

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

MARIA CAROLINA BOER COPSTEIN

JOÃO VICTOR OLIVEIRA CAETANO

RAFAEL BADAIN

**Análise quantitativa do movimento Browniano e do Problema do Escape Estreito
através de Simulações Baseadas em Eventos**

São Paulo
2019

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	03
1.1	ORIGEM HISTÓRICA.....	03
1.2	A TEORIA DO PROBLEMA DO ESCAPE ESTREITO.....	03
2	A SIMULAÇÃO	07
2.1	PROCESSO DE ESTUDO.....	07
2.2	ESTRUTURAÇÃO DO SOFTWARE.....	07
2.2.1	Dinâmica e identificação de partículas.....	08
2.2.2	Criação de Simulações.....	08
2.2.3	Geração de Dados.....	08
2.3	ANÁLISE DE DADOS	08
2.3.1	TLC.....	08
2.3.2	Influências das partículas Não-Brownianas.....	09
2.3.3	Influências da massa de partículas Não-Brownianas.....	11
2.3.4	Aleatoriedade do movimento Browniano.....	13
2.3.5	Análise do tamanho da Barreira e da saída.....	14
2.3.6	Comparação do Modo Gráfico e Não-Gráfico.....	16
3	CONCLUSÃO	18

1 INTRODUÇÃO

1.1 ORIGEM HISTÓRICA

As primeiras evidências do movimento browniano foram discutidas por Tito Lucrécio em um poema chamado “De Rerum Natura”, escrito em Roma no ano de 60 A.C, onde em suas estrofes discorria sobre a existência de partículas de tamanho infinitesimal e sua influência em partículas ainda pequenas, mas visíveis ao olho humano. Alguns séculos mais tarde este evento fora estudado por pesquisadores de todo o mundo, inclusive Jan Ingenhousz, que estudou o movimento de pequenas partículas de carvão embebidas em álcool. A descoberta do movimento browniano de fato se deu pelo Botânico Robert Brown, em 1827, ao analisar o movimento de partículas de pólen em um líquido através de seu microscópio. O botânico inglês observou que a partícula de pólen executava um movimento aleatório devido ao choque com partículas bem menores que estão presentes no fluido.

Apesar das evidências, Brown não conseguiu convencer a comunidade científica em sua época nem formular matematicamente uma solução para o problema “movimento browniano”. Este problema continuou sem solução até 1905. Neste ano, Albert Einstein em sua tese de doutorado estuda este movimento e demonstra a existência de átomos, determinando inclusive o Número de Avogadro.

Com o avanço de áreas como computação e mecânica estatística, a ciência desenvolveu novos métodos de simular comportamentos biológicos associados ao movimento dos átomos, facilitando o estudo de problemas nunca abordados, como o Problema do Escape Estreito (*Narrow Escape Problem*).

O Problema do Escape Estreito foi proposto pelos biólogos D. Holcman e Z. Schuss ao analisarem o movimento de proteínas no domínio de uma célula. O Problema faz menção ao tempo e caminho de uma partícula confinada em um certo espaço onde só há uma pequena saída. A partícula executa um movimento browniano por estar imerso em um líquido com n partículas muito menores a ela. Assim, através de fatores como tamanho da saída, número de partículas não brownianas, massa e entre outros, é possível ter uma descrever seu comportamento.

1.2 A TEORIA DO PROBLEMA DO ESCAPE ESTREITO

Métodos estatísticos são utilizados no contexto do Problema do Escape Estreito para

descrever e estimar os tempos e caminhos envolvidos no movimento de partículas Brownianas de um ponto A inicial à uma saída B de seu micro-domínio.

O tempo de chegada de n partículas brownianas num campo ω é $\tau(n)$, sendo $\tau(n) = \{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n\}$. O tempo da partícula mais rápida é dado pelo mínimo do conjunto $\tau(n)$, o tempo médio de n partículas em duas dimensões é dado pela fórmula (1.2.1):

$$(\bar{\tau}^{(n)})^{dim2} \approx \frac{\delta^2}{4D \log \left(\frac{\pi \sqrt{2n}}{8 \log \left(\frac{1}{a} \right)} \right)},$$

Fórmula 1.2.1 D representa o coeficiente de difusão, σ o tamanho do menor caminho A-B, n o número de partículas e a o tamanho da saída;

A média do tempo das partículas medido empiricamente pode ter um erro aleatório devido ao número de simulações. Mas este erro pode ser sanado quando recorremos a um teorema matemático chamado teorema do limite central. Na teoria da probabilidade, este teorema nos diz que em uma simulação estatística o tamanho da amostra aumenta a distribuição amostral da sua média, chegando assim mais próximo de uma distribuição normal. Isto é, quanto maior o número de simulações, maior a chance de chegarmos a um resultado que condiz com a realidade. Isto é verificado no Gráfico (1) e Tabela (1).

Seja uma amostra aleatória $X = \{X^1, X^2, \dots, X_n\}$, onde n é o número de amostras, no nosso caso o número de simulações da partícula browniana, temos a média com (1.2.2):

$$\frac{\sum_{i=1}^N X_i}{n} = \bar{X}$$

Fórmula 1.2.2

Seja o mesmo conteúdo amostral com média igual a μ e variância σ^2 limitada. A medida que realizamos mais simulações n , a média (1.2.2) se aproxima de uma distribuição normal com suas médias iguais a μ e variância igual a σ^2/n .

