

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RENATO RIBEIRO GUIMARÃES

**APLICAÇÃO DE DINÂMICA DIFUSIVA: PEIXES E
PORTADORES DE CARGA**

Maringá

2016

RENATO RIBEIRO GUIMARÃES

**APLICAÇÃO DE DINÂMICA DIFUSIVA: PEIXES E
PORTADORES DE CARGA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de doutor do Pro-
grama de Pós-graduação em Física da
Universidade Estadual de Maringá.

Orientador:
Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Maringá

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

G963a Guimarães, Renato Ribeiro
 Aplicação de dinâmica difusiva: peixes e
portadores de carga / Renato Ribeiro Guimarães. --
Maringá, 2016.
 132 f. : il. color., figs., tab.

 Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

 1. Dinâmica difusiva - Movimento de animais. 2.
Dinâmica difusiva - Portadores de carga. I. Mendes,
Renio dos Santos, orient. II. Universidade Estadual
de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento
de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDD 21.ed. 530.13

ECSL

*“[...] toda a nossa ciência,
comparada com a realidade, é
primitiva e infantil - e, no en-
tanto, é a coisa mais preciosa
que temos [...]”*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, que sempre me incentivaram em tudo com muito amor e carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes, pela orientação, motivação, paciência e apoio.

Também gostaria de deixar meu agradecimento ao Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes, à Profa. Dra. Hatsumi Mukai, aos colegas Leandro dos Santos Herculano, Denner Serafim Vieira, Thiago Petrucci, Haroldo Valentin Ribeiro, Luiz Gustavo de Andrade Alves, Maike Antonio Faustino dos Santos e a todo o pessoal do Grupo de Pesquisa em Física Estatística e Sistemas Complexos (Complex Lab - UEM) pela colaboração e assistência nesta pesquisa.

A todos os funcionários do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pelos seus serviços prestados.

À minha irmã Patrícia, pelo apoio.

À Lígia, uma pessoa extremamente especial na minha vida, pelo amor e paciência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Sistemas Complexos (INCT-SC) e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade que me foi dada.

E a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho, investigou-se a dinâmica difusiva em dois tipos de sistemas naturais, um biológico e outro físico-químico. Para o sistema biológico, representado por um peixe nadando em uma arena circular (aquário), usou-se uma técnica de aquisição de dados chamada *tracking*. Com essa abordagem, foi possível analisar vários aspectos do movimento do peixe como as posições preferenciais, ângulos, velocidades e períodos de atividade e de inatividade. Considerando a evolução temporal do deslocamento quadrático médio, a dinâmica foi identificada como superdifusiva. Quando comparados com outros animais, os resultados para um peixe indicaram diferenças e possíveis universalidades. Para o sistema físico-químico, foi proposto um deslocamento quadrático médio aproximado obtido a partir da condutividade elétrica, que considera a possibilidade da presença de vários tipos de portadores de carga. Utilizando essa abordagem, foi possível fazer a conexão com modelos de circuitos equivalentes e, por meio de medidas de espectroscopia de impedância elétrica, algumas amostras líquidas foram analisadas. Esse procedimento permite quantificar diversos efeitos nas amostras por meio do expoente da evolução temporal do deslocamento quadrático médio aproximado. Em particular, para as amostras analisadas, foi identificada uma dinâmica subdifusiva em pequenos tempos. Devido à característica comum de difusão anômala em ambos os sistemas, os resultados obtidos aqui dão suporte a possíveis modelos que assumem a presença desse tipo de difusão.

Palavras-chave: Dinâmica difusiva. Movimento de animais. Difusão de portadores de carga.

ABSTRACT

In the present work, we investigate the diffusive dynamics in two types of natural systems, one biological and other physical-chemical. For the biological system, represented by a fish swimming in a circular arena (aquarium), we used a technique of data acquisition called tracking. With this approach, it was possible to analyze several aspects of fish movement as the preferred positions, angles, speeds, and periods of activity and inactivity. Through the temporal evolution of the fish mean square displacement, the dynamics was identified as superdiffusive. When compared with other animals, the results for one fish indicated differences and possible universalities. For the physical-chemical system, it was proposed an approximate mean square displacement obtained from the electrical conductivity, which considers the possibility of the presence of various types of charge carriers. By using this approach it was possible to make a connection with equivalent circuit models and, by means of electrical impedance spectroscopy measures, a few liquid samples were analyzed. This procedure allows to quantify several effects on the samples via the exponent of the temporal evolution of the approximate mean square displacement. In particular, in the samples analyzed, it was identified a subdiffusive dynamics. Due to the common anomalous diffusion feature in both systems, the achievements obtained here give support to possible models that assume the presence of this type of diffusion.

Keywords: Diffusive dynamics. Animal movement. Charge carrier diffusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Problemas na identificação de animais em vídeos	20
Figura 1.2	Identificação de padrões característicos de animais em vídeos – Ilustração do método do <i>idTracker</i>	21
Figura 1.3	Exemplo da identificação de padrões característicos de animais em vídeos com o <i>idTracker</i>	22
Figura 1.4	Ilustração da obtenção de trajetórias quando há cruzamentos	24
Figura 1.5	Tela principal do software <i>idTracker</i> mostrando os diversos parâmetros e etapas do processo de <i>tracking</i>	25
Figura 2.1	Fotografia de um peixe Platy	31
Figura 2.2	Esboço da montagem experimental para o estudo do peixe em uma arena circular	32
Figura 2.3	Exemplo representativo da trajetória de um peixe	33
Figura 2.4	Exemplo representativo da trajetória do peixe com a adição do eixo do tempo	34
Figura 2.5	Distribuição de probabilidades das distâncias em relação à borda da arena	35
Figura 2.6	Potencial radial calculado a partir dos dados de peixes	38
Figura 2.7	Exemplos representativos do comportamento de $\langle r^2(t) \rangle$ para quatro medidas experimentais diferentes	40
Figura 2.8	Deslocamento quadrático médio para um peixe em uma arena circular	41
Figura 2.9	Comportamento de $\langle r^2(t) \rangle$ para um peixe em duas arenas de tamanhos diferentes	41
Figura 2.10	Funções de estrutura de ordem q	44
Figura 2.11	Comportamento linear de $\varrho(q)$	44
Figura 3.1	Exemplos representativos de séries temporais das velocidades	47
Figura 3.2	Exemplos representativos de distribuições de probabilidade de v com diferentes amostragens dos dados	48

Figura 3.3	Distribuição de probabilidades das velocidades v	49
Figura 3.4	Análise da distribuição de probabilidades das velocidades	50
Figura 3.5	Função probabilidade de sobrevivência das velocidades	51
Figura 3.6	Ilustração da definição dos ângulos de direção do peixe, $\theta(t)$	52
Figura 3.7	Distribuição de probabilidades dos ângulos $\theta(t)$	53
Figura 3.8	Distribuição de probabilidades das velocidades angulares ν	55
Figura 3.9	Distribuição cumulativa de probabilidades das velocidades angulares ν	56
Figura 3.10	Distribuição de probabilidades das velocidades angulares ν e o ajuste com a distribuição arqueada de Cauchy	57
Figura 3.11	Gráfico da distribuição dos ângulos $\phi(\nu; \tilde{\zeta})$	59
Figura 3.12	Parâmetro $\tilde{\zeta}(\tau)$ em função do intervalo de amostragem τ	59
Figura 3.13	Análise de flutuação destendenciada (DFA) das séries temporais das velocidades dos peixes, $v(t)$	61
Figura 3.14	Análise de flutuação destendenciada (DFA) das séries temporais dos ângulos (direções) dos peixes, $\theta(t)$	62
Figura 4.1	Velocidades angulares ν em função das velocidades v	65
Figura 4.2	Ilustração da definição dos períodos de atividade τ_{ativo}	66
Figura 4.3	Distribuição dos períodos de atividade τ_{ativo}	67
Figura 4.4	Distribuição espacial dos tempos de inatividade λ	69
Figura 4.5	Distribuições de probabilidades dos tempos de inatividade λ (Linha média)	70
Figura 4.6	Distribuições de probabilidades dos tempos de inatividade λ (His- tograma)	71
Figura 4.7	Gráfico dos valores de $\bar{\gamma}$ em função da v de corte	73
Figura 4.8	Análise de flutuação destendenciada (DFA) dos tempos τ_{ativo} e λ	74
Figura 5.1	Aparato experimental para as medidas de impedância elétrica	85
Figura 5.2	Ilustração de eletrodos circulares utilizados nas medidas de impe- dância elétrica	86
Figura 5.3	Comportamento de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ calculado via diferentes métodos	93
Figura 5.4	Comparação entre o modelo de Jonscher e uma extensão	94
Figura 5.5	Circuito resistor-capacitor (RC)	95

Figura 5.6	Circuito resistor-capacitor (RC) em série com um elemento CPE . .	96
Figura 5.7	Condutividade em função da frequência para as amostras de água + 3 μ l de KCl e de cristal líquido termotrópico E7	97
Figura 5.8	Comportamento difusivo dos portadores de carga nas amostras de água + 3 μ l de KCl e de cristal líquido termotrópico E7	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Tabela de comparação entre os resultados com o peixe e outros animais	75
------------	---	----

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1 RASTREAMENTO VIA IMAGENS E TÉCNICAS DE ANÁLISE DE DADOS	19
1.1 SEGUINDO O MOVIMENTO DE ANIMAIS: O SOFTWARE <i>idTracker</i>	20
1.1.1 Realizando o <i>tracking</i>	22
1.2 ALGUMAS TÉCNICAS PARA A ANÁLISE DE DADOS	27
2 DINÂMICA DE UM PEIXE EM UMA ARENA CIRCULAR: POSIÇÕES	29
2.1 PEIXES EM UMA ARENA CIRCULAR	30
2.1.1 Procedimento experimental	31
2.2 TRAJETÓRIAS	33
2.3 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DAS POSIÇÕES	35
2.4 DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO	38
2.5 FUNÇÕES DE ESTRUTURA DE ORDEM q	42
3 DINÂMICA DE UM PEIXE EM UMA ARENA CIRCULAR: VELOCIDADES E ÂNGULOS	46
3.1 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DAS VELOCIDADES	46
3.2 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS ÂNGULOS	52
3.3 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DAS VELOCIDADES ANGULARES	55
3.4 UM POUCO SOBRE O PARÂMETRO $\tilde{\zeta}(\tau)$	58
3.5 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO NAS VELOCIDADES	60
3.6 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO NOS ÂNGULOS	61
4 DINÂMICA DE UM PEIXE EM UMA ARENA CIRCULAR: PERÍODOS DE ATIVIDADE E DE INATIVIDADE	64

4.1	DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS PERÍODOS DE ATIVIDADE	64
4.2	DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS PERÍODOS DE INATIVIDADE	68
4.3	CORRELAÇÕES NOS PERÍODOS DE ATIVIDADE E DE INATIVIDADE	72
4.4	DISCUSSÃO	74
4.5	CONCLUSÕES	79
5	DINÂMICA DE PORTADORES DE CARGA	81
5.1	DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO, CONDUTIVIDADE E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	81
5.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	83
5.2.1	Dinâmica de íons via medidas de impedância elétrica	84
5.3	DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO APROXIMADO A PARTIR DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	86
5.3.1	Caso com vários tipos de portadores de carga	87
5.4	DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO APROXIMADO A PARTIR DE DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	91
5.4.1	Análise de dados experimentais por meio de circuitos equivalentes	95
5.4.2	Difusão de portadores de carga em amostras líquidas	97
5.5	CONCLUSÕES	100
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
	APÊNDICE A – UMA BREVE DISCUSSÃO SOBRE DINÂMICA ESTOCÁSTICA	103
	APÊNDICE B – MÉTODOS <i>BOOTSTRAPPING</i>, DFA, MÍNIMOS QUADRADOS E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO	110
B.1	MÉTODO <i>BOOTSTRAPPING</i>	110
B.2	ANÁLISE DE FLUTUAÇÕES DESTENDENCIADAS (DFA)	111
B.3	MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS	112
B.4	COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO \tilde{R}^2	114

APÊNDICE C – TEOREMA DA FLUTUAÇÃO-DISSIPAÇÃO	116
REFERÊNCIAS	119

INTRODUÇÃO

Uma das épocas de destaque para os estudos de processos difusivos foi o ano de 1828, quando o botânico Robert Brown publicou um artigo sobre o movimento aleatório incessante, em água, de partículas de pólen das plantas⁽¹⁾. Isso desencadeou esforços de diferentes cientistas, como Giovanni Cantoni e Ignace Carbonelle, na direção de explicar teoricamente esse movimento⁽²⁾. Mais tarde, percebeu-se que esse movimento aleatório está relacionado a flutuações termodinâmicas e que está presente não só em problemas de física e de biologia, mas também em matemática financeira e ciências sociais em geral⁽³⁾.

Em 1905, Albert Einstein publicou um artigo⁽⁴⁾ em que ele formulou o problema de movimento aleatório assumindo que partículas realizam uma dinâmica irregular, na direção do eixo x , devido ao movimento molecular do líquido. Um de seus resultados centrais pode ser resumido da seguinte maneira: o deslocamento quadrático médio, $\langle x^2 \rangle$, realizado por uma partícula browniana esférica de raio a no tempo t , é dado por

$$\langle x^2 \rangle = \left(\frac{R_g T}{3\pi N_{av} a \gamma} \right) t, \quad (1)$$

em que T é a temperatura, γ é o coeficiente de viscosidade do fluido, R_g é a constante dos gases e N_{av} é o número de Avogadro. Em seu estudo, Einstein empregou uma equação de difusão para a evolução da distribuição de partículas, portanto, relacionada com a probabilidade de encontrar uma partícula em uma posição. Várias verificações experimentais das previsões teóricas feitas por Einstein, como a de Jean Perrin em 1909⁽⁵⁾, foram importantes para estabelecer uma base sólida para se acreditar na existência de átomos.

Com o mesmo objetivo de Einstein, uma outra abordagem para o problema foi proposta pelo físico Paul Langevin⁽⁶⁾ em 1908, mas, dessa vez, fundamentada em uma equação diferencial estocástica^a para o movimento de partículas. Essa equação teve como base a segunda lei de Newton. O que Langevin fez foi incorporar os efeitos de colisões discretas adicionando à equação de movimento uma força correspondente a flutuações aleatórias⁽⁸⁾

^aO termo estocástico está relacionado a algum tipo de ruído ou influência imprevisível do meio sobre o sistema⁽⁷⁾.

(veja o Apêndice A para mais detalhes).

Ainda utilizando ideias probabilísticas para a descrição do movimento, existe uma linha de trabalho teórica atribuída a Adriaan Fokker e Max Planck⁽⁹⁾, que está associada ao formalismo de Langevin e que pode ser encarada como uma generalização da equação de difusão obtida por Einstein (veja o Apêndice A). Nela, lida-se com uma equação diferencial parcial determinística para a densidade de probabilidades⁽⁸⁾. Quanto a aplicações, abordagens relacionadas à teoria do movimento browniano têm encontrado uso em muitos contextos específicos de diversas áreas do conhecimento, como: em *geografia*, no fenômeno da sedimentação, em que a gravidade pode ser incorporada ao movimento browniano⁽¹⁰⁾; em *astronomia*, nas flutuações encontradas em forças agindo em uma estrela⁽¹⁰⁾; em *bioquímica*, especificamente em suspensões coloidais⁽¹¹⁾; e em *robótica*, em que utilizou-se um algoritmo fundamentado no movimento browniano capaz de planejar rotas livres de colisão a partir de dados de um terreno para planejar trajetórias de robôs⁽¹²⁾.

Em suma, tem-se que as abordagens propostas para o movimento aleatório de partículas passam por cálculos envolvendo quantidades médias e/ou distribuições de probabilidades para as variáveis do movimento. Isso, de alguma forma, permite investigar e comparar diferentes sistemas sob o ponto de vista de sua dinâmica difusiva. Se ela for browniana e sem forças externas, o deslocamento quadrático médio deve evoluir linearmente com o tempo (equação (1)). Contudo, em muitos casos, o sistema apresenta uma dinâmica difusiva não browniana, o que será discutido a seguir.

Historicamente, já em 1926, uma exceção à dependência temporal linear do deslocamento quadrático médio (equação (1)) foi analisada por Lewis Fry Richardson. Ele observou, para a difusão relativa de duas partículas em um fluxo turbulento, um comportamento fortemente não browniano⁽¹³⁾. Diante disso, Richardson introduziu a noção de difusão anômala e usou uma equação de difusão para a densidade de probabilidades com a difusividade dependente da separação r entre as partículas. Como resultado, ele encontrou uma potência do tempo para o deslocamento quadrático médio de r , nesse caso, como sendo $\langle r^2(t) \rangle \propto t^3$, portanto, diferente do previsto pelo movimento browniano (equação (1)).

Recentemente, o avanço das técnicas experimentais tem permitido a descoberta de desvios significativos da difusão browniana em uma variedade de sistemas animados e inanimados⁽¹⁴⁾. Vários experimentos que usam essas técnicas demonstram a difusão não

browniana de células biológicas e a de partículas dentro dessas células⁽¹⁵⁾, por exemplo. Similarmente, o movimento não browniano é geralmente revelado em partículas passivas dentro de líquidos complexos⁽¹⁴⁾. O estudo de Golding e Cox mostra mais um dos resultados nessa área, a saber: moléculas de RNA^b (mRNA) também descrevem movimento difusivo não browniano⁽¹⁶⁾. Alguns outros exemplos são: *mercado de ações*, em que R. N. Mantegna e H. E. Stanley⁽¹⁷⁾ discutiram vários aspectos da evolução temporal das variações diárias dos índices do mercado de ações, que podem ser relacionados a um comportamento difusivo não browniano; e *estimativas de inundações e secas extremas*, em que um modelo de movimento browniano correlacionado foi aplicado para prever inundações a partir de dados de 1000 barragens de água⁽¹⁸⁾. Essas dinâmicas não brownianas, chamadas também de anômalas, podem apresentar diferentes origens físicas, as quais têm sido identificadas a partir de uma cuidadosa análise de dados em conexão com modelos teóricos.

Comumente, a difusão anômala tem sido relacionada a uma lei de potência⁽¹⁴⁾ do tipo

$$\langle r^2(t) \rangle = A t^\alpha \quad (2)$$

para o deslocamento quadrático médio com o expoente de difusão anômala α (com $\alpha \neq 1$) e o coeficiente de difusão generalizado A com dimensões físicas de $\text{cm}^2 \text{s}^{-\alpha}$. Se $\alpha < 1$, dizemos que o processo é subdifusivo por evoluir mais lentamente do que no caso browniano. Se $\alpha > 1$, o processo é mais rápido do que no caso browniano e é dito superdifusivo. Quando $\alpha = 2$, tem-se o comportamento balístico, em que o objeto que se difunde praticamente não muda de direção⁽¹⁹⁾.

Uma dinâmica tipo difusiva, anômala ou não, não se restringe somente a partículas microscópicas ou células. Por exemplo, alguns sistemas que apresentam grande complexidade em sua dinâmica envolvem movimento de animais, que, em diversas situações, podem ser estudados empregando-se modelos e técnicas de descrições teóricas como as de Einstein, Langevin, Fokker-Planck e generalizações. Realmente, vários pesquisadores têm usado modelos de difusão na investigação do movimento de organismos observados na natureza⁽²⁰⁾. Insetos, em particular, talvez devido ao seu tamanho, são organismos que oferecem um acesso experimental mais simples e, de fato, vêm sendo um foco ativo de pes-

^bO ácido ribonucleico (ARN) - *ribonucleic acid* (RNA) - é o responsável pela síntese de proteínas da célula.

quisa nessa área^(21,22). Além disso, modelos de difusão têm sido utilizados para analisar registros históricos da dinâmica de invasão de espécies introduzidas em um ambiente^(23,24).

Pelo menos em uma primeira aproximação, o movimento de um grupo de organismos pode ser tratado como um processo difusivo, sendo os indivíduos considerados caminhantes aleatórios⁽²⁰⁾ e, portanto, com a possibilidade de se empregar as ideias relacionadas ao movimento browniano. Por outro lado, caminhantes aleatórios que não têm uma tendência direcional fixa, mas apresentam uma distribuição tendenciada dos ângulos de mudanças de direção, podem levar à difusão não aleatória. Assim, passos sucessivos não são mais estatisticamente independentes e o processo é geralmente chamado de caminhada aleatória correlacionada. Vários pesquisadores têm usado caminhadas desse tipo para modelar o movimento de animais^(22,25-27). Heterogeneidades espaciais no ambiente podem, também, induzir desvios da difusão browniana. Elas são representadas, por exemplo, por um coeficiente de difusão dependente da posição, $D(x)$, na equação de difusão. De fato, dependendo da escolha do animal a ser estudado, testar experimentalmente o efeito dessas heterogeneidades é uma linha de pesquisa com diversas aplicações. No estudo do movimento de peixes, por exemplo, a investigação da dinâmica pode ser feita diretamente a partir das posições, assim como Jean Perrin⁽⁵⁾ fez em seus estudos experimentais do movimento browniano.

