com valores $\tau = 0.05s$, $\eta = 0.1$, $\gamma = 1.8859s^{-1}$ e $T = 1u.a.$, estando desses dados dispostos na Tab. 5.1. Após a coleta dos dados foi realizada a análise da correlação da velocidade, que utilizando a Eq. 3.14 permite determinar diretamente a temperatura, bem como o Coeficiente de Viscosidade γ , pois a constante de Boltzmann, k_b , e a massa m são unitárias. Foi também analisada a variância, onde de acordo com a Eq. 3.20 é possível calcular a temperatura a partir de um dado Coeficiente de Viscosidade, entretanto, como há uma dependência entre a razão da temperatura por γ , fez-se necessário fixar o valor de γ onde foi utilizado aquele inserido na simulação, $\gamma = 1.8859s^{-1}$, que por conta disso foi omitido da tabela.

¹Por estarmos tratando de partículas, esta deve ser entendida como temperatura cinética, sendo utilizado apenas o termo temperatura ao longo do trabalho.

Tabela 5.1: Dados Inseridos e Coletados ao se variar o desvio padrão do Ruído.

	Dados Inseridos					Dados Coletados		
	τ (s)	η	γ (s^{-1})	σ	T (u.a.)	γ (s^{-1})	T (u.a.)	R^2
Correlação Velocidade	0.05	0.1	1.885	0.25	1	1.961	3.156	0.998
	0.05	0.1	1.885	0.5	1	2.009	12.705	0.998
	0.05	0.1	1.885	0.75	1	2.007	28.626	0.998
	0.05	0.1	1.885	1	1	1.989	50.837	0.998
	0.05	0.1	1.885	1.25	1	2.012	74.251	0.998
	0.05	0.1	1.885	1.5	1	1.95	114.26	0.998
	0.05	0.1	1.885	1.75	1	1.959	155.527	0.998
	0.05	0.1	1.885	2	1	1.977	201.775	0.998
Variança	0.05	0.1	1.885	0.25	1		3.322	0.998
	0.05	0.1	1.885	0.5	1		12.716	0.999
	0.05	0.1	1.885	0.75	1		27.6226	0.998
	0.05	0.1	1.885	1	1		50.401	0.999
	0.05	0.1	1.885	1.25	1		83.629	0.999
	0.05	0.1	1.885	1.5	1		113.344	0.999
	0.05	0.1	1.885	1.75	1		147.418	0.999
	0.05	0.1	1.885	2	1		217.603	0.998

Observando a Tab. 5.1 percebe-se que, embora γ possua flutuações, seu valor não diverge significativamente do pré estabelecido, mostrando uma consistência entre o modelo e a simulação. Porém, no que diz respeito a temperatura, esta possui um comportamento de modo a aumentar seu valor não-linearmente a medida que σ aumenta. Para determinar essa relação foram realizados ajustes de curvas aos dados, conforme mostra o gráfico da Fig. 5.2. O termo R^2 diz respeito à qualidade dos dados, ou seja, o quão bem os dados se ajustam no modelo utilizado para a verificação correspondendo a valores entre 0 até 1.

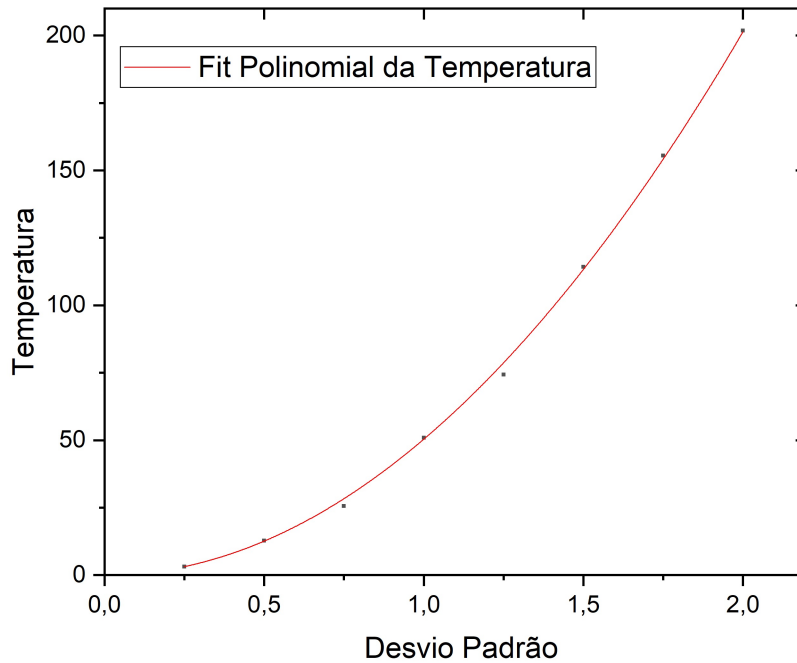


Figura 5.2: Ajuste da temperatura coletada em função do desvio padrão com a temperatura inserida igual a 1u.a..

A partir do ajuste da curva da Fig. 5.2, foi obtido que a relação entre o desvio padrão e a temperatura coletada é de forma quadrática a partir da equação

$$T_{co} = 50.395 \sigma^2,$$

com $R^2=0.999$.

Após realizar novas simulações com $T_{in} > 1u.a.$, observou-se também uma relação de proporcionalidade com a temperatura inserida de modo que

$$T_{co} = T_{in} 50.395 \sigma^2$$

onde T_{co} é a temperatura coletada e T_{in} a temperatura inserida.

Esse fator de correção decorre de dois efeitos separados. O primeiro deles é o fato de que a correlação do ruído possui uma relação com seu desvio padrão, de modo que para ser utilizado nesse contexto, seria necessário utilizar ou $\sigma = 1$, ou um fator de normalização. O segundo fator é o modo como o *Unity* trata o ruído, pois a forma com que este foi implementado, o ruído é tratado como uma colisão, um impulso,

que possui uma relação com um tempo de colisão, sendo que no *Unity* esse tempo é $\tau = 0.02s$, valor esse que corresponde a constante que acompanha a variação no termo de correção ($50 = 1/0.02$). Fato similar ocorre em simulações de dinâmica molecular, onde a temperatura é mantida constante através de um termômetro (PEREZ-MADRID; RUBÍ; LAPAS, 2008, 15).

Após a inserção dessa relação, foram realizadas 10 simulações fixando os parâmetros $\gamma = 1.885s^{-1}$, $\sigma = 0.5$, $T = 1u.a.$ e variado o intervalo de tempo para salvar os dados τ , onde foi observado uma dependência deste com os parâmetros coletados como mostrado na Tab. 5.2. Neste caso, foi omitido a análise referente a variação, já que esta necessita de uma temperatura definida para a realização do cálculo para γ .

Tabela 5.2: Dados inseridos e coletados ao se variar o tempo para salvar os dados.

	Dados Inseridos					Dados Coletados		
	τ (s)	η	γ (s^{-1})	σ	T (u.a.)	γ (s^{-1})	T (u.a.)	R^2
	0.05	0.1	1.885	0.5	1	1.972	1.005	0.999
	0.06	0.1	1.885	0.5	1	2.146	1.008	0.998
	0.07	0.1	1.885	0.5	1	2.304	1.007	0.998
	0.08	0.1	1.885	0.5	1	2.015	1.006	0.998
Correlação	0.09	0.1	1.885	0.5	1	2.166	1.003	0.998
Velocidade	0.1	0.1	1.885	0.5	1	1.987	1.005	0.998
	0.5	0.1	1.885	0.5	1	1.939	0.996	0.999
	1	0.1	1.885	0.5	1	1.932	0.999	0.999
	1.5	0.1	1.885	0.5	1	1.902	0.978	0.999
	2	0.1	1.885	0.5	1	1.820	0.973	0.999

É possível observar na Tab. 5.2 uma pequena dependência entre τ com temperatura coletada, pois, para altos valores de τ , esta apresenta valores menores do que aqueles inseridos na simulação. Entretanto, esta variação se mostrou significativa apenas para $\tau = 1.5s$ e $2s$. Por outro lado, o coeficiente de viscosidade variou entre $\gamma = 2.304s^{-1}$ e $\gamma = 1.820s^{-1}$, tendo ainda um comportamento esporádico nos intervalos menores, de modo a requerer uma análise mais detalhada de como se dá essa dependência. Para tanto, esses dados podem ser vistos na Fig. 5.3.

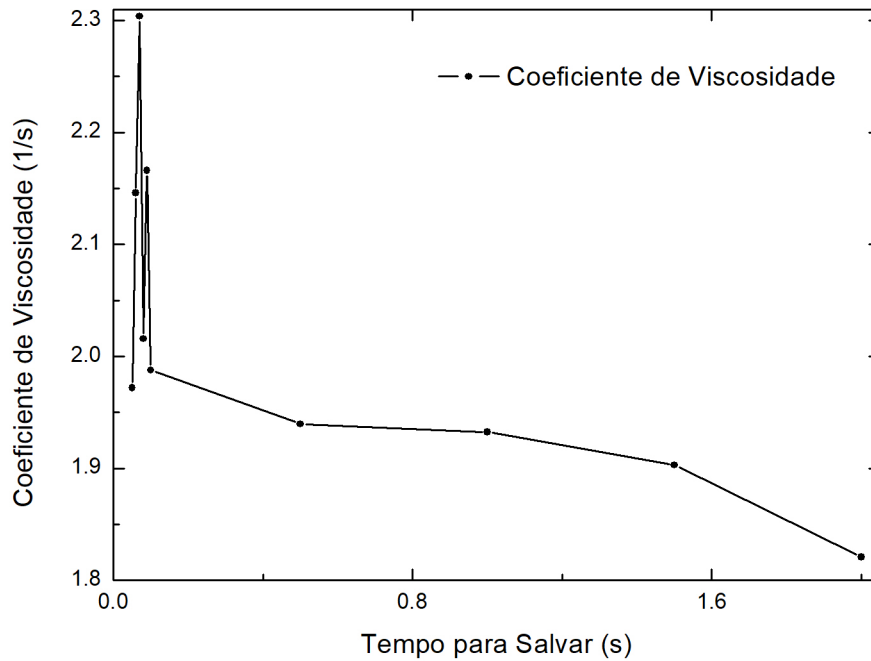


Figura 5.3: Gráfico referente a variação do coeficiente de viscosidade (γ) em função do tempo para salvar (τ).

Nos intervalos iniciais do gráfico da Fig. 5.3 o coeficiente de viscosidade varia de modo um tanto imprevisível, dificultando estimar os próximos valores, entretanto, ao analisar intervalos maiores, fica evidente que esse coeficiente decai a medida que τ aumenta.

A fim de verificar se a densidade de probabilidade da velocidade correspondente a essa simulação está de acordo com o modelo utilizado, foi obtido o histograma da velocidade pelo número de ocorrências nos tempos $t = 0s$, $t = 1s$, $t = 10s$ e $t = 20s$ estando estes contidos na Fig. 5.4. Foram utilizadas 10000 partículas e extraídos os dados de velocidade em cada instante de tempo mencionados.

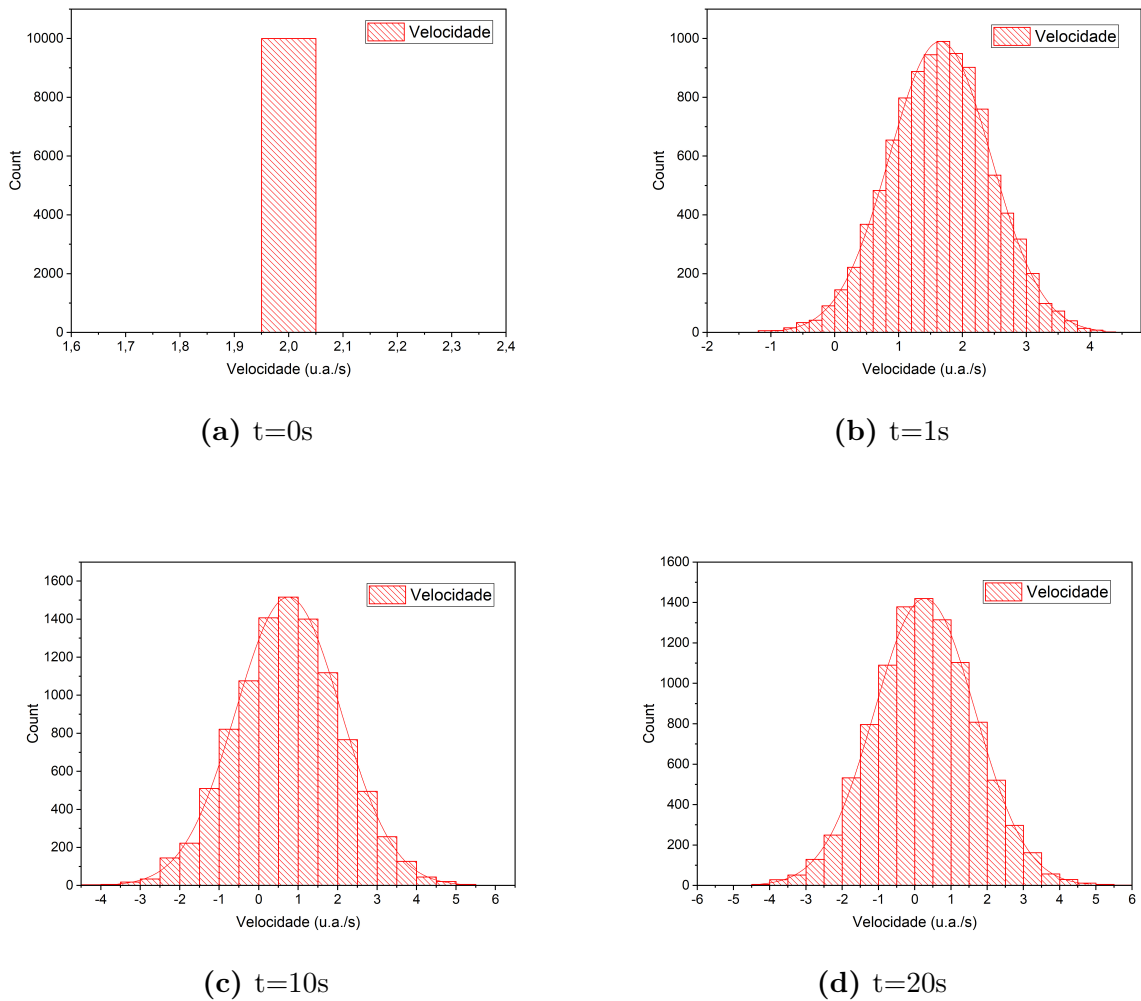


Figura 5.4: Evolução temporal da variável estocástica $v(t)$.

A partir dos histogramas da Fig. 5.4, observa-se uma coerência com o modelo derivado na Eq. 3.29, onde a densidade de probabilidade da velocidade inicial se comporta com uma Delta de Dirac em torno da velocidade inicial $v_0 = 2u.a./s$ e a medida que o processo evolui com o tempo essa densidade tende a uma Distribuição Gaussiana com média $\mu = 0$ como mostram as Eqs. 3.28 e 3.29. Esses resultados estão de acordo com a literatura (OLIVEIRA et al., 2019).

