



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MODELOVÁNÍ TEPELNÉHO POHYBU MIKROČÁSTIC

MODELLING OF PARTICLE THERMAL MOTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Miroslav Orság

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1406/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student: **Bc. Miroslav Orság**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.**

Název diplomové práce:

Modelování tepelného pohybu mikročastic

Zadání diplomové práce:

1. Seznámit se se základní teorií tepelného pohybu, využitím v mikrореologii, výpočetním balíkem COMSOL.
2. Modelovat pohyb různě velkých mikročastic v prostředí s různou viskozitou.
3. Navrhnout způsob modelování pohybu častic ve viskoelastickém prostředí a jeho implementaci v balíku COMSOL.
4. Modelování provádět s ohledem na výsledky mikrореologických experimentů na mateřském pracovišti.
5. Zhodnotit využitelnost modelování k interpretaci a vyhodnocování mikrореologických dat, zejména ve studiu hydrogelů a biologických tekutin.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Miroslav Orság
student(ka)

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

V Brně dne 31.1.2020

ABSTRAKT

Cieľom tejto práce bolo zoznámenie sa so základmi matematického popisu tepelného pohybu častíc v danom prostredí, a s ďalšími možnosťami softvérového balíku COMSOL Multiphysics. Bol vytvorený model pre viskózne a viskoelastické prostredie, jednotný a prehľadný systém pre modelovanie a výpočet MSD, systém prepočtu dát z FCS na MSD. Ďalej boli posúdené možnosti modelu pre využitie v mikrorheológii a bol navrhnutý ďalší postup v implementácii programu COMSOL pri charakterizácii gélov.

ABSTRACT

The goal of this thesis was to get familiar with the basics of mathematical description of the thermal motion of particles in a given media, and with other possibilities of the software package COMSOL Multiphysics. A model for viscous and viscoelastic environments was created, a uniform and user friendly system for simulation and calculation of MSD and system for data conversion from FCS to MSD. Furthermore, the possibilities of the model for use in microrheology were assessed and another procedure in the implementation of the COMSOL program in the characterization of gels was proposed.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Brownov pohyb, MSD, Mikrorheológia, COMSOL, modelovanie, tepelný pohyb

KEYWORDS

Brownian motion, MSD, Microrheology, COMSOL, simulation, thermal motion

ORSÁG, Miroslav. *Modelování tepelného pohybu mikročástic*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123967>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Miloslav Pekař.

Čestné prehlásenie

Čestne prehlasujem, že táto diplomová práca bola vypracovaná samostatne, a že všetky použité zdroje sú citované. Samotná práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej, VUT v Brne, a môže byť použitá ku komerčným účelom len zo súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana fakulty.

.....
Bc. Miroslav Orság

Pod'akovanie

Týmto by som chcel poďakovať môjmu vedúcemu práce prof. Ing. Miloslavovi Pekařovi, CSc. za trpezlivosť, čas a energiu, ktoré mi venoval pri písaní tejto práce. Ďalej by som chcel poďakovať technickej podpore programu Comsol pri riešení problémov, Lucii Hradeckej a Kateřine Markovej za ochotu, Ivanovi Tononovi za spoluprácu pri vytváraní Matlab scriptu. Veľké poďakovanie patrí aj mojej snúbenici, rodine a priateľom, ktorí vo mňa vždy verili a podporovali ma či už počas písania práce, ale aj počas celého štúdia.

OBSAH

1 ÚVOD	6
2 TEORETICKÁ ČASŤ	6
2.1 Mikroreológia	6
2.1.1 Aktívna mikroreológia	7
2.1.2 Pasívna mikroreológia	8
2.2 Langevinova rovnica	13
2.3 COMSOL Multiphysics	17
2.3.1 Modul sledovania častíc	18
2.4 Súčasný stav poznania	20
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	24
3.1 Výpočet podľa Langevinovej rovnice	24
3.2 Modelovanie pomocou programu COMSOL	24
3.2.1 Modelovanie vo viskóznom prostredí	24
3.2.2 Modelovanie vo viskoelastickom prostredí	26
3.3 Výpočet MSD pomocou programu COMSOL	26
3.3.1 Matlab scrip	27
3.3.1.1 Výpočet MSD zo súradníc	27
3.3.1.2 Výpočet MSD z autokorelačnej funkcie z FCS	29
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA	30
4.1 Výpočet MSD pomocou Langevinovaj rovnice	30
4.2 Porovnanie vypočítaných hodnôt MSD pre rôzne viskozity, veľkosti častíc a teplotu	32
4.3 Porovnanie hodnôt vypočítaných a namodelovaných s reálnym meraním	33
5 ZÁVER	35
6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	36
7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	38
8 ZOZNAM PRÍLOH	38

1 ÚVOD

Reológia z gréckeho *rheo* (tok) a *logia* (veda) je vedná disciplína, ktorá sa zaoberá štúdiom toku hmoty, prevažne kvapalín ale aj tzv. mäkkých pevných látok, v dôsledku pôsobiacej sily. Reológia je odvetvie fyziky, ktoré sa zaoberá tokom a deformáciou materiálov, tuhých, polotuhých a tekutých látok. Reológia nachádza uplatnenie v materiálovej vede, strojárstve, fyziológii, biológii a farmácii. Využíva sa pri výrobe mnohých priemyselne dôležitých látok, ako sú cement, farba alebo čokoláda, ktoré majú zložité tokové vlastnosti. Reológia opisuje, ako je materiál elastický alebo ako je kvapalina viskózna.

Mikroreológia je oblasťou reológie a zaoberá sa charakterizáciou mikroprostredia pomocou sondy vlozenej do materiálu. Sonda sa pohybuje pomocou tepelného pohybu a je obmedzovaná vnútornou štruktúrou materiálu. Mikroreológia zastrešuje množstvo techník, ktoré charakterizujú viskózne a elastické vlastnosti mikroprostredia, ako napríklad mikroviskozita. Existujú dva druhy metód mikroreológie podľa pôsobenia sily, a to aktívna a pasívna.

Mikroreologické meranie predstavuje dlhý a náročný proces od prípravy vzorky cez samotné meranie a následné vyhodnotenie. Pomocou programu COMSOL Multiphysics je možné simulovať meranie v priebehu niekoľkých minút a následne spracovať dáta v Matlabe tiež v priebehu minút. Pomocou programu je taktiež možné overiť si relevantnosť reálneho experimentu a celkove ušetriť čas a materiál. Cieľom práce je vytvorenie komplexného modelu, ktorý uľahčí mikroreologický experiment, umožní získať MSD alebo difúzny koeficient v priebehu niekoľkých minút.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Mikroreológia

V roku 1827 botanik Robert Brown nahliadol cez mikroskop do suspenzie peľových zŕn a pozoroval, ako prudko sa pohybujú v tekutine, akoby boli poháňané nejakou neviditeľnou silou. Podľa vtedajšieho vedeckého myslenia bola živá hmota zložená z mikroskopických základných blokov životnej sily. Brown predpokladal, že týmto pohybom dokázal základnú životnú silu. Aby otestoval svoju hypotézu, zabil peľové častice a očakával, že sa pohyb zastaví. Ale neživé častice pokračovali vo svojom pohybe. V nasledujúcich týždňoch Brown skúmal suspenzie uhlia, arzénu a práškového kameňa, všetky vykonávali rovnaké pohyby. Ukázalo sa, že pohyb vôbec nezávisel od života, ale záležal iba na mikroskopicky malej veľkosti častíc. Brown zdokumentoval svoje zistenia a uverejnil ich v roku 1828 bez presvedčivého vysvetlenia návrhu. Uplynuli tri štvrtiny storočia, než bol pohyb definitívne spojený s jeho pôvodom. Vo svojom článku z roku 1906 o teórii Brownovho pohybu Einstein rozvinul teoretické spojenie medzi makroskopickým pohybom malých častíc a náhodnými trajektóriami molekúl rozpúšťadla. Z toho Einstein odvodil Avogadrovo číslo, ako aj metódu, ktorou sa určuje viskozita tekutiny sledovaním difúzneho pohybu jednej častice sondy: Stokesova-Einsteinova rovnica [1].

Reológia alebo experimentálne a teoretické štúdium viskoelasticity systémoch má zásadný praktický význam. Meranie objemových viskoelastických vlastností sa zvyčajne vykonáva pomocou mechanických reometrov, ktoré snímajú makroskopické vzorky pri frekvenciách až desiatky hertzov. Bolo vyvinutých množstvo techník na testovanie materiálových vlastností systémov od polymérnych roztokov až po vnútro živých buniek v mikroskopických mierkach. Tieto techniky sa označujú ako mikroreológia, pretože sa môžu použiť na lokálne meranie viskoelastických parametrov [2].

Mikroreológia je experimentálna technika sledovania častíc, ktorá odvodzuje mechanické vlastnosti komplexných tekutín z pohybu jednej alebo viacerých sledovacích častíc. Okrem konvenčnej makroskopickej reológie poskytuje mikroreológia prístup k lokálnym reologickým vlastnostiam anizotropných a nehomogénnych viskoelastických systémov. Mikroreologické metódy používajú sondy o veľkosti mikrometrov na lokálne deformovanie vzorky.

Existujú dve široké triedy mikroreologických techník. Tie, ktoré zahŕňajú aktívnu manipuláciu sond lokálnym silovým pôsobením stresu (aktívna mikroreológia), a tie, ktoré používajú pasívne pohyby častíc v dôsledku tepelných alebo Brownových fluktuácií (pasívna mikroreológia). V oboch prípadoch, keď sú vložené častice omnoho väčšie ako štrukturálna veľkosť materiálu, pohyby častíc reprezentujú relaxáciu makroskopického stresu; menšie častice reprezentujú lokálnu mechanickú reakciu a tiež zisťujú účinok sterickej prekážok spôsobených lokálnou mikroštruktúrou. Použitie malých koloidných častíc teoreticky rozširuje prístupný frekvenčný rozsah posunutím ostatných zotrvačných účinkov do MHz; v praxi sa merateľný frekvenčný rozsah mení s vlastnosťami experimentálneho prístroja [3]:

Výhody oproti konvenčnej reológii spočívajú v tom, že viskoelasticita sa dá merať vo veľmi širokom frekvenčnom rozsahu, pretože zotrvačné účinky sú slabé. Množstvo vzorky môže byť menšie ako femtoliter, je možné uskutočňovať merania v bunkách a tkanivách, a je možné skúmať, ako vplýva veľkosť častice a vlastnosti jej povrchu na odozvu materiálu [4].

2.1.1 Aktívna mikroreológia

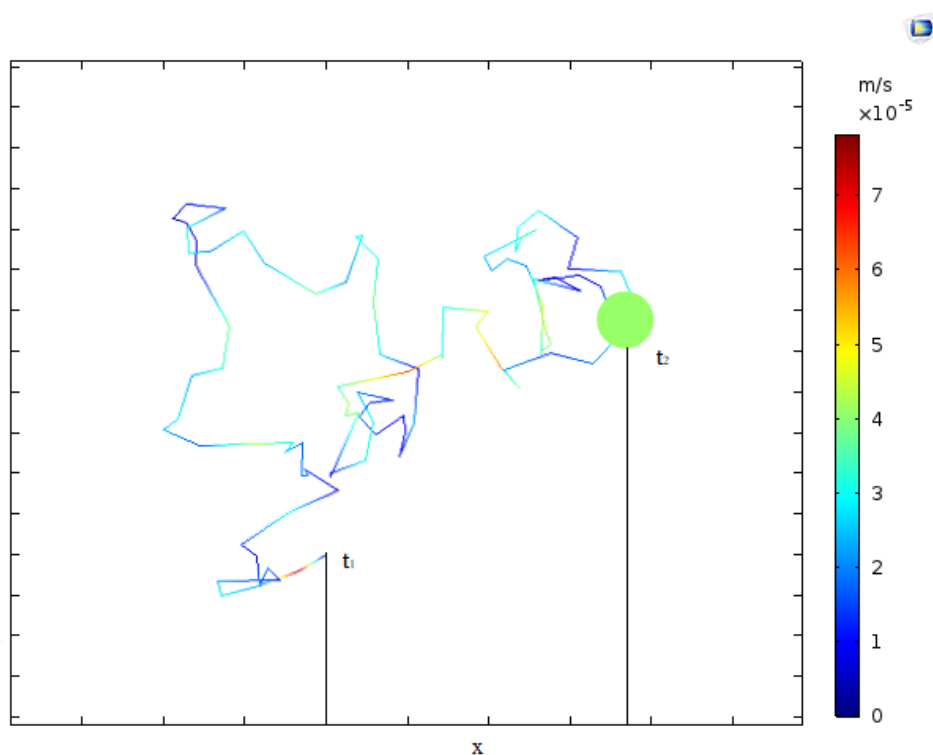
Jedna skupina mikroreologických techník zahŕňa aktívnu manipuláciu s malými časticami sondy vonkajšími silami pomocou magnetických polí, elektrických polí alebo mikromechanických síl. Tieto merania sú analogické s konvenčnými mechanickými reologickými technikami, pri ktorých na vzorku pôsobí vonkajšie napätie a výsledné napätie sa meria na získanie modulov strihu; v tomto prípade však sondy o veľkosti mikrometrov lokálne deformujú materiál a zisťujú lokálnu viskoelastickú reakciu. Aktívne merania umožňujú aplikovať veľké napätie na tuhé materiály, aby sa získali detekovateľné kmene. Môžu sa tiež použiť na meranie nerovnovážneho správania, pretože je možné vyvinúť dostatočne veľké sily na napnutie materiálu za lineárny režim [3].

Najčastejšie používané techniky sú: techniky magnetickej manipulácie, metódy optických pinziet, techniky atómovej silovej spektroskopie.

2.1.2 Pasívna mikroreológia

Druhá skupina mikroreologických techník využíva Brownovu dynamiku vložených častíc na meranie reológie a štruktúry materiálu. Na rozdiel od aktívnych mikroreologických techník, ktoré merajú reakciu sondy na vonkajšiu hnaciu silu, pasívne merania využívajú na meranie reologických vlastností iba tepelnú energiu vlozenej sondy, určenú $k_B T$. Na pasívne merania musia byť materiály dostatočne mäkké, aby sa vložené sondy mohli pohybovať iba s energiou $k_B T$ [3].

V kvapalnom prostredí sú zrážky častice s ostatnými molekulami tak časté, že nie je možné zmerať okamžitú rýchlosť tepelného pohybu. Na charakterizáciu tepelného pohybu bola preto zavedená veličina stredný posun x (Obrázok č. 1), v pravidelných časových intervaloch zaznamenaná poloha častice, dostávame hodnoty posuvu, ktoré majú určité štatistické rozdelenie [5].



Obrázok č. 1: Stredný posun x za dobu $t = t_2 - t_1$

Tepelný pohyb sondy v homogénnom elastickom médiu závisí od tuhosti lokálneho mikroprostredia. Prirovnanie hustoty tepelnej energie častice s polomerom a k elastickej energii potrebnej na deformáciu materiálu s elastickým modulom G' dĺžky L dostávame:

$$\frac{k_B T}{a^3} = \frac{G' L^2}{a^2} \quad (2.1)$$

Kde k_B je Boltzmanova konštanta a T je teplota. Pri väčšine mäkkých materiálov sa teplota nedá výrazne zmeniť. Horná hranica modulu pružnosti, ktorú sme schopní merať pasívnymi technikami, teda závisí od veľkosti sondy a od schopnosti merať malé posuny častíc rádu L . Rozlíšenie detekčných centier častíc závisí od konkrétnej detekčnej schémy a typicky sa pohybuje od 1 Å do 10 nm, čo umožňuje meranie s časticami s veľkosťou mikrometrov vo

vzorkách s pružným modulom od 10 až do 500 Pa. Tento rozsah je menší ako rozsah dostupný aktívnymi meraniami, ale postačuje na štúdium mnohých mäkkých materiálov. Pasívne merania majú navyše zreteľnú výhodu v tom, že výsledky sú vždy v lineárnom viskoelastickom režime, pretože nevzniká žiadne vonkajšie napätie [3].

Pre pochopenie použitia stochastickej tepelnej energie častíc s veľkosťou mikrometrov na snímanie frekvenčne závislej reológie okolitého viskoelastického materiálu, je užitočné najskôr zväziť pohyb guľičiek v čisto viskóznej tekutine a potom zovšeobecniť, aby sa zohľadnila elasticita. Guľičky s veľkosťou mikrometrov v čisto viskóznom médiu podliehajú jednoduchej difúzii alebo Brownovmu pohybu. Dynamika pohybov častíc je odhalená v časovo závislej korelačnej funkcii jednotlivých indikátorov. Táto korelačná funkcia, známa tiež ako stredný kvadratický posun (MSD), je definovaná ako:

$$\langle \Delta x^2(\tau) \rangle = \langle |x(t + \tau) - x(t)|^2 \rangle_t \quad (2.2)$$

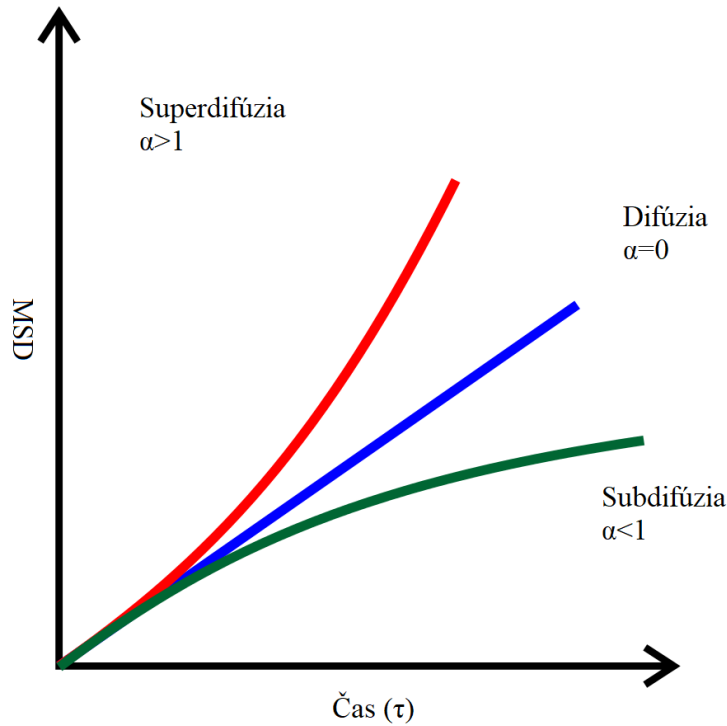
Kde x je d -rozmerná poloha častíc, τ je časový krok a zátvorky označujú priemer za všetky časy t . Priemerný čas predpokladá, že tekutina je vždy v tepelnej rovnováhe a materiálové vlastnosti sa časom nemenia. Difúzny koeficient D Brownových častíc sa získa z difúznej rovnice [3]:

$$\langle \Delta x^2(\tau) \rangle = 2dD\tau \quad (2.3)$$

Mnohé materiály sú zložitejšie a vykazujú viskózne aj elastické správanie. Ďalej sú odozvy typicky závislé od frekvencie a závisia od času a dĺžky merania. Pri takýchto materiáloch odráža tepelne poháňaný pohyb vnorených guľôčok tak viskózny, ako aj elastický príspevok, ktorý sa prejavuje v MSD. Na rozdiel od jednoduchej tekutiny, kde sa MSD vnorených indikátorov lineárne časom vyvíja, MSD v komplexnom materiáli sa môže meniť s τ :

$$\langle \Delta x^2(\tau) \rangle \sim \tau^\alpha$$

Kde α sa nazýva difúzny exponent. Častice môžu vykazovať subdifúzny pohyb $0 < \alpha < 1$ alebo sa môžu dlhodobo lokálne obmedzovať $\alpha = 0$ (Obrázok č. 2) [3].



