



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

JOÃO HENRIQUE MARINHO PONTES

**EFEITOS INERCIAIS NO MOVIMENTO BROWNIANO DE PARTÍCULAS
IMERSAS EM MEIOS VISCOELÁSTICOS DE MAXWELL E KELVIN-VOIGT**

FORTALEZA

2021

JOÃO HENRIQUE MARINHO PONTES

EFEITOS INERCIAIS NO MOVIMENTO BROWNIANO DE PARTÍCULAS IMERSAS EM
MEIOS VISCOELÁSTICOS DE MAXWELL E KELVIN-VOIGT

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira.

FORTALEZA
2021

JOÃO HENRIQUE MARINHO PONTES

EFEITOS INERCIAIS NO MOVIMENTO BROWNIANO DE PARTÍCULAS IMERSAS EM
MEIOS VISCOELÁSTICOS DE MAXWELL E KELVIN-VOIGT

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 22/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Saulo-Davi Soares e Reis
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Leandro Gutierrez Rizzi
Universidade Federal de Viçosa (UFV)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- P858e Pontes, João Henrique Marinho Pontes .
Efeitos Inerciais no Movimento Browniano de Partículas Imersas em Meios Viscoelásticos de Maxwell e Kelvin-Voigt / João Henrique Marinho Pontes. – Fortaleza, 2021.
65.:il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2021.
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
Orientação: Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira.
1. Movimento Browniano. 2. Materiais Viscoelásticos. 3. Modelos Reológicos. 4. Equação de Langevin Generalizada. I. Título.

CDD 350

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus familiares, em especial aos meus pais, Francineide Marinho Pontes e João Carlos Lima Pontes, minha irmã, Letícia, e minha namorada, Sara, por todo apoio que me proporcionaram.

Agradeço também ao professor Cláudio Lucas Nunes de Oliveira por sua orientação desde os projetos de iniciação científica na graduação até a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer a todo o corpo docente do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em especial aos professores Jeanlex Soares de Sousa e Saulo-Davi Soares e Reis. Agradeço também ao professor Leandro Gutierrez Rizzi pela disponibilidade em participar da avaliação deste trabalho.

Aos meus amigos Caique, Erley, Isadora, Jair, Keila e Marcos por me apoiarem desde os tempos de colégio. E também meus amigos do Departamento de Física, Afonso Moura, Antônio Edinaldo, Daniel Barbosa, Edson Soares, Higor Monteiro, Johnathas D'arf, Luan Vieira, Sarah Gomes, Thaís Vasconcelos, Victor Sales, William Cordeiro, Wallace dos Santos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Comportamentos reológicos são observados em todos os materiais, do mais frágil ao mais resistente, do mais flexível ao mais rígido, em sistemas vivos e inertes, e estão relacionados a outros comportamentos físicos e químicos da matéria. A relação entre propriedades físicas e atividades químicas em células, por exemplo, têm ganhado interesse na literatura por fornecer uma nova abordagem no estudo de doenças. A forma como células respondem a estímulos mecânicos externos influencia uma série de funções biológicas, como motilidade e divisão celular, podendo ser usada para distinguir entre as células saudáveis e aquelas que apresentam algum tipo de desordem. A medição experimental e o entendimento teórico dessas propriedades mecânicas, entretanto, não são triviais nesses sistemas microscópicos devido à complexidade das componentes que o formam. Uma das técnicas experimentais mais utilizadas nesses estudos é o *Particle-tracking Microrheology*, onde pequenas *beads* fluorescentes são inseridas no material para realizar um movimento browniano. A forma como essas *beads* se espalham pelo meio nos permite obter as propriedades mecânicas de seu interior, o que contrasta com outras técnicas onde as medidas mecânicas são feitas na superfície do material, como por exemplo a Microscopia de Força Atômica. Uma vez que grande parte dos materiais biológicos (assim como outros materiais moles) apresentam viscoelasticidade, nosso trabalho tem como objetivo descrever a difusão de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos em sistemas em equilíbrio termodinâmico em que a contribuição da inércia sobre o movimento da partícula torna-se relevante, de modo que os resultados obtidos possam ser utilizados em estudos experimentais. Nós, então, utilizamos o formalismo da Equação de Langevin Generalizada, que modela o movimento browniano em meios com memória de fricção, juntamente com modelos reológicos conhecidos no estudo de materiais viscoelásticos, como por exemplo, Kelvin-Voigt e Maxwell. Propriedades do sistema, como a função de correlação da velocidade, a constante de difusão dependente do tempo e o deslocamento quadrático médio, são, então, obtidas analiticamente para esses tipos de meio viscoelástico, onde estudamos os seus diferentes regimes de amortecimento, nomeadamente, superamortecimento (quando as forças viscosas dominam o movimento), subamortecimento (quando as forças elásticas dominam), e o regime criticamente amortecido (quando as forças elásticas e viscosas são da mesma intensidade), e discutimos os comportamentos limites em cada caso.

Palavras-chave: Movimento Browniano. Materiais Viscoelásticos. Modelos Reológicos. Equação de Langevin Generalizada.

ABSTRACT

Rheological behaviors are found in all materials, from brittle to ductile ones, from flexible to rigid ones, in living and inert systems, and are related to other physical and chemical behaviors of matter. The relationship between physical properties and chemical activities in cells, for instance, has gained interest in the literature for providing a new approach in the study of diseases. The way cells respond to external mechanical stimuli influences a number of biological functions, such as motility and division, and can be used to distinguish between healthy and abnormal cells. Experimental measurement and theoretical understanding of such mechanical properties, however, are not trivial in these microscopic systems due to the complexity of the components they are made of. One of the most used experimental techniques in these studies is the so-called Particle-tracking Microrheology, where small fluorescent beads are inserted into the material to perform Brownian motion. The way these beads spread out through the medium allow us to obtain those mechanical properties in the interior, in contrast with other techniques where mechanical measurements are performed on the surface of the material, such as the Atomic Force Microscopy. Since most biological materials (and other soft materials) hold viscoelasticity, our work aims to describe the diffusion of Brownian particles immersed in viscoelastic media when the system is in thermodynamic equilibrium and when the inertial contribution to the movement becomes relevant, so that the results obtained can be used in experimental studies. We then use the Generalized Langevin Equation, which describes Brownian motion in friction memory media, along with known rheological models, such as Kelvin-Voigt and Maxwell. The velocity correlation function, the time-dependent diffusion coefficient and the mean squared displacement are then obtained analytically for these types of viscoelastic medium, where we studied different damping regimes, namely, overdamping (when viscous forces dominate the motion), underdamping (when elastic forces dominate), and the critical damped regime (when the elastic and viscous forces are of the same intensity), and we discuss the limit behaviors in each case.

Keywords: Brownian Motion. Viscoelastic Materials. Rheological Models. Generalized Langevin Equation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resposta de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos quando submetidos a testes de fluência, ou seja, submetidos a uma tensão constante.	18
Figura 2 – Resposta de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos quando submetidos a testes de relaxação, ou seja, submetidos a uma deformação constante.	19
Figura 3 – Série de pequenas deformação em um material.	20
Figura 4 – Representação esquemática da mola ideal (a) e do amortecedor (b).	22
Figura 5 – (a) Representação esquemática do modelo de Kelvin-Voigt. (b) Resposta de um material de Kelvin-Voigt sujeito a um teste de fluência. Perceba a semelhança com aquele comportamento esperado da Figura 1 (neste caso com $t_0 = 0$). A queda na deformação, após a tensão ser retirada, também pode ser obtido mudando as condições iniciais do problema. (c) Resposta de um material de Kelvin-Voigt sujeito a um teste de relaxação.	23
Figura 6 – (a) Representação esquemática do modelo de Maxwell. (b) Resposta na deformação em um teste de fluência. Podemos ver que a componente elástica reage instantaneamente à aplicação e retirada da tensão enquanto a componente viscosa é responsável pelo crescimento linear da deformação no período em que a tensão é aplicada. (c) Relaxação da tensão no material após a aplicação de uma deformação ϵ_0 . Perceba a semelhança com aquele comportamento da Figura 2 (neste caso com $t_0 = 0$).	25
Figura 7 – (a) Representação esquemática do modelo Sólido Linear Padrão. (b) Resposta na deformação em um teste de fluência. O resultado obtido é semelhante àquele do modelo de Kelvin-Voigt, porém no modelo de Sólido Linear Padrão existe uma resposta instantânea do material à aplicação da tensão, caracterizada pela constante J_e . (c) Resposta na tensão quando o material está sujeito a um teste de relaxação. O resultado obtido é semelhante ao obtido no modelo de Maxwell, porém a tensão tende a um valor diferente de zero após um longo intervalo de tempo.	26
Figura 8 – (a) Representação esquemática do modelo fracionário. (b) Comportamento da função de relaxação de um modelo fracionário.	28
Figura 9 – Trajetórias de partículas brownianas obtidas por Jean Baptiste Perrin em seu trabalho “Mouvement brownien et réalité moléculaire” (Movimento Browniano e Realidade Molecular) de 1909 [1].	30

Figura 10 – Função de correlação da velocidade das partículas como função do tempo em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (3.11) com os parâmetros $k_B T = 1$, $m = 1$ e $\zeta = 0.1$	34
Figura 11 – Deslocamento quadrático médio segundo o modelo de Langevin. Podemos notar claramente o comportamento linear para longos intervalos de tempo e o comportamento balístico para pequenos intervalos de tempo. O gráfico foi gerado utilizando a equação (3.14) com $m = 1$, $\zeta = 1$ e $k_B T = 1$ em unidades arbitrárias.	36
Figura 12 – Constante de difusão dependente do tempo em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (3.19) com os parâmetros $k_B T = 1$, $m = 1$ e $\zeta = 0.1$	37
Figura 13 – Função de correlação da velocidade das partículas e constante de difusão como funções do tempo para o movimento browniano em um meio elástico. Gráfico gerado utilizando as equações (4.4) e (4.5), respectivamente, com os parâmetros $k = 0.1$, $m = 1$ e $k_B T = 1$ em unidades arbitrárias	43
Figura 14 – Deslocamento quadrático médio de uma partícula browniana imersa em um meio puramente elástico para diferentes valores da constante elástica k em unidades arbitrárias. Como esperado, a partícula tende a ficar parada em um meio com alto valor de k . O gráfico foi gerado utilizando a equação (4.6) com os valores $k_B T = 1$ e $m = 1$	44
Figura 15 – Função de correlação da velocidade de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt em diferentes regimes, utilizando a equação (4.10) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5$ ($d = 4 \cdot 10^{-1}$), e para $d \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5 \cdot 10^3$ ($d = 4 \cdot 10^{-4}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 10$, $\tau = 10$ e $\lambda = 0.05$ ($d = 400$), e para $d \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 5 \cdot 10^3$, $\tau = 5 \cdot 10^3$ e $\lambda = 10^{-4}$ ($d = 10^8$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.15), onde $D_0 = 5$, $\tau = 1$ e $\lambda = 2$ ($d = 1$), é mostrado em preto.	49

Figura 16 – Constante de difusão dependente do tempo de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt em diferentes regimes, utilizando a equação (4.12) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5$ ($d = 4 \cdot 10^{-1}$), e para $d \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5 \cdot 10^3$ ($d = 4 \cdot 10^{-4}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 10$, $\tau = 10$ e $\lambda = 0.05$ ($d = 400$), e para $d \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 5 \cdot 10^3$, $\tau = 5 \cdot 10^3$ e $\lambda = 10^{-4}$ ($d = 10^8$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.16), onde $D_0 = 5$, $\tau = 1$ e $\lambda = 2$ ($d = 1$), é mostrado em preto. 50

Figura 17 – Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt em diferentes regimes, utilizando a equação (4.14) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,1$ e $\lambda = 5$ ($d = 4 \cdot 10^{-2}$), e para $d \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 0,2$, $\tau = 10^{-2}$ e $\lambda = 5 \cdot 10^3$ ($d = 4 \cdot 10^{-6}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 100$, $\tau = 5$ e $\lambda = 0.1$ ($d = 100$), e para $d \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^4$, $\tau = 5 \cdot 10^2$ e $\lambda = 10^{-3}$ ($d = 10^6$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.17), onde $D_0 = 10$, $\tau = 0,5$ e $\lambda = 1$ ($d = 1$), é mostrado em preto. 51

Figura 18 – Função de correlação da velocidade de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Maxwell em diferentes regimes, utilizando a equação (4.20) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d^* < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,05$ ($d^* = 0,5$), e para $d^* \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($d^* = 2,5 \cdot 10^{-2}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d^* > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 10$ ($d^* = 100$), e para $d^* \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^{-2}$, $\tau = 10^{-3}$ e $t_r = 10^3$ ($d = 2 \cdot 10^6$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.23), onde $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,1$ ($d^* = 1$), é mostrado em preto. 56

Figura 19 – Constante de difusão dependente do tempo para o movimento de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Maxwell em diferentes regimes, utilizando a equação (4.21) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d^* < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 0,05$ ($d^* = 0,05$), e para $d^* \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($d^* = 2,5 \cdot 10^{-3}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d^* > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 10$ ($d^* = 10$), e para $d^* \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^{-2}$, $\tau = 10^{-2}$ e $t_r = 10^3$ ($d = 2 \cdot 10^5$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.24), onde $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 1$ ($d^* = 1$), é mostrado em preto. 57

Figura 20 – Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Maxwell em diferentes regimes, utilizando a equação (4.22) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d^* < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,05$ ($d^* = 0,5$), e para $d^* \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($d^* = 2,5 \cdot 10^{-2}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d^* > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 10$ ($d^* = 100$), e para $d^* \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^{-2}$, $\tau = 10^{-3}$ e $t_r = 10^3$ ($d = 2 \cdot 10^6$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.25), onde $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,1$ ($d^* = 1$), é mostrado em preto. . . . 58

Figura 21 – Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função da massa da partícula para diferentes valores de tempo com unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.14) com parâmetros $k = 1$ e $k_B T = 10$. Para garantir que o sistema permanecesse no regime superamortecido aumentamos, juntamente com a massa, o coeficiente de atrito, de modo que $\zeta^2 = 5m$, ou seja, fixando $d = 0,8$ 59

Figura 22 – Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função do tempo no limite não inercial em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.14) com parâmetros $k = 1$, $\zeta = 1$, $m = 0,001$ e $k_B T = 10$ 60

Figura 23 –Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função da massa da partícula para diferentes valores de tempo em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.22) com parâmetros $k = 1$ e $k_B T = 0,1$. Para garantir que o sistema permanecesse no regime superamortecido aumentamos, juntamente com a massa, o coeficiente de atrito, de modo que $\zeta^2 = m/5$, ou seja, fixando $d^* = 0,8$ 61

Figura 24 –Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função do tempo no limite não inercial em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.14) com parâmetros $k = 1$, $\zeta = 1$, $m = 0,001$ e $k_B T = 10$ 61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	MATERIAIS VISCOELÁSTICOS	16
2.1	Fluência e Relaxação	16
2.2	Viscoelasticidade Linear e Princípio de Superposição de Boltzmann	19
2.3	Modelos Reológicos	21
2.3.1	Kelvin-Voigt	22
2.3.2	Maxwell	24
2.3.3	Sólido Linear Padrão	25
2.3.4	Fracionário	27
3	ABORDAGEM DE LANGEVIN PARA O MOVIMENTO BROWNIANO .	29
3.1	Partícula em um Fluido Viscoso	31
3.2	Equação de Langevin	32
3.3	Equação de Langevin Generalizada	36
3.4	Deslocamento Quadrático Médio em Meios com Memória de Fricção . . .	39
4	MOVIMENTO BROWNIANO EM MEIOS VISCOELÁSTICOS	40
4.1	Meio Viscoso	41
4.2	Meio Elástico	42
4.3	Meio Viscoelástico de Kelvin-Voigt	44
4.3.1	Superamortecido ($d < 1$)	46
4.3.2	Subamortecido ($d > 1$)	47
4.3.3	Criticamente Amortecido ($d = 1$)	48
4.4	Meio Viscoelástico de Maxwell	51
4.4.1	Superamortecido ($d^* < 1$)	54
4.4.2	Subamortecido ($d^* > 1$)	54
4.4.3	Criticamente Amortecido ($d^* = 1$)	55
4.5	Influência da Massa das Partículas no Deslocamento Quadrático Médio . .	57
4.5.1	Modelo de Kelvin-Voigt	59
4.5.2	Modelo de Maxwell	60
5	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A - FUNÇÃO DE FLUÊNCIA DO SÓLIDO LINEAR PADRÃO	66

1 INTRODUÇÃO

Em estudos na fronteira entre física e biologia, fenômenos difusivos desempenham papel fundamental na descrição de processos biológicos. Devido ao fato do comportamento mecânico de materiais biológicos ser predominantemente viscoelástico, o fenômeno da difusão em meios viscoelásticos encontra várias aplicações relevantes na literatura científica atual como, por exemplo, na administração de fármacos e transporte de substâncias em sistemas biológicos, como na região humor vítreo do olho humano [2] e em meios celulares [3]. Mesoscopicamente, a difusão pode ser descrita através do movimento browniano. Portanto, relacionar as propriedades desse movimento às características mecânicas do meio no qual as partículas brownianas se encontram imersas é de grande importância não apenas do ponto de vista teórico mas também em abordagens experimentais.

Um dos principais exemplos de arranjos experimentais que utilizam o movimento browniano em meios viscoelásticos é encontrado em estudos de microrreologia. Dentre as diversas técnicas com as quais podemos obter o comportamento microrreológico de materiais podemos citar a aspiração por micropipeta [4], citometria de torção magnética [5], experimentos de indentação com a Microscopia de Força Atômica (AFM) [6], pinças óticas [7] e o *Particle-tracking Microrheology* [8, 9]. Esta última técnica consiste em inserir microesferas fluorescentes, com diâmetro menor que $1 \mu m$, em um determinado material e rastrear a sua posição ao longo do tempo. Por apresentarem tamanho na ordem de micrômetros, o movimento das microesferas ocorre devido à agitação térmica das moléculas que constituem o meio, fazendo com que as mesmas executem um movimento browniano.

Visto que uma grande parte dos materiais biológicos apresenta comportamento viscoelástico, um dos ramos da reologia que tem ganhado destaque na literatura científica atual é a microrreologia de materiais biológicos [10, 11, 12]. Um exemplo desse tipo de estudo é a obtenção das propriedades mecânicas de células [13, 14], que apresentam comportamento viscoelástico. Porém, esses estudos ganham destaque não apenas por obter informações da mecânica celular mas por oferecer uma abordagem física para estudar processos biológicos, como os relacionados a doenças. Por exemplo, podemos citar estudos que mostram mudanças no comportamento mecânico de células cancerígenas quando comparadas com células saudáveis, sendo possível diferenciar os dois grupos de células de acordo com as características mecânicas [15, 16].

Estudos recentes na área de microrreologia mostram que o formalismo de equação de Langevin generalizada é capaz de descrever o movimento de partículas brownianas em meios viscoelásticos, sendo possível através deste método obter uma forma geral para o

deslocamento quadrático médio das partículas [17, 18]. Entretanto, nesses trabalhos o termo inercial da equação de Langevin generalizada é, em geral, desprezado, fazendo com que o deslocamento quadrático médio das partículas seja proporcional à função de fluência, $J(t)$, do material no qual as partículas estão imersas ($\langle x^2(t) \rangle \propto J(t)$) [9].

Neste trabalho, investigamos como o movimento browniano é influenciado pela característica mecânica do meio no qual as partículas são imersas em sistemas em que a força inercial sobre a partícula não pode ser desprezada. Mais especificamente, investigamos como o deslocamento quadrático médio dessas partículas se altera com as propriedades elásticas e viscosas do meio. Para isso, utilizamos o formalismo matemático da equação de Langevin generalizada juntamente com modelos reológicos simples para descrever o movimento browniano em materiais de Maxwell e de Kelvin-Voigt.