Logo X sendo uma sequência representando o tempo de chegada de cada partícula com movimento aleatório com média e variância respectivamente, μ e $\sigma^2 > 0$. Podemos enunciar esta distribuição $N(0, \sigma^2)$ sendo n = número de simulações, podemos representar esta função com $n \rightarrow \infty$ para quesito de realidade, temos a equação de Lindeberg-Lévy (1.2.3):

$$\sqrt{n} \left[\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i \right) - \mu \right] \xrightarrow{d} \mathcal{N}(0, \sigma^2)$$

Fórmula 1.2.3 A Equação de Lindeberg-Lévy

O movimento Browniano é descrito por Einstein através da teoria cinético-molecular do calor, uma das áreas da física estatística, ele estabelece uma relação entre difusão e viscosidade. Derivados da lei de Stokes (lei do atrito viscoso) juntamente com a mecânica de Kirchhoff.

Pois juntamente a lei do atrito viscoso, temos uma difusão das partículas pelo gradiente de pressão, e esta pressão é uma força por unidade de volume dado pela equação (1.2.4):

$$K = -\frac{m}{\rho N_A} \frac{\partial p}{\partial x} = 6\pi\eta a v,$$

Fórmula 1.2.4 ρ a densidade de massa; m massa molar do soluto

Deste modo, obtendo uma função da velocidade das partículas, com a intenção de medir o fluxo de partículas junto com a equação dos gases ideais não é difícil verificar a equação (1.2.5):

$$-\frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x} = -D \frac{\partial \rho}{\partial x},$$

Fórmula 2.2.5 ρ a densidade de massa; m massa molar do soluto

Logo obtemos uma relação entre viscosidade e coeficiente de difusão dado pela fórmula (1.2.6):

$$D = \frac{RT}{6\pi a \eta N_A}.$$

Fórmula 3.2.6 D é o coeficiente de Difusão da partícula no meio e a o raio da partícula

Agora partindo da relação Stokes-Einstein podemos obter informações sobre o deslocamento quadrático médio $\langle x^2 \rangle$ pelo seu coeficiente de difusão, uma vez que já saibamos o Número de Avogadro. Representado pela fórmula (1.2.7):

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t,$$

Fórmula 4.2.7

Sendo assim, obtemos uma relação direta entre o deslocamento quadrático médio e o coeficiente de difusão de um líquido. Suponha então que hajam 2 partículas α, α' e que o tempo de chegada de A até B da partícula α seja menor que o da partícula α' e suponha que hajam caminhos distintos para esta mesma partícula chegar de A até B. Se o tempo de α é menor que de α' , podemos supor que α fez um caminho menor que α' ou α teve uma velocidade maior que α' . Agora se supormos que o deslocamento quadrático médio de uma partícula α e de outra partícula α' , simulada n vezes (com n tendendo ao infinito) seja o mesmo, temos que o tempo de chegada pode ser relacionado de forma inversamente proporcional ao coeficiente de difusão do líquido. Visto isso, na seção de análise de resultados, há uma série de testes em que certos parâmetros como massa e número de partículas não brownianas, afetariam este coeficiente de difusão.

Distribuição de Maxwell-Boltzmann é muito importante neste exercício, pois gera uma distribuição de velocidades das partículas de um certo gás em um determinado sistema a uma determinada temperatura. A temperatura de um sistema é na verdade o resultado do movimento dos átomos que fazem parte deste mesmo sistema, estes átomos não possuem a mesma velocidade devido aos seus choques, porém dentro de um intervalo de velocidades, suas variações de deslocamento são aproximadamente constantes, assim a distribuição de maxwell-boltzmann nos possibilita suas velocidades para um número grande de partículas, num intervalo de velocidades em função de T. A função é deduzida baseando-se na mecânica estatística em que se N é o número de moléculas, o número de moléculas com $|v| = (v, v+dv)$ é dN, pela fórmula (1.2.8):

$$dN = N f(v) dv = N 4\pi (m/2\pi kT)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

Fórmula 5.2.8

Sendo k = constante de Boltzmann; m massa e T temperatura. a quantidade f(v) é distribuição de velocidade de Maxwell-Boltzmann

2 A SIMULAÇÃO

2.1 PROCESSO DE ESTUDO

Inicialmente o objetivo do estudo proposto era relacionar o problema do Narrow escape tendo como base o paper da referência 1 e assim estudar os parâmetros que determinam quanto tempo uma partícula macroscópica que inicialmente está parada confinada em uma região delimitada por uma barreira com uma única saída e com outras partículas microscópicas colidindo com ela demora para conseguir escapar. Esse problema possui várias aplicações na biologia. Entre elas está o estudo do tempo que um metabólito demora para atravessar uma membrana. Porém devido a complexidade do problema e dificuldade de simular as condições necessárias, determinou-se parâmetros que podiam ser mensuráveis nos modelos computacionais desenvolvidos, e que influenciam o tempo necessário para se atingir o objetivo. Para tal estudo foram alterados 2 programas desenvolvidos por Sedgewick e Wayne que são o CollisionSystem.java (simulador) e Particle.java além de um novo programa denominado Generator.java ter sido elaborado, com a finalidade de gerar dados para cada partícula da simulação. Como resultado o programa devolve a média dos tempos, desvio padrão, tempo total e exibe o dados obtidos do tempo para cada simulação. O modo não gráfico além dos parâmetros acima citado gera um histograma do tempo obtido em cada simulação. O programa que é o simulador recebe do cliente os seguintes parâmetros: número de simulações desejadas, número de partículas não Brownianas, sua massa e raio. Os mesmos parâmetros(quantidade, massa e raio) para as partículas Brownianas, a escala da barreira e saída em comparação com a partícula em estudo e um parâmetro -g caso a pessoa queira que a simulação exiba graficamente o processo também devem ser fornecidos. Uma variante do programa também foi escrita onde o cliente podia determinar se o número de partículas não Brownianas seria constante ou se 1 partícula seria adicionada a cada simulação. Com os resultados foi realizada a análise da influência do número e da massa das partículas não Browniana e do tamanho da barreira e da saída no tempo de escape. Outro objetivo era observar se a aleatoriedade do movimento Browniano, exerce influência nos dados obtidos.

