

# DIFUSÃO E RANDOM WALKS

---

# Antes do intervalo

Random walk 1 dimensão

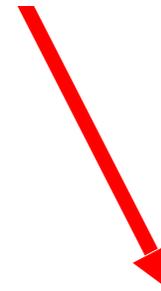


Random walk 2 dimensões



Self-avoiding walks

Passo constante  
Passo aleatório



Difusão

# Difusão e Random walk

Random walk

seguir a trajetória de uma partícula

Difusão

estudar como a densidade de  
moléculas varia:  $r(x,y,z,t)$

# Para definir a densidade

Coarse graining

$dV$



Infinitésimo físico

pequeno o suficiente comparado a  
tamanhos macroscópicos

Muito maior que distâncias  
interatômicas: contém um número  
grande de moléculas

# Densidade e probabilidade

$$\rho(x,y,z,t) \sim P(x,y,z,t)$$



Discretizar  $x,y,z$  e  $t$

$$\rho(i,j,k,n) \sim P(i,j,k,n)$$

## Em 3d - RW

Probabilidade de estar no sítio  $(i,j,k)$  no tempo  $n$

$$P(i, j, k, n) = \frac{1}{6} \left[ \begin{array}{l} P(i+1, j, k, n-1) + P(i-1, j, k, n-1) \\ + P(i, j+1, k, n-1) + P(i, j-1, k, n-1) \\ + P(i, j, k+1, n-1) + P(i, j, k-1, n-1) \end{array} \right]$$

# Reescrevendo

$$P(i, j, k, n) - P(i, j, k, n-1) = \frac{1}{6} \left[ \begin{aligned} &P(i+1, j, k, n-1) + P(i-1, j, k, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) \\ &+ P(i, j+1, k, n-1) + P(i, j-1, k, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) \\ &+ P(i, j, k+1, n-1) + P(i, j, k-1, n-1) - 2P(i, j, k, n-1) \end{aligned} \right]$$

Lembrando que

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \approx \frac{P(i+1, j, k, n) + P(i-1, j, k, n) - 2P(i, j, k, n)}{\Delta x^2}$$

# Temos

$$\frac{\partial P(x, y, z, t)}{\partial t} = D \nabla^2 P(x, y, z, t)$$

Onde

$$D = (1/6)(\Delta x)^2 / \Delta t$$

Para uma rede cúbica

# Equação de difusão

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho$$

$D$



parâmetro relacionado à constante de difusão dos random walks

# Difusão em uma dimensão

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

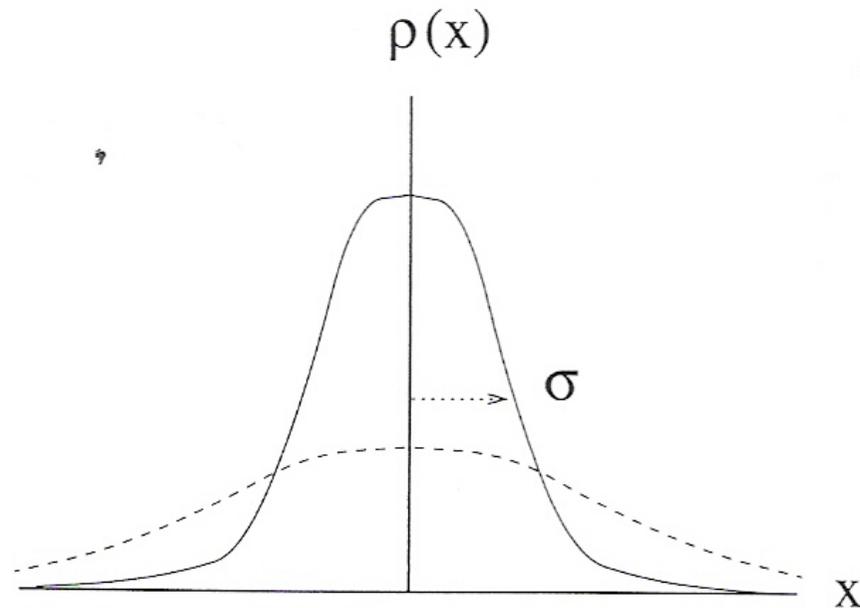
Solução com  
 $\sigma = \sigma(t)$

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sigma} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right]$$

# Difusão

$$\sigma = \sqrt{2Dt}$$

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sigma} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right]$$



# Como implementar numericamente

Discretizar  $x$  e  $t$

$i$  = posição

$n$  = tempo

$$\rho(x,t) = \rho(i\Delta x, n\Delta t) = \rho(i,n)$$

# Diferenças finitas

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \approx \frac{\rho(i, n+1) - \rho(i, n)}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \approx \frac{\rho(i+1, n) + \rho(i-1, n) - 2\rho(i, n)}{\Delta x^2}$$

# Substituindo

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

$$\rho(i, n + 1) = \rho(i, n) + \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} [\rho(i + 1, n) + \rho(i - 1, n) - 2\rho(i, n)]$$

# Para fazer o programa

$n = \text{tempo}$   $n=0$  a  $t_{\text{final}}$

$i = \text{posição}$   $i=-L$  a  $L$



bordas ?



Fixas e distantes

# Estabilidade

Distúrbio se espalha de  $\sigma$  durante um passo de simulação

$$\sigma = \sqrt{2Dt}$$



$$\Delta x \geq \sqrt{2D\Delta t}$$

# Estabilidade

Distúrbio se espalha de  $\sigma$  durante um passo de simulação

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2D}$$

# Programa

Inicializa  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \text{Para } -L < i < L \quad \rho(i,0) &= 0.0 \\ \rho(0,0) &= 1.0 \end{aligned}$$

Para  $n=1$  até  $t_{\text{final}}$

Para  $i=-L+1$  até  $L-1$

$$\begin{aligned} \rho(i, n+1) &= \rho(i, n) \\ &+ \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} [\rho(i+1, n) + \rho(i-1, n) - 2\rho(i, n)] \end{aligned}$$