Foram então extraídos os valores da média $\mu = 0,08412$, bem como o desvio padrão $\sigma = 1.4062$, que correspondem ao processo no instante de tempo $t = 30s$. Com esses valores, foi feita uma normalização das contagens do histograma e inserida uma gaussiana, Fig 5.5, referente a μ e σ citados, bem como a curva teórica referente a Eq. 3.28 utilizando os dados inseridos na simulação, $T = 2u.a.$, $k_b = 1u.a.$ e $m = 1u.a.$

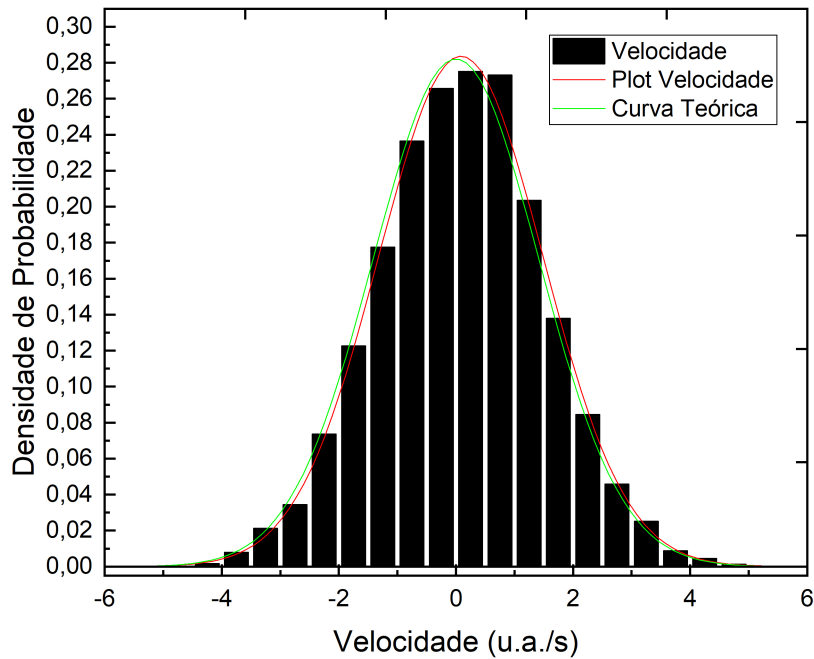


Figura 5.5: Dados da FDP teórico e ajuste das velocidades coletadas.

Observando a Fig. 5.5 percebe-se que há uma coerência entre os dados e as curvas. Em vermelho, correspondente aos dados obtidos a partir da análise do histograma e a curva verde corresponde a aplicação dos valores da simulação no modelo teórico.

5.1.2 Potenciais Externos Não Nulos

Ao se aplicar um potencial externo, a Eq. 3.14 adota uma curva semelhante àquela do caso sem potenciais, entretanto essa curva sofre um deslocamento devido ao potencial. Sendo os potenciais escolhidos $U = -2x$ e $U = -5x$ e utilizando os parâmetros $\gamma = 1.88945s^{-1}$ e T , m e k_b unitários, é possível comparar as curvas para esses casos, como mostra a Fig. 5.6.

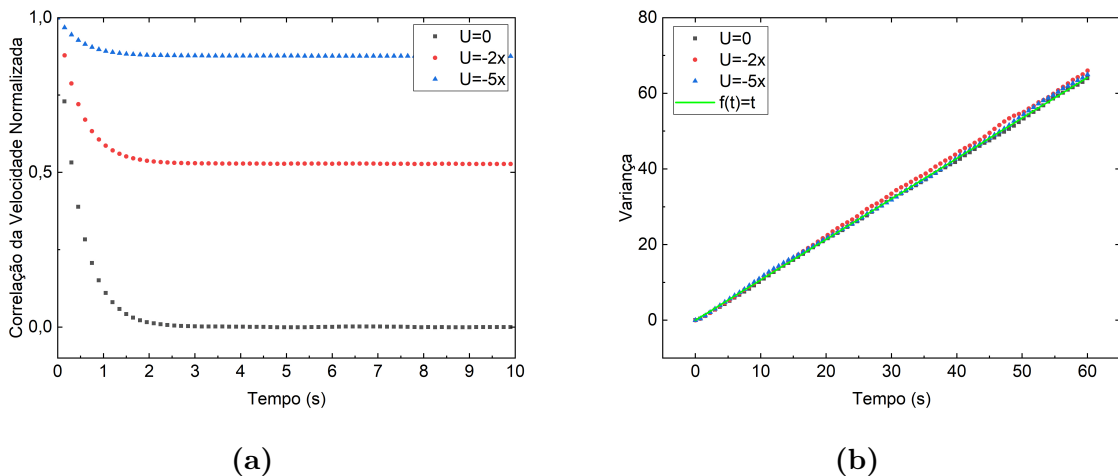


Figura 5.6: Comparação entre análise dos dados para 10000 partículas em um potencial $U = 0$ (quadrados), $U = -2x$ (círculos) e $U = -5x$ (triângulos) referente a a) Correlação da velocidade normalizada e b) Variância.

Utilizando a Eq. 3.14 para fazer um ajuste das curvas referentes a Fig. 5.6 a) e tomando a média das velocidades iniciais para obter os valores de v_0 , foram extraídos os parâmetros para tais simulações, estando estes na Tab. 5.3.

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros γ , T , v_0 e $-\nabla U$ para diferentes potenciais externos.

Potencial	γ (s^{-1})	T (u.a.)	v_0 (u.a.)	$-\nabla U$ (N)
0	1.936 ± 0.005	1.012 ± 0.002	0	0
-2x	1.930 ± 0.004	1.011 ± 0.006	1.07489	2.05000 ± 4.10^{-5}
-5x	1.940 ± 0.006	0.982 ± 0.002	2.63744	4.9834 ± 2.10^{-4}

Analisando a Fig. 5.6 b), correspondente a comparação da variância nos casos cujo potencial é $U = 0$ para curva composta por quadrados, $U = -2x$ por círculos e $U = -5x$ por triângulos, percebe-se que parecem ser a mesma reta. Juntamente com os dados foi inserida uma função guia $f(t) = t$, caracterizando um comportamento de difusão normal. Para verificar essa hipótese, foi feito o ajuste linear dessas curvas à relação $\langle X^2(t) \rangle - \langle X(t) \rangle^2 = at + b$. Para o intervalo de tempo de $t = 30s$ até $t = 60s$ foi possível obter os coeficientes a e b , conforme dispõe a Tab. 5.4.

Tabela 5.4: Valores dos coeficientes a e b para diferentes potenciais externos.

Potencial	a	b
0	1.0784 ± 4.10^{-4}	-0.43 ± 0.01
-2x	1.0605 ± 5.10^{-4}	-0.67 ± 0.01
-5x	$1,0577 \pm 5.10^{-4}$	-0.81 ± 0.02

A partir da Eq. 3.21 fica evidente que ambos os coeficientes se diferenciam quando comparados entre si, para os diferentes potenciais. Como neste caso os dados começam a ser salvos a partir dos primeiros cinco segundos de simulação, a esse ponto as partículas possuirão uma velocidade inicial, a qual obedecerá a Eq. 3.6, de modo que

$$v(t) \underset{\gamma t \gg 1}{\approx} -\frac{\nabla U}{m\gamma}.$$

Ao substituir v_0 por esse termo na Eq. 3.21 percebe-se que isso elimina completamente a dependência da variância com o potencial externo, estando em acordo a simulações e o modelo teórico.

Em uma outra abordagem, foram realizadas três novas simulações, com os mesmos potenciais, mas todas com a mesma velocidade inicial $v_0 = 0u.a./s$.

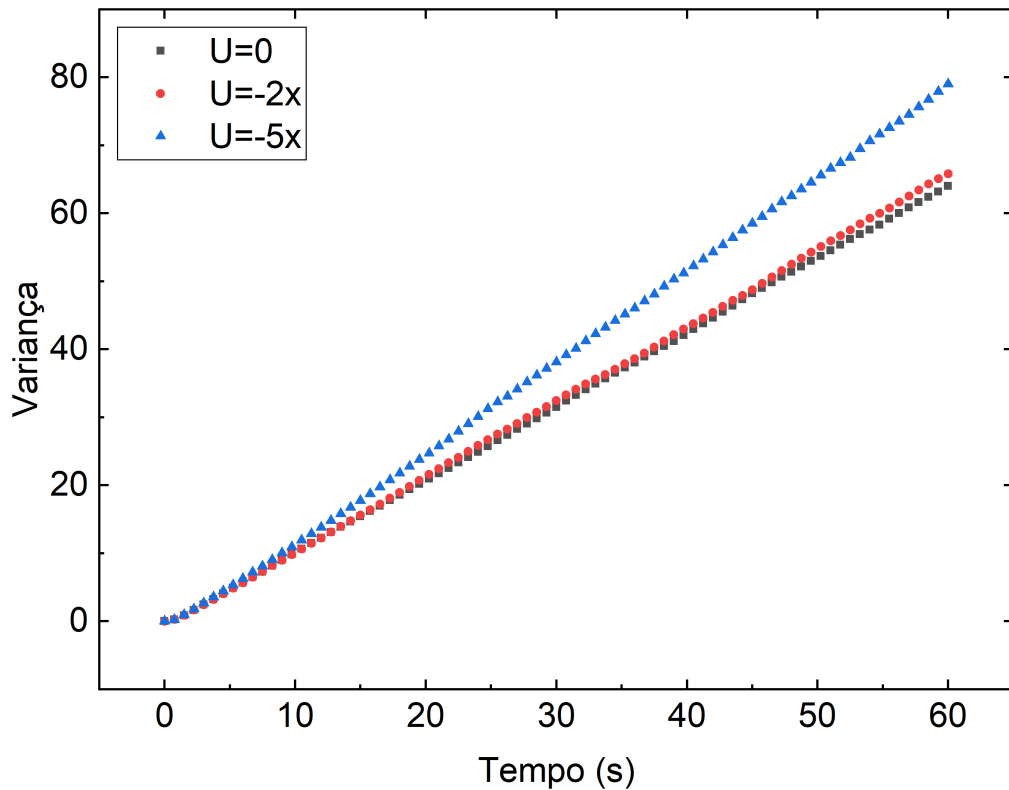


Figura 5.7: Comparação entre a variança das partículas em um potencial $U = 0$ (quadrados), $U = -2x$ (círculos) e $U = -5x$ (triângulos).

Conforme mostra a Fig. 5.7, percebe-se agora que de fato existe uma dependência dos parâmetros a e b , das curvas e o potencial externo, como foi previsto pela Eq. 3.21. O gráfico ainda mostra que embora a variança cresça mais rapidamente, ou seja, a inclinação da reta aumenta, esta continua caracterizando um regime de difusão normal, independente dos potenciais utilizados. Com efeito altera-se apenas os valores das constantes de difusão associado aos processos.

5.2 Partículas Confinadas

Para os primeiros experimentos desta Seção, utilizou-se uma caixa fechada, de modo que seu tamanho é definido a partir do parâmetro L , sendo esse a variável de maior influência nessa análise.

Na primeira etapa foram realizadas 50 simulações, cada uma com 500 partículas, lembrando que ainda está sendo considerado partículas não interagentes.

Esse valor precisou ser aumentado de forma drástica em relação ao experimento anterior devido ao gráfico da variância, que necessitou de uma maior quantidade de dados para gerar curvas distintas, mostrando então um comportamento subdifusivo, tornando interessante uma análise mais detalhada desse fenômeno.

A partir da integração numérica das curvas referentes a variância, encontrou-se a relação entre o tamanho da caixa com o tipo de difusão observado.

Utilizando os mesmos parâmetros, foi então analisado a simulação considerando partículas interagentes. Entretanto, devido ao fato de as partículas colidirem entre si, fez-se necessário ter um meio suficientemente grande para acomodar todas as partículas a serem analisadas, sendo assim optou-se por fixar o tamanho da caixa em $L = 10u.a.$ e variar o número de partículas dentro da mesma.

A partir da análise constata-se que o comportamento entre partículas interagentes e não interagentes se assemelha em diversos aspectos. Entretanto, para o caso onde as partículas interagem existe uma escala de tempo, onde o sistema demora mais para evoluir até seu estado estacionário, sendo também observada uma variação na mobilidade das partículas em decorrência de meios com grande número de partículas.

Tratando-se do canal, foram realizadas um total de 3 simulações para cada valor de temperatura, sendo 12 temperaturas diferentes. Utilizou-se colisões elásticas e um potencial externo da forma $U = -7x$, onde as partículas são instanciadas no início do canal (lado esquerdo) a uma frequência de 2 partículas por segundo. Ao chegarem ao final (lado direito) estas são destruídas, assim, ao iniciar a simulação o número de partículas no canal começa a aumentar até estabilizar em um determinado valor até que todas as partículas sejam instanciadas e então esse número começa a diminuir, chegando a zero.

Devido ao fluxo e número de partículas variável, aguardou-se até que o fluxo dessas partículas atingisse um regime estacionário, a fim de manter o número de partículas constante e, a partir desse ponto, foram salvos os dados durante 100 segundos. O número de partículas analisadas em cada simulação foi o número de partículas em regime estacionário, sendo este valor dependente dos parâmetros da simulação, adicionado 200 partículas que correspondem àquelas instanciadas durante os 100 segundos de duração da simulação. Durante esse processo os dados das partículas são salvos desde o momento em que são instanciadas até o ponto em que são destruídas.

Sendo os dados necessários para a análise os mesmos do experimento anterior utilizou-se o mesmo processo de exportação e análise de dados.

5.2.1 Partículas Não Interagentes

Iniciando os experimentos com partículas confinadas, optou-se primeiramente por utilizar um sistema de partículas não interagentes. Para as primeiras simulações foram utilizados o mesmo conjunto de parâmetros $T = 2u.a.$ e $\gamma = 1.8859s^{-1}$, sendo variado o comprimento L da caixa para cada simulação dando origem aos gráficos da Fig. 5.8.

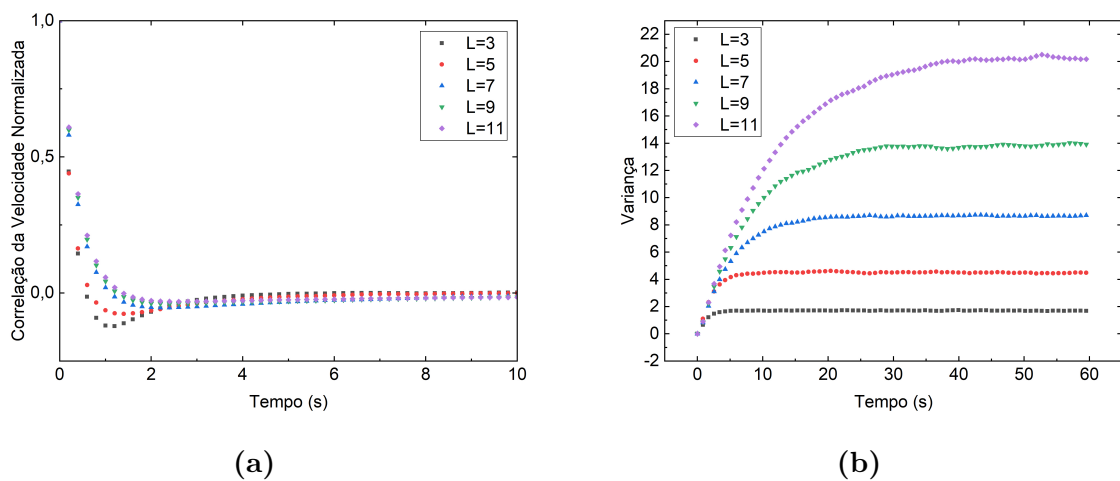


Figura 5.8: Gráficos referentes a a) Correlação da velocidade e b) Variância para partículas não interagentes confinadas em uma caixa com diversos valores de L .

Diferentemente da análise feita com partículas livres, a correlação da velocidade apresenta valores negativos, como observado na Fig. 5.8 a), que segundo Weber et al. (2012), ocorre devido as colisões com as paredes, gerando um efeito de memória, acarretando nesse comportamento. Fica evidente ainda, que quanto menor o espaço que contém as partículas, menores serão os valores, em módulo, da região negativa da correlação, indicando uma relação entre o número de colisões entre as partículas e as paredes. Outro fator observado é o decaimento da correlação ser mais rápido para espaços menores, implicando em um aumento na viscosidade γ efetiva do sistema.

Observando a relação derivada na Eq. 3.22 para a constante de difusão, é possível realizar a integral numérica das curvas contidas na Fig. 5.8 a) para obter uma

melhor ideia do fenômeno estudado, estando o gráfico referente a essa integração disposto na Fig. 5.9.

