



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

**Simulações computacionais de caminhadas
aleatórias em um poro com adsorção nas
paredes**

Fábio Sousa Queiroz
fabioqueiroz@id.uff.br

Orientador:Fábio David Alves Aarão Reis
reis@id.uff.br

Simulações computacionais de caminhadas aleatórias em um poro com adsorção nas paredes

Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da UFF como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Física.

Brasil
2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

Q3s Queiroz, Fabio Sousa
Simulações computacionais de caminhadas aleatórias em um
poro com adsorção nas paredes / Fabio Sousa Queiroz. - 2023.
44 f.: il.

Orientador: Fabio David Alves Aarão Reis.
Coorientador: Nathann Teixeira Rodrigues.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Física, Niterói, 2023.

1. Mecânica Estatística. 2. Passeio aleatório. 3.
Difusão. 4. Dessorção. 5. Produção intelectual. I. Reis,
Fabio David Alves Aarão, orientador. II. Rodrigues, Nathann
Teixeira, coorientador. III. Universidade Federal Fluminense.
Instituto de Física. IV. Título.

CDD - XXX



INSTITUTO DE FÍSICA

Universidade Federal Fluminense

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RUA GAL MILTON TAVARES DE SOUZA, SN

24210-346 – NITERÓI - RIO DE JANEIRO

TEL: (21)2629-5878 - FAX: 2629-5887

E-MAIL: cpg@ if.uff.br

Ata dos trabalhos finais da Comissão Examinadora da dissertação apresentada por **Fábio Sousa Queiroz**. No vigésimo terceiro dia do mês de outubro de dois mil e vinte e três, às quinze horas, reuniram-se de forma remota os membros da Comissão Examinadora constituída pelos professores doutores Fábio David Alves Aarão Reis (IF/UFF), Ervin Kaminski Lenzi (UEPG) e Fernando Albuquerque de Oliveira (IF/UFF); sob a presidência do primeiro, para prova pública de apresentação da dissertação intitulada ***“Simulações computacionais de caminhadas aleatórias em um poro com adsorção nas paredes”***, tendo em vista as exigências do Regulamento Específico do curso de Física relacionadas com a conclusão do Mestrado em Física pela Universidade Federal Fluminense. A dissertação foi elaborada sob a orientação do professor Fábio David Alves Aarão Reis e coorientação do professor Nathann Teixeira Rodrigues. Após a exposição do trabalho, o aluno respondeu às questões formuladas pelos integrantes da Comissão Examinadora, que apresentou parecer no sentido de aprová-lo. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora e pelo mestrando.

Niterói, vinte e três de outubro de dois mil e vinte e três.

Dr. Fábio David Alves Aarão Reis

Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira

Fábio Sousa Queiroz

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Vera Lucia Sousa, e pai, João Virgilio Queiroz Dias, que desde sempre me incentivaram a estudar, e a minha esposa, Emanuella Luchesy, pelo apoio durante o mestrado.

Agradecimentos

A minha família, principalmente minha mãe, Maria Vera Lúcia Sousa, que sempre esteve ao meu lado, meu pai João Virgílio Queiroz Dias, que sempre me apoiou.

À Emanuella Luchesy, minha esposa, que suportou todas as dificuldades me incentivando sempre a continuar.

Ao Professor Fábio Reis, que aceitou me orientar, e pela paciência e dedicação.

Ao Professor Nathann Rodrigues, pela paciência, pela disponibilidade e disposição em me ajudar nesse trabalho.

Resumo

Nesta dissertação, foi estudado um modelo de caminhadas aleatórias de um traçador em um poro de seção reta quadrada, com comprimento muito maior que a largura daquela seção, com adsorção e dessorção nas paredes do poro e difusão superficial mais lenta que no meio do poro (bulk). Foi medido o deslocamento quadrático médio ao longo do comprimento do poro para vários valores dos parâmetros do modelo, que são a probabilidade de dessorção e a probabilidade de passos superficiais. Na simulação do passeio aleatório, uma das metodologias utilizadas consiste numa sequência de tentativas de executar um passo para sítios primeiros ou segundos vizinhos, que podem ser ou não aceitas, e onde o tempo é incrementado até que o número máximo de passos pré-determinado seja atingido. No segundo método, conhecido como Monte Carlo cinético, o traçador salta para um novo sítio escolhido sem tentativas de passos rejeitadas, e o tempo é atualizado para cada salto executado. Três diferentes regimes de escala foram identificados: residência dominante no bulk; residência dominante na superfície com deslocamento dominante no bulk; residência e deslocamento dominante na superfície. Os coeficientes de difusão calculados nas simulações foram comparados com resultados analíticos.

Palavras-chave: Adsorção, difusão, dessorção, Monte Carlo cinético, passeio aleatório.

Abstract

In this dissertation, a model of random walks of a tracer in a pore with a square cross section was studied, with a length much greater than the width of that section, with adsorption and desorption on the pore walls, and surface diffusion slower than in the pore bulk. The mean square displacement along the pore length was measured for various values of the model parameters, which are the probability of desorption and the probability of surface hops. In the random walk simulation, one of the methodologies used here consists of a sequence of attempts to execute a hop to first or second neighboring sites, which may or may not be accepted, and where the time is incremented until the predetermined maximum number of steps is reached. In the second method, known as kinetic Monte Carlo, the tracer jumps to a new chosen site without rejected hop attempts, and the time is updated for each performed jump. Three different scaling regimes were identified: dominant residence in the bulk; surface-dominant residence with bulk-dominant displacement; residence and dominant displacement on the surface. The diffusion coefficients calculated in the simulations were compared with analytical results.

Keywords: Adsorption, diffusion, desorption, kinetic Monte Carlo, random walk.

Sumário

1	Introdução	5
2	Conceitos Básicos	7
2.1	Caminhada aleatória	7
2.1.1	Deslocamento	7
2.1.2	Deslocamento médio	9
2.1.3	Deslocamento quadrático médio	11
2.2	Relação entre a caminhada aleatória e difusão	13
2.3	Outros modelos de caminhadas aleatórias e difusão	16
2.4	Modelo de caminhadas aleatórias, adsorção e dessorção em um poro	17
3	Métodos	21
3.1	Método direto - tentativa e erro	22
3.2	Monte Carlo cinético	23
3.3	Verificação do algoritmo pelo cálculo do MSD após um único passo	25
4	Resultados	29
4.1	Difusão em membrana com poros de seção reta quadrada . . .	29
4.2	Cálculo analítico do coeficiente de difusão	34
5	Conclusão	40

Listas de Figuras

2.1	A partícula, representada pelo círculo, poderá saltar para a direita com probabilidade p , e para esquerda com probabilidade q . Cada salto tem comprimento a	8
2.2	Passo aleatório em uma dimensão com $N = 10000$ e $a = 1$. . .	9
2.3	Deslocamento quadrático médio em função do número de passos da caminhada aleatória. A linha pontilhada no gráfico é o resultado do cálculo analítico e os círculos vermelhos e verdes são os resultados da simulação em 1d e 3d, respectivamente. Foram simulados 10^6 caminhantes com 10^3 passos.	12
2.4	As partículas se deslocam para a direita, ou esquerda com igual probabilidade e com passos de tamanho a . n_2 partículas estão a direita da posição $x + \frac{a}{2}$ e n_1 à esquerda.	13
2.5	A figura mostra uma caixa entre os pontos $x - a/2$ e $x + a/2$ com área transversal A . Considerando $x - a$ o ponto de maior concentração, $x + a$ o ponto de menor concentração e x o ponto de concentração intermediária, a densidade de corrente atravessa as duas áreas A da caixa no sentido positivo do eixo x	14
2.6	Esquema da membrana com poros paralelos.	17
2.7	a) Seção reta quadrada de largura W do poro. b) Seção longitudinal do poro de comprimento L . Os quadrados preenchidos com cinza designam os sítios sólidos da parede do tubo, enquanto quadrados preenchidos com marrom e branco são, respectivamente, sítios de superfície e de bulk.	18

2.8	a) Organização dos tipos de sítios em um dos cantos do tubo, sendo o bulk representado pela parte branca, a superfície pela parte marrom e o sólido pela parte cinza. b) Probabilidades dos saltos indicados.	19
3.1	Fluxograma do método Monte Carlo cinético.	25
3.2	Ilustração do traçador ocupando sítio a) do canto, b) superfície ao lado do canto, c) superfície longe do canto, d) bulk.	26
4.1	MSD para $t \leq 10^7$, com $P_S = P_D = 10^{-4}$	30
4.2	(a) Gráfico do MSD em um poro de largura $W = 10$ para $t \approx 10^7$, $P_S = P_D = 10^{-4}$ com 10^6 traçadores.(b) Gráfico do coeficiente de difusão para as mesmas probabilidades.	31
4.3	Perspectiva da caminhada do traçador no poro em diferentes probabilidades com o mesmo tempo de difusão. Os quadrados ilustram as caminhadas vistas da parte de cima do poro. (a) O traçador se difundindo predominantemente no bulk, para $P_S = P_D = 10^{-1}$. (b) O traçador tem maioria dos passos no bulk e com maior permanência na superfície do poro para $P_D = 10^{-1}$ e $P_S = 10^{-6}$. (c) Para $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-6}$, o traçador permanece e se difunde predominantemente na superfície.	32
4.4	Coeficientes de difusão para $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-1}$, $P_S = 10^{-6}$ e $P_D = 10^{-1}$, $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-6}$ para $W = 10$	33
4.5	Deslocamento quadrático médio do traçador para (a) $W = 10$ e (b) $W = 80$, executando 10^6 passos.	38

Listas de Tabelas

3.1	Tabela dos resultados dos MSDs para diversos parâmetros do modelo. As simulações foram feitas com 10^6 traçadores.	
		28
4.1	Coeficientes de difusão estimados nas simulações para diversos valores dos parâmetros do modelo.	34
4.2	Resultados dos coeficientes de difusão do cálculo analítico e das simulações para $W = 40$, P_S variando de 10^{-1} a 10^{-6} , P_D fixado como 10^{-6}	37
4.3	Coeficientes de difusão com probabilidades $P_S = P_D = 10^{-6}$ para diferentes tamanhos de W	39

Capítulo 1

Introdução

A difusão mássica é um processo em que há transporte de um material em um meio, seja ele sólido, líquido ou gasoso, como consequência de diferenças de concentrações daquele material. Esse processo é resultado de movimentos moleculares aleatórios de uma parte do sistema para outra [1]. Seja qual for o estado da matéria, verifica-se a presença do fenômeno da difusão mássica em processos tecnológicos envolvendo separação de componentes, adsorção em meios porosos, absorção, secagem, combustão, cristalização, extração, lixiviação e destilação[2]. O processo difusivo é estudado em diversos campos do conhecimento, englobando da Física à Química, da Biologia à Sociologia.