Obrázok č. 2: Tvar MSD ako funkcia času pre rôzne difúzne exponenty [6]

Viskoelastický materiál možno modelovať ako elasticú sieť, ktorá je viskózne spojená s nestlačiteľnou Newtonovskou tekutinou [7].

Prirodzený spôsob začlenenia elastickej reakcie je zovšeobecnenie Stokesovej-Einsteinovej rovnice pre jednoduchú, čisto viskóznou tekutinu s komplexným modulom $G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$ na materiály, ktoré majú tiež skutočnú zložku šmykového modulu. Zovšeobecnená Langevinova rovnica sa používa na opis síl na malej častici s hmotnosťou m rýchlosťou $\dot{v}(t)$ v komplexnom materiáli:

$$m\dot{v}(t) = f_R(t) - \int_0^t \xi(t - \tau)v(\tau)d\tau \quad (2.4)$$

Kde $f_R(t)$ predstavuje všetky sily pôsobiace na časticu, vrátane síl medzi časticami a stochastických Brownových síl. Integrál predstavuje viskózne tlmenie tekutiny s časovo závislou pamäťovou funkciou $\xi(t)$, ktorá zodpovedá za elasticitu v sieti [3].

Uskutočnením jednostrannej Laplaceovej transformácie zovšeobecnenej Langevinovej rovnice a použitím teórie o rozdelení môže byť funkcia viskoelastickej pamäte spojená s funkciou autokorelačnej rýchlosti:

$$\langle v(s)v(0) \rangle = \frac{k_B T}{ms - \xi(s)} \quad (2.5)$$

Kde s predstavuje frekvenciu v Laplaceovej doméne [8].

Keď je autokorelačná rýchlosť zapísaná ako Laplaceova transformácia MSD, výraz pre pamäťovú funkciu v Laplaceovom priestore sa stáva:

$$\xi(s) = \frac{6k_B T}{s^2 \langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle} \quad (2.6)$$

Aby sa funkcia mikroskopickej pamäte vzťahovala na objemovú viskoelasticitu, Stokesov zákon sa zovšeobecňuje tak, aby obsahoval komplexnú viskozitu závislú od frekvencie [8].

$$\tilde{G}(s) = \frac{s\xi(s)}{6\pi a} \quad (2.7)$$

Kombináciou rovníc (2.6) a (2.7) získame vzťah, ktorý priamo súvisí so MSD častíc k objemovému modulu materiálu, generalizovaná Stokes-Einsteinova rovnica (GSER):

$$\tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle} \quad (2.8)$$

Táto rovnica je zovšeobecnená, frekvenčne závislá forma Stokesovej-Einsteinovej rovnice pre komplexné tekutiny.

$$\langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle = \frac{6D}{s^2} \quad (2.9)$$

Na hranici voľne sa rozptyľujúcej častice v čisto viskóznom roztoku GSER obnovuje frekvenčne nezávislú viskozitu, kde D je difúzny koeficient častice v tekutine. Jednoduchým pozorovaním časového vývoja MSD tepelných indikátorov sa získa lineárna, frekvenčne závislá viskoelastická odozva[3].

Ekvivalentne je možné napísať alternatívny výraz pre GSER vo Fourierovej transformácii:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a i \omega Y_u \langle \Delta r^2(t) \rangle} \quad (2.10)$$

Jednostranná Fourierova transformácia Y_u je efektívne Laplaceova transformácia zovšeobecnená pre komplexnú frekvenciu $s = i\omega$. V praxi môže numerická implementácia tohto procesu pre diskkrétne vzorkované údaje $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ v obmedzenom rozsahu časov spôsobiť významné chyby v $G^*(\omega)$ v blízkosti extrémnych frekvencií [8].

Tepelný pohyb častíc v neprítomnosti silového pôsobenia je izotropný, to znamená, že všetky smery pohybu sú rovnako pravdepodobné. Difúzia, ktorá je prejavom tepelného pohybu je však anizotropná, je určená smerom difúzneho toku podľa prvého Fickovho zákona, a je opačná k smeru gradientu koncentrácie:

$$q = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad (2.11)$$

Je preto vhodné vnímať difúziu, ako tok vyvolaný silovým poľom termodynamického pôvodu. Toto pole súvisí s nerovnomerným priestorovým rozložením disperzných častíc. Pretože v jednotlivých miestach sústavy je iná koncentrácia, potom prechod určitého disperzného podielu z jedného miesta do druhého je spojený so zmenou voľnej energie. Túto energiu môžeme vyjadriť ako rozdiel chemických potenciálov medzi týmito dvomi miestami. Hybná sila difúzie je potom daná gradientom chemického potenciálu [5].

Pri jedno rozmerovom difúznom toku je hybná sila difúzie, vzťahujúca sa na jednu časticu, daná vzťahom:

$$F_h = -\frac{1}{\mathbf{N}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_t = -\mathbf{kT} \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x} \right)_t \quad (2.12)$$

Index 2 sa vzťahuje k disperznému podielu. Aktivitu a vyjadríme ako $\gamma_2 c$ kde γ_2 je aktivitný koeficient, dostávame po úprave rovnicu:

$$q = -\frac{\mathbf{kT}}{\zeta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \cdot \left(1 + c \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (2.13)$$

V zriedených roztokoch môžeme zanedbať druhý člen súčtu v zátvorke $c \rightarrow 0$. Dosadením do rovnice (2.11) dostávame Einsteinovu rovnicu [5]:

$$D = \frac{\mathbf{kT}}{\zeta} = \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{N}\zeta} \quad (2.14)$$

Frikčný koeficient ζ závisí na veľkosti, tvare, rozmeroch a koncentrácii častíc, rastie s stúpajúcou viskozitou disperzného prostredia. Pre guľaté častice odvodil Stokes riešením Navier-Stokesovej rovnice vzťah pre frikčný koeficient:

$$\zeta = 6\pi a \eta \quad (2.15)$$

Z rovnice (2.3) sa viskozita η tekutiny obklopujúcej guľaté častice s polomerom a získa pomocou Stokes-Einsteinovej rovnice [5]:

$$D = \frac{\mathbf{k}_B T}{6\pi a \eta} \quad (2.16)$$

Aby sa použil vzťah na získanie makroskopických viskoelastických strihových modulov materiálu, je potrebné, aby sa médium okolo častice mohlo považovať za kontinuum [3].

Stokes-Einsteinov vzťah pre difúziu pevných guľatých častíc vo viskoelastickom médiu je:

$$D(\omega) = \frac{\mathbf{k}_B T}{6\pi a \eta^*(\omega)} \quad (2.17)$$

Kde $\eta^*(\omega)$ je komplexná viskozita $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i \eta''(\omega)$ zodpovedajúca viskóznemu a elastickému modulu. Aj keď tento vzťah predstavuje dôležité rozšírenie Stokes-Einsteinovho vzťahu, jeho platnosť sa obmedzuje na izotropné, nestlačiteľné a homogénne materiály. Jeho zovšeobecnenie bráni dva ústredné aspekty teórie prenesené z Einsteinovho prístupu: Po prvé, je to založené na poruche materiálu skôr prostredníctvom sily ako strihovým pohybom, ktorý vytvára kvalitatívne rozdielne strhávajúce toky a mikroštruktúralne skreslenie. Po druhé, riadiace rovnice sa konštitutívne spoliehajú na mechaniku kontinua, ktorá odstraňuje mikroštruktúrnú heterogenitu, čím obmedzuje jej aplikáciu na priemerné správanie, keď sonda interaguje s účinným kontinuum. Okrem komplexných tekutín, ako sú polymérne taveniny, koloidné disperzie a ďalšie mikroštruktúrované tekutiny vyžadujú podrobnejšie pohľady [1].

2.2 Langevinova rovnica

Pre ucelené porozumenie Brownovho pohybu potrebujeme začať od základných fyzikálnych zákonov, ako sú Newtonove pohybové zákony. Najjednoduchším porozumením Brownovho pohybu je, že sila pôsobiaca na časticu je náhodná zložka, ktorú poznáme iba prostredníctvom pravdepodobnostného popisu. Získavame Langevinovu rovnicu, zjednodušená rovnica (2.4) pre konštantné trenie, pre rýchlosť $u(t)$ [9].

$$m \frac{du}{dt} + \gamma u = F(t) \quad (2.18)$$

Kde γu je systematická časť molekulovej sily, γ je trecí koeficient, $F(t)$ je náhodná zložka s $\langle F \rangle = 0$, m je hmotnosť častice. Pretože časový rozsah molekulárnych zrážok je malý v porovnaní s časovým rozsahom m/γ stanovený dynamikou častice. Zaujímá nás však vplyv na časovú škálu m/γ , počas ktorej dochádza k mnohým molekulárnym kolíziám, a na tomto druhu časovej stupnice sa šumová sila správa ako Gaussovský náhodný proces [9].

Prepíšeme rovnicu do formy

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{\tau_r} = A(t) \quad (2.19)$$

Kde $\tau_r = m/\gamma$ relaxačný čas makroskopického pohybu, $A(t) = F(t)/m$.

Rovnicu vynásobíme x :

$$xu = x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}, x \frac{du}{dt} = \frac{d(xu)}{dt} - u^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - u^2 \quad (2.20)$$

Keď sila nie je v korelácii z pozíciou častice $\langle A(t) x(t') \rangle$, potom:

$$\frac{d^2x^2}{dt^2} + \frac{1}{\tau_r} \frac{dx^2}{dt} = 2\langle u^2 \rangle \quad (2.21)$$

Predpokladáme, že častica už dosiahla strednú kvadratickú rýchlosť $\langle u^2 \rangle = k_B T/m$. Integráciou pre začiatočné podmienky $\langle x^2(0) \rangle = d\langle x^2(0) \rangle/dt = 0$, po úpravách dostávame:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} \left[t - \frac{m}{\zeta} (1 - e^{-\zeta t/m}) \right] \quad (2.22)$$

Kde ζ je frikčný koeficient, k_B je Boltzmanova konštanta, T je teplota, t je čas a m je hmotnosť častice [10].

Pre viskózne prostredie a guľovité častice použijeme dosadenie z Navier- Stokesovho vzťahu (2.15), $m = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho$, dostávame [5]:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta a} \left[t - \frac{2a^2\rho}{9\eta} \left(1 - e^{-9\eta t/2a^2\rho} \right) \right] \quad (2.23)$$

Limita pre krátky čas, kratší než relaxačný čas [5]:

$$t \ll \frac{m}{\zeta} \quad (2.24)$$

Limita pre dlhý čas [5]:

$$t \gg \frac{m}{\zeta} \quad (2.25)$$

Dosadením do rovnice (2.24) $m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho$ a použitím Navier-Stokesovho vzťahu (2.15) dostávame:

$$t \ll \frac{2a^2 \rho}{9\eta} \quad (2.26)$$

Príklad reálneho výpočtu pre dlhý čas. Dosadením hodnôt pre najväčší čas, $a = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, a hustota častíc je konštantná $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$t \gg \frac{2 \cdot (5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow t \gg 5,56 \cdot 10^{-8} \text{ s} \quad (2.27)$$

Pre všetky naše modely budeme uvažovať o dlhom čase, keďže najbežnejšie používaným krokom v našich modeloch je 10^{-3} s .

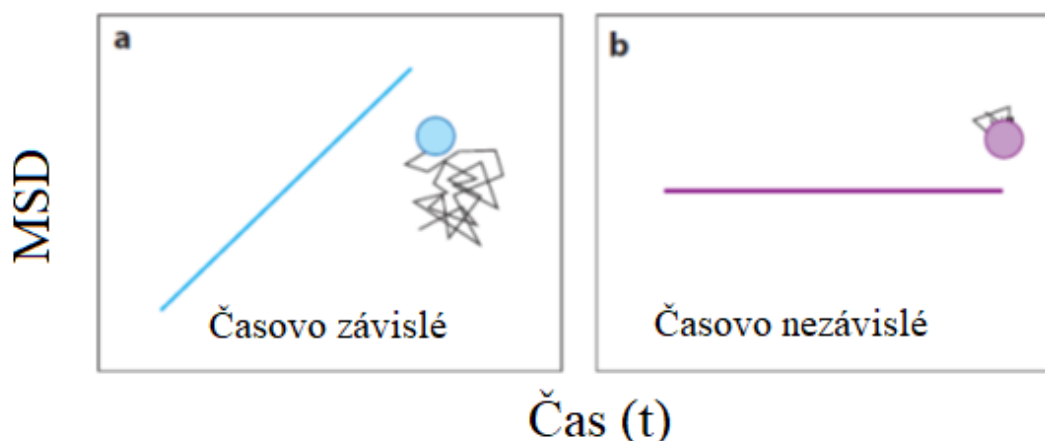
Pre dlhé časy podľa rovnice (2.25) sa rovnica (2.22) zjednoduší na [5]:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} t^2 \quad (2.28)$$

Ak zanedbáme z rovnice (2.22) výraz $\frac{m}{\zeta}(1 - e^{-\zeta t/m})$, a dostávame zjednodušenú rovnicu pre výpočet MSD v dvojdimenzionálnom priestore. Spojením s rovnicou pre frikčný koeficient (2.16) dostávame dôležitý vzťah [10]:

$$MSD = \langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} t = 2Dt \quad (2.29)$$

V kvapaline s viskozitou η sa sonda podrobí Brownovmu pohybu poháňanému tepelnou energiou $k_B T$. Zakaždým, keď sonda urobí krok náhodným smerom, stratí všetku pamäť, odkiaľ práve prišla. Ďalší krok sa uskutoční v nekorelovanom smere. Einstein ukázal, že za týchto podmienok sonda prechádza náhodnou chôdzou a jej časovo spriemerovaná MSD je jednoducho $2Dt$. Lineárna závislosť MSD od časového oneskorenia je znakom čistej viskóznej difúzie guľôčky (Obrázok č. 3). V praxi je potrebné sledovať desiatky až stovky sond, aby sa zabezpečilo primerané štatistické spriemerovanie. V tomto prípade sa namiesto priemeru MSD, $\langle \langle \Delta x^2 \rangle \rangle$ použije priemerná hodnota súboru MSD, čo je priemer všetkých nameraných MSD [11].



Obrázok č. 3: Mikrereológia častíc viskózne kvapaliny a elastickej pevnej látky. (a) MSD častíc vo viskózne kvapaline ,ako je voda či glycerol, lineárne rastie s časom. (b) MSD častíc v elastickej pevnej látke ako je guma, je nezávislé na čase [11].

V prípade viskózne kvapaliny je elastický modul kvapaliny nulový, $G' = 0$, a je možné preukázať, že viskózny modul je jednoducho:

$$G'' = \eta\omega \quad (2.30)$$

Kde ω je frekvencia deformácie v oscilačnom režime deformácie a rovná sa prevrátenej hodnote časového oneskorenia t , $\omega = 1/t$. To znamená, že keby táto kvapalina bola umiestnená do reometra a vystavená oscilačným deformáciám, potom by bol elastický modul zanedbateľný a viskózny modul by sa lineárne zvyšoval so vstupnou frekvenciou ω . Ekvivalentom lineárnej závislosti MSD s časom je, že viskózny modul daného materiálu lineárne stúpa s rýchlosťou deformácie, naznačuje to, že tento materiál je viskózna kvapalina [11].

Ak je skúmaný systém v rovnováhe a dokonale rovnomerný, sledovanie jednej guľôčky po dlhú dobu (napr. 1 000 s) a rozdelenie tohto časového rozsahu na 100 rovnakých časových úsekov (10 s) by malo byť ekvivalentné sledovaniu 100 guľôčok po 10 s. Táto ekvivalencia je správna pre kvapaliny, ako je voda a glycerol [11].

Príklad druhého limitu sa týka tej istej sondy, ale tentoraz je uložená vo vysoko elastickej pevnej látke so zanedbateľnou viskozitou. Zakaždým, keď je sonda poháňaná tepelnou energiou v náhodnom smere, okolitý materiál sa okamžite stlačí späť rovnakou silou v opačnom smere. Preto je MSD guľôčky konečná, ale konštantná: $MSD = K$ vo všetkých časových intervaloch (Obr.). Nezávislosť MSD v čase je podpisom čisto elastickej látky. Viskózny modul tejto elastickej pevnej látky je definovaný ako $G''(\omega) = 0$. Elastický modul elastickej pevnej látky je potom:

$$G'(\omega) = \frac{2k_B T}{3\pi a \langle \Delta x^2 \rangle} = \frac{2k_B T}{3\pi a K} \quad (2.31)$$

čo je konštanta nezávislá od ω , elastický modul elastickej pevnej látky je nepriamo úmerný MSD sond v nej zabudovaných. Tento výraz ukazuje, že je možné vypočítať elastický modul elastickej pevnej látky z meraní MSD bez toho, aby došlo k akejkoľvek oscilačnej deformácii.