2.2 ESTRUTURAÇÃO DO SOFTWARE

O processo de construção da simulação do problema consistiu em três estágios:

2.2.1. Dinâmica e identificação de partículas

A modificação da caracterização das partículas em Particle.java para permitir a distinção entre partícula brownianas, barreira, saída e não-brownianas introduzindo flags em seu construtor. A modificação da dinâmica de colisões a partir de caracterização de partículas por flags garante que partículas de barreira permaneçam estáticas e eventos de colisão entre partículas brownianas e a saída sejam reconhecidos;

2.2.2 Criação de Simulações

A criação de uma classe Generator.java que gera estados de simulação a partir do número desejado de partículas brownianas e não brownianas, suas massas e raios, para permitir maior flexibilidade no processo de análise de dados em diferentes situações;

2.2.3 Geração de Dados

A modificação do sistema de colisão CollisionSystem.java em conjunto com as modificações em Particle.java, alterando a dinâmica de colisão entre partículas de diferentes flags (brownianas, saída, barreira e não-browniana) permitindo o reconhecimento de eventos de saída da partícula browniana e armazenamento de seu tempo decorrido em cada simulação. Seu cliente de execução realiza a análise dos dados gerados, os correlacionando de forma gráfica.

2.3 ANÁLISE DE DADOS

A análise fora feita de diversas formas através dos programas citados anteriormente, cujo propósito era demonstrar como o tempo era variado em diferentes situações.

2.3.1 TLC

A princípio o primeiro teste se refere à TLC citada na introdução. Foram realizados 13 experimentos com quantia fixa de 50 partículas não Brownianas no modo não gráfico alterando o número de simulações em cada experimento. Os resultados estão na Tabela 1 e Gráfico 1:

n simulações	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	200	300
Médias t (x100)	21,2	16,9	14,31	14,25	13,07	12,97	12,65	12,58	12,56	12,48	12,21	12,15	12,06

Tabela 6 número de simulações de partículas Brownianas e a suas médias do tempo de escape

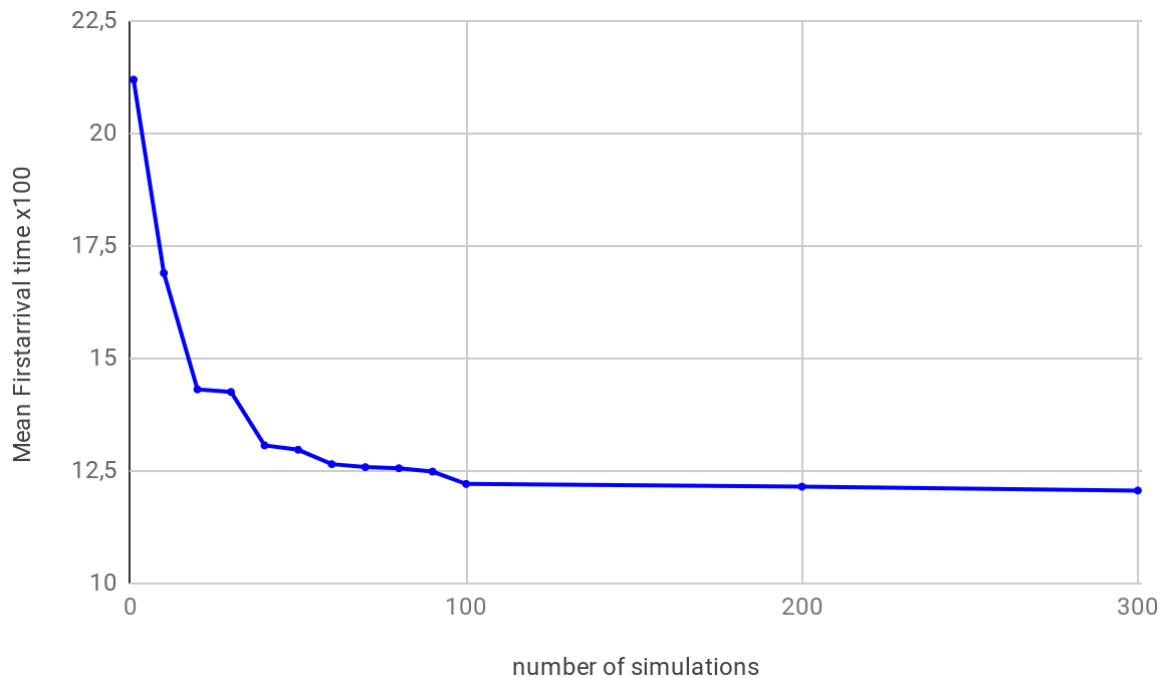


Gráfico 7 Refere-se a tabela 1 que relaciona o número de simulações com a respectiva média do tempo de escape obtida no experimento. Obs: Para evitar $t=0$ fora posto uma barreira entre o ponto de partida e o de chegada, para o programa ter casas decimais para medir diferença de tempos muito curtos