Em alguns casos, diferentemente do que ocorre para várias espécies de animais, não se consegue diretamente o acesso experimental às posições e, portanto, outras técnicas experimentais devem ser empregadas para a investigação da dinâmica difusiva. Tipicamente, no estudo da difusão de íons em sólidos, vidros e líquidos, acessar dados de condutividade é possível usando medidas de impedância elétrica, porém parece impraticável obter facilmente as posições individuais dos íons nos dias atuais. Sendo assim, em um estudo sobre um sistema físico-químico, esse pode ser justamente o caso. Empregando dados de espectroscopia de impedância elétrica, existem muitos estudos sobre difusão de íons^(28,29), como em: cerâmicas⁽³⁰⁾, fluxo sanguíneo de humanos⁽³¹⁾, células combustíveis^(32,33), sólidos de silício⁽³⁴⁾, monitoramento de infecções em feridas⁽³⁵⁾, mecanismo de polarização em sólidos de óxido de níquel⁽³⁶⁾, resposta elétrica da água^(37,38), células líquido-cristalinas⁽³⁹⁾ e caracterização térmica de baterias celulares⁽⁴⁰⁾ e de óleos⁽⁴¹⁾.

Nesta tese, o objetivo geral é estudar a dinâmica difusiva em dois contextos: um biológico e outro físico-químico. Esse cenário de investigação faz parte das pesquisas desenvol-

vidas no Grupo de Pesquisa em Física Estatística e Sistemas Complexos da Universidade Estadual de Maringá (Complex Lab - UEM, <<http://complex.pfi.uem.br>>). Esta tese está associada a algumas dessas pesquisas de que participei, as relacionadas à dinâmica de aniquilação de defeitos topológicos em cristais líquidos (sistema físico-químico)^(42,43) e à dinâmica difusiva do protozoário causador da doença de Chagas (sistema biológico)⁽⁴⁴⁾.

Especificamente, um dos focos deste estudo é investigar a dinâmica de um peixe em uma arena (aquário) circular, que tem como técnica de partida a obtenção de posições a partir de imagens, a exemplo do que foi feito nos estudos sobre protozoários⁽⁴⁴⁾ e sobre a aniquilação de defeitos topológicos^(42,43). Assim, no âmbito metodológico, esta tese está direcionada a uma visão ampla de vários aspectos de dinâmica difusiva. Por outro lado, sob o enfoque do sistema investigado, tem-se a intenção de fazer um estudo amplo da dinâmica de um tipo de peixe em uma dada condição experimental. Nesse sentido, há um contraste com várias outras investigações que abordaram a dinâmica de movimento de vários peixes ou algum aspecto mais específico de um peixe⁽⁴⁵⁻⁵³⁾.

No caso do sistema físico-químico, almeja-se acessar a dinâmica de portadores de carga em uma célula eletrolítica. Quando há apenas um tipo de portador de carga, o desvio quadrático médio tem sido amplamente investigado para sistemas como vidros⁽⁵⁴⁾, polímeros⁽⁵⁵⁾ e sólidos desordenados⁽⁵⁶⁾. Nessa investigação, do ponto de vista teórico, estende-se esse desvio quadrático médio para o caso em que há a possibilidade de vários tipos de portadores de carga; em seguida, emprega-se esse resultado para analisar modelos de circuitos equivalentes, investigar dois tipos de amostras líquidas, e verificar a possibilidade de seu uso nesses contextos.

Para fins deste estudo, divide-se esta tese como segue. Os Capítulos 1, 2, 3 e 4 são dedicados ao estudo da dinâmica do peixe em uma arena circular. O Capítulo 1 trata da técnica de coleta de dados a partir de imagens e também das técnicas estatísticas básicas para a análise dos dados; o Capítulo 2 apresenta o procedimento experimental utilizado, bem como os resultados relacionados às posições; o Capítulo 3 discute os resultados no âmbito das velocidades e ângulos; e o Capítulo 4 aborda a dinâmica dos períodos de atividade e de inatividade, finalizando com uma síntese de todos os resultados sobre peixes e suas conclusões.

O Capítulo 5 é dedicado inteiramente à dinâmica de portadores de carga e, nele, apresenta-se brevemente a técnica experimental de espectroscopia de impedância elétrica,

a abordagem teórica, sua aplicação a modelos de circuitos equivalentes e a amostras líquidas, e as conclusões. Para implementar esse estudo, estende-se primeiramente a teoria que envolve apenas um tipo de íon para a possibilidade de vários tipos deles. Essa extensão se justifica porque vários tipos de portadores de carga podem ser relevantes no processo de condução elétrica em líquidos.

Além dos capítulos, há três apêndices que integram esta tese. O Apêndice A contém uma breve descrição sobre desenvolvimentos de pesquisas envolvendo aspectos estocásticos, que servem como base para as comparações feitas com os resultados obtidos ao longo dos capítulos. O Apêndice B, por sua vez, apresenta o método *bootstrapping* para o cálculo de intervalos de confiança, a técnica da análise de flutuação destendenciada (DFA) aplicada no estudo de correlações, o método de mínimos quadrados utilizado para realizar o ajuste de modelos e o teste aplicado para calcular a eficiência de um modelo quando comparado aos dados experimentais (\bar{R}^2). Por fim, o Apêndice C considera o teorema da flutuação-dissipação, que relaciona a condutividade elétrica com a função da autocorrelação da densidade de corrente elétrica.

Com relação à notação, no decorrer deste texto, utiliza-se o símbolo $[\dots]_{95\%}$ para representar o intervalo de confiança de alguma quantidade calculado pelo método *bootstrapping*⁽⁵⁷⁾ (Apêndice B).

CAPÍTULO 1

RASTREAMENTO VIA IMAGENS E TÉCNICAS DE ANÁLISE DE DADOS

Uma maneira de coleta de dados da dinâmica de animais que vem sendo crescentemente utilizada é a da análise de imagens e vídeos mediante a técnica chamada *tracking*. Essa técnica, que tem alta resolução espacial e temporal, consiste em identificar e seguir qualquer objeto em um vídeo ou sequência de imagens, o que permite analisar os sistemas do ponto de vista do movimento ou da trajetória de algum objeto. Por exemplo, com essa técnica, foi possível participar da investigação sobre como se dá a aniquilação de defeitos topológicos em cristais líquidos^(42,43).

Apesar de seus recentes avanços mais contundentes, o *tracking* teve origem no início do século XX⁽¹⁴⁾. Provavelmente, devido às discussões com Langevin^(58,59), a relação de Einstein (equação (1)) conduziu Perrin à primeira extensiva e sistemática medida da difusão de partículas microscópicas para determinar o número de Avogadro N_{av} ⁽⁵⁾. Enquanto Perrin conseguiu apenas medir trajetórias curtas e precisou usar médias de medidas realizadas em partículas que não eram idênticas, foi Ivar Nordlund, em 1914, quem teve a ideia de utilizar placas em movimento para realizar o *tracking* por mais tempo e conseguir trajetórias mais longas⁽⁶⁰⁾. Dessa forma, Nordlund conseguiu produzir séries temporais das posições de gotículas de mercúrio e, da análise separada de cada trajetória individual, determinou coeficientes de difusão das gotículas.

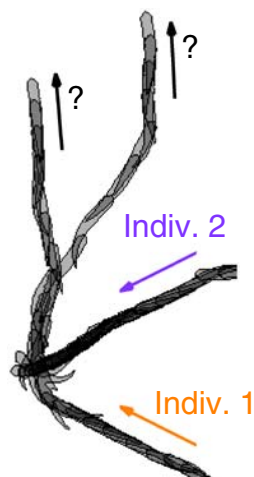
Neste capítulo, apresentam-se métodos e técnicas experimentais e estatísticas largamente utilizadas em estudos da dinâmica de animais. Nesta investigação, opta-se por explorar minuciosamente a dinâmica de peixes isolados, portanto, considera-se apenas um peixe de cada vez em um experimento. Como a técnica empregada permite fazer o estudo de vários peixes em conjunto, e diante da possibilidade de investigações futuras com vários peixes, a seção 1.1 é de caráter geral em relação à técnica de *tracking*, pois trata de situações com uma quantidade genérica de animais. E a seção 1.2 apresenta técnicas básicas de análise de dados utilizadas em nossa investigação sobre o movimento do peixe em estudo. Embora a tradução para a língua portuguesa seja “rastreamento”,

neste trabalho, utiliza-se a palavra em inglês *tracking* para se referir a essa técnica.

1.1 SEGUINDO O MOVIMENTO DE ANIMAIS: O SOFTWARE *idTracker*

Quando se trata da dinâmica de movimento de animais, principalmente quando em grupo, podem existir contatos entre os indivíduos e cruzamentos em suas trajetórias, o que dificulta bastante a identificação correta de cada trajetória individual, como ilustra a Figura 1.1. De fato, na maioria dos métodos atuais de *tracking*, os algoritmos não são muito eficientes nesse sentido e trocam as identificações dos animais ou até mesmo as perdem. Mesmo que a taxa de identificações erradas seja baixa, qualquer erro que acontece se propaga pelo resto do experimento.

Figura 1.1 – Problemas na identificação de animais em vídeos



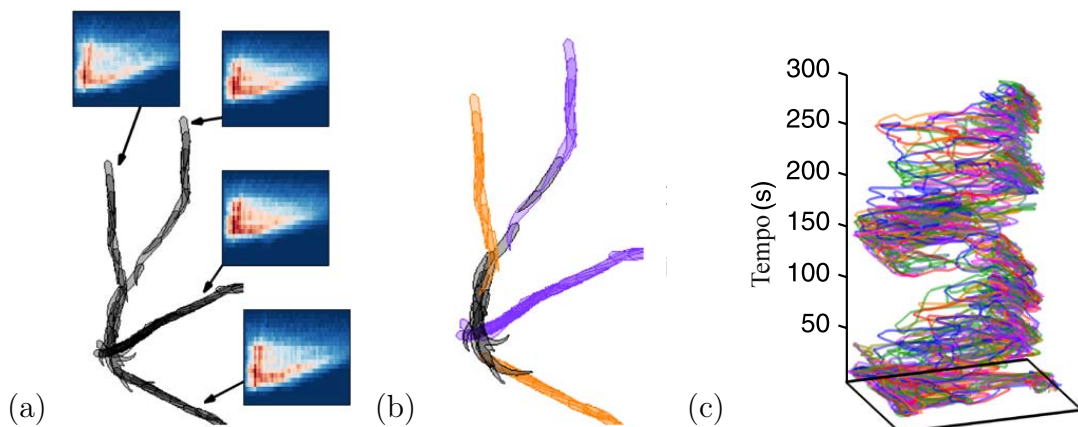
Fonte: Figura adaptada⁽⁶¹⁾.

Um modo de contornar esses possíveis erros é corrigir manualmente as identificações, mas isso, muitas vezes, não é muito prático por limitar o tempo dos experimentos e exigir um grande esforço manual^(62,63). Uma outra forma é utilizar marcadores (de cor, por exemplo) para ajudar os algoritmos a identificar os animais sem erro por tempos mais longos⁽⁶⁴⁾, mas isso pode prejudicar o comportamento efetivo do animal⁽⁶⁵⁾, devido aos efeitos químicos e, em alguns casos, mecânicos das marcações. Especificamente, a maioria das técnicas tenta manter a identificação correta dos indivíduos considerando a posição antes e depois de um cruzamento, conforme ilustrado na Figura 1.1⁽⁶⁶⁾. Uma técnica alternativa, mas um pouco mais trabalhosa, é utilizar várias câmeras para fazer um *tracking* tridimensional, com a vantagem de diminuir a proporção de cruzamentos entre indivíduos devido ao maior número de câmeras^(67,68).

Com o intuito de contornar essas dificuldades, o grupo de pesquisa espanhol coordenado por de Polavieja, o qual se situa no Instituto Cajal em Madrid, desenvolveu um software bastante eficaz na identificação de animais nas mais variadas situações. Esse software, utilizado neste trabalho, é denominado *idTracker* e está disponível *on-line* (<http://www.idtracker.es/>).

A metodologia do *idTracker* se baseia em extrair do vídeo uma espécie de assinatura ou impressão digital de cada indivíduo, como mostra a Figura 1.2-(a). Essas assinaturas características são usadas para identificar os indivíduos em cada quadro que compõe o vídeo, mantendo as identidades corretas mesmo depois de cruzamentos ou oclusões, como mostram as trajetórias em cor laranja e roxa na Figura 1.2-(b) - a cor preta indica que nenhuma identificação pôde ser realizada. As trajetórias são obtidas pela junção dos centros dos indivíduos identificados e um algoritmo adicional estima a posição deles nas regiões em que os animais se sobrepõem. Desse modo, as trajetórias podem ser obtidas com 99,7% de identificações corretas em média⁽⁶¹⁾ (Figura 1.2-(c)). Outra vantagem é que o processo é 100% automático e consegue minimizar a propagação de erros, resultando em identificações corretas mesmo para vídeos de longa duração.

Figura 1.2 – Identificação de padrões característicos de animais em vídeos – Ilustração do método do *idTracker*



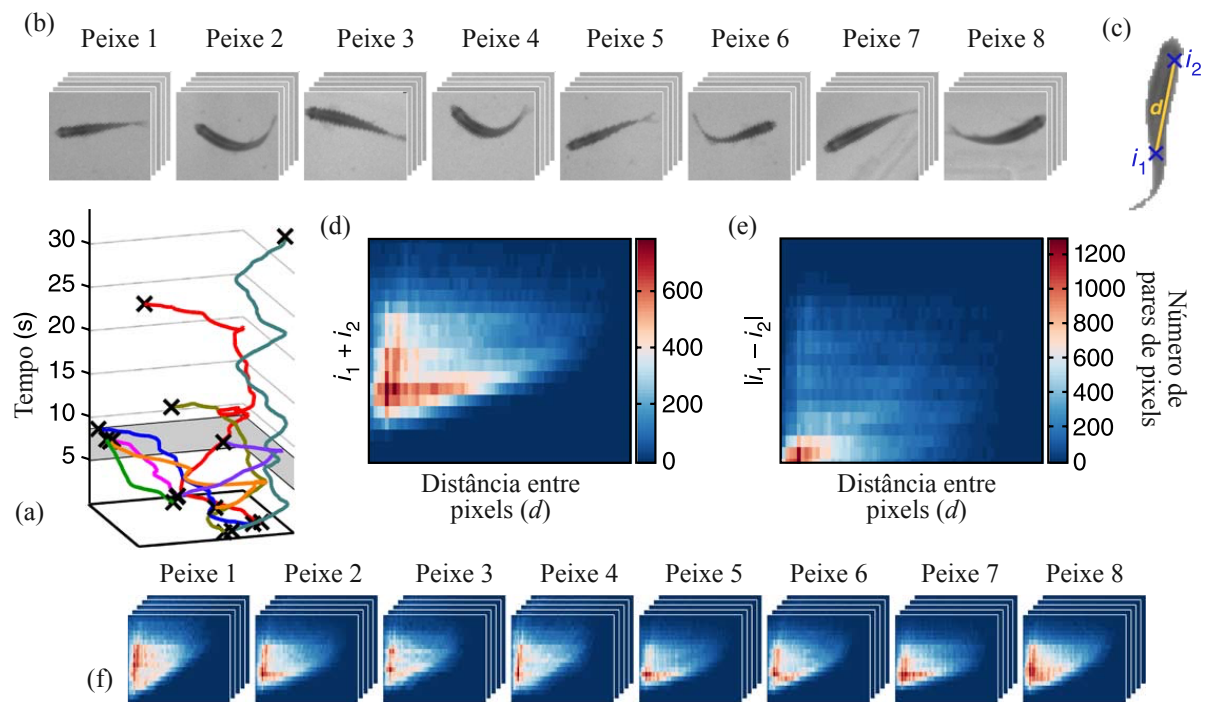
Fonte: Figura adaptada de⁽⁶¹⁾.

A seguir, serão apresentados mais alguns detalhes sobre o processo de *tracking* do *idTracker*, a sua interface do usuário e os parâmetros que devem ser ajustados. Por se tratar de uma subseção de interesse mais técnico sobre o *tracking*, ela pode ser omitida em uma primeira leitura.

1.1.1 Realizando o *tracking*

Como visto, a ideia chave do *idTracker* consiste em encontrar automaticamente uma assinatura característica de cada animal que permite a identificação dele por todo um vídeo ou sequência de imagens. Para fazer isso, o primeiro passo é extrair dos dados um conjunto de imagens de referência para cada animal, o que é conseguido analisando quaisquer porções do vídeo em que todos os indivíduos estão separados. Dessa forma, um grande número de imagens de referência pode ser obtido para a geração da assinatura de cada indivíduo. Um exemplo é mostrado na Figura 1.3-(a), em que cada cor representa a trajetória de um animal. Ao final dessa etapa, cada animal é caracterizado por um conjunto de imagens de referência com diferentes posturas, conforme ilustra a Figura 1.3-(b) para o exemplo de peixes.

Figura 1.3 – Exemplo da identificação de padrões característicos de animais em vídeos com o *idTracker*



Fonte: Figura adaptada⁽⁶¹⁾.

As imagens restantes no vídeo são analisadas por meio da comparação com as imagens de referência coletadas. Para fazer essa comparação, é realizada uma transformação em todas as imagens a fim de obter uma assinatura característica um pouco mais precisa. O objetivo dessa transformação é calcular as intensidades de cada par de pixels (i_1 e i_2) e a distância d entre eles (Figura 1.3-(c)). Isso transforma a imagem em um conjunto

de pontos no espaço 3D formado por (d, i_1, i_2) , conhecido como correlograma de cores da imagem⁽⁶⁹⁾. Para aumentar a eficiência computacional e, ao mesmo tempo, manter a estrutura para a identificação dos indivíduos, o *idTracker* transforma a imagem para o espaço 2D representado por $(d, i_1 + i_2)$. É obtido, então, um mapa de intensidades (Figura 1.3-(d)) e, similarmente, um mapa de contrastes para o espaço $(d, |i_1 - i_2|)$ (Figura 1.3-(e)). Esses mapas dão uma assinatura característica mais precisa para cada animal (note que é mais fácil distinguir visualmente os mapas de diferentes indivíduos na Figura 1.3-(f) do que nas imagens originais na Figura 1.3-(b)). Esses mapas são invariantes sob translações e rotações, e somente as intensidades e as distâncias euclidianas são usadas. Eles também são consistentes com respeito a mudanças na postura, já que cada animal é definido por um grande conjunto de imagens de referência com diferentes posturas.

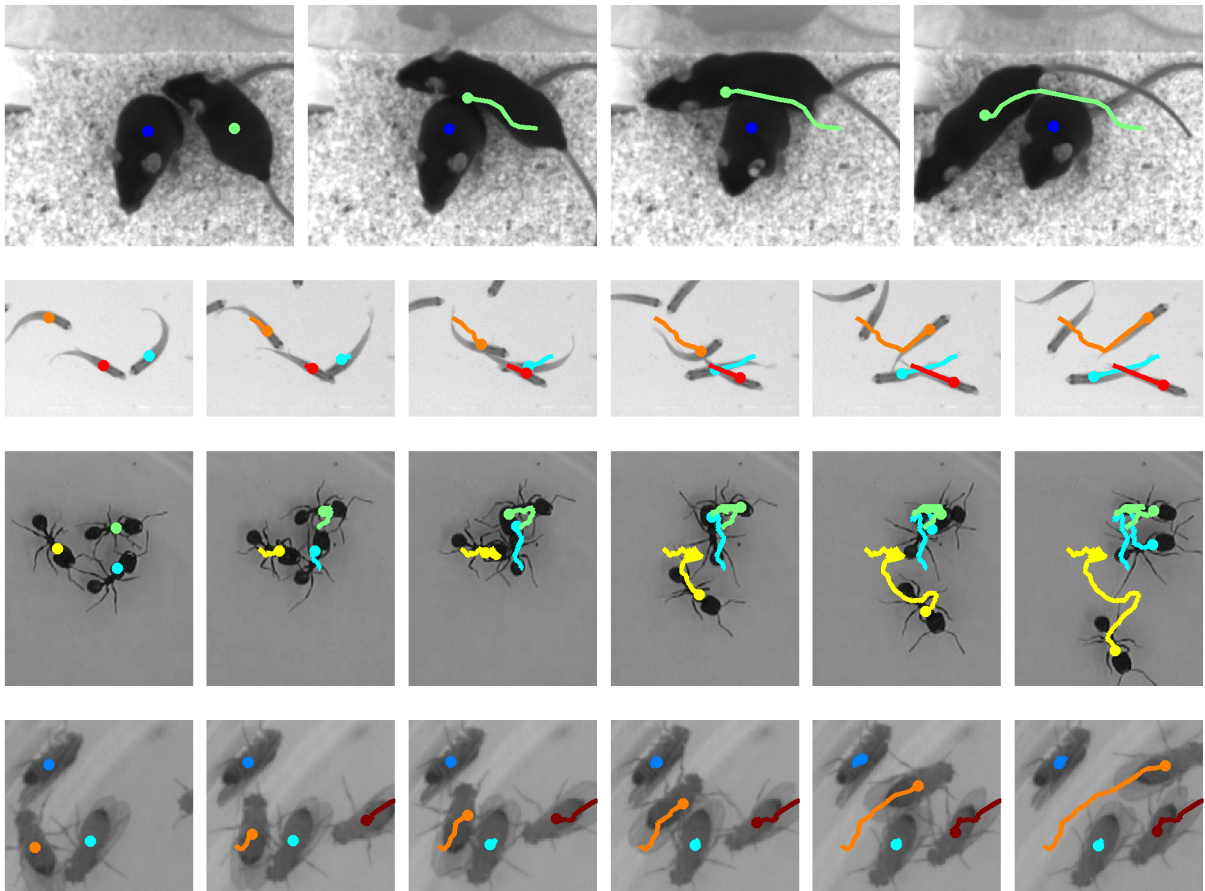
Por mais que a identificação dos animais seja bastante eficiente com o *idTracker*, as trajetórias identificadas eventualmente deixam espaços vazios nas regiões onde existem cruzamentos ou oclusões. Esses espaços vazios são preenchidos pelo próprio software por um algoritmo que estima a posição de cada animal a partir das imagens identificadas antes e depois dos cruzamentos ou oclusões. A Figura 1.4 mostra alguns exemplos de trajetórias estimadas nessas situações. O resultado de um *tracking* feito com o *idTracker* inclui, além das trajetórias, um cálculo da probabilidade de o animal estar corretamente identificado em cada quadro.