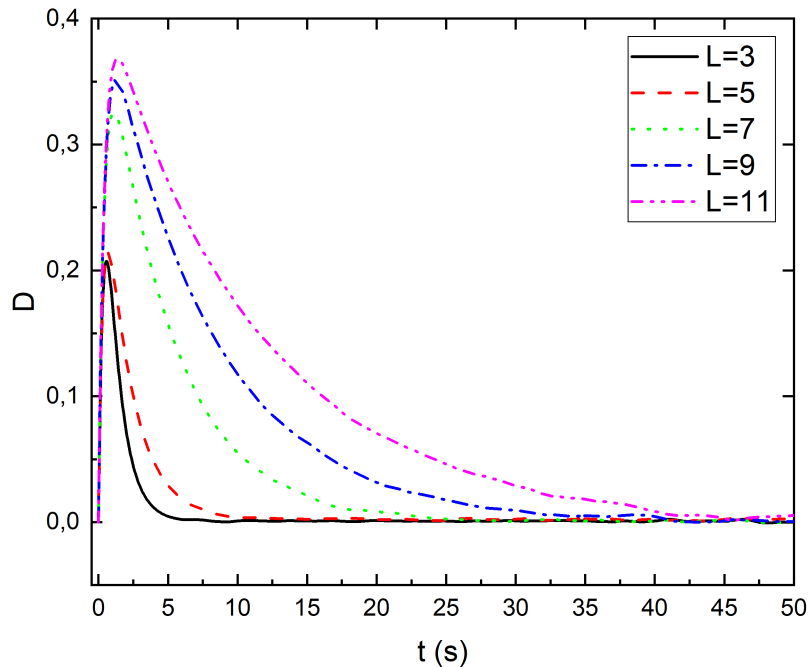


Figura 5.9: Integração numérica das correlações das velocidades para os valores de L avaliados no experimento.

Tal resultado indica que independentemente do tamanho do ambiente, esse sistema terá um regime subdifusivo (LAPAS et al., 2008), ou seja, a evolução temporal da variância adotará um expoente fracionário $0 \leq \alpha < 1$. Como consequência disso, a variância terá um comportamento não linear, como mostrado na Fig. 5.8 b), onde esta adota um comportamento estacionário após um determinado período. Observa-se ainda que para pequenos valores de L a variância atinge um regime estacionário rapidamente sendo que esse valor será pequeno, ao passo que o contrário acontece para grandes valores de L , estando de acordo com os resultados encontrados por (WEBER et al., 2012).

Segundo Metzler, Jeon et al. (2014), ao atingir esse estado estacionário a variância será proporcional a L^2 , de modo que para testar esse resultado, foi realizado um ajuste dos dados contidos na Fig. 5.8 b), em estado estacionário em função de L , como consta na Fig. 5.10.

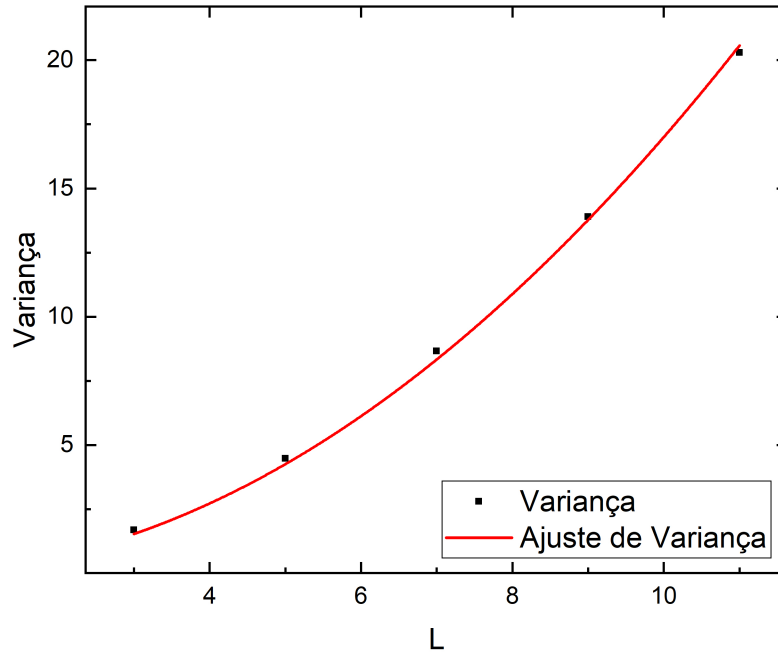


Figura 5.10: Relação entre a variação em estado estacionário pelo tamanho do ambiente (L).

Para esse ajuste foi utilizado uma equação do tipo

$$f(L) = aL^2,$$

retornando um valor $a = 0,169 \pm 0,001$, estando de acordo com a literatura.

5.2.2 Partículas Interagentes

Nesta Seção, considera-se um sistema de partículas interagentes, cuja interação diz respeito às colisões entre si e, por conseguinte, há troca de momento. Foi utilizado uma caixa de lados $L = 10u.a.$, de modo que caibam até 1000 partículas. Optou-se por utilizar colisões elásticas, bem como inelásticas, com o intuito de verificar se esse parâmetro irá influenciar a simulação de alguma forma. Outrossim, considera-se a dinâmica na ausência de potencial externo, tendo em vista que o sistema está confinado em um espaço pequeno. A temperatura do fluido adotada foi $T = 1u.a.$ e o coeficiente de viscosidade utilizado foi $\gamma = 1,8859s^{-1}$. Para possibilitar a análise do comportamento desse sistema, foram realizados 6 experimentos, cada um contendo diferentes números de partículas e

um número de simulações de modo que em cada experimento foram analisadas 25.000 partículas, estando os dados da variância contidos na Fig. 5.11.

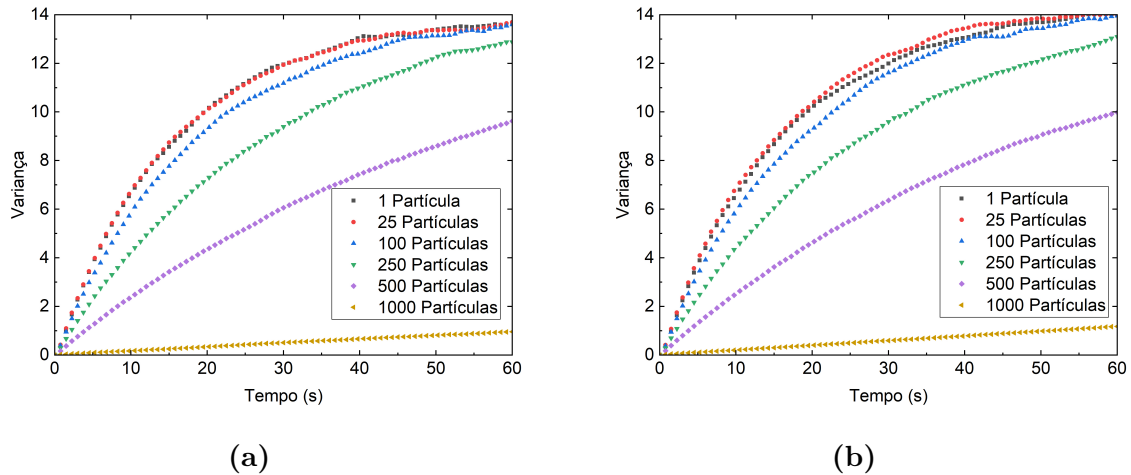


Figura 5.11: Variância em função do tempo para a) colisões elásticas e b) colisões inelásticas.

De modo semelhante às partículas não interagentes, nesse experimento, Fig. 5.11, observa-se também um comportamento assintótico onde a variância atinge um valor constante. Os dados representados por quadrados corresponde a uma partícula não interagente, tendo sido realizado apenas para fins de comparação. Embora tenham sido realizados experimentos com colisões elásticas, Fig. 5.11 a), e inelásticas, Fig. 5.11 b), os resultados referentes à variância mostram um comportamento semelhante entre si, sendo que em todos os casos, os dados referentes as colisões elásticas sempre ficam abaixo daquelas cuja colisão é inelástica.

Analisando as demais curvas da Fig. 5.11 a) e b), aquelas correspondentes a 25 e 100 partículas, percebe-se que não divergem significativamente dos valores de referência (quadrados). O comportamento associado a 250 partículas tende a um valor assintótico semelhante, entretanto mantém-se consideravelmente abaixo das curvas de menor número de partículas, mostrando que apesar de elevar o número de partículas dentro da caixa, estas ainda possuem uma certa liberdade para se moverem.

Observando agora os valores referente a 500 partículas, esta possui um incremento muito menor a ponto de não ser possível observar nenhum comportamento estacionário dentro do intervalo de tempo analisado. No que diz respeito a curva correspondente a 1000 partículas, esta adota um comportamento aparentemente linear por todo o intervalo de tempo analisado, condizente com o experimento, pois nesse caso

as partículas possuem pouco espaço para se moverem, impossibilitando as partículas de se deslocarem, dando-as liberdade apenas para vibrar.

A partir destas considerações é possível dizer que o valor estacionário da variância dependerá apenas do tamanho do meio utilizado, entretanto, quanto mais partículas forem inseridas dentro desse meio, mais tempo levará para que esse valor estacionário seja atingido.

De modo semelhante, foi confeccionado o gráfico referente aos dados da correlação da velocidade normalizada por $\langle v^2(0) \rangle$, tanto para colisões elásticas quanto inelásticas, como mostra a Fig. 5.12.

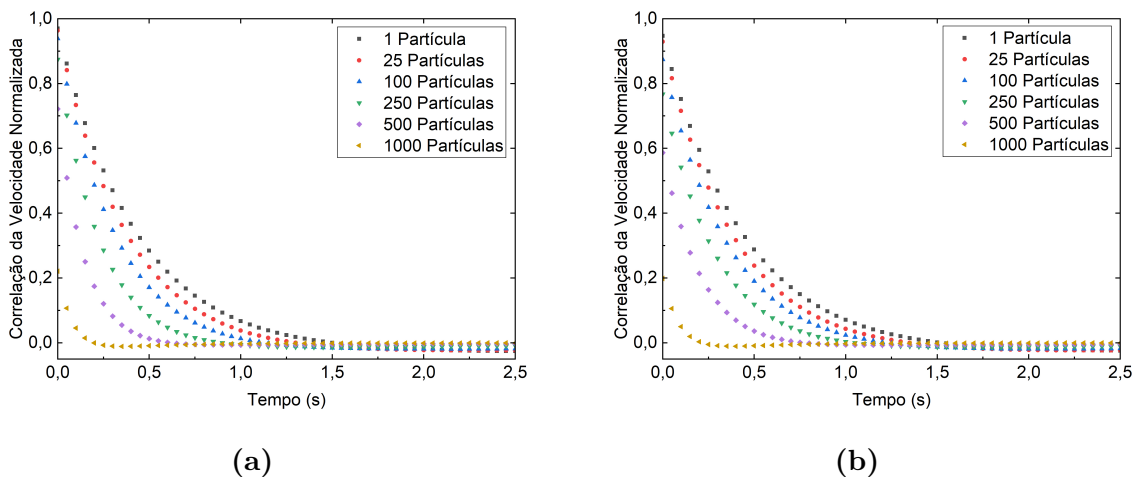


Figura 5.12: Correlação da Velocidade Normalizada para diferentes números de partículas em uma caixa de lado $L = 10u.a.$. Onde a) Colisões elásticas e b) Colisões inelásticas. Como o valor da correlação da velocidade se estabiliza rapidamente, os tempos posteriores a $t = 2.5s$ foram omitidos, para facilitar a visualização dos dados.

Ambos os casos, tanto para colisões elásticas, Fig. 5.12 a), e inelásticas, Fig. 5.12 b), as partículas perdem sua correlação mais rapidamente a medida que o número de partículas aumenta. Observa-se também que, os valores negativos para a correlação se mostram praticamente ausentes nesse experimento, estando evidentes apenas para o caso com 1000 partículas, sendo decorrente do fato de o ambiente ser muito grande em relação ao tamanho das partículas, reduzindo o número individual de colisões entre as partículas e as paredes. Para aumentar a região de valores negativos da correlação da velocidade, pode-se apenas reduzir o tamanho da caixa ou aumentar a temperatura, que consequentemente aumentará a energia cinética das partículas, acarretando em um número maior de colisões.

Ainda é possível observar que a temperatura das partículas, através da correlação da velocidade no tempo $t = 0s$, decai a medida que são adicionadas partículas

em ambos os casos (Fig. 5.12 a) e b)). Para determinar como se dá esse decaimento, os dados de temperatura em função número de partículas foram inseridos em um gráfico, como mostra a Fig. 5.13.

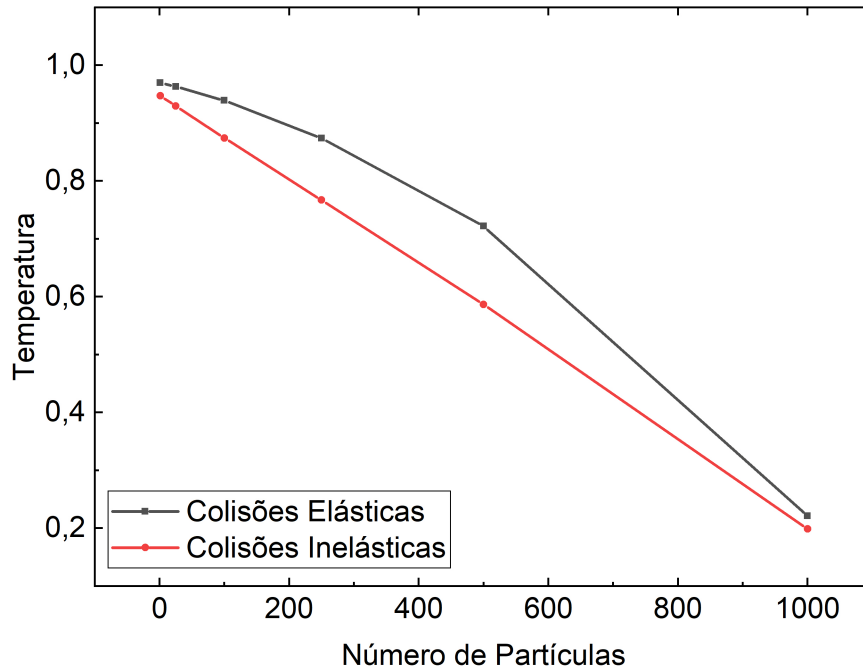


Figura 5.13: Comparação entre o decaimento da temperatura em relação ao número de partículas entre colisões elásticas e inelásticas.

Analisando as curvas da Fig. 5.13, foi constatado que para colisões elásticas a temperatura decai de forma polinomial de grau dois enquanto que para colisões inelásticas esse decaimento se dá de forma linear. Uma consequência imediata desse decaimento na temperatura é o decaimento da constante de difusão, Eq. 3.2, estando coerente, pois ao aumentar o número de partículas, além de cada partícula individual depender da viscosidade, γ , do meio, também estará sujeita as colisões com suas partículas vizinhas, acarretando em um γ efetivo, implicando variações na mobilidade como mostrado na Eq. 3.23.

5.2.3 Canal

A partir do mecanismo utilizado nesse experimento, é possível pensar nas partículas como um fluxo, de modo que, ao atingir um valor crítico, este pode ser interpretado como um fluxo estacionário. Nesse caso, o número de partículas dentro do

canal permanece inalterado até que se pare de instanciar novas partículas. A dependência do número de partículas em fluxo estacionário com relação a temperatura, mantendo a frequência de instanciamento e o potencial externo inalterado, é mostrado na Fig. 5.14.