2 MATERIAIS VISCOELÁSTICOS

A reologia é a ciência que estuda o comportamento mecânico dos materiais. De forma resumida, podemos dizer que a reologia investiga processos de deformação e escoamento da matéria [19, 20]. Sob um ponto de vista reológico, a classificação de materiais é feita através da relação entre a tensão e a deformação, isto é, através de como o material responde à aplicação de tensões. A maioria dos sólidos elásticos, por exemplo, reage de modo que a sua deformação é proporcional à tensão aplicada quando a deformação é pequena o suficiente, o que é chamado de regime hookeano. Assim, quando essa tensão é removida o corpo elástico recupera instantaneamente sua forma original. Por outro lado, boa parte dos fluidos viscosos, reage à aplicação de uma tensão de modo que sua taxa de deformação seja proporcional à tensão aplicada, sendo assim chamados de fluidos newtonianos. Portanto, o fluido viscoso não recupera sua forma original quando a tensão é removida. Porém, existem materiais cujo comportamento mecânico apresenta uma forma dual, com propriedades tanto de sólidos quanto de líquidos, sendo assim chamados de viscoelásticos [21, 22, 23].

Dessa forma, a relação entre a tensão aplicada em um material, cuja unidade no Sistema Internacional de unidades é o pascal (Pa), e sua consequente deformação, que é uma grandeza adimensional, é de bastante interesse nos estudos de reologia, sendo a forma matemática que expressa esta relação conhecida como equação constitutiva. Para um material puramente elástico, a equação constitutiva é dada pela lei de Hooke, tal que

$$\sigma = G_0 \epsilon, \quad (2.1)$$

onde σ e ϵ são tensores de segunda ordem que descrevem a tensão e a deformação, respectivamente, e o tensor de quarta ordem G_0 representa a elasticidade do material, cuja unidade é também dada em pascal (Pa). A equação constitutiva de um fluido newtoniano é dada pela lei de Newton para fluidos na forma

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon}, \quad (2.2)$$

onde η é um tensor de quarta ordem que representa a viscosidade do fluido, cuja unidade é Pa.s.

2.1 Fluência e Relaxação

Estudos experimentais com o objetivo de obter as características mecânicas de um material geralmente envolvem a realização de dois testes: o teste de fluência e o teste de relaxação. Com o intuito de simplificarmos a descrição matemática, abordaremos a partir daqui o caso de tensões e deformações que ocorrem em apenas uma dimensão.

No teste de fluência assumimos que uma tensão constante, σ_0 , é aplicada ao material resultando em uma deformação dada por

$$\epsilon(t) = J(t)\sigma_0, \quad (2.3)$$

onde a função $J(t)$ é chamada de função de fluência.

Podemos analisar a resposta de um material elástico (sólido) em um teste de fluência, através da forma unidimensional da equação (2.1), obtendo

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{G_0}, \quad \text{para } t_0 < t < t_1,$$

onde t_0 e t_1 representam, respectivamente, o tempo no qual se inicia e se encerra a aplicação da força. Fora deste intervalo de tempo, $\epsilon(t) = 0$. Desta relação resulta uma função de fluência dada por

$$J(t) = \frac{1}{G_0}.$$

Em um meio viscoso, analisando a forma unidimensional da equação (2.2), o teste de fluência resulta em

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta}t,$$

sendo a função de fluência para um material viscoso (líquido) dada por,

$$J(t) = \frac{t}{\eta}.$$

Assim, uma tensão constante aplicada a um sólido elástico leva imediatamente a uma configuração de deformação correspondente. Se, por outro lado, uma tensão constante é aplicada a um fluido viscoso a deformação desse material cresce linearmente com o tempo. Em materiais viscoelásticos, por outro lado, a aplicação de uma tensão constante resulta em uma deformação que cresce com o tempo mas tende a estabilizar em um valor constante. Após a retirada da tensão, a forma original do material é parcial ou totalmente recuperada.

O comportamento de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos quando submetidos a testes de fluência é apresentado de forma gráfica na Figura 1.

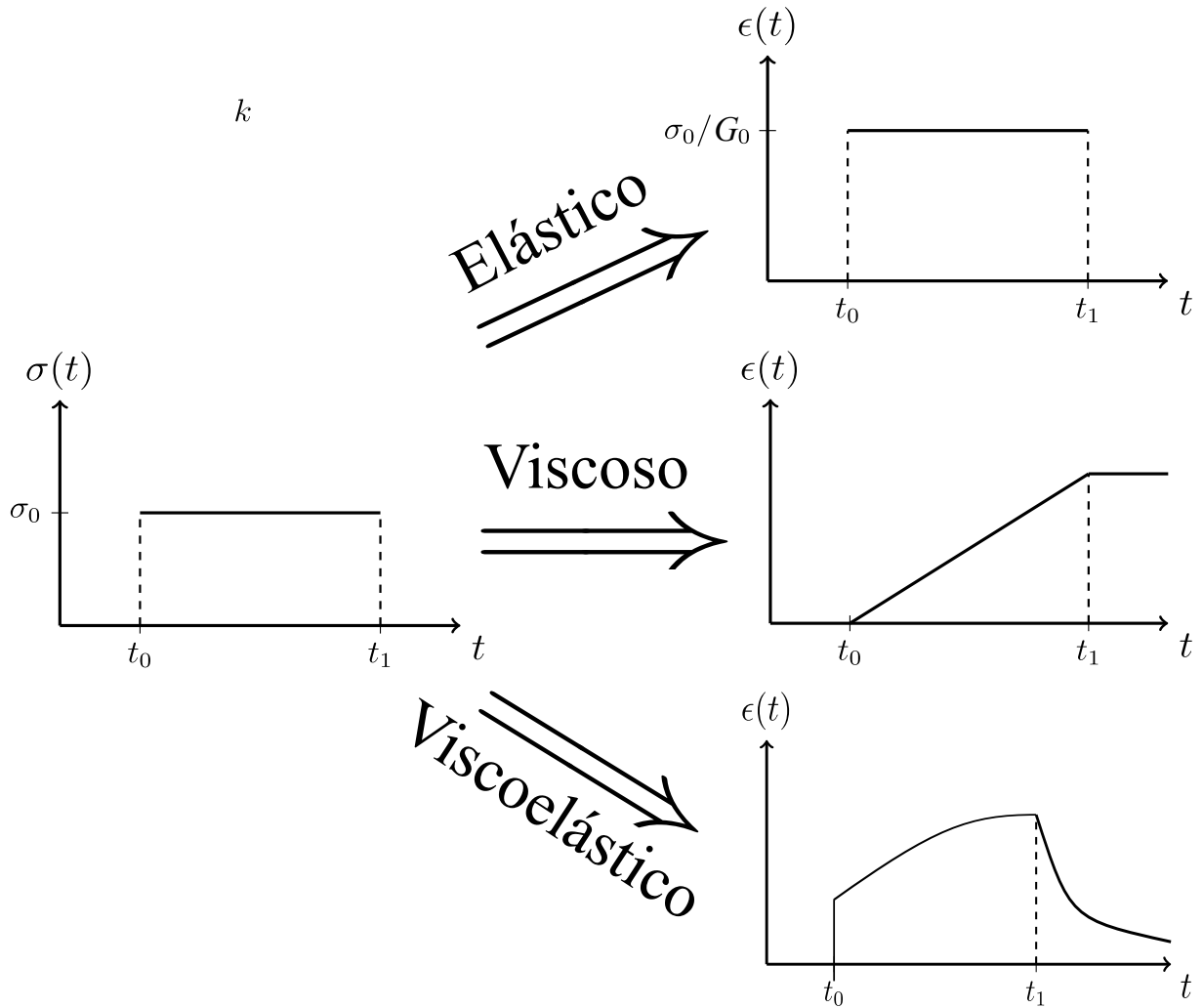


Figura 1: Resposta de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos quando submetidos a testes de fluência, ou seja, submetidos a uma tensão constante.

Em testes de relaxação, onde assumimos uma deformação constante ϵ_0 , a tensão no material é dada por

$$\sigma(t) = G(t)\epsilon_0, \quad (2.4)$$

onde a função $G(t)$ é conhecida como função de relaxação.

Se analisarmos novamente as formas unidimensionais das equações constitutivas (2.1) e (2.2), obtemos para sólidos elásticos

$$G(t) = G_0, \quad (2.5)$$

e para fluidos viscosos,

$$G(t) = \eta\delta(t), \quad (2.6)$$

onde a delta de Dirac mostrada na função de relaxação do fluido viscoso é justificada pela necessidade de uma tensão infinita para fazer com que o fluido apresente uma deformação constante.

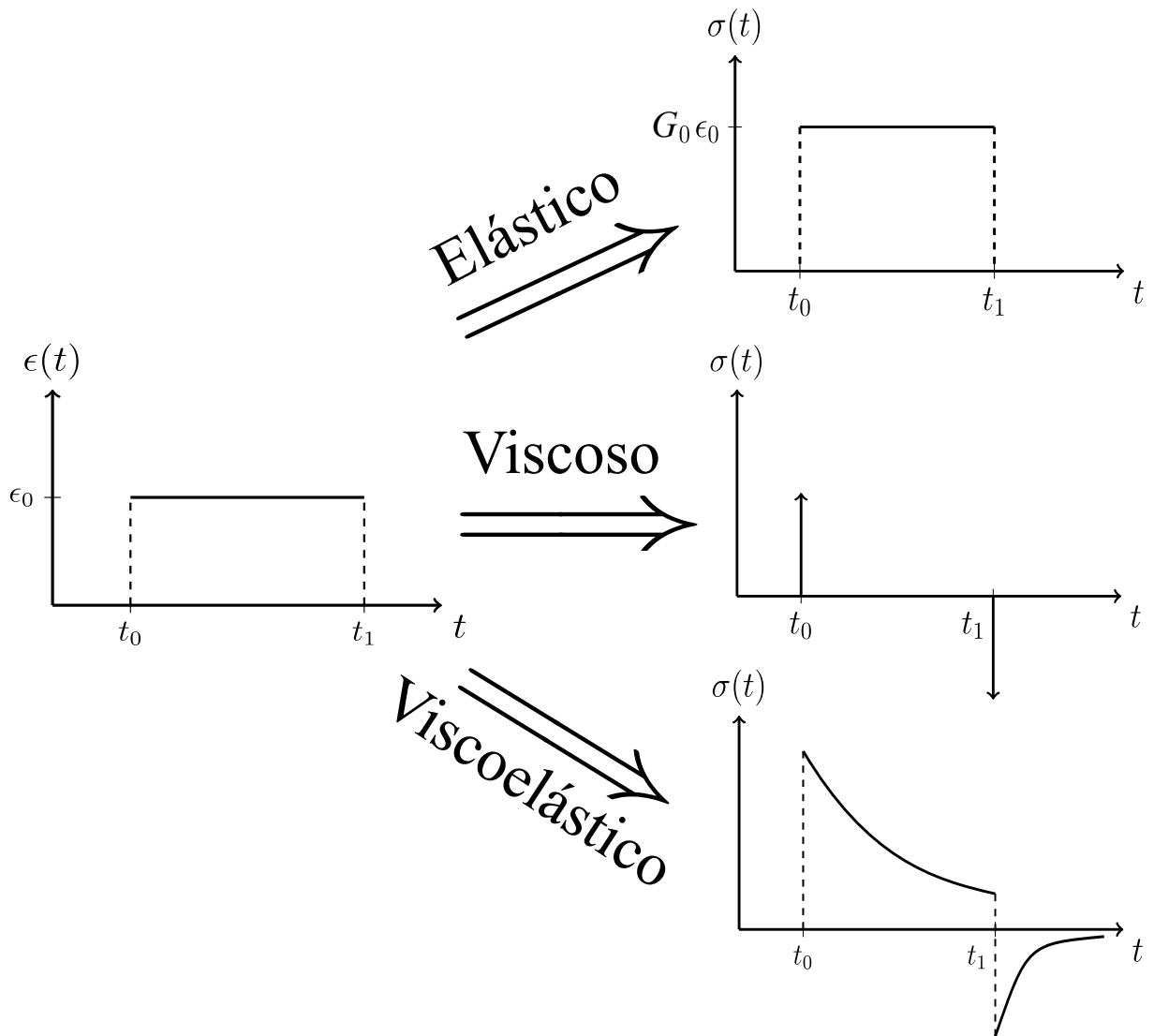


Figura 2: Resposta de materiais elásticos, viscosos e viscoelásticos quando submetidos a testes de relaxação, ou seja, submetidos a uma deformação constante.

Em um material viscoelástico, quando aplicamos uma deformação constante acontece uma diminuição (relaxação) da tensão. Dessa forma, a tensão em materiais elásticos, viscosos e viscoelástico submetidos a testes de relaxação tem a forma mostrada na Figura 2.

2.2 Viscoelasticidade Linear e Princípio de Superposição de Boltzmann

Embora sejam de grande utilidade para a caracterização dos materiais, os testes de fluência e relaxação, descritos na seção anterior, exigem que um dos parâmetros (tensão ou deformação) seja mantido constante. Entretanto, em situações onde esses parâmetros não podem ser regulados de forma a serem mantidos constantes durante um intervalo de tempo suficientemente longo para analisarmos o comportamento mecânico do material, são necessárias equações constitutivas semelhantes às equações (2.3) e (2.4) que envolvam tensão e deformação dependentes do tempo.

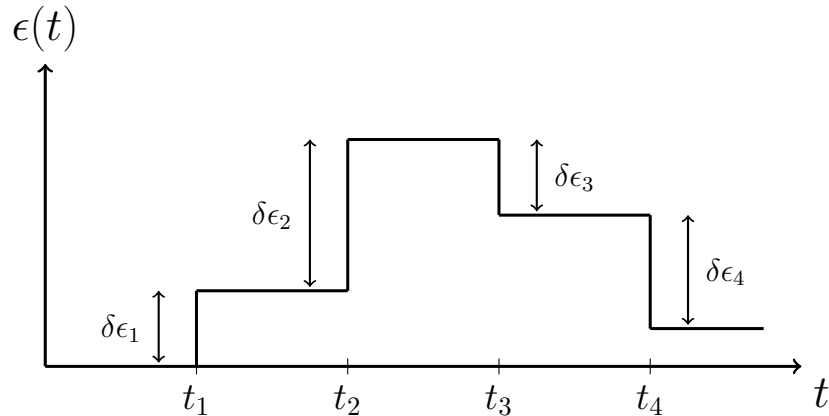


Figura 3: Série de pequenas deformação em um material.

Vamos assumir que um material sofre uma série de deformações constantes como mostrado na Figura 3.

Então, usando a equação (2.4), a tensão após a primeira deformação $\delta\epsilon_1$ é dada por

$$\sigma(t) = G(t - t_1)\delta\epsilon_1, \quad t_1 < t < t_2.$$

Na sequência, o material sofre uma nova deformação $\delta\epsilon_2$. O Princípio de Superposição de Boltzmann [24] afirma que, para pequenas deformações, a tensão no material é aditiva. Isso significa que a tensão no material após as duas deformações é dada por

$$\sigma(t) = G(t - t_1)\delta\epsilon_1 + G(t - t_2)\delta\epsilon_2, \quad t_1 < t < t_3.$$

Assim, para uma combinação de N pequenas deformações, temos

$$\sigma(t) = \sum_{i=0}^N G(t - t_i)\delta\epsilon_i,$$

e para deformações infinitesimais, temos portanto

$$\sigma(t) = \int_0^{\epsilon(t)} G(t - t')d\epsilon(t'),$$

ou ainda,

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t - t')\dot{\epsilon}(t')dt'. \quad (2.7)$$

Podemos então estender o limite de integração para obtermos a contribuição de todo o histórico de deformação do material, resultando em

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - t')\dot{\epsilon}(t')dt'. \quad (2.8)$$

Assim, quando podemos assumir que as deformações no meio são pequenas, é

válida a equação constitutiva (2.8) que relaciona a tensão no meio com o histórico da taxa de deformação.

Uma abordagem semelhante é feita para uma sequência de tensões aplicada em um material, resultando em

$$\epsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \dot{\sigma}(t') dt'. \quad (2.9)$$

As equações constitutivas (2.8) e (2.9) podem ser escritas, usando a transformada de Laplace, como

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(s) &= \hat{G}(s) \mathcal{L}\{\dot{\epsilon}(t)\} = s\hat{G}(s)\hat{\epsilon}(s), \\ \hat{\epsilon}(s) &= \hat{J}(s) \mathcal{L}\{\dot{\sigma}(t)\} = s\hat{J}(s)\hat{\sigma}(s), \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde usamos as condições de contorno $\epsilon(0) = 0$ e $\sigma(0) = 0$. Através das equações (2.10), podemos relacionar as funções de relaxação e fluência de um meio como [25]

$$\hat{J}(s) = \frac{1}{s^2 \hat{G}(s)}. \quad (2.11)$$

Analisando a equação (2.8), podemos ver que a tensão no material em um instante de tempo t depende de todo o histórico de deformação desse material, fazendo com que a função de relaxação funcione como um efeito de memória do sistema.

2.3 Modelos Reológicos

É fácil ver que ao usarmos as funções de fluência e relaxação obtidas para materiais elásticos e viscosos nas equações constitutivas (2.8) e (2.9), obtidas na seção anterior, recuperamos as leis de Hooke e Newton. Porém, para analisarmos o comportamento mecânico de meios viscoelásticos, precisamos obter equações constitutivas para esses meios.

Como em grande parte das áreas de estudo da física, a reologia também permite lidar com materiais elásticos ou viscosos através de modelos mais simplificados, dos quais pode-se obter um comportamento físico semelhante aos obtidos por tratamentos mais sofisticados. Quando estudamos materiais elásticos, por exemplo, é comum fazermos uma analogia desse material com uma mola ideal de módulo elástico G_0 , enquanto, de forma semelhante, um material viscoso pode ser representado por um amortecedor de viscosidade η . Ao modelarmos um sólido elástico por uma mola, estamos considerando que a mola captura toda a complexidade de suas interações atômicas. A mesma abordagem é usada quando um único amortecedor representa um fluido viscoso. A representação esquemática dos dois modelos é mostrada na Figura 4.

Esses dois modelos, apesar de bastante simples, são a base para o desenvolvimento inicial da teoria da viscoelasticidade. Assim como podemos modelar um material elástico

através de um mola e um material viscoso como um amortecedor, podemos representar materiais viscoelásticos através de modelos mais simplificados. Para isso, podemos usar a associação de molas e amortecedores para simular um comportamento intermediário entre o elástico e o viscoso, resultando assim em modelos reológicos para viscoelasticidade, como veremos a seguir.

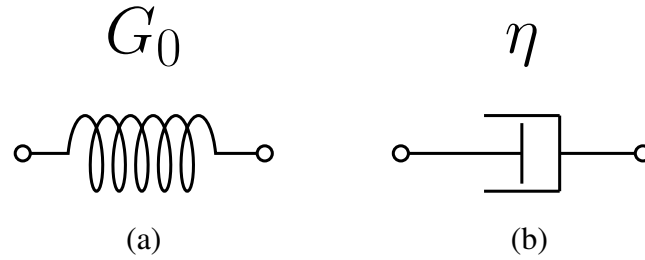


Figura 4: Representação esquemática da mola ideal (a) e do amortecedor (b).

2.3.1 Kelvin-Voigt

O modelo de Kelvin-Voigt consiste na associação em paralelo de uma mola de módulo elástico G_0 e de um amortecedor com viscosidade η , como mostrado na Figura 5.

Nesse caso, a deformação sofrida pela mola e pelo amortecedor é a mesma. Porém, a tensão em cada um dos elementos é diferente fazendo com que a tensão total no material de Kelvin-Voigt seja igual a soma das tensões individuais da mola e do amortecedor. Logo, podemos escrever

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_m = \epsilon_a, \\ \sigma &= \sigma_m + \sigma_a,\end{aligned}\tag{2.12}$$

onde o índice “m” refere-se às grandezas relacionadas à mola enquanto o índice “a” refere-se às grandezas relacionadas ao amortecedor. Quando as grandezas aparecem sem índice elas se referem ao sistema total.