Condições para o sistema

As configurações mínimas para que o *idTracker* tenha uma performance eficiente são relativamente acessíveis. Ele funciona em computadores comuns (com um mínimo de 8 GB de memória RAM) e aceita vídeos em formato de arquivos descomprimidos ou com uma compressão de alta-qualidade gravados por câmeras comuns com um intervalo de 0,5 a 2 quadros por segundo.

A resolução do vídeo deve ser alta o bastante para permitir a distinção entre os animais e a arena experimental, a qual deve ter lados de 15 a 20 vezes o tamanho do animal; logo, uma câmera com resolução de 1080×1080 pixels é suficiente⁽⁶¹⁾. Vale notar que o *idTracker*, embora robusto para pequenas heterogeneidades, exige uma iluminação homogênea, o que influencia nos valores de limites indicados acima. Também, os animais devem ter um contraste suficiente com o fundo da arena para facilitar a segmentação ou a subtração

Figura 1.4 – Ilustração da obtenção de trajetórias quando há cruzamentos



Fonte: Figura adaptada⁽⁶¹⁾.

do fundo.

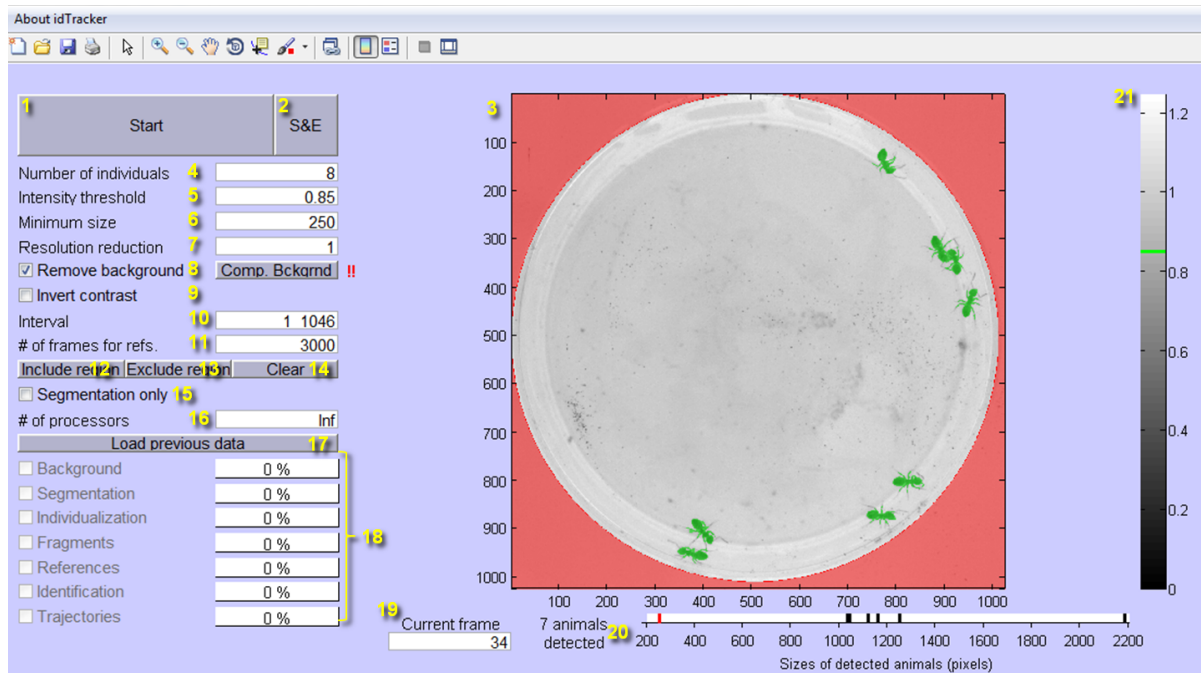
O número máximo de animais que foi testado em grupo é 20, mas esse valor depende da espécie do animal e das condições experimentais⁽⁶¹⁾. Experimentalmente, um dos fatores limitantes não é a identificação de vários animais diferentes, mas o limite prático que é imposto pelo modo de se extrair as imagens de referência, modo este que pode ser dificultado por altas densidades de animais em que cruzamentos e oclusões acontecem muitas vezes. A extração das imagens de referência por si só exige um comprimento mínimo de 5 min para o vídeo.

A interface do usuário e os parâmetros do *tracking*

Quando se executa o *idTracker*, a primeira janela que aparece permite carregar o arquivo de vídeo do experimento. Em seguida, aparece a tela principal do software, mostrada na Figura 1.5.

Nessa tela, diversos parâmetros são exigidos do usuário para que o *tracking* tenha a

Figura 1.5 – Tela principal do software *idTracker* mostrando os diversos parâmetros e etapas do processo de *tracking*



Fonte: Figura adaptada⁽⁶¹⁾.

melhor performance possível. A lista descritiva desse parâmetros é: 1 - botão de início do *tracking*; 2 - botão de salvar e sair; 3 - janela de visualização principal; 4 - número de indivíduos; 5 - limiar para a segmentação; 6 - tamanho mínimo; 7 - redução de resolução; 8 - remoção do fundo; 9 - inverter contraste; 10 - intervalo; 11 - número de quadros por referência; 12 - região de interesse; 13 - excluir região; 14 - limpar região de interesse e regiões excluídas; 15 - somente segmentação; 16 - número de processadores; 17 - carregar dados prévios; 18 - indicadores dos processos; 19 - quadro atual; 20 - resumo dos indivíduos detectados; e 21 - barra de cores. O procedimento se apresenta da seguinte forma:

- O primeiro passo é informar o número de indivíduos, o que é feito na caixa 4;
- É possível escolher, também, o tipo de contraste. Na configuração padrão, o sistema procura por animais escuros em um fundo claro. Isso pode ser invertido na caixa 9;
- Outra etapa importante é a de selecionar a região de interesse e/ou excluir regiões do vídeo, o que é feito na caixa 12 e/ou na caixa 13 respectivamente. O botão 14 limpa as configurações sobre as regiões de interesse. Essa opção facilita o funcionamento do *idTracker*, já que diminui as chances de identificações erradas;
- A caixa 8 serve para ativar a opção de remoção do fundo. Os pixels de fundo

serão calculados quando o *tracking* iniciar. Para calculá-los antes (de modo a ser possível ver o resultado na janela de visualização 3), basta clicar no botão 8 ‘Comp. Bckgrnd’. O progresso desse cálculo é mostrado em uma das barras 18;

- A caixa 5 é usada para mudar o limiar de intensidade para a segmentação. O sistema considera que pixels com intensidade mais baixa do que o limiar pertencem aos animais (ou pixels com intensidade mais alta, no caso de o contraste estar invertido na caixa 9). Os resultados para cada limiar podem ser visualizados na janela 3, em que as manchas verdes indicam os indivíduos identificados;
- O software irá rejeitar indivíduos menores do que o tamanho mínimo informado na caixa 6. O ideal é utilizar a caixa 19 para verificar vários quadros e escolher um valor conveniente (a barra 20 na parte de baixo mostra os tamanhos dos animais no quadro atual, em que cada linha vertical preta corresponde a um animal e a linha vermelha é o tamanho mínimo informado na caixa 6);
- Se o tamanho dos animais é muito grande comparado à imagem, o algoritmo fica muito lento. Se os tamanhos dos animais são maiores do que 2000 pixels, deve ser colocado um número maior do que 1 na caixa 7 (o número de pixels será dividido por n^2 , em que n é o número na caixa 7);
- Também é possível realizar o *tracking* somente em uma parte do vídeo. Esse intervalo de interesse pode ser informado na caixa 10;
- A caixa 11 mostra o número máximo de quadros de referência que o software irá usar. Um número pequeno é melhor para a velocidade e um número maior é melhor para a precisão do *tracking*;
- Após essas configurações, é só clicar no botão ‘Start’ na caixa 1 e os arquivos com as trajetórias serão salvos no mesmo local do vídeo.

Na sequência, apresentam-se algumas das técnicas mais usadas para se fazer a análise de dados e que foram utilizadas neste trabalho, principalmente na parte que envolve a dinâmica do peixe.

1.2 ALGUMAS TÉCNICAS PARA A ANÁLISE DE DADOS

Em geral, existe uma flutuação nas variáveis investigadas quando medidas experimentais são feitas. Por exemplo, suponha-se que a observação de uma partícula através do microscópio é feita por um dado intervalo de tempo com o registro de suas posições. Quando as observações são repetidas um número grande de vezes, é possível encontrar empiricamente, com boa precisão, valores médios e distribuições de probabilidades relacionados à posição e à velocidade, por exemplo.

Quando Perrin⁽⁵⁾ trabalhava na verificação experimental dos aspectos difusivos investigados por Einstein, ele trasladou cada trajetória browniana esboçada paralela a elas mesmas, de modo que as trajetórias tivessem a mesma origem no plano do papel. Com um procedimento desse tipo e o conhecimento de N trajetórias (em geral, com N grande), permite-se estimar valores médios via fórmulas como

$$\langle x(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t), \quad \langle v(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i(t) \quad \text{e} \quad \langle x^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(t), \quad (1.1)$$

em que $x_i(t)$ ($v_i(t)$) representa a i -ésima posição (velocidade) em função do tempo. Em particular, a quantidade $\langle x^2(t) \rangle$ é bastante utilizada quando se estuda a dinâmica difusiva nos mais variados sistemas, pois ela fornece uma estimativa do desvio quadrático médio, que é útil na identificação de uma dinâmica anômala.

Além disso, supondo uma série temporal das posições e/ou um conjunto de N séries temporais das posições $x(t)$, por exemplo, pode-se estimar a distribuição de probabilidades associada aos valores de x dividindo a série em janelas de tamanho Δx e contando o número de ocorrências, Δn , dos x 's em cada janela. Nesse caso, tem-se que a probabilidade de obter uma medida na janela Δx centrada em x é $P(x)\Delta x$, em que $P(x)$ é a densidade de probabilidade. Essa probabilidade, por sua vez, é aproximada por $\Delta n/n$, em que n é a quantidade total de dados. Esses fatos conduzem a

$$P(x) \approx \frac{\Delta n}{n\Delta x}. \quad (1.2)$$

Note que as distribuições de probabilidades calculadas dessa forma são normalizadas, pois

$$\int P(x) dx \approx \sum \left(\frac{\Delta n}{n\Delta x} \right) \Delta x = \frac{1}{n} \sum \Delta n = 1. \quad (1.3)$$

Por outro lado, a forma das distribuições estimadas via equação (1.2) é sensível ao número de janelas utilizadas na divisão da série. Esse número é geralmente obtido por meio de critérios estatísticos que minimizam a subjetividade do/a pesquisador/a. Alguns dos métodos mais usados são os de: Sturges⁽⁷⁰⁾, Scott⁽⁷¹⁾, Freedman e Diaconis⁽⁷²⁾ e Wand⁽⁷³⁾. Neste trabalho, utiliza-se o método de Scott, em que a largura Δx das janelas é dada por⁽⁷¹⁾

$$\Delta x = \frac{3,5s}{n^{1/3}}, \quad (1.4)$$

em que s é o desvio padrão dos dados e n é o tamanho da amostra.

Outros quatro aspectos úteis nessas investigações sobre o movimento de peixes estão dispostos no Apêndice B. O primeiro deles, o método *bootstrapping*, é usado para calcular intervalos de confiança. O segundo é um método de análise de flutuações destendenciadas (DFA, do inglês *detrended fluctuation analysis*), que pode ser encarado como uma extensão da raiz quadrada do desvio quadrático médio. Já o método de mínimos quadrados permite realizar o ajuste de um modelo a dados experimentais. E o método do \bar{R}^2 ajustado fornece uma medida da qualidade do ajuste de um modelo, considerando a sua quantidade de parâmetros.

No próximo capítulo, apresentam-se os procedimentos experimentais específicos para este estudo, bem como inicia-se a discussão dos resultados sobre a dinâmica de um peixe em uma arena circular.

CAPÍTULO 2

DINÂMICA DE UM PEIXE EM UMA ARENA CIRCULAR: POSIÇÕES

A variabilidade de diversos fenômenos ecológicos, como os que ocorrem na competição por espaço ou por alimento e na predação de organismos por outros, é influenciada pela heterogeneidade espaço-temporal do ambiente⁽⁷⁴⁾. Compreender essa influência, portanto, passa por entender minuciosamente os padrões de movimento dos indivíduos e, em particular, caracterizar precisamente suas trajetórias individuais.

Na descrição de um organismo que se move livremente, muitas métricas comumente usadas se baseiam em quantidades médias ou em limiares temporais e espaciais escolhidos subjetivamente⁽⁷⁵⁾. Em contrapartida, é interessante empregar métricas que têm base na trajetória completa que um organismo percorre enquanto explora seu ambiente. Isso pode ajudar a eliminar tendências do/a investigador/a ao inferir qualquer conclusão sobre o comportamento do animal.

Para caracterizar o comportamento locomotor de um peixe, faz-se uso, aqui, de técnicas fundamentadas em distribuições de probabilidades, em médias e em desvios quadráticos médios espaciais e temporais, todos calculados a partir da série temporal completa da trajetória, enfatizando, dessa forma, a natureza dinâmica do animal. Visto que somente um único peixe é considerado em cada realização do experimento, os resultados apresentados a seguir podem ser diferentes daqueles obtidos quando vários peixes estão presentes no mesmo ambiente.

Estudos experimentais conduzidos em laboratório podem representar uma maneira mais conveniente de se investigar, por exemplo, a influência da heterogeneidade espacial⁽²⁰⁾. Alguns fatores, no entanto, podem fazer que os resultados dos experimentos divirjam do comportamento natural, devido às condições artificiais impostas, aos efeitos de limitações espaciais etc. Apesar dessas dificuldades, a comunidade científica tem aceitado que tais estudos podem ser usados para fazer inferências sobre os ecossistemas naturais correspondentes⁽²⁰⁾.

Como apresentado no Capítulo 1, uma técnica de aquisição de dados que consegue seguir os animais em vídeos ou sequências de imagens oferece uma oportunidade de re-

alizer estudos bastante detalhados sobre a relação animal-ambiente, visto que é possível obter a trajetória do indivíduo de interesse e, assim, calcular diferentes observáveis para quantificar sua dinâmica.

Este capítulo, o primeiro de três com o objetivo de investigar a dinâmica de um peixe em uma arena (aquário) circular, apresenta o procedimento experimental e os resultados relacionados à dinâmica das posições do peixe. Os aspectos das velocidades, ângulos e períodos de atividade e de inatividade foram reservados para os dois capítulos seguintes.

2.1 PEIXES EM UMA ARENA CIRCULAR

Como dito, o foco central desta tese é investigar situações em que a dinâmica possa ser relacionada, de alguma forma, à do movimento browniano. As facilidades técnicas oferecidas pelos procedimentos de *tracking* atuais possibilitam uma ampla gama de investigações que seriam bastante difíceis de serem executadas há alguns anos. Por exemplo, estudar com detalhes a dinâmica de um único animal em uma determinada região exigiria a anotação de suas sucessivas localizações. Isso, de fato, seria uma tarefa muito trabalhosa, pois o/a pesquisador/a precisaria identificar pessoalmente, em tempo real ou via fotos, a posição do animal em subsequentes instantes de tempo. Agora, com o *tracking*, esse procedimento pode ser feito automaticamente e, portanto, reduzindo substancialmente os esforços na coleta de dados.

Para usar os procedimentos de *tracking*, basta ter sequências de imagens (uma filmagem, por exemplo). Se for difícil obtê-las, como na migração de grandes mamíferos, o uso do *tracking* pode não ser tão vantajoso (acessível). Por outro lado, no caso do movimento de pequenos animais, uma filmagem simples aliada à essa técnica facilita muito o estudo.

Aqui, aproveitando dos benefícios vinculados ao *tracking*, o que permite estudar detalhadamente a dinâmica de um pequeno animal, investiga-se o movimento de um peixe restringido a uma arena circular. Convém destacar que experimentos sobre efeitos de limitações espaciais em peixes não são facilmente encontrados na literatura.

É importante ressaltar, ainda, que o fato de se usar somente um peixe, mesmo que o *idTracker* seja eficiente para até dez, facilita o experimento e simplifica a dinâmica de modo a direcioná-la a um único efeito externo sobre o peixe, a saber, as paredes da arena. Além disso, uma vantagem de se utilizar peixes é que, devido ao tamanho da espécie utilizada aqui, seus movimentos cobrem uma área relativamente pequena e acessível em

laboratório, permitindo obter dados com alta resolução.

2.1.1 Procedimento experimental

Cuidados e manutenção

Os cuidados e a manipulação experimental dos peixes estão de acordo com a Diretriz Brasileira para o Cuidado e a Utilização de Animais em Atividades de Ensino ou de Pesquisa Científica (DBCA), anexa à Resolução Normativa 30/2016 do Conselho Nacional de Controle de Experimentação Animal (CONCEA). A espécie de peixes utilizada foi a *Xiphophorus maculatus*, popularmente conhecida como peixe Platy⁽⁷⁶⁾. Trata-se de uma espécie de peixes tropicais ornamentais com comportamento ativo que vive na água sob condições de pH de 7–8 e de temperatura de 18–25°C. Eles podem medir de 1 a 4,2 cm e tipicamente têm 2,4 cm de comprimento⁽⁷⁶⁾. A Figura 2.1 reproduz a fotografia de um desses peixes.

Figura 2.1 – Fotografia de um peixe Platy



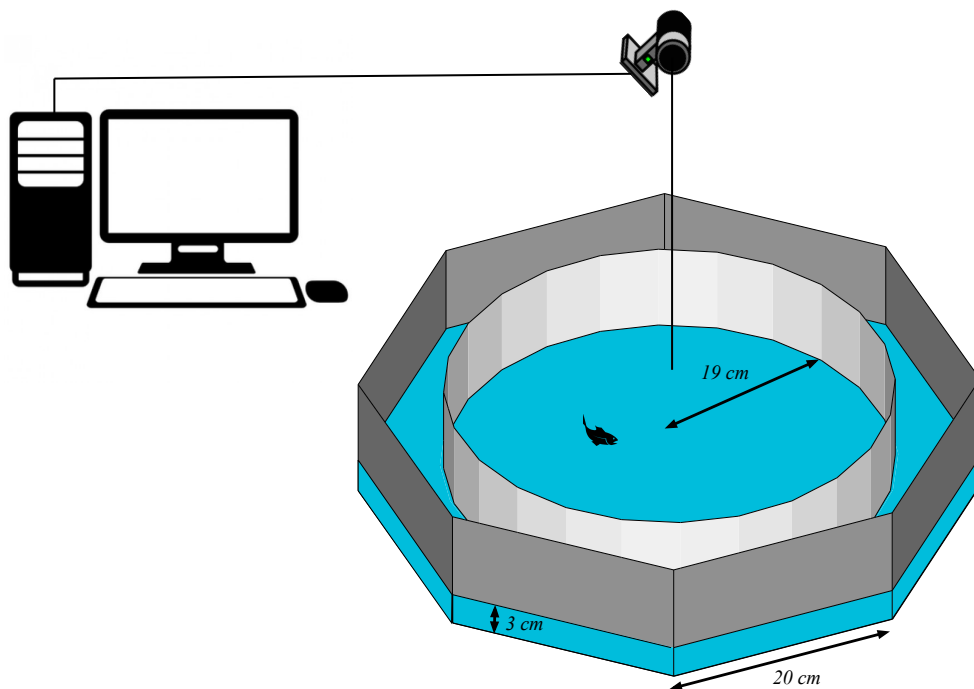
Fonte: <<http://colors-il.net/index.php/gallery/platy/>>. Acesso em 3 dez. 2016.

A alimentação dos peixes, adquiridos em loja de animais, foi realizada duas vezes por dia com uma ração própria para peixes ornamentais. As condições da água do aquário onde os peixes eram tratados foram mantidas por meio de filtros apropriados ligados 24 horas por dia e essa mesma água foi utilizada nas medidas experimentais. Os procedimentos foram aprovados pelo Comitê de Ética no Uso de Animais - CEUA/UEM, Processo 031/2013, sob o título “Dinâmica de movimento de peixes”.