Skutočnosť, že elastický modul daného materiálu je nezávislý od rýchlosti deformácie alebo frekvencie, je znakom čisto elastického správania [11].

Viskoelastické správanie je chovanie látky medzi dvomi medznými vlastnosťami viskóznej kvapaliny a elastickej pevnej látky. Bez pôsobenia oscilačných deformácií alebo mechanického namáhania na vzorku je možné elastický a viskózny modul vypočítať z MSD vložených sond. V tomto prípade môžu byť viskoelastické moduly získané z takzvaného komplexného modulu $G^*(\omega)$:

$$G^*(\omega) = \frac{2k_B T}{3\pi a i \omega F_u[\langle \Delta x^2 \rangle]} \quad (2.32)$$

Kde $F_u[\langle x^2 \rangle]$ je Fourierova transformácia $\langle x^2 \rangle$. Uvedenú rovnicu (2.32) je možné vyriešiť analyticky, ak umožníme výpočet modulov závislých od frekvencie pomocou nasledujúcich vzťahov:

$$G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cos \left[\frac{\pi \alpha(\omega)}{2} \right] \quad (2.33)$$

a

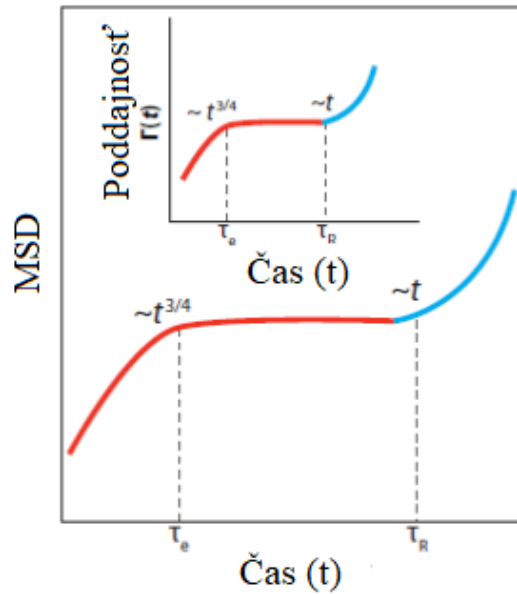
$$G''(\omega) = |G^*(\omega)| \sin \left(\frac{\pi \alpha(\omega)}{2} \right) \quad (2.34)$$

Amplitúda sa dá aproximovať ako:

$$|G^*(\omega)| \approx \frac{2k_B T}{3\pi a \langle \Delta x^2 (1/\omega) \rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)]} \quad (2.35)$$

Kde α je lokálny logaritmický sklon $\langle \Delta x^2(t) \rangle$ určený na frekvencii a Γ je gama funkcia [11].

Poddajnosť pri tečení ,alebo deformácia siete, sa zvyšuje ako funkcia času $t^{3/4}$ (Obrázok č. 4). Exponent 3/4 odráža bočné kolísanie ohybov vlákien. Pri dlhších časových intervaloch sa sieť už nemôže uvoľniť, pretože v týchto časových intervaloch nedochádza k žiadnemu pohybu vlákna. V súlade s tým sa poddajnosť vlákna siete pri tečení stáva približne konštantnou a sieť sa správa väčšinou ako elastický gél, pretože elastický modul sa stáva oveľa väčší ako viskózny modul [11].



Obrázok č. 4: MSD častíc vykazujú mocenskú závislosť $t^{3/4}$ v krátkych časových intervaloch, hodnotu kvázi konštantnú v stredných časových intervaloch medzi τ_e a τ_R a lineárnu závislosť v dlhých časoch spôsobenú pomalou viskóznou difúziou guľôčok. Poddajnosť pri tečení $\Gamma(t)$ je úmerná MSD častíc [11].

MSD guľôčky je úmerná poddajnosti tečenia materiálu $\Gamma(t)$, v ktorom je častica vložená:

$$\Gamma(t) = \frac{3\pi a}{2k_B T \langle \Delta x^2(t) \rangle} \quad (2.36)$$

Poddajnosť materiálu pri tečení je jeho deformovateľnosť a pri klasických reologických meraniach sa dosahuje pôsobením stáleho mechanického namáhania konštantnej veľkosti a meraním výslednej deformácie materiálu. Môžeme vypočítať Poddajnosť pri tečení z meraní sledovania častíc bez toho, aby sme spôsobili akékoľvek deformácie [11].

2.3 COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics je simulačná platforma, ktorá zahŕňa všetky kroky modelovania, od definovania geometrie, vlastností materiálu a fyziky, ktoré opisujú konkrétne javy, až po riešenie a následné spracovanie modelov na dosiahnutie presných a dôveryhodných výsledkov. Pre použitie modelov v špecializovaných aplikačných oblastiach alebo inžinierskych odboroch, je možné rozšíriť COMSOL Multiphysics o akúkoľvek kombináciu doplnkových modulov zo sady produktov. Prepojovacie produkty umožňujú integrovať simuláciu aj s iným inžinierskym a matematickým softvérom používaným pri navrhovaní produktov a procesov. Kľúčom k úspešným inžinierskym simuláciám je často vývoj experimentálne overených modelov, ktoré nahrádzajú samotné použitie experimentov a prototypov a poskytujú hlbšie pochopenie študovaného návrhu alebo postupu. V porovnaní s bežnými experimentálnymi metódami alebo testovaním prototypov umožňuje modelovanie rýchlejšiu a často efektívnejšiu a presnejšiu optimalizáciu procesov a zariadení. COMSOL Multiphysics umožňuje modelovanie a simuláciu v prostredí elektromagnetickej, štruktúrálnej mechaniky, akustiky, toku tekutín, prenosu tepla a chemických reakcií alebo akejkoľvek inej fyziky modelovanej v jednom softvérovom prostredí.

Fyzikálne javy z týchto oblastí je možné kombinovať do jedného modelu. COMSOL Multiphysics podporuje import všetkých štandardných súborov zo softwaru CAD a ECAD [12].

2.3.1 Modul sledovania častíc

Modul sledovania častíc rozširuje funkčnosť prostredia COMSOL na výpočet trajektórie častíc v kvapalnom alebo elektromagnetickom poli, vrátane interakcií medzi časticami, tekutinami a časticami. Častice môžu mať hmotnosť alebo môžu byť bezhmotné. Pohyb sa riadi buď Newtonovskou, Lagrangiánskou alebo Hamiltonovskou formuláciou klasickej mechaniky. Na častice na stenách geometrie môžu byť stanovené hraničné podmienky, aby častice mohli zmrznúť, prilepiť sa, odraziť sa, zmiznúť alebo difúzne sa odrážať. Môžu sa tiež špecifikovať podmienky steny definované používateľom, pričom rýchlosť častíc po zrážke je zvyčajne funkciou rýchlosti prichádzajúcich častíc a normálového vektora steny. Zahrnuté môžu byť aj sekundárne častice uvoľnené, ak prichádzajúca častica zasiahne stenu. Počet sekundárnych častíc a ich funkcia distribúcie rýchlosti môžu byť funkciami rýchlosti primárnych častíc a geometrie steny. Častice sa môžu tiež prilepiť na stenu podľa ľubovoľného výrazu alebo pravdepodobnosti prilepenia. K modelu je možné pridať ďalšie závislé premenné, ktoré umožňujú vypočítať veličiny, ako je hmotnosť častíc, teplota alebo rotácia. Častice sa môžu uvoľňovať na hraniciach a doménach jednotne, podľa základnej siete definovanej mriežkou alebo podľa ľubovoľného výrazu. K dispozícii je široká škála preddefinovaných síl, ktoré konkrétne popisujú, ako častice interagujú s poľami. Potom môžete pridať ľubovoľné sily definované vhodným výrazom. Je tiež možné modelovať obojsmernú interakciu medzi časticami a poľami, ako aj vzájomnú interakciu častíc [13].

Pre každú časticu je vyriešená diferenciálna rovnica pre každú zložku polohového vektora. To znamená, že tri diferenciálne rovnice sú riešené pre každú časticu v trojdimenzionálnom a dve v dvojdimenzionálnom modeli. V každom časovom kroku sú sily pôsobiace na každú časticu dopytované z vypočítaných polí v aktuálnej polohe častice. Ak sú do modelu zahrnuté sily interakcie častice-častice, pripočítajú sa k celkovej sile. Pozícia častíc sa potom aktualizuje a proces sa opakuje, až kým sa nedosiahne určený konečný čas simulácie. Pretože modul sledovania častíc používa veľmi všeobecnú formuláciu na výpočet trajektórií častíc, rozhrania sledovania častíc sa môžu použiť na modelovanie pohybu nabitých častíc v elektromagnetických poliach, v planetárnom a galaktickom pohybe a pohybe častíc v laminárnom, turbulentnom a dvojfázovom kvapalnom systéme [13].

Pri pohybe častíc mikroskopickej a makroskopickej veľkosti zvyčajne dominuje odporová sila pôsobiaca na častice ponorené v tekutine. V systéme, v ktorom sú dve fázy: diskretná fáza pozostávajúca z bublín, častíc alebo kvapiek a súvislá fáza, v ktorej sú častice ponorené. Aby bol prístup na sledovanie častíc platný, systém by mal byť riedený alebo rozptýlený. To znamená, že objemová frakcia diskretnéj fázy by mala byť oveľa menšia ako objemová frakcia spojitkej fázy. Ak objemová frakcia častíc nie je malá, tekutinový systém je kategorizovaný ako hustý tok a musí byť použitý odlišný prístup modelovania. Je dôležité, že pri sledovaní častíc častice nevytláčajú tekutinu, ktorú zaujímajú [13].

Nástroje na spracovanie umožňujú vizualizáciu vypočítaných trajektórií častíc. Dráhy častíc môžu byť reprezentované bodmi, chvostmi kométy, šípkami, čiarami, rúrkami alebo stuhami. Animácie sa dajú ľahko vytvárať a prezerat' priamo v grafickom používateľskom rozhraní alebo exportovať do súboru. Dráhy častíc môžu byť zafarbené ľubovoľnými výrazmi, ktoré môžu závisieť od častíc, polí alebo akejkoľvek ich kombinácie. V prípadoch, keď sa simuluje trajektória mnohých častíc, je možné odfiltrovať špecifické trajektórie častíc podľa logického výrazu. Skupinové správanie častíc môže byť premietnuté do nižšej dimenzie a vizualizované pomocou Poincarého máp alebo fázových portrétov. Je tiež možné vykonávať operácie s časticami na vypočítanie a vykreslenie maxima, minima, priemeru alebo integrálu určitého množstva všetkých častíc. Samotné údaje o dráhe častíc môžu byť vyhodnotené a zapísané do tabuľky výsledkov alebo exportované do súboru. Pomocou 1D alebo 2D histogramov je možné vizualizovať distribúciu rýchlosti a energie častíc [13].

Modul sledovanie častíc nachádza uplatnenie najmä v oblasti hmotnostnej spektrometrie, fyziky lúčov, Brownovho pohybu, iónovej optiky, vizualizácie toku tekutín, sprejov, aerosólovej dynamiky, miešaciek, sekundárnej emisie, separácie a filtrácie, vizualizácia funkcie distribúcie iónov a klasickej mechaniky[13].

Riešenie rozhrania pomocou „Particle Tracing for Fluid Flow“. Kombináciou Brownovej sily a Frikčnej sily dostávame rovnice pohybu:

$$\frac{d}{dt}(m\mathbf{v}) = \mathbf{F}_f + \mathbf{F}_b \quad (2.37)$$

Kde \mathbf{F}_f je brzdná sila a \mathbf{F}_b je Brownova sila.

$$\mathbf{F}_f = \left(\frac{1}{\tau_p}\right) m (\mathbf{u} - \mathbf{v}) \quad (2.38)$$

Kde τ_p je čas rýchlosti odozvy častice.

$$\tau_p = \frac{\rho \cdot d^2}{18\eta} \quad (2.39)$$

Kde d je priemer sledovanej častice.

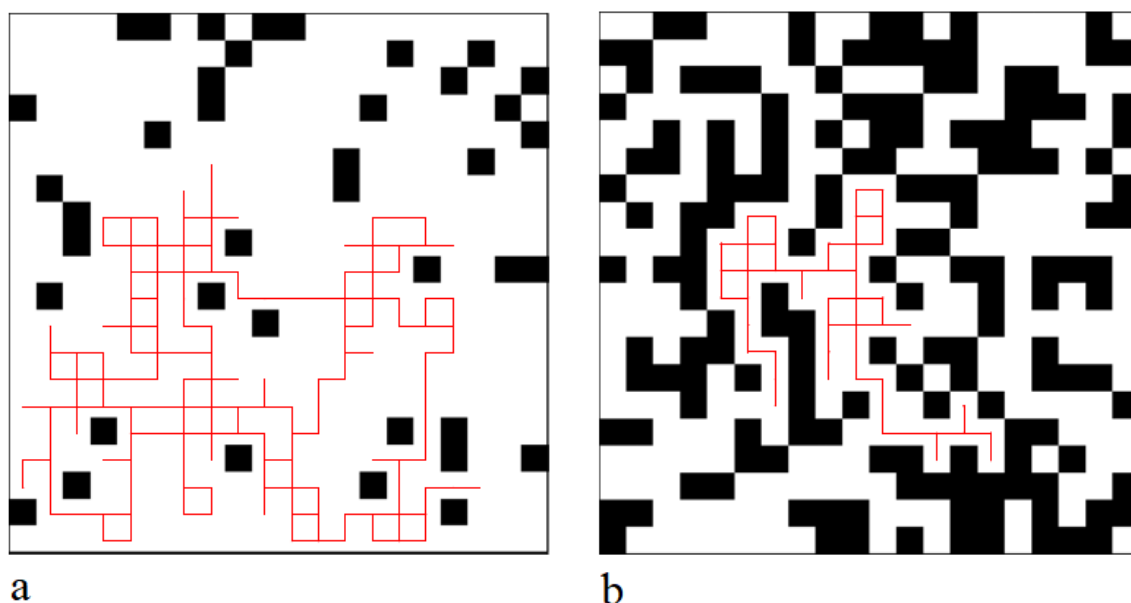
Použitím Stokes-Einsteinovej rovnice pre stagnujúcu kvapalinu s nízkym Raynoldsovým číslom je Brownova sila daná:

$$\mathbf{F}_b = \zeta \sqrt{\frac{12\pi k_B T a}{\Delta t}} \quad (2.40)$$

Pre každú časticu sa vytvorí iná hodnota frikčného koeficientu ζ v každom časovom kroku pre každú zložku Brownovej sily. Brownova sila vedie k šíreniu častíc z oblasti z vysokou hustotou do oblastí s nízkou hustotou [13].

2.4 Súčasný stav poznania

V modeli pohybu častíc podľa de Bruyna je náhodne vybraná frakcia p miest na mriežke rovná 1, reprezentujúca gélové oblasti materiálu obsahujúce vzájomne prepojené mikroštruktúrne prvky. Zostávajúcimi miestami bola priradená hodnota 0 a predstavujú oblasti tekutiny bez mikroštruktúry (Obrázok č. 5). Pravdepodobnosť naplnenia miesta p stúpa z nuly, veľkosť najväčšej pripojenej oblasti želatínovaných miest rastie a pri $p = p_c$ sa objaví perkolácia. Tento perkolizačný prechod je analogický gélovému prechodu. V priebehu času dochádza k želatinácii, zvyšuje sa p v dôsledku starnutia materiálu [14].



Obrázok č. 5: (a) Mriežka 20×20 s miestami mikroštruktúry s pravdepodobnosťou $p = 0,1$. Gélové miesta sú zobrazené ako čierne a tekuté ako biele. Častice s veľkosťou $d_p = 1$ sa náhodne prechádzajú tekutinou, zobrazených je 400 krokov. (b) Podobná mriežka s $p = 0,4$. V tomto prípade je pohyb častice silne obmedzený prítomnosťou mikroštruktúry [14].

Bola modelovaná difúzia stopovacích častíc v tekutej oblasti podľa modelu perkolácie s náhodným miestom na dvojrozmernej štvorcovej mriežke. Výpočty sa vykonávali na $n \times n$ mriežke, kde vo väčšine prípadov $n = 200$. Lokality sa považovali za spojené, ak zdieľali hranu. Podobné simulácie sa zameriavali na správanie MSD. Bolo skúmané správanie funkcie p množstiev vypočítaných zo MSD pomocou rovníc (2.33) a (2.34) [14].

Pripojené oblasti tekutiny a gélu boli identifikované a spočítané. Virtuálna stopovacia častica, predstavovaná štvorcom d_p v mriežke $A_p = d_p$, bola potom náhodne umiestnená na miesto vo oblasti tekutiny. Od všetkých miest A_p obsadených časticou sa vyžadovalo, aby boli tekuté. Častice sa potom rozptýlili náhodným pohybom. V každom číselnom časovom kroku sa častice pokúsili presunúť na jedno zo štyroch susedných miest s rovnakou pravdepodobnosťou. Pohyb, ktorý by priviedol sondu do mikroštruktúry alebo za okraje mriežky. Dráha častice bola zaznamenaná pre 1 000 číselných časových krokov a bol vypočítaný jej štvorcový posun. Dvojrozmerný MSD sa vypočítal sprimerovaním pre všetky pokusy pre danú mriežku a pre niekoľko nezávislých mriežok s rovnakou hodnotou p [14].