O meio poroso é um corpo sólido com canais que podem ser caracterizados por várias formas geométricas. Átomos, moléculas ou outras partículas, que chamamos genericamente de traçadores, podem se mover naqueles canais, que são chamados de poros, e que podem ser interconectados ou não-interconectados. Em qualquer caso, a restrição de que um traçador se mova somente nos poros limita a sua difusão.

A tortuosidade é uma grandeza ligada à topologia do material, refletindo a eficiência ou não dos seus caminhos de percolação, ou seja, está ligado à geometria dos poros. Em um único poro curvo, é a razão entre o tamanho da curva e a distância entre suas extremidades [3]. Uma tortuosidade aparente está relacionada com o processo de adsorção, uma vez que este processo aumenta o tempo de difusão entre dois pontos distantes entre si.

Existem muitas aplicações de difusão de traçadores em meios desordenados e por isso foram desenvolvidos muitos modelos [4, 5]. O traçador pode ser uma molécula, íon ou agregado utilizado para verificar a geometria de um sistema ou um componente em um processo dinâmico [6].

Nesse trabalho, será apresentado o estudo da caminhada aleatória de um traçador em um poro formado por sítios bulk, superfície e sólidos em uma rede cúbica simples. O processo ocorre em um poro com formato de tubo de secção reta quadrada e comprimento muito maior que a largura daquela seção. O trabalho vai verificar os regimes de difusão para diferentes probabilidades de dessorção e diferentes probabilidades de saltos na superfície do poro, determinando o coeficiente de difusão ao longo do comprimento do tubo.

Nas simulações do modelo, foram utilizados dois métodos. No primeiro, chamado de tentativa e erro, o traçador realiza tentativas de salto para sítios primeiros ou segundos vizinhos, de acordo com as probabilidades de adsorção e dessorção, incrementando um tempo τ para cada tentativa aceita ou não. O segundo método, chamado Monte Carlo cinético, adapta o acréscimo de tempo em cada passo pois é livre de rejeição de saltos. Os resultados obtidos buscam apontar as relações entre a largura W do poro, as probabilidades de adsorção, dessorção e difusão na superfície e no bulk, e o coeficiente de difusão.

Essa dissertação está organizada da seguinte maneira: No Capítulo 2 são abordados conceitos básicos como deslocamento quadrático médio na caminhada aleatória e sua relação com a difusão, além do modelo de caminhadas aleatórias com adsorção e dessorção em um poro. No capítulo 3, são introduzidos os métodos de tentativa e erro e de Monte Carlo Cinético, ambos usados para o desenvolvimento da simulação. Verificamos o algoritmo pelo cálculo analítico do deslocamento quadrático médio após um único passo. No capítulo 4 são discutidos os resultados encontrados no cálculo analítico e da simulação, como os regimes de difusão em que o traçador move-se predominantemente pelo bulk, ou com poucos saltos em sítios superficiais ou se difundindo predominantemente pela superfície. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

Capítulo 2

Conceitos Básicos

Neste capítulo serão abordados conceitos básicos para o desenvolvimento desse trabalho, como caminhada aleatória, coeficiente de difusão e o modelo de difusão e adsorção em um poro.

2.1 Caminhada aleatória

O modelo da caminhada aleatória é geralmente apresentado com o exemplo do passeio do bêbado que escolhe aleatoriamente o próximo passo para a direita ou para a esquerda [7, 8]. O problema da caminhada aleatória já foi bastante estudado, como no problema em que uma cadeia polimérica flexível é substituída por um passeio aleatório em uma rede periódica[9], na conexão entre passeio aleatório e redes elétricas[10]. Alguns problemas físicos são representados por este modelo, como a difusão de uma molécula em um gás, em que se deseja saber, por exemplo, o seu avanço médio em um meio com outras moléculas, ou o movimento de uma molécula em um meio poroso.

2.1.1 Deslocamento

Para melhor entendermos o problema da caminhada aleatória, será inicialmente discutida a caminhada em uma dimensão, como na figura 2.1.

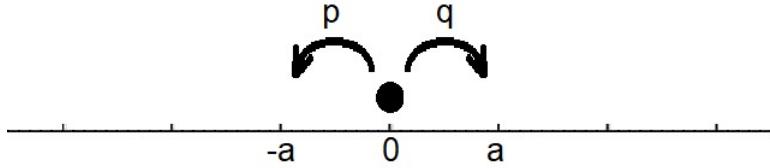


Figura 2.1: A partícula, representada pelo círculo, poderá saltar para a direita com probabilidade p , e para esquerda com probabilidade q . Cada salto tem comprimento a .

As probabilidades de escolha de salto para a direita ou esquerda são p e $q=1-p$, respectivamente. O tamanho do passo é sempre o mesmo, tendo comprimento a , e os intervalos de tempo entre os dois passos são iguais a τ . A soma dos deslocamentos sucessivos para a direita(n_1) e esquerda(n_2) é igual ao número total N de passos:

$$N = n_1 + n_2 \quad (2.1)$$

Depois de N passos, a posição é dada em termos da diferença entre n_1 e n_2 :

$$x = ma = (n_1 - n_2) \cdot a \quad (2.2)$$

O valor de m pode ser dado em função de n_1 ou n_2 e do número N de saltos:

$$\begin{aligned} m &= n_1 - (N - n_1) \\ m &= 2n_1 - N. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Onde

$$x = (2n_1 - N)a \quad (2.4)$$

Em simulações do modelo, calculamos a posição do caminhante a cada passo, como na figura 2.2, que simula 5 caminhantes com 10^4 passos, em que a probabilidade de salto para a direita ou para a esquerda é a mesma.

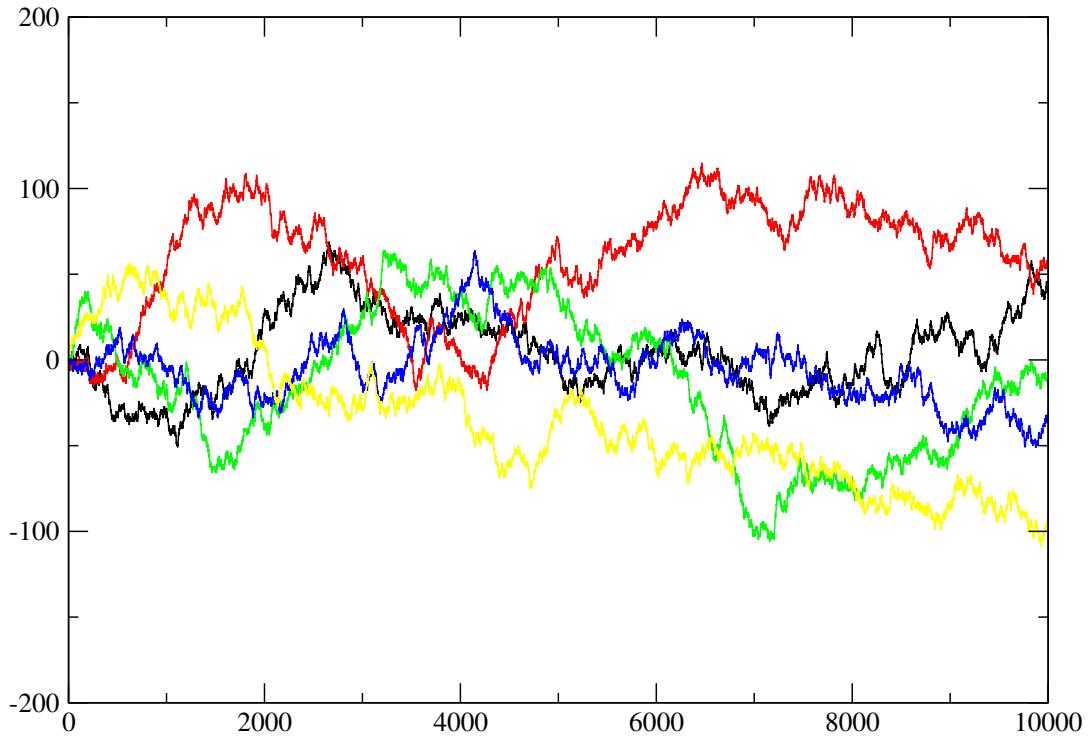


Figura 2.2: Passo aleatório em uma dimensão com $N = 10000$ e $a = 1$

Os caminhantes iniciam o deslocamento na posição $x = 0$ e se distanciam para a direita ou esquerda a medida que aumenta o número de passos. Pode-se observar que o caminhante que atinge a distância máxima da origem teve deslocamento de aproximadamente \sqrt{N} (curva amarela).

2.1.2 Deslocamento médio

Um passeio aleatório com N passos pode ser realizado com muitas combinações diferentes de passos. Um passeio com n_1 passos para a direita e n_2 para a esquerda tem probabilidade

$$p \cdot p \cdot \dots \cdot p \cdot q \cdot q \cdot \dots \cdot q = p^{n_1} \cdot q^{n_2}. \quad (2.5)$$

Isso acontece porque cada passo é independente de seu antecessor. O número de possíveis combinações de n_1 passos para a direita e n_2 para a

esquerda é:

$$\frac{N!}{n_1!n_2!}. \quad (2.6)$$

Pode-se então calcular a probabilidade de n_1 passos para a direita multiplicando as equações 2.5 e 2.6, obtendo:

$$W(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}. \quad (2.7)$$

Para eliminar n_2 faz-se a manipulação da eq. 2.1 com $n_2 = N - n_1$, e substituindo em 2.7, tem-se:

$$W(n_1) = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} p^{n_1} q^{N-n_1}. \quad (2.8)$$

O deslocamento médio dos caminhantes é dado por

$$\langle \Delta x \rangle = \langle m \rangle a, \quad (2.9)$$

com

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1=0}^N W(n_1) n_1. \quad (2.10)$$

Pode-se mostrar que para N passos

$$\langle n_1 \rangle = pN, \quad (2.11)$$

o número médio de passos para a esquerda é calculado de maneira similar[7], onde tem-se

$$\langle n_2 \rangle = qN, \quad (2.12)$$

então, substituindo as equações 2.1 e 2.3 em 2.9, obtém-se

$$\langle \Delta x \rangle = (p - q)Na. \quad (2.13)$$

Para o deslocamento em que as probabilidades p e q são iguais, temos $\langle \Delta x \rangle = 0$. Para o movimento em d dimensões, este resultado pode ser estendido de forma direta devido ao movimento para diferentes direções serem independentes[4].