O aquário experimental e o procedimento de medida

O aquário experimental tem a forma de um octógono com cada face medindo 20 cm. Dentro dele, foi colocada a limitação espacial de interesse, ou seja, uma arena circular, de raio $r_a = 19$ cm, montada com uma chapa de poliestireno revestida com um adesivo branco para impedir a passagem de luz. Isso permitiu que o peixe ficasse com estímulo externo fixo e restrito a uma região circular durante a aquisição de dados^a. A homogeneidade da iluminação foi assegurada, evitando, assim, o fototropismo, por meio de duas lâmpadas fluorescentes (20 W) localizadas acima e embaixo da arena experimental. As reflexões foram minimizadas o máximo possível revestindo a parte inferior da arena com uma cartolina branca, que também serviu para aumentar o contraste entre o peixe e a arena. Um esboço da montagem experimental é mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Esboço da montagem experimental para o estudo do peixe em uma arena circular



Fonte: Figura adaptada⁽⁷⁵⁾.

Com uma câmera de vídeo posicionada acima do aquário, filmou-se a dinâmica de um peixe dentro da arena circular. Para isso, utilizou-se uma câmera com capacidade de gravação em HD 720p, modelo c270, da empresa Logitech[®], e um computador para

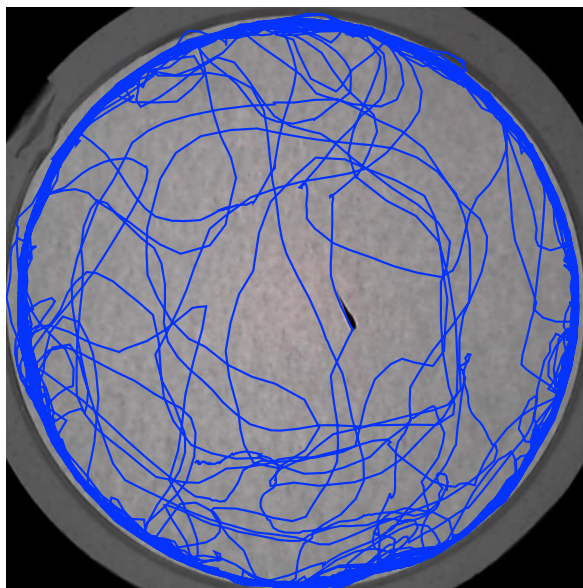
^aEmbora não explorado aqui, a utilização de chapas de poliestireno permite uma relativamente fácil variação do formato e dimensões da arena. Assim, o aquário octogonal pode ser visto como uma arena base para os experimentos.

o controle da aquisição dos vídeos. Foi realizado um experimento por dia, escolhendo um peixe aleatoriamente. No total, foram feitas 100 medidas de ~ 35 min cada uma. As trajetórias de cada peixe foram obtidas dos vídeos a uma taxa de dois quadros por segundo com o auxílio do *idTracker*⁽⁶¹⁾. Para efeitos de análise, desconsideramos os primeiros 5 min das filmagens, que representa um período de aclimação do peixe na arena experimental. A resolução do vídeo era de $1 \text{ pixel}^2 \approx 1 \text{ mm}^2$ em uma região de interesse de tamanho 460×451 pixels. As trajetórias, representadas por séries temporais contendo coordenadas cartesianas, estavam limitadas a uma região bidimensional, pois o nível da água durante os experimentos foi de 3 cm, como ilustrado na Figura 2.2. Isso permitiu o cálculo de uma série de variáveis relacionadas à dinâmica do peixe. A seguir, apresentam-se os resultados relacionados às posições.

2.2 TRAJETÓRIAS

A primeira medida que se pode analisar é a trajetória completa, definida aqui como uma sequência de segmentos de linha percorridos pelo peixe a cada 0,5s dentro da arena circular. Essa taxa de amostragem assegurou que movimentos do peixe fossem suficientemente bem capturados e, portanto, permitiu uma análise dos dados com bastante informação. Um exemplo de trajetória é mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Exemplo representativo da trajetória de um peixe



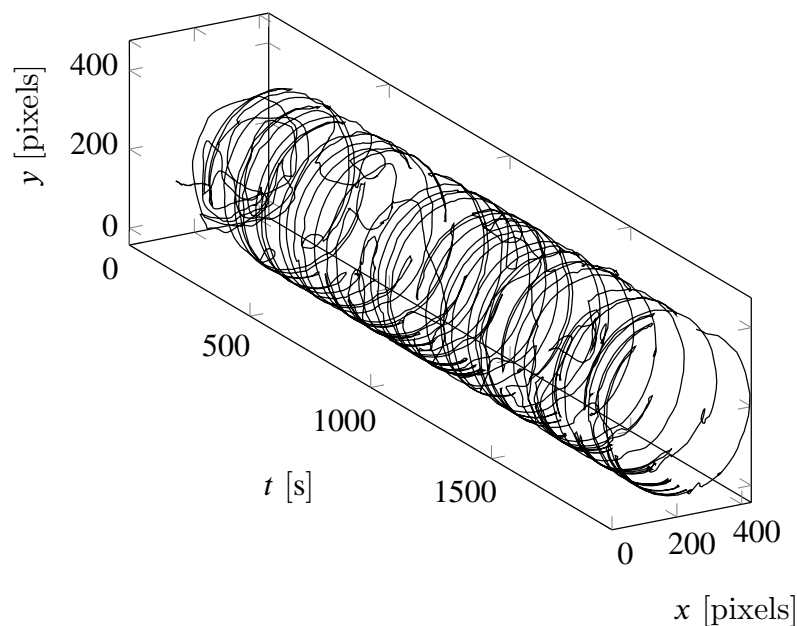
Fonte: Do autor.

De modo geral, a densidade de excursões próximas às paredes da arena indica que o

animal tem preferência por essas regiões. Isso pode ser um reflexo do comportamento dessa espécie em relação a áreas litorâneas, onde geralmente procuram refúgio⁽⁷⁷⁾. Esse tipo de comportamento também foi encontrado em formigas operárias da espécie *Cornitermes cumulans*⁽⁷⁸⁾ e em moscas da espécie *Drosophila melanogaster*⁽⁷⁵⁾, ambas observadas em uma arena circular. Considerando que os animais, em geral, exploram a borda ou fronteira de alguma região, seja para encontrar uma saída do confinamento para buscar alimento ou, até mesmo, se proteger de predadores, o comportamento observado aqui pode ser tomado como usual.

Uma outra forma de visualizar as trajetórias é adicionando o eixo do tempo no gráfico, o que pode ser visto na Figura 2.4. Nessa figura, é possível observar, mais uma vez, que o peixe concentra seus movimentos perto da borda da arena, já que a trajetória descrita quase forma o desenho de um cilindro. Deve ser ressaltado que esse comportamento está presente em todos os experimentos. Como não existia nenhum tipo de estímulo externo nas medidas, acredita-se que esse tipo de movimento seja o padrão, embora não foi possível inferir se esse comportamento é devido a uma estratégia de busca e exploração ou a stress do animal.

Figura 2.4 – Exemplo representativo da trajetória do peixe com a adição do eixo do tempo

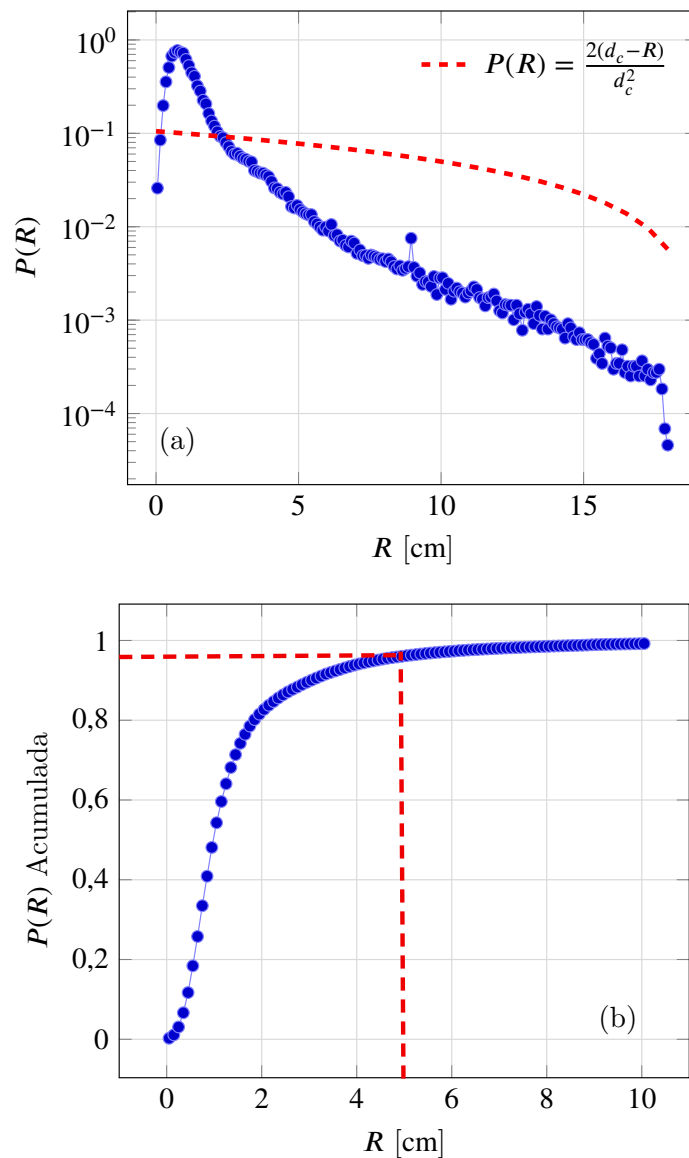


Fonte: Do autor.

2.3 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DAS POSIÇÕES

É possível perceber na Figura 2.3 que o peixe explorou quase toda a arena durante os 35 min de medida. A visível preferência do peixe pela borda da arena pode ser quantificada calculando a distribuição de probabilidades das distâncias em relação à borda da arena, $P(R)$, que é mostrada na Figura 2.5-(a) (círculos azuis), considerando-se todas as 100 medidas realizadas. A partir da distância d_c ao centro da arena, R é simplesmente a diferença entre o raio da arena, r_a , e d_c . Para obter a distribuição de probabilidades, utilizou-se o método de cálculo de janelas de Scott⁽⁷¹⁾.

Figura 2.5 – Distribuição de probabilidades das distâncias em relação à borda da arena



Fonte: Do autor.

O resultado mostrado na Figura 2.5-(a) indica quantitativamente a preferência dos peixes pelos locais próximos à borda da arena, pois valores de R pequenos, entre 0,5 e 2 cm aproximadamente, têm probabilidades mais altas. O pico da distribuição é em $R \approx 0,5$ cm. Na Figura 2.5-(b), mostra-se a distribuição de probabilidades acumulada (círculos azuis), $\int_0^R P(R')dR'$, que aponta que cerca de 95% das posições ficou concentrada dentro de uma faixa de ~ 5 cm da parede (linha tracejada em vermelho). Assim, vê-se como a atividade locomotora está relacionada com o ambiente em que o peixe está inserido.

É interessante comparar, de forma ilustrativa, esse resultado com o caso de uma partícula browniana. Para essa partícula, a probabilidade como função da posição (x, y) é constante, isto é, $P = 1/\pi d_c^2$, já que $\int_{\text{área}} P dx dy = 1$. Esse resultado é notavelmente discrepante com o apresentado nas Figuras 2.3 e 2.5, pois vê-se que a trajetória é mais densa na borda da arena. Do ponto de vista quantitativo, a distribuição radial é obtida notando-se que $P(r_a)dr_a = P2\pi r_a dr_a$ e, portanto, que $P(r_a) = \frac{2r_a}{d_c^2}$. Essa probabilidade escrita em termos de $R = d_c - r_a$ é

$$P(R) = \frac{2(d_c - R)}{d_c^2}. \quad (2.1)$$

Uma visualização desse resultado, em comparação com o obtido via o experimento realizado aqui, está exposto na Figura 2.5-(a) (linha tracejada em vermelho).

Como discutido acima para um peixe, o processo de difusão em sistemas biológicos não pode ser considerado puramente aleatório, pois os animais, em sua maioria, preferem uma porção especial do espaço, e existe uma tendência na escolha desses locais⁽⁷⁹⁾. De um ponto de vista mais teórico, a modelagem fundamentada na existência de forças adicionais agindo sobre um animal é um aspecto relevante em sua dinâmica de difusão. Tais forças podem ter diversas interpretações e podem incluir, por exemplo, o efeito do ambiente sobre os indivíduos, a atração ou repulsão entre eles e campos de força que especificam um determinado comportamento⁽⁷⁹⁾.

Para se ter uma ideia, considera-se a equação de Fokker-Planck para uma partícula que se move em duas dimensões sob a ação de uma força \mathbf{f} (veja o Apêndice A):

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, y; t) = \frac{\Gamma}{2} \nabla^2 P(x, y; t) - \nabla \cdot (\mathbf{f} P(x, y; t)), \quad (2.2)$$

em que $P(x, y; t)$ é a probabilidade de encontrar a partícula em uma posição (x, y) no

tempo t e Γ está relacionado às flutuações do movimento. No caso estacionário, tem-se $\partial P/\partial t = 0$ e, portanto,

$$P(x, y) = N \exp\left(-\frac{2}{\Gamma}U(x, y)\right), \quad (2.3)$$

em que N é a constante de normalização, U é a energia potencial correspondente a \mathbf{f} . $\mathbf{f} = -\nabla U$ (veja o Apêndice A, equação (A.18)). Em particular, $\mathbf{f} = 0$ ($U(x, y)$ constante) conduz à $P(x, y)$ constante.

Pode-se, agora, escrever a solução (2.3) em coordenadas polares, ou seja, $P(x, y) \rightarrow P(r_a, \theta)$. Supondo que o espaço é isotrópico, a $P(r_a, \theta)$ é somente uma função de r_a e, usando $P(r_a)d\mathcal{A}_a = 2\pi r_a P(r_a, \theta)d\mathcal{A}_a$, verifica-se que

$$P(r_a) = 2\pi N r_a \exp\left(-\frac{2}{\Gamma}U(r_a)\right). \quad (2.4)$$

Resolvendo essa equação para $U(r_a)$, obtém-se

$$\frac{2}{\Gamma}U(r_a) = \ln(2\pi N) + \ln r_a - \ln P(r_a). \quad (2.5)$$

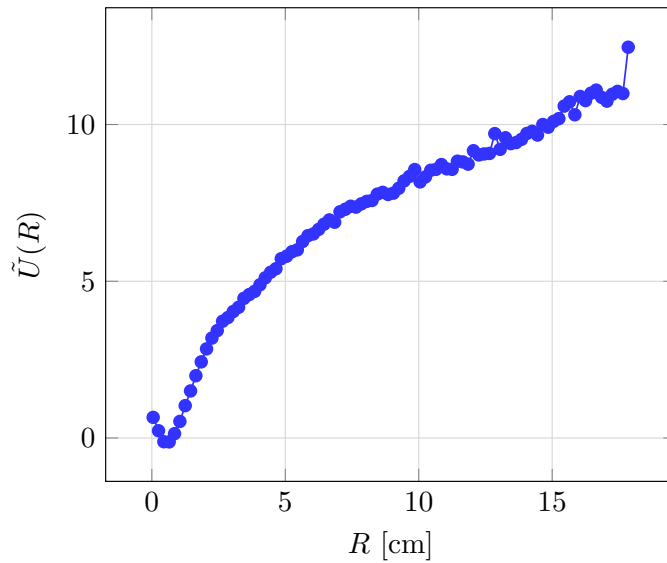
Escrevendo esse resultado em função de R (com $r_a = d_c - R$) e definindo $\tilde{U}(R) = \frac{2}{\Gamma}U(R) - \ln(2\pi N)$ (a energia potencial pode ser definido a menos de uma constante), a equação (2.5) fica expressa por

$$\tilde{U}(R) = \ln(d_c - R) - \ln P(d_c - R). \quad (2.6)$$

O gráfico dessa energia potencial calculada a partir dos dados de peixes é mostrado na Figura 2.6.

Lembrando que $\mathbf{f} = -\nabla U$, pode-se ver no gráfico que, perto da borda da arena ($R \sim 0$), a força é repulsiva, impedindo o peixe de passar pela borda. Conforme R aumenta, a força diminui sua intensidade até se tornar zero e passa a ser atrativa, reduzindo sua intensidade conforme o peixe se distancia da borda (grandes valores de R). Embora não investigado aqui, a ocorrência, em diferentes escalas, do mínimo do potencial observado na Figura 2.6 poderia explicar (estar relacionado com) a escolha da espécie por áreas litorâneas em ambientes naturais.

Figura 2.6 – Potencial radial calculado a partir dos dados de peixes



Fonte: Do autor.

2.4 DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO

Como apresentado, um método largamente utilizado na investigação de propriedades difusivas é o deslocamento quadrático médio^(22,80), $\langle r^2(t) \rangle$. No caso bidimensional, ele é definido por

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle [x(t + t_0) - x(t_0)]^2 + [y(t + t_0) - y(t_0)]^2 \rangle, \quad (2.7)$$

em que $r^2(t)$ ($= |\Delta \mathbf{r}(t)|^2$) é o deslocamento quadrático do objeto no tempo t em relação ao tempo t_0 e $\langle \dots \rangle$ denota a média sobre todos os pontos iniciais $(x(t_0), y(t_0))$, que correspondem a cada experimento. Aqui, $x(t)$ e $y(t)$ são as coordenadas características do peixe (em pixels) em função do tempo t obtidas com o *idTracker*. Além disso, quando se tem uma série temporal do deslocamento do objeto suficientemente longa, ela pode ser decomposta em sucessivas partes de mesmo tamanho. Quando se considera cada uma dessas partes como se fosse uma série temporal para um peixe fictício, pode-se calcular um $\langle r^2(t) \rangle$. Dessa forma, é possível obter o deslocamento quadrático médio para cada peixe.

A difusão normal, conforme visto para o caso do movimento browniano (Apêndice A, equação (A.4)), ocorre quando $\langle r^2(t) \rangle$ aumenta linearmente com o tempo de modo que $\langle r^2(t) \rangle \propto t$. Esse comportamento usual está relacionado à ausência de memória ao longo

da trajetória da partícula e também indica que existe uma escala finita e característica para os incrementos nos valores das posições. Entretanto, como já discutido, processos difusivos mais complexos geralmente apresentam desvios desse comportamento linear e são chamados de anômalos⁽¹⁹⁾. Na Introdução e no Apêndice A, mostrou-se que, nesses casos, é comum considerar

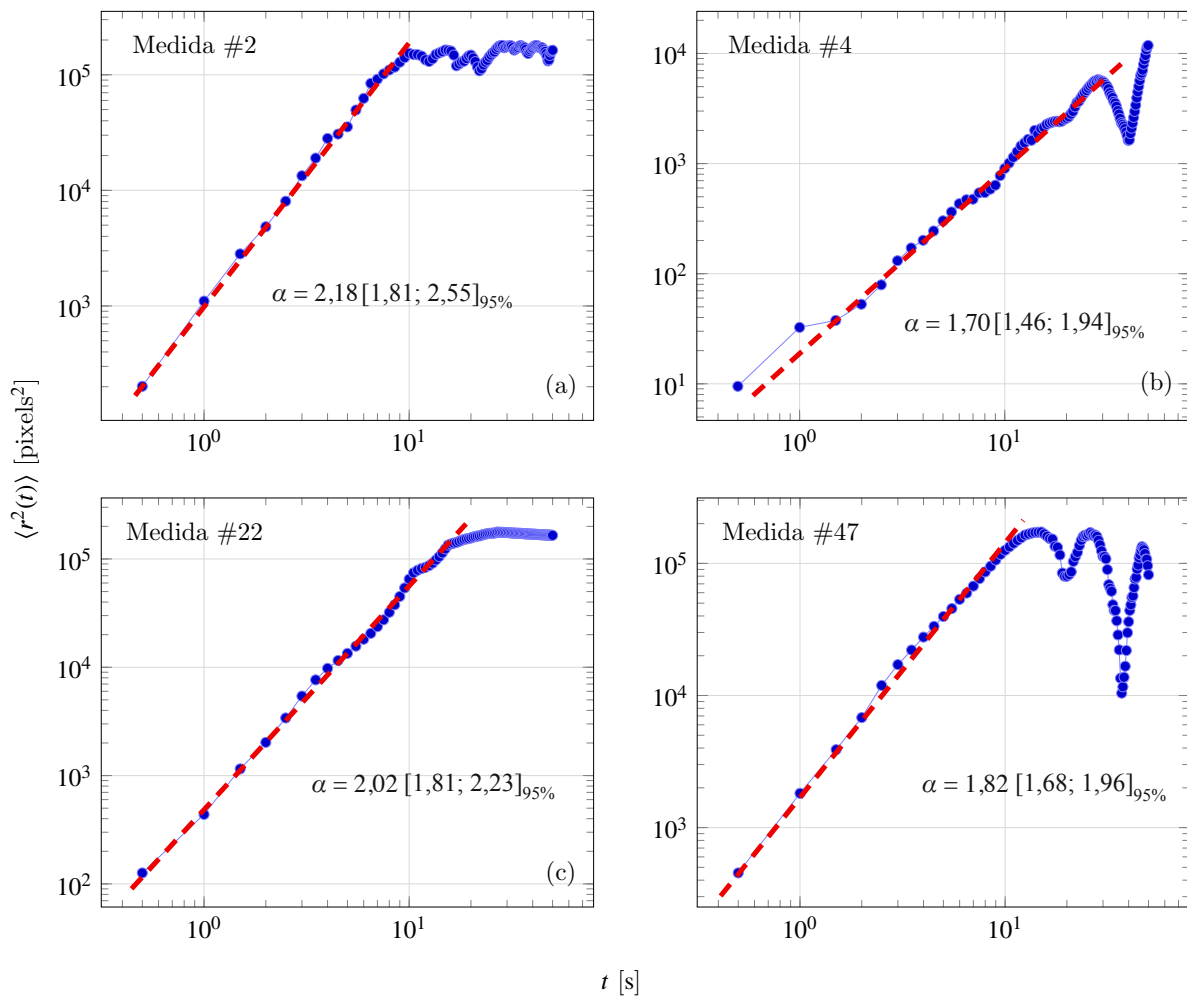
$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha,$$

com $\alpha \neq 1$. Quando $\alpha < 1$, o processo é chamado subdifusivo e, se $\alpha > 1$, o processo é chamado superdifusivo⁽⁸¹⁾.