Logaritmičeský sklon α pre hodnoty $\langle \Delta x^2(t) \rangle$ bol vypočítaný v každom čase t zo simulovaných údajov pomocou rovnice [14]:

$$\alpha(\omega) = \left. \frac{d \ln \langle \Delta x^2(t) \rangle}{d \ln t} \right|_{t=1/\omega} \quad (2.41)$$

Aby začlenili rôzne viskoelastické relaxácie, zaviedli Khan a Mason M spriahnuté harmonické potenciálové jamy, jednu pre každý relaxačný režim, kde i harmonická studňa vykazuje difúzny pohyb v harmonicky zviazanej povrchovej sústave pomocou $i - 1$. Tu je i celé číslo, ktoré sa pohybuje od $M - 1$ do 0, keď sa zvyšuje relaxačný čas. Mechanická odozva generalizovaný lineárny viskoelastický materiál (GLVE) môže byť reprezentovaná z hľadiska jeho relaxačného spektra (Obrázok č. 6). Definujú pružinovú konštantu i -tého potenciálu ako $k_i = 6\pi a g_i$, pričom predpokladajú hraničné podmienky na guľaté častice s polomerom a . Viskozita spojená s difúznym pohybom stredu i -tej harmonickej potenciálovej jamy závisí od zodpovedajúceho relaxačného času λ_i cez $\eta_i = g_i \lambda_i$ [15].

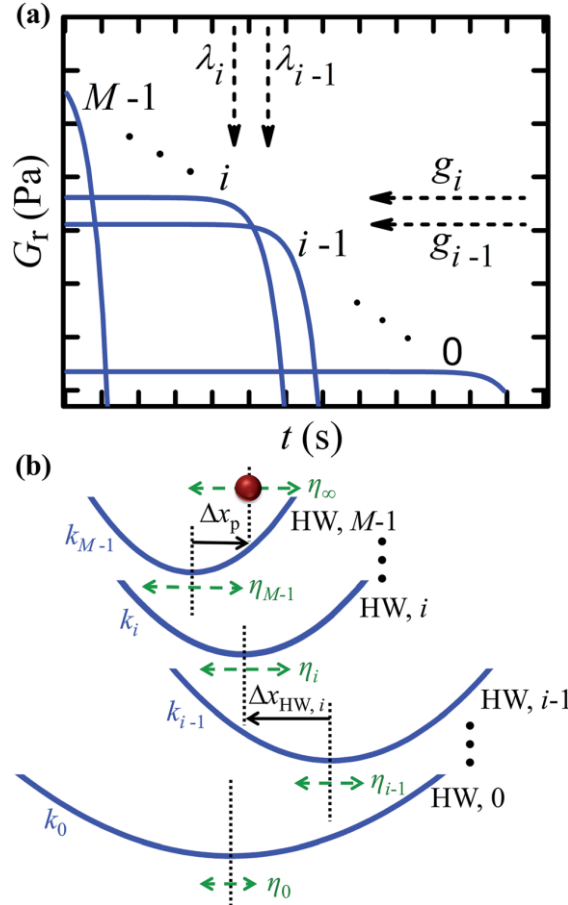
Častica koloidnej sondy vykonáva Brownov pohyb vo viskóznej tekutine majúcej vysokofrekvenčnú viskozitu η_∞ , až kým nezažije potenciál jamy spojený s režimom najvyššej frekvencie v M -tej dobe prechodu:

$$\tau_{c,M} = \frac{6\pi a \eta_\infty}{k_{M-1}} = \frac{\eta_\infty}{g_{M-1}} \quad (2.42)$$

Index M tu opisuje pohyb guľôčky sondy. Podobne sa časy kríženia i -tého potenciálu označujú ako [15]:

$$\tau_{c,i} = \frac{6\pi a \eta_\infty}{k_{i-1}} = \frac{\eta_\infty}{g_{i-1}} \quad (2.43)$$

Predstavujú pohybové rovnice popisujúce stredu harmonických jamiek, ako aj pohyb častice sondy, s ohľadom na ich zodpovedajúce ohraničujúce potenciály, pomocou súboru rovníc c-HBBP, ktoré ignorujú zotrvačné účinky. Pohyb pozdĺž \hat{x} , definuje Δx_p za relatívnu polohu častice sondy vzhľadom na stred $M - 1$ potenciálnej jamy a $\Delta x_{HW,i}$ ako stred i -tej harmonickej jamy (Obrázok č. 6) [15].



Obrázok č. 6: Model harmonicky viazaných Brownových častíc založený na súbore diskrétnych relaxačných režimov materiálu GLVE [15].

Langevinova rovnica pre sily na i -tej potenciálovej jame v smere \hat{x} sú dané:

$$0 = F_{r,i} - k_{i-1}\Delta x_{HW,i} - 6\pi a\eta_i\left(\frac{d\Delta x_{HW,i}}{dt}\right) \quad (2.44)$$

Kde $F_{r,i}$ je Brownova náhodná sila pôsobiace pozdĺž \hat{x} na potenciálove jame a časticu. Riešenie i -tej Langevinovej rovnice poskytuje Greenovu funkciu $G_i(\Delta x_t, \Delta x_0; t)$, ktorá definuje pravdepodobnosť i -tej potenciálovej jame $\Delta x_{HW,i} = \Delta x_t$, s časom t , vzhľadom na počiatočný stav $\Delta x_{HW,i} = \Delta x_0$ v čase $t = 0$:

$$G_i(\Delta x_t, \Delta x_0; t) = [2\pi B_i(t)]^{-1/2} \cdot e^{-\frac{(\Delta x_t - A_i(t))^2}{2B_i(t)}} \quad (2.45)$$

kde

$$A_i(t) = \Delta x_0 \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (2.46)$$

a

$$B_i(t) = \frac{k_B T}{k_{i-1}} \cdot [1 - e^{-2t/\tau_i}] \quad (2.47)$$

V tomto prípade $\tau_i = 6\pi a\eta_i/k_{i-1}$ je čas, ktorý i -ta harmonická jama zaberie, aby dosiahla rovnováhu v kvadratickom potenciáli s konštantnou hodnotou k_{i-1} a viskozitou η_i .

Greenova funkcia $G_i(\Delta x_t, \Delta x_0; t)$ je časovo závislé Gaussovo polohové rozloženie so stredom $A_i(t)$ a majúce rozptyl $B_i(t)$. MSD sa vypočíta z trajektórie, ktorá má veľkosti časových krokov rovnomerne rozložené v logaritmickom kroku v čase. Pre každý čas τ_i sa vypočítajú dvojdimenzionálne hodnoty MSD ako [15]:

$$\langle (x_p(t_m) - x_p(t_n))^2 + (y_p(t_m) - y_p(t_n))^2 \rangle \quad (2.48)$$

Poddajnosť pri tečení $\Gamma(t)$, ktorá je úmerná MSD, sa potom môže určiť pomocou rovnice (2.36) [15].

Du, Jiang a Hou uvažujú trojrozmerný systém obsahujúci jednu aktívna Brownovu častica s polomerom R v polymérnom roztoku. Tieto polyméry sú modelované ako reťaze s guľôčkovou pružinou, z ktorých každá pozostáva z N guľôčok s priemerom s . Všetky neviazané (vylúčené objemové) interakcie medzi guľôčkami sú modelované na základe čisto odpudivých potenciálov Weeks – Chandler – Andersen (WCA) [16]:

$$U_{BB}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & r_{ij} < \sqrt[6]{2\sigma} \\ 0 & r_{ij} \geq \sqrt[6]{2\sigma} \end{cases} \quad (2.49)$$

kde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ označuje vzdialenosť medzi dvoma guľôčkami i, j a ε predstavujú silu potenciálu WCA [16].

Interakcie medzi časticami a polymérnymi guľôčkami sú tiež charakterizované skráteným potenciálom WCA, ktorý je kompenzovaný interakčným rozsahom $R_{ev} = R - \sigma/2$:

$$U_{BN}(r_{jn}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{jn} - R_{ev}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{jn} - R_{ev}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] \quad (2.50)$$

Pre $R_{ev} < r_{jn} < R_{ev} + 2^{1/6}\sigma$, kde r_{jn} označuje vzdialenosť medzi guľôčkami j a nanočasticami s polohou danou r_n [16].

Dynamika polymérnych guľôčok je opísaná nasledujúcou Langevinovou rovnicou:

$$m_B \frac{d^2 r_j}{dt^2} = -\zeta_B \frac{dr_j}{dt} - \nabla_{r_j} U' + \sqrt{2k_B T \zeta_B} \xi_j(t) \quad (2.51)$$

Kde $U' = \sum_{i \neq j} U_{BB}(r_{ij}) + U_{BN}(r_{jn})$, m_B je hmotnosť častice, ζ_B je frikčný koeficient, $\xi_j(t)$ označuje nezávislé Gaussovský šum s nulovými strednými hodnotami a jednotkovými odchýlkami [16].

Autokorelačná funkcia môže byť podľa Rathgeber a spol. priamo úmerná priemeru súboru MSD fluorescenčných stopovacích častíc:

$$G(t) = \frac{1}{V \bar{c}_T} \left(1 + \frac{2}{3w_{xy}^2} \langle \Delta x^2(t) \rangle \right)^{-1} \left(1 + \frac{2}{3w_z^2} \langle \Delta x^2(t) \rangle \right)^{-1/2} \quad (2.52)$$

Kde V označuje osvetlený objem a produkt $V \bar{c}_T$ predstavuje priemerný počet stopovacích častíc \bar{N} v detekčnom objeme. w_{xy} a w_z merajú rozšírenie detekčného objemu v rovine kolmej a rovnobežnej so smerom lúča [17].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Výpočet podľa Langevinovej rovnice

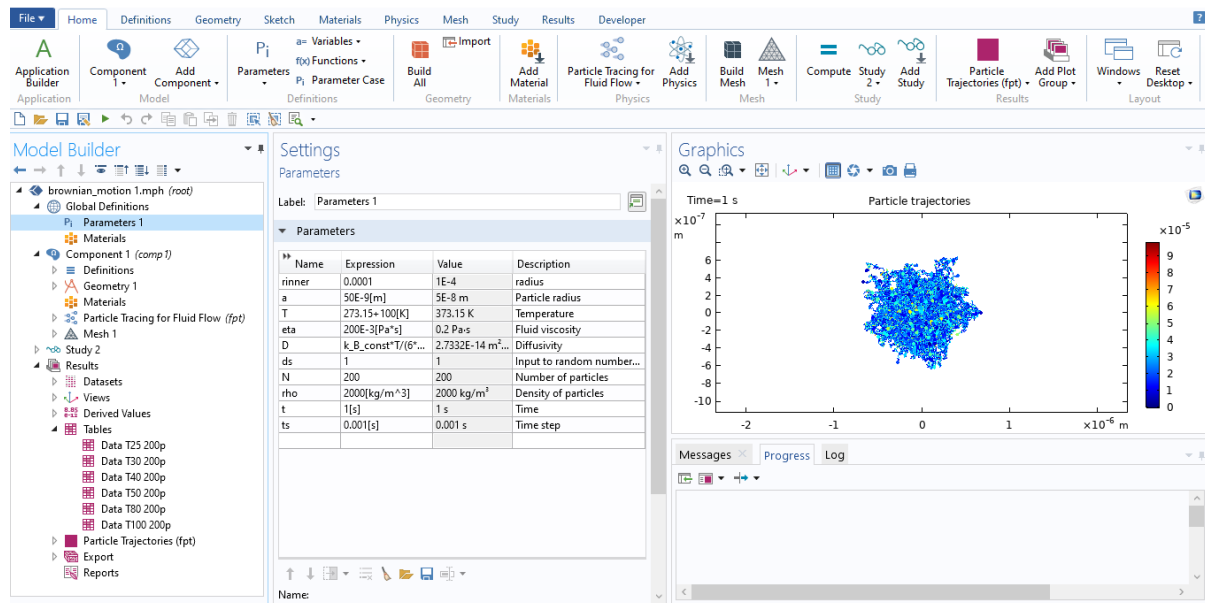
Pomocou rovnice (2.23) boli modelované hodnoty MSD pre rôzne veľkosti častíc, viskozity a teploty. Dáta boli spracovávané pomocou MS Excel.

3.2 Modelovanie pomocou programu COMSOL

Kompletný návod modelovania je pripojený v prílohách (Príloha č.7).

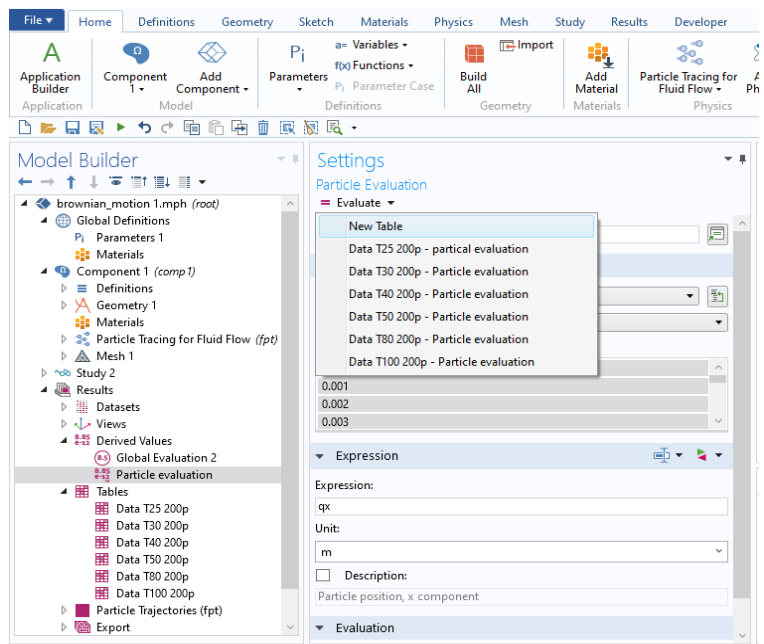
3.2.1 Modelovanie vo viskóznom prostredí

V prvom kroku sa do programu COMSOL zadajú vlastnosti častíc a prostredia tzv. „parametre“ (viď Obrázok č. 7), ktoré sú ďalej používané k modelovaniu. Na modelovanie Brownovho pohybu je potrebné zadať veľkosť, hustotu a počet častíc, teplotu a viskozitu prostredia a časový úsek, za ktorý bude simulácia prebiehať. Zvolili sme si časový krok 0,001 s, ktorý má optimálny pomer presnosti k trvaniu vypočítania simulácie počítačom.



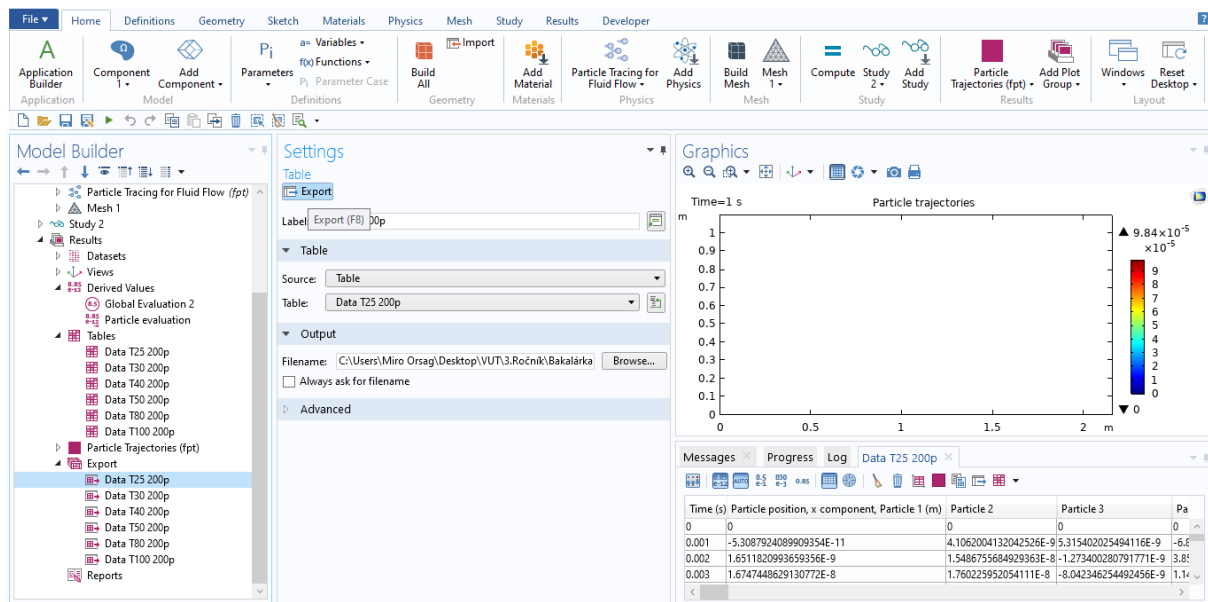
Obrázok č. 7: Parametre pre modelovanie

Po vložení všetkých parametrov nastáva samotný výpočet, ktorý trvá niekoľko minút. Následne začína tzv. „postprocessing“. V postprocessingu je možné vypočítané trajektórie častíc rôzne zobrazovať, vyfarbovať, filtrovať a podobne. Je tiež možné zobrazit' aj iné veličiny, ako napríklad rýchlosť častice, počet zrážok s prekážkami a iné. Pre získanie súradníc častíc je potrebné v časti „Derivated values“ vybrať „Particle evaluation“ (viď Obrázok č. 8) a v „expressions“ vybrať najskôr parameter qx (súradnica x) a následne kliknúť na „evaluate“. To isté urobíme aj pre parameter qy (súradnica y). Dostávame tabuľku, ktorá má v prvom stĺpci hodnoty času, nasledujú stĺpce so súradnicami x pre daný počet častíc, a následne súradnice y pre dané častice. Toto rozloženie je kľúčové pre ďalšie spracovanie dát v Matlabe. V prípade iného rozloženia nebude skript správne fungovať a hodnoty MSD nevypočíta správne.



Obrázok č. 8: Vytvorenie dátovej tabuľky

Ďalším krokom je získať nami vybrané dáta pre ďalšie spracovanie. Využijeme k tomu „Export“ (viď Obrázok č. 9), kde si v možnosti „Browse“ vyberieme priečinok kam chceme dáta uložiť. Podstatnou vecou je aj zvolenie správneho formátu dátového súboru. Formát .txt má v našom prípade obmedzené vlastnosti, pri väčšom počte častíc sú v ňom dáta rozhádzané a Matlab skript nedokáže správne fungovať. Preto je nutné používať formát .csv.