2.1.3 Deslocamento quadrático médio

O deslocamento quadrático médio (ou "mean square displacement", em inglês, que será abreviado como MSD a partir dessa seção) é uma medida da dispersão das posições dos caminhantes. O deslocamento quadrático em uma caminhada com N passos em uma dimensão é[4, 11, 12]:

$$(\Delta x)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \Delta s_i \right)^2, \quad (2.14)$$

onde $\Delta s_i = \pm 1$. Nesta expressão, no j -ésimo passo, o caminhante se desloca Δs_i , para a direita ou para a esquerda. Calculando a média da eq. 2.14, o MSD é:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta s_i \right)^2 \right\rangle, \quad (2.15)$$

pode-se mostrar que:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_i \langle (\Delta s_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle (\Delta s_i \Delta s_j) \rangle. \quad (2.16)$$

Quando $p = q = 1/2$, os termos cruzados se anulam pelo fato dos passos diferentes serem estatisticamente independentes, ou seja:

$$\langle (\Delta s_i \Delta s_j) \rangle = 0. \quad (2.17)$$

Com isso:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta s_i)^2 \rangle. \quad (2.18)$$

O valor de $\langle (\Delta s_i)^2 \rangle$ é igual para todo passo. Assim sendo, o MSD é dado por:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N a^2. \quad (2.19)$$

O MSD dado pela caminhada em x na eq. 2.19 para o caso unidimensional é proporcional ao número de saltos. Em 3 dimensões, o msd é dado por:

$$\langle (\Delta r^2) \rangle = \langle (\Delta x^2) \rangle + \langle (\Delta y^2) \rangle + \langle (\Delta z^2) \rangle. \quad (2.20)$$

A eq.2.20 expandida possui termos cruzados, que se anulam assim como o segundo termo da eq. 2.16, então:

$$\langle(\Delta r)^2\rangle = \sum_{i=1}^{N_x} \langle(\Delta s_i)^2\rangle + \sum_{j=1}^{N_y} \langle(\Delta s_j)^2\rangle + \sum_{k=1}^{N_z} \langle(\Delta s_k)^2\rangle = (N_x + N_y + N_z)a^2. \quad (2.21)$$

Sabendo que $N = N_x + N_y + N_z$, tem-se que:

$$\langle(\Delta r^2)\rangle = Na^2. \quad (2.22)$$

Através de simulação em 1 e 3 dimensões pode-se obter o MSD, como mostrado na figura 2.3, para $N = 10^3$ passos.

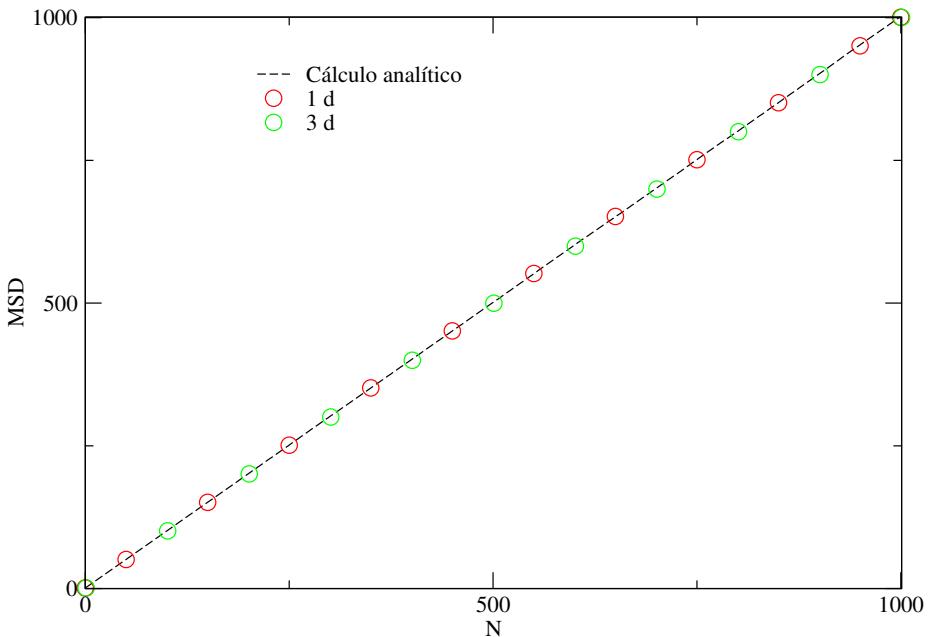


Figura 2.3: Deslocamento quadrático médio em função do número de passos da caminhada aleatória. A linha pontilhada no gráfico é o resultado do cálculo analítico e os círculos vermelhos e verdes são os resultados da simulação em 1d e 3d, respectivamente. Foram simulados 10^6 caminhantes com 10^3 passos.

Os resultados mostram que o MSD das simulações está em concordância

com o cálculo analítico.

2.2 Relação entre a caminhada aleatória e difusão

Para relacionar a caminhada aleatória com a difusão, será apresentado um caso básico, considerando o movimento de muitas partículas ao longo do eixo x. O tempo é discretizado e cada passo é executado em um tempo τ com $p = q = \frac{1}{2}$. Em um tempo t, n_1 partículas estão na posição x e n_2 na posição $x + a$ como mostra a figura 2.4.

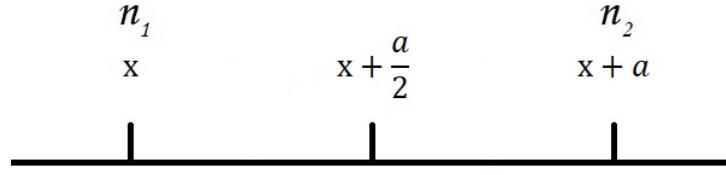


Figura 2.4: As partículas se deslocam para a direita, ou esquerda com igual probabilidade e com passos de tamanho a . n_2 partículas estão a direita da posição $x + \frac{a}{2}$ e n_1 à esquerda.

A densidade de corrente de partículas J_x que atravessa a posição $x + \frac{a}{2}$ é obtida dividindo o número líquido de partículas que se moveram para a direita($\frac{n_1 - n_2}{2}$) pela área normal(A) ao eixo x e pelo intervalo de tempo(τ):

$$J_x \left(x + \frac{a}{2} \right) = -\frac{1}{2} \frac{(n_2 - n_1)}{A\tau}. \quad (2.23)$$

Multiplicando por $\frac{a^2}{a^2}$, obtemos

$$J_x \left(x + \frac{a}{2} \right) = -\frac{a^2}{2\tau} \cdot \frac{1}{a} \left[\frac{n_2}{Aa} - \frac{n_1}{Aa} \right]. \quad (2.24)$$

O coeficiente de difusão é definido como

$$D = \frac{a^2}{2\tau}, \quad (2.25)$$

a concentração na posição $x + a$ é $C(x + a) = \frac{n_2}{Aa}$ e a concentração na posição x é $C(x) = \frac{n_1}{Aa}$, então:

$$J_x \left(x + \frac{a}{2} \right) = -D \frac{1}{a} [C(x + a) - C(x)]. \quad (2.26)$$

No limite em que $a \rightarrow 0$ na eq. 2.26, temos:

$$J_x(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (2.27)$$

A eq. 2.27 é a primeira lei de Fick[13, 14, 2].

Como definido acima, a concentração C é o número de partículas por unidade de volume. Ela é função da posição x e, de modo geral, também pode ser função do tempo t , ou seja, devemos escrever $C(x, t)$. A corrente de difusão tem sentido do ponto de maior concentração para o de menor concentração.

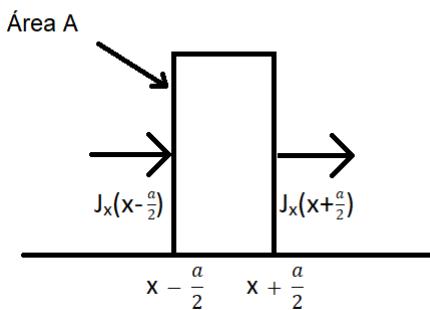


Figura 2.5: A figura mostra uma caixa entre os pontos $x - a/2$ e $x + a/2$ com área transversal A . Considerando $x - a$ o ponto de maior concentração, $x + a$ o ponto de menor concentração e x o ponto de concentração intermediária, a densidade de corrente atravessa as duas áreas A da caixa no sentido positivo do eixo x .

Pode-se determinar a variação temporal da concentração em um intervalo de tempo τ a partir destas densidades de corrente: $J_x(x - \frac{a}{2})A\tau$ partículas partirão de $x - a$ para x e $J_x(x + \frac{a}{2})A\tau$ partirão de x para $x + a$, como mostra a figura 2.5. Assim, o número de partículas no volume Aa , em um tempo τ , varia como:

$$C(x, t + \tau) - C(x, t) = -\frac{A\tau}{Aa} \left[J_x \left(x + \frac{a}{2} \right) - J_x \left(x - \frac{a}{2} \right) \right]$$

$$\frac{C(x, t + \tau) - C(x, t)}{\tau} = -\frac{[J_x \left(x + \frac{a}{2} \right) - J_x \left(x - \frac{a}{2} \right)]}{a}. \quad (2.28)$$

No limite em que $\tau \rightarrow 0$ e $a \rightarrow 0$,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (2.29)$$

A eq. 2.29 é a segunda lei de Fick[4]. Substituindo 2.27 em 2.29:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.30)$$

A eq. 2.30 é a equação de difusão em uma dimensão[15]. Em três dimensões, a equação de difusão é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = D \nabla^2 C. \quad (2.31)$$

Existe uma forma alternativa de obter a equação de difusão a partir do modelo da caminhada aleatória em uma dimensão, sem fazer conexões com as leis de Fick. A probabilidade de um caminhante estar em um sítio na posição x após $N+1$ passos é

$$P_{N+1}(x) = \frac{1}{2}P_N(x-1) + \frac{1}{2}P_N(x+1); \quad (2.32)$$

as probabilidades de estar nas posições $x-1$ e $x+1$ são $P_N(x-1)$ e $P_N(x+1)$, respectivamente, após N passos. A soma das probabilidades na eq. 2.32

satisfaz a condição de normalização. Subtraindo $P_N(x)$ na eq. 2.32 em ambos os lados, tem-se:

$$P_{N+1}(x) - P_N(x) = \frac{1}{2}P_N(x-1) - P_N(x) + \frac{1}{2}P_N(x+1). \quad (2.33)$$

Multiplicando os dois lados da eq. 2.33 por a^2 , dividindo pelo intervalo de tempo τ e rearranjando os termos pode-se chegar em:

$$\frac{P_{N+1}(x) - P_N(x)}{\tau} = \left(\frac{a^2}{2\tau} \right) \left[\frac{P_N(x-1) - 2P_N(x) + P_N(x+1)}{a^2} \right]. \quad (2.34)$$

Nos limites $\tau \rightarrow 0$ e $a \rightarrow 0$, a probabilidade também obedece a equação de difusão:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (2.35)$$

Conhecido o coeficiente de difusão, o MSD pode ser calculado [13]. Em uma dimensão, ele é

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (2.36)$$

e em três dimensões é

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt. \quad (2.37)$$

2.3 Outros modelos de caminhadas aleatórias e difusão

A difusão normal é um processo em que o deslocamento quadrático médio de uma partícula ocorre como função linear do tempo, $\langle r^2(t) \rangle \propto t$. Em meios altamente desordenados, a difusão normal não se aplica devido a algumas propriedades físicas e geométricas. Nestes meios, o deslocamento quadrático médio é dado por [16]

$$\langle r^2(t) \rangle \approx t^{\frac{2}{d_w}} \quad (2.38)$$

com $d_w > 2$ sendo chamada de dimensão da caminhada aleatória. Esta desaceleração do transporte é causada pelo atraso das partículas em difusão nas extremidades pendentes (becos sem saída), gargalos e curvas existentes

na estrutura desordenada [17].