A Figura 2.7 mostra $\langle r^2(t) \rangle$ calculado para quatro peixes diferentes (círculos azuis) junto com os ajustes do tipo $\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ realizados via o método de mínimos quadrados (linha tracejada em vermelho). Nota-se que existe uma flutuação nos comportamentos desses $\langle r^2(t) \rangle$, quantificados pelos valores de α , quando analisados individualmente, indicando um certo grau de heterogeneidade entre os indivíduos da espécie *Platy*. No entanto, a difusão apresentada quando se tem apenas um peixe em cada experimento foi estimada e caracterizada quando $\langle r^2(t) \rangle$ é calculado via o valor médio de todas as medidas experimentais em cada instante de tempo t , o que é mostrado na Figura 2.8. Pelo método de ajuste dos mínimos quadrados, encontrou-se que o valor de α é $1,58 [1,56; 1,61]_{95\%}$. Enquanto um peixe com dinâmica browniana apresenta um expoente $\alpha = 1$, o valor obtido é $\alpha > 1$, mostrando que os movimentos apresentados pelo peixe são superdifusivos tanto quando se considera um peixe de cada vez quanto no caso de todos os experimento em conjunto.

É possível observar, também, que o comportamento tipo lei de potência é válido até $t \sim 10$ s. Nota-se que a quebra da lei de potência após esse tempo está ligada à escala da medida experimental ser finita, ou seja, o peixe está limitado pelas dimensões da arena. Realmente, esse fato é típico de movimentos confinados⁽⁸²⁾ e é melhor exemplificado quando comparado o $\langle r^2(t) \rangle$ medido com o $\langle r^2(t) \rangle$ de um peixe em uma arena menor, conforme ilustra a Figura 2.9. Os círculos azuis representam o $\langle r^2(t) \rangle$ calculado para a arena original, com 19 cm de raio, e os círculos vermelhos correspondem ao $\langle r^2(t) \rangle$ calculado para a arena menor, com 12 cm de raio. O cálculo de $\langle r^2(t) \rangle$ para a arena menor foi obtido por meio do valor médio de 10 repetições do experimento, a fim de ilustrar somente o efeito da limitação espacial.

Figura 2.7 – Exemplos representativos do comportamento de $\langle r^2(t) \rangle$ para quatro medidas experimentais diferentes

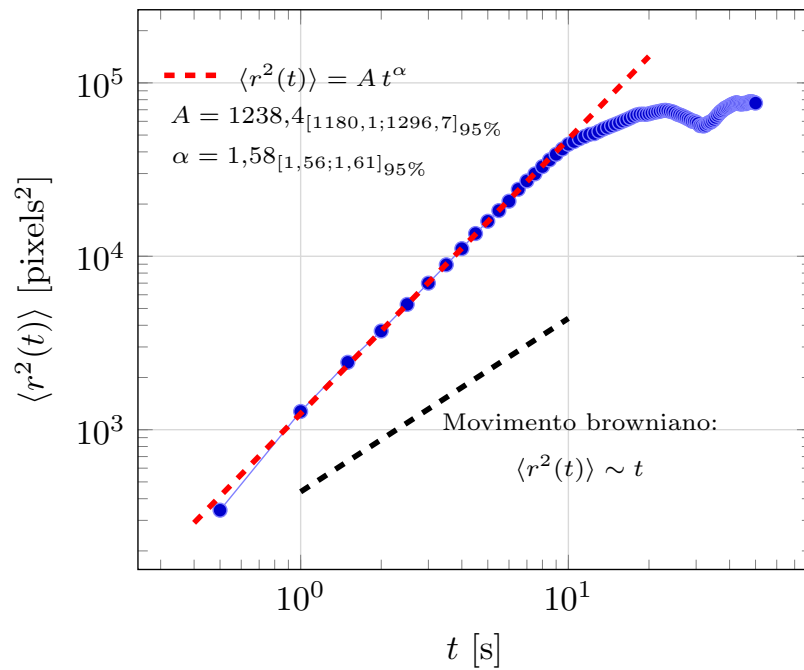


Fonte: Do autor.

Nessa figura, a 2.9, além de a quebra da lei de potência na arena menor ocorrer em uma magnitude menor do $\langle r^2(t) \rangle$, o intervalo de tempo até a quebra também é menor (cerca de 10s para a arena maior e 6,5s para a menor, como mostram as linhas tracejadas em azul e vermelho respectivamente). Um comportamento semelhante a esse foi encontrado em piolhos-negros-da-fava⁽⁸³⁾: seus movimentos apresentaram uma relação tipo lei de potência entre $\langle r^2(t) \rangle$ e t até cerca de 20s, com expoente α próximo a 2; e, para intervalos de tempos mais longos, a lei de potência era quebrada, provavelmente também devido à limitação espacial imposta aos piolhos.

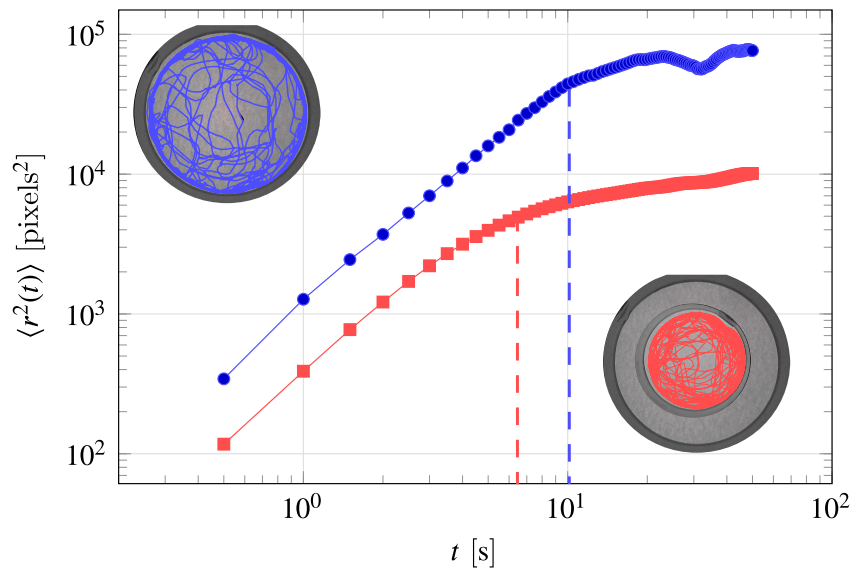
Sistemas naturais nos quais a superdifusão foi encontrada têm sido estudados em detalhes atualmente, como o transporte de partículas passivas em fluidos não lineares⁽⁸⁴⁾, formigas^(78,85) e células produtoras de melanina⁽⁸⁶⁾. Algumas pesquisas sugerem que a superdifusão em animais pode estar relacionada a estratégias otimizadas de busca⁽⁷⁸⁾.

Figura 2.8 – Deslocamento quadrático médio para um peixe em uma arena circular



Fonte: Do autor.

Figura 2.9 – Comportamento de $\langle r^2(t) \rangle$ para um peixe em duas arenas de tamanhos diferentes



Fonte: Do autor.

Com relação ao resultado obtido para um peixe em uma arena circular, destaca-se o fato de que o movimento dos peixes é superdifusivo mesmo na ausência de estímulos externos: as arenas não continham comida e nem outros peixes. Isso sugere que esse padrão de movimento é intrínseco e instintivo dos peixes, apesar de outros possíveis fatores, como a cor e o ruído do ambiente, serem capazes de influir nos resultados. De maneira ge-

ral, o deslocamento quadrático médio tem sido reconhecido como um importante aspecto no estudo do comportamento animal, principalmente pela sua intensa correlação com as mudanças de direção que o animal executa⁽⁸⁵⁾.

2.5 FUNÇÕES DE ESTRUTURA DE ORDEM q

Um outro método bastante conhecido para caracterizar comportamentos correlacionados foi desenvolvido por Andrey Kolmogorov no contexto de fluxos turbulentos⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾. Uma generalização desse método é conhecida como função de estrutura de ordem q , sendo expressa como (usando a notação $|\Delta\mathbf{r}(t)|$ em vez de $r(t)$)

$$\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^q \rangle = l_q t^{\varrho(q)}, \quad (2.8)$$

em que l_q é uma constante, r é a distância percorrida entre dois pontos no espaço, Δr é o incremento na distância, t é um intervalo de tempo que varre o conjunto de dados em diferentes escalas (t não deve ser confundido com o tempo de amostragem), $\varrho(q)$ é um expoente que permite identificar se existe invariância por escala e, finalmente, $\langle \dots \rangle$ denota o valor médio. As funções de estrutura de ordem q , $\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^q \rangle$, têm sido usadas extensivamente em física⁽⁹⁰⁻⁹⁵⁾. Em biologia, elas geralmente são empregadas para estudar padrões de movimento em animais como copépodes⁽⁷⁴⁾, moscas de frutas⁽⁹⁶⁾ e formigas operárias⁽⁷⁸⁾.

Fazendo uso, então, dessa abordagem de Kolmogorov, foram considerados dados dos peixes e calculados, para cada um, a quantidade

$$|\Delta\mathbf{r}(t)| = ((x(t+t_0) - x(t_0))^2 + (y(t+t_0) - y(t_0))^2)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Assim, as médias sobre todos os incrementos de t foram obtidas e elevadas à respectiva potência q , de modo que a função de estrutura de ordem q (equação (2.8)) é calculada de forma que $\log(\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^q \rangle) = \log(l_q t^{\varrho(q)}) = \log(l_q) + \varrho(q) \log(t)$. Nota-se que essa expressão é uma equação linear com inclinação $\varrho(q)$, que pode ser diretamente medida a partir de um gráfico log-log de $\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^q \rangle$ por t . A última etapa necessária nesse procedimento é perceber que $\varrho(q) = \varphi q$, em que φ é uma constante. Se $\varrho(q) = 0,5q$, o processo é difusivo normal; se $\varrho(q) \neq 0,5q$, o processo exhibe difusão anômala, com $\varrho(q) > 0,5q$ sendo o regime superdifusivo e $\varrho(q) < 0,5q$ o subdifusivo⁽⁷⁸⁾.

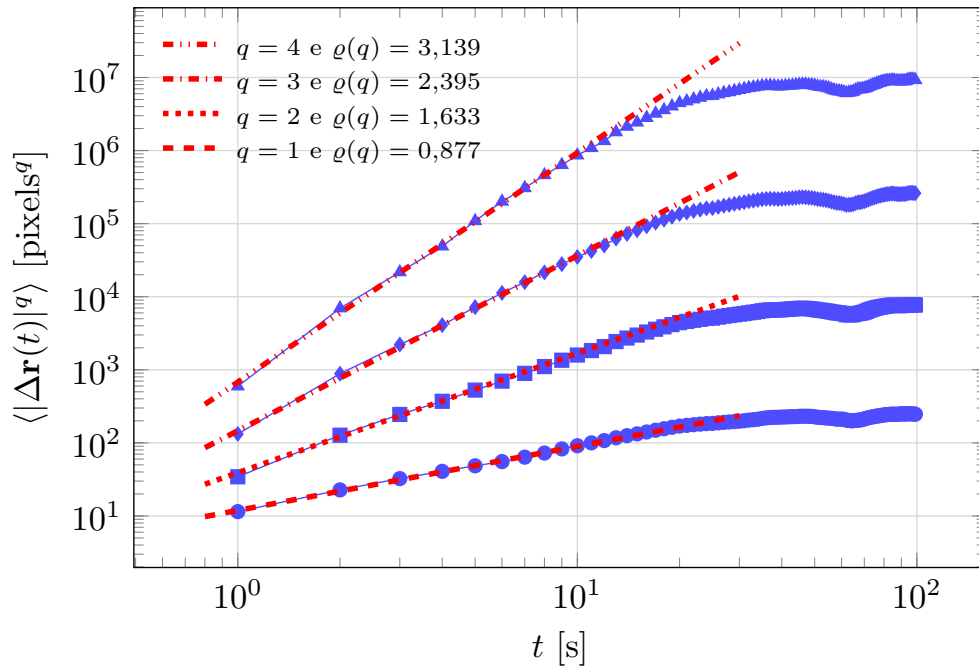
Comumente, como usado na seção anterior, é utilizado somente o valor $q = 2$, que corresponde exatamente ao deslocamento quadrático médio (seção 2.4), e, sempre que $\varrho(2) = 1$, o processo equivale à difusão normal, enquanto que a difusão anômala está presente nos processos com $\varrho(2) \neq 1$. A ideia por trás da caracterização usando somente um valor de q é assumir implicitamente que, se $\varrho(2) = 1$, tem-se, para todos os q 's, $\varrho(q) = q/2$. Então, o processo tem as mesmas propriedades difusivas do movimento browniano. Mas esse não é sempre o caso, e pode-se ter $\varrho(2) = 1$, de modo que a difusão seja aparentemente normal⁽⁹⁷⁾, enquanto que os outros valores de q apresentam $\varrho(q) \neq q/2$. Portanto, caracterizar o processo com a função completa $\varrho(q)$ em vez de um único expoente⁽⁷⁴⁾ fornece mais detalhes sobre a dinâmica investigada. Ainda, se a função $\varrho(q)$ é não linear, a difusão resultante é chamada de multifractal, ou seja, um expoente apenas não é capaz de descrever a dinâmica difusiva completa, como acontece no caso monofractal^b.

A equação (2.9) foi usada para estimar as funções de estrutura $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$ das séries temporais dos peixes para $q = 1, 2, \dots, 8$. Os resultados são mostrados na Figura 2.10, que contém quatro valores representativos de q e seus respectivos expoentes $\varrho(q)$. Essa figura apresenta diretamente a média de $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$ sobre todas os 100 experimentos, cujo comportamento linear pode ser visto no gráfico log-log para valores de $t \lesssim 15$ s (linhas em vermelho). O gráfico dos valores das inclinações em função de q é mostrado, por sua vez, na Figura 2.11, a qual evidencia o comportamento linear de $\varrho(q)$ (linha tracejada em vermelho).

As funções de estrutura de ordem q para o movimento dos peixes em uma arena circular exibem lei de potência com $\varphi = 0,721 [0,705; 0,737]_{95\%}$ quando o incremento de tempo t é menor do que 15 s (Figuras 2.10 e 2.11). Aqui, mais uma vez, a saturação das funções $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$ é consistente com o fato de o movimento do peixe estar restrito a uma região limitada (o aquário do experimento), como observado para o deslocamento quadrático médio na seção anterior. Esse comportamento com $\varphi = 0,721$ pode ser comparado tanto com um experimento realizado com moscas em uma arena circular, em que foi obtido $\varphi = 0,9$ ⁽⁹⁶⁾, praticamente o mesmo expoente obtido para formigas com uma restrição espacial⁽⁷⁸⁾; quanto com um estudo de trajetórias tridimensionais de copépodes, que apresentou uma dinâmica multifractal⁽⁷⁴⁾.

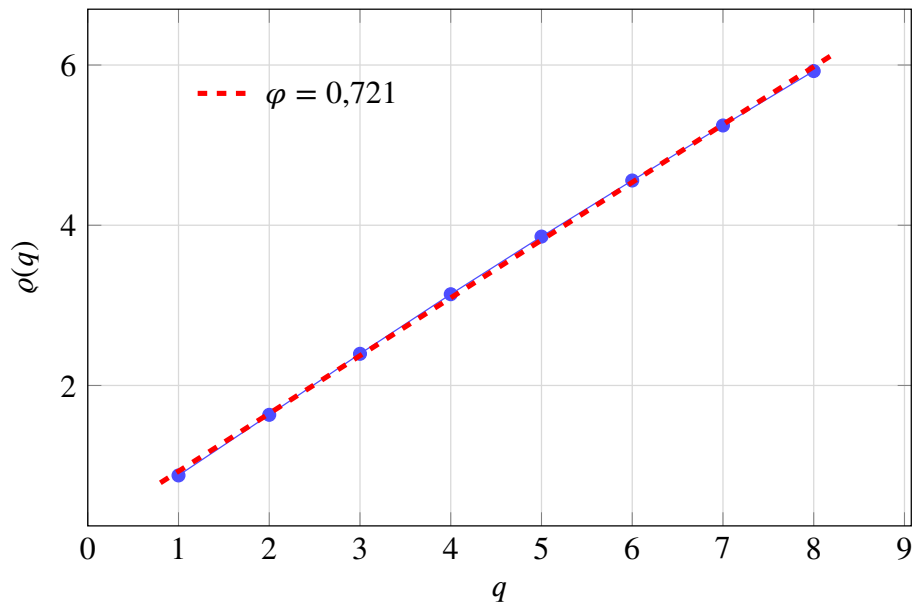
^bNesse contexto, uma discussão mais aprofundada sobre fractalidade pode ser vista no artigo de revisão de Stanley e Meakin⁽⁹⁸⁾ e nas referências por eles citadas.

Figura 2.10 – Funções de estrutura de ordem q



Fonte: Do autor.

Figura 2.11 – Comportamento linear de $\varrho(q)$



Fonte: Do autor.

Nota-se que o comportamento superdifusivo, quantificado pelo fator φ , condiz com a persistência observada na análise de correlação das velocidades (expoente de Hurst $h = 0,82$, veja a seção 3.5). De algum modo, considerando a maneira como as funções de estrutura de ordem q são definidas (por meio de $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$), pode-se encará-las como uma análise de flutuações nos dados que permite encontrar possíveis correlações. Nesse

sentido, tem-se que o MF DFA é uma generalização das funções de estrutura de ordem q , com a diferença de que o primeiro visa remover tendências em séries temporais não estacionárias, sendo recomendada nesses casos (veja o Apêndice B).

Seguindo com a análise, no próximo capítulo, muda-se o foco para as velocidades e os ângulos (direções) de nado do peixe.

CAPÍTULO 3

DINÂMICA DE UM PEIXE EM UMA ARENA CIRCULAR: VELOCIDADES E ÂNGULOS

Este é o segundo capítulo que apresenta resultados sobre a dinâmica de um peixe em uma arena circular. Aqui, discutem-se aspectos relacionados às velocidades e aos ângulos percorridos pelo peixe durante o experimento. Sua dinâmica de períodos de atividade e de inatividade será discutida no próximo capítulo.