Escreve  $\rho$  para  $n$  desejado:  $t = 0, 10, 100$

# Random walk e difusão

1 dimensão      bin=1

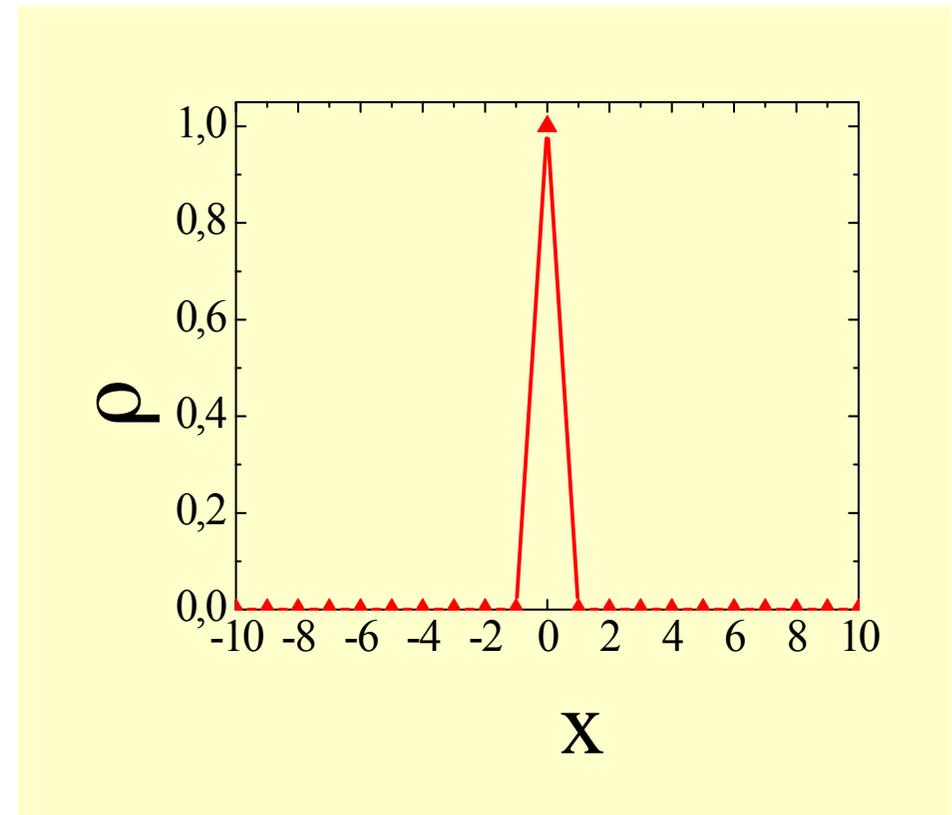
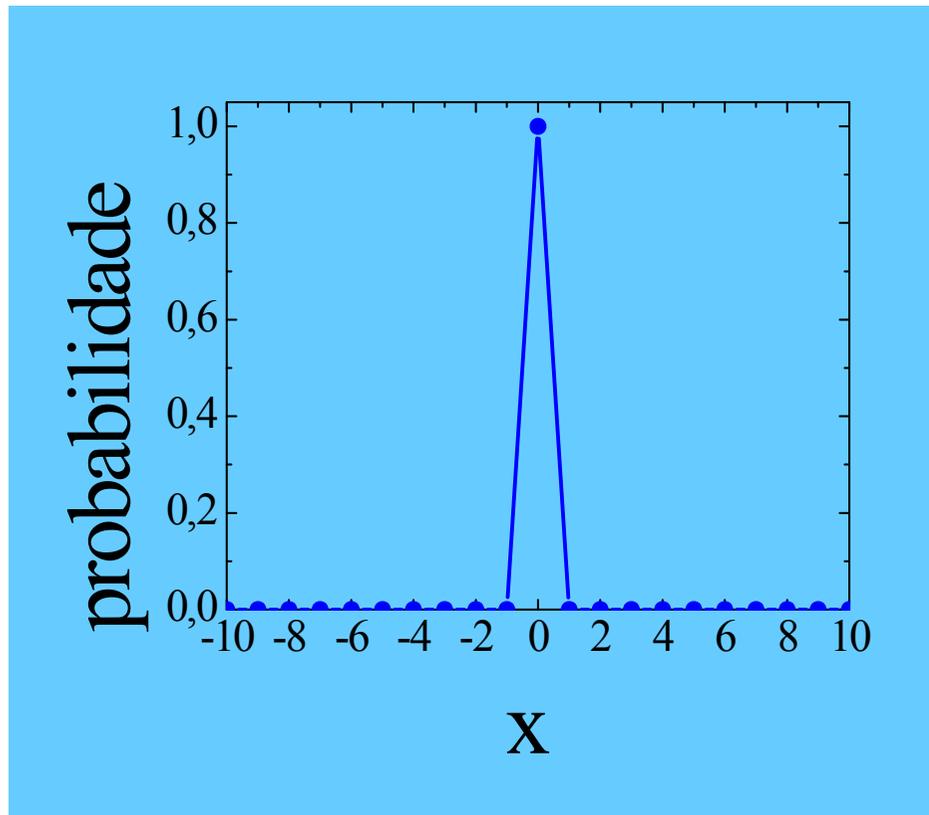
$10^5$  realizações  
passo= $\pm 1$   
 $d=1$   
 $t = n$

1 realização  
 $\Delta x = 1.0$   
 $d = 1$   
 $\Delta t = 0.5, t = n\Delta t$

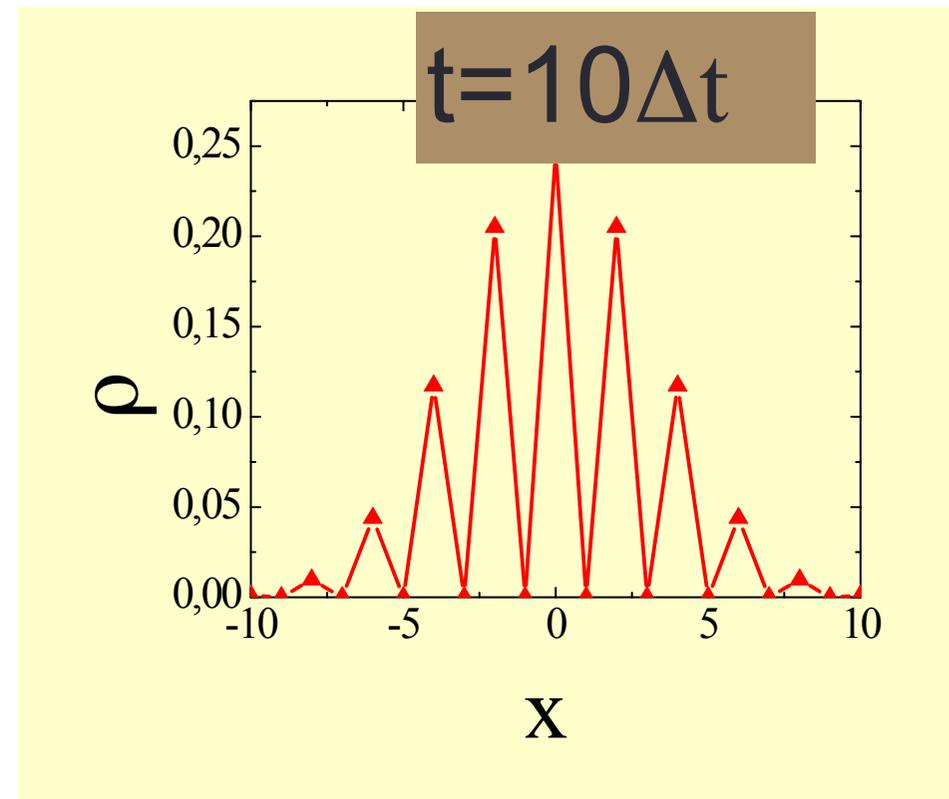
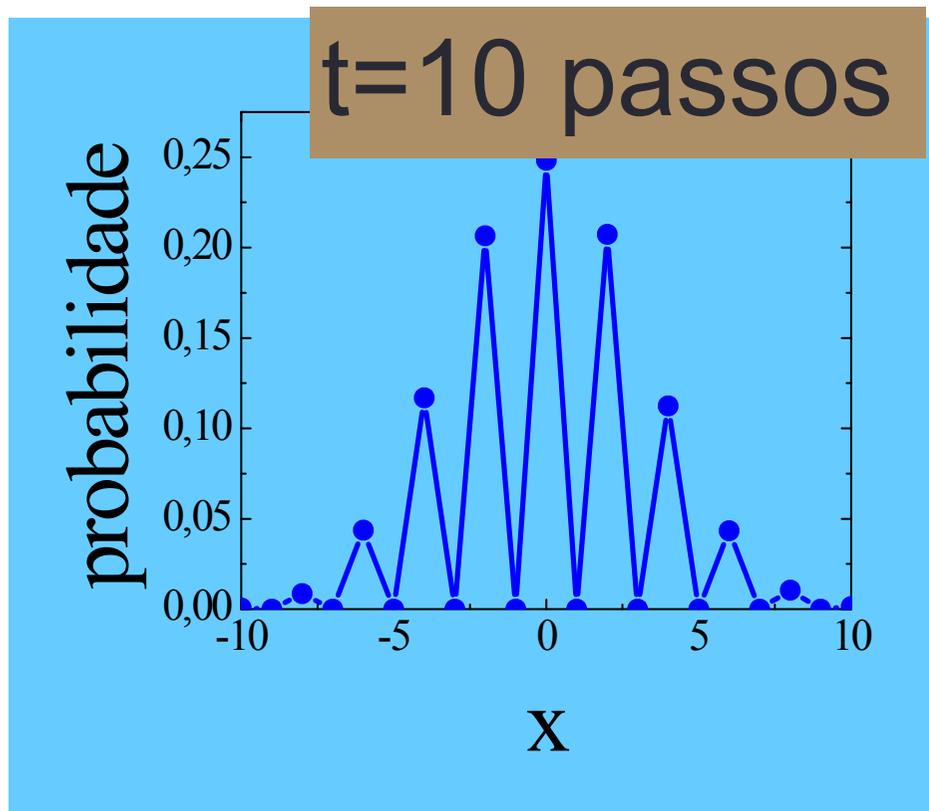
Satisfaz a condição de estabilidade