As equações constitutivas dos elementos analisados individualmente são dadas pelas formas unidimensionais das equações (2.1) e (2.2), tal que

$$\sigma_m = G_0 \epsilon_m,$$

e,

$$\sigma_a = \eta \dot{\epsilon}_a.$$

Combinando as equações (2.12) com as equações constitutivas acima, temos

$$\sigma = G_0 \epsilon + \eta \dot{\epsilon},\tag{2.13}$$

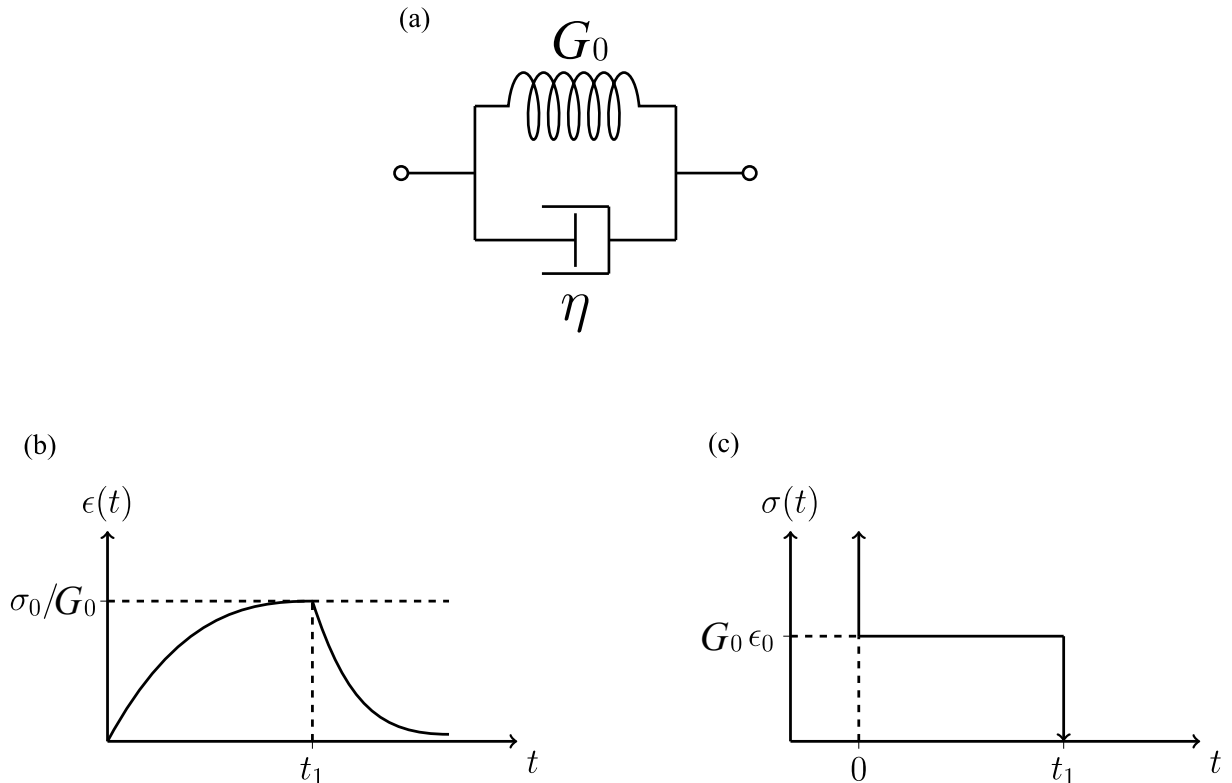


Figura 5: (a) Representação esquemática do modelo de Kelvin-Voigt. (b) Resposta de um material de Kelvin-Voigt sujeito a um teste de fluência. Perceba a semelhança com aquele comportamento esperado da Figura 1 (neste caso com $t_0 = 0$). A queda na deformação, após a tensão ser retirada, também pode ser obtido mudando as condições iniciais do problema. (c) Resposta de um material de Kelvin-Voigt sujeito a um teste de relaxação.

que é a equação diferencial para o modelo de Kelvin-Voigt.

Fazendo a transformada de Laplace da equação (2.13), temos

$$\hat{\sigma}(s) = G_0 \hat{\epsilon}(s) + \eta s \hat{\epsilon}(s) = \left[\eta + \frac{G_0}{s} \right] s \hat{\epsilon}(s).$$

Dessa forma, comparando a equação acima com as equações (2.10), podemos identificar as funções de fluência e relaxação de um material de Kelvin-Voigt como

$$\begin{aligned} \hat{J}_{KV}(s) &= \frac{1}{s[G_0 + \eta s]} \implies J_{KV}(t) = \frac{1}{G_0} (1 - e^{-t/\lambda}), \\ \hat{G}_{KV}(s) &= \eta + \frac{G_0}{s} \implies G_{KV}(t) = \eta \delta(t) + G_0, \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde $\lambda = \eta/G_0$ representa o tempo de retardação do material de Kelvin-Voigt.

A Figura 5 mostra o comportamento de um material de Kelvin-Voigt quando submetido a testes de fluência e relaxação.

Embora descreva bem um material viscoelástico sujeito a um teste de fluência, o modelo de Kelvin-Voigt não prediz de maneira correta a relaxação da tensão pois, assim como em um sólido elástico, seria necessária uma tensão infinitamente grande para que o material de

Kelvin-Voigt sofre uma deformação constante.

2.3.2 Maxwell

O modelo proposto pelo físico James Clerk Maxwell é também uma associação de uma mola, de módulo elástico G_0 , com um amortecedor, de viscosidade η . Porém, nesse modelo os dois elementos são postos em série, como mostrado na Figura 6.

Dessa forma, a mola e o amortecedor estão sujeitos à mesma tensão, deformando-se de modo que a deformação total do sistema seja a soma da deformação individual de cada componente. Assim,

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_m + \epsilon_a, \\ \sigma &= \sigma_m = \sigma_a,\end{aligned}\tag{2.15}$$

o que, se analisarmos juntamente com as equações constitutivas de cada um dos elementos, resulta em

$$\frac{\dot{\sigma}}{G_0} + \frac{\sigma}{\eta} = \dot{\epsilon},\tag{2.16}$$

que é a equação diferencial para o modelo de Maxwell.

A aplicação da transformada de Laplace na equação diferencial acima, leva a

$$\frac{s\hat{\sigma}(s)}{G_0} + \frac{\hat{\sigma}(s)}{\eta} = s\hat{\epsilon}(s),$$

e, portanto,

$$\hat{\sigma}(s) = \left[\frac{G_0}{s + G_0/\eta} \right] s\hat{\epsilon}(s).$$

Logo, comparando com as equações (2.10) para as funções de fluência e de relaxação, obtemos

$$\begin{aligned}\hat{J}_M(s) &= \frac{s + G_0/\eta}{G_0 s^2} \implies J_M(t) = \frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta}, \\ \hat{G}_M(s) &= \frac{G_0}{s + G_0/\eta} \implies G_M(t) = G_0 e^{-|t|/t_r},\end{aligned}\tag{2.17}$$

onde o parâmetro $t_r = \eta/G_0$ é chamado de tempo de relaxação.

O comportamento de um material de Maxwell sujeito aos testes de fluência e relaxação é mostrado na Figura 6.

Embora consiga descrever bem o comportamento de um material viscoelástico sujeito a um teste de relaxação, o modelo de Maxwell não reproduz de maneira satisfatória os resultados de um teste de fluência pois não apresenta uma taxa de deformação decrescente no tempo como característico nos materiais viscoelásticos (ver Figura 1).

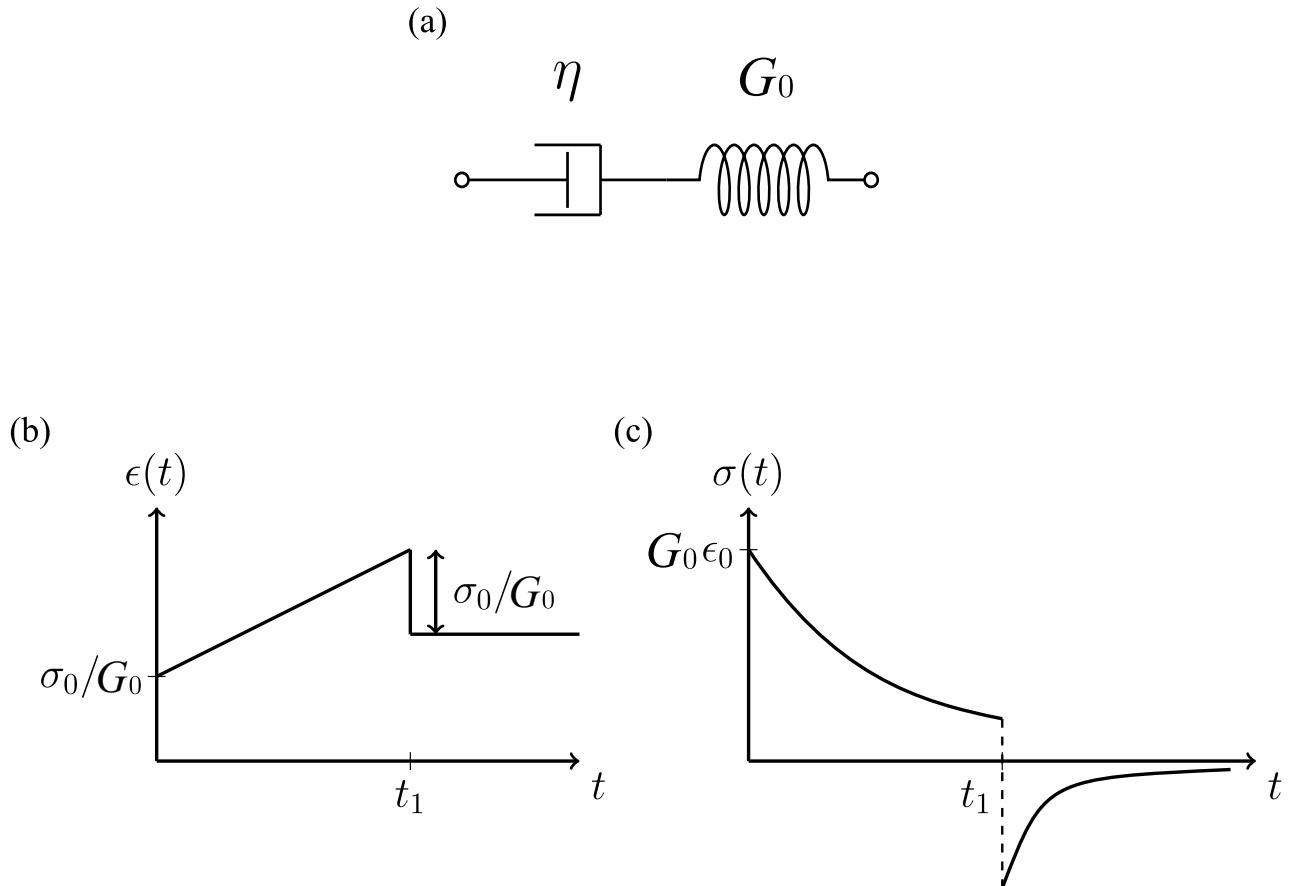


Figura 6: (a) Representação esquemática do modelo de Maxwell. (b) Resposta na deformação em um teste de fluência. Podemos ver que a componente elástica reage instantaneamente à aplicação e retirada da tensão enquanto a componente viscosa é responsável pelo crescimento linear da deformação no período em que a tensão é aplicada. (c) Relaxação da tensão no material após a aplicação de uma deformação ϵ_0 . Perceba a semelhança com aquele comportamento da Figura 2 (neste caso com $t_0 = 0$).

2.3.3 Sólido Linear Padrão

Como vimos, os modelos de Kelvin-Voigt e Maxwell apresentam problemas na modelagem de materiais viscoelásticos sujeitos ao teste de relaxação e fluência, respectivamente. Assim, para corrigir essas falhas, um outro modelo foi proposto, sendo chamado de Sólido Linear Padrão. Esse modelo consiste na associação de três componentes, como mostrado na Figura 7.

Nesse modelo, um material de Maxwell, formado pela associação em série de um amortecedor de viscosidade η e uma mola de módulo elástico G_2 , é colocado em paralelo com uma mola de módulo elástico G_1 . Dessa forma, temos

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_{m_1} = \epsilon_M, \\ \sigma &= \sigma_{m_1} + \sigma_M,\end{aligned}\tag{2.18}$$

onde os índices m_1 e M referem-se à mola de módulo elástico G_1 e ao material de Maxwell,

respectivamente.

Analisando as equações acima, juntamente com as equações constitutivas do sólido elástico (2.1) e do modelo de Maxwell (2.16), temos

$$\sigma + \frac{\eta}{G_2} \dot{\sigma} = G_1 \epsilon + \left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right) \eta \dot{\epsilon}. \quad (2.19)$$

sendo esta a equação diferencial para o Sólido Linear Padrão.

Aplicando a transformada de Laplace, temos que

$$\hat{\sigma}(s) \left(1 + \frac{\eta s}{G_2}\right) = \left(\frac{G_1}{s} + \left[1 + \frac{G_1}{G_2}\right] \eta\right) s \hat{\epsilon}(s),$$

e, portanto, comparando a equação acima com as equações (2.10), podemos facilmente ver que

$$\hat{G}(s) = \frac{G_1}{s} + \frac{G_2}{s + \frac{G_2}{\eta}}, \quad (2.20)$$

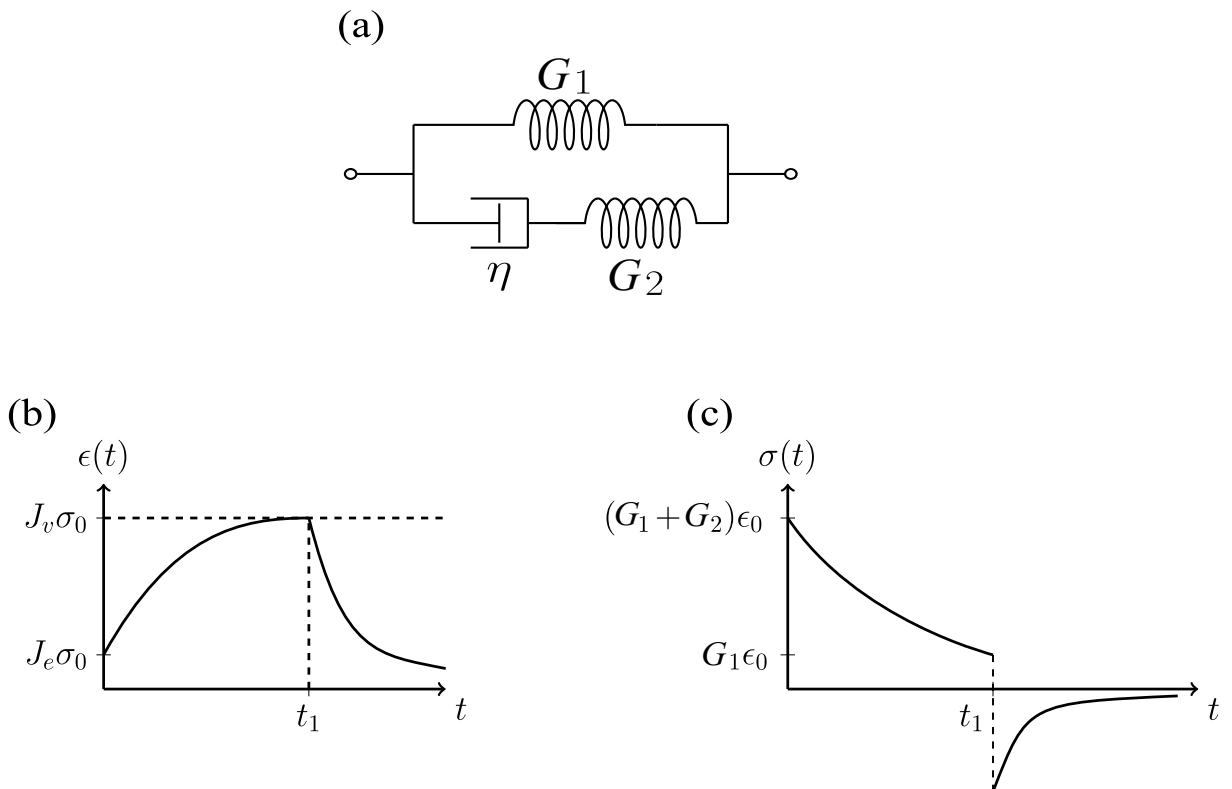


Figura 7: (a) Representação esquemática do modelo Sólido Linear Padrão. (b) Resposta na deformação em um teste de fluência. O resultado obtido é semelhante àquele do modelo de Kelvin-Voigt, porém no modelo de Sólido Linear Padrão existe uma resposta instantânea do material à aplicação da tensão, caracterizada pela constante J_e . (c) Resposta na tensão quando o material está sujeito a um teste de relaxação. O resultado obtido é semelhante ao obtido no modelo de Maxwell, porém a tensão tende a um valor diferente de zero após um longo intervalo de tempo.

que resulta em uma função de relaxação dada por

$$G(t) = G_1 + G_2 e^{-t/\tau_r}, \quad (2.21)$$

onde $\tau_r = \eta/G_2$ é o tempo de relaxação do material.

Como mostrado no Apêndice A, a função de fluência do Sólido Linear Padrão é dada por

$$J(t) = J_v + (J_e - J_v) e^{-t/\tau_c},$$

onde as constantes J_e , J_v e τ_c são dadas por

$$J_e = \frac{1}{G_1 + G_2}, \quad J_v = \frac{1}{G_1}, \quad \tau_c = \eta \left(\frac{G_1 + G_2}{G_1 G_2} \right).$$

O comportamento das funções de fluência e relaxação do Sólido Linear Padrão é mostrado na Figura 7.

Assim, podemos ver que o modelo de Sólido Linear Padrão é capaz de descrever os resultados esperados para os testes de fluência e relaxação para uma material viscoelástico.

2.3.4 Fracionário

Outra abordagem feita na descrição de um material viscoelástico é o modelo fracionário, que busca descrever a reologia desses materiais através do uso das ferramentas do cálculo fracionário [26, 27]. Observando as equações constitutivas de materiais elásticos e viscosos, temos que

$$\sigma = G_0 \frac{d^0 \epsilon}{dt^0} = G_0 \epsilon,$$

e,

$$\sigma = \eta \frac{d^1 \epsilon}{dt^1} = \eta \dot{\epsilon}.$$

Dessa forma, considerando os fundamentos de cálculo fracionário, a equação constitutiva de um material viscoelástico pode ser escrita como

$$\sigma = G_\alpha \frac{d^\alpha \epsilon}{dt^\alpha}, \quad (2.22)$$

onde d^α/dt^α representa a derivada temporal de ordem α da função $\epsilon(t)$, onde o parâmetro α possui um valor fracionário entre 0 e 1. Logo, o modelo fracionário simula diretamente um caso intermediário entre o sólido elástico, $\alpha = 0$, e o fluido viscoso, $\alpha = 1$. A constante G_α tem unidade $\text{Pa} \cdot \text{s}^\alpha$ e por conta disso o seu significado físico ainda não é bem compreendido sendo geralmente interpretado como a “firmeza” do material [28].

A transformada de Laplace da derivada fracionária de uma função $f(t)$ é dada por [27],

$$\mathcal{L}\left\{\frac{d^n f}{dt^n}\right\} = s^n \hat{f}(s) - \sum_{k=0}^{m-1} s^{n-k-1} f^{(k)}(0) \quad m-1 < n < m.$$

Assim, fazendo a transformada de Laplace da equação (2.22) e assumindo $\epsilon(0) = 0$, temos

$$\hat{\sigma}(s) = G_\alpha s^\alpha \hat{\epsilon}(s),$$

o que resulta em uma função de relaxação dada por,

$$\hat{G}(s) = G_\alpha s^{\alpha-1}, \quad (2.23)$$

e, portanto,

$$G(t) = G_\alpha \Gamma(\alpha) t^{-\alpha}, \quad (2.24)$$

onde $\Gamma(\alpha)$ representa a função gama.

Assim, diferentemente dos modelos reológicos que tem como base a associação de molas e amortecedores, o modelo reológico fracionário gera uma função de relaxação do tipo lei de potência, como mostrado na Figura 8. Esse comportamento é bastante comum em estudos reológicos de materiais biológicos, como células [28, 16].