2.3.2 Influências da quantidade de partículas não-Brownianas

Foram feitas simulações da variação do tempo médio de chegada de partículas Brownianas, até sua saída em função do número de partículas não brownianas. A cada dn partícula adicionada, houve 1000 simulações no modo não gráfico para melhor comprovação de seus resultados, obtendo assim a Tabela 2 e Gráfico 2:

	tempo 10 part.	tempo 20 part.	tempo 30 part.	tempo 40 part.	tempo 50 part.	tempo 60 part.	tempo 70 part.	tempo 80 part.	tempo 90 part.	tempo 100 part.
mínimo	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
máximo	0,031	0,057	0,063	0,052	0,093	0,168	0,151	0,175	0,21	0,243
média	0,001	0,003	0,005	0,008	0,010	0,015	0,019	0,025	0,033	0,039
desvio padrão	0,002	0,004	0,006	0,008	0,012	0,018	0,022	0,028	0,036	0,042
média dp	0,001	0,003	0,004	0,006	0,009	0,013	0,016	0,021	0,027	0,032

Tabela 2 n partículas não brownianas pelo tempo de chegada da partícula browniana feito 1000 vezes

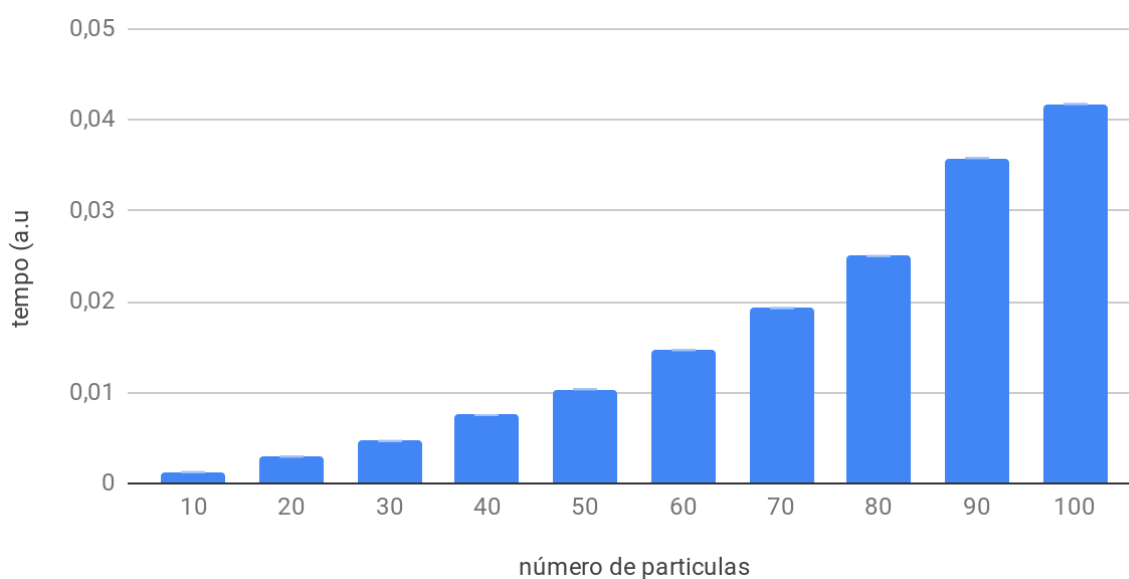


Gráfico 2 Número de partículas não brownianas pelo seu tempo de chegada.

Foi realizado também um experimento, com uma variante do simulador, que iniciava com apenas uma partícula não-Browniana e então seguiu-se 1000 simulações sendo que 1 partícula era acrescentada a cada simulação, a massa de cada partícula era $1.0 \cdot 10^{-4}$ e a barreira e saída eram proporcionais a partícula Browniana. Com o experimento sendo executado no modo não gráfico após 3060.333 segundos, os resultados obtidos foram: um tempo médio de 2.987396 segundos e o seguinte histograma (Gráfico 3) de tempo de escape por número de partículas(simulações):