# Random walk e difusão

$t=0$



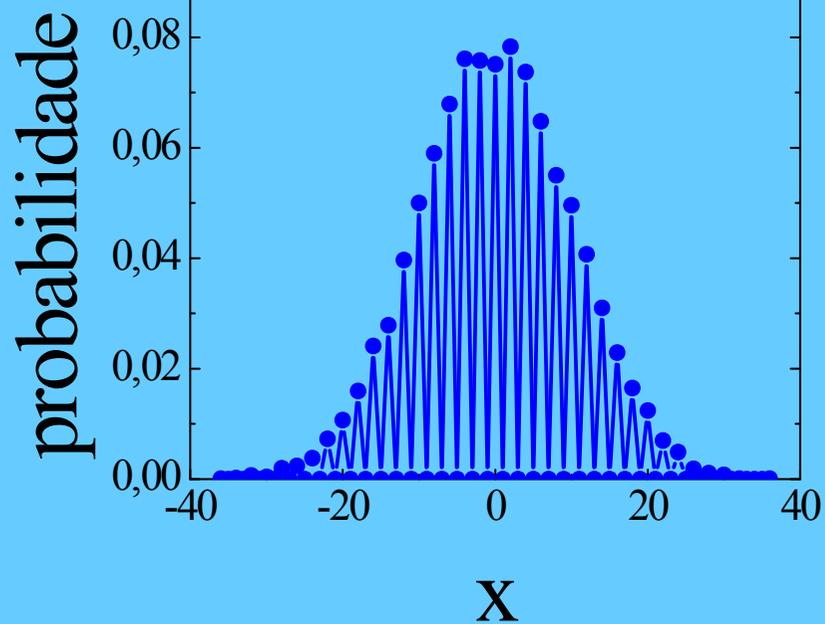
# Random walk e difusão



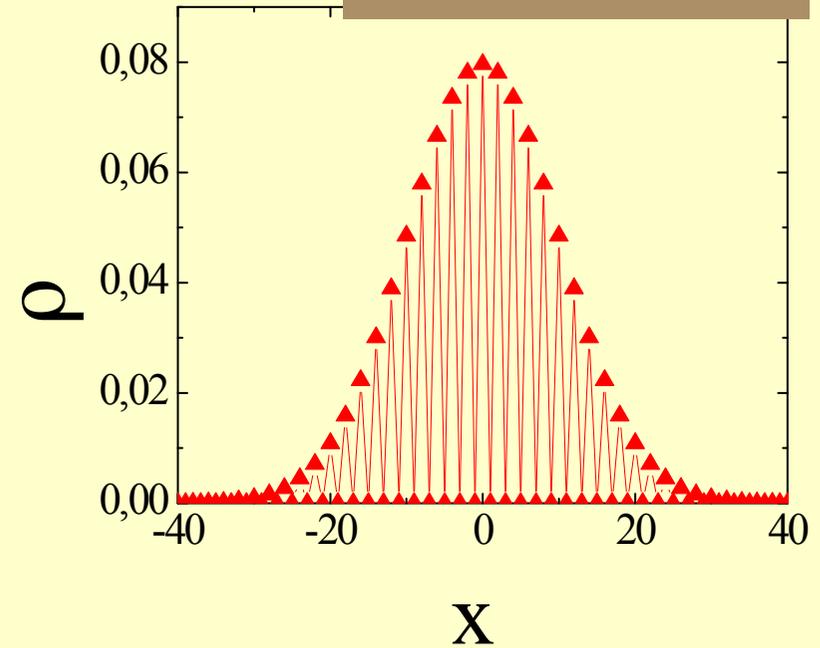
$$-6 < X < 6$$

# Random walk e difusão

$t=100$  passos



$t=100\Delta t$



$-20 < x < 20$

$$\sigma = \sqrt{2Dt}$$

$$t = 10\Delta t$$



$$x \sim 10$$

$$t = 100\Delta t$$

$$\sim -6 < x < 6$$



$$x \sim \sqrt{20t}$$

$$\sim -20 < x < 20$$

# Oscilação da densidade - RW

Se um RW começa da origem e dá um número par de passos de tamanho 1 ele só pode estar num sítio par!

# Oscilação da densidade - difusão

Densidade inicial concentrada em  
um único sítio:  $\rho(0,0)=1.0$

Menor dimensão do sistema

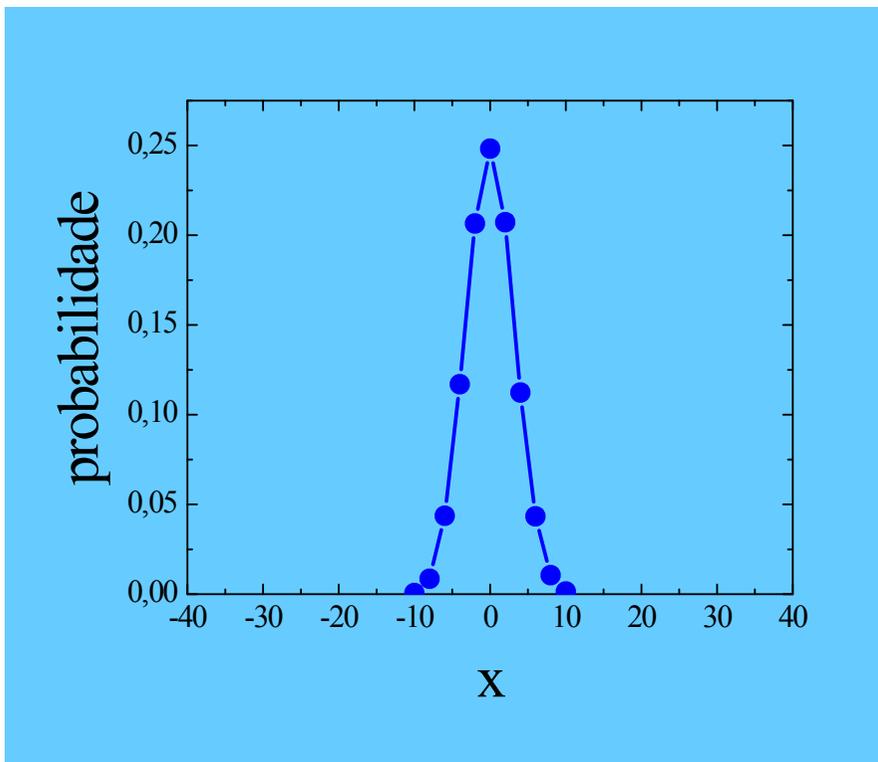
Singularidade:  
delta de Dirac, carga puntual

# Soluções

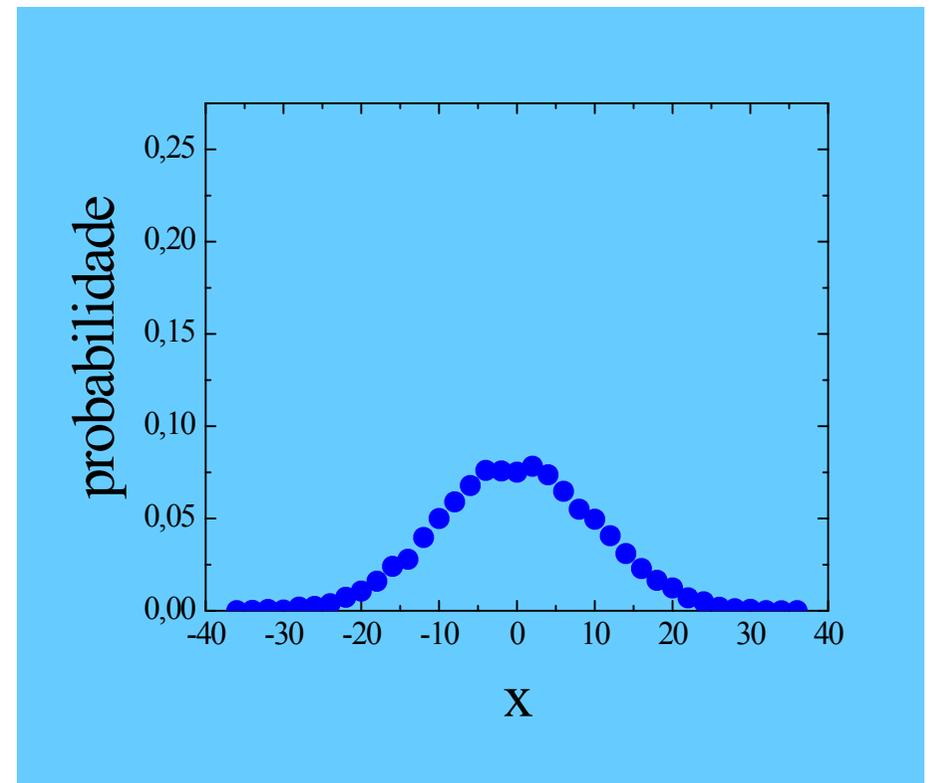
Tomar a média sobre sítios adjacentes (RW-aula passada)