Obrázok č. 9: Export dátovej tabuľky vo vhodnom formáte.

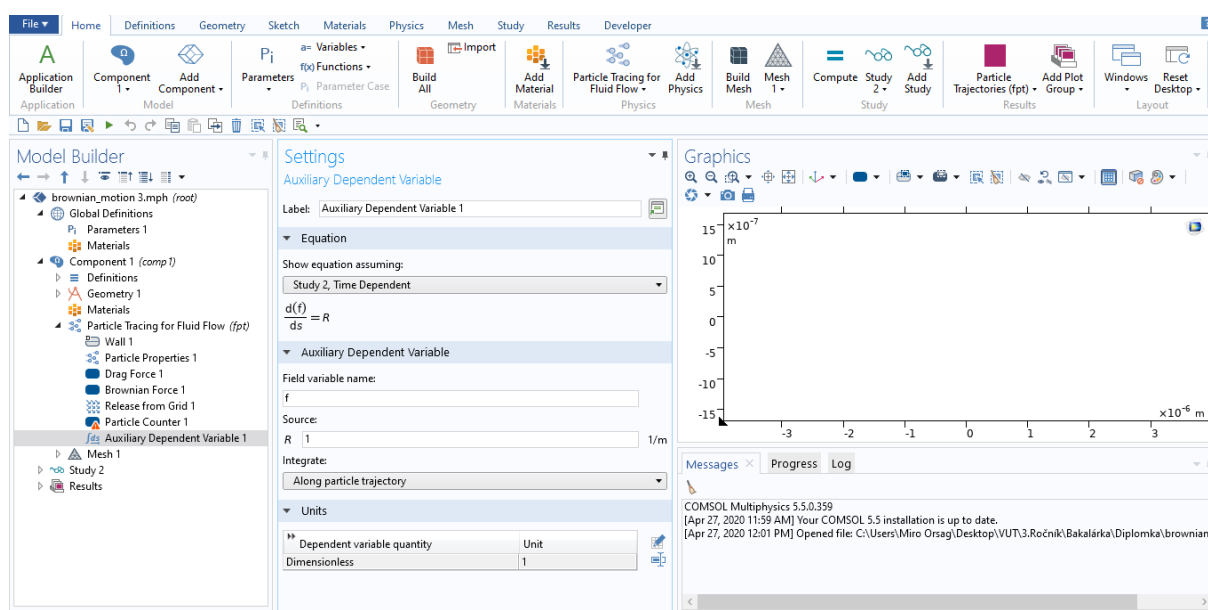
3.2.2 Modelovanie vo viskoelastickom prostredí

Pri modelovaní vo viskoelastickom prostredí je nutné nahradiť konštantnú hodnotu frikčného koeficientu ζ za rovnicu [18]:

$$\zeta = G_0 \cdot e^{-t/\alpha} \quad (3.1)$$

Kde α je relaxačný čas, t je čas a G_0 je príslušný modul. Tieto parametre je potrebné predom nastaviť.

V COMSOLE je nutné v menu „Physics/Global“ zvoliť „Auxiliary Dependent Variable“. Následne nastaviť vo „Field variable name“ (viď Obrázok č. 10) funkciu, ktorá sa má integrovať, za R zvoliť nami vybranú rovnicu (3.1).



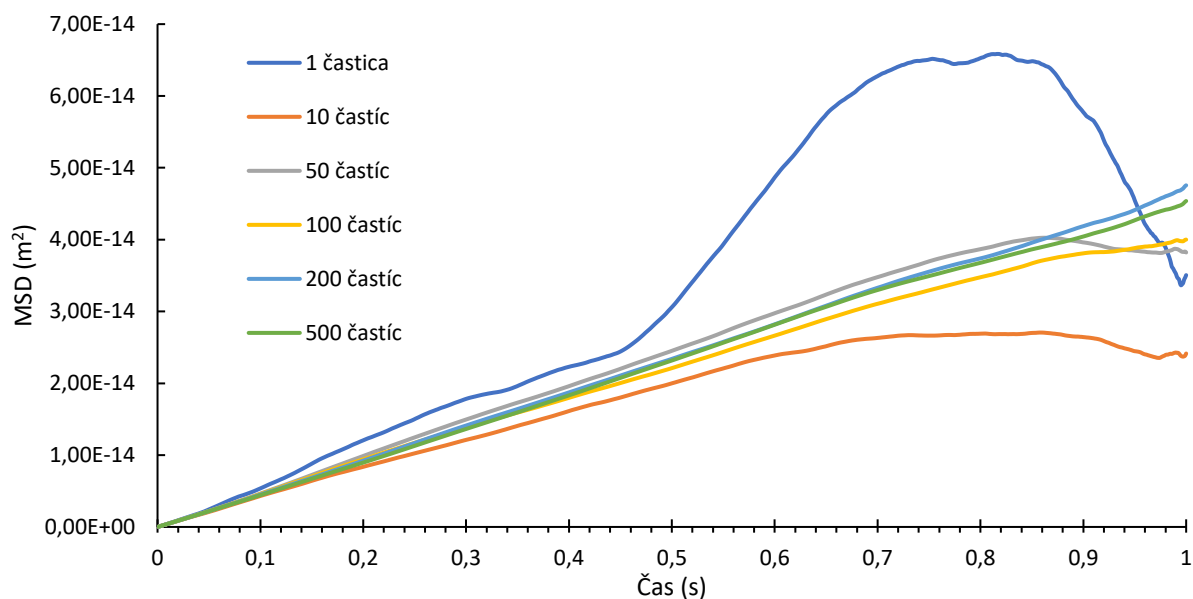
Obrázok č. 10: Vloženie pamäťovej funkcie do modelu

Následne je riešená diferenciálna rovnica pre každú časticu:

$$\frac{d(f)}{ds} = G_0 \cdot e^{-t/\alpha} \quad (3.2)$$

3.3 Výpočet MSD pomocou programu COMSOL

Optimalizácia modelu pre počet častíc. Modelovanie pre jednu časticu je nedostatočné, v dôsledku malého počtu priemerovaných hodnôt podľa rovnice (3.3). Boli vypočítané modeli s 10, 50, 100, 200 a 500 časticami (viď Obrázok č. 11). Najvhodnejším modelom bol model pre 200 častíc, ktorý je totožný s modelom pre 500 a viac častíc, ale počítanie trvá kratšie, preto všetky ďalšie modeli budú počítané pre 200 častíc.



Obrázok č. 11: Optimalizácia počtu častíc pre ďalšie experimenty

Pomocou programu COMSOL získavame súradnice jednotlivých častíc, ktoré sú ďalej spracovávané v Matlabe pomocou scriptu a funkcie RUNME.

3.3.1 Matlab scrip

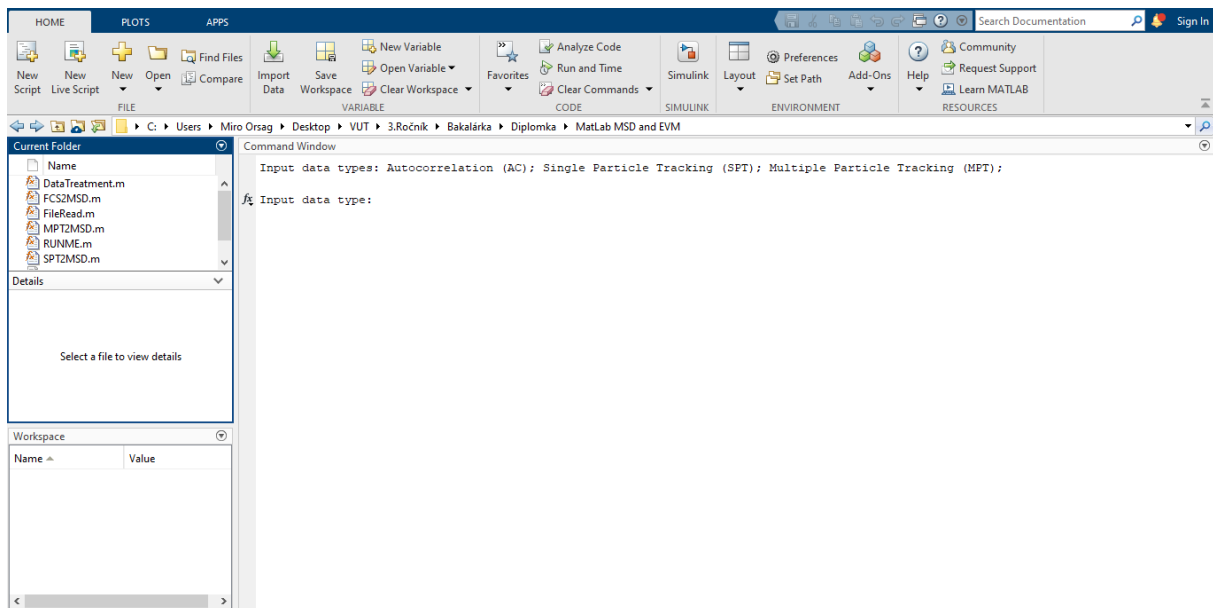
3.3.1.1 Výpočet MSD zo súradníc

Pomocou Brazílskeho stážistu Ivana Tonona sme dokázali vypracovať funkciu, ktorá umožňuje výpočet MSD v priebehu pár minút. Je konštruovaná tak aby bola užívateľsky priateľská a zvládol ju obsluhovať aj človek, ktorý nemá veľa skúseností v Matlabe. Súradnice častíc z COMSOLU sú ďalej spracovávané pomocou funkcie, ktorá je založená na výpočte MSD zo súradníc podľa nasledujúceho vzorca platného pre dvojrozmerný model:

$$MSD = \sum_{\tau}^n \frac{(x_i - x_{i-\tau})^2 + (y_i - y_{i-\tau})^2}{n - \tau} \quad (3.3)$$

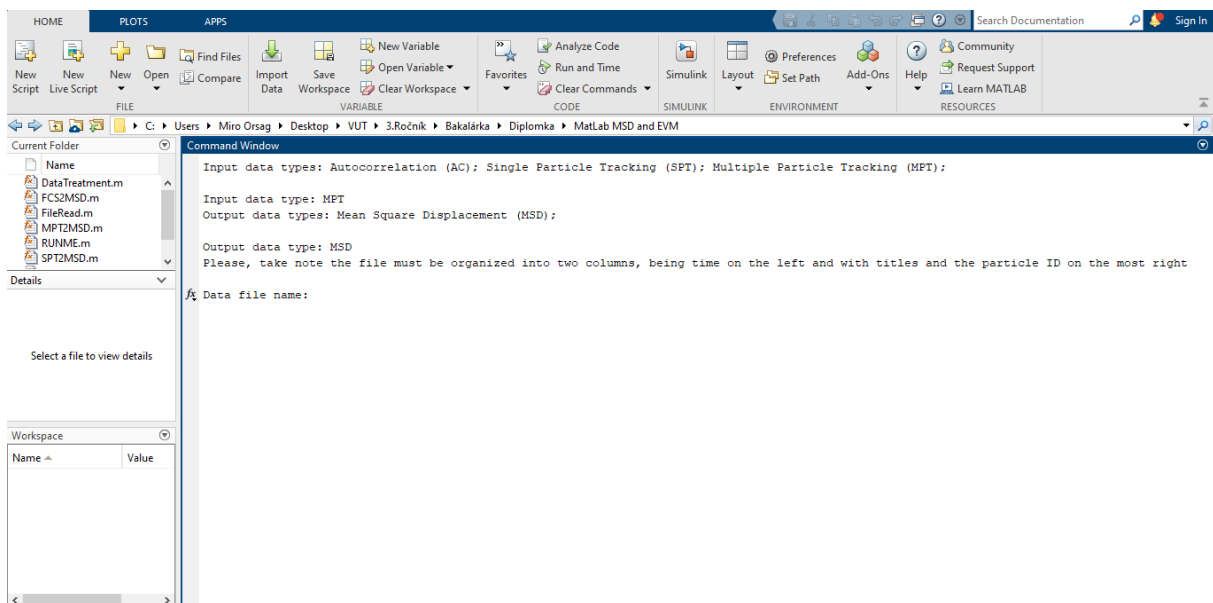
kde n je počet zaznamenaných časov, respektíve časový rozsah a τ je časový krok. Ak si zvolíme $\tau = 2$, máme teda krok o veľkosti 2, a ak máme dáta, ktoré obsahujú 10 časových krokov priemerujeme každú druhú hodnotu podľa rovnice (3.3). To znamená že funkcia priemeruje prvú a tretiu, tretiu a piatu, ale aj druhú a štvrtú, štvrtú a šiestu atď.. Takto pokračuje až kým neostane na priemerovanie len jediná hodnota. Rovnaký postup opakuje pre každú časticu a následne spriemeruje.

Funkcia sa spúšťa príkazom RUNME (viď Obrázok č. 12). Následne je potrebný výber vhodnej metódy. Ak chceme počítať MSD pre viacero častíc, volíme možnosť MPT. Ak chceme počítať MSD pre jednu časticu, volíme SPT. Ak chceme vypočítať MSD z autokorelačnej funkcie z FCS, volíme AC.



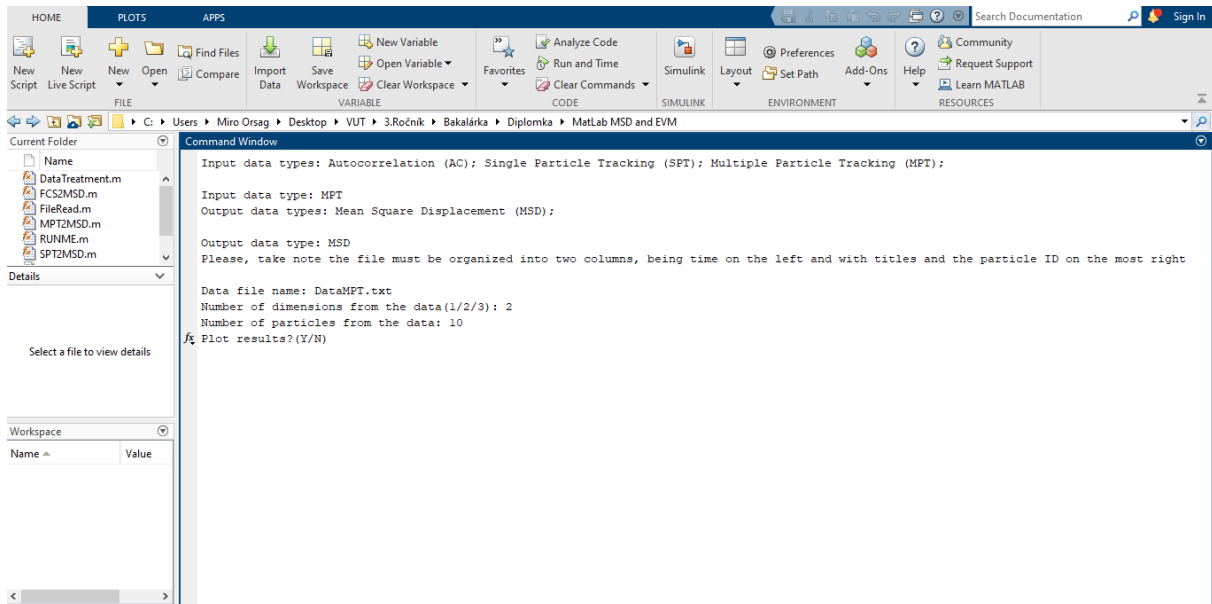
Obrázok č. 12: Spustenie funkcie RUNME

V ďalšom kroku zadáme typ dát, ktorý chceme počítať, teda MSD (viď Obrázok č. 13). Následne zadáme meno súboru, ktorý obsahuje dáta aj s príponou formátu napr. Data.csv. Bez prípony formátu nebude funkcia fungovať. Je dôležité pomenovávať dátové súbory správne napr. Data_MSD.csv, pretože Matlab nevie prečítať medzeru v názve.



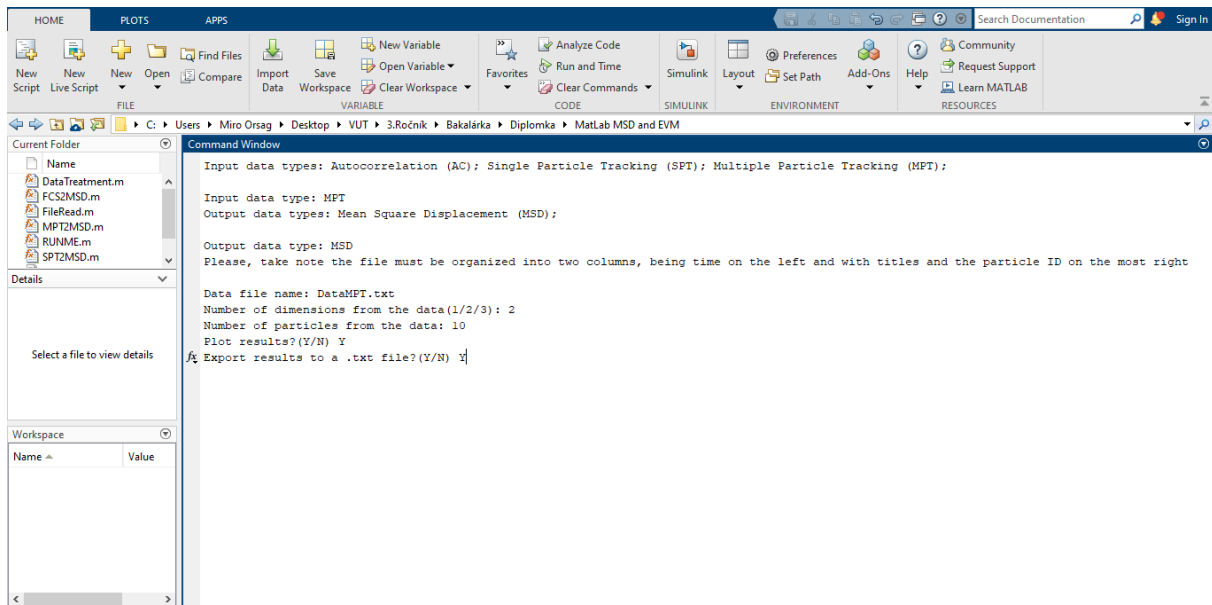
Obrázok č. 13: Výber dát a dátového súboru

Po zvolení dátového súboru vyberieme počet dimenzií v ktorých chceme MSD počítať (viď Obrázok č. 14), najčastejšie sa používa dvojdimenzionálny priestor. Ďalej zadáme počet častíc, pre ktoré MSD počítame, v našom prípade to je 200.