O passeio aleatório tem outras variações, como o *continuous time random walk*, que é uma generalização em que o caminhante espera um tempo aleatório entre cada salto, com distribuições arbitrárias de tamanhos de passo e tempos de espera, que são escolhidos independentemente a cada novo salto de acordo com aquelas distribuições [18]. Este passeio aleatório de tempo contínuo foi introduzido em 1965 por Montroll e Weiss [18] como generalização do processo de difusão para descrever a difusão anômalia.

O formalismo da equação de Langevin [19] também pode ser usado para descrever o movimento de variáveis aleatórias, como o movimento browniano. A equação de movimento de uma partícula resulta das colisões aleatórias entre a partícula e as moléculas presentes no meio.

2.4 Modelo de caminhadas aleatórias, adsorção e dessorção em um poro

O modelo é definido em uma rede cúbica simples com espaçamento de rede $a = 1$. A geometria da membrana é ilustrada na figura 2.6, com poros que não se intersectam.

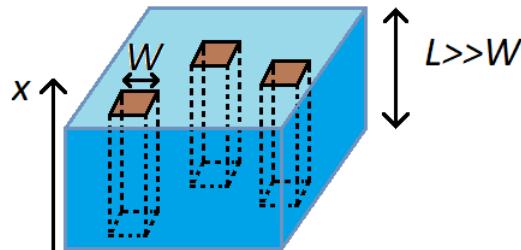


Figura 2.6: Esquema da membrana com poros paralelos.

Definimos o meio poroso com um tubo (poro) preenchido com um fluido cercado por paredes sólidas [20]. O poro possui secção reta quadrada de lado W , ou seja, com W^2 sítios, e comprimento L orientado ao longo do eixo x ,

como mostra a figura 2.7. Consideramos $L \gg W$, de modo que as partículas transportadas no meio (traçadores) não atinjam suas extremidades durante os intervalos de tempo em que calculamos os seus deslocamentos.

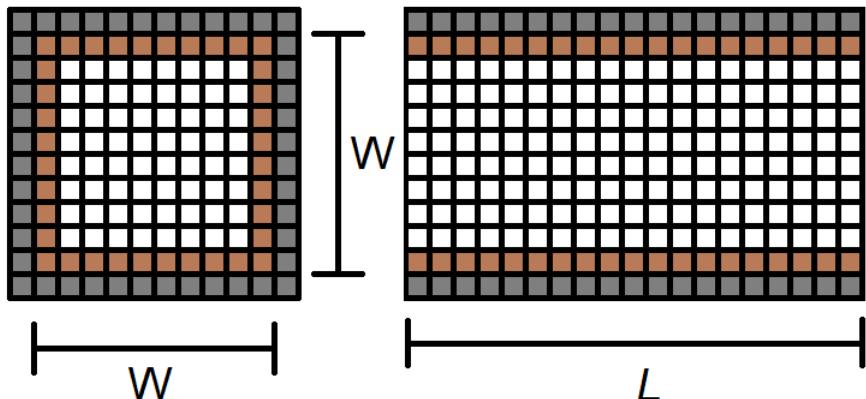


Figura 2.7: a) Seção reta quadrada de largura W do poro. b) Seção longitudinal do poro de comprimento L . Os quadrados preenchidos com cinza designam os sítios sólidos da parede do tubo, enquanto quadrados preenchidos com marrom e branco são, respectivamente, sítios de superfície e de bulk.

A vizinhança de cada sítio é definida por 6 sítios primeiros vizinhos (NN, do inglês "nearest neighbor") e 12 sítios segundos vizinhos (NNN, de "next nearest neighbor") da rede cúbica simples. Definimos sítios de bulk como sendo aqueles sítios do poro que não possuem vizinhos sólidos. Sítios de superfície são aqueles adjacentes às paredes do tubo, possuindo um ou mais vizinhos sólidos, como ilustrado na fig.2.7.

As partículas se movendo no poro são chamadas traçadores e podem representar moléculas, nanopartículas ou partículas coloidais dispersas no fluido. Suporemos que os traçadores não interajam entre si e que cada um ocupe um único sítio do poro, bulk ou superfície. O traçador em um sítio de superfície está em um estado adsorvido. O movimento de difusão dos traçadores será modelado por uma caminhada aleatória.

A cada intervalo de tempo τ , o traçador tenta saltar para um sítio vizinho escolhido aleatoriamente. Primeiros e segundos vizinhos são escolhidos com igual probabilidade, assim cada um dos 6 sítios NN pode ser escolhido

com probabilidade $\frac{1}{12}$ e cada um dos 12 sítios NNN pode ser escolhido com probabilidade $\frac{1}{24}$. Na difusão em estado estacionário, estas probabilidades são consistentes com uma forma mais isotrópica do Laplaciano discretizado do que a forma incluindo apenas os passos para primeiros vizinhos [21].

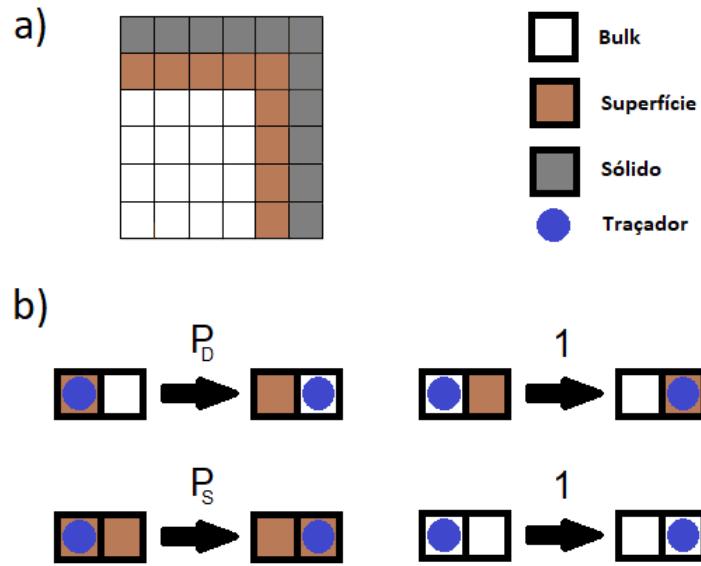


Figura 2.8: a) Organização dos tipos de sítios em um dos cantos do tubo, sendo o bulk representado pela parte branca, a superfície pela parte marrom e o sólido pela parte cinza. b) Probabilidades dos saltos indicados.

O caminhante inicia o passeio pelo tubo em um sítio escolhido aleatoriamente na seção reta quadrada (de área W^2) situada no meio do tubo ($x = \frac{L}{2}$). Se a posição atual do traçador é um sítio bulk, a tentativa de salto para um sítio vizinho (bulk ou superfície) é aceito com probabilidade 1. Se a posição atual é um sítio superfície, distinguimos três casos. Primeiro, a tentativa de salto para um sítio vizinho sólido é sempre rejeitada. Segundo, uma tentativa de salto para outro sítio superfície é executada com probabilidade P_S , caso contrário a tentativa de passo é rejeitada e o traçador permanece em

sua posição atual. Terceiro, um salto para um sítio bulk é executado com probabilidade P_D , caso contrário a tentativa de salto também é rejeitada e o traçador permanece em sua posição atual.

O modelo apresentado obedece as condições de balanço detalhado, sendo uma condição necessária para que o sistema atinja a situação de equilíbrio após certa quantidade de transições. Caso essas transições violem o balanço detalhado, a evolução dinâmica não corresponde a um sistema físico em equilíbrio termodinâmico com o meio [22]. A difusão é um processo ativado e as constantes cinéticas que descrevem tais transições dependem da barreira de energia entre dois estados[23]. As energias dos sítios bulk e superfície são E_B e E_S , respectivamente, então a razão das probabilidades de salto de superfície para bulk e de bulk para superfície é [24]:

$$P_D = \exp \left[\frac{(E_S - E_B)}{k_B T} \right], \quad (2.39)$$

onde essa relação ocorre pois o balanço detalhado precisa ser válido para todos os saltos dos traçadores. Os saltos entre sítios de superfície são processos ativados em que o traçador precisa ultrapassar uma barreira de energia E'_S , então:

$$P_S = \exp \left[-\frac{E'_S}{k_B T} \right]. \quad (2.40)$$

Capítulo 3

Métodos

Na década de 1960, teve inicio o desenvolvimento de um tipo de algoritmo buscando resolver modelos de sistemas dinâmicos[23, 22]. Sua cronologia de desenvolvimento não tem uma sequência exata conhecida. A aplicação mais antiga que se tem conhecimento foi em 1966[25]. Nos anos seguintes houve vários desenvolvimentos e aplicações em simulações de adsorção de superfície, difusão e crescimento, entre outras áreas. Apesar de ter sido utilizado anteriormente, esse método se estabeleceu como *Monte Carlo Cinético* nos anos 1990, sendo que em alguns trabalhos este método recebe outras nomeações como ”Monte Carlo dinâmico”, ”Monte Carlo dependente do tempo” ou simplesmente ”Monte Carlo”[26]. O método Monte Carlo cinético é um método específico de Monte Carlo que permite propagar um sistema físico de estado para estado incluindo a informação de tempo correspondente das etapas de propagação [27].

Neste capítulo, será discutido o método de Monte Carlo cinético utilizado na simulação do modelo de caminhadas aleatórias em um tubo, definido no Cap. 2. Porém, apresentamos primeiro o método direto (tentativa e erro), em que a tentativa de passo pode ser aceita ou não. Ainda nesse capítulo apresentamos a verificação do algoritmo pelo cálculo do MSD após um único passo.

3.1 Método direto - tentativa e erro

O lançamento do traçador é feito escolhendo aleatoriamente a posição inicial na secção reta quadrada localizada na metade do comprimento do tubo. As restrições dos passos (saltos) são dadas pelas paredes internas do tubo (sítios sólidos) e pelos valores de P_S e P_D . Os valores dos deslocamentos e o msd são contados a cada tentativa de passo. Após atingir o número máximo de passos um novo traçador é lançado e o msd é calculado para cada passo. O processo se repete com um número de traçadores escolhido para o cálculo das médias do msd para cada número de passos.