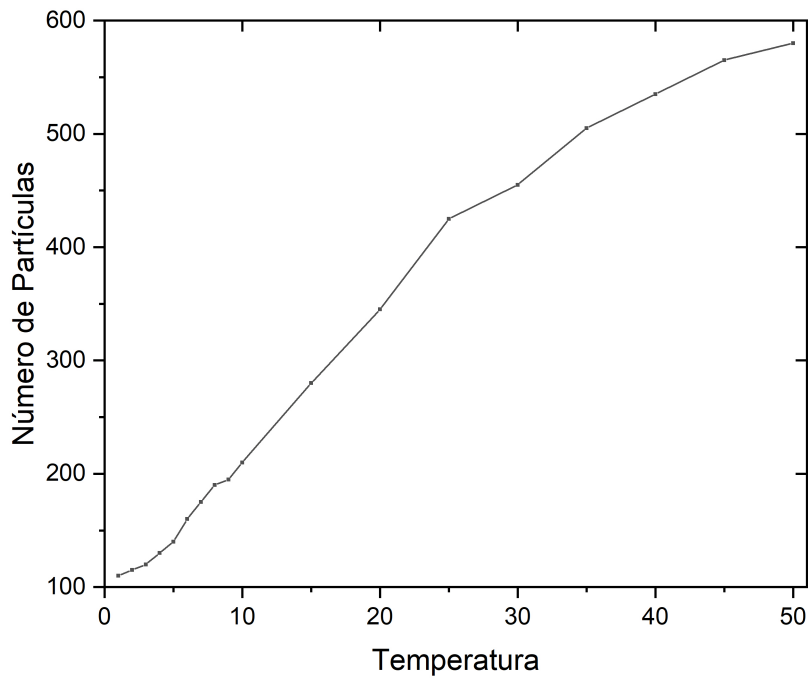


Figura 5.14: Número de partículas em fluxo estacionário em relação a temperatura.

Esses diferentes valores são consequência do aumento da intensidade do ruído, que acarretam em grandes variações de momento. Essas variações, principalmente no eixo y , dificultam a passagem das partículas através dos gargalos, gerando grandes aglomerados de partículas. A Fig. 5.15 traz duas imagens referentes ao fluxo estacionário, com temperaturas $T = 1u.a.$ e $T = 50u.a.$ para facilitar a visualização desse fenômeno.

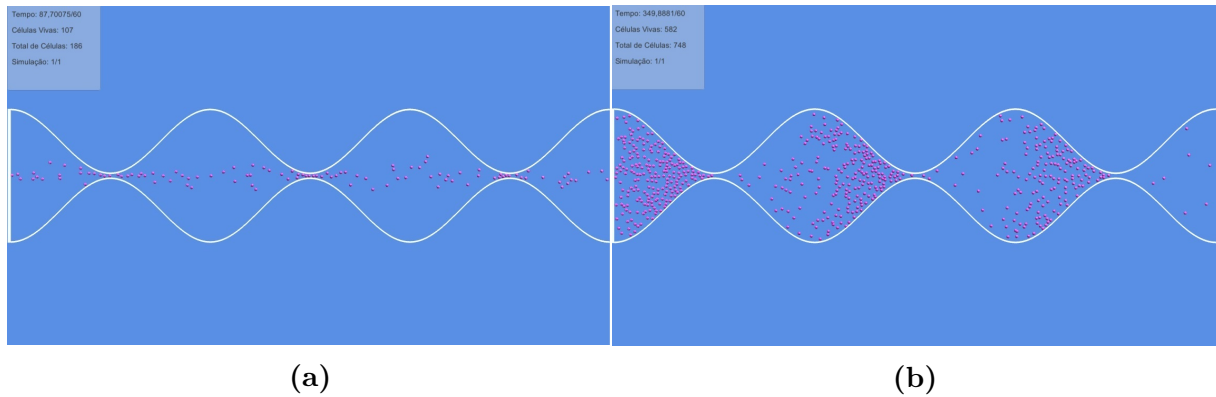


Figura 5.15: Imagens da simulação referente ao canal. a) Fluxo das partículas com $T = 1u.a.$ e b) Fluxo das partículas com $T = 50u.a.$.

A partir da Fig. 5.15 a), observa-se que as partículas não divergem muito do centro do canal ($y = 0$), colidindo minimamente com as paredes e atravessando o canal de forma fluida. Esse comportamento é uma consequência de que o ruído tem uma influência pequena na trajetória pois para baixas temperaturas o potencial externo predomina neste movimento. Por outro lado, ao observar o fluxo com temperatura $T = 50u.a.$, apresentado na Fig. 5.15 b), onde o potencial externo é mantido o mesmo, a situação se inverte. Entretanto, a movimentação das partículas, devido ao ruído é dominante, acarretando em uma grande dispersão das partículas em relação ao centro do canal (na direção y), elevando número de colisões com as paredes e um grande aglomerado de partículas nos gargalos.

Uma consequência imediata desse comportamento é o tempo de simulação, que aumenta drasticamente, pois embora o potencial externo gere uma tendência de as partículas se moverem para a direita, é comum observar o ruído empurrando as partículas para a esquerda ou até mesmo fazendo-as voltarem através de um gargalo.

A partir das simulações foram coletados os dados de posição e velocidade para ambos os eixos x e y , para então serem apresentados os gráficos referentes a variância e correlação da velocidade. Fazendo primeiramente a análise sobre o eixo x , a Fig. 5.16 mostra os dados referentes a variância e ao deslocamento médio.

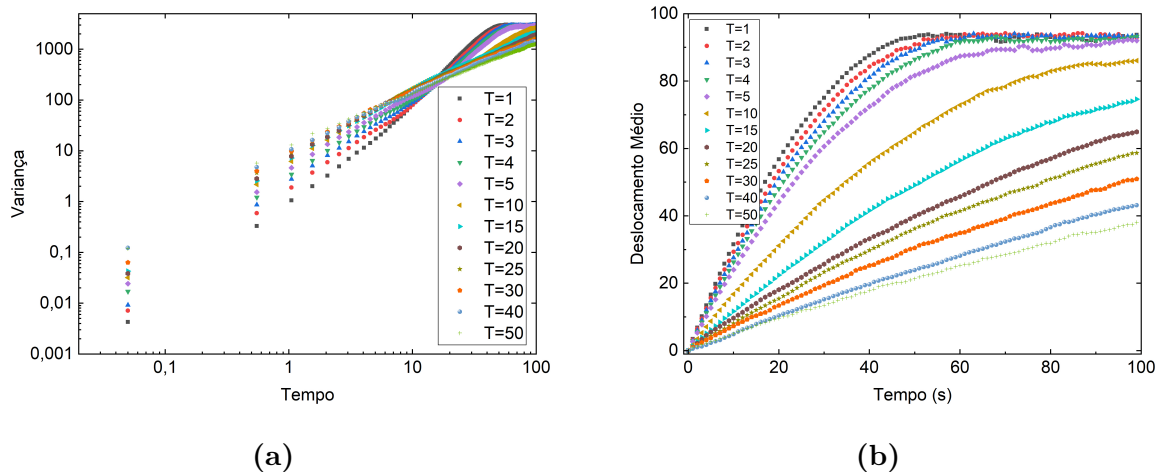


Figura 5.16: Gráficos referente a a) Variância em escala loglog e b) Deslocamento médio, todos em função do tempo.

A partir da Fig. 5.16 a), nota-se primeiramente que para baixas temperaturas, entre $T = 1u.a.$ e $T = 5u.a.$, a curva possui um coeficiente angular maior que 1 para tempos longos, caracterizando um processo de superdifusão. Outro ponto a se considerar é o valor da variância atingir um valor estacionário, que acontece devido ao fato do canal possuir um comprimento finito (ao longo do eixo x), de modo que as partículas percorram toda sua extensão, gerando um valor máximo para o deslocamento, como mostra a Fig. 5.16 b), acarretando em um valor máximo para a variância.

É esperado que para todas as temperaturas, tanto a variância quanto o deslocamento médio atinjam valores estacionários. Entretanto, a medida que a temperatura aumenta, as interações entre partículas também aumentam, resultando em um maior tempo para que as partículas atravessem o canal. Para temperaturas maiores que $T = 10u.a.$ o tempo de simulação não foi suficiente para que as partículas atravessassem o canal.

Ainda com respeito ao eixo x , com o aumento da temperatura também é observado que o regime difusivo tende a um comportamento linear com respeito ao tempo, ou seja, difusão normal. Esse comportamento é decorrente do aumento da interação entre as partículas, deixando evidente a dominância da temperatura sobre o potencial externo.

Fazendo agora uma análise referente a correlação da velocidade normalizada por $\langle v^2(0) \rangle$, como mostra a Fig. 5.17.

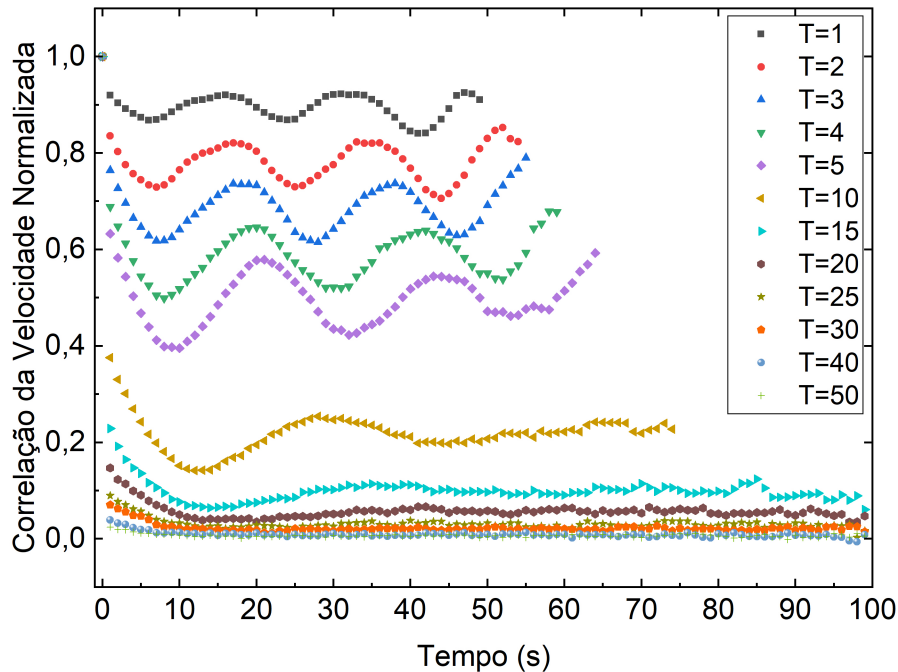


Figura 5.17: Correlação da velocidade normalizada para diversas temperaturas dentro do canal.

A partir da Fig. 5.17, nota-se que a curva de temperatura $T = 1u.a.$ é uma combinação dos experimentos realizados anteriormente, onde a correlação da velocidade decai até um valor maior que zero. Desde que os valores nos picos sejam aproximadamente $(-\nabla U/m\gamma)^2$ (para o gráfico não normalizado), os picos e vales correspondem aos pontos que ocorrem menor e maior frequência de colisões, respectivamente.

Diferentemente da variância, para baixas temperaturas as correlações não existem ao longo de todo o tempo de simulação, sendo uma consequência do tempo de vida das partículas, consequência delas serem destruídas ao final do canal. No caso da variância, mesmo as partículas sendo destruídas, ainda existirão partículas que foram instanciadas.

A medida que aumentamos a temperatura, esse padrão se mantém até aproximadamente $T = 10u.a.$, onde o valor da correlação para $\gamma t \gg 1$ ($(-\nabla U/m\gamma)^2$) gira em torno de um valor cada vez menor indicando a perda da dominância do potencial externo sobre a temperatura. A partir de $T = 30u.a.$, a correlação cai rapidamente para um valor próximo de zero e as oscilações são atenuadas, mostrando a dominância quase completa da temperatura.

Essa dominância da temperatura também é evidenciada ao observar o gráfico referente a velocidade média e velocidade quadrática média, como mostra a Fig. 5.18

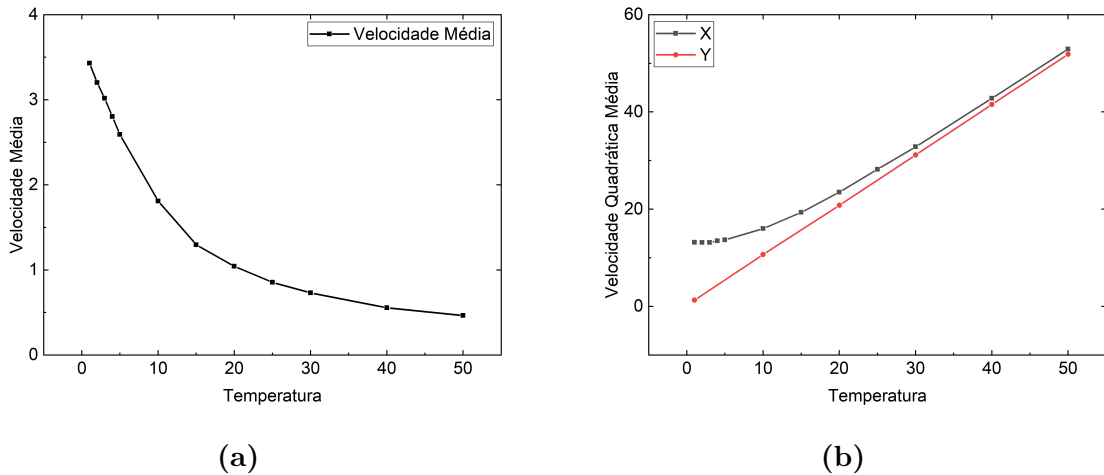


Figura 5.18: Gráfico da a) velocidade média e b) Velocidade quadrática média em função da temperatura.

A partir da Fig. 5.18 a) fica evidente que ao aumentar a temperatura acarreta em um aumento da interação entre as partículas, dificultando o deslocamento proporcionado pelo potencial externo, assim a velocidade é proporcionada apenas pelo ruído, cuja média é zero. Para reforçar essa hipótese, a Fig. 5.18 b) mostra a velocidade quadrática média, que para baixas temperaturas possui um comportamento polinomial de grau maior que um, para o eixo x . A medida que a temperatura aumenta, adota um regime linear, mostrando novamente a dominância da temperatura, de modo que para altas temperaturas $\langle v^2 \rangle \rightarrow T$.

Fazendo agora uma análise sobre o eixo y , a Fig. 5.18 b) mostra a relação entre a velocidade quadrática média e a temperatura, representada por círculos. Essa relação se dá de forma linear, onde $\langle v^2 \rangle \approx T$ ao longo de todo o tempo avaliado, como se espera de um sistema ausente de potencial externo. Vale ainda ressaltar que nessa análise foram obtidos valores aproximadamente nulos para o deslocamento médio, bem como para a velocidade média como era esperado em virtude de o ruído ter média zero. A partir do gráfico da variância e da correlação da velocidade constados na Fig. 5.19, observa-se também um comportamento análogo ao encontrado anteriormente no experimento da caixa.

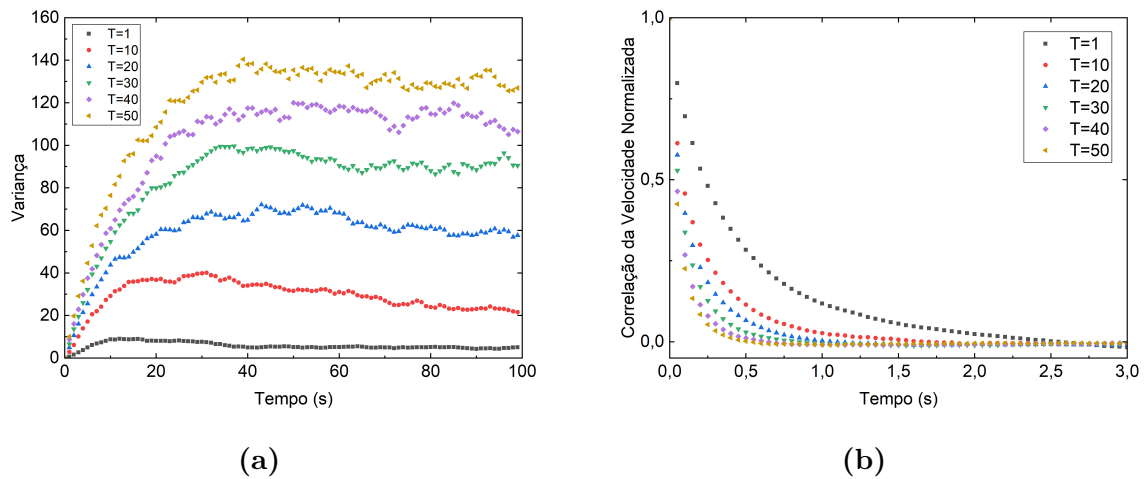


Figura 5.19: Gráficos referentes a a) Variância e b) Correlação da velocidade em função do tempo.