Obrázok č. 14: Voľba počtu dimenzií a počtu častíc

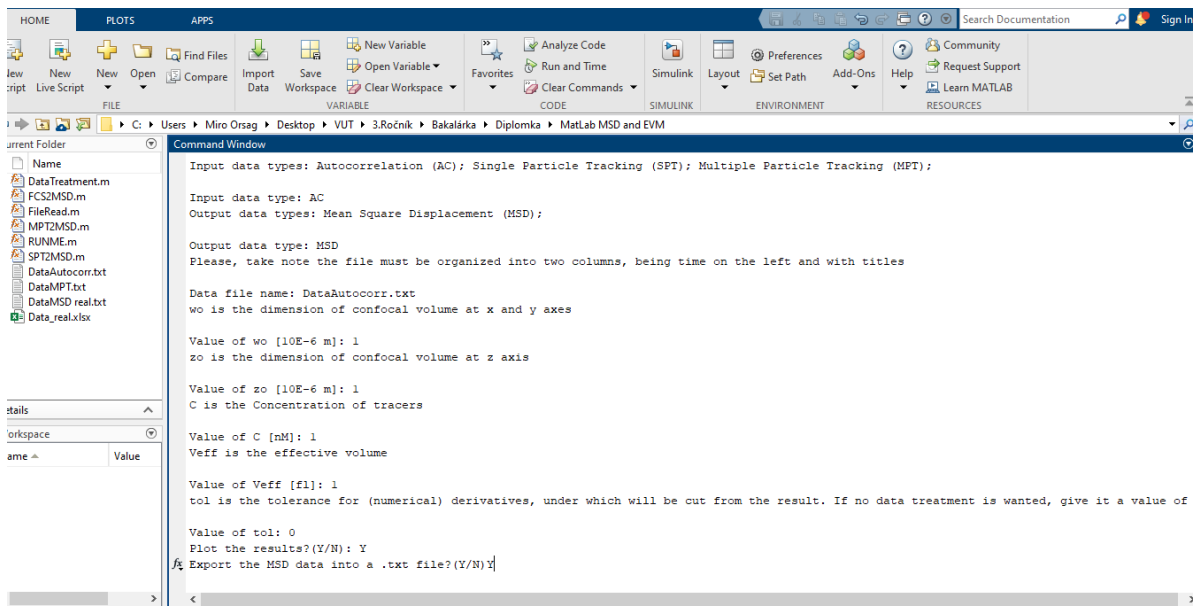
Ak chceme zobrazit' grafy závislosti MSD na čase, Matlab nám ich vykreslí (vid' Obrázok č. 15). Dáta sú následne uložené do súboru, kde sa nachádzajú všetky funkcie, ako DataMSD.txt.



Obrázok č. 15: Vykreslenie výsledkov a vytvorenie dátového súboru

3.3.1.2 Výpočet MSD z autokorelačnej funkcie z FCS

Táto funkcia využíva rovnice (2.52) na prevod z autokorelačnej funkcie na MSD. Okrem dátového súboru je potrebné vložit' ďalšie parametre ako w_0 , z_0 , C a V_{eff} (vid' Obrázok č. 16). Následne je MSD vypočítané a uložené do dátového súboru.

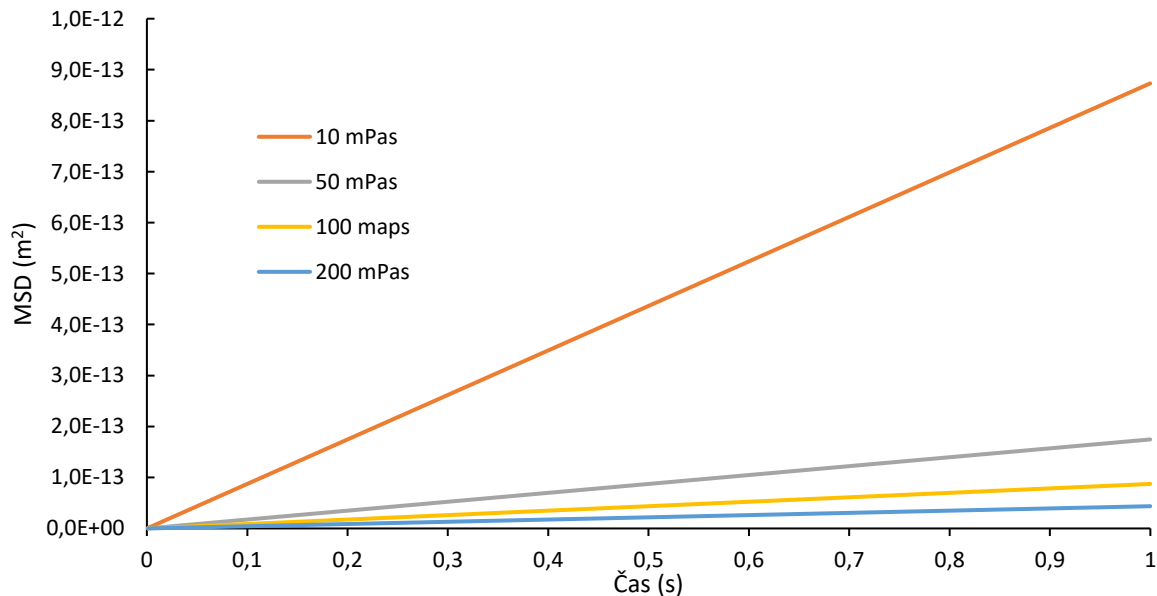


Obrázok č. 16: Výber parametrov pre konverziu dát z autokorelačnej funkcie na MSD

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

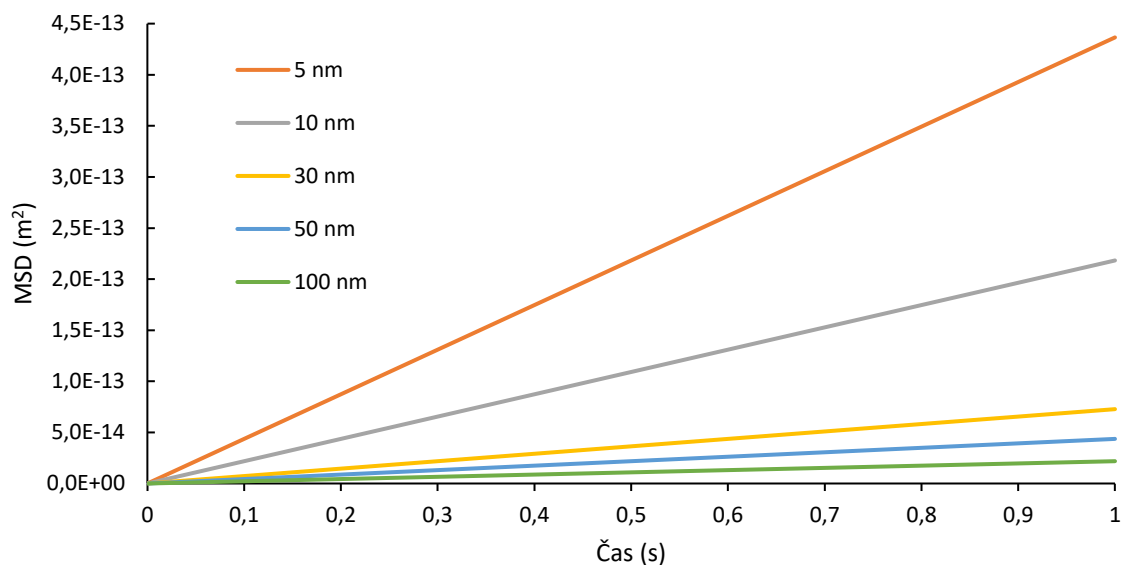
4.1 Výpočet MSD pomocou Langevinovej rovnice

Pomocou Langevinovej rovnice bola vypočítaná rada zo zväčšujúcou sa viskozitou. Ako je podľa literatúry dané, čím vyššia bola viskozita, tým nižšia bola hodnota MSD. Toto tvrdenie sme dokázali aj naším počítaním (viď Obrázok č. 17). Pokles MSD je zapríčinený zvýšením odporu prostredia proti pohybu častice.



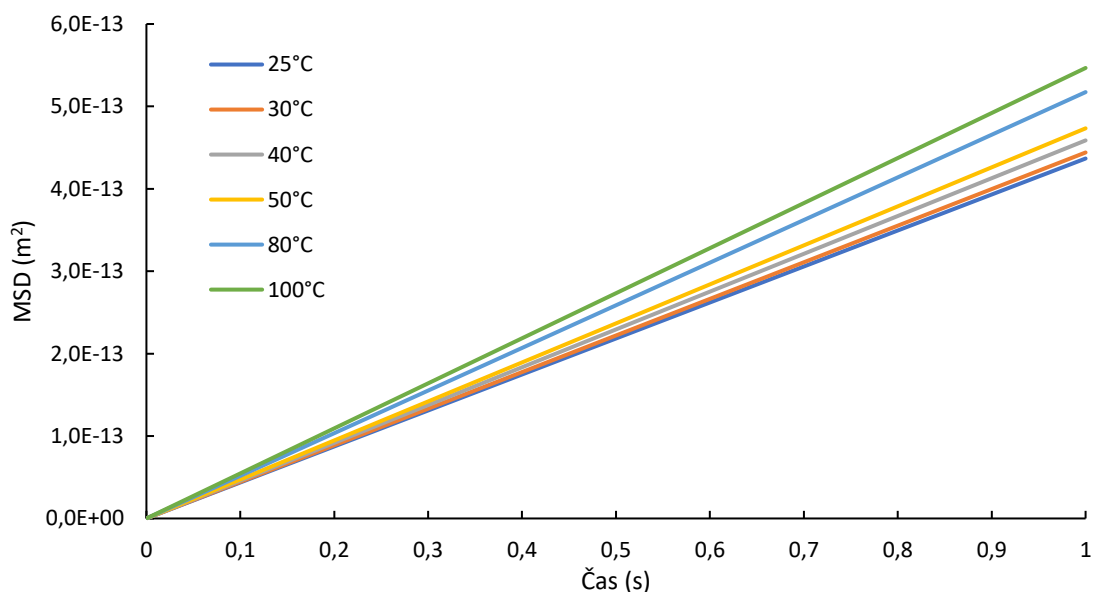
Obrázok č. 17: Ukážka klesajúcej hodnoty MSD, vypočítaných pomocou Langevinovej rovnice(2.23), so zvyšujúcou sa viskozitou.

Rovnako ako viskozita bola vypočítaná aj veľkosť častíc. So zväčšujúcou sa veľkosťou častíc klesali hodnoty MSD (viď Obrázok č. 18), tak ako to bolo podľa literatúry predpokladané. Je to opäť zapríčinené zvýšením trenia prostredia oproti pohybu častice v dôsledku zväčšenia povrchu častice.



Obrázok č. 18: Ukážka klesajúcej hodnoty MSD s rastúcou veľkosťou častíc podľa Langevinovej rovnice (2.23).

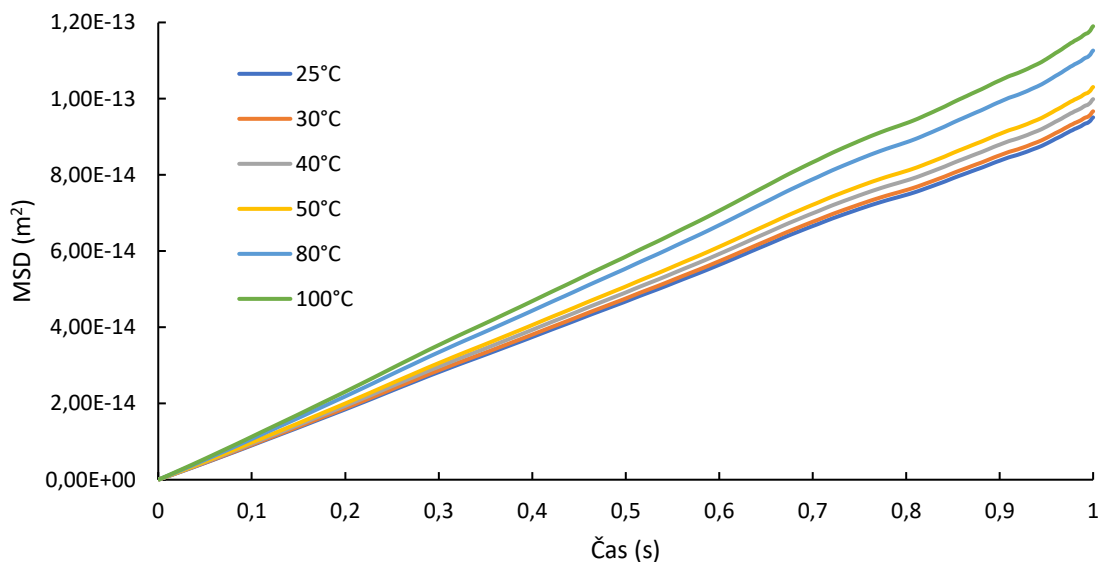
Ďalším vypočítaním parametrom bola teplota. So zvyšujúcou sa teplotou hodnoty MSD rástli (viď Obrázok č. 19), tak ako bolo podľa literatúry zřejmé.



Obrázok č. 19: Závislosť MSD vypočítaných hodnôt pomocou Langevinovej rovnice(2.23) na teplote.

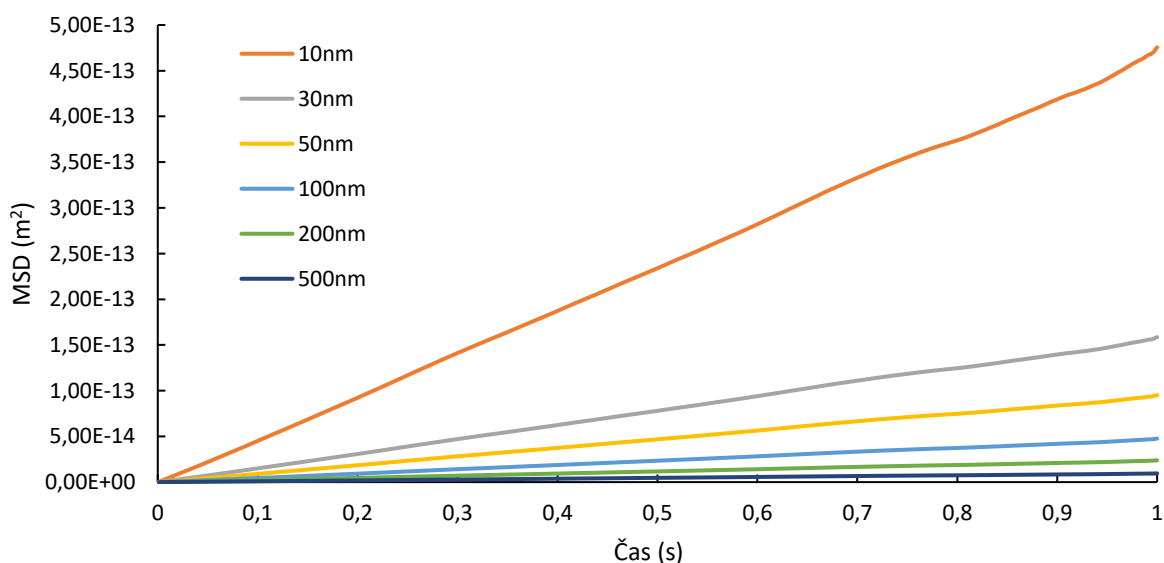
4.2 Porovnanie vypočítaných hodnôt MSD pre rôzne viskozity, veľkosti častíc a teplotu

Pomocou programu COMSOL a Matlab boli simulované rôzne podmienky prostredia v korelácii s hodnotami MSD. V prvom prípade bola simulovaná závislosť MSD na teplote. Z rastúcou teplotou tak ako aj pri Langevinovej rovnici hodnoty MSD rástli (vid' Obrázok č. 20).



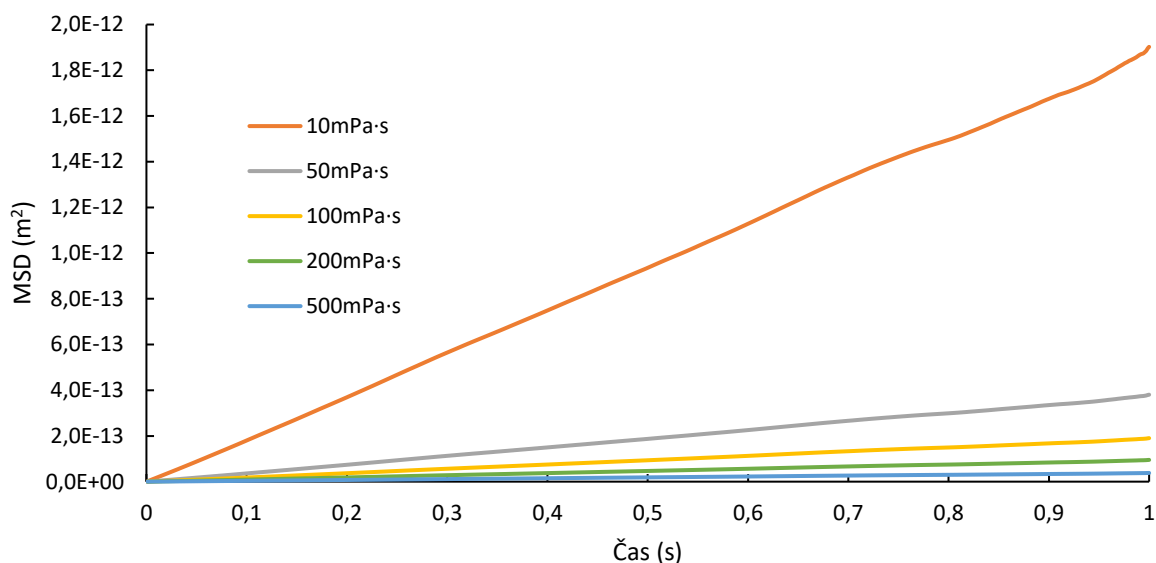
Obrázok č. 20: Závislosť veľkosti MSD na teplote

Ďalším parametrom bolo modelovanie závislosti veľkosti MSD na rastúcej veľkosti častíc. So stúpajúcou veľkosťou častíc klesali hodnoty MSD (vid' Obrázok č. 21), tak ako aj pri Langevinovej rovnici.