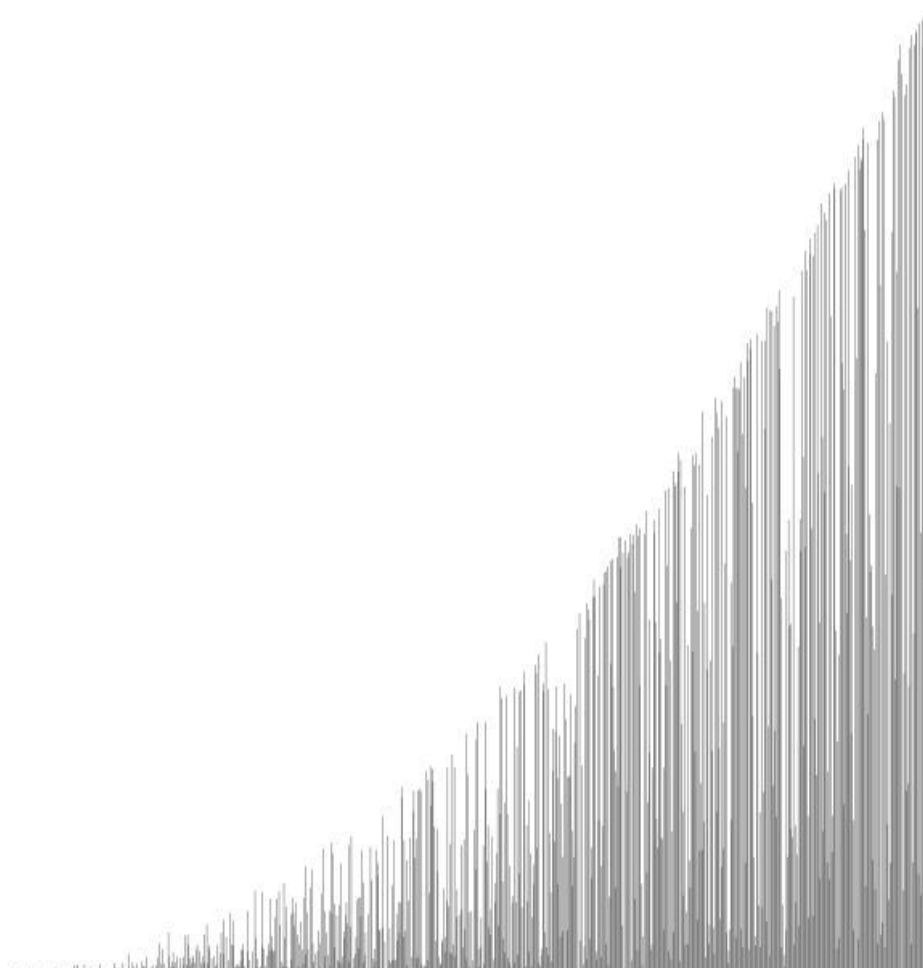


Gráfico 3 Representação da relação entre tempo de escape e quantidade de partículas não brownianas. Iniciando-se com uma partícula e terminando com 1000.

Com isso, fica claro a dependência entre essas variáveis. Conclui-se uma relação diretamente proporcional entre o tempo e o número de partículas não-Brownianas, portanto observa-se que o baixo impedimento estérico, devido à baixa quantidade de partículas, é mais influente no tempo que a partícula demora para escapar do que a frequência de choques (quanto mais partículas mais frequentes).

2.3.3 Influências da Massa de Partículas Não-Brownianas

Foram realizadas 100 simulações, com 100 partículas sendo o número de partículas constante em todas as simulações, variando assim apenas a massa. A escala da barreira e saída eram proporcionais ao tamanho da partícula Browniana. A tabela 3 e gráfico 4 e 5 referem-se aos dados gerados no modo não gráfico:

Massa	Tempo médio (segundos)	Tempo total (segundos)
0,025	0,09113	10,168
0,05	0,07101	8,202
0,075	0,0621	7,293
0,1	0,0565	6,825
0,25	0,03799	4,879
0,5	0,0358	4,654
0,75	0,02757	3,866
1	0,01842	2,939
5	0,01677	2,82
7,5	0,01159	2,242
10	0,01155	2,263

Tabela 3 Dados para relacionar o tempo médio e o tempo total com a massa das partículas não-Brownianas em 100 simulações

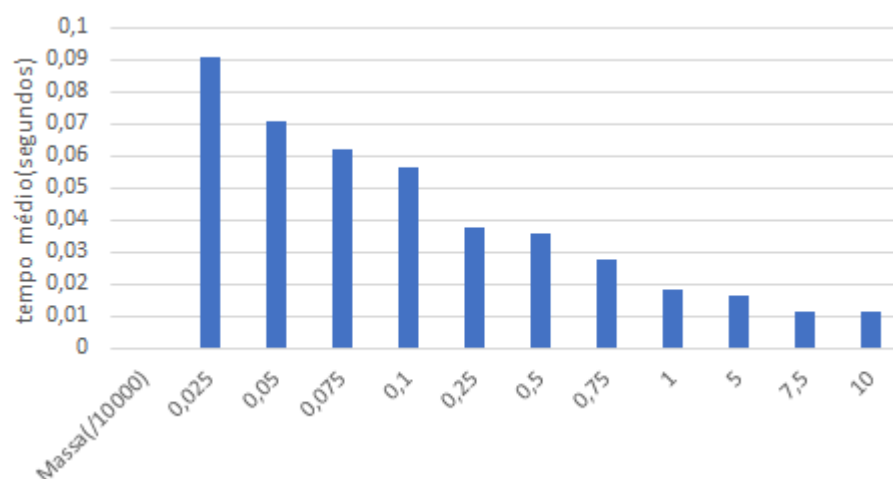


Gráfico 4 Gráfico de barras relacionando o tempo médio e a massa das partículas não-Brownianas. Dados obtidos em 100 simulações.

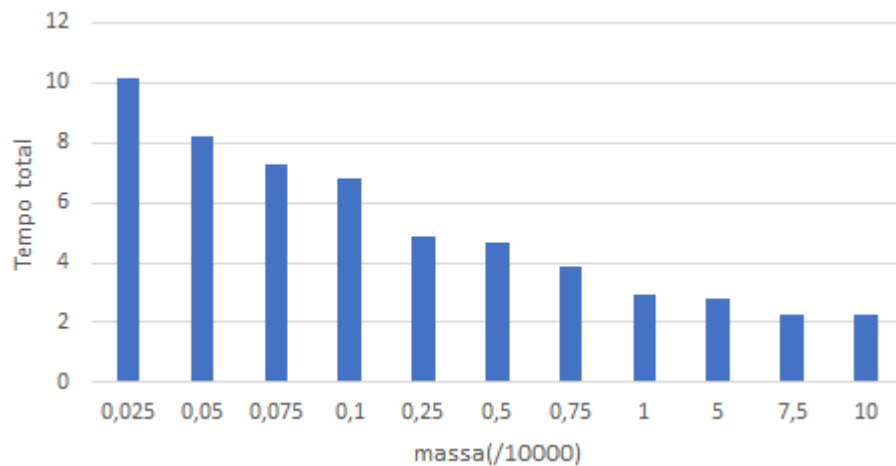


Gráfico 5 Gráfico de barras relacionando o tempo total com a massa das partículas não-Brownianas. Dados obtidos em 100 simulações.