# Bin=2 RW

t=10 passos



t=100 passos



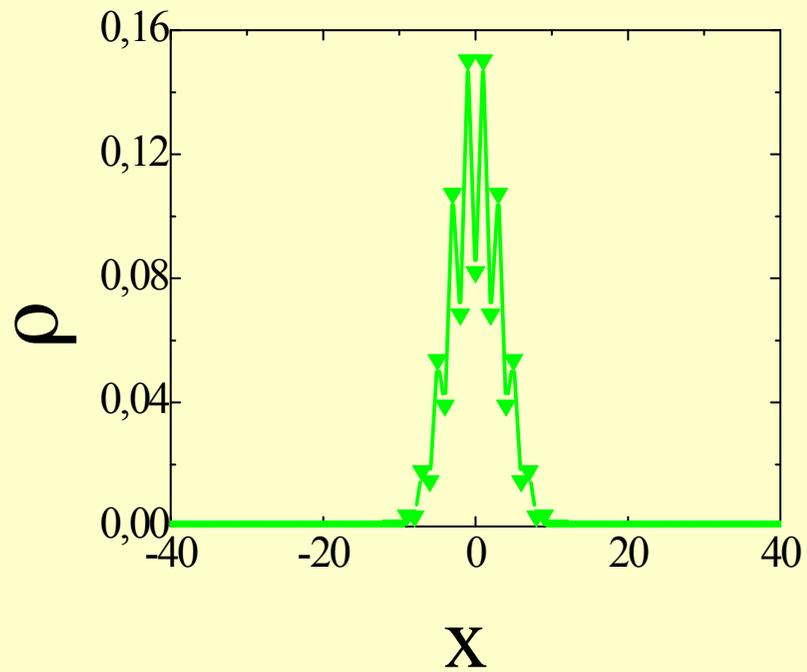
# Soluções

Tomar a média sobre sítios adjacentes (RW-aula passada)

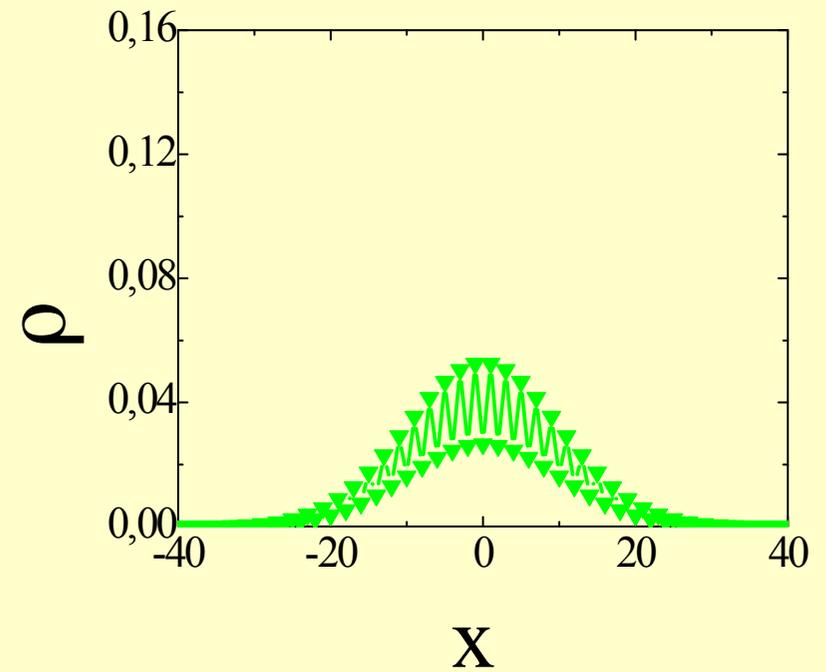
Espalhar a densidade inicial sobre vários sítios