A simulação segue o procedimento:

1. Geramos o tubo com comprimento suficientemente longo ($L \gg W$) na direção x , para que o traçador não alcance as extremidades ($x = 0$ e $x = L + 1$).
2. São rotuladas as posições dos sítios bulk (0), superfície (1) e sólido (2).
3. O deslocamento em cada eixo e o msd são zerados antes que um traçador seja lançado no tubo, com posição inicial $(L/2, y, z)$ sorteada aleatoriamente entre os sítios de superfície e bulk da seção reta central. No lançamento, o tempo é $t = 0$.
4. O traçador escolhe se a tentativa de passo será para NN ou NNN com probabilidade $\frac{1}{2}$.
5. É sorteada uma posição (x, y, z) para o passo, com probabilidade $\frac{1}{6}$ para cada NN ou $\frac{1}{12}$ para cada NNN, dependendo da escolha do item anterior. O passo do traçador saindo de um sítio bulk é sempre aceito. O traçador salta de um sítio superfície para outro sítio superfície vizinho se um novo número aleatório sorteado for $\leq P_S$. O traçador salta de um sítio superfície para um sítio bulk vizinho se um novo número aleatório sorteado for $\leq P_D$. O traçador não salta se o sítio escolhido for sólido.
6. O tempo de movimento do traçador é acrescentado de τ .
7. O MSD é calculado.

8. As etapas 4 a 7 se repetem enquanto t não atingir τ vezes o número máximo de passos preestabelecido.
9. As etapas 3 a 8 se repetirão enquanto o número máximo de traçadores (preestabelecido) não for atingido.

Para que possamos calcular os coeficientes de difusão com valores muito pequenos de P_S e P_D , o tempo de execução deste algoritmo é muito longo, pois o traçador demora muito para atingir um regime de difusão normal. O método Monte Carlo cinético é utilizado para diminuir o esse tempo.

3.2 Monte Carlo cinético

O método de Monte Carlo cinético (em inglês é escrito “kinetic Monte Carlo”, que iremos utilizar a abreviação kMC a partir desta seção) adapta a execução de um passo ao tempo em que ele demora para ser executado.

Para simplificar a simulação, antes de iniciar os passos do kMC, definimos como $A(s)$ o produto da probabilidade de escolha entre NN e NNN pela probabilidade de escolha da direção do passo do traçador, onde s é o número (ordem) do sítio vizinho selecionado, que varia de 1 a 18. Assim, cada um dos 6 sítios NN poderá ser escolhido com $A(s) = \frac{1}{12}$, com s variando de 1 a 6, e cada um dos 12 sítios NNN pode ser escolhido com $A(s) = \frac{1}{24}$, com s variando entre 7 e 18. A probabilidade do salto partindo da posição (x, y, z) , que chamaremos $P(x, y, z, s)$, depende da direção em que o traçador realizará o passo: se a direção for para um sítio sólido (fora do tubo), $P(x, y, z, s) = 0$; caso o traçador salte de uma posição no bulk (para a superfície ou outro bulk), $P(x, y, z, s) = 1$; se o traçador saltar de uma posição na superfície para uma nova posição na superfície, $P(x, y, z, s) = P_S$; se o traçador saltar de uma posição superfície para o bulk, $P(x, y, z, s) = P_D$.

O intervalo de tempo que deverá ser incrementado a cada salto é:

$$dt = \frac{\tau}{\sum_{s=1}^{18} A(s)P(x, y, z, s)} \quad (3.1)$$

A soma de $A(s)P(x, y, z, s)$ para os 18 sítios possíveis pode ser menor ou

igual a 1, dependendo da quantidade de sítios bulks, superfícies e sólidos na vizinhança. Se o traçador estiver em uma posição em que o sítio seja bulk, a soma no denominador da eq.3.1 será igual ao valor máximo 1.

A evolução temporal de transições discretizadas entre estados é descrita fenomenologicamente pela equação:

$$B(s) = A(s)P(x, y, z, s) \frac{dt}{\tau}, \quad (3.2)$$

O método kMC fornece uma abordagem numérica para executar essencialmente a equação 3.2 para propagar estocasticamente o sistema entre seus estados de longo prazo[27]. Para isto, um número aleatório entre 0 e 1 é sorteado e os sítios vizinhos são examinados na ordem pre-estabelecida. O passo para um dado sítio s' será executado quando o valor do número aleatório for menor ou igual a $\sum_{s=1}^{s'} B(s)$ (se um sítio s' não satisfaz esta condição, incrementamos $s' \rightarrow s' + 1$ até que o passo aconteça). Atualizamos então o deslocamento e o MSD. O método segue o algoritmo:

1. Inicia o caminhante em uma posição (x, y, z) no interior do tubo.
2. Define os rótulos para as posições dos sítios bulk(0), superfície(1) e sólido(2).
3. Define as probabilidades de salto $P(x, y, z, s)$ para os sítios vizinhos na posição atual do caminhante.
4. Determina o tempo dt pela eq. 3.1.
5. Determina a probabilidade para mover para cada um dos vizinhos com a eq.3.2.
6. Move para o vizinho s' com probabilidade $B(s')$ e incrementa o deslocamento do passo.
7. calcula o MSD e atualiza as coordenadas x, y, z.
8. Incrementa o tempo em dt e retorna ao passo 2 até que o tempo máximo tenha sido atingido.

9. Retorna ao passo 1 até que o número de amostras (caminhantes) desejado seja atingido.

A seguir, é ilustrado o fluxograma do método Monte Carlo cinético.

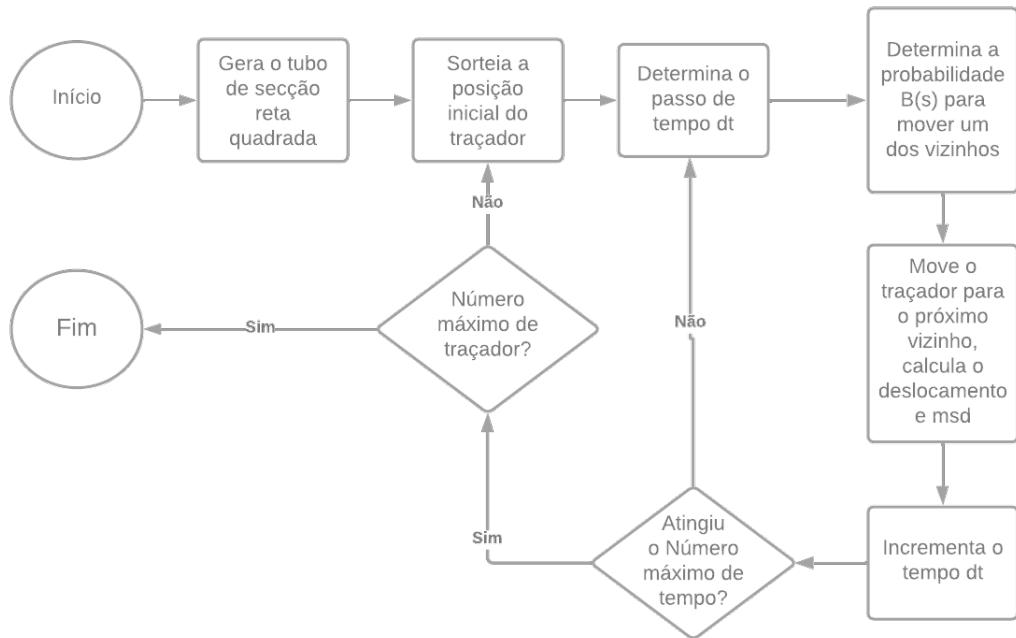


Figura 3.1: Fluxograma do método Monte Carlo cinético.

3.3 Verificação do algoritmo pelo cálculo do MSD após um único passo

A rede mostrada na figura 3.2 é a seção reta quadrada do tubo. Os sítios sólido, superfície e bulk são representados pelos rótulos 2, 1 e 0, respectivamente. O deslocamento quadrático médio de um passo é igual a 1 entre primeiros vizinhos e igual a 2 entre segundos vizinhos. A quantidade de sítios superficiais dessa seção é $4(W - 1)$ e de sítios bulk é $(W - 2)^2$. Na fig. 3.2, traçadores são indicados por quadrados cercando os rótulos de alguns sítios. Os valores de MSD após uma tentativa de passo são diferentes para cada um deles.

a)	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
b)	2 1 1 1 1 1 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 1 1 1 1 1 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 0 0 0 0 1 2 2 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2

Figura 3.2: Ilustração do traçador ocupando sítio a) do canto, b) superfície ao lado do canto, c) superfície longe do canto, d) bulk.

O MSD de um passo pode ser calculado fazendo o produto de: 1) probabilidade de escolha de cada sítio, que pode ser NN ($\frac{1}{12}$) ou NNN ($\frac{1}{24}$); 2) probabilidade P_S ou P_D para os saltos para sítios superfície ou bulk, respectivamente; 3) a quantidade de sítios NN ou NNN que são superfície ou bulk; 4) o MSD para o sítio vizinho escolhido (1 para NN e 2 para NNN). A figura 3.2a mostra uma posição de canto em que o traçador pode saltar para 4 sítios NN (todos sítios superfície) ou para 5 NNN (4 destes são sítios superfície e 1 sítio bulk). Por exemplo, para os valores $P_S = 1/3$ e $P_D = 1/2$, temos:

$$MSD_{canto} = \frac{\frac{1}{12} \cdot \frac{1}{3} \cdot 4 \cdot 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{1}{3} \cdot 4 \cdot 2 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 2 \right)}{\frac{6}{12} + \frac{12}{24}} \quad (3.3)$$

O *MSD* dos sítios de canto para um passo com quaisquer P_S e P_D é dado por:

$$MSD_{canto} = \frac{4P_S}{12} + \frac{(8P_S + 2P_D)}{24}. \quad (3.4)$$

Para um salto a partir do ponto indicado na figura 3.2b (superfície ao lado do canto), existem 13 passos possíveis, sendo 5 para NN (4 sítios superficiais e 1 bulk) e 8 para NNN (5 sítios superficiais e 3 bulk). O MSD dos sítios

superfície fora dos cantos pode ser calculado como:

$$MSD_{sup1} = \frac{(4P_S + P_D)}{12} + \frac{(10P_S + 6P_D)}{24} \quad (3.5)$$

O número de sítios bulk e superfície para os quais poderá ocorrer um passo muda a medida que o traçador se distancia dos sítios de canto, que é o caso na figura 3.2c. Neste caso, 4 vizinhos serão bulk e 4 superfície, e o MSD será

$$MSD_{sup2} = \frac{(4P_S + P_D)}{12} + \frac{8(P_S + P_D)}{24} \quad (3.6)$$

Para o caso da figura 3.2d (passo partindo de sítio bulk), o MSD é calculado multiplicando o número de saltos permitidos entre NN e NNN, uma vez que todas as tentativas de salto são aceitas:

$$MSD_{bulk} = \frac{\frac{1}{12} \cdot 6 \cdot 1 + \frac{1}{24} \cdot 12 \cdot 2}{\frac{6}{12} + \frac{12}{24}} = \frac{36}{24} \quad (3.7)$$

O MSD global para um passo é obtido fazendo uma média ponderada dos MSDs acima, com peso igual ao número de sítios de cada tipo numa seção reta do poro. Em uma seção reta com W^2 sítios, há 4 sítios nos cantos, 8 sítios ao lado dos cantos, $4(W - 4)$ sítios superfície longe dos cantos e os restantes no bulk. O MSD global é dado por:

$$MSD_{global} = \frac{52P_S + 18P_D + (8P_S + 5P_D)(2W - 8) + 9(W - 2)^2}{6W^2} \quad (3.8)$$

O MSD_{global} se aproxima de 1.5 para valores muito grandes de W . As simulações estão em bom acordo com o resultado analítico exato, como mostra a tabela 3.1.