3.1 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DAS VELOCIDADES

Como é comumente utilizado na literatura⁽⁹⁹⁾, a velocidade (módulo da velocidade) instantânea no tempo i , v_i , foi calculada usando as coordenadas dos peixes por meio de

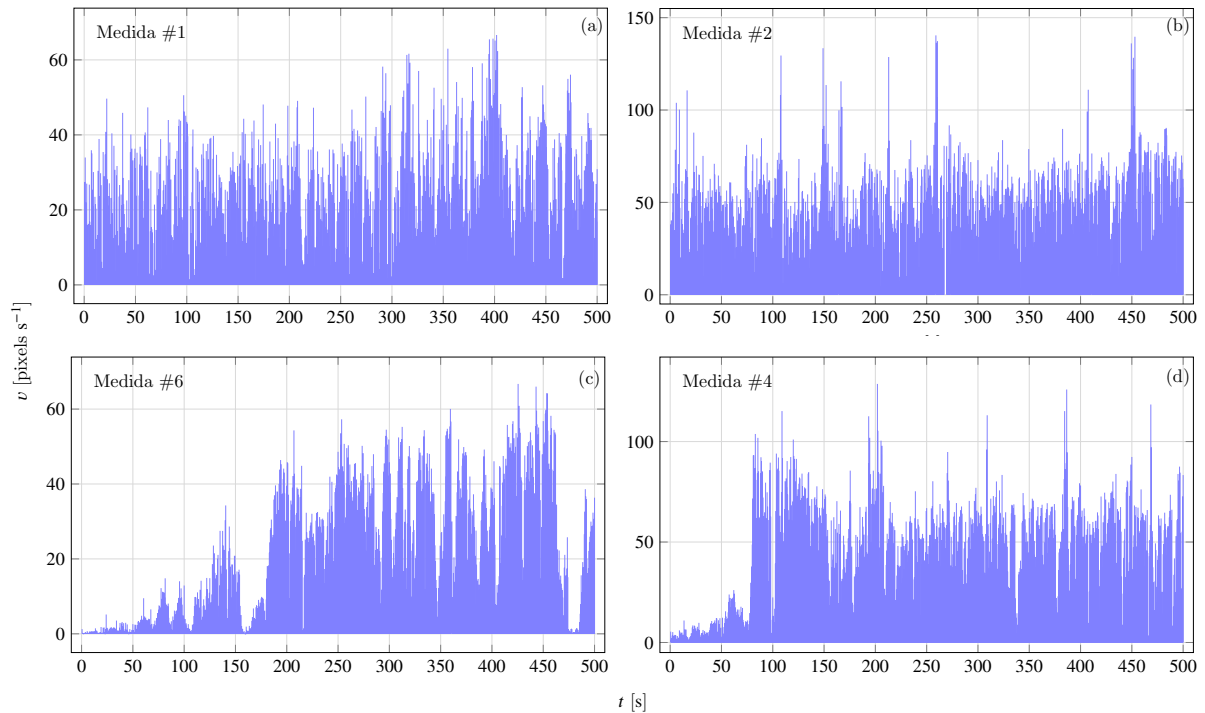
$$v_i = \frac{\Delta r_i}{\Delta t},$$

em que $\Delta r_i = [(x_i - x_{i-1})^2 + (y_i - y_{i-1})^2]^{1/2}$ e Δt é o tempo de amostragem dos dados, ou seja, 0,5s. Utilizando as trajetórias dos peixes como descritas na seção 2.2, quatro séries temporais representativas das velocidades dos peixes são mostradas na Figura 3.1. Quantitativamente, essas séries temporais exibem similaridades, pois mostram uma determinada intermitência nos valores de v . Duas delas apresentam diferença no início da série: os peixes #6 (Figura 3.1-(c)) e #4 (Figura 3.1-(d)) demoraram um pouco mais para atingir um estado de movimento com velocidades maiores.

A análise das séries temporais das velocidades, conforme foram definidas, tem uma dependência da taxa de amostragem. Subamostragem ocorre se o intervalo de tempo entre dois passos não capta, por exemplo, mudanças de direção do animal; e superamostragem acontece quando dois pontos correspondem ao mesmo passo no tempo. Deve-se evitar tanto uma quanto a outra quando se estuda tais séries temporais.

Conforme calculado para as posições relativas à borda da arena, pode-se também obter aqui a distribuição de probabilidades das velocidades, $P(v)$. Com o objetivo de fixar a mesma média para as distribuições de todos os experimentos, em vez de v , utilizamos

Figura 3.1 – Exemplos representativos de séries temporais das velocidades



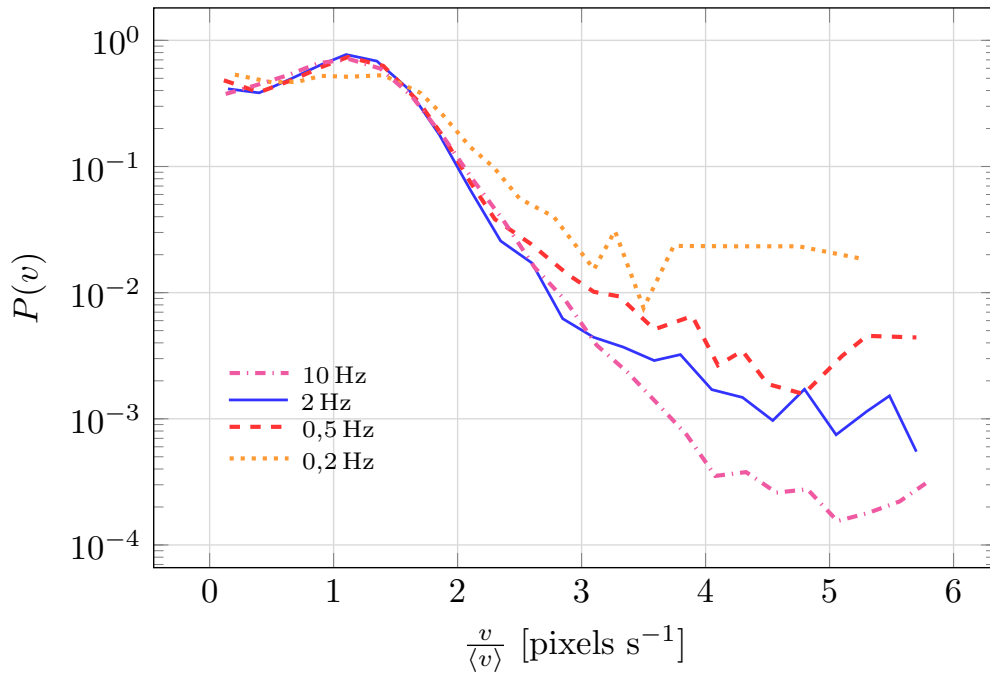
Fonte: Do autor.

$v/\langle v \rangle$, em que $\langle v \rangle$ é a velocidade média do peixe que, quando calculada para as 100 medidas realizadas, foi estimada em 41 pixels s^{-1} . A Figura 3.2 mostra que diferentes taxas de amostragens podem conduzir a diferentes conclusões se a distribuição de probabilidades é a única medida tomada como base no estudo da dinâmica do animal. Nessa figura, a linha sólida representa a amostragem utilizada aqui, 2 Hz; e as linhas ponto-tracejada, tracejada e pontilhada correspondem a amostragens de 10, 0,5 e 0,2 Hz respectivamente. Pode-se notar que, a depender da taxa de amostragem, há uma variação do perfil da $P(v)$, pois o valor máximo de v obtido varia com a taxa de amostragem. Observa-se, também, em um gráfico monolog, que a cauda da distribuição é bastante irregular em relação à variação da amostragem, diferentemente da região com menores velocidades, que tem uma dependência menor da taxa de amostragem.

Embora haja uma determinada incerteza relacionada à amostragem dos dados em $P(v)$, mostra-se aqui a análise dessa quantidade considerando a taxa de 2 Hz. Mais adiante, usaremos várias outras medidas com o objetivo de evidenciar outros aspectos do comportamento dinâmico do peixe.

Uma questão intrigante é saber se a $P(v)$ do peixe exibe uma forma funcional particular. Nesse caso, a distribuição de Maxwell-Boltzmann em duas dimensões (ou a distri-

Figura 3.2 – Exemplos representativos de distribuições de probabilidade de v com diferentes amostragens dos dados



Fonte: Do autor.

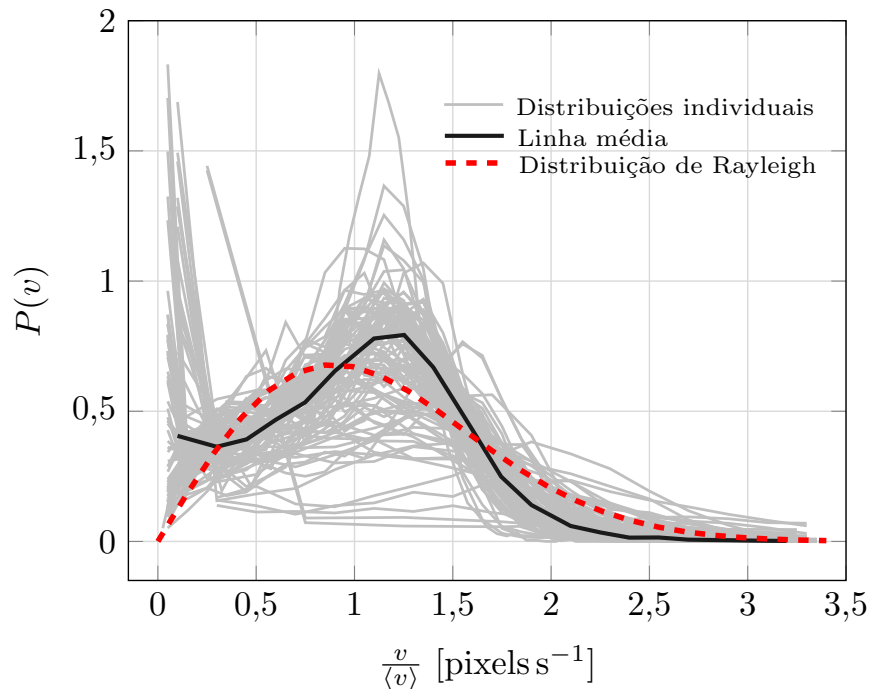
buição de Rayleigh - veja o Apêndice A, equação (A.25)),

$$P(v) = \frac{v}{\bar{\sigma}^2} e^{-\frac{v^2}{2\bar{\sigma}^2}} \quad (v > 0), \quad (3.1)$$

em que $\bar{\sigma}$ é um parâmetro, é o modelo browniano a ser comparado, pois representa o caso mais simples de movimento aleatório. Essa $P(v)$ representa, por exemplo, a distribuição das velocidade das partículas em um gás bidimensional em equilíbrio termodinâmico (a uma temperatura T)⁽¹⁰⁰⁾. Essa forma funcional já foi empregada para descrever as velocidades de humanos durante um show de rock⁽¹⁰¹⁾ e usada como tentativa de modelagem da distribuição de probabilidades de células de Hidra^a em uma configuração bidimensional⁽¹⁰²⁾. Desvios desse modelo podem estar ligados ao fato de as velocidades serem correlacionadas ou não. Para caso do peixe, a Figura 3.3 mostra $P(v)$ com um ajuste da distribuição de Rayleigh, calculado em relação à linha média das distribuições individuais pelo método de mínimos quadrados. As linhas contínuas em cinza correspondem às distribuições das velocidades para cada experimento, a linha contínua em preto corresponde à média calculada para 25 janelas dos dados e a linha tracejada em vermelho

^aHYDRA. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Hydra_\(g%C3%A9nero\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Hydra_(g%C3%A9nero))>. Acesso em: 22 abr. 2016.

Figura 3.3 – Distribuição de probabilidades das velocidades v



Fonte: Do autor.

é o modelo de Rayleigh, $P(v) = \frac{v}{\bar{\sigma}^2} e^{-\frac{v^2}{2\bar{\sigma}^2}}$, com $\bar{\sigma} = 0,89 [0,79; 0,99]_{95\%}$.

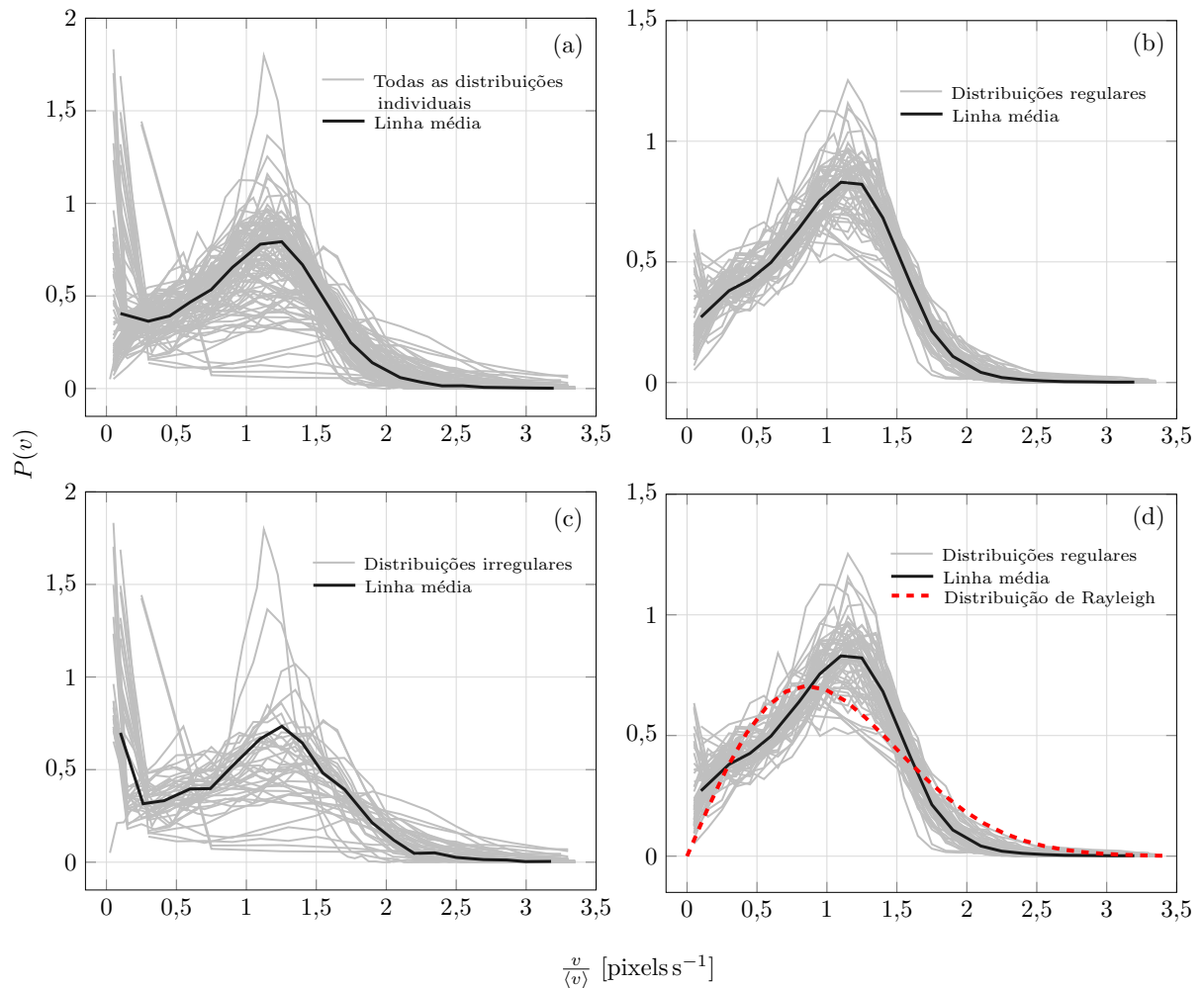
É possível notar que a $P(v)$, apesar da influência da amostragem, lembra a distribuição de velocidades de Rayleigh até determinado ponto. Percebe-se, também, uma flutuabilidade dos dados experimentais, a qual é grande de uma amostra para outra. Para baixas velocidades, a distribuição média não é nula, no entanto, ela tem uma queda conforme v se aproxima da origem. A $P(v)$ apresenta um pico para v intermediário assim como no modelo de Rayleigh. Os altos valores da probabilidade perto da origem representam momentos em que os peixes estão quase parados. O fato de a $P(v)$ desviar do modelo padrão de Rayleigh é uma indicação de que o peixe tem um comportamento mais complexo do que o esperado para partículas com movimento aleatório⁽⁸⁶⁾. Embora se esteja discutindo distribuições de probabilidades de v , esse cenário de desvio do padrão browniano se soma ao observado na distribuição de probabilidades das posições e ao desvio quadrático médio não ser linearmente proporcional ao tempo.

Apesar da distribuição de Rayleigh ser apenas uma primeira aproximação para a dinâmica de peixes, pode-se avançar um pouco mais a comparação com a dinâmica de partículas brownianas. No caso browniano, conforme a equação (A.25), $\bar{\sigma}^2 = k_B T/m$, ou seja, $T = m\bar{\sigma}^2/k_B$. A exemplo do caso browniano, essa temperatura fornece uma

indicação do grau de movimento aleatório, ponderando massa e velocidades do peixe^b.

Em uma análise mais aprofundada da $P(v)$, o efeito da alta flutuação dos dados experimentais nos resultados fica evidente quando se remove algumas distribuições individuais bastante irregulares (muito diferentes do modelo de Rayleigh), ou seja, as que têm um alto valor da probabilidade para v próximo de zero. A Figura 3.4 mostra essa comparação.

Figura 3.4 – Análise da distribuição de probabilidades das velocidades



Fonte: Do autor.

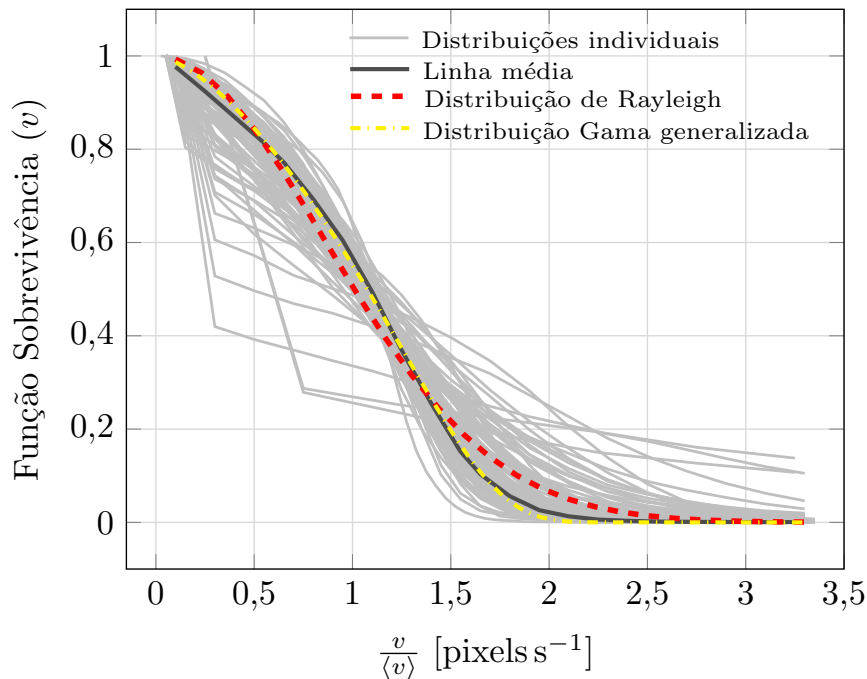
A distribuição média, após remover aquelas mais irregulares, fica com uma característica mais próxima da de Rayleigh, como pode ser visto na Figura 3.4–(b) e na (d), em que a comparação com o modelo de Rayleigh, com $\bar{\sigma} = 0,86 [0,77; 0,95]_{95\%}$, é explicitamente apresentada.

Objetivando apresentar uma outra maneira de visualizar o comportamento das ve-

^bSe for usado o $\bar{\sigma}$ obtido para o peixe e m a sua massa típica ($\approx 0,5 \text{ g}$)⁽¹⁰³⁾, tem-se $T \approx 2,9 \times 10^{13} \text{ K}$ como uma medida análoga à temperatura.

locidades, pode-se olhar para outra forma das distribuições de probabilidades: a função probabilidade de sobrevivência, que fornece a probabilidade de se obter um valor da velocidade, no caso, igual ou maior que v ($\int_v^\infty P(v)dv$). A Figura 3.5 mostra essa distribuição.

Figura 3.5 – Função probabilidade de sobrevivência das velocidades



Fonte: Do autor.

Sabendo que o modelo de Rayleigh não é bem aplicável aqui, o próximo passo foi considerar outras distribuições de probabilidades. Uma classe delas bem ampla é a da distribuição gama generalizada,

$$P(v) = \frac{\kappa}{\beta \Gamma(\chi)} \left(\frac{v}{\beta}\right)^{\chi\kappa-1} e^{-(v/\beta)^\kappa} \quad (v > 0), \quad (3.2)$$

em que χ e κ são parâmetros de forma e β é um parâmetro de escala. Essa distribuição tem sido aplicada com sucesso em diversos contextos, por exemplo, em modelos de velocidade do vento⁽¹⁰⁴⁾ e na modelagem da dinâmica de velocidades de protozoários causadores de diversas doenças tropicais⁽⁴⁴⁾. Para o caso dos peixes, os parâmetros da distribuição gama generalizada obtidos foram os seguintes: $\chi = 0,20$ $[0,11; 0,28]_{95\%}$, $\beta = 1,78$ $[1,73; 1,83]_{95\%}$ e $\kappa = 7,79$ $[4,78; 10,80]_{95\%}$.