Para todas as curvas que compõem a Fig. 5.19 a), é observado um comportamento aproximadamente estacionário se assemelhando ao experimento da caixa. Entretanto o valor estacionário observado na caixa corresponde ao tamanho do confinamento, L . Apesar de aqui também haver um confinamento ao longo do eixo y , as dimensões do canal foram as mesmas em todas as simulações, tornando razoável a hipótese de os valores da variância deveriam ser os mesmos, porém isso não é observado. Sendo a a variância a medida da dispersão das partículas com respeito ao centro do eixo y , isso mostra que a medida que a temperatura aumenta, a dispersão das partículas aumenta, assim a variância terá um valor estacionário dependente da relação entre a temperatura e o potencial externo do sistema.

Quanto ao caso da correlação da velocidade, Fig. 5.19 b), é observado um comportamento igual ao da caixa, onde para altas temperaturas é observada uma maior área negativa em relação a menores temperaturas.

5.3 Pressão

De modo semelhante a seção anterior, serão analisados aqui dois casos, sendo o primeiro uma caixa de lados cujo comprimento é L e o segundo um canal senoidal, porém em três dimensões. Uma das principais diferenças nessas simulações é que aqui se trata de um regime permanente, ou estacionário.

Devido ao fato de serem utilizadas colisões elásticas podemos calcular a pressão (P) dentro desses meios utilizando a relação (GREINER; NEISE; STÖCKER, 1995)

$$P = m \frac{N}{V} \langle v_x^2 \rangle = m \frac{N}{V} \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \quad (5.1)$$

onde N é o número de partículas, V o volume e $\langle v_x^2 \rangle$ a velocidade quadrática média na direção x (horizontal), referente a colisão com as paredes.

Caixa

Para a caixa, foram utilizados diversos comprimentos L , bem como temperaturas T , onde a primeira consequência dessa nova abordagem é o fato de que o número de colisões entre as partículas e o meio variam drasticamente em um mesmo intervalo de tempo com diferentes relações de temperatura e volume. Assim, optou-se por desconsiderar o tempo completamente e rodar as simulações até o ponto em que uma das partículas atingisse 1000 colisões, dando assim um espaço amostral semelhante entre as simulações.

Outro ponto importante a se considerar é o fato de que, diferente dos casos anteriores, onde os cálculos eram realizados a partir da média sobre todo o *ensemble*, neste caso isso não é possível. Isso se deve à dependência da pressão em relação ao número de partículas e da velocidade de cada uma dessas partículas instantaneamente. Sendo assim, ao realizar mais de uma simulação, seria o mesmo que dobrar o número de partículas dentro do meio analisado, o que acarretaria em um valor equivocado da pressão.

A partir dessas considerações, foram salvos os dados das velocidades das partículas no momento em que colidem com a parede localizada no lado positivo do eixo x . A partir desses dados, foi possível obter um histograma para determinar como esses valores se comportam, para então calcular a velocidade média de cada partícula no momento de suas respectivas colisões. Esse procedimento foi repetido para todos os valores de L e T e serão discutidos em maior profundidade na Seção a seguir.

Canal

No caso do canal, temos um meio de maior complexidade, onde foi optado por utilizar um modelo $3D$, como pode ser observado na Fig. 4.2. Embora o objetivo

também seja determinar a pressão dentro desse meio, e os parâmetros necessários sejam os mesmos da caixa, a irregularidade do meio e o fluxo de partículas requerem uma abordagem diferente do caso anterior.

Primeiramente, deve-se considerar o vetor normal ao ponto de colisão, pois a pressão se dá nessa direção, que no caso da caixa será sempre paralela ao eixo x . Para isso foi utilizado a função *ContactPoint.normal*, que retorna o vetor normal no ponto de contato, sendo necessário também a posição no eixo x , onde cada colisão ocorreu. Com esses dados é possível determinar a velocidade média das colisões de todas as partículas em cada ponto do canal.

Devido ao fato de o número de partículas dentro do canal não ser constante, já que há um fluxo da esquerda para a direita, a simulação foi executada até atingir um fluxo contínuo de partículas, onde foram analisadas as partículas instanciadas a partir desse momento. A título de ilustração, temos por exemplo, um caso onde uma simulação possua um fluxo contínuo de 100 partículas, ao atingir esse fluxo apenas as próximas 100 partículas serão analisadas, de modo a salvar os dados de todas elas do início ao fim do canal. No momento em que todas essas partículas cruzarem o canal a simulação é encerrada, diferentemente da caixa, que depende do número de colisões para encerrar.

Por fim, é necessário definir o número de partículas em cada ponto do canal quando estas atingem o regime estacionário, pois o número de colisões é utilizado para definir a velocidade média em cada ponto, entretanto, para definir a pressão é necessário o número de partículas em cada ponto do eixo x . Para além disso a geometria do canal acarreta em um volume variável, sendo assim, análises foram feitas de modo a particionar o canal e avaliar a pressão a cada uma unidade, sendo analisadas as partículas contidas nas posições $-94 \leq x < -93$ e segue-se essa metodologia até o final do canal, em $x = 94$, que nos dá 188 volumes diferentes.

O processo de análise se deu de forma semelhante à caixa, com a diferença que primeiramente foi necessário decompor a velocidade das partículas de acordo com a normal do ponto de colisão, fazendo a projeção de um sobre o outro a partir da relação

$$Proj_{\vec{N}}(\vec{v}) = \frac{\vec{v} \cdot \vec{N}}{\|\vec{N}\|} \vec{N},$$

para então calcular a velocidade média em cada ponto utilizando o número de colisões e, por fim, a pressão, utilizando a velocidade quadrática média, o número de partículas e o volume em cada intervalo de x .

5.3.1 Caixa

Ao finalizar as simulações foram realizados os cálculos para se determinar as velocidades médias de cada partícula no instante da colisão com as paredes. A partir desses dados fez-se um histograma, estando disponível na Fig. 5.20 os dados referentes as temperaturas $T = 0.5u.a.$, $T = 2u.a.$, $T = 5u.a.$ e $T = 10u.a.$ para uma caixa de lado $L = 10u.a.$.

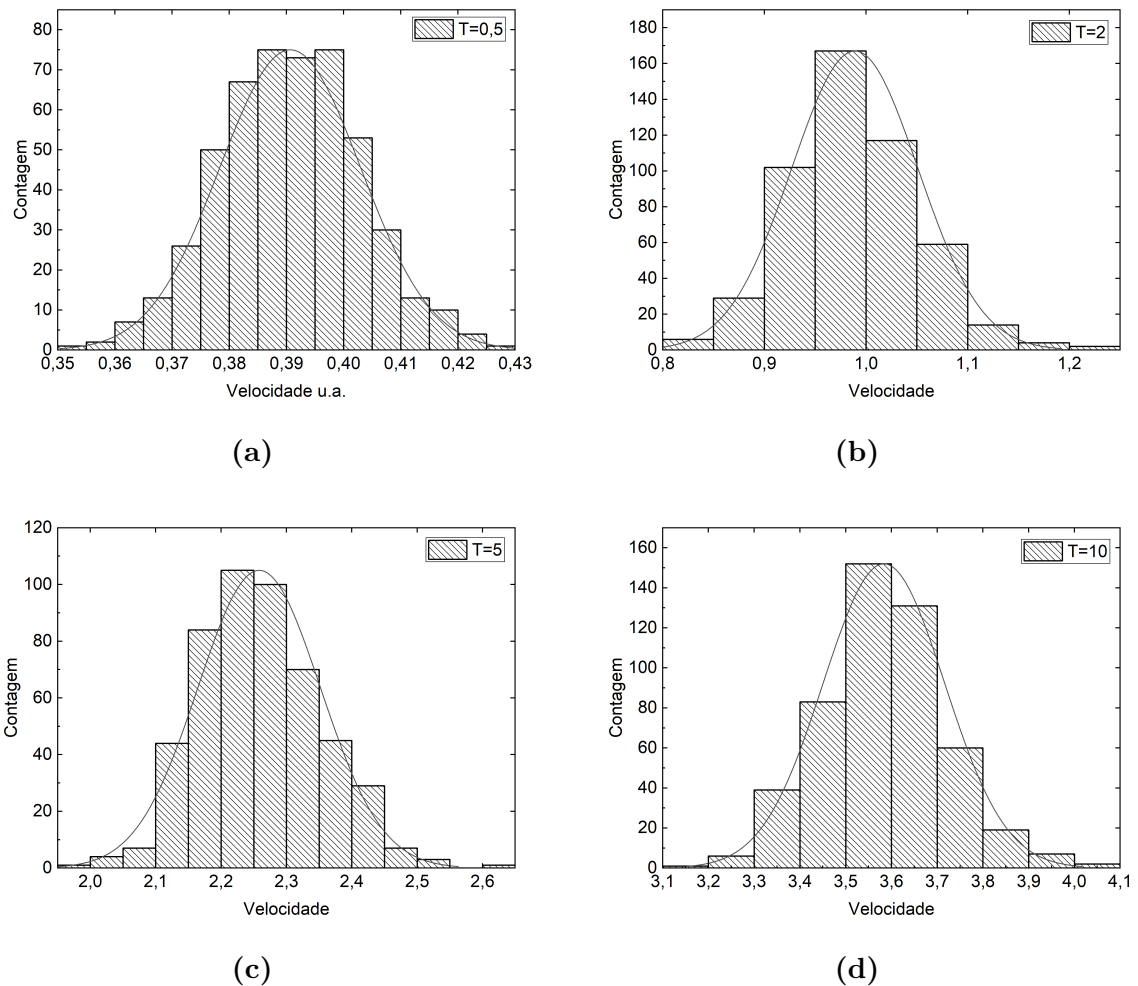


Figura 5.20: Distribuições de Velocidade para uma caixa com $L = 10u.a.$ e diferentes temperaturas.

A partir da Fig. 5.20 foi constatado que tratam-se de distribuições normais, de modo que para determinar a velocidade quadrática média $\langle v_x^2 \rangle$, fez-se uso da Propriedade 2.5 onde a média e o desvio padrão foram obtidos a partir do ajuste dessas distribuições.

Utilizando um valor fixo para o número de partículas, $N = 500$, e variando o volume, foi então calculada a pressão P em cada caso utilizando a Eq. 5.1. Então montamos o gráfico $T \times V \times P$, fazendo uso de um gradiente de cores para representar a pressão, como mostra a Fig. 5.21.

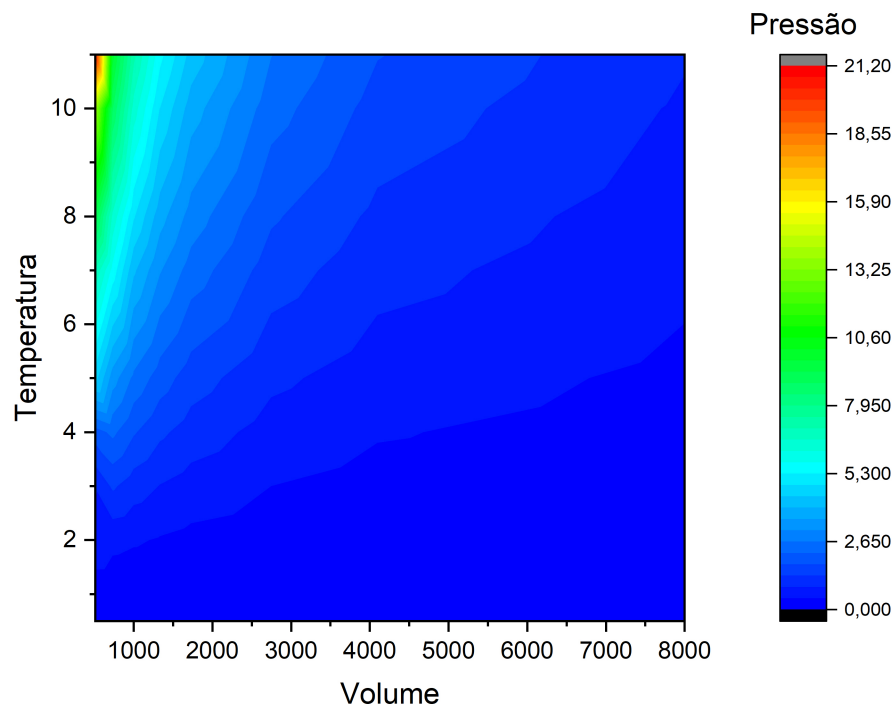


Figura 5.21: Gráfico da pressão em função do volume e da temperaturas.

Como esperado, a Fig. 5.21 mostra que a pressão é elevada nos extremos, altas temperaturas e pequenos volumes, tornando pertinente uma análise mais detalhada. Para tanto, foram feitos os gráficos referentes aos diagramas $P \times V$ e $P \times T$, contidos nas Figs. 5.22 e 5.23 respectivamente.

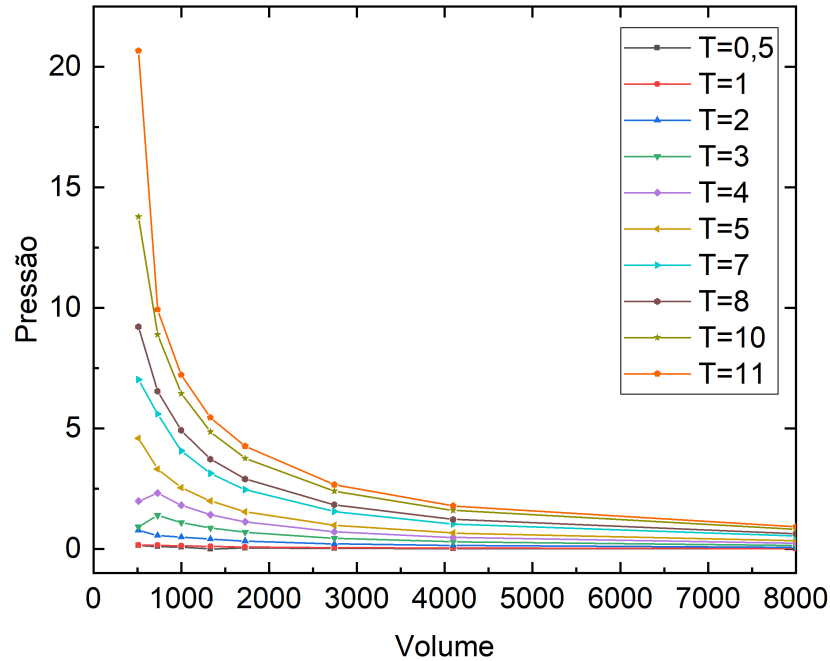


Figura 5.22: Gráfico da pressão em função do volume para diversas temperaturas.

A partir da análise da Fig. 5.22, a pressão correspondentes a $L = 8u.a.$ apresenta um comportamento anômalo, principalmente para as temperaturas $T = 3u.a.$ e $T = 4u.a.$, assim, desconsiderando esses valores, e fazendo um ajuste utilizando a equação $P = aV^b$, sendo a e b constantes, obtém-se os seguintes valores para os parâmetros:

Tabela 5.5: Valores dos parâmetros a e b a partir de um ajuste de lei de de potência.