O aumento da massa das partículas leva a diminuição do tempo de escape, isso se deve a colisão ser elástica e, portanto, ocorrer a conservação de momento e energia após o choque. Portanto, a fórmula do momento determina que a soma das multiplicações da massa pela velocidade de cada partícula antes do choque é igual ao mesmo cálculo após o choque. No experimentos a partícula Browniana começa com velocidade 0, e adquire velocidade e consegue se mover através de colisões então quanto maior a massa das partículas não Brownianas maior o momento transferido a partícula Browniana e maior a velocidade que o corpúsculo irá adquirir como consequência teremos um tempo menor para se atingir o objetivo. Vale ressaltar que a barreira e a saída são partículas de massa muito maior que as outras envolvidas na simulação portanto o choque com elas faz com que o corpúsculo que colidiu mantenha o módulo de sua velocidade e apenas o sentido seja o inverso do da velocidade anterior ao choque.

2.3.4 Aleatoriedade do Movimento Browniano

Para análise da aleatoriedade do movimento Browniano foram feitas 1000 simulações com os parâmetros constantes. O objetivo era analisar as variações do tempo de escape, com os experimentos sendo realizados nas mesmas condições. Com isso, 100 partículas não Brownianas de massa $1,0 \cdot 10^{-4}$ foram utilizadas. A escala da barreira e saída era igual a 1,0 o que significa que eram do mesmo tamanho que a partícula analisada. Os resultados foram gerados no modo não gráfico e o número de partículas se manteve constante durante todo o processo. Obteve-se um tempo médio de aproximadamente 0,025055 segundos, e um tempo total de 29.397 segundos com desvio padrão de 0,025957927. Os resultados foram ilustrados no histograma (Gráfico 6):

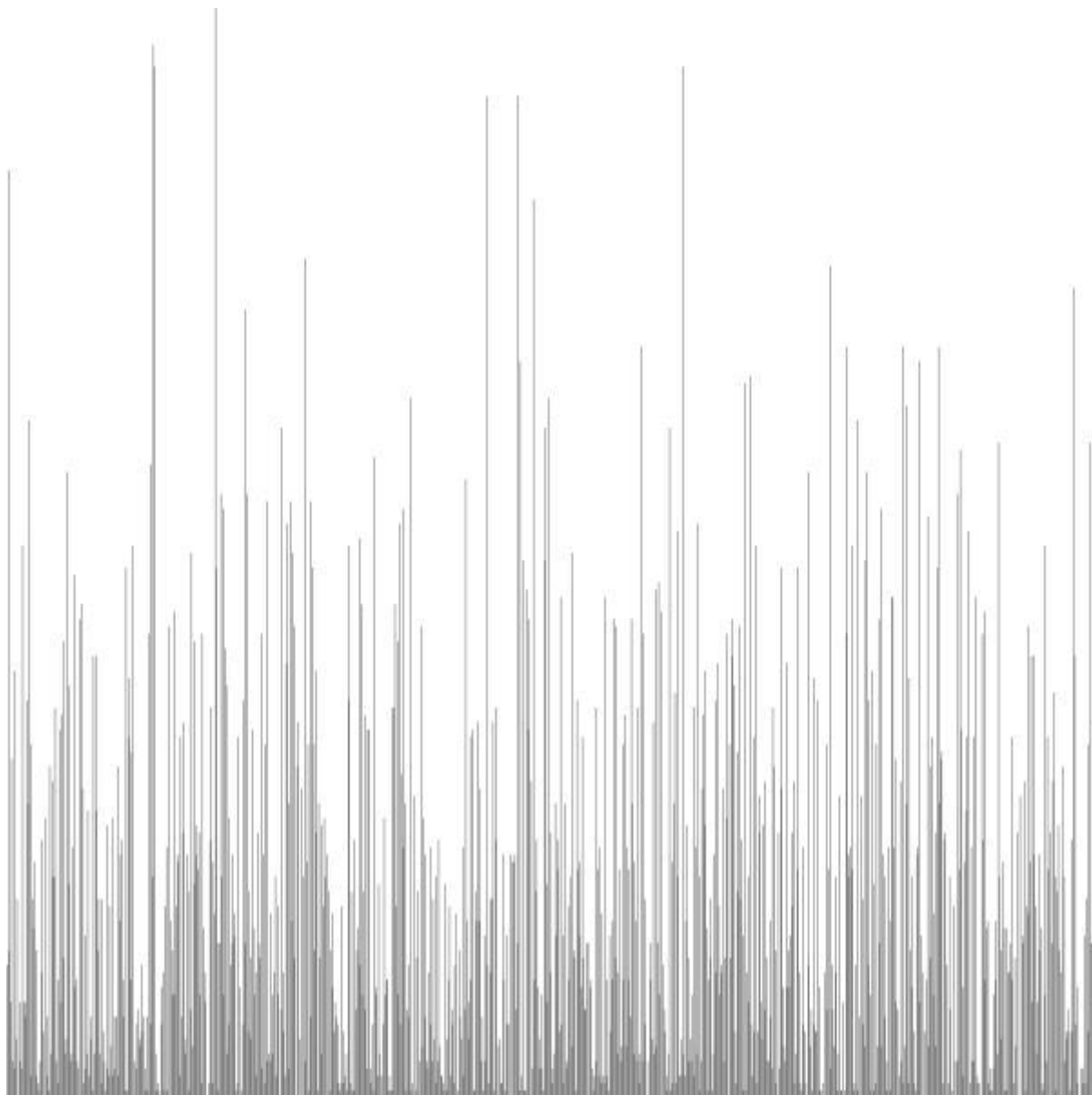


Gráfico 6 Dados gerados em 1000 simulações do tempo de escape para uma partícula Browniana

Com isso é possível observar as grandes variações entre simulações, inclusive pelo desvio padrão ser grande se comparado com a escala dos resultados obtidos, mostrando que apesar dos parâmetros serem constantes existem diferenças entre as simulações que podem ser atribuídas a aleatoriedade do processo.