# Largura inicial $w=3$ sítios

$t=10\Delta t$

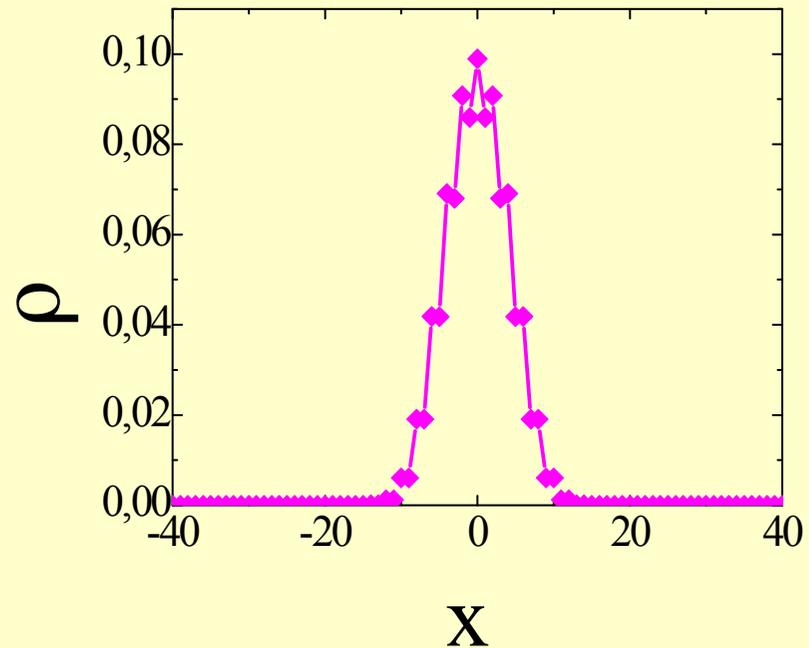


$t=100\Delta t$

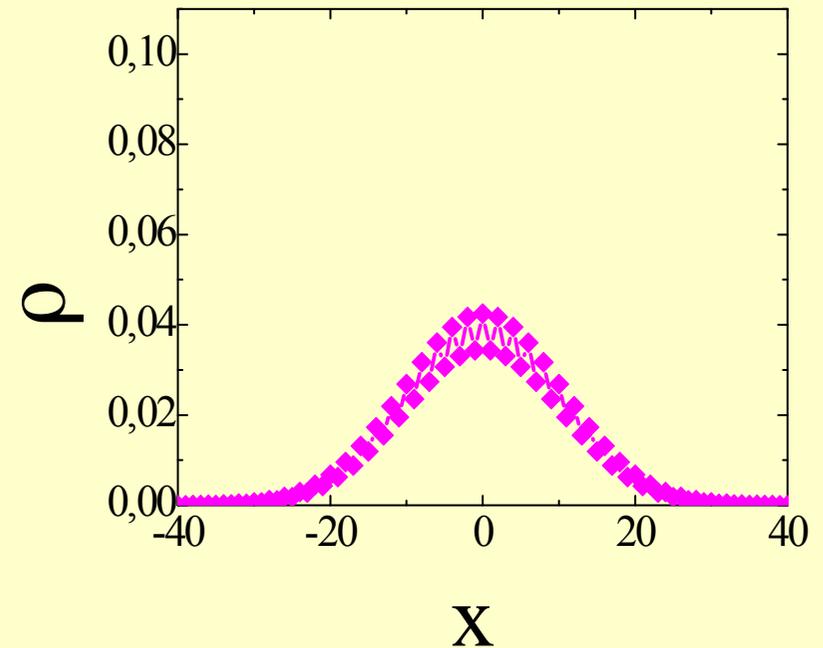


# Largura inicial $w=9$ sítios

$t=10\Delta t$

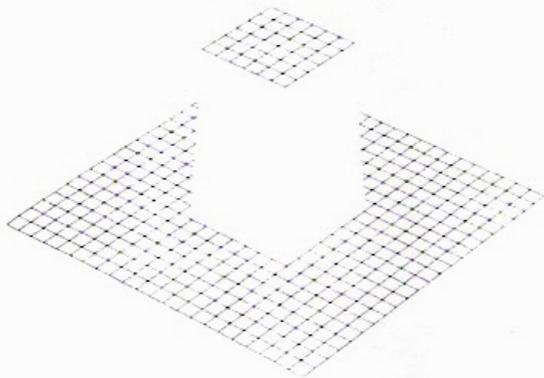


$t=100\Delta t$

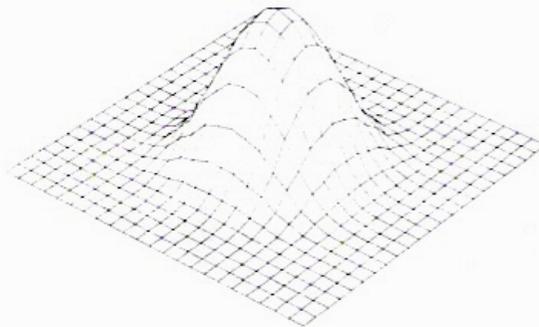


# Difusão em 2D

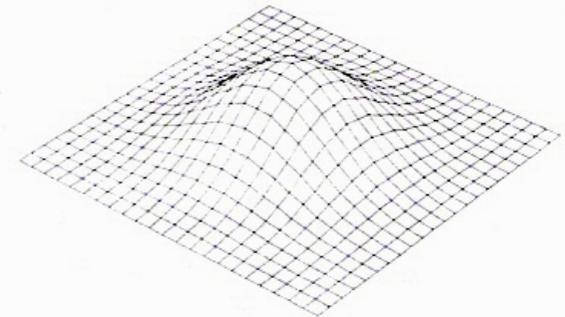
$t=0$



$t=6\Delta t$



$t=20\Delta t$



$\Delta t=0.25, \Delta x=1.0, D=1.0, |x,y| \leq 10$

Estabilidade: mais restritiva em  $\Delta t$

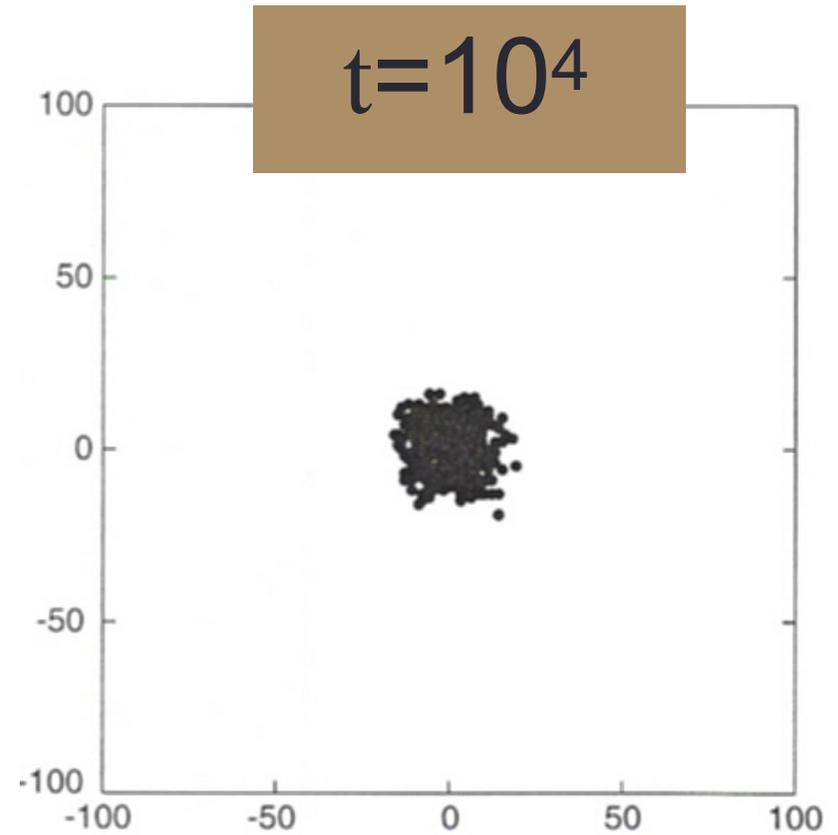
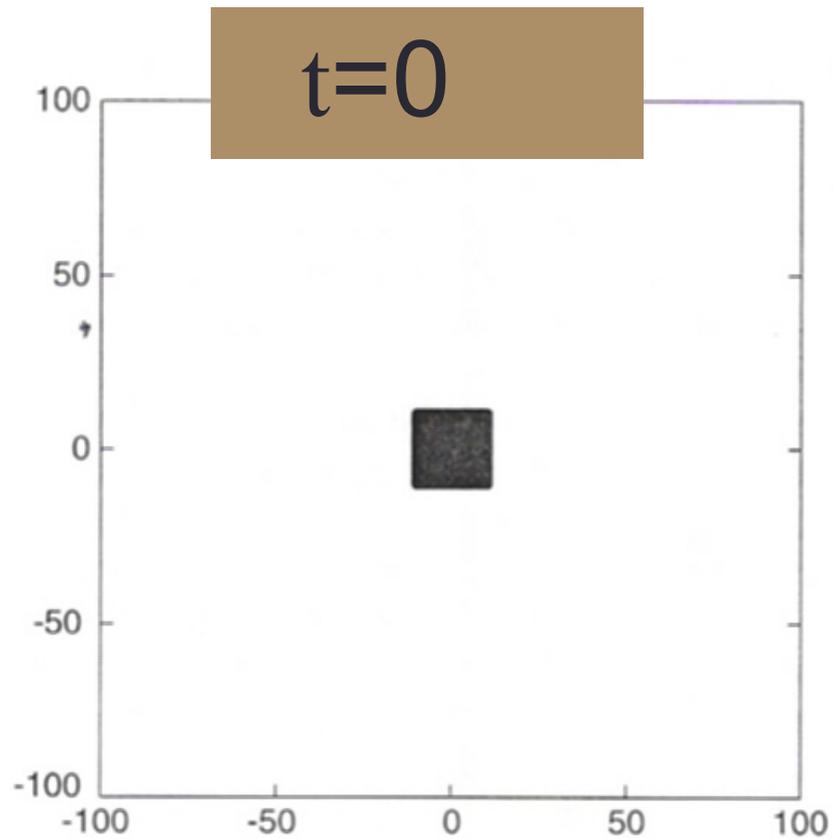
# Café com creme – Como fazer RW ?

Cada molécula executa um random walk em uma rede 2D

Permitimos múltipla ocupação em cada sítio

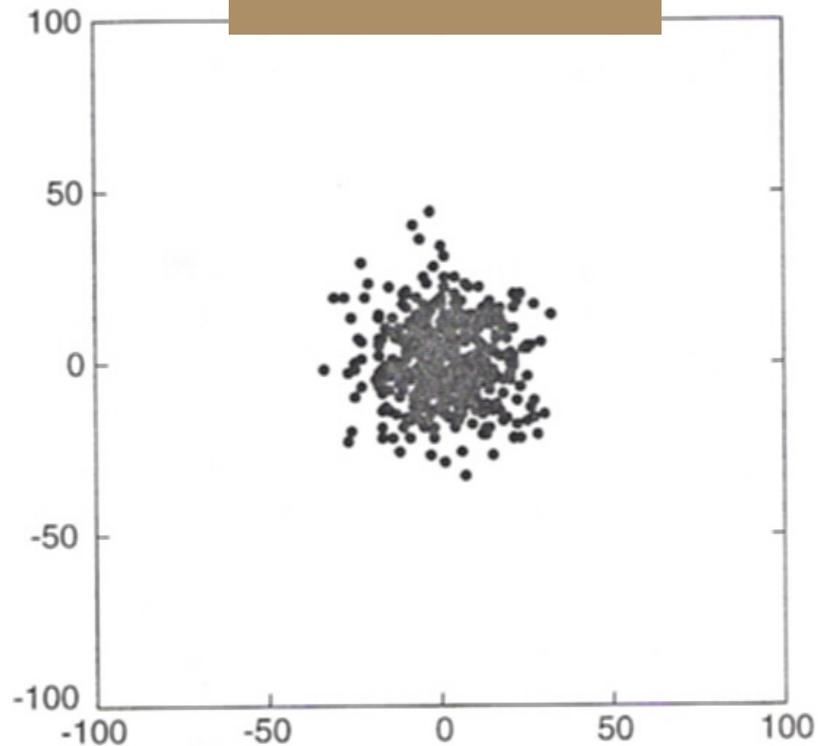
A cada passo escolhemos uma molécula aleatoriamente