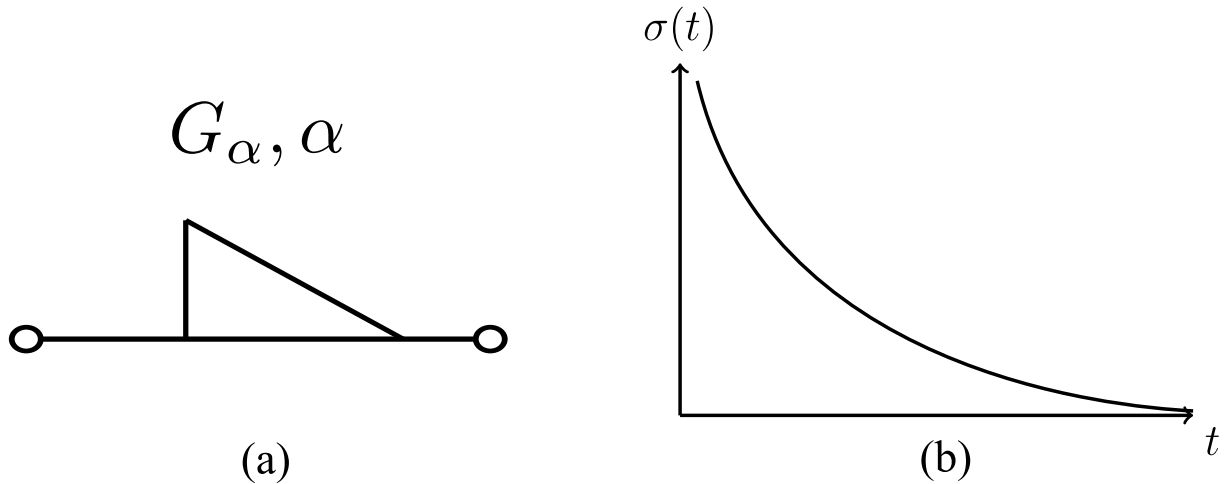


Figura 8: (a) Representação esquemática do modelo fracionário. (b) Comportamento da função de relaxação de um modelo fracionário.

3 ABORDAGEM DE LANGEVIN PARA O MOVIMENTO BROWNIANO

O movimento browniano foi primeiramente observado pelo botânico inglês Robert Brown em 1827 [29, 30] e por décadas desafiou um grande número de cientistas que buscavam explicar sua origem. Em seu trabalho, Brown analisava com um microscópio partículas de pólen imersas em água quando observou que essas partículas executavam um movimento aparentemente aleatório. Apesar de não conseguir explicar o fenômeno que havia observado, Brown concluiu que esse movimento ocorria tanto para matéria orgânica, com o qual ele trabalhou inicialmente, quanto com partículas de matéria inorgânica chegando a conclusão de que a origem do movimento era puramente física.

Posteriormente, o físico francês Louis Georges Gouy, embora não tenha conseguido descrever um modelo matemático para o fenômeno, listou as principais características do movimento browniano [29]:

- O movimento é bastante irregular, composto de translações e rotações, e a trajetória parece não ter tangentes;
- Duas partículas aparentam se mover independentemente, mesmo que se aproximem a uma distância menor que seu diâmetro;
- Quanto menor as partículas, mais ativo é o movimento;
- A composição e a densidade das partículas não afetam o movimento;
- Quanto menos viscoso o fluido no qual as partículas são imersas, mais ativo é o movimento;
- Quanto maior a temperatura, mais ativo é o movimento;
- O movimento browniano nunca cessa.

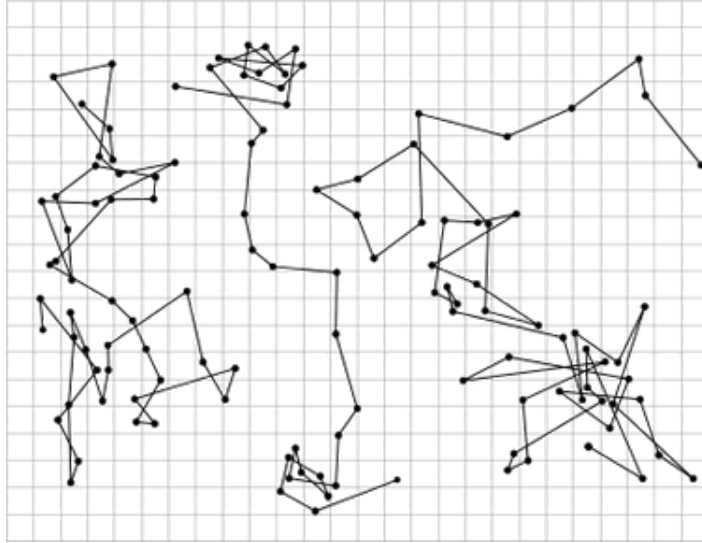


Figura 9: Trajetórias de partículas brownianas obtidas por Jean Baptiste Perrin em seu trabalho “Mouvement brownien et réalité moléculaire” (Movimento Browniano e Realidade Molecular) de 1909 [1].

O primeiro a descrever matematicamente o movimento browniano foi Albert Einstein, em 1905 [31]. Para isso, Einstein assumiu que o efeito conjunto das colisões com as moléculas do meio causava a aleatoriedade da posição da partícula. Assim, analisando o limite em que os passos que constituem a trajetória são pequenos, Einstein encontrou uma equação diferencial, conhecida como equação de difusão, para a densidade de partículas, na forma [29, 31, 32]

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

onde $\rho(x, t)$ representa a densidade de partículas na posição x no tempo t e D é a constante de difusão.

Resolvendo a equação de difusão para o caso em que todas as partículas se encontram na origem em $t = 0$, a densidade pode ser escrita por uma gaussiana [29, 31, 32]

$$\rho(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Dessa forma, o deslocamento quadrático médio das partículas brownianas pode ser calculado como [29, 31, 32],

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \rho(x, t) dx = 2Dt,$$

cujos comportamento pode ser observado experimentalmente.

Einstein, usando a equação de Stokes para a mobilidade de uma partícula esférica em um fluido, ainda foi capaz de escrever a constante de difusão, que determina o quão ativo é o

movimento, em termos da viscosidade, do raio da partícula e da temperatura como [31, 29, 32],

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a},$$

onde ζ é o coeficiente de fricção do meio (inverso da mobilidade), k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, η é a viscosidade e a é o raio da partícula.

A equação de Einstein para o deslocamento quadrático médio das partículas brownianas concorda com as observações experimentais listadas no trabalho de Gouy, mostradas acima, e foi confirmada experimentalmente pelo físico francês Jean Baptiste Perrin em 1908 [1], que, por seu trabalho com a estrutura descontínua da matéria, recebeu o prêmio Nobel em 1926.

Embora o tratamento empregado por Einstein tenha sido de grande importância, solucionando um problema que despertou curiosidade em diversos físicos desde sua descoberta e tornando-se uma forte evidência da natureza molecular da matéria, o formalismo empregado parece muito distante da dinâmica newtoniana. Essa diferença entre os formalismos levou a uma tentativa de se obter os resultados encontrados por Einstein a partir do princípio fundamental da dinâmica de Newton.

3.1 Partícula em um Fluido Viscoso

Para descrever, utilizando a dinâmica Newtoniana, o movimento browniano de uma partícula de massa m imersa em um fluido com coeficiente de arrasto ζ podemos utilizar a segunda lei de Newton na forma,

$$m\ddot{x} = -\zeta\dot{x}, \quad (3.1)$$

onde o termo da direita corresponde a uma força dissipativa devido à viscosidade do meio, sendo esta proporcional à velocidade da partícula.

Se reescrevemos a equação (3.1) para a velocidade temos,

$$m\dot{v} = -\zeta v, \quad (3.2)$$

cujas solução é dada por

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{\zeta}{m}t} = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \text{onde } \tau = \frac{m}{\zeta}. \quad (3.3)$$

Essa solução nos mostra que a medida em que o tempo evolui a velocidade da partícula decai até se tornar nula para tempos muito longos. Porém, conforme observado experimentalmente, o movimento browniano nunca cessa. Assim, a lei que descreve o movimento browniano de uma partícula em um fluido deve ser obtida através de uma alteração da equação

(3.1) onde seja levada em consideração também o choque entre a partícula e as moléculas que constituem o fluido.

3.2 Equação de Langevin

Em 1908, o físico francês Paul Langevin descreve um modelo dinâmico capaz de obter matematicamente os mesmos resultados apresentados no trabalho de Einstein [33]. Os trabalhos de Langevin sobre o movimento browniano são de grande importância para a física e para a matemática, não apenas conciliando o trabalho de Einstein com a dinâmica de Newton como fundando uma nova área de estudos na matemática, as equações diferenciais estocásticas.

A equação utilizada por Langevin é semelhante à equação (3.1), porém, devido à observação da aleatoriedade da trajetória da partícula, é adicionado um termo de força aleatória, $\xi(t)$, que representa a força na partícula browniana devido às colisões com as moléculas do fluido [34, 35]. Assim, podemos escrever a equação de Langevin como,

$$m\dot{v} = -\zeta v + \xi(t), \quad (3.4)$$

cuja solução, usando τ como definido em (3.3), é dada por

$$v(t) = v_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} \xi(t') dt'. \quad (3.5)$$

A força sobre a partícula browniana devido às colisões com as partículas do fluido varia muito rapidamente no intervalo de tempo no qual é feita a observação, o que nos permite assumir que a média da força aleatória seja nula. Assumiremos também que a correlação dessa força é dada por uma função Delta de Dirac (ruído branco), o que indica que não existe correlação entre os impactos que ocorrem em tempos distintos. Dessa forma, os efeitos da força aleatória são caracterizados pelos seus dois primeiros momentos,

$$\overline{\xi(t)} = 0 \quad \overline{\xi(t)\xi(t')} = \Gamma\delta(t-t'), \quad (3.6)$$

onde \overline{A} representa a média de A sobre o conjunto de realizações da variável estocástica ξ .

Assim, usando a solução mostrada na equação (3.5),

$$v^2(t) = v_0^2 e^{-2\frac{t}{\tau}} + \frac{2v_0 e^{-\frac{t}{\tau}}}{m} \int_0^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} \xi(t') dt' + \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{-\frac{(t-t')}{\tau}} e^{-\frac{(t-t'')}{\tau}} \xi(t') \xi(t'') dt' dt'',$$

e, realizando a média sobre a variável ξ , temos

$$\overline{v^2(t)} = v_0^2 e^{-2\frac{t}{\tau}} + \frac{\Gamma\tau}{2m^2} (1 - e^{-2\frac{t}{\tau}}). \quad (3.7)$$

Como esperamos, após um longo intervalo de tempo o sistema tende a atingir o

equilíbrio termodinâmico. Assim,

$$\overline{v^2(t)}_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{v^2(t)} = \frac{\Gamma \tau}{2m^2}. \quad (3.8)$$

Usando o teorema da equipartição, obtemos

$$\overline{v^2(t)}_{eq} = \frac{k_B T}{m} = \frac{\Gamma \tau}{2m^2}. \quad (3.9)$$

E então,

$$\Gamma = 2\zeta k_B T. \quad (3.10)$$

A equação acima é bastante importante pois relaciona a flutuação no sistema, representada pelo fator Γ , com a dissipação no mesmo, representada pelo coeficiente de arrasto ζ . Essa relação é uma forma do teorema da flutuação-dissipação [36, 37, 38].

Podemos também obter a função de correlação entre as velocidades em diferentes instantes, para isso usamos a equação (3.5) para obter

$$\overline{v(t)v(s)} = v_0^2 e^{-\frac{(t+s)}{\tau}} + \frac{\Gamma}{m^2} e^{-\frac{(t+s)}{\tau}} \int_0^t \int_0^s e^{\frac{(t'+s')}{\tau}} \delta(t' - s') ds' dt',$$

$$\overline{v(t)v(s)} = v_0^2 e^{-\frac{(t+s)}{\tau}} + \frac{\Gamma}{m^2} e^{-\frac{(t+s)}{\tau}} \int_0^s e^{\frac{2s'}{\tau}} ds',$$

$$\overline{v(t)v(s)} = e^{-\frac{(t+s)}{\tau}} \left[v_0^2 + \frac{\Gamma \tau}{2m^2} (e^{\frac{2s}{\tau}} - 1) \right].$$

Usando o teorema de flutuação-dissipação, temos

$$\overline{v(t)v(s)} = e^{-\frac{(t+s)}{\tau}} \left[v_0^2 + \frac{k_B T}{m} (e^{\frac{2s}{\tau}} - 1) \right].$$

Por fim, realizando a média sobre todas as possíveis velocidades iniciais e assumindo um estado inicial de equilíbrio termodinâmico ¹, temos

$$\langle v(t)v(s) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{(t-s)}{\tau}}, \quad (3.11)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média total, realizada tanto sobre as realizações da variável aleatória $\xi(t)$ quanto sobre as possíveis velocidades iniciais do sistema.

¹Supondo que o sistema encontra-se inicialmente em equilíbrio vemos que a velocidade média das partículas deve seguir a distribuição de Maxwell-Boltzmann, $\rho(v_0)$, e assim,

$$\langle v_0^2 \rangle = \int v_0^2 \rho(v_0) dv_0 = \frac{k_B T}{m}.$$

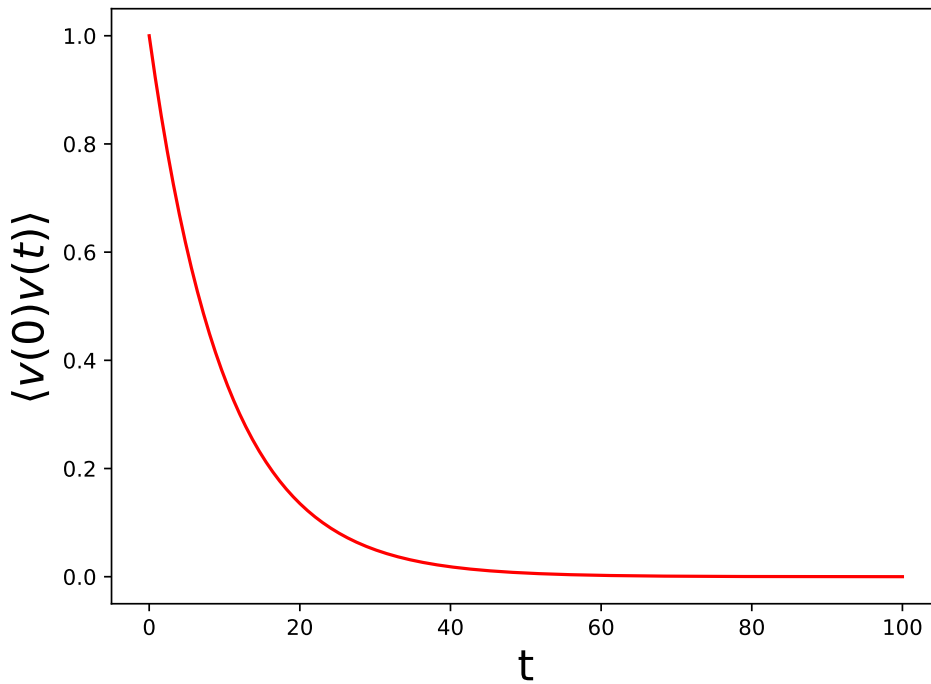


Figura 10: Função de correlação da velocidade das partículas como função do tempo em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (3.11) com os parâmetros $k_B T = 1$, $m = 1$ e $\zeta = 0.1$.

A função de correlação da velocidade das partículas é mostrada como função do tempo na Figura 10.

A equação (3.11) indica que, embora a variável estocástica que gera o movimento tenha uma correlação dada por uma função delta de Dirac, a correlação da velocidade em tempos diferentes decai exponencialmente. Se consideramos um estado inicial de equilíbrio termodinâmico, o sistema permanecerá em equilíbrio em todos os instantes de tempo posteriores, fazendo com que a velocidade quadrática média da partícula browniana permaneça constante. Esse fato é evidenciado quando realizamos uma média sobre as velocidades iniciais assumindo um estado inicial de equilíbrio na equação (3.7), o que resulta em uma velocidade quadrática média constante no tempo.

Podemos agora encontrar o deslocamento quadrático médio da partícula, visto que

$$\Delta x(t) = \int_0^t v(s) ds. \quad (3.12)$$

Logo,

$$(\Delta x)^2 = \int_0^t \int_0^t v(t') v(t'') dt' dt'',$$

e, calculando a média total, obtemos [39]

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle v(t') v(t'') \rangle dt' dt'' = 2 \int_0^t \int_0^{t'} \langle v(t') v(t'') \rangle dt'' dt'. \quad (3.13)$$

Substituindo o valor da função de correlação da velocidade, mostrado na equação (3.11), na equação (3.13), temos

$$\begin{aligned}\langle(\Delta x)^2\rangle &= \frac{2k_B T}{m} \int_0^t \int_0^{t'} e^{-(t'-t'')/\tau} dt'' dt' \\ &= \frac{2k_B T \tau}{m} \int_0^t (1 - e^{-t'/\tau}) dt' \\ &= \frac{2k_B T \tau}{m} [t - \tau(1 - e^{-t/\tau})].\end{aligned}$$

Definindo uma constante de difusão $D_0 = k_B T / \zeta$, temos, por fim,

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D_0[t - \tau(1 - e^{-t/\tau})] \quad (3.14)$$

Ao analisarmos a solução acima para $t \ll \tau$, podemos usar a expansão até a segunda ordem da exponencial ($e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2}$) no resultado acima, obtendo

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{k_B T}{m} t^2, \quad (3.15)$$

o que indica um comportamento balístico nos instantes iniciais. Esse comportamento se torna mais evidente a medida em que a massa da partícula aumenta, sendo assim um efeito inercial no sistema.

Para intervalos de tempo onde $t \gg \tau$, o termo linear se torna dominante, resultando em

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D_0 t. \quad (3.16)$$

O resultado acima é o mesmo obtido pelo tratamento proposto por Einstein, obtendo inclusive o mesmo coeficiente de difusão

$$D_0 = \frac{k_B T}{\zeta}. \quad (3.17)$$

O comportamento do deslocamento quadrático médio de uma partícula browniana segundo o modelo de Langevin é mostrado na Figura 11.

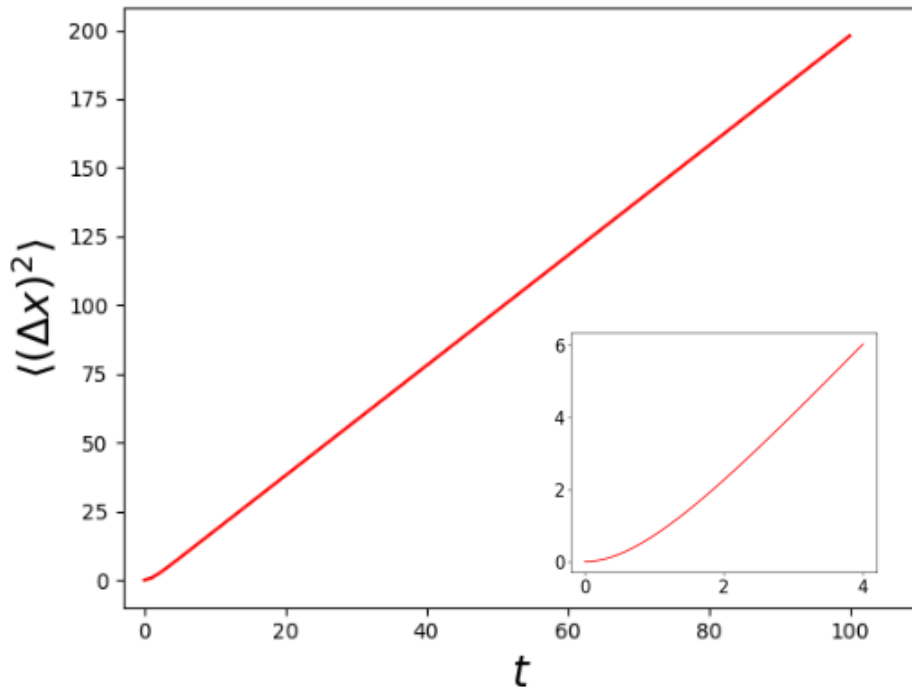


Figura 11: Deslocamento quadrático médio segundo o modelo de Langevin. Podemos notar claramente o comportamento linear para longos intervalos de tempo e o comportamento balístico para pequenos intervalos de tempo. O gráfico foi gerado utilizando a equação (3.14) com $m = 1$, $\zeta = 1$ e $k_B T = 1$ em unidades arbitrárias.

Como vimos, apenas quando os efeitos inerciais são desprezados, ou seja, quando a massa da partícula é muito pequena, o deslocamento quadrático médio apresenta um comportamento completamente linear com constante de difusão D_0 . Em sistemas onde os efeitos inerciais são relevantes a constante de difusão dependente do tempo pode ser calculada como

$$D(t) = \frac{1}{2} \frac{d\langle(\Delta x)^2\rangle}{dt}, \quad (3.18)$$

o que resulta em

$$D(t) = D_0(1 - e^{-t/\tau}). \quad (3.19)$$

A constante de difusão dependente do tempo é mostrada como função do tempo na Figura 12.