2.3.5 Análise do Tamanho da Barreira e da Saída

Nessa análise pretende-se observar como a proporção entre partícula e saída influencia o tempo de escape. Foram realizadas 100 simulações com 100 partículas de massa $1.0 \cdot 10^{-4}$, no modo não gráfico. Vale ressaltar que apesar de saídas de tamanho menores que a partícula

Browniana impedirem que a mesma passe e esse tipo de análise não ser aplicável em casos reais, foram testadas saídas proporcionalmente menores o que é computacionalmente possível devido o modo como ocorrem os choques e área disponível para que ocorram. Tabela 4 e Gráficos 7 e 8:

Proporção da saída(a)	0,05	0,5	1	2	3
Tempo médio de escape(u.a)	0,1651	0,0539	0,0273	0,00034	0,00033

Tabela 4 Relação entre a proporção da saída em relação a partícula Browniana com o tempo de escape

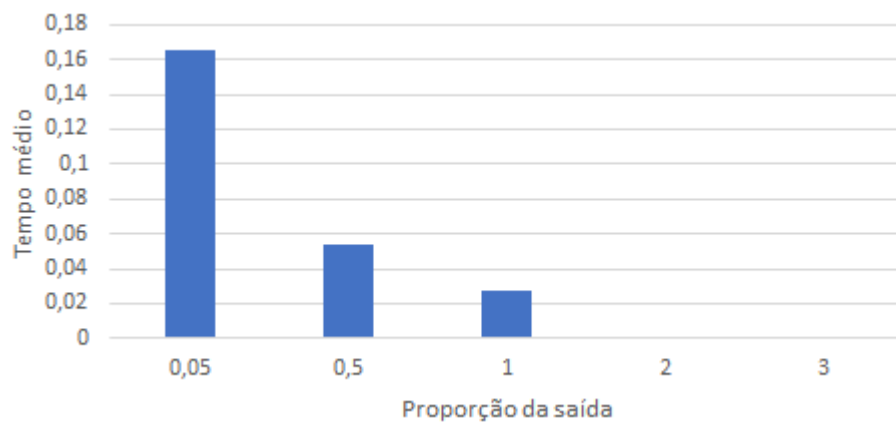


Gráfico 7 Gráfico de barras relacionando o tempo médio de escape obtido em 100 simulações com a proporção entre a saída e a partícula Browniana.

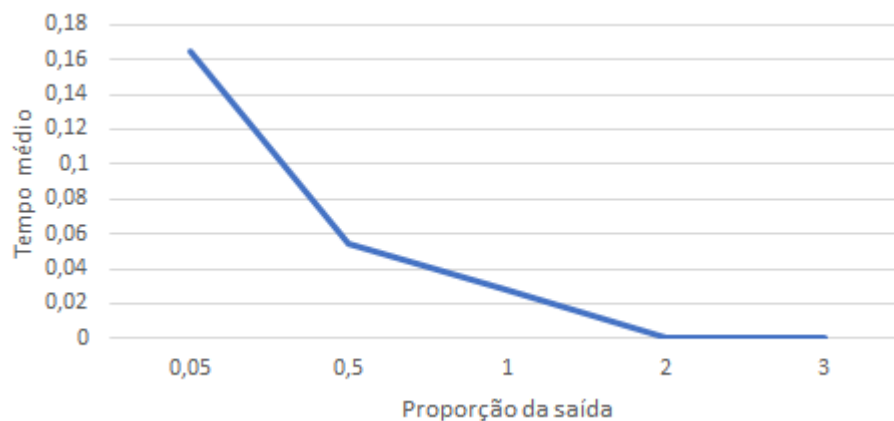


Gráfico 8 Relação entre o tamanho da saída e o tempo médio de escape em 100 simulações.

Quanto maior a saída menor o tempo de escape isso se explica devido maior a área que a partícula Browniana tem para colidir e, portanto, maior a probabilidade de isso ocorrer em um menor espaço de tempo. Isso se comprova quando analisada a fórmula para tempo de escape em duas dimensões que exibe uma relação inversamente proporcional entre o tamanho da saída e o tempo.

2.3.6 Comparação do Modo Gráfico e Não-Gráfico

Foi feito o experimento descrito no tópico que observa a aleatoriedade do movimento Browniano no modo gráfico com a finalidade de comparar os resultados obtidos.

Já era de se esperar que o tempo médio fosse superior, visto que esse modo de execução tem que gerar as partículas em cada simulação. Os dados obtidos para o método não gráfico foram: um tempo médio de 0,023541 segundos e um tempo total de 28.042 segundos. Por outro lado, o modo gráfico teve como resultados um tempo médio de 20,29035 segundos e um tempo total de 20296.58 segundos, provando a baixa eficiência do modo gráfico sendo o tempo médio 10 vezes maior e o tempo total aproximadamente 1000 vezes maior. Porém a parte gráfica cumpre seu objetivo de ilustrar o processo, enquanto o modo não gráfico oferece dados que melhor correspondem com a realidade.