W	P_S	P_D	MSD analítico	MSD simulação	Erro percentual
10	0.001	0.1	0.9711266	0.971562	0.044
10	0.1	0.001	0.98479666	0.984302	0.05
100	0.001	0.1	1.44225646	1.441730	0.036
100	0.1	0.001	1.44326296	1.442422	0.058
1000	0.001	0.1	1.49417496	1.493489	0.045
1000	0.1	0.001	1.49427413	1.493525	0.05

Tabela 3.1: Tabela dos resultados dos MSDs para diversos parâmetros do modelo. As simulações foram feitas com 10^6 traçadores.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados das simulações de caminhadas aleatórias de traçadores em um tubo de secção reta quadrada. De modo a explorarmos regimes de difusão presentes no modelo, consideramos diferentes valores de probabilidades P_S e P_D . Os resultados confirmam o cálculo analítico apresentado na seção 4.2, que foi realizado pelo co-orientador Nathann T. Rodrigues (pós-doutorando na Universidade Federal Fluminense).

4.1 Difusão em membrana com poros de seção reta quadrada

Utilizando o kMC descrito na seção 3.2, realizamos simulações para o modelo considerando tubos de lado $W = 10, 40$ e 80 . Para cada tubo, variamos as probabilidades de dessorção e deslocamento superficial nos intervalos $10^{-6} \leq P_S \leq 10^{-1}$ e $10^{-6} \leq P_D \leq 10^{-1}$. Para cada conjunto de parâmetros, um total de 10^6 amostras foi considerado. Uma vez obtido o MSD com a simulação, podemos estimar o coeficiente de difusão utilizando a equação 2.37

$$D = \frac{\langle r^2 \rangle}{6t}. \quad (4.1)$$

É importante notar que essa relação é válida somente no regime de difusão normal. Para tempos curtos ($t \ll 10^6$) o traçador se encontra no regime

transiente, onde o MSD não varia linearmente com o tempo. Uma vez que o traçador é solto no poro, para 10^2 passos o MSD é ~ 10 , como mostra a figura 4.1. Como ele sofre adsorção, permanece preso à superfície por um tempo longo. Após um tempo $t \sim 10^4$, ele consegue saltar para qualquer sítio vizinho (bulk ou superfície). Este tempo é o recíproco das probabilidades de dessorção e salto superficial $P_S = P_D = 10^{-4}$.

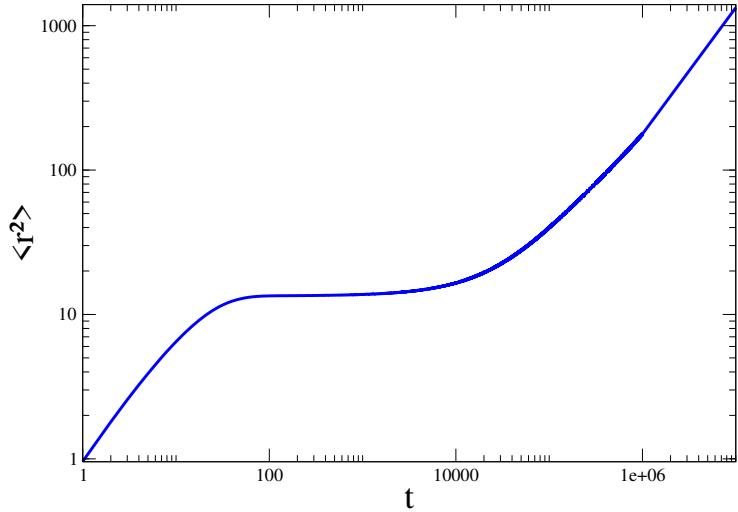


Figura 4.1: MSD para $t \leq 10^7$, com $P_S = P_D = 10^{-4}$.

Deste modo, é necessário que a simulação atinja tempos longos o suficiente para que o traçador atinja o regime de difusão normal. O tempo necessário para que esse seja atingido depende, obviamente, dos parâmetros P_D, P_S e W . Para $P_D = P_S = 10^{-4}$ e $W = 10$, figura 4.2(a), esse regime é observado para $t \gg 10^6$. Uma vez nesse regime, podemos aplicar a equação 4.1 e estimar o coeficiente de difusão. Como mostrado na figura 4.2(b), uma vez no regime de difusão normal, temos uma variação muito pequena do coeficiente de difusão. Desse modo, escolhemos estimar seu valor considerando a média na porção final para os últimos 1000 pontos.

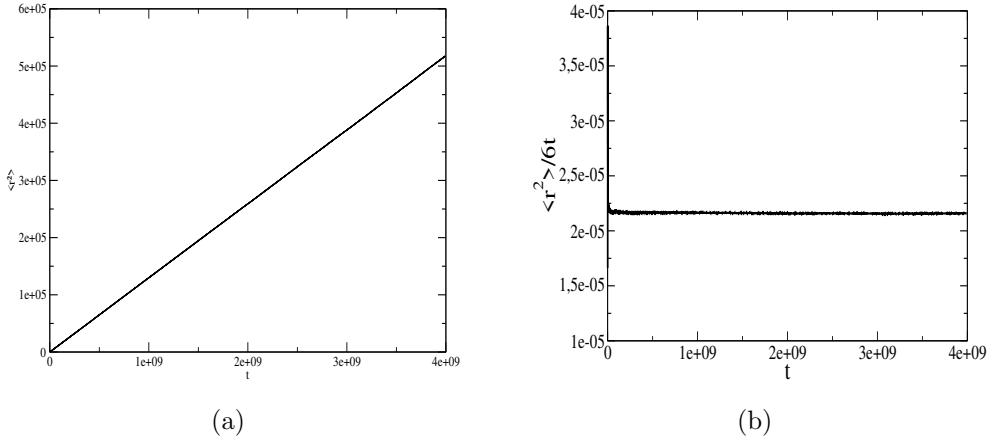


Figura 4.2: (a) Gráfico do MSD em um poro de largura $W = 10$ para $t \approx 10^7$, $P_S = P_D = 10^{-4}$ com 10^6 traçadores.(b) Gráfico do coeficiente de difusão para as mesmas probabilidades.

O coeficiente de difusão estimado para valores de $P_S = P_D = 10^{-4}$ na figura 4.2(b) foi $D = 2.159 \cdot 10^{-5}$. Ao compararmos com o coeficiente de difusão no meio livre($D_0 = 0.25$), vemos que o valor estimado é muito menor. Esse resultado é esperado, uma vez que no meio livre não ocorre adsorção/dessorção, pois não há sítios superficiais nem sítios sólidos limitando a movimentação do traçador, ou seja, diferente do meio livre, no tubo o traçador se prende em sítios superficiais com P_S e P_D baixos, atrasando sua difusão ao ser adsorvido. Nesse meio inhomogêneo, o MSD cresce lentamente comparado com o meio livre, sendo consequência do movimento do traçador para tempos curtos. É observado que na figura 4.1, o MSD cresce lentamente, significando que o traçador permanece confinado em um sítio superficial por um longo tempo. Tal confinamento resulta da distribuição inicial dos traçadores combinados com a forte adsorção das primeiras colisões com as paredes sólidas. A longo prazo, o confinamento desaparece, com isso, nesse modelo ele é sempre um efeito transitório.

Com uma análise da trajetória do traçador, identificamos três diferentes regimes para a difusão. Para valores altos de P_D e P_S (por exemplo, $P_D = P_S = 0.1$), observamos o traçador se deslocando predominantemente no bulk com poucas visitas à superfície; figura 4.3(a). Ao diminuir P_D e P_S ,

diminuímos a mobilidade superficial e a dessorção. Neste caso o traçador continua a se deslocar majoritariamente no bulk, porém esse deslocamento é atrasado por visitas a superfície. Um exemplo desse regime é mostrado na figura 4.3(b). Um exemplo desse regime é mostrado na figura 4.3(b). Por último, figura 4.3(c), com $P_D \ll P_S$, o traçador quando adsorvido tende a não retornar para o bulk e se desloca predominantemente na superfície.

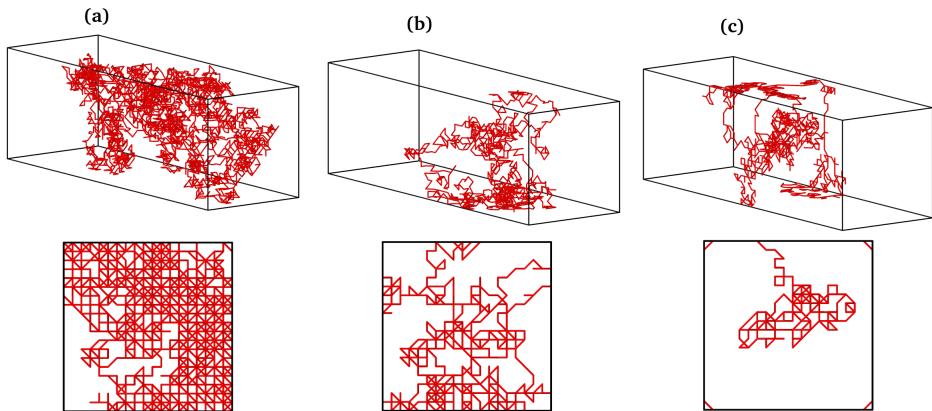


Figura 4.3: Perspectiva da caminhada do traçador no poro em diferentes probabilidades com o mesmo tempo de difusão. Os quadrados ilustram as caminhadas vistas da parte de cima do poro. (a) O traçador se difundindo predominantemente no bulk, para $P_S = P_D = 10^{-1}$. (b) O traçador tem maioria dos passos no bulk e com maior permanência na superfície do poro para $P_D = 10^{-1}$ e $P_S = 10^{-6}$. (c) Para $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-6}$, o traçador permanece e se difunde predominantemente na superfície.

O coeficiente de difusão do traçador no tubo, estimado a partir dos dados obtidos na simulação para $P_S = P_D = 10^{-1}$, $W = 10$ foi $D = 1.83592 \cdot 10^{-2}$. Ao compararmos com $D = 1.36278 \cdot 10^{-2}$ obtido para $P_S = 10^{-6}$, $P_D = 10^{-1}$, observamos que a difusão do traçador majoritariamente no bulk e o regime de deslocamento no bulk com alguns saltos em sítios superficiais são aproximadamente iguais. No regime em que $P_D \ll P_S$, estimamos para $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-6}$ que $D = 5.55836 \cdot 10^{-3}$. Neste caso, o traçador tem seu deslocamento prevalecendo em sítios superficiais, devido à probabilidade de dessorção ser muito pequena. A figura 4.4 mostra que estes regimes são

verificados para $t \sim 10^6$.