3.3 Equação de Langevin Generalizada

O tratamento descrito na seção anterior é válido para o caso específico do movimento browniano de uma partícula imersa em um fluido puramente viscoso, isto é, a partícula está sujeita a uma força de fricção dada por $-\zeta v(t)$. Isso significa que as moléculas do fluido reagem instantaneamente à mudança de coordenadas da partícula browniana. Essa exigência de uma resposta instantânea leva à algumas inconsistências do modelo quando analisado o limite

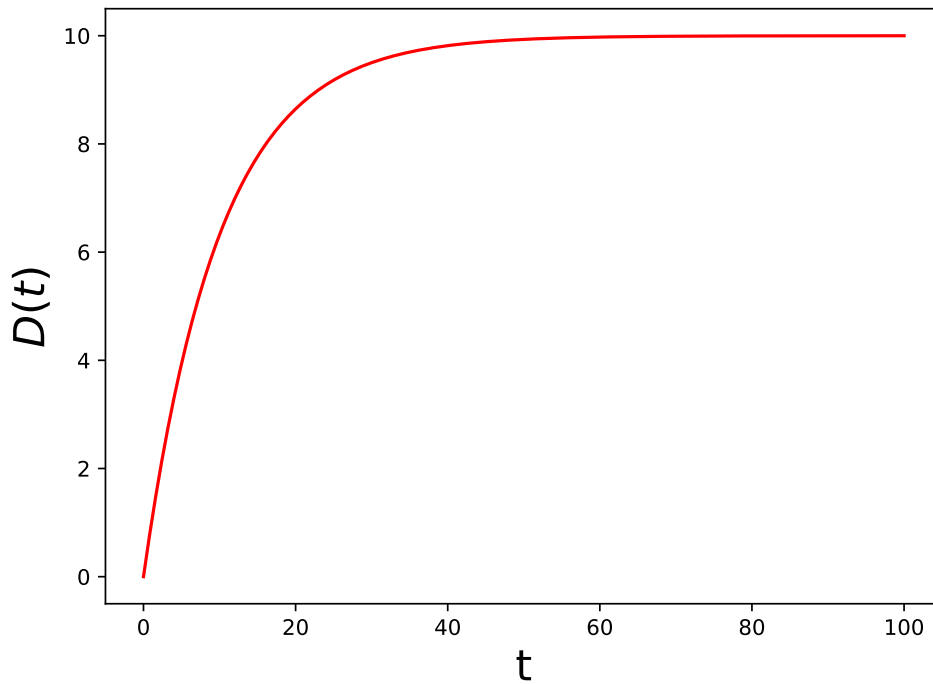


Figura 12: Constante de difusão dependente do tempo em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (3.19) com os parâmetros $k_B T = 1$, $m = 1$ e $\zeta = 0.1$.

em que a escala de tempo na qual a partícula browniana se move é da mesma ordem ou menor que a escala de tempo em que as partículas do fluido reagem ao movimento da mesma, como apontado em [40].

Embora uma resposta instantânea seja fisicamente impossível, o modelo de Langevin é uma boa aproximação em diversos casos onde o material no qual ocorre o movimento browniano se comporta de maneira semelhante a um fluido puramente viscoso. Entretanto, em meios onde essa reação se dá de forma mais lenta, como meios viscoelásticos, o tempo de reação das moléculas do material passa a ser da mesma ordem de grandeza que a escala de tempo do movimento da partícula, fazendo com que nesse caso o modelo de Langevin, como apresentado anteriormente, deva ser alterado.

Assim, podemos generalizar esse tratamento para o movimento browniano de uma partícula em um meio no qual a fricção dependa do histórico do movimento, mais especificamente do histórico da velocidade, resultando na Equação de Langevin Generalizada [40, 41] dada por

$$m\dot{v} = - \int_0^t \gamma(t-t')v(t')dt' + \xi(t), \quad (3.20)$$

onde o coeficiente de fricção é substituído por uma função (kernel) de memória $\gamma(t)$ que funciona como um peso para as velocidades na integração.

A solução da equação acima pode ser obtida através do uso da transformada de

Laplace, fazendo com que a equação (3.20) possa ser escrita como

$$m[s\hat{v}(s) - v_0] = -\hat{\gamma}(s)\hat{v}(s) + \hat{\xi}(s),$$

onde $\hat{f}(s)$ representa a transformada de Laplace da função $f(t)$. Portanto,

$$\hat{v}(s)[ms + \hat{\gamma}(s)] = mv_0 + \hat{\xi}(s),$$

e assim,

$$\hat{v}(s) = v_0\hat{R}(s) + \frac{1}{m}\hat{\xi}(s)\hat{R}(s),$$

onde definimos

$$\hat{R}(s) = \frac{1}{s + \frac{\hat{\gamma}(s)}{m}}. \quad (3.21)$$

Logo, aplicando a transformada inversa de Laplace, temos que

$$v(t) = v_0R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t R(t')\xi(t-t')dt'. \quad (3.22)$$

Da mesma forma, podemos obter a solução para $x(t)$, visto que $\dot{x} = v(t)$. Assim,

$$s\hat{x}(s) - x_0 = \hat{v}(s)$$

e portanto,

$$\hat{x}(s) = \frac{x_0}{s} + \frac{\hat{v}(s)}{s} = \frac{x_0}{s} + v_0\hat{Q}(s) + \frac{1}{m}\hat{\xi}(s)\hat{Q}(s),$$

onde definimos

$$\hat{Q}(s) = \frac{\hat{R}(s)}{s} = \frac{s^{-1}}{s + \frac{\hat{\gamma}(s)}{m}}. \quad (3.23)$$

Aplicando novamente a transformada inversa de Laplace, temos

$$x(t) = x_0 + v_0Q(t) + \frac{1}{m} \int_0^t Q(t')\xi(t-t')dt'. \quad (3.24)$$

De posse das equações (3.21) e (3.23), basta conhecer a função de memória da fricção do meio, $\gamma(t)$, para obtermos as funções $R(t)$ e $Q(t)$ e por fim a velocidade e posição da partícula browniana como funções do tempo.

Podemos notar através da solução para a velocidade que a função $R(t)$ representa, a menos de uma constante, a correlação da velocidade no tempo inicial com a velocidade no tempo t , o que pode ser visto multiplicando (3.22) por v_0 e realizando uma média sobre a variável aleatória $\xi(t)$ resultando em

$$\overline{v(0)v(t)} = v_0^2 R(t), \quad (3.25)$$

ou ainda, assumindo uma condição inicial de equilíbrio termodinâmico,

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \langle v_0^2 \rangle R(t) = \frac{k_B T}{m} R(t). \quad (3.26)$$

3.4 Deslocamento Quadrático Médio em Meios com Memória de Fricção

Como mostrado no início deste capítulo, um dos principais resultados que podem ser obtidos em experimentos relacionados ao movimento browniano é o deslocamento quadrático médio. Dessa forma, assim como fizemos na Seção 3.2, precisamos encontrar uma equação que nos permita calcular essa propriedade através da Equação de Langevin Generalizada.

O deslocamento quadrático médio, conforme mostrado na equação (3.13), pode ser escrito como [39],

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2 \int_0^t \int_0^{t'} \langle v(t')v(t'') \rangle dt'' dt'.$$

Como, no equilíbrio termodinâmico, a função de correlação das velocidades depende exclusivamente da diferença entre os tempos observados [40], usando a equação (3.26), vemos

$$\langle v(t')v(t'') \rangle = \langle v(0)v(t' - t'') \rangle = \frac{k_B T}{m} R(t' - t''),$$

e, portanto, o deslocamento quadrático médio pode ser calculado como

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m} \int_0^t \int_0^{t'} R(t' - t'') dt'' dt'.$$

Analisando a equação (3.23), temos que

$$\hat{Q}(s) = \frac{\hat{R}(s)}{s} \implies Q(t) = \int_0^t R(t - t') dt'.$$

Reconhecendo a equação acima, podemos escrever o deslocamento quadrático médio da seguinte forma,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m} \int_0^t Q(t') dt'. \quad (3.27)$$

Comparando as equações (3.18) e (3.27), podemos escrever a constante de difusão dependente do tempo como

$$D(t) = \frac{k_B T}{m} Q(t) = \frac{k_B T}{m} \int_0^t R(t') dt'. \quad (3.28)$$

4 MOVIMENTO BROWNIANO EM MEIOS VISCOELÁSTICOS

Os capítulos anteriores tinham como objetivo discutir as principais características e propriedades de materiais, sejam elástico, viscosos ou viscoelásticos, introduzindo modelos simplificados capazes de obter formas aproximadas para as funções de fluência e relaxação. Além disso, foram discutidos as principais características do movimento browniano através do formalismo da Equação de Langevin e posteriormente da Equação de Langevin Generalizada. Agora, podemos enfim discutir sobre o sistema sobre o qual este trabalho se propõe a estudar, o movimento browniano de partículas imersas em meios viscoelásticos.

Ao analisarmos a Equação de Langevin Generalizada (3.20),

$$m\dot{v} = - \int_0^t \gamma(t-t')v(t')dt' + \xi(t),$$

podemos observar que o termo de dissipação pode ser entendido como uma força de reação ao movimento da partícula browniana exercida pelo material no qual a partícula está imersa, cuja equação constitutiva é dada por (2.8),

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-t')\dot{\epsilon}(t')dt'.$$

Dessa forma, a influência das propriedades mecânicas do meio no movimento browniano da partícula se dá através da função de relaxação, que nesse sistema é proporcional à memória de fricção [42]. As funções de relaxação, $G(t)$, e de memória de fricção, $\gamma(t)$, tem diferentes unidades de medida. Enquanto a primeira tem unidade de Pascal (N/m^2) a segunda tem unidade de N/m . Isso faz com que a constante de proporcionalidade entre as duas tenha dimensão de comprimento.

Portanto, para obtermos as propriedades do movimento de uma partícula browniana imersa em um determinado material basta conhecer a sua função de relaxação e, conseqüentemente, sua função de memória de fricção. De posse dessa função, podemos calcular a função $R(t)$, como mostrado na equação (3.21),

$$R(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + \frac{\hat{\gamma}(s)}{m}} \right\}$$

e, a partir dela, calcular a função de correlação da velocidade da partícula (3.26), a constante de difusão dependente do tempo (3.28) e o deslocamento quadrático médio (3.27). É fácil notar

que essas propriedades se relacionam da seguinte forma,

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} R(t), \quad (4.1)$$

$$D(t) = \int_0^t \langle v(0)v(t') \rangle dt', \quad (4.2)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2 \int_0^t D(t') dt'. \quad (4.3)$$

Por fim, podemos agora utilizar o formalismo da Equação de Langevin Generalizada para descrever o movimento browniano de partículas imersas em meios viscoelásticos, assumindo que o sistema encontra-se em um estado de equilíbrio termodinâmico. Antes, porém, serão discutidos rapidamente os casos elástico e viscoso de modo que estes dois casos limites possam ser utilizados como referência dos casos viscoelásticos.

4.1 Meio Viscoso

Vimos que em um fluido puramente viscoso as partículas que o constituem respondem imediatamente ao movimento da partícula browniana. Isso significa que apenas a contribuição instantânea da fricção deve ser considerada na Equação de Langevin Generalizada. Assim, a descrição do comportamento da função de memória é consistente com a função de relaxação de um meio viscoso, mostrada na equação (2.6), dada por

$$G(t) = \eta \delta(t).$$

Portanto, utilizando a Lei de Stokes, podemos escrever a função de memória de fricção do meio em termos do coeficiente de fricção, $\zeta = 6\pi a\eta$, obtendo

$$\gamma(t) = 6\pi a G(t) = 6\pi a \eta \delta(t) = \zeta \delta(t),$$

De modo que a função de memória de fricção tenha dimensão de N/m .

Dessa forma, ao substituímos essa função de memória da fricção diretamente na Equação de Langevin Generalizada, obtemos

$$m\dot{v} = -\zeta \int_0^t \delta(t-t')v(t')dt' + \xi(t) = -\zeta v + \xi(t)$$

recuperando a Equação de Langevin para o movimento browniano em um fluido puramente viscoso, discutida no capítulo anterior.

Visto que $\hat{\gamma}(s) = \zeta$, podemos calcular a função de correlação da velocidade das

partículas, mostrada na equação (4.1), obtendo

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} R(t) = \frac{k_B T}{m} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + 1/\tau} \right\} = \frac{k_B T}{m} e^{-t/\tau},$$

em concordância com o resultado mostrado na equação (3.11).

Podemos também calcular a constante de difusão dependente do tempo através da equação (4.2), obtendo

$$D(t) = \frac{k_B T}{m} \int_0^t e^{-t'/\tau} dt' = \frac{k_B T}{m} \tau (1 - e^{-t/\tau}) = D_0 (1 - e^{-t/\tau}),$$

resultado que concorda com o mostrado na equação (3.19).

Por fim, podemos então testar a solução encontrada para o deslocamento quadrático médio, através da equação (4.3), obtendo

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_0 \int_0^t (1 - e^{-t'/\tau}) dt' = 2D_0 [t - \tau(1 - e^{-t/\tau})].$$

Assim, comparando os resultados obtidos nessa seção com os mostrados para a equação de Langevin na seção (3.2), vemos que o modelo generalizado é consistente para o caso especial onde o meio no qual ocorre o movimento browniano é um fluido viscoso, recuperando assim a mesma expressão para o deslocamento quadrático médio obtida no capítulo anterior.

4.2 Meio Elástico

Em um meio elástico, sempre que a partícula browniana se move em uma determinada direção as moléculas do meio exercem uma força na partícula de modo que sua posição inicial seja recuperada. Assim, espera-se que o movimento da partícula browniana apresente oscilações em torno de uma posição de equilíbrio.

Nesse caso, como mostrado em (2.5), a função de relaxação do meio puramente elástico é dada por

$$G(t) = G_0.$$

Portanto, podemos escrever a função de memória de fricção em termos da constante elástica do material, $k = 3\pi a G_0$ [43], como

$$\gamma = 3\pi a G(t) = 3\pi a G_0 = k,$$

o que resulta na equação diferencial

$$m\ddot{x} = -k \int_0^t v(t') dt' = -k(x - x_0) + \xi(t),$$

que é a equação do oscilador harmônico forçado pela força aleatória $\xi(t)$.

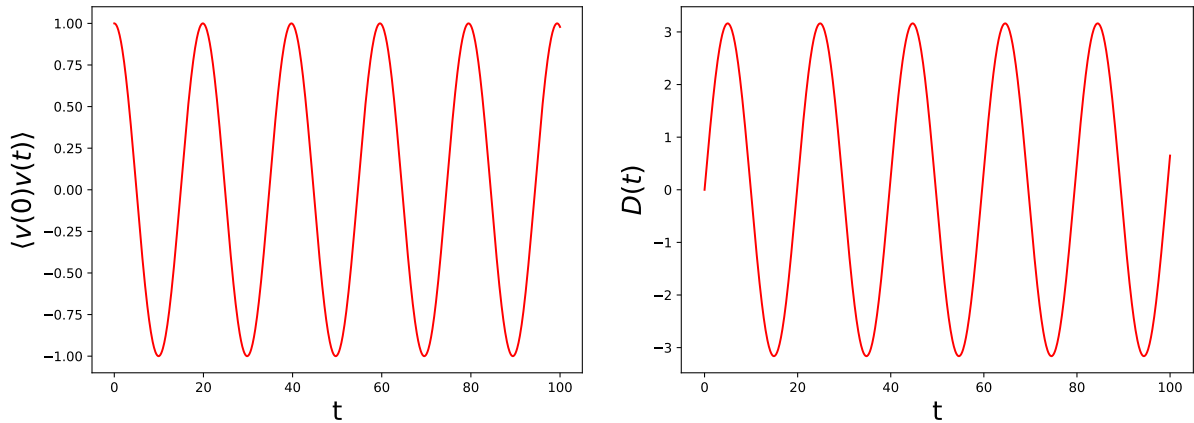


Figura 13: Função de correlação da velocidade das partículas e constante de difusão como funções do tempo para o movimento browniano em um meio elástico. Gráfico gerado utilizando as equações (4.4) e (4.5), respectivamente, com os parâmetros $k = 0.1$, $m = 1$ e $k_B T = 1$ em unidades arbitrárias

Visto que $\hat{\gamma}(s) = k/s$, podemos usar a equação (4.1) para obtermos a função de correlação da velocidade das partículas, dada por

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} R(t) = \frac{k_B T}{m} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s}{s^2 + \omega^2} \right\} = \frac{k_B T}{m} \cos(\omega t), \quad (4.4)$$

onde definimos $\omega^2 = k/m$.

A constante de difusão dependente do tempo também pode ser calculada, através da equação (4.2), como

$$D(t) = \frac{k_B T}{m} \int_0^t \cos(\omega t') dt' = \frac{k_B T}{m\omega} \sin(\omega t). \quad (4.5)$$

O comportamento da função de correlação da velocidade das partículas e da constante de difusão como funções do tempo é mostrado na Figura 13.

Por fim, podemos usar a equação (4.3) para determinar o deslocamento quadrático médio das partículas, obtendo

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m\omega} \int_0^t \sin(\omega t') dt' = \frac{2k_B T}{m\omega^2} [1 - \cos(\omega t)] = \frac{2k_B T}{k} [1 - \cos(\omega t)]. \quad (4.6)$$

Dessa forma, o deslocamento quadrático médio da partícula browniana em um meio elástico oscila em torno do valor de equilíbrio $2k_B T/k$. Assim, quando o meio apresenta valores altos da constante elástica as oscilações no deslocamento quadrático médio tem baixa amplitude e altas frequências fazendo com que o gráfico se assemelhe ao gráfico de uma função constante no tempo, isto é, para altos valores de k a partícula fica presa no potencial elástico aparentando estar parada. O comportamento do deslocamento quadrático médio de uma partícula browniana imersa em um meio puramente elástico é mostrado na Figura 14.

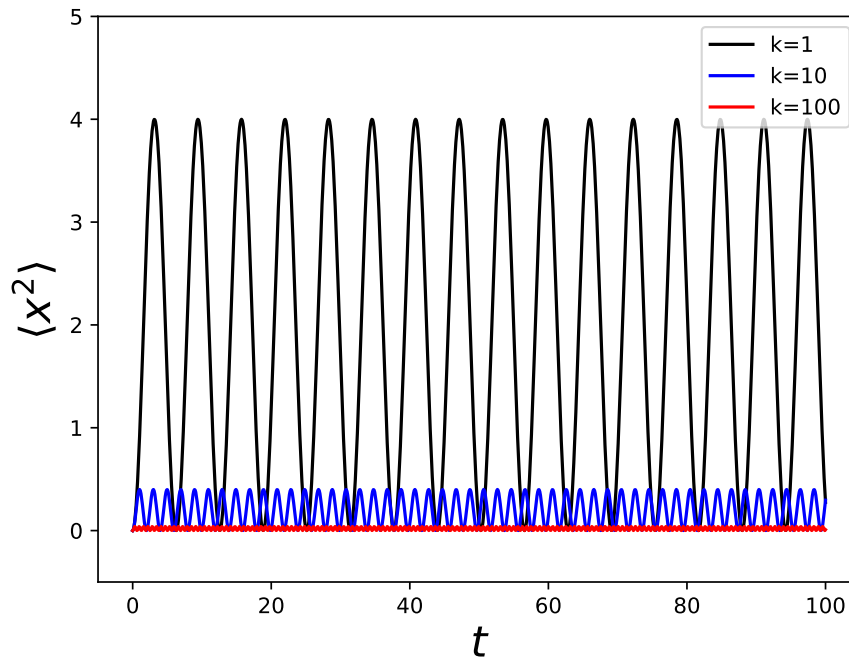


Figura 14: Deslocamento quadrático médio de uma partícula browniana imersa em um meio puramente elástico para diferentes valores da constante elástica k em unidades arbitrárias. Como esperado, a partícula tende a ficar parada em um meio com alto valor de k . O gráfico foi gerado utilizando a equação (4.6) com os valores $k_B T = 1$ e $m = 1$.

Assim, visto o comportamento do deslocamento quadrático médio nesses dois casos limites, podemos por fim analisar como partículas brownianas se difundem em materiais viscoelásticos.