Temperatura	a	b
1	23 ± 8	-0.75 ± 0.05
2	$7.9 \times 10^1 \pm 0.3 \times 10^1$	-0.74 ± 0.06
3	$4.2 \times 10^2 \pm 0.5 \times 10^2$	-0.86 ± 0.02
4	$8.1 \times 10^2 \pm 1.4 \times 10^2$	-0.88 ± 0.02
5	$1.4 \times 10^3 \pm 0.2 \times 10^3$	-0.91 ± 0.02
7	$3.3 \times 10^3 \pm 0.2 \times 10^3$	-0.967 ± 0.009
8	$3.6 \times 10^3 \pm 0.3 \times 10^3$	-0.96 ± 0.01
10	$6.2 \times 10^3 \pm 0.2 \times 10^3$	-0.944 ± 0.004
11	$6.8 \times 10^3 \pm 0.2 \times 10^3$	-0.990 ± 0.004

Com base nos valores dos parâmetros da Tab. 5.5, percebe-se que as equações estão em boa concordância com a lei dos gases ideais para temperaturas $T > 5u.a.$, ou seja $P \propto 1/V$. Para valores menores $T \leq 5u.a.$ há um comportamento anômalo, no sentido de as partículas não obedecerem a lei dos gases ideais, sendo que para $T = 0.5u.a.$ os parâmetros estão completamente fora do esperado, sendo optado por omitir-los da tabela. Combinando esse comportamento com o observado anteriormente, nota-se que essa abordagem não é adequada para baixas temperaturas, tampouco para ambientes com extremo confinamento.

A fim de realizar uma análise utilizando a relação $P \propto T^\beta$, fez-se necessário a confecção de tal gráfico, estando este disposto na Fig. 5.23

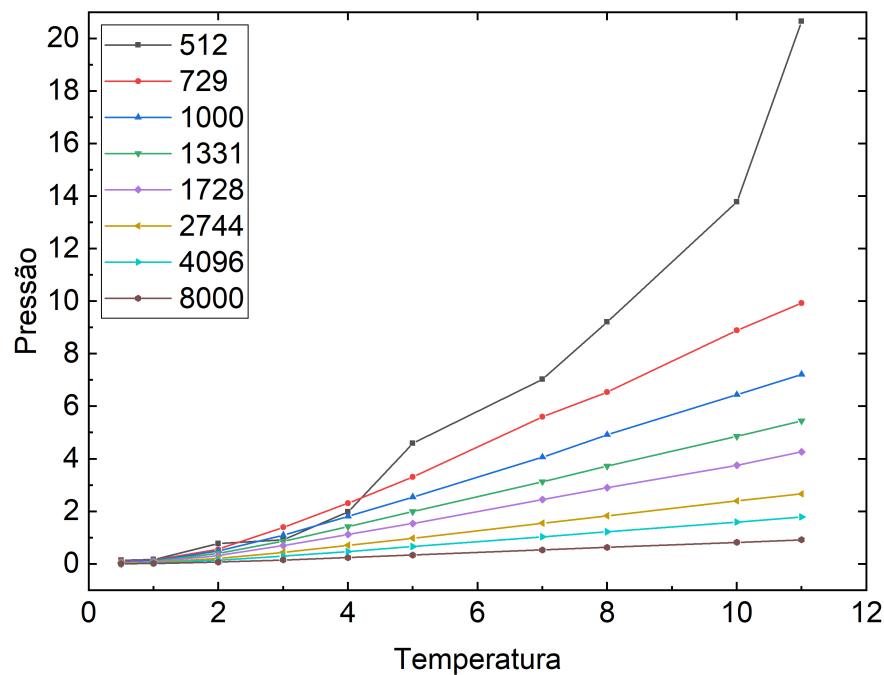


Figura 5.23: Gráfico da pressão em função da temperatura para diversos volumes.

Analisando a Fig. 5.23, nota-se que para o volume $V = 512u.a.$ também há um comportamento completamente desconexo com o modelo utilizado. Aparte do menor volume, as demais curvas tiveram comportamentos semelhantes, onde para temperaturas $0.5 \leq T \leq 4$, obteve-se um expoente $\beta > 1$, ao passo que, para as temperaturas posteriores, a relação entre a pressão e a temperatura tornou-se linear.

5.3.2 Canal

Devido a geometria irregular do canal faz-se necessário a obtenção do vetor normal à cada ponto onde as partículas colidem, assim, para verificar se o *Unity* de fato retorna os valores corretos, foram salvos as posições das colisões, fixando o a posição $z = 0$ para facilitar a visualização em um plano, para então inserir esses dados em um gráfico, como mostra a Fig. 5.24 juntamente com as funções que representam a geometria do canal.

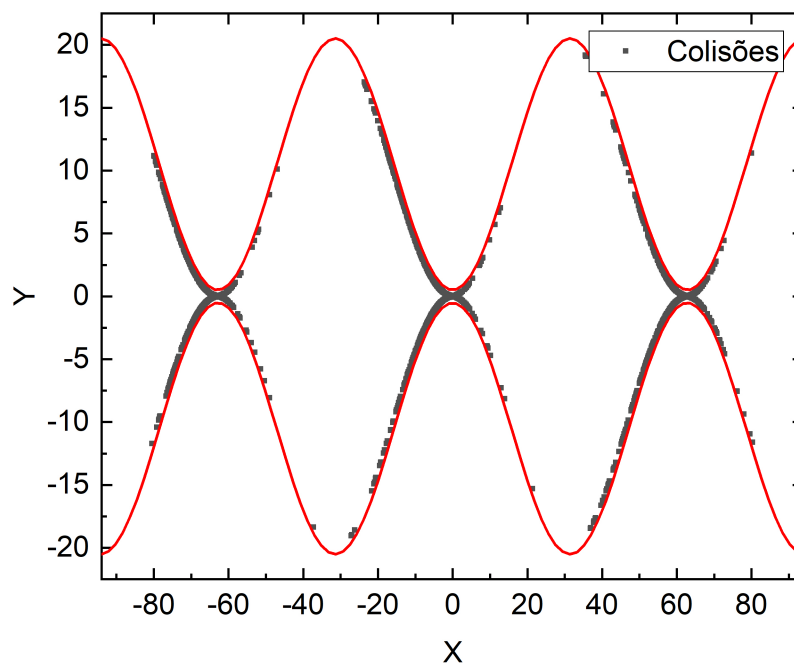


Figura 5.24: Posições das colisões (pontos pretos) dentro do canal (curvas em vermelho).

É esperado que as colisões ocorram sempre nas posições próximas às paredes, como pode ser observado na Fig. 5.24. Porém não sobre ela, pois as partículas possuem um raio maior que zero. Tal efeito de fato ocorre, onde ainda é possível perceber que as colisões ocorrem em maior número nos intervalos antecedentes aos gargalos, pois é onde as partículas tendem a se aglomerar.

Tendo então acesso aos pontos de colisão, foram salvas as posições onde ocorreram essas colisões, utilizando diversas temperaturas, para então ser feito um gráfico contendo o número de colisões e função da posição, no eixo x , onde estas ocorreram. Assim, observa-se na Fig. 5.25 uma representação desses dados.

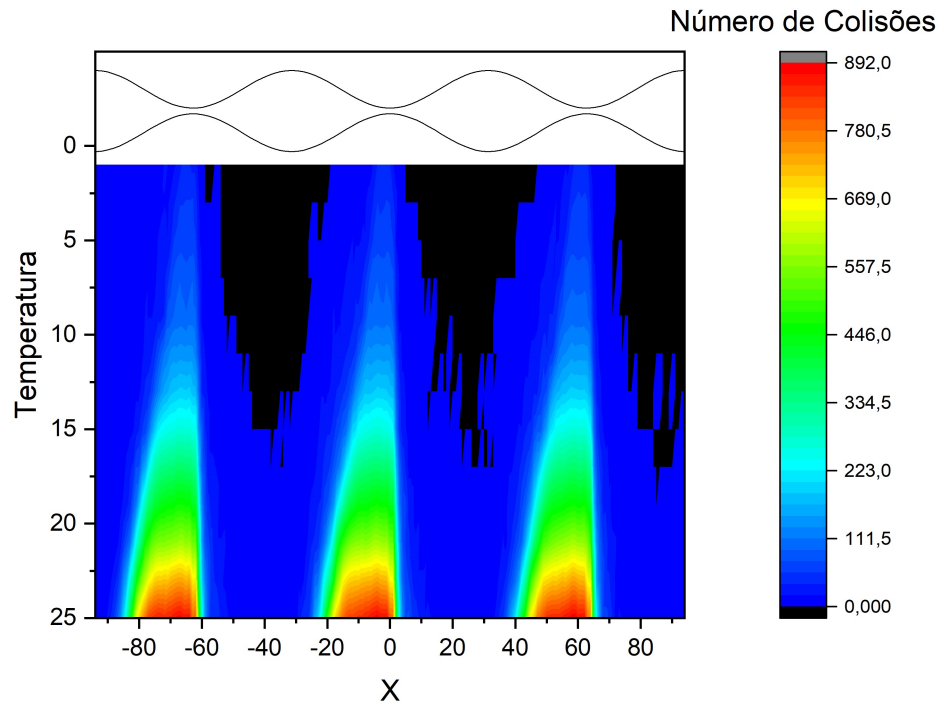


Figura 5.25: Número de colisões em relação a posição x e a temperatura dentro do canal. Curvas pretas acima do gráfico correspondem a uma representação do canal.

Como fora observado nas simulações, a Fig. 5.25 mostra uma maior concentração de colisões nas posições antecessoras aos gargalos, bem como um aumento significativo no número de colisões a medida que a temperatura aumenta.

Sabendo que os dados obtidos estão corretos, realizou-se a análise destes para se determinar a velocidade quadrática média $\langle v^2 \rangle$. Para isso, identificou-se como se dá a distribuição das velocidades das partículas no momento da colisão em cada um dos eixos fazendo um histograma desses dados, como mostrado na Fig. 5.26.

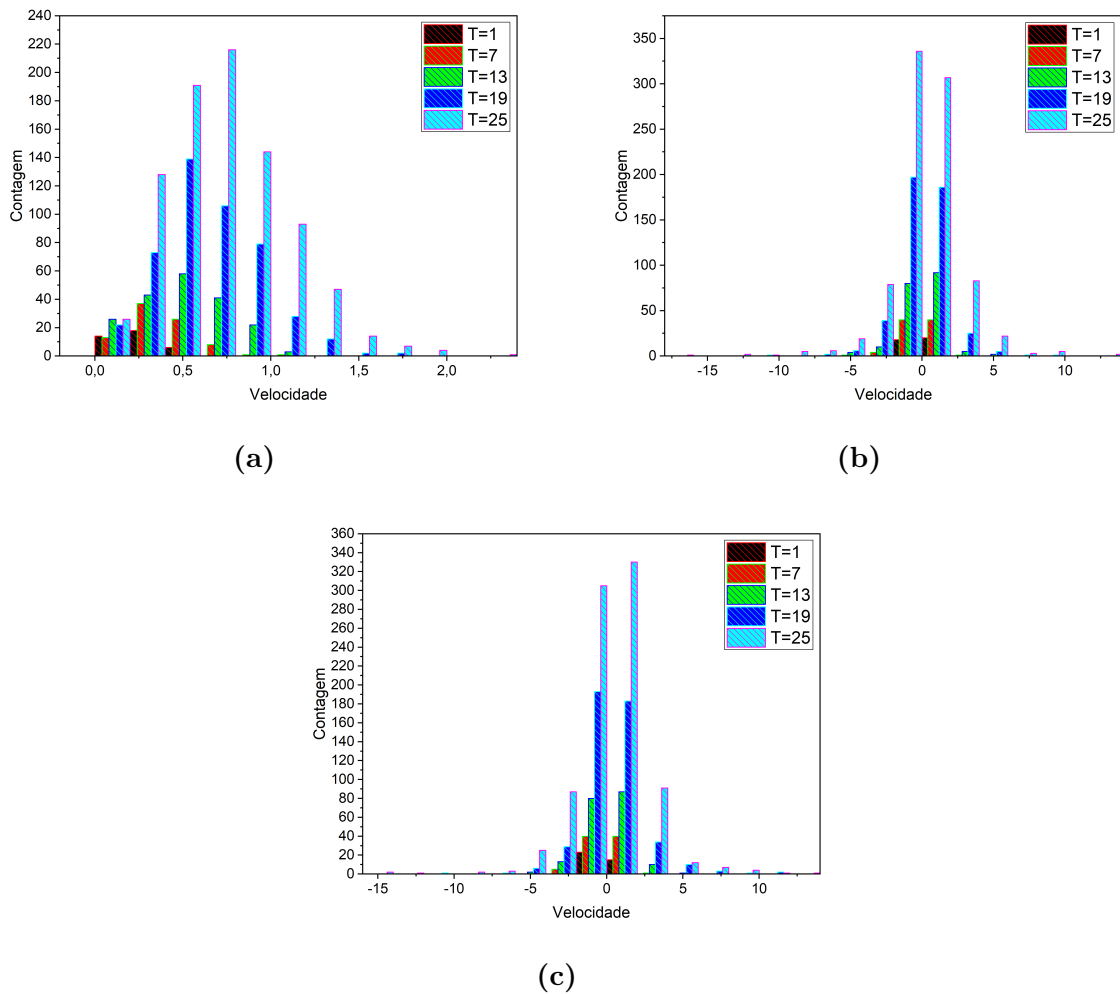


Figura 5.26: Distribuições de velocidade dentro do canal na posição $x = -64u.a.$ correspondente a a) eixo x , b) eixo y e c) eixo z .

Comparando esses dados com aqueles obtidos na caixa, percebe-se, a partir da Fig. 5.26 b) e c), uma semelhança entre os eixos onde não existem potenciais externos, sendo estas, distribuições normais. Observando agora a velocidade ao longo do eixo x , Fig. 5.26 a), nota-se que esta possui apenas valores positivos, onde a maior parte desses valores concentram-se próximos de zero, caracterizando uma distribuição log-normal.

Para ter uma maior confiabilidade nessa afirmação foi ainda realizado um ajuste dessa distribuição que, de fato, retornou uma boa concordância. Assim, foi assumido que para todas as demais posições do eixo x as distribuições se apresentarão o mesmo comportamento. A partir desses dados foi então feito um programa, utilizando o *software Python*, para calcular os primeiros momentos das distribuições correspondentes aos eixos y e z e, assim, extrair a velocidade quadrática média. Para o eixo x fez-se necessário ainda calcular a distribuição normal, associada à log-normal (MOURI, 2013;

CHAKRABARTI, 2013), e seus respectivos momentos. Por conseguinte foi possível calcular os momentos relacionados a distribuição log-normal, para então obter a velocidade quadrática média.

Diferentemente da caixa, que possui um número fixo de partículas a serem analisadas, nesse caso o número e partículas irá variar com relação à temperatura e posição ao longo do eixo x . Assim, optou-se por fazer uma análise tanto sobre o volume quanto a densidade de partículas $N/V = \rho$, estando dispostos na Fig. 5.27 os dados do número de partículas, densidade de partículas e pressão ao longo do eixo x , para diferentes valores de temperatura.