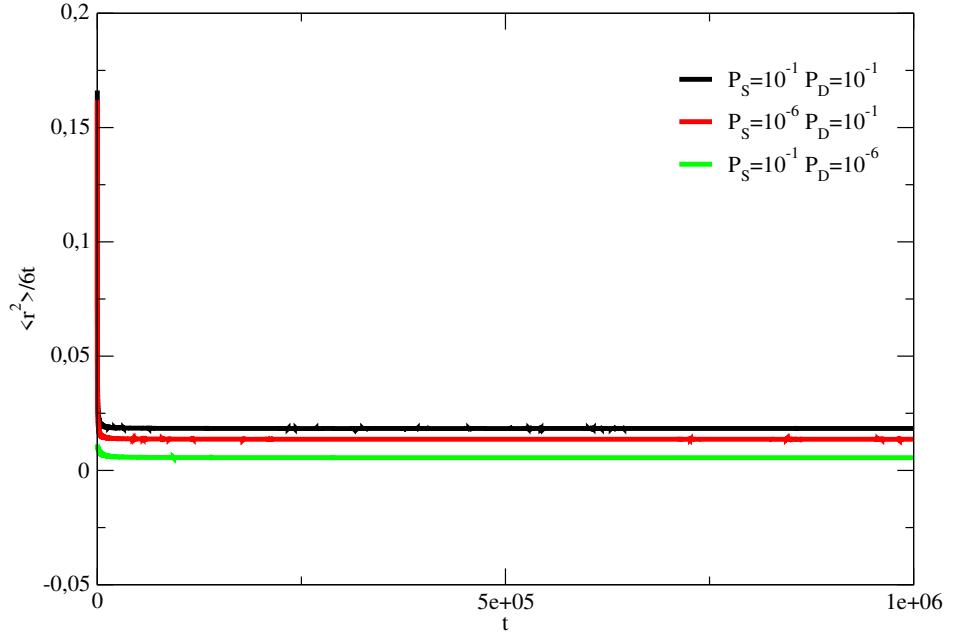


Figura 4.4: Coeficientes de difusão para $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-1}$, $P_S = 10^{-6}$ e $P_D = 10^{-1}$, $P_S = 10^{-1}$ e $P_D = 10^{-6}$ para $W = 10$.

Para larguras $W = 40$ e 80 , com as combinações de probabilidades $P_D = 10^{-1}$ e $P_S = 10^{-1}$, $P_D = 10^{-1}$ e $P_S = 10^{-6}$, $P_D = 10^{-6}$ e $P_S = 10^{-1}$, foram estimados os coeficientes de difusão para os três regimes de difusão do traçador correspondente a essas probabilidades. Verificamos que há dependência com o valor de W , como mostra a tabela 4.1, com os dados do coeficiente de difusão e o desvio padrão. O desvio padrão foi a incerteza considerada para o coeficiente de difusão encontrado com a simulação.

W	P_D	P_S	Coeficiente de difusão(D)
40	10^{-1}	10^{-1}	$4.38614(7) \cdot 10^{-2}$
40	10^{-1}	10^{-6}	$4.08476(8) \cdot 10^{-2}$
40	10^{-6}	10^{-1}	$5.57045(6) \cdot 10^{-3}$
80	10^{-1}	10^{-1}	$5.77111(2) \cdot 10^{-2}$
80	10^{-1}	10^{-6}	$5.57983(2) \cdot 10^{-2}$
80	10^{-6}	10^{-1}	$5.60656(1) \cdot 10^{-3}$

Tabela 4.1: Coeficientes de difusão estimados nas simulações para diversos valores dos parâmetros do modelo.

4.2 Cálculo analítico do coeficiente de difusão

Um traçador percorre um tubo ao longo do eixo z e a superfície do tubo limita a movimentação nas direções x e y . Por isso, vamos calcular o MSD somente na direção z em um tubo de comprimento $L \gg W$.

Definimos como f_B a fração do tempo de difusão em que o traçador permanece nos sítios bulk e f_S a fração do tempo em sítios superficiais. Considerando um ensemble de N_T traçadores não interagentes, a concentração em sítios bulk e superfície é dada, sabendo que $N_T f_B$ é o número de traçadores localizados em sítios bulk, $L(W-2)^2$ sendo o número de sítios bulk, $N_T f_S$ é o número de traçadores em sítios superficiais e $4L(W-1)$ o número de sítios superficiais, portanto a concentração em bulk é $C_B = \frac{N_T f_B}{L(W-2)^2}$, e $C_S = \frac{N_T f_S}{4L(W-1)}$ em sítios superfície. Os fluxos de traçadores do bulk para a superfície e vice-versa são iguais numa condição de equilíbrio, com isso podemos considerar as probabilidades de adsorção e dessorção iguais a 1 e P_S , respectivamente, então temos que $C_B \cdot 1 = C_S \cdot P_D$, onde

$$y = \frac{f_B}{f_S} = \frac{(W-2)^2}{4(W-1)} P_D, \quad (4.2)$$

assim y é a razão entre o tempo de difusão no sítio bulk pelo tempo de difusão

em sítios superficiais, dependendo de W e P_D . Como $f_B + f_S = 1$, temos

$$f_S = \frac{1}{1+y}. \quad (4.3)$$

Em qualquer ponto, o caminhante tem 18 vizinhos para os quais pode tentar se deslocar, com 6 primeiros vizinhos e 12 segundos vizinhos.

Considerando que os deslocamentos na superfície tem 4 sítios primeiros e 4 segundos vizinhos possíveis, somente 2 sítios primeiros vizinhos e os 4 sítios segundos vizinhos contribuem para o deslocamento no eixo z . O deslocamento quadrático médio ao longo de z na superfície após N passos é dado por:

$$\langle r_z^2 \rangle_S = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{6} + \frac{4}{12} \right) P_S f_S N = \frac{1}{3} P_S f_S N. \quad (4.4)$$

O valor $\frac{1}{2}$ é a probabilidade de escolha entre NN e NNN, $\frac{1}{6}$ e $\frac{1}{12}$ são as probabilidades de passo para um dos sítios possíveis de primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

O deslocamento de superfície para bulk tem algumas diferenças entre o número dos sítios de cantos e os demais sítios superfícies possíveis para passo (veja Figura 3.2). Temos 2 possíveis deslocamentos do caminhante para fora da superfície ao longo de z (Figuras 3.2b e 3.2c), mas se o caminhante se situa nos cantos da superfície (Figura 3.2a) esses mesmos 2 deslocamentos não o levam para um sítio bulk, com contribuições de segundos vizinhos apenas. Por isso, os sítios dos cantos não contribuem para o deslocamento superfície-bulk no tempo de permanência nos sítios da superfície. Considerando que a fração do tempo de difusão na superfície e fora dos cantos seja f'_S , o deslocamento quadrático médio de superfície-bulk é dado por:

$$\langle r_z^2 \rangle_{S \rightarrow B} = \frac{2}{24} P_D f'_S N = \frac{1}{12} P_D f'_S N. \quad (4.5)$$

Para deslocamentos de sítios bulk para bulk, e bulk para superfície (Figura 3.2d), temos que 10 possíveis deslocamentos tem contribuições ao longo de z , sendo 2 para primeiros vizinhos e 8 para segundos vizinhos. Como a probabilidade para se mover a partir do bulk é 1, então após N passos

teremos:

$$\langle r_z^2 \rangle_{B \rightarrow B,S} = \left(\frac{2}{12} + \frac{8}{24} \right) f_B N = \frac{1}{2} f_B N. \quad (4.6)$$

Com as limitações dos movimentos nas direções x e y , o deslocamento quadrático médio do caminhante no regime de difusão normal pode ser aproximado por

$$\langle r^2 \rangle \approx \langle r_z^2 \rangle = \langle r_z^2 \rangle_{B \rightarrow B,S} + \langle r_z^2 \rangle_{S \rightarrow B} + \langle r_z^2 \rangle_S. \quad (4.7)$$

Substituindo as eqs. 4.4, 4.5 e 4.6 na eq. 4.7, temos

$$\langle r_z^2 \rangle = \frac{1}{2} f_B N + \frac{1}{12} P_D f'_S N + \frac{1}{3} P_S f_S N. \quad (4.8)$$

Simplificamos a eq. 4.8 escrevendo f'_S em termos de f_S , observando que em termos de tempo de permanência os sítios do canto são equivalentes a quaisquer outros sítios superfície. Assim, se f_S é o tempo de permanência nos $4(W-1)$ sítios da superfície, então o tempo de permanência nos $4(W-2)$ sítios fora dos cantos é:

$$f'_S = \frac{W-2}{W-1} f_S. \quad (4.9)$$

Sabendo que $f_B = 1 - f_S$ e substituindo 4.9 em 4.8, obtemos:

$$\langle r_z^2 \rangle = \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{(W-1)(4P_S - 6) + P_D(W-2)}{12(W-1)} \right) f_S \right] N. \quad (4.10)$$

O coeficiente de difusão é dado por

$$D = \frac{D_0}{3} \left[1 + \left(\frac{(W-1)(4P_S - 6) + P_D(W-2)}{6(W-1)} \right) f_S \right], \quad (4.11)$$

onde $D_0 = \frac{1}{4}$. Para um número de sítios superficiais grande o suficiente, desconsiderando os sítios dos cantos, teremos

$$D_{W \gg 1} = \frac{D_0}{3} \left[1 + \left(\frac{P_D + 4P_S - 6}{6} \right) f_S \right]. \quad (4.12)$$

Os valores dos coeficientes de difusão analíticos calculados usando a eq. 4.11, para alguns valores de P_S , $P_D = 10^{-6}$ e $W = 40$, são mostrados na tabela 4.2, com alguns valores obtidos através da simulação.

P_S	analítico	simulação	Erro relativo (%)
10^{-1}	$5.55628 \cdot 10^{-3}$	$5.57045(6) \cdot 10^{-3}$	0.251979842
10^{-2}	$5.56335 \cdot 10^{-4}$	$5.5795(2) \cdot 10^{-4}$	0.294426919
10^{-3}	$5.63399 \cdot 10^{-5}$	$5.6253(1) \cdot 10^{-5}$	0.159744409
10^{-4}	$6.34030 \cdot 10^{-6}$	$6.3608(1) \cdot 10^{-6}$	0.332334385
10^{-5}	$1.34040 \cdot 10^{-6}$	$1.34162(2) \cdot 10^{-6}$	0.123134328
10^{-6}	$8.40416 \cdot 10^{-7}$	$8.3988(4) \cdot 10^{-7}$	0.020357143

Tabela 4.2: Resultados dos coeficientes de difusão do calculo analítico e das simulações para $W = 40$, P_S variando de 10^{-1} a 10^{-6} , P_D fixado como 10^{-6} .