4.3 Meio Viscoelástico de Kelvin-Voigt

Como vimos no primeiro capítulo, o modelo de Kelvin-Voigt é um modelo reológico utilizado para simular um material viscoelástico que apresenta uma função de relaxação na forma da equação (2.14),

$$G(t) = 2\eta\delta(t) + G_0.$$

Dessa forma, podemos escrever a função de memória de fricção do meio como

$$\gamma(t) = 3\pi a G(t) = 6\pi a \eta \delta(t) + 3\pi a G_0 = \zeta \delta(t) + k.$$

Assim, podemos escrever a Equação de Langevin Generalizada para uma partícula que se move em um material descrito pelo modelo de Kelvin-Voigt como

$$m\ddot{x} = - \int_0^t [\zeta \delta(t-t') + k] \dot{x}(t') dt' + \xi(t) = -\zeta \dot{x} - kx + \xi(t),$$

equação que é semelhante a um oscilador harmônico amortecido e forçado pela força aleatória

$\xi(t)$.

Aplicando a transformada de Laplace na função de memória da fricção $\gamma(t)$ obtemos

$$\hat{\gamma}(s) = \zeta + \frac{k}{s},$$

e assim, podemos calcular a função $R(t)$ como

$$\hat{R}(s) = \frac{1}{s + \frac{\zeta}{m} + \frac{k}{ms}} = \frac{s}{s^2 + \frac{s}{\tau} + \omega^2} = \frac{s}{(s - u_+)(s - u_-)}. \quad (4.7)$$

onde u_+ e u_- são raízes da equação $s^2 + s/\tau + \omega^2 = 0$, dadas por

$$u_+, u_- = \frac{1}{2\tau}(-1 \pm \sqrt{1 - d}), \quad (4.8)$$

onde o parâmetro adimensional d é definido como $d = 4\omega^2\tau^2 = 4km/\zeta^2$.

No modelo de Kelvin-Voigt, além dos tempos característicos $\tau = m/\zeta$ e $\omega^{-1} = \sqrt{m/k}$, temos o tempo de retardação do material, definido como $\lambda = \eta/G_0 = \zeta/2k$. Esses tempos estão relacionados entre si através da equação

$$\omega^2 = \frac{1}{2\lambda\tau}.$$

Dessa forma, as propriedades do sistema podem ser escritas em termos de quaisquer duas dessas variáveis. Assim, a partir desse ponto usaremos os tempos característicos τ e λ , definindo o parâmetro adimensional d como $d = 2\tau/\lambda$.

Aplicando a transformada inversa de Laplace na equação (4.7), temos

$$R(t) = \frac{(u_+e^{u_+t} - u_-e^{u_-t})}{u_+ - u_-}, \quad (4.9)$$

ou ainda, usando as definições de u_+ e u_- mostradas em (4.8),

$$R(t) = e^{-t/2\tau} \left[\cosh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau}t\right) - \frac{1}{\sqrt{1-d}} \sinh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau}t\right) \right].$$

Assim, a função de correlação da velocidade da partícula é dada, através da equação (4.1), por

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-t/2\tau} \left[\cosh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau}t\right) - \frac{1}{\sqrt{1-d}} \sinh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau}t\right) \right]. \quad (4.10)$$

Partindo da equação (4.9), a constante de difusão dependente do tempo, como definida na equação (4.2), é dada por

$$D(t) = \frac{k_B T}{m} \frac{1}{u_+ - u_-} \int_0^t (u_+e^{u_+t'} - u_-e^{u_-t'}) dt' = \frac{k_B T}{m} \frac{(e^{u_+t} - e^{u_-t})}{u_+ - u_-}, \quad (4.11)$$

ou, usando as definições de u_+ e u_- mostradas em (4.8),

$$D(t) = \frac{2D_0}{\sqrt{1-d}} e^{-t/2\tau} \sinh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau} t\right). \quad (4.12)$$

Por fim, partindo da equação (4.11), o deslocamento quadrático médio, como definido na equação (4.3), é dado por

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{2k_B T}{m} \frac{1}{u_+ - u_-} \int_0^t \frac{(e^{u_+ t'} - e^{u_- t'})}{d} t' = \frac{2k_B T}{m} \frac{1}{u_+ - u_-} \left[\frac{e^{u_+ t}}{u_+} - \frac{e^{u_- t}}{u_-} - \frac{1}{u_+} + \frac{1}{u_-} \right], \quad (4.13)$$

ou, usando as definições de u_+ e u_- ,

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = 2D_0 \lambda \left\{ 1 - e^{-t/2\tau} \left[\cosh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau} t\right) + \frac{1}{\sqrt{1-d}} \sinh\left(\frac{\sqrt{1-d}}{2\tau} t\right) \right] \right\}. \quad (4.14)$$

Visto que diferentes valores podem ser obtidos para o parâmetro adimensional, d , a medida que o meio é mais viscoso ou mais elástico e a medida em que as forças inerciais, relacionadas à massa da partícula browniana, tornam-se mais ou menos significativas, o comportamento das soluções mostradas nas equações (4.10), (4.12) e (4.14) depende significativamente desse parâmetro adimensional.

Primeiro discutiremos a influência das contribuições elásticas e viscosas no comportamento das propriedades calculadas acima, mantendo a massa das partículas como um valor constante, finito e não-nulo. Nesse sentido, o tempo de retardação do material, λ , tem grande relevância visto que esta grandeza informa qual das contribuições (elástica ou viscosa) é dominante. Assim, analisando o fator $\sqrt{1-d}$, podemos analisar o comportamento da solução obtida nos três seguintes regimes.

4.3.1 Superamortecido ($d < 1$)

Nesse regime, onde a contribuição viscosa é dominante, o fator $\sqrt{1-d}$ assume um valor real fazendo com que os termos de seno e cosseno hiperbólico cresçam com o tempo. Porém, visto que $\sqrt{1-d} < 1$, o decaimento exponencial torna-se dominante sobre os termos com funções hiperbólicas com o passar do tempo. Assim, tanto a função de correlação da velocidade, mostrada na equação (4.10), como a constante de difusão dependente do tempo, mostrada na equação (4.12), tendem a zero para longos intervalos de tempo. Já o deslocamento quadrático médio das partículas brownianas imersas em um material de Kelvin-Voigt, mostrado na equação (4.14), apresenta nesse regime um crescimento com o tempo até atingir um valor constante, dado por $2D_0 \lambda$.

É fácil ver através da função de relaxação do modelo de Kelvin-Voigt que o caso onde o material se comporta como um fluido viscoso é recuperado quando desprezamos o termo elástico ($k \rightarrow 0$), o que resulta em um tempo de retardação infinito ($\lambda \rightarrow \infty$) e, consequen-

temente, em $d \ll 1$. Dessa forma, a solução para a função de correlação da velocidade, a constante de difusão dependente do tempo e o deslocamento quadrático médio da partícula deve ser semelhante àquela encontrada para o caso do fluido puramente viscoso. De fato, ao analisarmos o limite das equações (4.10), (4.12) e (4.14) para $\lambda \rightarrow \infty$, encontramos

$$\begin{aligned}\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle v(0)v(t) \rangle &= \frac{k_B T}{m} e^{-t/\tau}, \\ \lim_{\lambda \rightarrow \infty} D(t) &= D_0(1 - e^{-t/\tau}), \\ \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \langle (\Delta x)^2 \rangle &= 2D_0[t - \tau(1 - e^{-t/\tau})].\end{aligned}$$

As equações acima são idênticas às mostradas para o fluido viscoso (equações (3.11), (3.19) e (3.14)).

4.3.2 Subamortecido ($d > 1$)

Nesse regime, onde a contribuição elástica domina, o fator $\sqrt{1-d}$ assume um valor imaginário, fazendo com que as propriedades do movimento browniano apresentem as oscilações características do movimento em um material elástico. Essas oscilações surgem na solução mostrada nas soluções obtidas através da relação entre as funções hiperbólicas e as funções trigonométricas, $\cosh(ix) = \cos(x)$ e $\sinh(ix) = i \sin(x)$. Porém, a componente viscosa do material, caracterizada pelo decaimento exponencial, faz com que as oscilações sejam atenuadas até atingir um valor nulo, para a função de correlação da velocidade e para a constante de difusão dependente do tempo, e um valor constante igual à $2D_0\lambda$ para o deslocamento quadrático médio.

De forma semelhante ao que fizemos no regime anterior, podemos analisar as soluções obtidas em um dos casos limites, o caso puramente elástico. Analisando a função de relaxação do material, é fácil ver que esse caso é recuperado quando desprezamos a contribuição viscosa ($\zeta \rightarrow 0$), o que resulta em um tempo de retardação nulo ($\lambda \rightarrow 0$) e, conseqüentemente, em $d \gg 1$.

Nesse caso, vale lembrar que as constantes D_0 e τ , como definidas anteriormente, também dependem do coeficiente de arrasto do meio e ambos divergem no limite em que o termo viscoso é desprezado. Porém, os produtos $D_0\lambda = k_B T/2k$ e $\lambda\tau = m/2k = \omega^{-2}/2$ são independentes de ζ . Assim, analisando o limite elástico temos

$$\begin{aligned}\lim_{\zeta \rightarrow 0} \langle v(0)v(t) \rangle &= \frac{k_B T}{m} \cos(\omega t), \\ \lim_{\zeta \rightarrow 0} D(t) &= \frac{k_B T}{m\omega} \sin(\omega t), \\ \lim_{\zeta \rightarrow 0} \langle (\Delta x)^2 \rangle &= \frac{2k_B T}{k} [1 - \cos(\omega t)].\end{aligned}$$

Como esperado, quando $d \gg 1$, o comportamento dessas funções se torna idêntico ao caso do movimento browniano em um meio perfeitamente elástico, discutido na seção 4.2, como mostrado nas equações (4.4), (4.5) e (4.6).

4.3.3 Criticamente Amortecido ($d = 1$)

Por fim, quando as componentes elástica e viscosa são equilibradas, o fator $\sqrt{1-d}$ é nulo. Assim, é fácil ver que, ao analisarmos as soluções para o sistema nesse limite, temos

$$\lim_{d \rightarrow 1} \langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-t/2\tau} \left[1 - \frac{t}{2\tau} \right], \quad (4.15)$$

$$\lim_{d \rightarrow 1} D(t) = \frac{D_0}{\tau} t e^{-t/2\tau}, \quad (4.16)$$

$$\lim_{d \rightarrow 1} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_0 \lambda \left[1 - e^{-t/2\tau} \left(1 + \frac{t}{2\tau} \right) \right]. \quad (4.17)$$

O comportamento da função de correlação da velocidade, da constante de difusão dependente do tempo e do deslocamento quadrático médio em diferentes regimes para um meio de Kelvin-Voigt é mostrado nas Figuras 15,16 e 17, respectivamente.

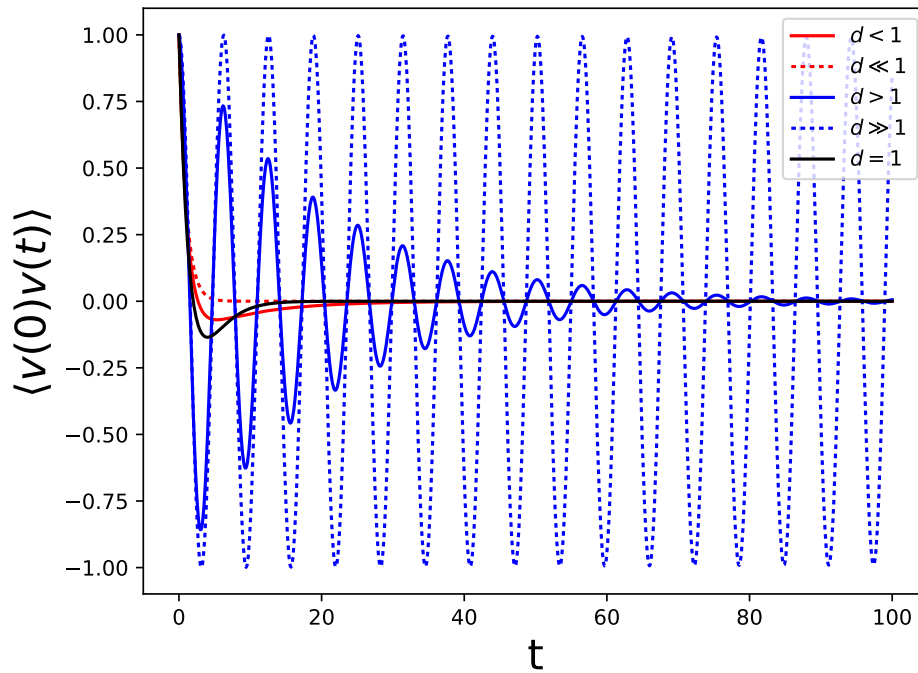


Figura 15: Função de correlação da velocidade de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt em diferentes regimes, utilizando a equação (4.10) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5$ ($d = 4 \cdot 10^{-1}$), e para $d \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5 \cdot 10^3$ ($d = 4 \cdot 10^{-4}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 10$, $\tau = 10$ e $\lambda = 0.05$ ($d = 400$), e para $d \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 5 \cdot 10^3$, $\tau = 5 \cdot 10^3$ e $\lambda = 10^{-4}$ ($d = 10^8$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.15), onde $D_0 = 5$, $\tau = 1$ e $\lambda = 2$ ($d = 1$), é mostrado em preto.

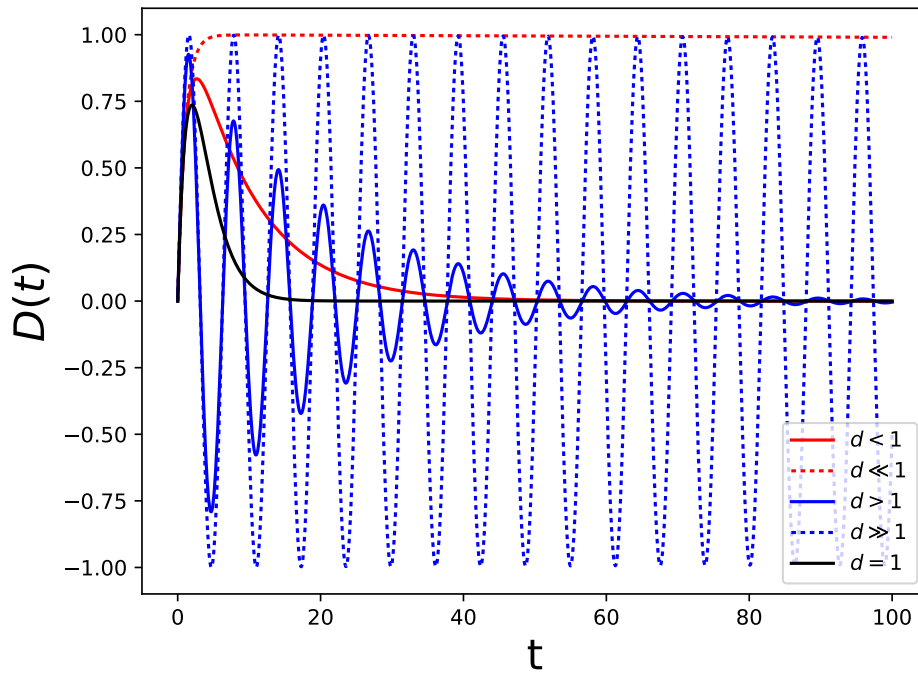


Figura 16: Constante de difusão dependente do tempo de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt em diferentes regimes, utilizando a equação (4.12) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5$ ($d = 4 \cdot 10^{-1}$), e para $d \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 1$, $\tau = 1$ e $\lambda = 5 \cdot 10^3$ ($d = 4 \cdot 10^{-4}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 10$, $\tau = 10$ e $\lambda = 0.05$ ($d = 400$), e para $d \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 5 \cdot 10^3$, $\tau = 5 \cdot 10^3$ e $\lambda = 10^{-4}$ ($d = 10^8$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.16), onde $D_0 = 5$, $\tau = 1$ e $\lambda = 2$ ($d = 1$), é mostrado em preto.

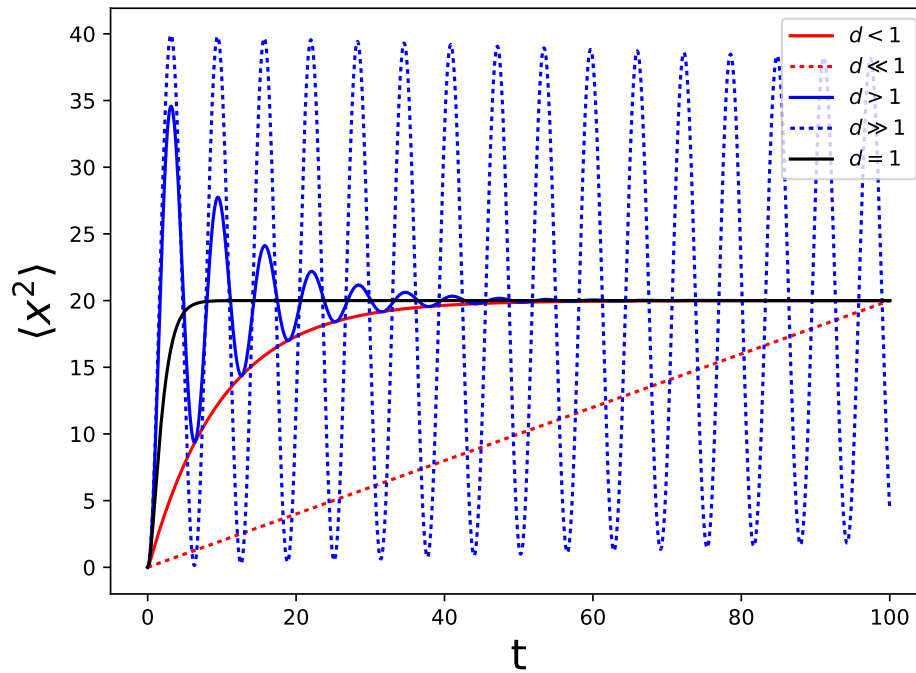


Figura 17: Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt em diferentes regimes, utilizando a equação (4.14) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,1$ e $\lambda = 5$ ($d = 4 \cdot 10^{-2}$), e para $d \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 0,2$, $\tau = 10^{-2}$ e $\lambda = 5 \cdot 10^3$ ($d = 4 \cdot 10^{-6}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 100$, $\tau = 5$ e $\lambda = 0,1$ ($d = 100$), e para $d \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^4$, $\tau = 5 \cdot 10^2$ e $\lambda = 10^{-3}$ ($d = 10^6$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.17), onde $D_0 = 10$, $\tau = 0,5$ e $\lambda = 1$ ($d = 1$), é mostrado em preto.

4.4 Meio Viscoelástico de Maxwell

Um outro modelo reológico abordado no primeiro capítulo que pode ser utilizado para simular um material viscoelástico é o modelo de Maxwell, que apresenta uma função de relaxação na forma da equação (2.16),

$$G(t) = G_0 e^{-|t|/t_r},$$

onde $t_r = \eta/G_0$ é chamado de tempo de relaxação do material. Assim, a função de memória de fricção do meio pode ser escrita como

$$\gamma(t) = 3\pi a G(t) = 3\pi a G_0 e^{-|t|/t_r} = k e^{-|t|/t_r},$$

onde o tempo de relaxação pode ser reescrito em termos do coeficiente de fricção, ζ , e da constante elástica da mola, k , como $t_r = \zeta/2k$.

Aplicando a transformada de Laplace na função de memória da fricção $\gamma(t)$ obtemos

$$\hat{\gamma}(s) = \frac{k}{s + 1/t_r},$$

e assim, a função $R(t)$ pode ser calculada como

$$\hat{R}(s) = \frac{s + \frac{1}{t_r}}{s^2 + \frac{s}{t_r} + \omega^2} = \frac{s + \frac{1}{t_r}}{(s - u_+)(s - u_-)}, \quad (4.18)$$

onde u_+ e u_- são raízes da equação $s^2 + s/t_r + \omega^2 = 0$, dadas por

$$u_+, u_- = \frac{1}{2t_r}(-1 \pm \sqrt{1 - d^*}), \quad (4.19)$$

onde o parâmetro adimensional d^* é definido como $d^* = 4\omega^2 t_r^2 = \zeta^2/km$.

No modelo de Maxwell, além dos tempos característicos $\tau = m/\zeta$ e $\omega^{-1} = \sqrt{m/k}$, temos o tempo de relaxação do material, definido como $t_r = \zeta/2k$. Esses tempos estão relacionados entre si através da equação

$$\omega^2 = \frac{1}{2t_r\tau}.$$

Dessa forma, as propriedades do sistema podem ser escritas em termos de quaisquer duas dessas variáveis. Assim, a partir desse ponto usaremos os tempos característicos τ e t_r , definindo o parâmetro adimensional d^* como $d^* = 2t_r/\tau$.