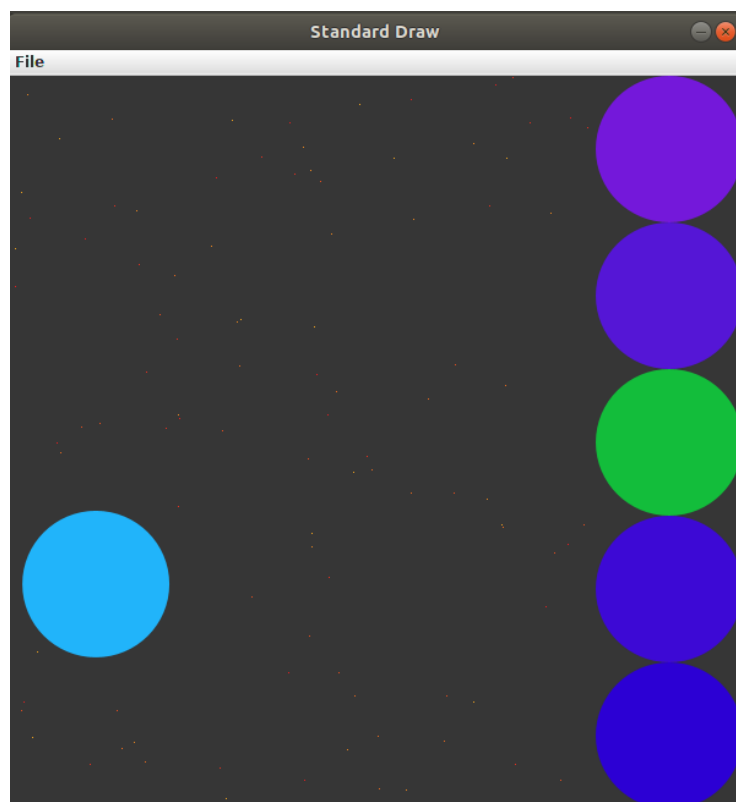


Figura 1 Ilustração de uma das simulações aproximada é infinitesimal comparada à célula de tal modo que a parede celular que é redonda, se torna quase uma reta no modo gráfico. Com 100 partículas não Brownianas de massa $1.0 \cdot 10^{-4}$ e barreira e saída proporcionais a partícula Browniana.

Para exemplificar essa diferença foi realizado um experimento com 25 simulações nas condições descritas acima e abaixo temos os Gráficos 9 e 10 comparativos para cada modo de execução:

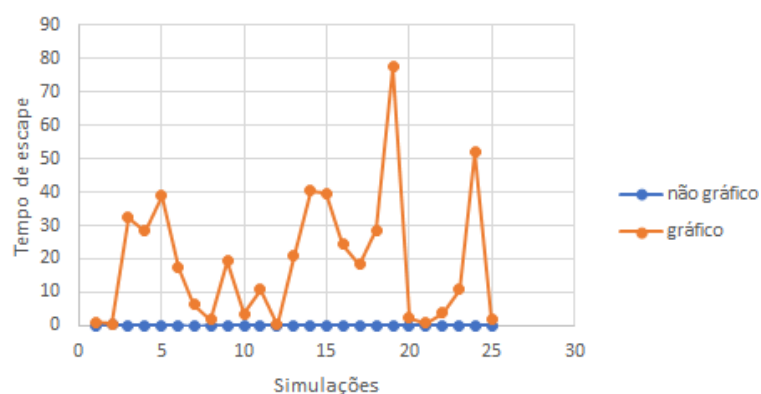


Gráfico 9 Tempo de escape para cada simulação sendo 25 no total comparando os dados obtidos no modo gráfico e não gráfico.

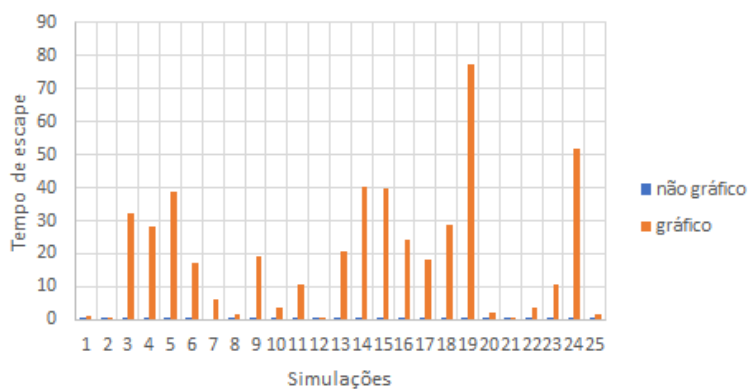


Gráfico 10 Gráfico de barras com o tempo de escape para cada simulação sendo 25 no total comparando dados obtidos no modo gráfico e não gráfico.

3 CONCLUSÃO

A partir dos experimentos realizados ficou evidente o caráter aleatório do movimento Browniano na partícula, isso se comprova quando os dados obtidos em simulações com os mesmos parâmetros apresentam grandes discrepâncias em relação aos resultados do tempo de escape, além disso os resultados obtidos para a correlação do movimento e tempo de escape com os parâmetros estudados tinham fundamentação teórica que já foi discutida nas seções anteriores. Esta técnica pode ser fundamental para as novas áreas da biologia, ao simularem comportamento de pequenos componentes que apresentam este movimento quando diluídos em soluções, pois dada certas circunstâncias podemos prever estatisticamente seu comportamento.

REFERÊNCIAS

EINSTEIN, ALBERT. **Investigations on the Theory of the Brownian Movement.** Courier Corporation, 1956.

BASNAYAKE, K., ET AL. **"Extreme Narrow Escape: Shortest paths for the first particles among n to reach a target window."** Physics Letters A 382.48 (2018): 3449-3454.

LEIGHTON, ROBERT B., AND MATTHEW LINZEE SANDS. **The Feynman lectures on physics: Mainly mechanics, radiation and heat.** Addison-Wesley, 1965.

SALINAS, SILVIO RA. **"Einstein e a teoria do movimento browniano."** Revista Brasileira de Ensino de Física 27.2 (2005): 263-269.