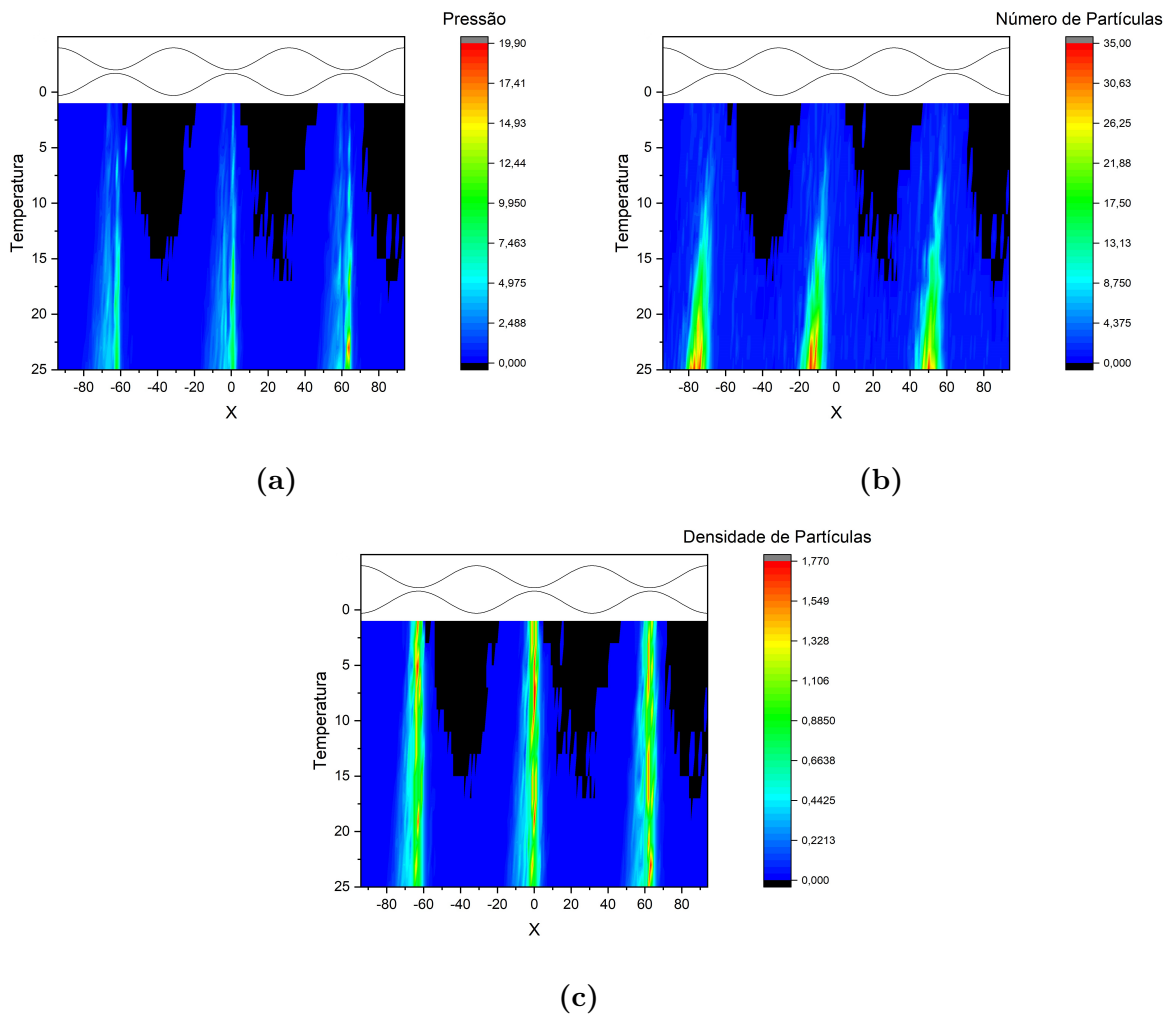


Figura 5.27: Relação entre a) Pressão, b) Número de Partículas e c) Densidade de Partículas em relação a posição x e a temperatura dentro do canal. Curvas pretas correspondem a uma representação do canal.

Novamente os dados corroboram com as hipóteses levantadas. A Fig. 5.27 mostra que o número de partículas está concentrado na entrada dos gargalos, enquanto

que a pressão e a densidade de partículas possuem picos aproximadamente no centro de cada gargalo.

Embora os dados avaliados até este ponto mostrem-se coerentes, a geometria do canal, apresenta uma grande dificuldade ao se avaliar a pressão, pois existe uma simetria ao longo do eixo x de modo que existam diversas posições com o mesmo volume, porém, com diferentes pressões, acarretando em uma dispersão dos dados ao fazer o gráfico de pressão em relação ao volume ou densidade de partículas, como mostra a Fig. 5.28.

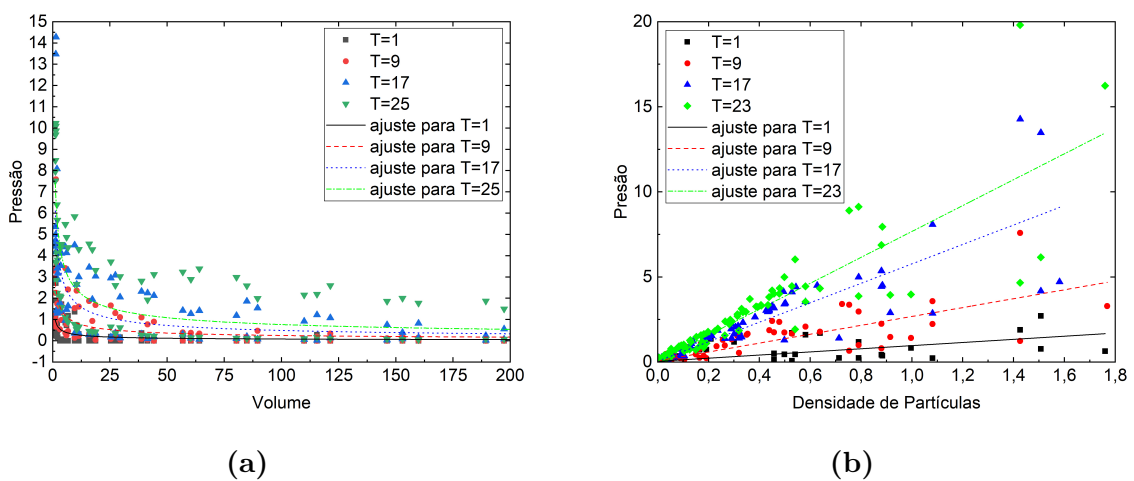


Figura 5.28: Ajuste dos dados referentes a a) Pressão e b) Densidade de partículas ambos em relação ao volume.

Para a confecção da Fig. 5.28, optou-se por ordenar os dados de forma ascendente com respeito ao volume, Fig. 5.28 a), e densidade de partículas, Fig. 5.28 b), enquanto que, para os gráficos da Fig. 5.27, estes foram ordenados de forma ascendente com respeito à posição no eixo x . Mesmo apresentando uma grande dispersão, percebe-se que existe uma certa coerência entre os ajustes e os dados constados na Fig. 5.28. No caso da Fig. 5.28 a), o ajuste utilizado foi uma lei de potência do tipo $P(V) = aV^b$, de modo que para todas as temperaturas, o valor do coeficiente b foi aproximadamente $b = -0.5$, ou seja, a pressão é proporcional ao inverso da raiz quadrada do volume. Entretanto, como foi observado anteriormente, o número de partículas não é fixo, de modo a ser pertinente uma análise considerando a densidade de partículas também.

Tratando-se da relação entre pressão e densidade de partículas, Fig. 5.28 b), esta apresenta dispersão de dados. A partir de um ajuste linear do tipo $P(\rho) = a\rho$,

percebe-se que a densidade de partículas possui uma relação linear com a pressão. Um fato que chama a atenção é o coeficiente a dessa relação ser igual à velocidade quadrática média, que por sua vez possui uma relação de proporcionalidade com a temperatura. É possível notar que a inclinação das retas na Fig. 5.28 aumentam a medida que T aumenta.

Conclusões

5.4 Partículas não Confinadas e Não Interagentes

Este trabalho teve início com a verificação da versatilidade do *software Unity* em uma simulação de um sistema de partículas brownianas, sendo estas implementadas a partir do modelo de Langevin, Eq. 3.3. Nas ausências de potenciais externos, confinamento e interação mútua, a partir das análises preliminares, foi observado que os gráficos da variância, correlação da velocidade e correlação do ruído estavam de acordo com os comportamentos previstos pela teoria. Entretanto, ao avaliar os valores retornados pelos ajustes desses dados, fez-se necessário a utilização de um fator de escala, devido ao modo com que o ruído foi implementado.

Os dados obtidos a partir desses ajustes ficaram coerentes com as previsões físicas, de modo que a temperatura do conjunto de partículas se iguala com a temperatura do fluido (reservatório térmico) após alguns segundos de simulação. Foi realizado ainda um histograma da variável estocástica $v(t)$, como mostrado na Fig. 5.4, representando fidedignamente o perfil estatístico esperado, uma distribuição normal.

Seguindo a diante, foram adicionados potenciais externos à simulação, onde a correlação da velocidade, Fig. 5.6 a), se mostrou coerente com a Eq. 3.13. Porém, a energia cinética já não retornava mais um valor correspondente à temperatura do reservatório térmico. Tal efeito é acarretado pela velocidade de deriva, proporcionada às partículas pelo potencial externo.

A partir da análise da variância, foi possível verificar uma peculiaridade no processo difusivo, Fig. 5.6 b), decorrente da não contabilização dos segundos iniciais da simulação. A velocidade média converge rapidamente para a velocidade de deriva (velocidade de equilíbrio inerente ao potencial externo). Assim, eliminando os tempos iniciais no cômputo da dinâmica, é equivalente à velocidade inicial média assumir o valor

da velocidade de deriva. Por conseguinte, para tempos longos, os termos envolvendo o potencial são cancelados com aqueles resultantes da operação com essa velocidade, tornando a variância invariante em relação ao potencial externo aplicado às partículas. Posteriormente, foram realizados novos experimentos com $v_0 = 0$, sendo obtido o resultado esperado, como apresentado na Fig. 5.7.

A partir dessas análises iniciais, as simulações realizadas com o *Unity* apresentaram uma ótima concordância com o modelo da dinâmica de Langevin, se mostrando uma ferramenta viável para o desenvolvimento de simulações e experimentos computacionais. Tal resultado torna possível e pertinente o avanço no estudo de casos mais complexos, os quais serão discutidos a seguir.

5.5 Partículas Confinadas

Dando continuidade aos experimentos, optou-se por confinar essas partículas em uma caixa, ainda mantendo a propriedade de não interação entre elas. Ao fixar o número de partículas analisadas e variar o tamanho da caixa, foi observado um comportamento semelhante ao referenciado na literatura, onde a correlação da velocidade possui valores negativos e a variância atinge valores estacionários, como mostra a Fig. 5.8.

Esse comportamento, embora previsto na literatura, não é esperado pelo modelo aqui utilizado, tendo em vista que a causa deste é um efeito de memória, tornando pertinente uma análise utilizando a equação de Langevin generalizada; opção para um trabalho futuro. Foi possível ainda fazer uma análise do regime difusivo desse sistema a partir da integração da correlação normalizada da velocidade, Fig. 5.9, de modo que essa integral converge para zero em todos os casos, caracterizando um regime subdifusivo. Finalmente foi constatado que existe uma relação entre o regime estacionário da variância com o tamanho da caixa, sendo esta uma relação quadrática como mostrado na Fig. 5.10.

Efeitos semelhantes foram observados ao utilizar o mesmo sistema com partículas interagentes, de modo que a variância continua a adotar um regime estacionário, Fig. 5.11. Entretanto, tais simulações demandam mais tempo de processamento, variando conforme se aumenta o número de partículas dentro da caixa.

Isso se deve à interação entre as partículas, que dificulta a mobilidade, acarretando em um maior tempo para que todas as posições disponíveis dentro da caixa sejam ocupadas.

Semelhantemente, a correlação da velocidade possui valores negativos, porém esses valores dependem das colisões individuais das partículas com a caixa. Sendo assim, quanto menos partículas são utilizadas, menor é esse efeito, Fig. 5.12. Um número grande de partículas implica em retenção de mobilidade das partículas localizadas no centro da caixa, inviabilizando suas colisões com as paredes.

Outro fator observado foi a redução da temperatura do *ensemble*, que acontece devido ao elevado número de partículas em confinamento, acarretando em uma menor mobilidade e, conseqüentemente, uma menor energia cinética.

Dentro do canal foram observados diversos padrões, que podem ser remetidos a uma combinação dos casos anteriores. Começando pela variança, esta também adota um regime estacionário devido ao fato do canal ser finito. Entretanto, em havendo um potencial externo, observa-se um regime superdifusivo para casos com poucas partículas. Espontaneamente o sistema converge para uma difusão normal a medida que o número de partículas é aumentado, como pode ser observado na Fig. 5.16.

Embora a Fig. 5.16 não mostre uma relação com o número de partículas, a Fig. 5.14 mostra que o número de partículas dentro do canal possui uma dependência com a temperatura. Neste caso, a temperatura impõe uma dispersão das partículas, gerando uma dificuldade em atravessar os gargalos.

A correlação da velocidade das partículas no canal, Fig. 5.17, também mostra uma combinação de efeitos vistos anteriormente. Para um baixo número de partículas, a correlação da velocidade sempre possui valores positivos. Outrossim, é observado um padrão oscilatório, correspondendo as regiões de maior e menor frequência de colisões entre as partículas e o meio, incluindo o fluido utilizado de reservatório térmico.

Assim como na variança, o incremento no número de partículas tem grande influência na dinâmica, pois a medida que esta quantidade aumenta, a correlação da velocidade tende a cair rapidamente, mantendo-se próxima de zero. O motivo desse efeito é a redução na mobilidade das partículas, ficando isso evidente na Fig. 5.18, onde é observado o decaimento da velocidade média dessas partículas ao passo que a temperatura aumenta. Esse fenômeno caracteriza um domínio dos efeitos térmicos sobre o potencial externo.

Finalizando com uma análise sobre o eixo y do canal, Fig. 5.19, observa-se um comportamento semelhante ao avaliado na caixa. Em um regime estacionário, ressalta-se que a variância apresenta diferentes valores que correspondem aos graus de dispersão das partículas, tornando ainda mais evidente a influência da temperatura sobre esse sistema.

Para o regime não interagente, embora o modelo de Langevin utilizado não disponha sobre efeitos de confinamento, estes estão bastante consolidados na literatura, mostrando novamente que as simulações desenvolvidas aqui estão de acordo com o esperado. Em casos como este, a literatura ainda mostra que é pertinente o estudo utilizando o modelo de Langevin generalizado, trabalho que poderá ser desenvolvido futuramente.

Ao realizar os experimentos utilizando partículas interagentes, surgiu o fato de haverem poucos estudos na literatura, o que trás um desafio adicional a este trabalho. O sistema difere basicamente por uma escala temporal na relaxação em relação ao caso mais simples, além da redução da mobilidade das partículas, como era esperado.

5.6 Pressão

Para determinar a pressão dentro desses meios confinados, optou-se por avaliar primeiramente o caso mais simples, sendo este uma caixa, fazendo uso da Eq. 5.1. Para possibilitar o uso dessa relação é necessário determinar como é a distribuição de velocidades das partículas no momento da colisão com o meio. A partir das simulações foi constatado que trata-se de uma distribuição normal, como mostra a Fig. 5.20.

A partir da análise dos dados que relacionam temperatura, volume e pressão da caixa, Fig. 5.21, o sistema possui um comportamento semelhante aos gases ideais para temperaturas mais altas. Contudo, o sistema assume um comportamento anômalo para baixas temperaturas, bem como para ambientes de extremo confinamento; fenômeno também observado na relação de pressão pela temperatura.

Com os dados atuais não foi possível determinar como se dão esses comportamentos anômalos tampouco as causas. Sem embargo, é possível argumentar que, no caso de baixas temperaturas, é improvável que seja uma falha do *Unity*, tendo em vista que para maiores temperaturas existe uma maior exigência tanto do *software*

quanto do *hardware* utilizado. Quanto ao comportamento proveniente do confinamento, este poderia sim ser devido ao *Unity*. Entretanto, no escopo desta abordagem, não é algo que possa ser provado. Acredita-se que uma maneira de determinar a forma e, conseqüentemente, fonte desse comportamento, seria aumentar a densidade de partículas dentro da caixa, dando assim uma maior variedade de parâmetros e maior resolução de dados, possibilitando inclusive constatar se isso de fato é um problema relacionado *software* ou de fato um comportamento decorrente do sistema em si.