Apesar de ser uma generalização *ad hoc*, vale notar que essa distribuição recupera a de Rayleigh quando $\chi = 1$, $\beta^2 = 2\sigma^2$ e $\kappa = 2$. Para as velocidades dos peixes, apesar de o

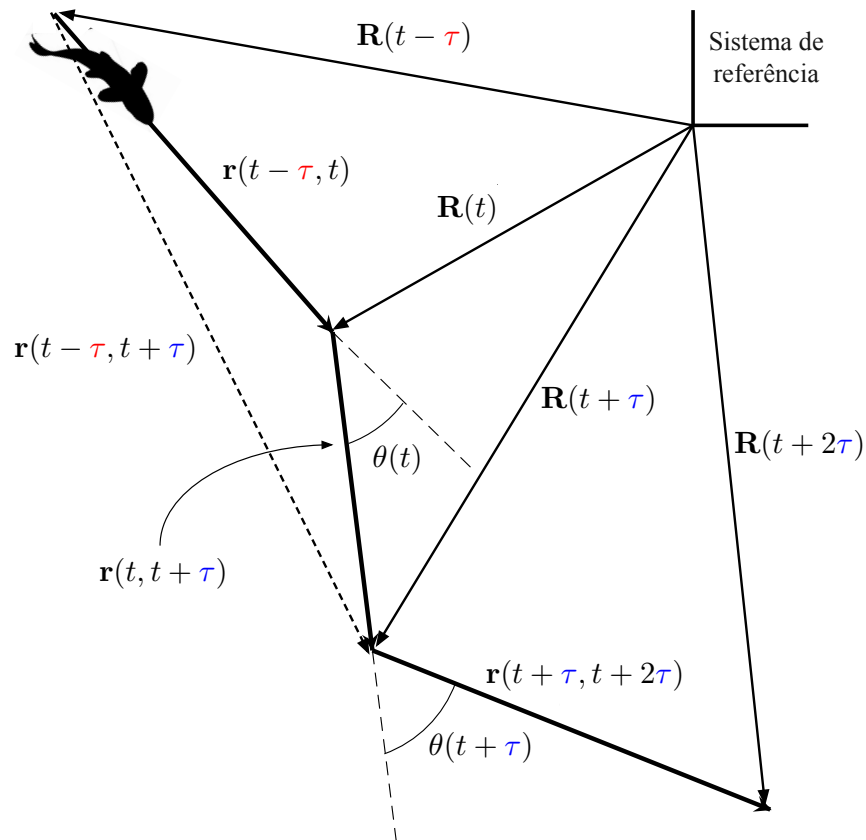
modelo de Rayleigh e a gama generalizada serem bastante parecidos, o teste \bar{R}^2 ajustado para o número de parâmetros⁽¹⁰⁵⁾ (que está detalhado no Apêndice B) revela que, de fato, a distribuição gama generalizada é uma descrição melhor dos dados, já que $\bar{R}^2 = 0,999406$ é maior do que o $\bar{R}^2 = 0,994843$ do modelo de Rayleigh.

Na sequência, vê-se como é a distribuição de probabilidades dos ângulos percorridos pelos peixes.

3.2 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS ÂNGULOS

Para calcular as séries temporais das direções do movimento, $\theta(t)$, utiliza-se a regra do cosseno⁽¹⁰⁶⁾. Para isso, são necessárias as posições do peixe em três pontos consecutivos da sua trajetória, por exemplo, $\mathbf{R}(t - \tau)$, $\mathbf{R}(t)$ e $\mathbf{R}(t + \tau)$, nos tempos $t - \tau$, t e $t + \tau$ (veja a Figura 3.6).

Figura 3.6 – Ilustração da definição dos ângulos de direção do peixe, $\theta(t)$



Fonte: Figura adaptada⁽¹⁰⁶⁾.

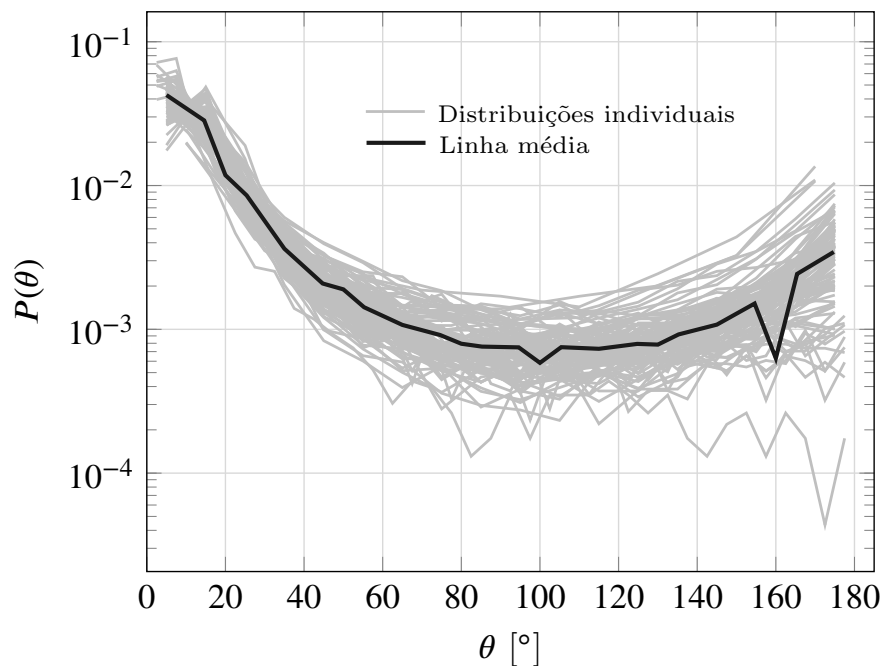
Assim, tem-se

$$r(t - \tau, t + \tau)^2 = r(t - \tau, t)^2 + r(t, t + \tau)^2 - 2r(t - \tau, t)r(t, t + \tau) \cos(180^\circ - \theta(t)). \quad (3.3)$$

Nessa equação, $r(t_1, t_2) = \|\mathbf{R}(t_2) - \mathbf{R}(t_1)\|$ é a distância percorrida durante o intervalo de tempo de t_1 até t_2 . E o valor de τ que utilizado equivale à amostragem dos dados, ou seja, $\tau = 0,5$ s. Da Figura 3.6, vê-se que o comprimento do passo no tempo t pode ser escrito de forma simplificada, como $r(t) = r(t, t + \tau)$ e $\theta(t)$ sendo a mudança de orientação durante sucessivos passos de tempo t e $t + \tau$. Como $\theta(t)$ é medido com respeito à direção do movimento no tempo anterior, seu domínio é $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

A distribuição de probabilidades $P(\theta)$ é mostrada na Figura 3.7. É possível observar

Figura 3.7 – Distribuição de probabilidades dos ângulos $\theta(t)$



Fonte: Do autor.

que a distribuição não é plana (constante) e que uma grande porcentagem dos valores de θ são menores do que 30° , refletindo a assimetria do comportamento do peixe. Isso é um indicativo de que os movimentos dos peixes têm uma direção preferencial ou mais provável. Uma persistência desse tipo foi também reportada para o movimento de células⁽¹⁰⁷⁾, de moscas⁽⁷⁵⁾ e de formigas⁽⁸⁵⁾. Nota-se que esse resultado é consistente com o fato de o peixe percorrer sua trajetória próximo à parede da arena, o que causa uma determinada

persistência na direção do movimento.

Outra observação que se pode fazer é que $P(\theta)$ apresenta um mínimo próximo a $\theta = 90^\circ$. Isso também é consistente com a preferência espacial do peixe, isto é, quando ele está na borda da arena, um valor de $\theta(t) = 90^\circ$ representa excursões para o centro da arena, um evento pouco recorrente (veja a seção 2.2). Adicionalmente, outro comportamento revelado por $P(\theta)$ é que ângulos maiores que 90° são menos prováveis do que os menores que 90° , logo, o peixe se move para frente com mais chance do que para trás. Esse comportamento persistente nos ângulos, ou seja, mais altas probabilidades para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$, pode ser encarado como um tipo de condicionamento do peixe à sua situação de confinamento. Em outras palavras, o peixe já aprendeu o caminho que pode percorrer. Isso, adicionado ao fato de a borda, em geral, proporcionar uma maior segurança contra possíveis ataques de predadores, induz o movimento persistente.

Para fins de comparação, pode-se considerar momentaneamente que o peixe descreve um movimento browniano ditado pela equação (veja o Apêndice A, equação (A.14))

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{R}) + \boldsymbol{\zeta}(t), \quad (3.4)$$

em que $\boldsymbol{\zeta}(t)$ é uma força aleatória e $\mathbf{f}(\mathbf{R})$ é uma força regular. Nesse caso, conclui-se que a distribuição angular $P(\theta)$ é constante se $\mathbf{f}(\mathbf{R}) = 0$, ou seja, se não houver força regular.

Para verificar esse fato, nota-se que um passo em um intervalo de tempo τ é, segundo a equação (3.4),

$$\mathbf{r}(t, t + \tau) = \mathbf{R}(t + \tau) - \mathbf{R}(t) \approx \tau \mathbf{f}(\mathbf{R}(t)) + \tau \boldsymbol{\zeta}(t), \quad (3.5)$$

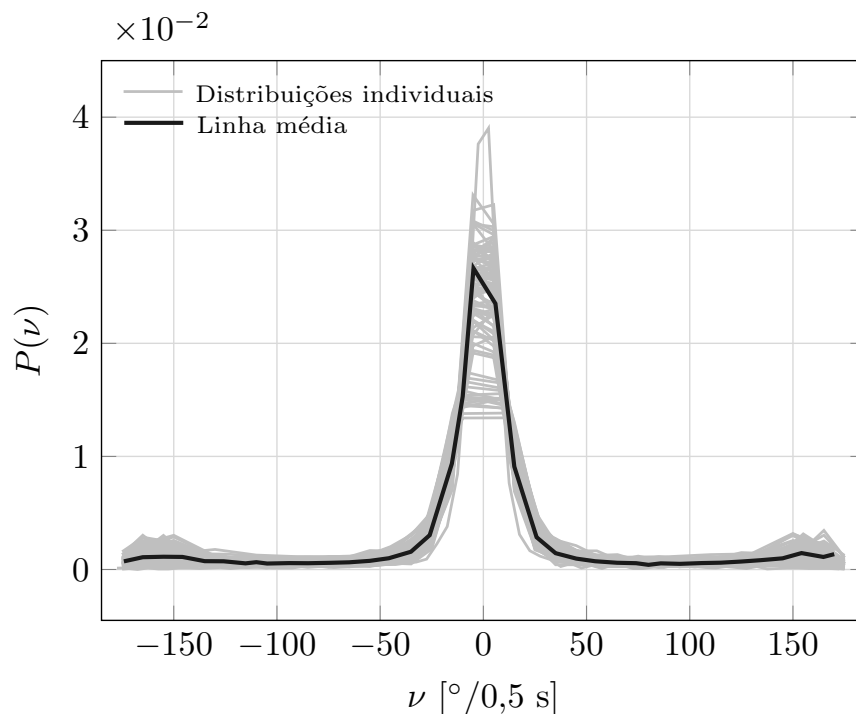
pois $d\mathbf{R}(t)/dt \approx [\mathbf{R}(t + \tau) - \mathbf{R}(t)]/\tau$. Assim, se $\mathbf{f}(\mathbf{R}(t)) = 0$, tem-se $\mathbf{r}(t, t + \tau) = \tau \boldsymbol{\zeta}(t)$ e, portanto, a aleatoriedade de direção de $\boldsymbol{\zeta}(t)$ conduz à mesma propriedade para o passo $\mathbf{r}(t, t + \tau)$. Se a $\mathbf{f}(\mathbf{R}(t))$ não for nula, não se pode garantir, sem uma investigação mais detalhada da evolução temporal de $\mathbf{R}(t)$, que a direção de $\mathbf{r}(t, t + \tau)$ segue totalmente a aleatoriedade de $\boldsymbol{\zeta}(t)$.

De posse dos valores das direções do movimento $\theta(t)$, uma outra medida, decorrente dessa, que pode ser analisada é a velocidade angular dos peixes, o que será mostrado a seguir.

3.3 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DAS VELOCIDADES ANGULARES

Na seção anterior, a direção de nado do peixe, $\theta(t)$, foi calculada por meio do ângulo entre os vetores posição atual e anterior. A partir disso, pode-se calcular a velocidade angular em um dado tempo, $\nu(t)$, como a diferença entre as direções atual e anterior. Adota-se a convenção de que valores negativos correspondem a giros para a direita e valores positivos correspondem a giros para a esquerda. A Figura 3.8 mostra a distribuição das velocidades angulares, $P(\nu)$.

Figura 3.8 – Distribuição de probabilidades das velocidades angulares ν



Fonte: Do autor.

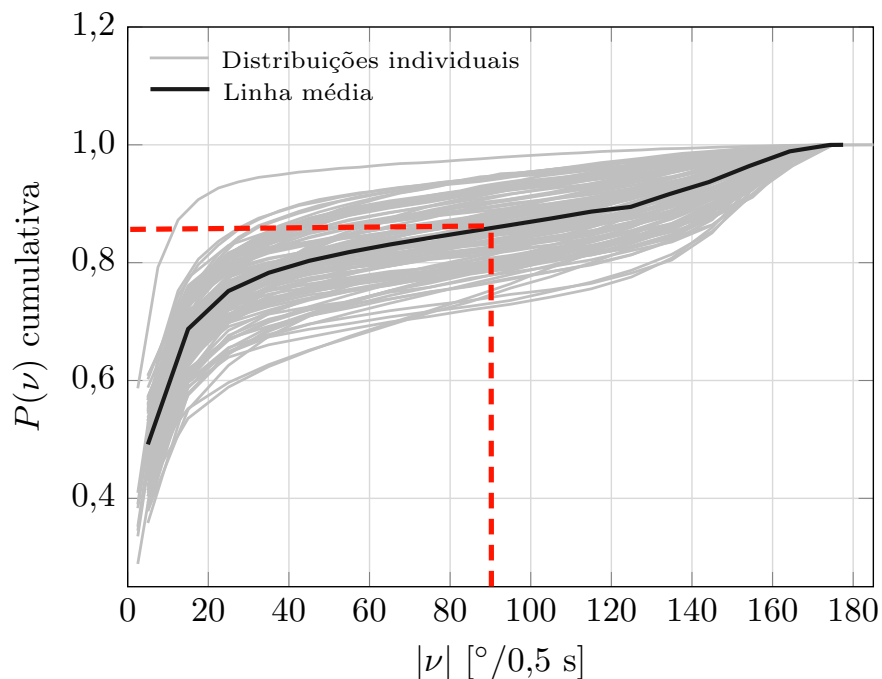
Assim como observado para a $P(\theta)$, a $P(\nu)$ tem seu máximo em valores $\nu \approx 0$, o que foi encontrado também para o caso de formigas operárias da espécie *Cornitermes cumulans*⁽⁷⁸⁾. Isso é melhor quantificado pelo valor médio de ν calculado utilizando todas as medidas experimentais, $\langle \nu \rangle = -0,005 [-0,002; 0,009]_{95\%}$.

Pode-se, ainda, caracterizar a distribuição com outras medidas estatísticas, como o desvio padrão s , que quantifica a dispersão dos dados em relação à média⁽¹⁰⁸⁾ e que, para a $P(\nu)$ dos peixes, $s = 58,31^\circ \text{ s}^{-1} [56,03^\circ; 60,54^\circ]_{95\%}$, medido em graus. O valor de $s < 90^\circ \text{ s}^{-1}$ é outra indicação de que os peixes fazem poucas mudanças de direção muito amplas em intervalos curtos de tempo. Outra informação interessante que se pode

calcular é a assimetria^c, cujo valor aqui é $0,04 [0,03; 0,06]_{95\%}$, o que corresponde a uma distribuição aproximadamente simétrica. Por fim, pode-se calcular a curtose, que vale $6,26 [5,77; 6,80]_{95\%}$ para os peixes, o que significa que a $P(\nu)$ é mais alta e concentrada do que uma distribuição gaussiana^d.

Uma outra forma de analisar as velocidades angulares é por meio da distribuição cumulativa de probabilidades de ν , que dá a probabilidade de ν ser menor ou igual a um determinado valor x . Essa distribuição é mostrada na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Distribuição cumulativa de probabilidades das velocidades angulares ν



Fonte: Do autor.

A linha tracejada mostra a probabilidade de $|\nu|$ ser igual ou menor do que $90^\circ/0,5\text{s}$. Essa probabilidade indica que, em mais de 85% dos dados aproximadamente, os peixes não invertem a direção do seu movimento em um passo com $\tau = 0,5\text{s}$.

Em relação a modelos que possam descrever a $P(\nu)$, vários estudos têm sugerido o uso da distribuição arqueada de Cauchy⁽¹⁰⁹⁾. Um exemplo é no movimento de pulgões-de-ervilha em uma arena circular⁽¹¹⁰⁾. As distribuições arqueadas surgem quando os dados

^cA assimetria ou obliquidade é uma quantidade relacionada à simetria da distribuição, dada por $\langle(\nu - \langle\nu\rangle)^3\rangle/\langle(\nu - \langle\nu\rangle)^2\rangle^{3/2}$, sendo que um valor próximo de zero indica uma distribuição aproximadamente simétrica⁽¹⁰⁸⁾.

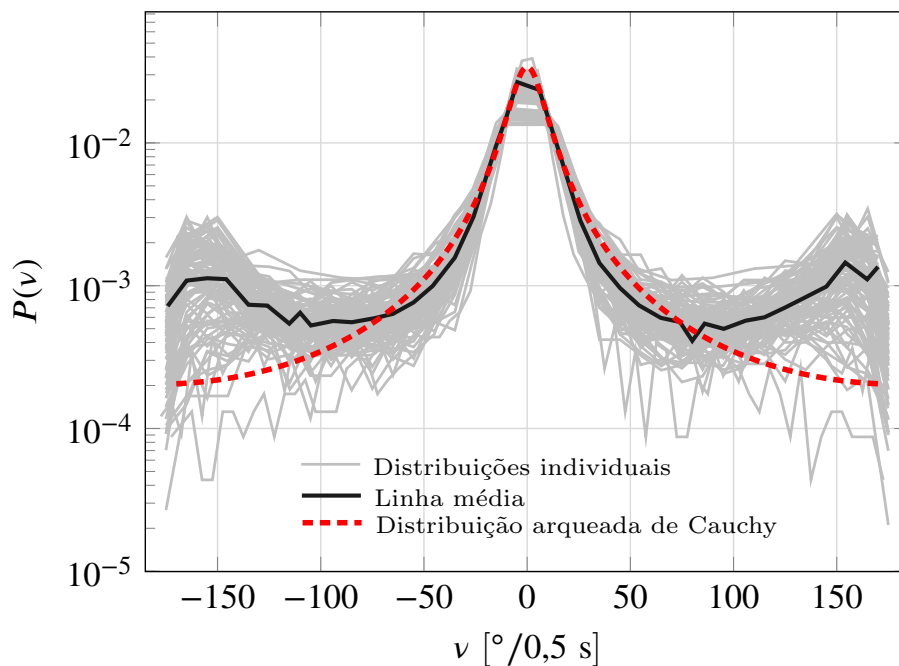
^dA curtose é uma medida de dispersão, dada por $\langle(\nu - \langle\nu\rangle)^4\rangle/\langle(\nu - \langle\nu\rangle)^2\rangle^2$, que caracteriza o pico ou “achatamento” de uma distribuição de probabilidades⁽¹⁰⁸⁾. Por exemplo, em comparação com uma distribuição gaussiana, se a curtose é igual a 3, a distribuição em questão tem o mesmo achatamento; se a curtose é maior do que 3, então, a distribuição em questão é mais alta (afunilada) e concentrada; e, se a curtose é menor do que 3, a distribuição em questão é mais “achatada”.

são transformados e representados por medidas angulares, como se eles fossem colocados em torno da circunferência de um círculo⁽¹¹¹⁾. A forma da distribuição arqueada de Cauchy é dada por

$$f(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{1 - \rho_c^2}{1 + \rho_c^2 - 2\rho_c \cos \nu}, \quad (3.6)$$

em que $0 < \rho_c < 1$ é um parâmetro que governa a dispersão da distribuição. Pequenos valores de ρ_c correspondem a distribuições mais “achatadas”, enquanto que $\rho_c \sim 1$ resulta em uma distribuição com um pico mais pronunciado. A Figura 3.10 mostra a equação (3.6) ajustada aos dados dos peixes.

Figura 3.10 – Distribuição de probabilidades das velocidades angulares ν e o ajuste com a distribuição arqueada de Cauchy



Fonte: Do autor.

Vê-se que a equação (3.6) ajusta razoavelmente bem os dados até $|\nu| \approx 90^\circ/0,5 \text{ s}$, que correspondem justamente aos limiares de inversão de direção. O parâmetro de ajuste ρ_c , a menos de uma constante de normalização, é $\rho_c = 0,86 [0,85; 0,87]_{95\%}$, que corresponde a uma distribuição com um pico bem pronunciado.

As formas das $P(\nu)$'s permitem ainda identificar, pelo menos, dois modos de movimento do peixe: o ‘direcional’, em que deslocamentos sucessivos têm ângulos menores do que um determinado valor limiar; e o ‘reorientacional’, em que os deslocamentos sucessivos têm ângulos maiores do que o limiar⁽⁸⁶⁾. Essa análise é feita no Capítulo 4.

3.4 UM POUCO SOBRE O PARÂMETRO $\tilde{\zeta}(\tau)$

Na tentativa de ter um pouco mais de intuição em relação aos ângulos percorridos nas caminhadas de animais, alguns/as autores/as propuseram que a $P(\nu)$ depende somente de um único parâmetro, $\tilde{\zeta} = \tilde{\zeta}(\tau)$, que é completamente determinado a partir do deslocamento quadrático médio, $\langle r^2(t) \rangle$, via⁽⁸⁵⁾

$$\tilde{\zeta} \equiv \tilde{\zeta}(\tau) = \frac{1}{2} \frac{\langle r^2(2\tau) \rangle}{\langle r^2(\tau) \rangle} - 1. \quad (3.7)$$

O parâmetro $\tilde{\zeta}$ pode variar de $-1/2$ a 1 . O limite inferior é uma consequência de o deslocamento quadrático médio ter seu comportamento associado ao limite extremo da subdifusão, isto é, $\langle r^2(t) \rangle = \text{constante}$, independente de t . O limite superior é consequência do limite extremo da superdifusão, que é o movimento balístico ($\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$). O movimento browniano ($\langle r^2(t) \rangle \propto t$) conduz ao valor intermediário $\tilde{\zeta} = 0$ ⁽⁸⁵⁾.