Obrázok č. 21: Závislosť veľkosti MSD na veľkosti častíc

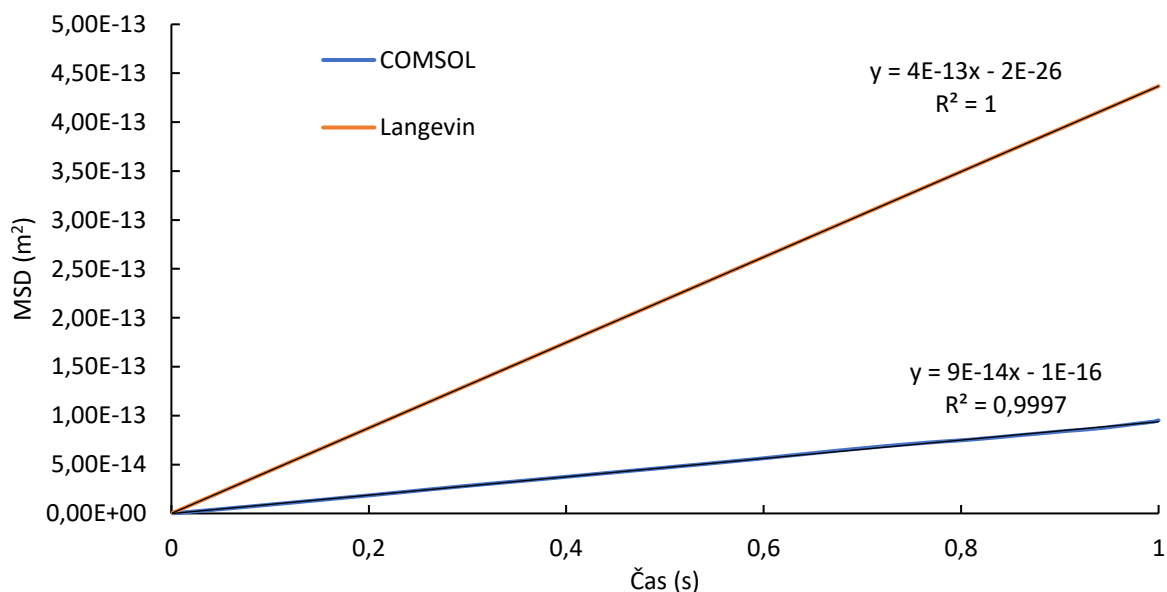
Posledným modelovaným parametrom bola závislosť veľkosti MSD na viskozite. So stúpajúcou viskozitou hodnoty MSD klesali (vid' Obrázok č. 22), tak ako aj pri výpočtoch podľa Langevinovej rovnice.



Obrázok č. 22: Závislosť veľkosti MSD na viskozite

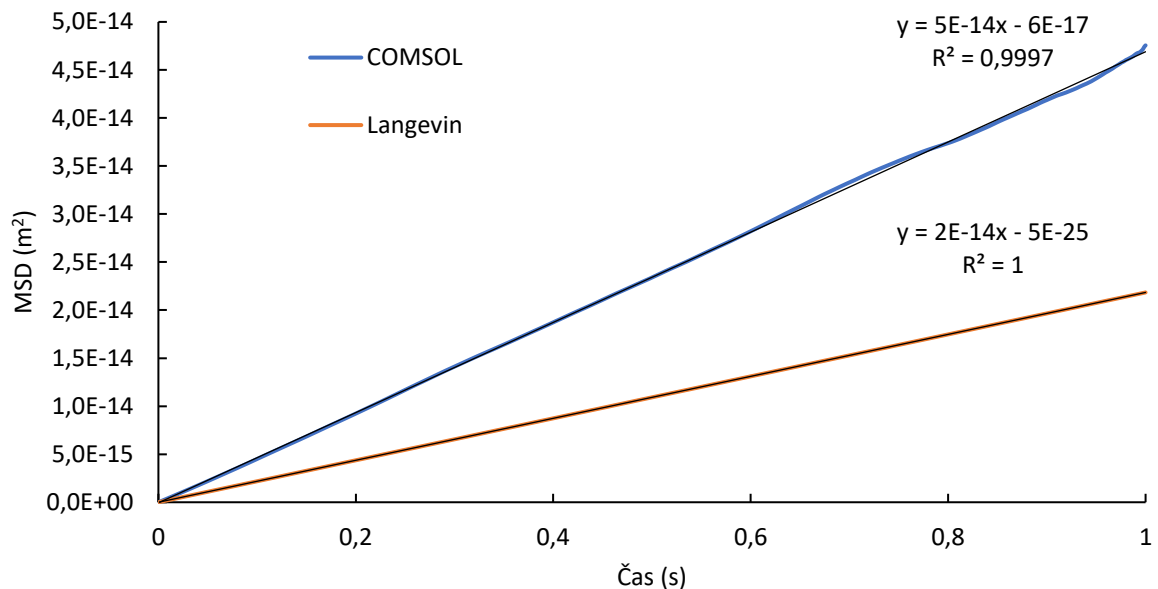
4.3 Porovnanie hodnôt vypočítaných a namodelovaných s reálnym meraním

Tvary kriviek vypočítaných a namodelovaných sa nelíšia. Majú rovnakú stúpajúcu hodnotu. Nie sú však totožné, ako ukazuje porovnanie pre 25°C. (vid' Obrázok č. 23). Vypočítané hodnoty podľa Langevinovej rovnice sú 2–3krát vyššie. Môže to byť zapríčinené napríklad tým že pomocou Langevinovej rovnice vypočítame vždy hodnoty MSD len pre jednu časticu, zatiaľ čo pri modelovaní v COMSOLE počítame s 200 časticami.



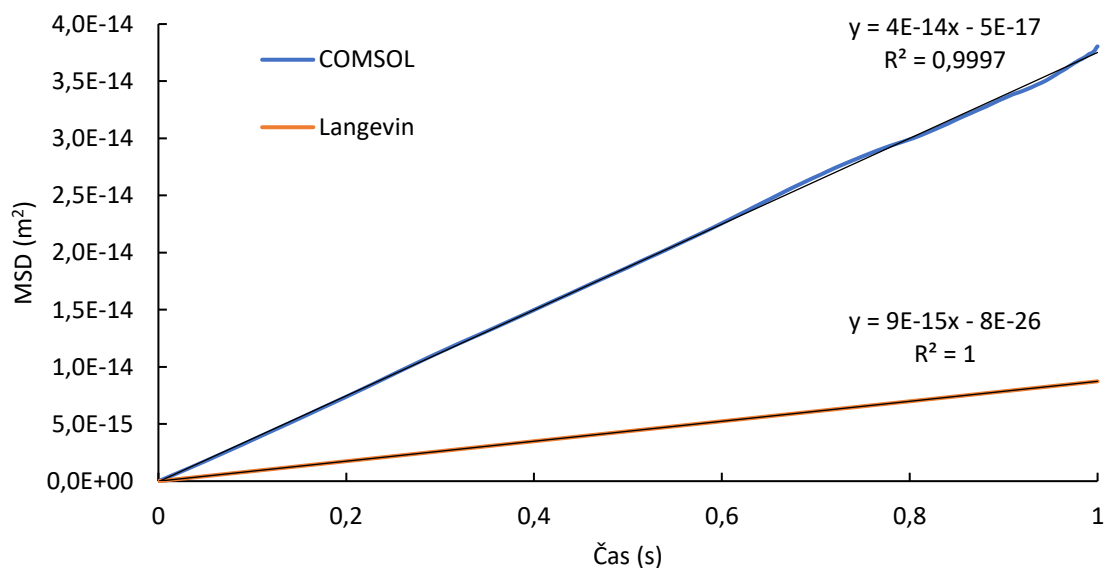
Obrázok č. 23: Porovnanie hodnôt MSD vypočítaných podľa Langevinovej rovnice(2.23) s hodnotami namodelovanými z Comsolu. Porovnanie MSD pre 25°C.

Rovnako bola porovnávaná aj závislosť MSD od veľkosti častíc. Porovnaním vidíme (viď Obrázok č. 24), že v tomto prípade boli hodnoty MSD vyššie pri namodelovaných hodnotách z COMSOLU ako pri vypočítaných z Langevinovej rovnice. Tvary a smer kriviek je však opäť rovnaký. Rozdiel by mohol byť spôsobený rozdielnym počtom častíc v Langevinovej rovnici a v COMSOLE.



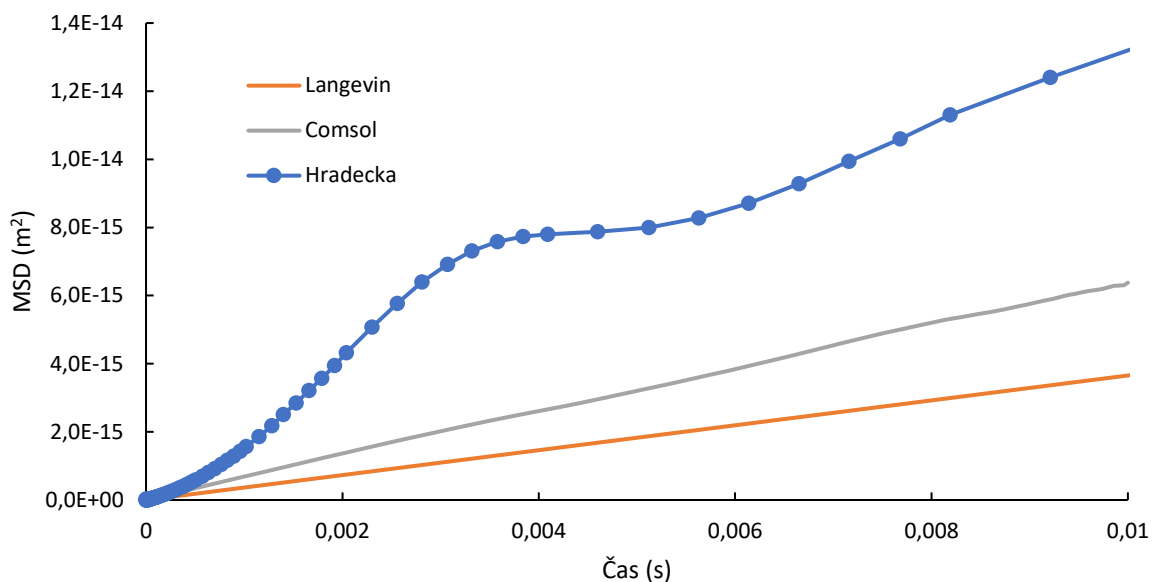
Obrázok č. 24: Porovnanie hodnôt MSD vypočítaných podľa Langevinovej rovnice(2.23) s hodnotami namodelovanými z Comsolu. Porovnanie MSD pre 100 nm.

Posledným porovnávaným parametrom bola závislosť veľkosti MSD na viskozite. V tomto prípade bola hodnota MSD namodelovaná v COMSOLE vyššia ako vypočítaná podľa Langevinovej rovnice (viď Obrázok č. 25). Tvary a smer kriviek je však opäť totožný. Rozdiely mohli byť spôsobené rôznym počtom častíc v COMSOLE a v Langevinovej rovnici.



Obrázok č. 25: Porovnanie hodnôt MSD vypočítaných podľa Langevinovej rovnice(2.23) s hodnotami namodelovanými z Comsolu. Porovnanie MSD pre 0,5 Pa·s.

Vypočítané a namodelované dáta boli porovnané s dátami od Lucie Hradecké. Jedná sa o experiment s 10% roztokom glycerolu vo vode, časticami 1000 nm a teplote 25°C. Krivky vo všetkých troch prípadoch majú rovnaký smer, teda zo zvyšujúcim sa časom rastú (viď Obrázok č. 26). Hodnoty MSD namodelované a vypočítané sú 2-4krát menšie ako namerané, čo mohlo byť spôsobené nedostatočným počtom meraní, alebo nedostatočným počtom častíc pri meraní, prípadne inou chybou pri meraní alebo pri výpočte MSD.



Obrázok č. 26: Porovnanie namodelovaných hodnôt pomocou programu COMSOL, vypočítaných podľa Langevinovej rovnice a nameraných na reálnom vzorku.

5 ZÁVER

Oboznámili sme sa s problematikou tepelného pohybu, tak ako aj s jeho matematickým popisom. Priniesli sme ucelený pohľad na riešenie problematiky, tak ako aj súčasný stav poznania v danej problematike.

Oboznámili sme sa s rozšírením balíkom COMSOL Multiphysics. Pomocou programu COMSOL boli vygenerované súradnice častíc, ktoré boli pomocou Matlab súboru spracované a bola vypočítaná hodnota MSD.

Bol vytvorený model, ktorý simuluje rôzne podmienky, pri mikroeologických experimentoch. Pomocou programu COMSOL a Matlab boli vypočítané hodnoty MSD pre viskózne prostredie zo súradníc tepelne pohybujúcich sa nenabitých častíc.

Modelovanie vo viskoelastickom prostredí nebolo zatiaľ úspešné z dôvodu problémového implementovania pamäťovej funkcie do modelu v COMSOLE. Zdá sa že implementovaná funkcia nie je vhodne zvolená, COMSOL vykazuje chybové hlásenia pri simuláciách s danou rovnicou. Riešením tohto problému by mohlo byť použitie modulu „Mathematics“ a riešenie samotnej diferenciálnej rovnice a následne dosadením do „Particle Tracing“ modulu.

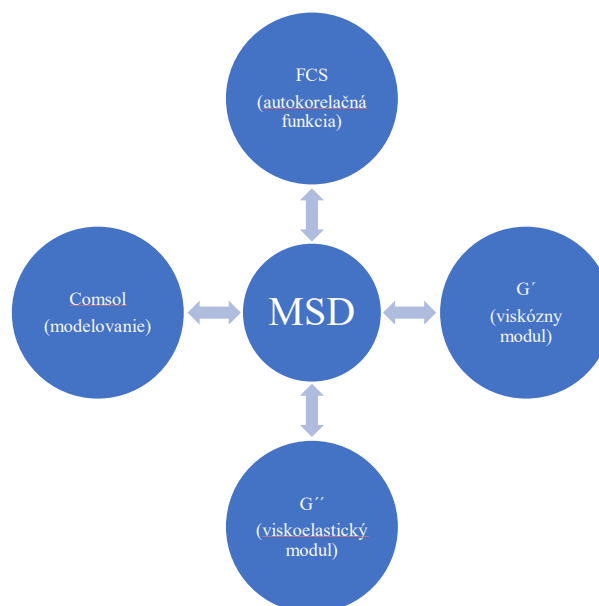
Bol vytvorený Matlab súbor na prepočet z autokorelačnej funkcie z FCS na MSD, pre jednoduchý a rýchly prevod dát.

Boli vypočítané hodnoty MSD podľa Langevinovej rovnice pre tri parametre, a to veľkosť častíc, viskozita a teplota, ktoré majú vplyv na hodnoty MSD.

Rovnaké parametre ako pri Langevinovej rovnici boli použité pri simuláciách v COMSOLE. Pri všetkých troch parametroch boli tvar a smernice kriviek totožné s vypočítanými a s literatúrou.

V porovnaní s reálnym experimentom boli vypočítané a namodelované hodnoty MSD nižšie, ale mali správny tvar a smernicu.

Ďalším postupom do budúcna by mohlo byť vytvorenie komplexného modelu, ktorý bude obsahovať obojsmerný prevod z MSD na autokorelačnú funkciu, viskózny a viskoelastický modul, či na parametre ako viskozita, veľkosť častíc alebo hustota (viď Obrázok č. 27).