Avaliando agora a pressão dentro do canal, este impôs um desafio maior, tendo em vista sua geometria. *A priori*, foi necessária a constatação de que a metodologia de detecção de colisões estava funcionando adequadamente. Foram obtidos os gráficos contidos nas Figs. 5.24 e 5.25, os quais mostram que de fato as colisões estão sendo detectadas conforme esperado. Em seguida foi realizada a verificação se as velocidades são descritas por distribuições gaussianas, possibilitando o uso do modelo referido anteriormente. Foi então constatado que as distribuições para os eixos y e z correspondem, de fato, a distribuições normais. Contudo, ao longo do eixo x , isso não ocorre, como mostra a Fig. 5.26.

Tal comportamento é esperado, pois a presença de um potencial externo ao longo do eixo x faz com que as partículas tendam a ter velocidades positivas ao longo desse eixo. Com efeito, essas partículas colidem principalmente com a região referente a entrada dos gargalos, suposição esta suportada pela Fig. 5.24. Utilizando os dados da Fig. 5.26 a), constatou-se então que se trata de uma distribuição lognormal, a partir da qual foram obtidos os dados necessários para o cálculo da pressão.

As relações entre pressão, número de partículas e densidade de partículas ao longo do eixo x compõe a Fig. 5.27, estando estes gráficos condizentes com o observado na simulação. É possível notar que a pressão aumenta a medida que se aproxima dos gargalos, caindo abruptamente logo após.

Apesar dos dados se mostrarem coerentes, a geometria do canal dificultou imensamente a análise referente as relações da pressão com o volume e densidade de partículas. Primeiramente, a geometria corresponde a uma senoide, gerando uma simetria ao longo do canal. Diversas regiões desse canal possuem o mesmo volume, mas não a mesma pressão ou número de partículas, gerando uma dispersão dos dados analisados, como mostra a Fig. 5.28.

Essa dispersão compromete a análise dos dados, impossibilitando determinar a equação que descreva o comportamento. Todavia, ao realizar um ajuste desses dados, foi observada uma consistência entre as diferentes curvas, tanto para a relação com a pressão, quanto para a densidade de partículas. Deste modo, as simulações comparadas com a literatura utilizada nesta dissertação reforçam a viabilidade do *Unity* como uma ferramenta de grande valia para experimentos *in silico*.

De forma semelhante a um gás de Van der Waals, o experimento da caixa se comporta como um gás ideal para altas temperaturas, porém possui um comportamento anômalo para temperaturas menores. Sem embargo, sugere-se uma análise mais aprofundada para se determinar como, de fato, se dá o esse comportamento. Independentemente desse fator, o *Unity* se mostrou viável para a análise de sistemas com alto nível de complexidade.

Referências bibliográficas

ANGULO, J. J.; PEDERNEIRAS, C. A.; EBNER, W.; KIMURA, E. M.; MEGALE, P. Concepts of diffusion theory and a graphic approach to the description of the epidemic flow of contagious disease. *Public health reports*, p. 478–485, 1980.

BEERDSEN, E.; DUBBELDAM, D.; SMIT, B. Molecular Understanding of Diffusion in Confinement. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 95, p. 4, out. 2005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.164505.

— Understanding Diffusion in Nanoporous Materials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, jan. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.044501.

BEREZHKOVSII, A. M.; PUSTOVOIT, M. A.; BEZRUKOV, S. M. Diffusion in a tube of varying cross section: Numerical study of reduction to effective one-dimensional description. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, n. 13, 2007. DOI: 10.1063/1.2719193.

BEREZHKOVSII, A. M.; DAGDUG, L.; MAKHNOVSII, Y. A.; ZITSERMAN, V. Y. Communications: Drift and diffusion in a tube of periodically varying diameter. Driving force induced intermittency. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 22, 2010. DOI: 10.1063/1.3451115.

BLENDER. *Main Page*. Disponível em: <<https://www.blender.org>>.

BROWN, R. Additional remarks on active molecules. *The Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 6, n. 33, p. 161–166, 1829. DOI: 10.1080/14786442908675115.

— XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828. DOI: 10.1080/14786442808674769.

BURADA, P. S.; HÄNGGI, P.; MARCHESONI, F.; SCHMID, G.; TALKNER, P. Diffusion in Confined Geometries. *ChemPhysChem*, v. 10, n. 1, p. 45–54, 2009. DOI: 10.1002/cphc.200800526.

CHAKRABARTI, N. B. The Characteristic Function of a Lognormal Process Derived Using the Saddle Point Method. In:

CHAN KIM, I.; TORQUATO, S. Effective conductivity of suspensions of hard spheres by Brownian motion simulation. *Journal of Applied Physics*, v. 69, n. 4, p. 2280–2289, 1991. DOI: 10.1063/1.348708.

CHENG, K.-L.; SHENG, Y.-J.; TSAO, H.-K. Brownian escape and force-driven transport through entropic barriers: Particle size effect. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 18, p. 184901, 2008. DOI: 10.1063/1.3009621.

COHEN, Y.; AVRAM, L.; FRISH, L. Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 4, p. 520–554, 2005. DOI: 10.1002/anie.200300637.

COSTA, I.; VAINSTEIN, M.; LAPAS, L.; BATISTA, A.; OLIVEIRA, F. Mixing, ergodicity and slow relaxation phenomena. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 371, n. 1, p. 130–134, 2006. ISSN: 0378-4371. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2006.04.096>.

DAGDUG, L.; BEREZHKOVSII, A. M.; MAKHNOVSKII, Y. A.; ZITSERMAN, V. Y. Particle size effect on diffusion in tubes with dead ends: Nonmonotonic size dependence of effective diffusion constant. *The Journal of Chemical Physics*, v. 129, n. 18, 2008. DOI: 10.1063/1.3010709.

DALY, N. *Random From Distributions: Statistical Distributions Random Number Generator*. Disponível em: <https://assetstore.unity.com/packages/tools/random-from-distributions-statistical-distributions-random-numbe-15873>.

EINSTEIN, A. Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Edição de R. Furth. *Ann. der Physik*, Dover Publicaton, Inc., p. 74, 1905.

GARDINER, C. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry, and the natural sciences*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 1994. p. 442. (Springer series in synergetics). ISBN: 9783540156079.

GHOSH, P. K.; HANGGI, P.; MARCHESONI, F.; NORI, F.; SCHMID, G. Brownian transport in corrugated channels with inertia. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 86, ago. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevE.86.021112.

GRASSIA, P. S.; HINCH, E. J.; NITSCHKE, L. C. Computer simulations of Brownian motion of complex systems. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, v. 282, p. 373–403, 1995. DOI: 10.1017/S0022112095000176.

GREINER, W.; NEISE, L.; STÖCKER, H. *Thermodynamics and statistical mechanics*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1995. (Classical theoretical physics). ISBN: 9783540942993.

HAAS, J. *A History of the Unity Game Engine*. 2014. Tese (Mestrado) – Worcester Polytechnic Institute, Computer Science Department, Worcester, Massachusetts.

HANSMANN, U. H. E.; OKAMOTO, Y.; EISENMENGER, F. Molecular dynamics, Langevin and hybrid Monte Carlo simulations in a multicanonical ensemble. *Chemical Physics Letters*, v. 259, n. 3, p. 321–330, 1996. ISSN: 0009-2614. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00761-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00761-0).

KEIL, F.; KRISHNA, R.; COPPENS, M. Modeling of Diffusion in Zeolites. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 16, n. 2, p. 71–197, 2011. DOI: doi:10.1515/REVCE.2000.16.2.71.

KETTNER, C.; REIMANN, P.; HÄNGGI, P.; MÜLLER, F. Drift ratchet. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 61, p. 312–323, jan. 2000. DOI: 10.1103/PhysRevE.61.312.

KHANNA, R.; SAHAJWALLA, V. Chapter 2.3 - Atomistic Simulations of Properties and Phenomena at High Temperatures. In: SEETHARAMAN, S. (Ed.). *Treatise on Process Metallurgy*. Boston: Elsevier, 2014. p. 287–393. ISBN: 978-0-08-096986-2. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096986-2.00009-6>.

KHINCHIN, A. *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*. [S.l.]: Dover Publications, 1949. p. 179. (Dover Books on Mathematics). ISBN: 9780486601472.

KUBO, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 29, n. 1, p. 255–284, jan. 1966. DOI: 10.1088/0034-4885/29/1/306.

LANGEVIN, P. Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes Rendus*, v. 146, p. 530–533, 1908.

LAPAS, L. C.; MORGADO, R.; VAINSTEIN, M. H.; RUBÍ, J. M.; OLIVEIRA, F. A. Khinchin Theorem and Anomalous Diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 101, dez. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.230602.

LAPAS, L. C. *Difusão Anômala e Termodinâmica de Nanopartículas*. 2008. f. 141. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília.

LEWIS, M.; JACOBSON, J. Game engines in scientific research. *Commun. ACM*, v. 45, p. 27–31, 2002.

LOWOOD, H.; LIBRARIES, S.; ALTO, P. Game Engines and Game History. In: disponível em: <https://www.kinephanos.ca/Revue_files/2014-Lowood.pdf>.

LUO, J.; WU, C.; XU, T.; WU, Y. Diffusion dialysis-concept, principle and applications. *Journal of Membrane Science*, v. 366, p. 1–16, jan. 2011. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.028.

LV, Z.; TEK, A.; SILVA, F. D.; EMPEREUR, C.; CHAVENT, M.; BAADEN, M. Game On, Science - How Video Game Technology May Help Biologists Tackle Visualization Challenges. *PLOS ONE*, v. 8, n. 3, 2013. DOI: doi:10.1371/journal.pone.0057990.

MAKHNOVSKII, Y.; BEREZHKOVSII, A.; ZITSERMAN, V. Diffusion in a tube of alternating diameter. *Chemical Physics*, v. 367, n. 2, p. 110–114, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.11.005>.

MAKHNOVSKII, Y. A.; SHEU, S.-Y.; YANG, D.-Y.; LIN, S. H. Directed motion from particle size oscillations inside an asymmetric channel. *The Journal of Chemical Physics*, v. 146, n. 15, 2017. DOI: 10.1063/1.4979984.

MARCHESONI, F. Mobility in periodic channels formed by cylindrical cavities. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 16, 2010. DOI: 10.1063/1.3402779.

MEHRER, H.; STOLWIJK, N. Heroes and Highlights in the History of Diffusion. *Diffusion Fundamentals*, v. 11, nov. 2008.

METZLER, R.; JEON, J.-H.; CHERSTVY, A.; BARKAI, E. Anomalous diffusion models and their properties: Non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 40, nov. 2014. DOI: 10.1039/C4CP03465A.

METZLER, R.; KLAFTER, J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Physics Reports*, v. 339, n. 1, p. 1–77, 2000. ISSN: 0370-1573. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00070-3).

MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A.; BATROUNI, G. G.; HANSEN, A. Relation between Anomalous and Normal Diffusion in Systems with Memory. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, ago. 2002. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.100601.

MOTZ, T.; SCHMID, G.; HÄNGGI, P.; REGUERA, D.; RUBÍ, J. M. Optimizing the performance of the entropic splitter for particle separation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 141, n. 7, 2014. DOI: 10.1063/1.4892615.

MOURI, H. Log-normal distribution from a process that is not multiplicative but is additive. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, v. 88, out. 2013. DOI: 10.1103/PhysRevE.88.042124.

NELSON, E. *Dynamical Theories of Brownian Motion*. [S.l.]: Princeton University Press, 1967. p. 142. (Mathematical Notes - Princeton University Press). ISBN: 9780691079509.

OLIVEIRA, F. A.; FERREIRA, R. M. S.; LAPAS, L. C.; VAINSTEIN, M. H. Anomalous Diffusion: A Basic Mechanism for the Evolution of Inhomogeneous Systems. *Frontiers in Physics*, v. 7, p. 18, 2019. ISSN: 2296-424X. DOI: 10.3389/fphy.2019.00018.

PAPOULIS, A.; PILLAI, S. U. *Probability, Random Variables, and Stochastic Processes*. 4. ed. New York, NY USA, 2002.: McGraw-Hill Higher Education, 2002. p. 664. ISBN: 978-0-07-366011-0.

PAUL, P. S.; GOON, S.; BHATTACHARYA, A. HISTORY AND COMPARATIVE STUDY OF MODERN GAME ENGINES. In: v. 3, p. 245–249.

PEREZ-MADRID, A.; RUBÍ, J. M.; LAPAS, L. C. Heat transfer between nanoparticles: Thermal conductance for near-field interactions. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, abr. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.155417.

PYTHON. *Main Page*. Disponível em: <<https://www.python.org>>.

REGUERA, D.; LUQUE, A.; BURADA, P. S.; SCHMID, G.; RUBÍ, J. M.; HÄNGGI, P. Entropic Splitter for Particle Separation. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, jan. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.020604.

REGUERA, D.; RUBÍ, J. M. Kinetic equations for diffusion in the presence of entropic barriers. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 64, nov. 2001. DOI: 10.1103/PhysRevE.64.061106.

REGUERA, D.; SCHMID, G.; BURADA, P. S.; RUBÍ, J. M.; REIMANN, P.; HÄNGGI, P. Entropic Transport: Kinetics, Scaling, and Control Mechanisms. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, abr. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.130603.

RIEFLER, W.; SCHMID, G.; BURADA, P. S.; HÄNGGI, P. Entropic transport of finite size particles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 45, out. 2010. DOI: 10.1088/0953-8984/22/45/454109.

RISKEN, D. H. *Fokker-Planck Equation*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1984. v. 18, p. 445. ISBN: 978-3-540-61530-9. DOI: 1007/978-3-642-96807-5.

SALINAS, S. *Introduction to Statistical Physics*. [S.l.]: Springer New York, 2001. (Graduate Texts in Contemporary Physics). ISBN: 9780387951195.

SANTAMARÍA-HOLEK, I.; VAINSTEIN, M.; RUBÍ, J.; OLIVEIRA, F. Protein motors induced enhanced diffusion in intracellular transport. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 388, n. 8, p. 1515–1520, 2009. ISSN: 0378-4371. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2009.01.013>.

SARAGOSTI, J.; SILBERZAN, P.; BUGUIN, A. Modeling E. coli Tumbles by Rotational Diffusion. Implications for Chemotaxis. *PLOS ONE*, Public Library of Science, v. 7, n. 4, p. 1–6, abr. 2012. DOI: 10.1371/journal.pone.0035412.

SOBCZYK, K. *Stochastic Differential Equations: With Applications to Physics and Engineering*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2001. p. 400. ISBN: 9781402003455.

TODA, M.; KUBO, R.; KUBO, R.; TODA, M.; SAITO, N.; HASHITSUME, N.; HASHITSUME, N. *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2012. (Springer Series in Solid-State Sciences). ISBN: 9783642582448.

UNITY3D. *Main Page*. Disponível em: <<https://unity.com>>.

— *Order of Execution for Event Functions*. Disponível em: <<https://docs.unity3d.com/Manual/ExecutionOrder.html>>.

UNITY3D. *What is a Game Engine?* Disponível em: <<https://unity3d.com/pt/what-is-a-game-engine>>.

VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Elsevier Science, 2011. p. 467. ISBN: 9780080475363.

VLAHOS, L.; ISLIKER, H.; KOMINIS, Y.; HIZANIDIS, K. Normal and Anomalous Diffusion: A Tutorial. Elsevier, 2008.

WEBER, S. C.; THOMPSON, M. A.; MOERNER, W.; SPAKOWITZ, A. J.; THERIOT, J. A. Analytical Tools To Distinguish the Effects of Localization Error, Confinement, and Medium Elasticity on the Velocity Autocorrelation Function. *Biophysical Journal*, v. 102, n. 11, p. 2443–2450, 2012. ISSN: 0006-3495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.03.062>.

WU, X.; BROOKS, B. R. Self-guided Langevin dynamics simulation method. *Chemical Physics Letters*, v. 381, n. 3, p. 512–518, 2003. ISSN: 0009-2614. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.10.013>.