# 400 moléculas em uma rede 200x200

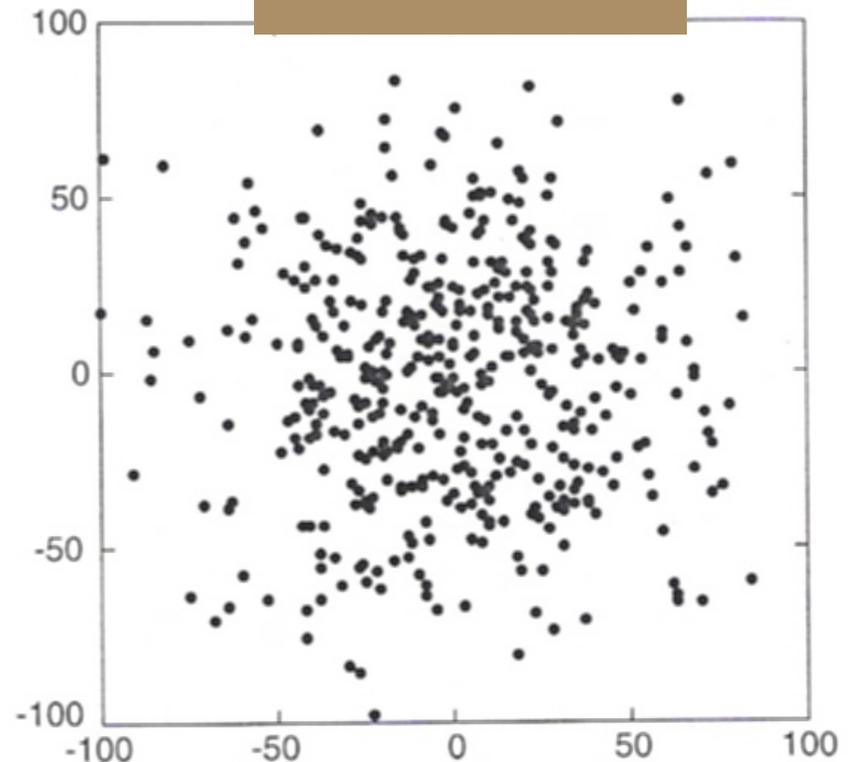


# Passando o tempo

$t=10^5$



$t=10^6$



comportamento difusivo

# Entropia

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{d'Q_R}{T}$$

Função de estado

## 2ª lei da termodinâmica

$$\Delta S \geq 0$$

t = 0



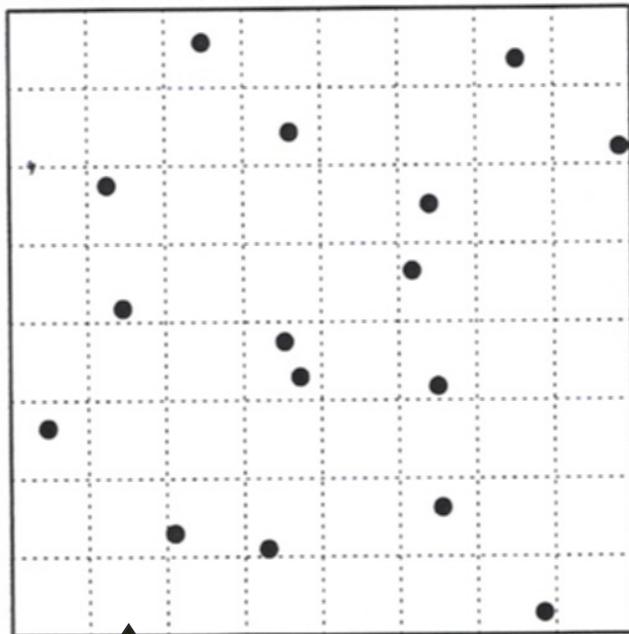
Entropia baixa

t grande



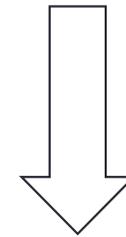
Entropia alta

# Entropia para café com creme



$i$  células

grid:  $8 \times 8 = 64$



Não é igual a rede

# Para 1 molécula de creme

Estado  $i$ : molécula localizada na célula  $i$  do grid

$P_i$  = probabilidade de encontrar a molécula no estado  $i$  em um determinado  $t$

# Entropia

$$S = k \ln \Omega$$

Medida do grau de desordem do sistema

$\Omega$  número de estados acessíveis

$$\Omega = 1$$

$$S = 0$$

Muito ordenado

$$\Omega \gg 1$$

$S$  grande

Muito desordenado

# Definição estatística de entropia

$$S = - \sum_i P_i \ln P_i$$

$$\sum_i$$



Soma sobre todas as células do grid

Muitas moléculas: cálculo de  $P_i$

## 2ª lei da termodinâmica

$$\Delta S \geq 0$$

$t=0$



Entropia baixa

Creme TODO no centro da xícara



$$S = 0$$

Creme em torno do centro da xícara



$S$  pequeno

# 2ª lei da termodinâmica

$t$  grandes

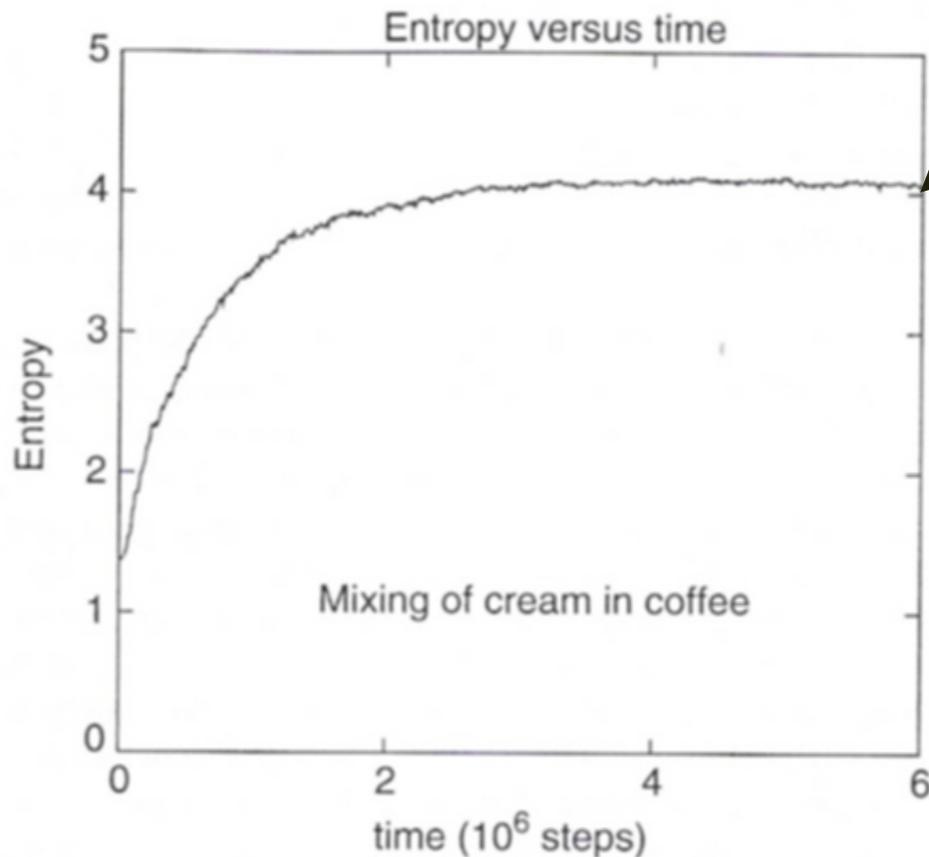


Entropia alta

Hipótese ergódica:  
todos os estados de  
um sistema em  
equilíbrio vão ser  
ocupados com igual  
probabilidade

$$P_i = 1/64$$

# 2ª lei da termodinâmica



$$-\sum (1/64) \ln(1/64) = 4.16$$

As partículas se espalham para ocupar todos os estados possíveis e maximizam a entropia