Os valores dos coeficientes de difusão encontrados com a simulação para $W = 40$ mostram um decrescimento, como foi encontrado no calculo analítico para o mesmo tamanho de W diminuindo P_S de 10^{-1} a 10^{-6} , com $P_D = 10^{-6}$, na tabela 4.2. É esperado que o coeficiente de difusão seja menor a medida que a taxa de adsorção decresce, pois com isso o traçador tenderá a permanecer mais tempo preso em um sítio superficial.

Na figura 4.5, podemos confirmar que para vários valores de P_S e P_D existe concordância entre os valores analíticos e da simulação para $W=10$ e $W=80$. Cada ponto mostrado nos gráficos da figura 4.5 é o resultado da simulação para 10^6 amostras com P_S e P_D variando entre 10^{-1} e 10^{-6} . As linhas são os resultados analíticos.

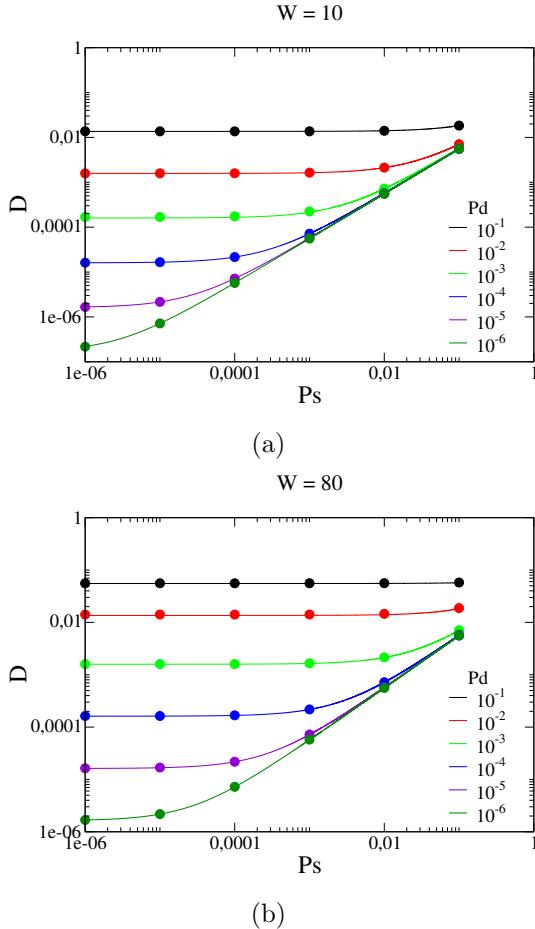


Figura 4.5: Deslocamento quadrático médio do traçador para (a) $W = 10$ e (b) $W = 80$, executando 10^6 passos.

Nos gráficos da figura 4.5a e b, o coeficiente de difusão aumenta ao compararmos os tamanhos de $W = 10$ e 80 . Por outro lado, mantendo P_D fixo em 10^{-1} , em $W = 10$ (figura 4.5a) assim como em $W = 80$ (figura 4.5b) e aumentando P_S , o coeficiente de difusão tem um crescimento menor que no caso de P_D fixo em 10^{-6} , onde tem maior variação com o aumento de P_S .

Na tabela 4.3, são mostrados os coeficientes de difusão para $P_S = P_D = 10^{-6}$. O tempo de permanência em sítios superficiais, usando a equação 4.3 é $f_S = 0.99999$ para $W = 10$ e 40 , e para $W = 80$ é $f_S = 0.99998$, o que mostra que o tempo de permanência em sítios superficiais diminui a medida que W e P_D aumentam.

Na tabela 4.3, observa-se que o coeficiente de difusão cresce com W , para P_S e P_D muito pequenos.

W	coeficiente de difusão
10	$2.16729(4) \cdot 10^{-7}$
40	$8.3988(4) \cdot 10^{-7}$
80	$1.68134(3) \cdot 10^{-6}$

Tabela 4.3: Coeficientes de difusão com probabilidades $P_S = P_D = 10^{-6}$ para diferentes tamanhos de W

O tratamento analítico do modelo poderá ser estendido para outras geometrias, de forma aproximada, para o caso de $W \gg 1$. A partir dele foi possível explicar a difusão em um meio poroso composto por esferas na Ref. [24], com resultados relativamente bem reproduzidos em relação a magnitude do coeficiente de difusão.

Capítulo 5

Conclusão

Caminhadas aleatórias de traçadores foram realizadas em poros com formato de tubo de secção reta quadrada, para diferentes probabilidades de dessorção P_D , diferentes probabilidades de passos superficiais P_S e diferentes larguras W dos tubos, mas sem restrições para a adsorção. Foi observado que a residência e o deslocamento dos caminhantes no meio do poro ou na superfície apresenta variação com aqueles parâmetros, com isso resultando em diferentes regimes de difusão. A tendência dos resultados obtidos é que o traçador tenha seu coeficiente de difusão aumentando com W , P_S , P_D , se aproximando do seu valor no meio livre.

As simulações foram feitas com dois métodos, o primeiro de tentativa e erro na escolha dos saltos aleatórios e o segundo de Monte Carlo cinético. O cálculo analítico realizado foi utilizado na comparação com os resultados da simulação da caminhada aleatória do traçador, apontando uma concordância com os valores obtidos para os coeficientes de difusão com diferentes parâmetros adotados.

Para $P_D \ll 1$, foi observado também que os traçadores necessitam de um tempo muito longo para sair do regime transitório, presente nos primeiros passos de tempo, e atingir difusão efetiva, a localização de sítios superficiais, assim como o número de bulks contribuem para isso. Para novos estudos do modelo, pode ser definida uma tortuosidade aparente que descreva a mobilidade do traçador no poro com efeitos de adsorção superficial. Em paralelo,

foi construída uma abordagem de escala que estende os resultados para poros com outras formas. Esta abordagem está sendo aplicada a dados experimentais de processos de difusão mássica, como por exemplo a difusão de cloretos alcalinos e moléculas orgânicas em sílica mesoporosa[28, 29].

Referências Bibliográficas

- [1] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [2] M. A. Cremasco, *Difusão mássica*. Editora Blucher, 2019.
- [3] M. Barrande, R. Bouchet, and R. Denoyel, “Tortuosity of porous particles,” *Analytical chemistry*, vol. 79, no. 23, pp. 9115–9121, 2007.
- [4] D. Ben-Avraham and S. Havlin, *Diffusion and reactions in fractals and disordered systems*. Cambridge university press, 2000.
- [5] J.-P. Bouchaud and A. Georges, “Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications,” *Physics reports*, vol. 195, no. 4-5, pp. 127–293, 1990.
- [6] L. L. d. Silva, C. L. Donnici, J. D. Ayala, C. H. d. Freitas, R. M. Moreira, and A. M. F. Pinto, “Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos,” *Química nova*, vol. 32, pp. 1576–1585, 2009.
- [7] F. Reif, J. de la Rubia Pacheco, and J. B. Belarra, *Fundamentos de física estadística y térmica*. Ediciones del Castillo, 1967.
- [8] S. R. Salinas, *Introdução a física estatística* vol. 09. Edusp, 1997.
- [9] P.-G. De Gennes and P.-G. Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [10] P. G. Doyle and J. L. Snell, *Random walks and electric networks*, vol. 22. American Mathematical Soc., 1984.

- [11] F. Spitzer, *Principles of random walk*, vol. 34. Springer Science & Business Media, 2013.
- [12] J. Rudnick and G. Gaspari, *Elements of the random walk: an introduction for advanced students and researchers*. Cambridge University Press, 2004.
- [13] H. C. Berg, *Random walks in biology*. Princeton University Press, 1993.
- [14] R. Ghez, *A primer of diffusion problems*. Wiley Online Library, 1988.
- [15] M. Bazant, “Historical introduction to random walks and diffusion,” *Topics in Applied Mathematics-Lecture Notes for Spring*, 2001.
- [16] I. Webman, “Effective-medium approximation for diffusion on a random lattice,” *Physical Review Letters*, vol. 47, no. 21, p. 1496, 1981.
- [17] S. Havlin and D. Ben-Avraham, “Diffusion in disordered media,” *Advances in physics*, vol. 36, no. 6, pp. 695–798, 1987.
- [18] E. W. Montroll and G. H. Weiss, “Random walks on lattices. ii,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 6, no. 2, pp. 167–181, 1965.
- [19] D. Lemons, A. Gythiel, and P. Langevin’s, “Sur la théorie du mouvement brownien [sobre a teoria do movimento browniano],” *CR Acad. Ciências (Paris)*, vol. 146, pp. 530–533, 1908.
- [20] A. E. Scheidegger, *The physics of flow through porous media*. University of Toronto press, 1957.
- [21] S. P. Thampi, S. Ansumali, R. Adhikari, and S. Succi, “Isotropic discrete laplacian operators from lattice hydrodynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 234, pp. 1–7, 2013.
- [22] A. F. Voter, “Radiation effects in solids,” *NATO Science Series (Springer, Berlin, 2007)*, vol. 1, 2007.

- [23] M. Apostolopoulou, R. Day, R. Hull, M. Stamatakis, and A. Striolo, “A kinetic monte carlo approach to study fluid transport in pore networks,” *The Journal of chemical physics*, vol. 147, no. 13, p. 134703, 2017.
- [24] C. Olivares and F. A. Reis, “Interplay of adsorption and surface mobility in tracer diffusion in porous media,” *Physical Review E*, vol. 100, no. 2, p. 022120, 2019.
- [25] J. Beeler Jr, “Displacement spikes in cubic metals. i. α -iron, copper, and tungsten,” *Physical Review*, vol. 150, no. 2, p. 470, 1966.
- [26] K. E. Sickafus, E. A. Kotomin, and B. P. Uberuaga, *Radiation effects in solids*, vol. 235. Springer Science & Business Media, 2007.
- [27] W. Kaiser, J. Popp, M. Rinderle, T. Albes, and A. Gagliardi, “Generalized kinetic monte carlo framework for organic electronics,” *Algorithms*, vol. 11, no. 4, p. 37, 2018.
- [28] D. C. Martínez Casillas, M. P. Longinotti, M. M. Bruno, F. Vaca Chávez, R. H. Acosta, and H. R. Corti, “Diffusion of water and electrolytes in mesoporous silica with a wide range of pore sizes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 6, pp. 3638–3647, 2018.
- [29] L. G. Linck, S. A. M. Ochoa, M. Ceolin, H. Corti, G. A. Monti, F. V. Chávez, and R. H. Acosta, “Limits imposed by liquid/surface interactions in the determination of tortuosity in mesopores,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 305, p. 110351, 2020.