Aplicando a transformada inversa de Laplace na equação (4.18), temos

$$R(t) = \frac{1}{u_+ - u_-} \left[u_+ e^{u_+ t} - u_- e^{u_- t} + \frac{2}{t_r} (e^{u_+ t} - e^{u_- t}) \right],$$

ou, utilizando as definições de u_+ e u_- mostradas na equação (4.19),

$$R(t) = e^{-t/2t_r} \left[\cosh \left(\frac{\sqrt{1 - d^*}}{2t_r} t \right) + \frac{1}{\sqrt{1 - d^*}} \sinh \left(\frac{\sqrt{1 - d^*}}{2t_r} t \right) \right].$$

Desse modo, a função de correlação da velocidade da partícula em um meio de Maxwell é dada por

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-t/2t_r} \left[\cosh \left(\frac{\sqrt{1 - d^*}}{2t_r} t \right) + \frac{1}{\sqrt{1 - d^*}} \sinh \left(\frac{\sqrt{1 - d^*}}{2t_r} t \right) \right]. \quad (4.20)$$

A constante de difusão dependente do tempo pode ser obtida através da equação (4.2), como

$$D(t) = 2D_0 \left[1 - e^{-t/2t_r} \left\{ \cosh \left(\frac{\sqrt{1 - d^*}}{2t_r} t \right) + \frac{1 - d^*/2}{\sqrt{1 - d^*}} \sinh \left(\frac{\sqrt{1 - d^*}}{2t_r} t \right) \right\} \right]. \quad (4.21)$$

Por fim, o deslocamento quadrático médio das partículas que se difundem em um material de Maxwell pode ser calculado, a partir da equação (4.3), como

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 4D_0 \left\{ t + a_1 e^{-t/2t_r} \sinh \left(\frac{\sqrt{1-d^*}}{2t_r} t \right) - a_2 \left[1 - e^{-t/2t_r} \cosh \left(\frac{\sqrt{1-d^*}}{2t_r} t \right) \right] \right\}, \quad (4.22)$$

onde as constantes a_1 e a_2 são dadas por

$$a_1 = \frac{\tau}{2\sqrt{1-d^*}} (4 - 3d^*), \quad a_2 = 2\tau \left(1 - \frac{d^*}{4} \right).$$

Novamente, a solução pode ser escrita em termos de um parâmetro adimensional, $d^* = 2t_r/\tau = \zeta^2/km$, que delimita regimes diferentes para o movimento das partículas. Apesar desse parâmetro sofrer influência da massa da partícula, discutiremos inicialmente a influência do comportamento mecânico do meio, considerando assim a massa da partícula constante.

Antes de discutirmos os diferentes regimes apresentados pelo modelo, vale a pena discutir algumas diferenças importantes entre os modelos de Kelvin-Voigt, discutido anteriormente, e Maxwell. Uma vez que o modelo de Kelvin-Voigt representa um meio viscoelástico através de uma associação em paralelo de uma mola, de constante elástica k , com um amortecedor, de coeficiente de fricção ζ , os limites elásticos e viscosos são recuperados quando anulamos as componentes opostas. Isso significa que quanto menor é a constante elástica da mola mais viscoso o meio se torna, sendo válido também o caso contrário. Esse fato é evidenciado quando analisamos a função de memória de fricção do meio de Kelvin-Voigt, onde

$$\lim_{\zeta \rightarrow 0} \gamma(t) = k, \quad \lim_{k \rightarrow 0} \gamma(t) = 2\zeta\delta(t).$$

Já em um material de Maxwell o meio viscoelástico é modelado através de uma associação em série de uma mola, de constante elástica k , com um amortecedor, de coeficiente de fricção ζ . A forma diferente de associar cada componente faz com que os limites elásticos e viscosos também sofram alteração. Nesse caso, quanto mais rígida for a mola, ou seja, quanto maior for a constante elástica k , menos relevante se torna a componente elástica do meio, fazendo com que o material apresente mais semelhança com um fluido viscoso. De forma análoga, o material torna-se mais semelhante ao sólido elástico quando o amortecedor tem alto coeficiente de fricção. Além do argumento mecânico, esses limites são evidenciados ao analisarmos a função de memória de fricção do modelo de Maxwell, que apresenta os seguintes limites

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} \gamma(t) = k, \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \gamma(t) = \zeta\delta(t).$$

Assim, apesar de compartilharem a mesma definição em termos das constantes k e ζ , o tempo de retardação, λ , do modelo de Kelvin-Voigt e o tempo de relaxação, t_r , do modelo de Maxwell representam tempos característicos diferentes. Dito isso, podemos agora analisar cada um dos regimes obtidos para o modelo de Maxwell.

4.4.1 Superamortecido ($d^* < 1$)

Nesse regime, onde o termo viscoso é dominante, o fator $\sqrt{1 - d^*}$ tem valores reais o que faz com que as propriedades calculadas para o sistema fiquem mais parecidas com as obtidas para o caso puramente viscoso. Assim, como $\sqrt{1 - d^*} < 1$, o termo de decaimento exponencial que multiplica as funções hiperbólicas torna-se mais dominante, fazendo com que a função de correlação da velocidade decaia rapidamente para zero, a constante de difusão se aproxime de um valor constante $2D_0$ e o deslocamento quadrático médio apresente um crescimento linear para grandes intervalos de tempo.

Nesse regime também encontra-se o caso limite quando $k \rightarrow \infty$ ($t_r \rightarrow 0$) que, conforme discutido, representa o limite para o caso viscoso, onde $d^* \ll 1$. De fato, usando a aproximação $\sqrt{1 - d^*} \approx 1 - d^*/2$ ao analisarmos este limite nas equações (4.20), (4.21) e (4.22), obtemos precisamente,

$$\begin{aligned}\lim_{t_r \rightarrow 0} \langle v(0)v(t) \rangle &= \frac{k_B T}{m} e^{-t/2\tau}, \\ \lim_{t_r \rightarrow 0} D(t) &= 2D_0(1 - e^{-t/2\tau}), \\ \lim_{t_r \rightarrow 0} \langle (\Delta x)^2 \rangle &= 4D_0[t - 2\tau(1 - e^{-t/2\tau})],\end{aligned}$$

que apresentam um comportamento semelhante aos obtidos para o caso de um meio viscoso, mostrado nas equações (3.11), (3.19) e (3.14).

4.4.2 Subamortecido ($d^* > 1$)

Nesse regime o termo elástico se torna dominante, fazendo com que as oscilações características do movimento browniano em meios elásticos comecem a se tornar evidentes. Essas oscilações ocorrem pois nesse caso o fator $\sqrt{1 - d^*}$ é imaginário, fazendo com que o argumento das funções seno e cosseno hiperbólico seja um valor complexo, isto é, fazendo com que as propriedades do sistema passem a ter o seu comportamento determinado pelas funções trigonométricas seno e cosseno. Entretanto, existe nas soluções (4.20), (4.21) e (4.22) um termo de atenuação dessas oscilações, fazendo com que a correlação da velocidade da partícula tenda a um valor nulo, com que a constante de difusão tenda a um valor constante $2D_0$ e, por fim, fazendo com que, ainda que apresente oscilações, o deslocamento quadrático médio tenha um crescimento linear com o tempo.

Nesse regime podemos também discutir o caso limite quando $\zeta \rightarrow \infty$ que, conforme discutido anteriormente, corresponde ao limite elástico, onde $d^* \gg 1$. Nesse limite o tempo de relaxação do material tende ao infinito ($t_r \rightarrow \infty$) enquanto a constante de difusão,

D_0 , e o tempo característico, τ , tendem a zero. Ao analisarmos esse caso limite, obtemos

$$\begin{aligned}\lim_{\zeta \rightarrow \infty} \langle v(0)v(t) \rangle &= \frac{k_B T}{m} \cos(\omega t), \\ \lim_{\zeta \rightarrow \infty} D(t) &= \frac{k_B T}{m\omega} \sin(\omega t), \\ \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \langle (\Delta x)^2 \rangle &= \frac{2k_B T}{k} [1 - \cos(\omega t)],\end{aligned}$$

que é precisamente o valor esperado para o movimento browniano em meios elásticos, mostrado nas equações (4.4),(4.5) e (4.5).

4.4.3 Criticamente Amortecido ($d^* = 1$)

Quando as componentes viscosa e elástica são balanceadas, ou seja, quando $d^* = 1$, o fator $\sqrt{1 - d^*}$ é nulo e obtemos o regime criticamente amortecido. Analisando as equações (4.20), (4.21) e (4.22) no limite em que $t_r \rightarrow \tau$, temos

$$\lim_{d^* \rightarrow 1} \langle v(0)v(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-t/2t_r} \left[1 + \frac{t}{2t_r} \right], \quad (4.23)$$

$$\lim_{d^* \rightarrow 1} D(t) = 2D_0 \left\{ 1 - e^{-t/2t_r} \left[1 + \frac{t}{4t_r} \right] \right\}, \quad (4.24)$$

$$\lim_{d^* \rightarrow 1} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 4D_0 \left\{ t + \frac{t}{2} e^{-t/2t_r} - 3t_r \left[1 - e^{-t/2t_r} \right] \right\}. \quad (4.25)$$

O comportamento da função de correlação da velocidade, da constante de difusão dependente do tempo e do deslocamento quadrático médio em diferentes regimes para um meio de Maxwell é mostrado nas Figura 18, 19 e 20, respectivamente.

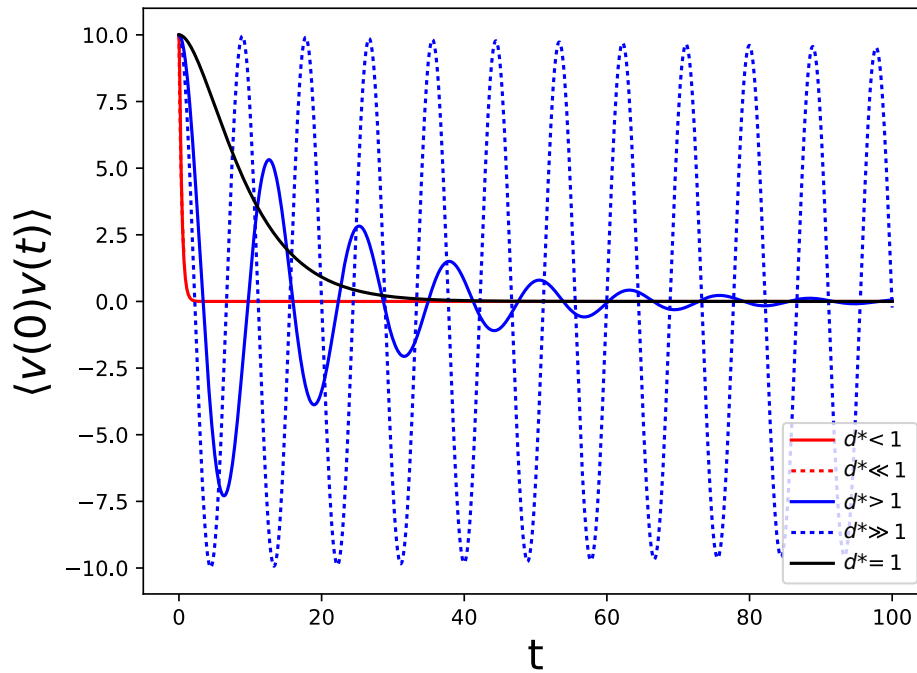


Figura 18: Função de correlação da velocidade de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Maxwell em diferentes regimes, utilizando a equação (4.20) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d^* < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,05$ ($d^* = 0,5$), e para $d^* \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($d^* = 2,5 \cdot 10^{-2}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d^* > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 10$ ($d^* = 100$), e para $d^* \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^{-2}$, $\tau = 10^{-3}$ e $t_r = 10^3$ ($d^* = 2 \cdot 10^6$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.23), onde $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,1$ ($d^* = 1$), é mostrado em preto.

Como os regimes superamortecido (em vermelho) e criticamente amortecido (em preto) apresentam termos exponenciais que decaem rapidamente, o comportamento do deslocamento quadrático médio nesses regimes é basicamente linear. Como o coeficiente angular das três curvas é o mesmo, dado por $4D_0$, elas coincidem quando traçadas com o mesmo valor de D_0 , como mostrado na Figura 20. O mesmo comportamento é observado nas Figuras 18 e 19, onde as linhas preta, vermelha e vermelha pontilhada rapidamente se sobrepõem.

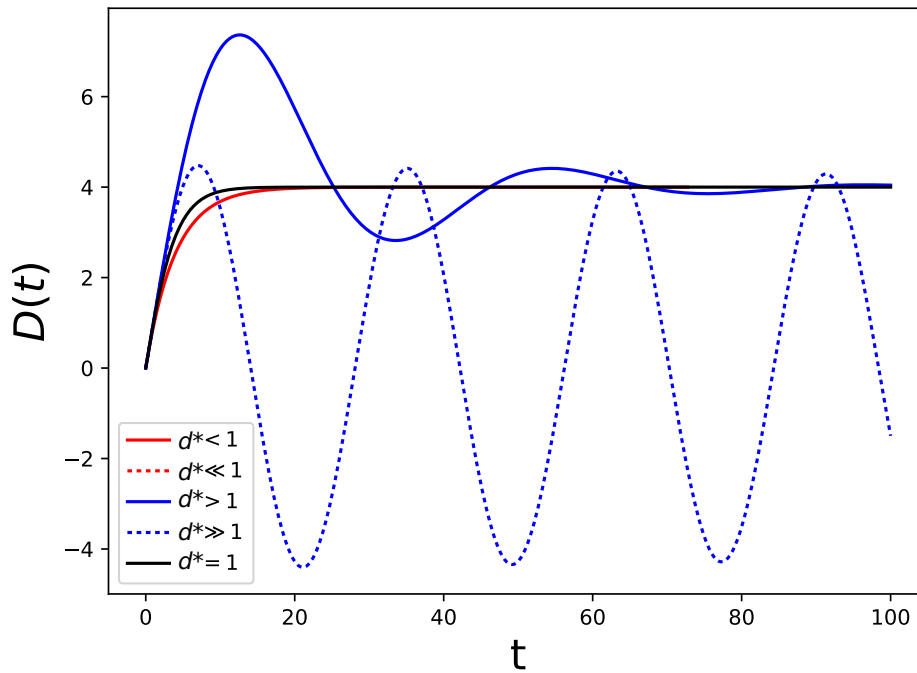


Figura 19: Constante de difusão dependente do tempo para o movimento de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Maxwell em diferentes regimes, utilizando a equação (4.21) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d^* < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 0,05$ ($d^* = 0,05$), e para $d^* \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($d^* = 2,5 \cdot 10^{-3}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d^* > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 10$ ($d^* = 10$), e para $d^* \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^{-2}$, $\tau = 10^{-2}$ e $t_r = 10^3$ ($d^* = 2 \cdot 10^5$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.24), onde $D_0 = 2$, $\tau = 2$ e $t_r = 1$ ($d^* = 1$), é mostrado em preto.

4.5 Influência da Massa das Partículas no Deslocamento Quadrático Médio

Usando a definição da função $Q(t)$, mostrada na equação (3.23) e as propriedades da transformada de Laplace, a equação (3.27) pode ser reescrita como,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-2}}{s + \frac{\hat{\gamma}(s)}{m}} \right\} = 2k_B T \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-2}}{ms + \hat{\gamma}(s)} \right\}. \quad (4.26)$$

Assim, podemos analisar o deslocamento quadrático médio em casos limites para a massa da partícula. O primeiro corresponde a um sistema macroscópico, onde a massa da partícula browniana é muito grande quando comparada com as partículas do que constituem o meio. Nesse limite temos,

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2k_B T \lim_{m \rightarrow \infty} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-2}}{ms + \hat{\gamma}(s)} \right\} = 0, \quad (4.27)$$

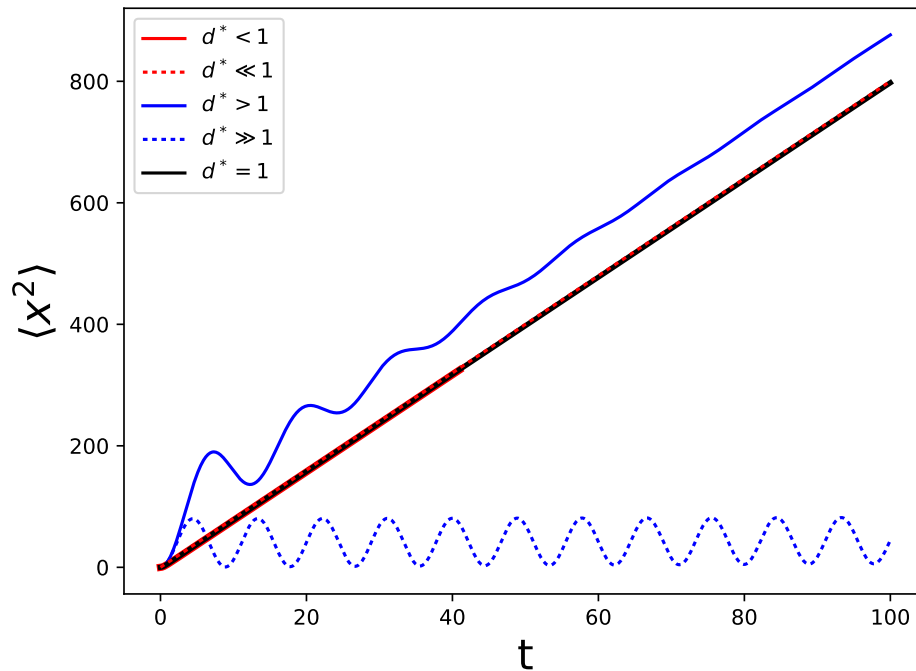


Figura 20: Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Maxwell em diferentes regimes, utilizando a equação (4.22) com unidades arbitrárias. O caso superamortecido é mostrado em vermelho para $d^* < 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,05$ ($d^* = 0,5$), e para $d^* \ll 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($d^* = 2,5 \cdot 10^{-2}$). O comportamento subamortecido é mostrado em azul para $d^* > 1$ (linha sólida), com $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 10$ ($d^* = 100$), e para $d^* \gg 1$ (linha pontilhada), com $D_0 = 10^{-2}$, $\tau = 10^{-3}$ e $t_r = 10^3$ ($d^* = 2 \cdot 10^6$). O caso criticamente amortecido, obtido utilizando a equação (4.25), onde $D_0 = 2$, $\tau = 0,2$ e $t_r = 0,1$ ($d^* = 1$), é mostrado em preto.

o que concorda com o resultado esperado, partícula muito massivas não sentem a influência das colisões com as partículas do meio.

Um outro caso limite é o limite onde a massa das partículas é tão pequena que o termo de inércia na equação de Langevin Generalizada pode ser desprezado. Nesse limite, o deslocamento quadrático médio apresenta o seguinte comportamento,

$$\lim_{m \rightarrow 0} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2k_B T \lim_{m \rightarrow 0} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-2}}{ms + \hat{\gamma}(s)} \right\} = 2k_B T \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-2}}{\hat{\gamma}(s)} \right\}. \quad (4.28)$$

Escrevendo a função de memória de fricção em termos da função de relaxação temos,

$$\lim_{m \rightarrow 0} \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2k_B T \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{s^{-2}}{3\pi a \hat{G}(s)} \right\}.$$

e, usando a equação (2.11),

$$\lim_{m \rightarrow 0} \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{3\pi a} J(t), \quad (4.29)$$

onde $J(t)$ é a função de fluência do material.

4.5.1 Modelo de Kelvin-Voigt

Podemos analisar a influência da massa das partículas no comportamento do deslocamento quadrático médio quando o movimento é realizado em um meio descrito pelo modelo de Kelvin-Voigt. Para isso, mantemos o sistema em um dos regimes mostrados acima, o regime superamortecido, enquanto variamos a massa das partículas. O resultado é mostrado na Figura 21.