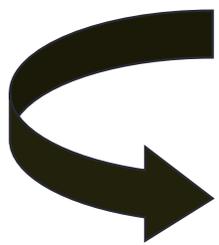
# Modelos de crecimiento de cluster

Modelo de Eden

Modelo DLA  
Diffusion-limited  
aggregation

# Modelo de Eden

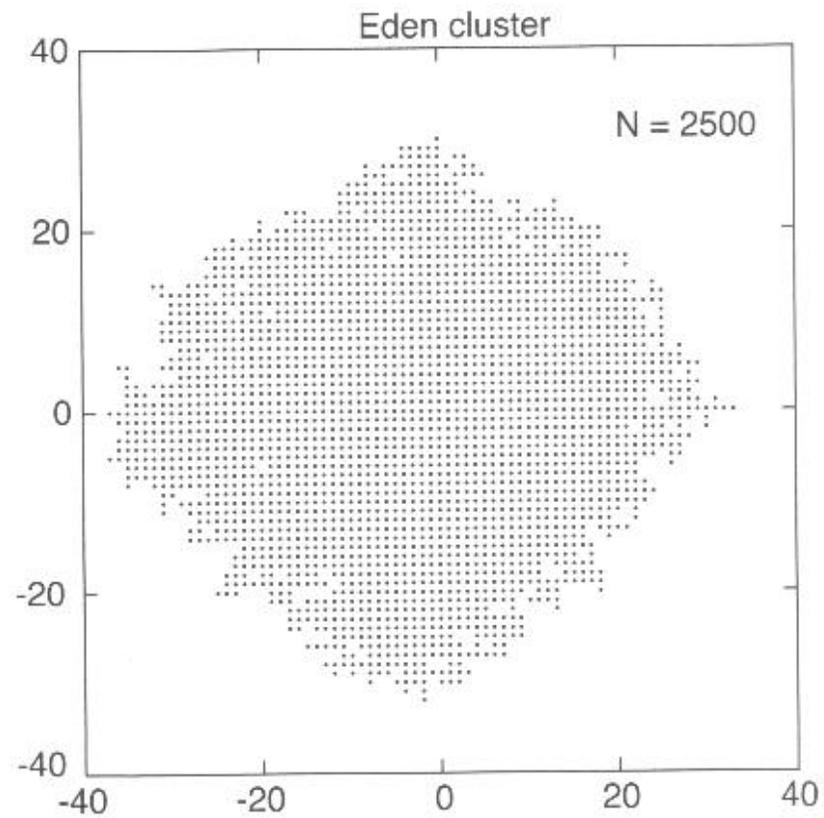
- ⇒ Escolha uma semente  $(0,0)$
- ⇒ encontre o perímetro do cluster  $(\pm 1,0)$  e  $(0,\pm 1)$
- ⇒ escolha aleatoriamente um sítio do perímetro para ocupar



- ⇒ encontre o perímetro do novo cluster
- ⇒ escolha aleatoriamente um sítio do perímetro para ocupar

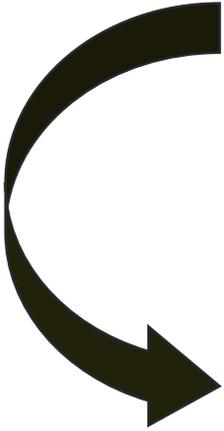
⇒ até o tamanho desejado

# Modelo de Eden



# DLA

⇒ Escolha uma semente (0,0)



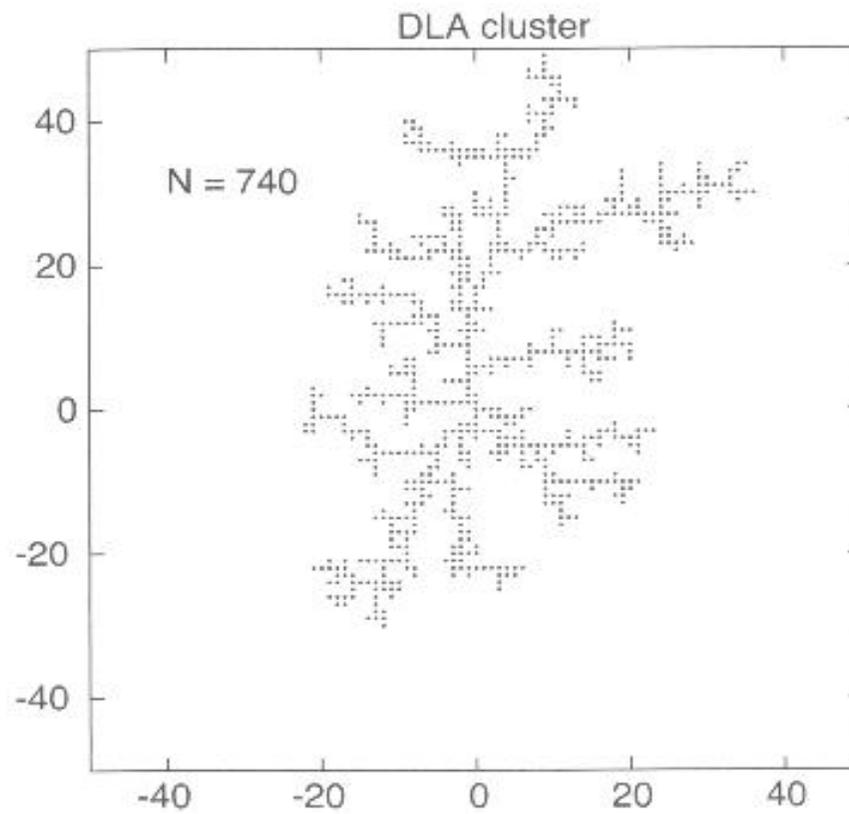
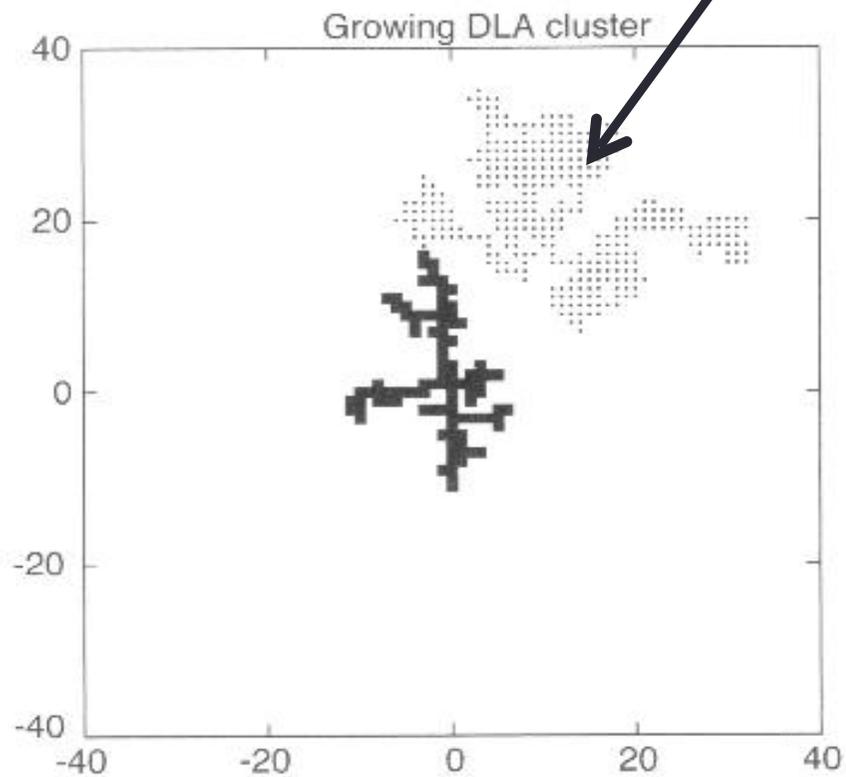
⇒ Solte uma partícula de uma posição aleatória  $(x,y)$  e deixe fazer um random walk