Obrázok č. 27: Návrh modelu umožňujúci obojstranný prevod z MSD na mikrorheologické veličiny

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- 1 ZIA, Roseanna N. Active and Passive Microrheology: Theory and Simulation. *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2018, **50**(1), 371-405. DOI: 10.1146/annurev-fluid-122316-044514. ISSN 0066-4189. Dostupné také z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-fluid-122316-044514>
- 2 MACKINTOSH, F.C. a C.F. SCHMIDT. *Microrheology*. 1999, **4**(4), 300-307. DOI: 10.1016/S1359-0294(99)90010-9. ISSN 13590294. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029499900109>

- 3 GARDEL, M.L., M.T. VALENTINE a D.A. WEITZ. Microrheology. *Microscale Diagnostic Techniques*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, , 1-49. DOI: 10.1007/3-540-26449-3_1. ISBN 3-540-23099-8. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/3-540-26449-3_1
- 4 MIZUNO, D., D. A. HEAD, F. C. MACKINTOSH a C. F. SCHMIDT. Active and Passive Microrheology in Equilibrium and Nonequilibrium Systems. *Macromolecules*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, **41**(19), 7194-7202. DOI: 10.1021/ma801218z. ISBN 3-540-23099-8. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma801218z>
- 5 POUCHLÝ, Julius. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, s. 21-24. ISBN 80-708-0422-X.
- 6 TOKMAGAMBETOV, Niyaz a Berikbol TOREBEK. Anomalous diffusion phenomena with conservation law for the fractional kinetic process. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*. 2018, **41**(17), 8161-8170. DOI: 10.1002/mma.5277. ISSN 0170-4214. Dostupné také z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mma.5277>
- 7 LEVINE, Alex J. a T. C. LUBENSKY. One- and Two-Particle Microrheology. *Physical Review Letters*. 2000, **85**(8), 1774-1777. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.1774. ISSN 0031-9007. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.1774>
- 8 MASON, Thomas G. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation. *Rheologica Acta*. 2000, **39**(4), 371-378. DOI: 10.1007/s003970000094. ISSN 0035-4511. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s003970000094>
- 9 *The Journal of Chemical Physics*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2000, **112**(16). ISBN 3-540-23099-8. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.481295>
- 10 BERRY, R. Stephen, Stuart Alan RICE a John ROSS. Physical and chemical kinetics. 2nd ed. /. New York: Oxford University Press, 2002. Topics in physical chemistry series. ISBN 978-019-5147-506.
- 11 WIRTZ, Denis. Particle-Tracking Microrheology of Living Cells: Principles and Applications. *Annual Review of Biophysics*. 2009, **38**(1), 301-326. DOI: 10.1146/annurev.biophys.050708.133724. ISSN 1936-122X. Dostupné z: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.biophys.050708.133724>
- 12 COMSOL Multiphysics: Understand, Predict, and Optimize Physics-Based Designs and Processes with COMSOL Multiphysics. *COMSOL* [online]. 2020 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: <https://www.comsol.com/comsol-multiphysics>
- 13 Particle Tracing Module: Analyze the Behavior of Particles with the Particle Tracing Module. *COMSOL* [online]. 2020 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: www.comsol.com/particle-tracing-module
- 14 DE BRUYN, John R. Modeling the microrheology of inhomogeneous media. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2013, **193**, 21-27. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2012.05.002. ISSN 03770257. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377025712000936>

- 15 KHAN, Manas a Thomas G. MASON. Trajectories of probe spheres in generalized linear viscoelastic complex fluids. *Soft Matter*. 2014, **10**(45), 9073-9081. DOI: 10.1039/C4SM01795A. ISSN 1744-683X. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4SM01795A>
- 16 DU, Yunfei, Huijun JIANG a Zhonghuai HOU. Study of active Brownian particle diffusion in polymer solutions. *Soft Matter*. 2019, **15**(9), 2020-2031. DOI: 10.1039/C8SM02292E. ISSN 1744-683X. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8SM02292E>
- 17 RATHGEBER, Silke, Hans-Josef BEAUVISAGE, Hubert CHEVREAU, Norbert WILLENBACHER a Claude OELSCHLAEGER. Microrheology with Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Langmuir*. 2009, **25**(11), 6368-6376. DOI: 10.1021/la804170k. ISSN 0743-7463. Dostupné také z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la804170k>
- 18 MACOSKO, Christopher W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. New York: VCH Publishers, 550 s. ISBN 1-56081-579-5.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

- MSD Stredný kvadratický posun (mean squared displacement)
- GSER Generalizovaná Stokes-Einsteinova rovnica (generalized Stokes-Einstein relation)
- GLVE Generalizovaný lineárny viskoelastický materiál (generalized linear viscoelastic)
- WCA Weeks – Chandler – Andersen

8 ZOZNAM PRÍLOH

1. Príloha č.1: Funkcia RUNME

```
function [MSD,w,G,StD]=RUNME
clear all
format longeng
global PlotNum
PlotNum=1;
clc
fprintf('Input data types: Autocorrelation (AC); Single Particle Tracking
(SPT); Multiple Particle Tracking (MPT); \r\n')
x=input('Input data type: ','s');
fprintf('Output data types: Mean Square Displacement (MSD); \r\n')
k=input('Output data type: ','s');
if (strcmp(x,'Autocorrelation')||strcmp(x,'AC')||strcmp(x,'(AC)'))
fprintf('Please, take note the file must be organized into two columns,
being time on the left and with titles\r\n')
data=input('Data file name: ','s');
fprintf('wo is the dimension of confocal volume at x and y axes\r\n')
wo=input('Value of wo [10E-6 m]: ');
fprintf('zo is the dimension of confocal volume at z axis\r\n')
zo=input('Value of zo [10E-6 m]: ');
fprintf('C is the Concentration of tracers\r\n')
C=input('Value of C [nM]: ');
fprintf('Veff is the effective volume \r\n')
Veff=input('Value of Veff [fl]: ');
fprintf('tol is the tolerance for (numerical) derivatives, under which will
be cut from the result. If no data treatment is wanted, give it a value of
0\r\n')
```

```

tol=input('Value of tol: ');
P=input('Plot the results?(Y/N): ','s');
E=input('Export the MSD data into a .txt file?(Y/N) ','s');
MSD= FCS2MSD(data,wo,zo,C,Veff,P,tol,E);
parametersMSD=[wo,zo,C,Veff,tol];
clear data wo zo C Veff tol P E x
end
if (strcmp(x,'Single Particle
Tracking')||strcmp(x,'SPT')||strcmp(x,'(SPT)'))
fprintf('Please, take note the file must be organized into two columns,
being time on the left and with titles\r\n')
data=input('Data file name: ','s');
dim=input('Number of dimensions from the data(1/2/3): ');
P=input('Wish to plot the results?(Y/N) ','s');
E=input('Export the MSD data into a .txt file?(Y/N) ','s');
[MSD,StD]=SPT2MSD(data,dim,P,E);
clear data dim P E x
else
clear k
end
if (strcmp(x,'Multiple Particle
Tracking')||strcmp(x,'MPT')||strcmp(x,'(MPT)'))
fprintf('Please, take note the file must be organized into two columns,
being time on the left and with titles and the particle ID on the most
right\r\n')
data=input('Data file name: ','s');
dim=input('Number of dimensions from the data(1/2/3): ');
nP=input('Number of particles from the data: ');
P=input('Plot results?(Y/N) ','s');
E=input('Export results to a .txt file?(Y/N) ','s');
[MSD,StD]=MPT2MSD(data,dim,nP,P,E);
clear data dim P E x
end

```

2. Príloha č.2: Funkcia MPT2MSD

```

function [y,StandDev]=MPT2MSD(file,dim,nParticles,Plot,E)
clc
format longeng
global PlotNum
DATA=readmatrix(file);
X=DATA(:,2:nParticles+1);
if dim==2||dim==3
Y=DATA(:,nParticles+2:2*nParticles+1);
end
if dim==3
Z=DATA(:,2*nParticles+2:3*nParticles+1);
end
[~,m]=size(DATA);
Data(:,1)=DATA(:,1);
b=1;
k=2;
c=1;
d=1;
while k<m
Data(:,k)=X(:,b);
k=k+1;
b=b+1;
if dim==2||dim==3
Data(:,k)=Y(:,c);

```

```

k=k+1;
c=c+1;
end
if dim==3
Data(:,k)=Z(:,d);
k=k+1;
d=d+1;
end
nData=size(Data,1);
numberOfDeltaT=nData-1;
for k=1:nParticles
if dim==2
colst=k*dim;
elseif dim==3
colst=k*dim-1;
elseif dim==1
colst=k+dim;
end
for dt=1:numberOfDeltaT
deltaCoords=Data(1+dt:end,colst:colst+dim-1)-Data(1:end-dt,colst:dim+colst-1);
squareDisplacement=sum(deltaCoords.^2,2);
MSD(dt,k)=mean(squareDisplacement);
StandDev(dt,k)=std(squareDisplacement);
NumPoints(dt,k)=length(squareDisplacement);
end
end
y(:,1)=1:max(size(MSD));
y(:,2)=mean(MSD(1:end,:),2);
NP=mean(NumPoints,1);
if strcmp(Plot,'Y')||strcmp(Plot,'y')
figure(PlotNum)
PlotNum=PlotNum+1;
subplot(2,1,1)
plot(Data(2:end,1),y(:,2),'k+')
xlabel('Time');
ylabel('Average MSD');
title('Average MSD x Time');
grid on
subplot(2,1,2)
plot(Data(2:end,1),MSD(:,1:end),'x')
xlabel('Time');
ylabel('MSD');
title('One Particle MSD x Time');
grid on
figure(PlotNum)
PlotNum=PlotNum+1;
plot(Data(2:end,1),StandDev(:,1:end),'o')
xlabel('Time');
ylabel('Particles MSD Standard Deviation');
title('Statistical un-reliability');
grid on
end
if strcmp(E,'Y')||strcmp(E,'y')
n=max(size(y));
filenamestr='DataMSD';
filenameend='.txt';
for k=1:1000
if exist(strcat(filenamestr,filenameend),'file')==0
break
else

```

```

filenamestr='DataMSD';
filenamestr=strcat(filenamestr, '(' ,num2str(k), ') ');
end
end
file2=fopen(strcat(filenamestr,filenameend), 'w');
fprintf(file2, ['t', ' ', ' ', 'MSD', ' ', ' ', 'time']);
fprintf(file2, '\r\n');
for i=1:n
fprintf(file2, '%1.5f ', y(i,1));
fprintf(file2, ' %1.5g', y(i,2));
fprintf(file2, ' %1.5f', Data(i+1,1));
fprintf(file2, '\r\n');
end

```

3. Príloha č.3: Funkcia SPT2MSD

```

function [y,StandDev]=SPT2MSD(data,dim,Plot,E)
clc
format longeng
global PlotNum
Data=FileRead(data,dim);
nData=size(Data,1);
numberOfDeltaT=nData-1;
msd=zeros(numberOfDeltaT,3);
for dt=1:numberOfDeltaT
deltaCoords=Data(1+dt:end,2:dim+1)-Data(1:end-dt,2:dim+1);
squareDisplacement=sum(deltaCoords.^2,2);
MSD(dt)=mean(squareDisplacement);
StandDev(dt)=std(squareDisplacement);
NumPoints(dt)=length(squareDisplacement);
end
MSD=MSD';
if strcmp(Plot,'Y')||strcmp(Plot,'y')
figure(PlotNum)
PlotNum=PlotNum+1;
if dim==1
subplot(2,1,1)
plot(Data(:,1),Data(:,2),'k+')
xlabel('Time');
ylabel('x displacement');
title('X movement x Time');
grid on
subplot(2,1,2)
plot(Data(2:end,1),MSD,'kx')
xlabel('Time');
ylabel('MSD');
title('MSD x Time');
grid on
elseif dim==2
subplot(2,2,1)
plot(Data(:,1),Data(:,2),'k+')
xlabel('Time');
ylabel('x displacement');
title('X movement x Time');
grid on
subplot(2,2,2)
plot(Data(:,1),Data(:,3),'k+')
xlabel('Time');
ylabel('y displacement');
title('Y movement x Time');

```

```

grid on
subplot(2,2,3)
plot(Data(2:end,1),MSD,':kx')
xlabel('Time');
ylabel('MSD');
title('MSD x Time');
grid on
elseif dim==3
subplot(2,2,1)
plot(Data(:,1),Data(:,2),':k+')
xlabel('Time');
ylabel('x displacement');
title('X movement x Time');
grid on
subplot(2,2,2)
plot(Data(:,1),Data(:,3),':k+')
xlabel('Time');
ylabel('y displacement');
title('Y movement x Time');
grid on
subplot(2,2,3)
plot(Data(:,1),Data(:,4),':k+')
xlabel('Time');
ylabel('z displacement');
title('Z movement x Time');
grid on
subplot(2,2,4)
plot(Data(2:end,1),MSD,':kx')
xlabel('Tempo');
ylabel('MSD');
title('MSD x Tempo');
grid on
end
figure(PlotNum)
PlotNum=PlotNum+1;
plot(1:max(size(MSD)),StandDev,'ko')
title('Standard Deviation')
xlabel('Time')
ylabel('Standard Deviation')
grid on
end
y(:,1)=1:max(size(MSD));
y(:,2)=MSD;
if strcmp(E,'Y')||strcmp(E,'y')
filenamestr='DataMSD';
filenameend='.txt';
for k=1:1000
if exist(strcat(filenamestr,filenameend),'file')==0
break
else
filenamestr='DataMSD';
filenamestr=strcat(filenamestr,(' ',num2str(k),' '));
end
end
file2=fopen(strcat(filenamestr,filenameend),'w');
fprintf(file2,['dt', ' ', 'MSD', ' ', 'time']);
fprintf(file2, '\r\n');
for i=1:max(size(MSD))
fprintf(file2, '%1.10g ',y(i,1));
fprintf(file2, ' %1.10g',y(i,2));
fprintf(file2, ' %1.10g',Data(i+1,1));

```

```
fprintf(file2, '\r\n');
end
```

4. Príloha č.4: Funkcia FCS2MSD

```
function y= FCS2MSD(data,wo,zo,C,Veff,PlotYorN,tol,E)
clc
global PlotNum
format longeng
file=fopen(data, 'r');
[~, count]=fscanf(file, '%s');
file=fclose(file);
file=fopen(data, 'r');
txt=fscanf(file, '%s', [1,2]);
Data=fscanf(file, '%f', [2, count]);
file=fclose(file);
[m, ~]=size(Data);
for j=1:m
Dt=fsolve(@(Dt) Data(j,2)-1/(Veff*C)*(1+4/wo^2*Dt)^-1*(1+4/zo^2*Dt)^-
0.5,1);
MSD(j)=Dt*6;
end
data='Y';
if strcmp(data, 'N')
S(:,1)=Data(:,1);
S(:,2)=MSD';
elseif strcmp(data, 'Y')
S=DataTreatment([Data(:,1) MSD'], tol);
end
MSD=S(:,2);
[m(1), m(2)]=size(S);
n=max(m);
y(:,2)=MSD;
msd=MSD;
y(:,1)=S(:,1);
t=S(:,1);
LogXAssisYorN='N';
LogYAssisYorN='N';
for i=1:n
if LogXAssisYorN=='Y'
t(i)=log(Data(i,1));
xaxis='LN(Time (ms))';
xtitle='LN(Time (ms))';
xoutput='LN(t)';
y(i,1)=t(i);
else
xaxis='Time (ms)';
xtitle='Time (ms)';
xoutput='t';
end
if LogYAssisYorN=='Y'
msd(i)=log(MSD(i));
yaxis='Ln (MSD)';
ytittle='LN (MSD)';
youtput='LN (MSD)';
y(i,2)=msd(i);
else
yaxis='MSD';
ytittle='MSD';
youtput='MSD';
end
```

```

end
end
if strcmp(PlotYorN, 'Y') || strcmp(PlotYorN, 'y')
text=[xtitle , ' X ', ytitle];
figure(PlotNum);
PlotNum=PlotNum+1;
plot(t,msd, ':kx')
xlabel(xaxis);
ylabel(yaxis);
title(text);
grid on
end
if strcmp(E, 'Y') || strcmp(E, 'y')
filenamestr='DataMSD';
filenameend='.txt';
for k=1:1000
if exist(strcat(filenamestr,filenameend), 'file')==0
break
else
filenamestr='DataMSD';
filenamestr=strcat(filenamestr, '(' , num2str(k), ') ');
end
end
file2=fopen(strcat(filenamestr,filenameend), 'w');
i=1;
fprintf(file2, [' ', xoutput, ' ', youtput]);
fprintf(file2, '\r\n');
while i<=n
if t(i)<0
fprintf(file2, '%1.5f ', t(i));
else
fprintf(file2, ' %1.5f ', t(i));
end
if msd(i)<0
fprintf(file2, ' %1.10g', msd(i));
else
fprintf(file2, ' %1.10g', msd(i));
end
fprintf(file2, '\r\n');
i=i+1;
end
fclose(file2);
end

```

5. Príloha č.5: Funkcia FileRead

```

function Data=FileRead(file,dim)
file=fopen(file, 'r');
Str='%f ';
for k=1:dim
Str=strcat(Str, '%f', ' ');
end
D=textscan(file, Str, 'HeaderLines', 1);
for k=1:dim+1
Data(:,k)=D{k};
end

```

6. Príloha č.6: Funkcia DataTreatment

```

function y=DataTreatment(Datain,tol)

```

```

[m(1),m(2)]=size(Datain);
n=max(m);
for i=2:n-1
derN(i-1)=(Datain(i-1,2)-Datain(i+1,2));
derD(i-1)=(Datain(i-1,1)-Datain(i+1,1));
d(i-1)=derN(i-1)/derD(i-1);
end
b=1;
for i=1:n-2
if abs(d(i))>tol
y(b,:)=Datain(i,:);
b=b+1;
end

```

7. Príloha č.7: Návod k modelovaniu v programe COMSOL a Matlab

- Spustíme program COMSOL Multiphysics.
- Otvoríme model Brownian motion.
- V parametroch zadáme všetky potrebné parametre ako čas, veľkosť častíc, viskozita a hustota častíc, teplota a počet častíc.
- Model je pripravený k simulácii, kliknutím na tlačidlo „Compute“ alebo klávesovou skratkou F8.
- V „Results/Derivated Values/Particle Evaluation“ zvolíme v „Expressions“ qx pre súradnicu x a klikneme na „Evaluate/New table“. Potom zvolíme qy a opäť klikneme na „Evaluate“
- V „Tables“ sa nám zobrazí nová tabuľka, ktorý si pre prehľadnosť môžeme premenovať.
- Pravým tlačidlom klikneme na našu tabuľku a zvolíme „Add Table to Export“
- V menu Export vyberieme našu tabuľku, pomocou „Browse“ zvolíme miesto uloženie a vhodný formát súboru (.csv) dáme uložiť a klikneme na tlačidlo „Export“-
- Dáta importujeme do Excelu pričom odstránime popisy a ponecháme len dáta v rozložený čas, súradnice x , súradnice y .
- Spustíme program Matlab
- Vyhľadáme si priečinok kde máme uložené funkcie.
- Spustíme funkciu príkazom RUNME.
- Zvolíme MPT/MSD/názov súboru aj s formátom napríklad Data.csv/počet dimenzií/počet častíc/ak chceme vykresliť výsledok tak zvolíme Y ak nie tak N/ a zvolíme Y pre uloženie súboru, ktorý nájdeme v priečinku kde je umiestnená funkcia pod názvom DataMSD.txt