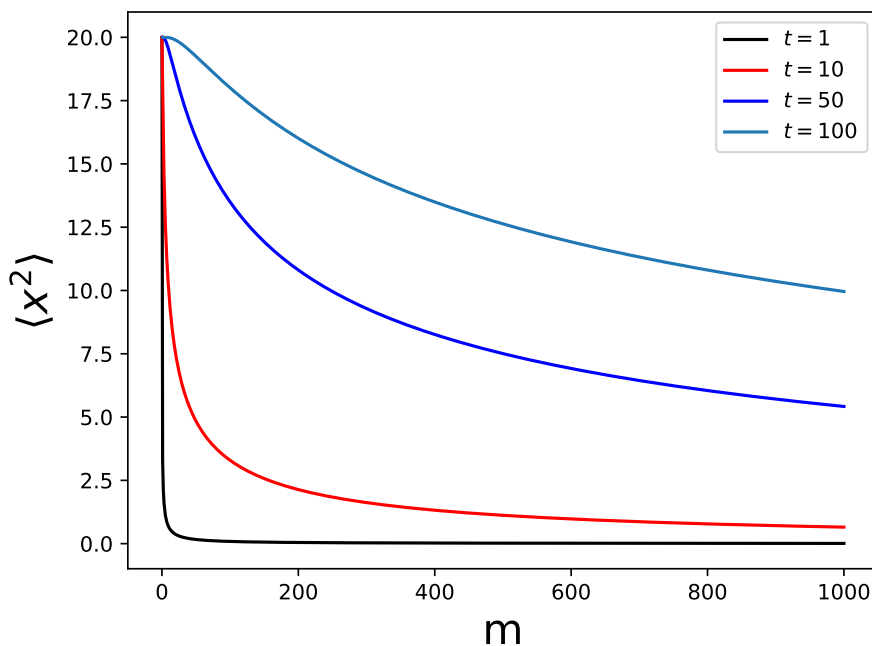


Figura 21: Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função da massa da partícula para diferentes valores de tempo com unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.14) com parâmetros $k = 1$ e $k_B T = 10$. Para garantir que o sistema permanecesse no regime superamortecido aumentamos, juntamente com a massa, o coeficiente de atrito, de modo que $\zeta^2 = 5m$, ou seja, fixando $d = 0,8$.

Como esperado, quanto maior é a massa das partículas mais limitado é o seu deslocamento quadrático médio.

Podemos traçar também o gráfico do deslocamento quadrático médio das partícula em um regime não-inercial, ou seja, quando a massa da partícula é muito pequena. O resultado é mostrado na Figura 22.

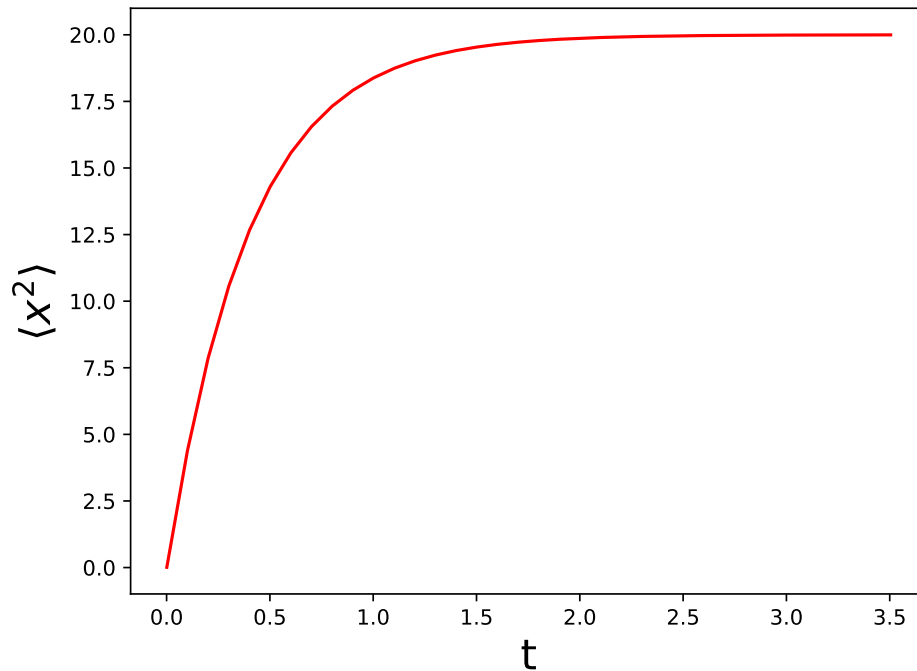


Figura 22: Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função do tempo no limite não inercial em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.14) com parâmetros $k = 1$, $\zeta = 1$, $m = 0,001$ e $k_B T = 10$.

Assim, podemos ver que o comportamento deslocamento quadrático médio se assemelha à função de fluência do meio, mostrada na Figura 5(b), como esperado.

4.5.2 Modelo de Maxwell

Por fim, podemos analisar novamente a influência da massa das partículas no comportamento do deslocamento quadrático médio, agora quando o movimento é realizado em um meio descrito pelo modelo de Maxwell. Para isso, mantemos o sistema em um dos regimes mostrados acima, o regime superamortecido, enquanto variamos a massa das partículas. O resultado é mostrado na Figura 23.

Como esperado, quanto maior é a massa das partículas mais limitado é o seu deslocamento quadrático médio.

Podemos traçar também o gráfico do deslocamento quadrático médio das partícula em um regime não-inercial, ou seja, quando a massa da partícula é muito pequena. O resultado é mostrado na Figura 24.

Assim, podemos ver que o comportamento deslocamento quadrático médio se assemelha à função de fluência do meio, mostrada na Figura 6(b), como esperado.

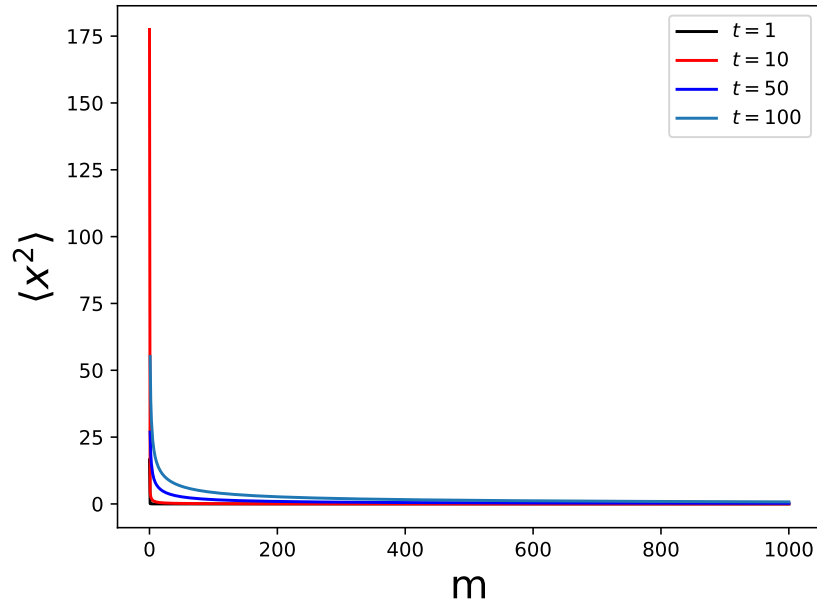


Figura 23: Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função da massa da partícula para diferentes valores de tempo em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.22) com parâmetros $k = 1$ e $k_B T = 0, 1$. Para garantir que o sistema permanecesse no regime superamortecido aumentamos, juntamente com a massa, o coeficiente de atrito, de modo que $\zeta^2 = m/5$, ou seja, fixando $d^* = 0, 8$.

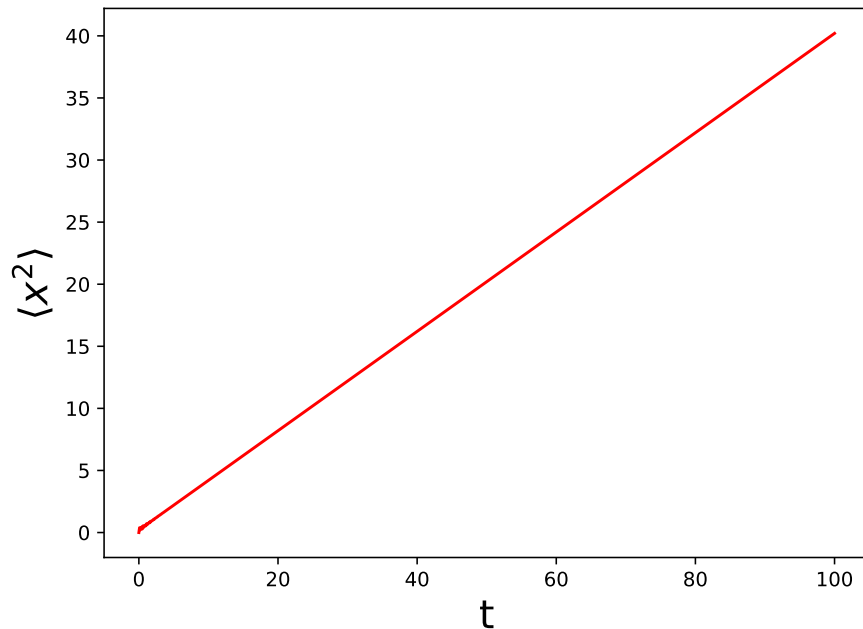


Figura 24: Deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos de Kelvin-Voigt como função do tempo no limite não inercial em unidades arbitrárias. Gráfico gerado utilizando a equação (4.14) com parâmetros $k = 1$, $\zeta = 1$, $m = 0, 001$ e $k_B T = 10$.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho revisitamos os conhecidos modelos reológicos de Kelvin-Voigt e de Maxwell para encontrar diferentes funções de relaxação de materiais viscoelásticos. Essas funções de relaxação são usadas quando analisamos o movimento browniano de partículas imersas em meios viscoelásticos, as quais servem como funções de memória da fricção do meio sobre a partícula. Por fim, aplicamos o formalismo da Equação de Langevin Generalizada para estudar as formas analíticas de propriedades do sistema, como a função de correlação da velocidade, a constante de difusão dependente do tempo e o deslocamento quadrático médio de partículas brownianas imersas em meios viscoelásticos.

Acreditamos que nossos resultados podem ser utilizados em trabalhos experimentais, especialmente aqueles que utilizam o método de *Particle-tracking Microrheology*, a fim de se obter informações mecânicas do material no qual as *beads* se encontram imersas. Além disso, nossos resultados podem ser aplicados no estudo de mecanismos de aplicação de medicamentos.

Como perspectivas para este trabalho, podemos descrever a densidade $\rho(x, t)$, ou seja, a forma como as partículas encontram-se distribuídas no espaço em função do tempo, nos meios viscoelásticos estudados. Dada a grande quantidade de modelos reológicos apresentados na literatura na descrição de materiais viscoelásticos, podemos ainda usar o mesmo formalismo aqui abordado para outros modelos, como o Sólido Linear Padrão e o Modelo Reológico Fracionário que aqui foram também apresentados, de modo que diferentes comportamentos possam ser obtidos. Esperamos também desenvolver um modelo computacional capaz de simular o movimento browniano em meios viscoelásticos. Esse tipo de modelo nos permitirá estudar meios não-homogêneos, como geralmente são os meios biológicos, e assim tornará os resultados aqui obtidos mais completos.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Perrin, *Brownian movement and molecular reality*. Courier Corporation, 2013.
- [2] E. Azhdari, J. A. Ferreira, P. de Oliveira, and P. M. da Silva, “Diffusion, viscoelasticity and erosion: analytical study and medical applications,” *Journal of computational and applied mathematics*, vol. 275, pp. 489–501, 2015.
- [3] D. A. Kenwright, A. W. Harrison, T. A. Waigh, P. G. Woodman, and V. J. Allan, “First-passage-probability analysis of active transport in live cells,” *Physical Review E*, vol. 86, no. 3, p. 031910, 2012.
- [4] F. Guilak, J. R. Tedrow, and R. Burgkart, “Viscoelastic properties of the cell nucleus,” *Biochemical and biophysical research communications*, vol. 269, no. 3, pp. 781–786, 2000.
- [5] G. Bao and S. Suresh, “Cell and molecular mechanics of biological materials,” *Nature materials*, vol. 2, no. 11, pp. 715–725, 2003.
- [6] M. R. Mofrad and R. D. Kamm, *Cytoskeletal mechanics: models and measurements in cell mechanics*. Cambridge University Press, 2006.
- [7] M. Unal, Y. Alapan, H. Jia, A. G. Varga, K. Angelino, M. Aslan, I. Sayin, C. Han, Y. Jiang, Z. Zhang, *et al.*, “Micro and nano-scale technologies for cell mechanics,” *Nanobiomedicine*, vol. 1, no. Godište 2014, pp. 1–5, 2014.
- [8] T. M. Squires and T. G. Mason, “Fluid mechanics of microrheology,” *Annual review of fluid mechanics*, vol. 42, pp. 413–438, 2010.
- [9] D. Wirtz, “Particle-tracking microrheology of living cells: Principles and applications,” *Annual review of biophysics*, vol. 38, pp. 301–26, 02 2009.
- [10] L. G. Rizzi and M. Tassieri, “Microrheology of biological specimens,” *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*, pp. 1–24, 2006.
- [11] S. Bhat, J. Dong, P. Biplab, and T. Dahms, *Viscoelasticity in Biological Systems: A Special Focus on Microbes*. 11 2012.
- [12] D. Weihs, T. Mason, and M. Teitell, “Bio-microrheology: A frontier in microrheology,” *Biophysical journal*, vol. 91, pp. 4296–305, 01 2007.
- [13] W. Ahmed, t. Fodor, and T. Betz, “Active cell mechanics: Measurement and theory,” *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research*, vol. 28, 05 2015.
- [14] B. M. Regner, D. Vučinić, C. Domnisoru, T. M. Bartol, M. W. Hetzer, D. M. Tartakovsky, and T. J. Sejnowski, “Anomalous diffusion of single particles in cytoplasm,” *Biophysical journal*, vol. 104, no. 8, pp. 1652–1660, 2013.
- [15] L. M. Rebelo, J. S. de Sousa, J. Mendes Filho, and M. Radmacher, “Comparison of the viscoelastic properties of cells from different kidney cancer phenotypes measured with atomic force microscopy,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 5, p. 055102, 2013.

- [16] J. de Sousa, R. Freire, F. Sousa, M. Radmacher, A. Silva, M. Ramos, A. Monteiro-Moreira, F. Mesquita, M. Moraes, R. Montenegro, and C. Oliveira, “Double power-law viscoelastic relaxation of living cells encodes motility trends,” *Scientific reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020.
- [17] T. G. Mason, “Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized stokes–einstein equation,” *Rheologica acta*, vol. 39, no. 4, pp. 371–378, 2000.
- [18] L. Rizzi, “Microrheological approach for the viscoelastic response of gels,” *Journal of Rheology*, vol. 64, no. 4, pp. 969–979, 2020.
- [19] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An introduction to rheology*, vol. 3. Elsevier, 1989.
- [20] H. A. Barnes, *A handbook of elementary rheology*, vol. 1. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth, 2000.
- [21] R. Christensen, *Theory of viscoelasticity: an introduction*. Elsevier, 2012.
- [22] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [23] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, vol. 150.
- [24] S. P. Marques and G. J. Creus, *Computational viscoelasticity*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [25] R. Evans, M. Tassieri, D. Auhl, and T. A. Waigh, “Direct conversion of rheological compliance measurements into storage and loss moduli,” *Physical Review E*, vol. 80, no. 1, p. 012501, 2009.
- [26] R. Hilfer *et al.*, *Applications of fractional calculus in physics*, vol. 35. World scientific Singapore, 2000.
- [27] B. West, M. Bologna, and P. Grigolini, *Physics of fractal operators*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [28] A. Bonfanti, J. L. Kaplan, G. Charras, and A. J. Kabla, “Fractional viscoelastic models for power-law materials,” *Soft Matter*, 2020.
- [29] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron, *The Langevin Equation*. WORLD SCIENTIFIC, 2nd ed., 2004.
- [30] R. Maiocchi, “The case of brownian motion,” *The British Journal for the History of Science*, vol. 23, pp. 257 – 283, 09 1990.
- [31] A. Einstein, “On the motion of small particles suspended in a stationary liquid,” *Ann. Phys*, vol. 322, pp. 549–560, 1905.
- [32] J. Silva and J. Lima, “Four approaches to the brownian motion,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 29, no. 1, pp. 25–35, 2007.
- [33] D. S. Lemons and A. Gythiel, “Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion” [“sur la théorie du mouvement brownien,” c. r. acad. sci. (paris) 146, 530–533 (1908)],” *American Journal of Physics*, vol. 65, no. 11, pp. 1079–1081, 1997.

- [34] T. Tomé and M. J. De Oliveira, *Stochastic dynamics and irreversibility*. Springer, 2015.
- [35] S. Kheifets, *High-sensitivity tracking of optically trapped particles in gases and liquids: observation of Brownian motion in velocity space*. PhD thesis, 2014.
- [36] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Reports on progress in physics*, vol. 29, no. 1, p. 255, 1966.
- [37] V. Balakrishnan, “Fluctuation-dissipation theorems from the generalised langevin equation,” *Pramana*, vol. 12, no. 4, pp. 301–315, 1979.
- [38] U. M. B. Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni, and A. Vulpiani, “Fluctuation–dissipation: response theory in statistical physics,” *Physics reports*, vol. 461, no. 4-6, pp. 111–195, 2008.
- [39] M. Doi, *Soft matter physics*. Oxford University Press, 2013.
- [40] V. Balakrishnan, *Elements of nonequilibrium statistical mechanics*, vol. 3. Ane Books, 2008.
- [41] S.-H. Chung and M. Roper, “Generalized langevin equation: An introductory review for biophysicists,” *Biophysical Reviews and Letters*, vol. 14, no. 04, pp. 171–196, 2019.
- [42] I. Goychuk, “Viscoelastic subdiffusion: From anomalous to normal,” *Physical Review E*, vol. 80, no. 4, p. 046125, 2009.
- [43] T. N. Azevedo and L. G. Rizzi, “Microrheology of filament networks from brownian dynamics simulations,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1483, p. 012001, feb 2020.

APÊNDICE A - FUNÇÃO DE FLUÊNCIA DO SÓLIDO LINEAR PADRÃO

A equação constitutiva do Sólido Linear Padrão é, de acordo com a equação (2.18), dada por

$$\sigma + \frac{\eta}{G_2} \dot{\sigma} = G_1 \epsilon + \left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right) \eta \dot{\epsilon}, \quad (\text{A.1})$$

cuja transformada de Laplace é dada por,

$$\hat{\sigma}(s) \left(1 + \frac{\eta s}{G_2}\right) = \left(\frac{G_1}{s} + \left[1 + \frac{G_1}{G_2}\right] \eta\right) s \hat{\epsilon}(s). \quad (\text{A.2})$$

Dessa forma, podemos isolar a função $\hat{\epsilon}(s)$ na equação acima para obtermos

$$\hat{\epsilon}(s) = \frac{\left(1 + \frac{\eta}{G_2} s\right)}{G_1 + \eta s \left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)} \hat{\sigma}(s) = \frac{\left(\frac{1}{s} + \frac{\eta}{G_2}\right)}{G_1 + \eta s \left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)} s \hat{\sigma}(s), \quad (\text{A.3})$$

e assim, de acordo com a equação (2.10), temos

$$\hat{J}(s) = \frac{\left(\frac{1}{s} + \frac{\eta}{G_2}\right)}{G_1 + \eta s \left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)} = \frac{\left(\frac{1}{G_1 s} + \frac{\eta}{G_1 G_2}\right)}{1 + \eta s \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}\right)}. \quad (\text{A.4})$$

Definindo as constantes,

$$J_e = \frac{1}{G_1 + G_2}, \quad J_v = \frac{1}{G_1}, \quad \tau_c = \eta \left(\frac{G_1 + G_2}{G_1 G_2}\right),$$

a função de fluência pode ser reescrita como

$$\hat{J}(s) = \frac{\left(\frac{J_v}{s} + J_e \tau_c\right)}{1 + \tau_c s} = \frac{\left(\frac{J_v}{\tau_c s} + J_e\right)}{s + 1/\tau_c} = \frac{J_v/\tau_c}{s^2 + s/\tau_c} + \frac{J_e}{s + 1/\tau_c}. \quad (\text{A.5})$$

Assim, calculando a transformada inversa de Laplace, obtemos

$$J(t) = J_e e^{-t/\tau_c} + J_v (1 - e^{-t/\tau_c}) = J_v + (J_e - J_v) e^{-t/\tau_c}. \quad (\text{A.6})$$