⇒ Quando e se a partícula chegar ao perímetro ela passa a fazer parte do cluster

⇒ até o tamanho desejado

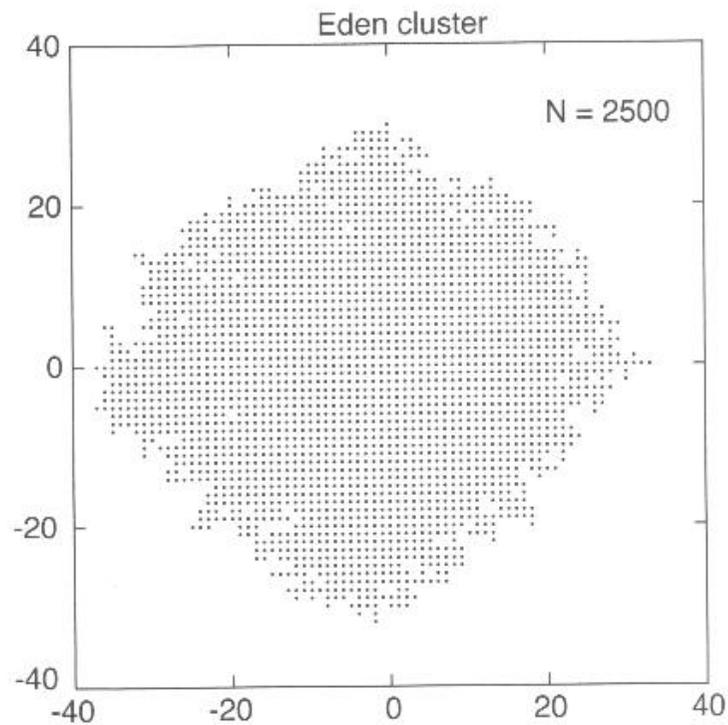
# DLA

Visitado pelo andarilho

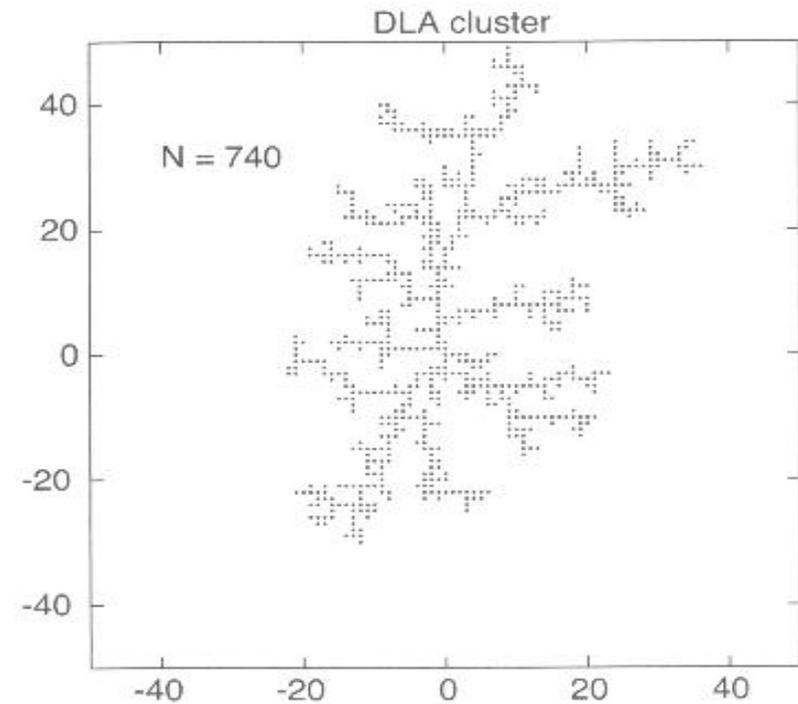


# Aparência muito diferente

**Eden**



**DLA**



**Como quantificar?**

# Dimensão fractal

Aro



$$m(r) = 2\pi r \sim r$$

Disco



$$m(r) = \sigma\pi r^2 \sim r^2$$

$$m \sim r^d$$

esfera



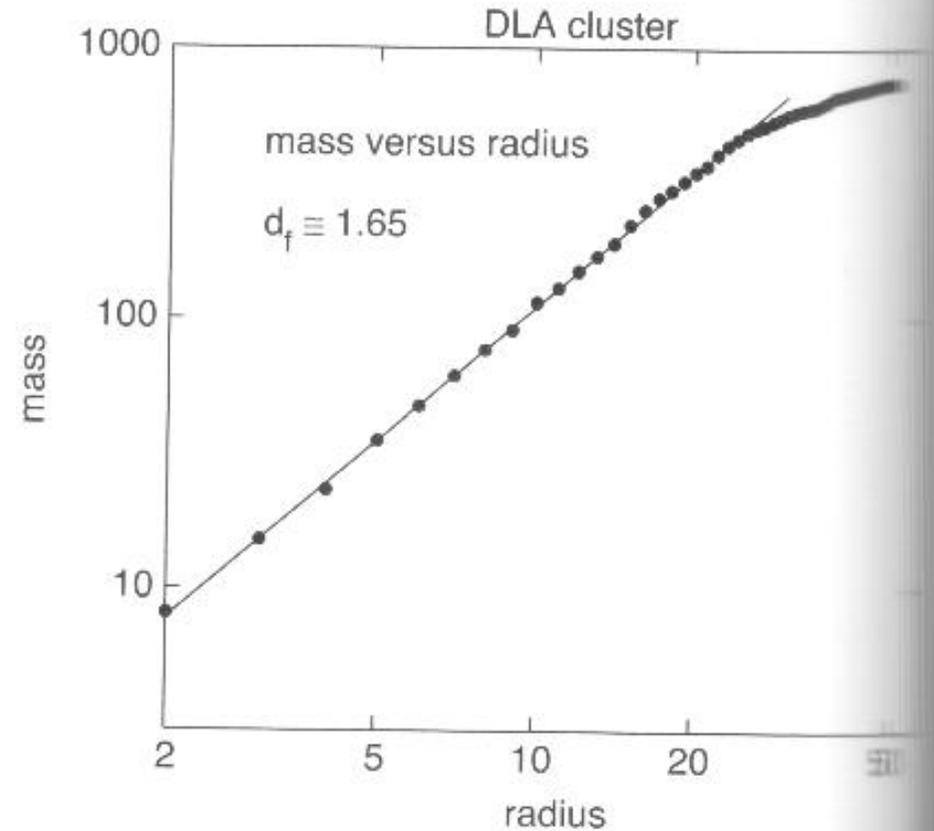
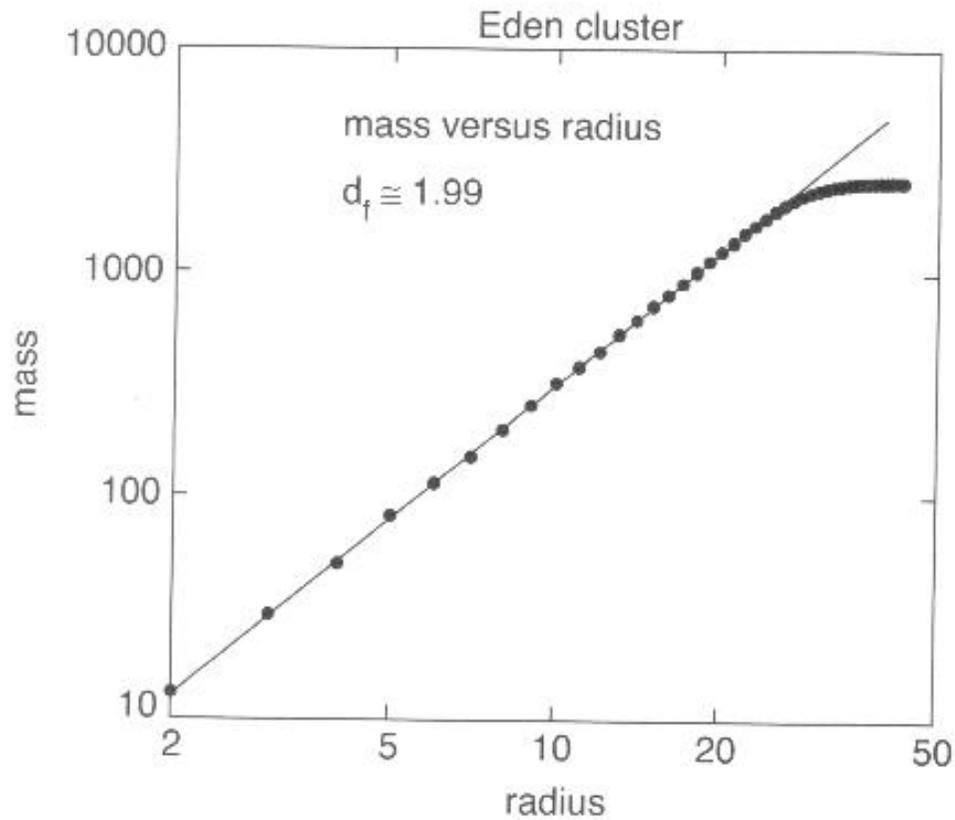
$$m(r) = \frac{4\pi\rho}{3} r^3 \sim r^3$$

cluster



$$m(r) \sim r^{d_f}$$

# Dimensão fractal



$$\log m = d_f \log r$$