Sob uma aproximação razoável, o parâmetro $\tilde{\zeta}$ é proporcional ao valor médio do cosseno de ν , $\langle \cos \nu \rangle$, a saber, $\tilde{\zeta} \approx (4/\pi) \times \langle \cos \nu \rangle$. Nesse sentido, usando formalmente um tempo de amostragem unitário, as velocidades angulares ν tem valores entre $-\pi$ e π radianos, e a distribuição de ν para um dado valor de $\tilde{\zeta}$, $\phi(\nu; \tilde{\zeta})$, tem a forma exata⁽⁸⁵⁾

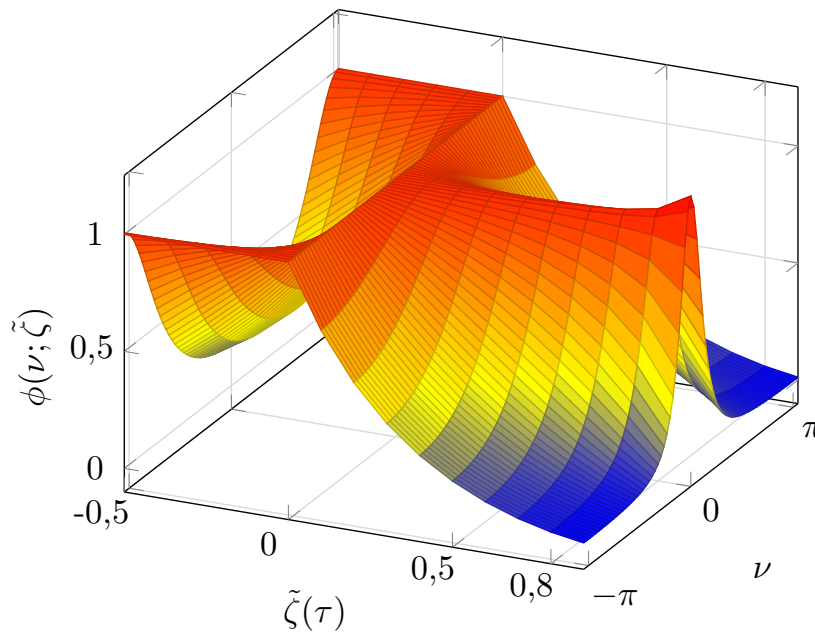
$$\phi(\nu; \tilde{\zeta}) = \frac{1 - \tilde{\zeta}^2 (1 - Z^2)^{1/2} + \{\arctan[Z/(1 - Z^2)^{1/2}] + \pi/2\} Z}{2\pi (1 - Z^2)^{3/2}}, \quad (3.8)$$

em que $Z = \tilde{\zeta} \cos \nu$. A Figura 3.11 mostra o gráfico da equação (3.8).

Vê-se que, quando $\tilde{\zeta}$ é negativo, a distribuição dos ângulos ν tem a forma de U. Quando $\tilde{\zeta} = 0$, a distribuição é uniforme em ν . Quando $\tilde{\zeta}$ é próximo de 1 , a distribuição de ν tem um pico pronunciado. Em relação aos peixes, é possível observar que a distribuição dos ν 's tem a forma correspondente a um valor de $\tilde{\zeta}(\tau)$ próximo a 1 . Especificamente, $\tilde{\zeta}(1) = 0,85$, o que corresponde a um movimento quase balístico.

Pode-se notar que existe uma arbitrariedade na escolha do intervalo de tempo de amostragem τ . Nesse sentido, é possível explorar um pouco mais essa característica para estimar uma escala de tempo que caracteriza o decaimento das correlações no movimento do peixe, por exemplo. A existência dessa escala de tempo, chamada aqui de τ_T , é também equivalente à suposição de que o deslocamento quadrático médio, $\langle r^2(t) \rangle$, depende do tempo t somente na combinação t/τ_T . Quando $\tau \approx \tau_T$, encontra-se que $\tilde{\zeta}(\tau)$ é próximo

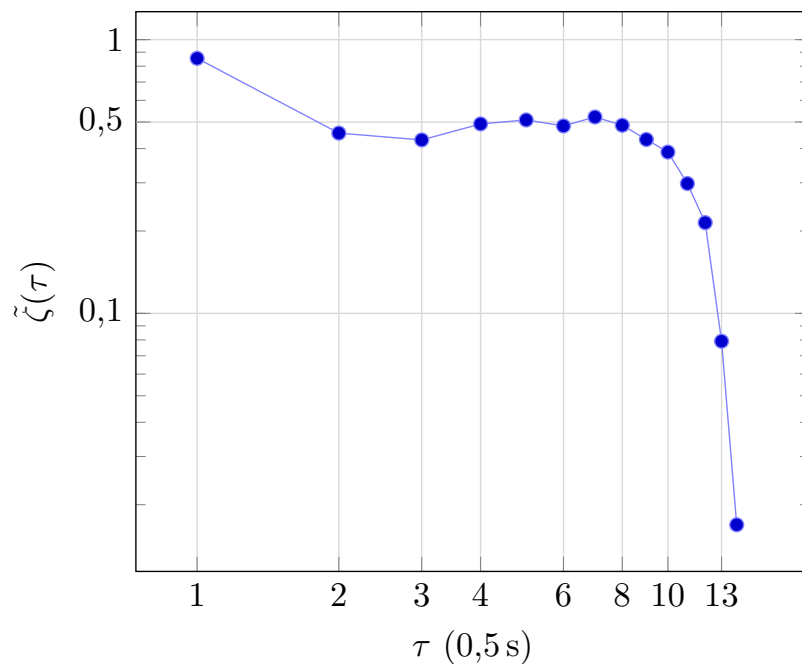
Figura 3.11 – Gráfico da distribuição dos ângulos $\phi(\nu; \tilde{\zeta})$



Fonte: Figura adaptada⁽⁸⁵⁾.

de $1/2$. Isso sugere uma estimativa prática e simples do tempo de correlação associado ao movimento, a qual é dada pela escolha de τ que conduz a $\tilde{\zeta}(\tau) = 1/2$. A Figura 3.12 mostra o gráfico de $\tilde{\zeta}(\tau)$ por τ para o peixe em uma arena circular.

Figura 3.12 – Parâmetro $\tilde{\zeta}(\tau)$ em função do intervalo de amostragem τ



Fonte: Do autor.

Desse gráfico, percebe-se que o valor limite de τ para que $\tilde{\zeta}(\tau) = 1/2$ está em torno

de 10, sugerindo que o tempo de correlação dos peixes na arena circular, durante esse experimento de 35 min, seja aproximadamente $\tau_T = 5$ s, pois se usou aqui $\tau = 0,5$ s.

3.5 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO NAS VELOCIDADES

De modo a caracterizar um pouco mais o movimento difusivo do peixe em uma arena circular, investiga-se se existe correlação nas séries temporais das velocidades (módulos) $v(t)$ dos peixes (Figura 3.1). Para isso, aplica-se a análise de flutuação destendenciada (DFA, do inglês *detrended fluctuation analysis*)^(112,113) a essas séries temporais (esse método é detalhado no Apêndice B). Essencialmente, o DFA consiste em: (i) integrar a série temporal; (ii) dividir a série integrada em janelas de tamanho n ; (iii) para cada janela, calcular o ajuste dos dados empregando um polinômio de ordem j (j representa também a ordem do DFA, por exemplo, DFA- j , e aqui utilizou-se DFA-1); (iv) da mesma forma para cada janela, calcular a função de flutuação, $F(n)$, dos dados em relação ao ajuste com o polinômio.

Quando o gráfico de $F(n)$ por n é construído, utiliza-se, em geral, uma função de ajuste do tipo

$$F(n) \propto n^h, \quad (3.9)$$

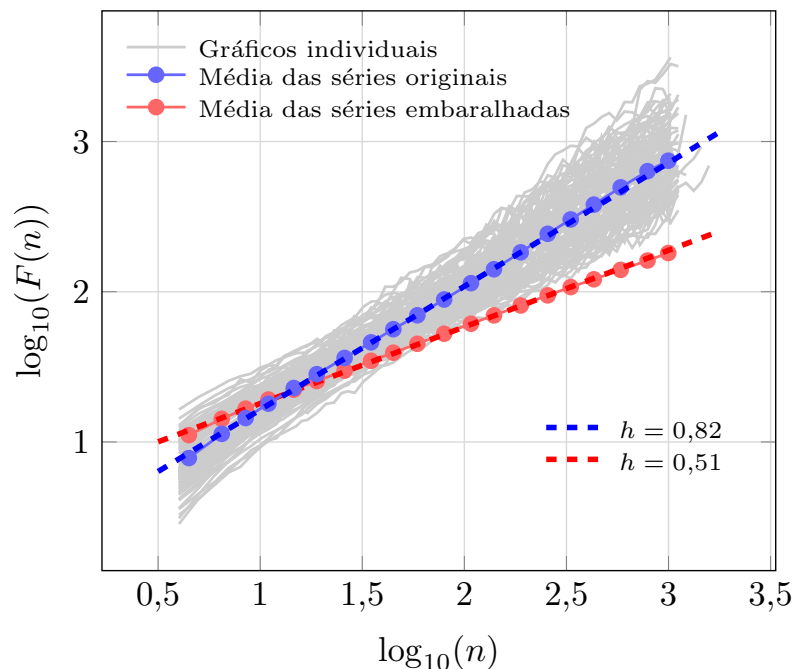
em que o parâmetro h é chamado de expoente de Hurst e indica se a série temporal é correlacionada ou não. Se $h = 0,5$, a série não apresenta correlação de longo alcance e pode ser considerada aleatória. Se $h \neq 0,5$, alguma correlação de longo alcance pode estar presente. Ainda, se $h > 0,5$, diz-se que a correlação é persistente, o que significa que valores altos na série são seguidos por valores altos, e valores baixos são seguidos por valores baixos com mais chance do que ao acaso. Por outro lado, se $h < 0,5$, a correlação é dita antipersistente, ou seja, valores altos (baixos) na série temporal são seguidos por valores baixos (altos) com mais chance do que ao acaso.

O comportamento da função de flutuação $F(n)$ é mostrado na Figura 3.13. Nesse gráfico log-log, pode-se ajustar um modelo como o da equação (3.9) para obter o expoente de Hurst h , o que resulta em $h = 0,82 [0,81; 0,86]_{95\%}$ para as séries temporais das velocidades dos peixes. Para conferir se a correlação realmente existe, um procedimento é tornar aleatório o ordenamento dos valores na série temporal por meio do embaralhamento deles

e verificar se $h = 0,5$. Ao fazer isso, obteve-se $h = 0,51 [0,49; 0,52]_{95\%}$, como esperado.

O valor $h = 0,82$ indica que as velocidades dos peixes na arena circular apresentam correlação de longo alcance. Esse tipo de correlação já foi observada, por exemplo, no movimento de protozoários causadores de diversas doenças tropicais⁽⁴⁴⁾ e na dinâmica de formigas operárias⁽⁷⁸⁾. Além disso, as velocidades dos peixes têm um comportamento fortemente persistente (já que $h > 0,5$ ^(112,113)), isto é, incrementos positivos nos valores das velocidades são seguidos por incrementos positivos e incrementos negativos são seguidos de incrementos negativos com mais frequência do que ao acaso.

Figura 3.13 – Análise de flutuação destendenciada (DFA) das séries temporais das velocidades dos peixes, $v(t)$



Fonte: Do autor.

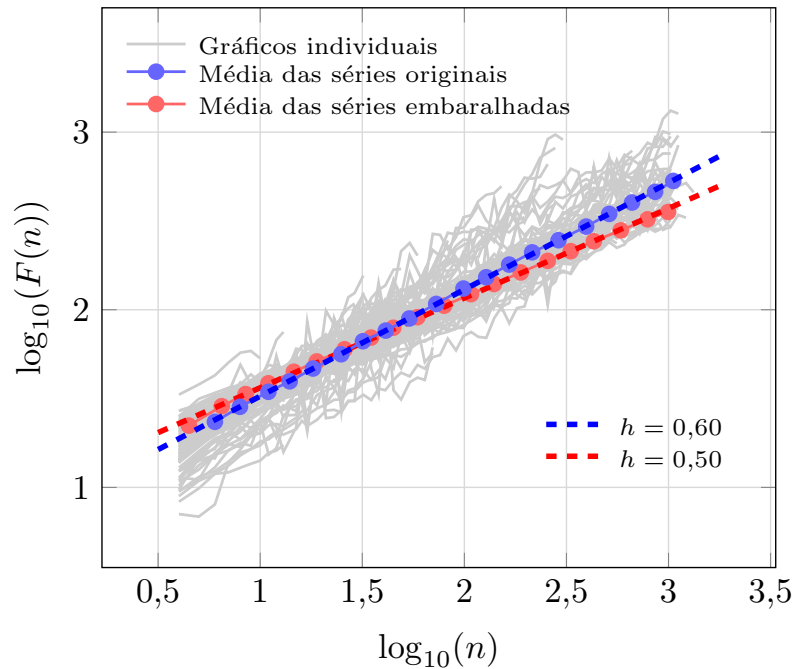
Não se sabe os detalhes do mecanismo fisiológico responsável pela dinâmica correlacionada no movimento do peixe, mas a comparação dos resultados com as séries embaralhadas aleatoriamente não deixam dúvidas sobre a veracidade dessa correlação persistente de longo alcance.

3.6 ANÁLISE DE CORRELAÇÃO NOS ÂNGULOS

Da mesma forma que foi feito na seção anterior, utiliza-se aqui a técnica do DFA para estudar as correlações nas séries temporais dos ângulos, $\theta(t)$. Apesar de a correlação

nessa variável não ser muito estudada na literatura, escolheu-se analisá-la. A Figura 3.14 mostra o comportamento da função de flutuação $F(n)$ para as séries temporais de $\theta(t)$.

Figura 3.14 – Análise de flutuação destendenciada (DFA) das séries temporais dos ângulos (direções) dos peixes, $\theta(t)$



Fonte: Do autor.

Do gráfico log-log, o modelo linear fornece um expoente $h = 0,60 [0,59; 0,61]_{95\%}$ para as séries temporais originais e outro $h = 0,50 [0,49; 0,51]_{95\%}$ para as versões dessas séries embaralhadas aleatoriamente. Apesar de a diferença visual entre as séries originais e as embaralhadas ser pequena no gráfico (linhas tracejadas em vermelho e azul), os intervalos de confiança dos expoentes de Hurst não se sobrepõem. O valor de h encontrado indica que as direções dos peixes apresentam correlação de longo alcance. Adicionalmente, as correlações são, em determinado grau, persistentes (já que $h = 0,60$ não é muito maior do que $0,50$), isto é, incrementos positivos nos valores dos ângulos são seguidos por incrementos positivos, e incrementos negativos são seguidos de incrementos negativos mais frequentemente, mas não muito mais, do que ao acaso.

Ao se considerar o resultado empírico de que o peixe prefere nadar seguindo a borda da arena, o resultado da análise do DFA parece indicar uma consistência com esse comportamento. Isso se deve ao fato de que, à medida que o peixe vai seguindo a borda da arena, a direção do seu movimento sofre incrementos persistentes impostos pela restrição espacial da arena.

Terminada aqui, então, a análise relacionada às velocidades e aos ângulos das trajetórias dos peixes, passa-se, no próximo capítulo, para a análise dos aspectos dos períodos de atividade e de inatividade na dinâmica de um peixe.

CAPÍTULO 4

DINÂMICA DE UM PEIXE EM UMA ARENA CIRCULAR: PERÍODOS DE ATIVIDADE E DE INATIVIDADE

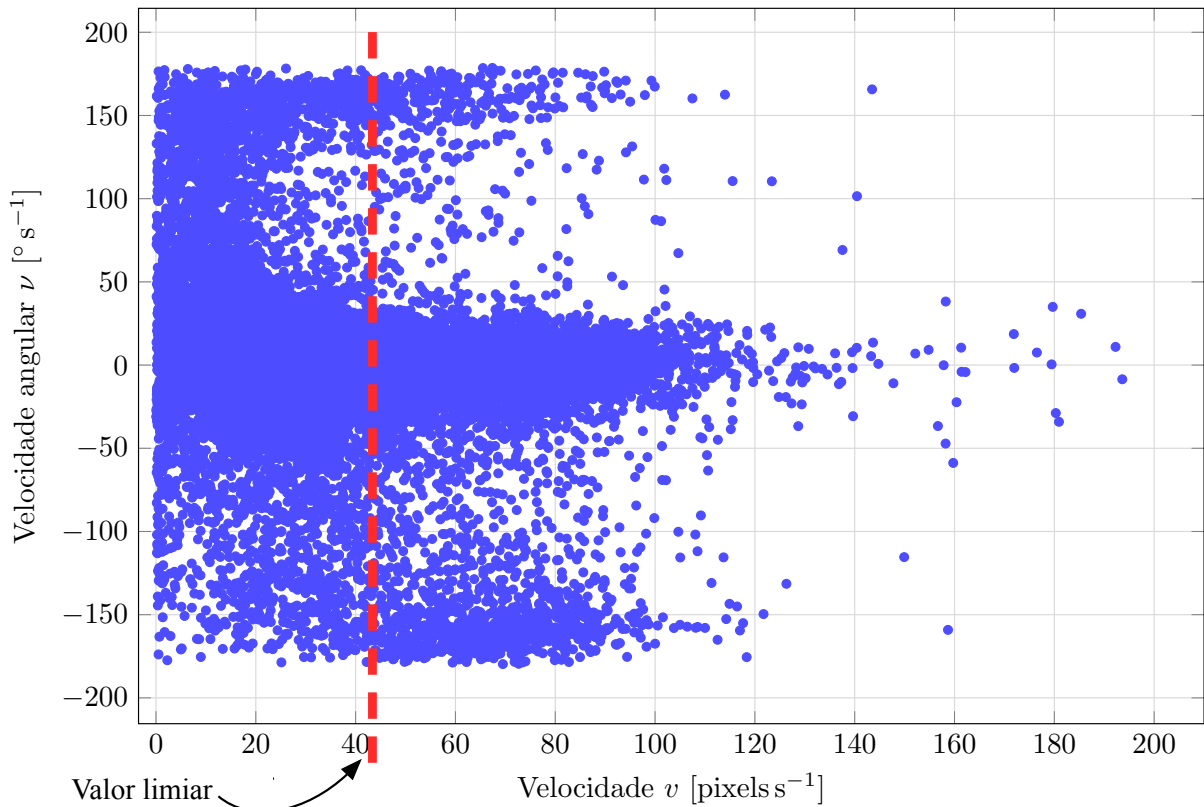
Neste capítulo, encerra-se a discussão sobre o movimento de um peixe em uma arena circular com a apresentação dos resultados sobre períodos de atividade e de inatividade. Além disso, faz-se uma discussão de todas as medidas investigadas, tentando dar um panorama geral da dinâmica de um peixe em relação a outros resultados encontrados na literatura para diferentes animais. Apresentam-se, também, conclusões referentes às análises realizadas neste e nos Capítulos 2 e 3, que trataram da dinâmica de um peixe em uma arena circular.

4.1 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS PERÍODOS DE ATIVIDADE

O movimento dos peixes consiste em intervalos alternantes de altas e baixas velocidades v (Figura 3.1). Esse tipo de comportamento pode ser analisado, por exemplo, por meio da construção de um gráfico das velocidades angulares ν em função das velocidades v ⁽⁸³⁾. Uma inspeção visual desse gráfico pode indicar como essas duas velocidades estão correlacionadas. A Figura 4.1 mostra esse gráfico para todos os dados de um peixe medidos aqui.

Em geral, como se observa nessa figura, altas velocidades v correspondem a movimentos mais direcionados (que pode representar um comportamento de fuga, de ataque ou, até mesmo, de migração, em que as velocidades angulares ν são geralmente próximas a zero), enquanto que, em baixas velocidades v , a distribuição das velocidades angulares é muito mais dispersa e se torna mais uniforme para valores de $v \lesssim \langle v \rangle$ (que pode indicar exploração do habitat e procura por alimento). Essa observação permite classificar o movimento como lento e sem direção ou rápido e direcionado⁽⁸³⁾. Assim, pode-se utilizar uma velocidade correspondente ao valor médio de v , 43 pixels s^{-1} , como um limiar separando os períodos de atividade (no sentido de deslocamento direcionado) dos períodos de inatividade. Diferentes limiares não afetam qualitativamente os resultados. Os testes foram feitos para valores limiares = 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 pixels s^{-1} . Portanto, ao fixar

Figura 4.1 – Velocidades angulares ν em função das velocidades v



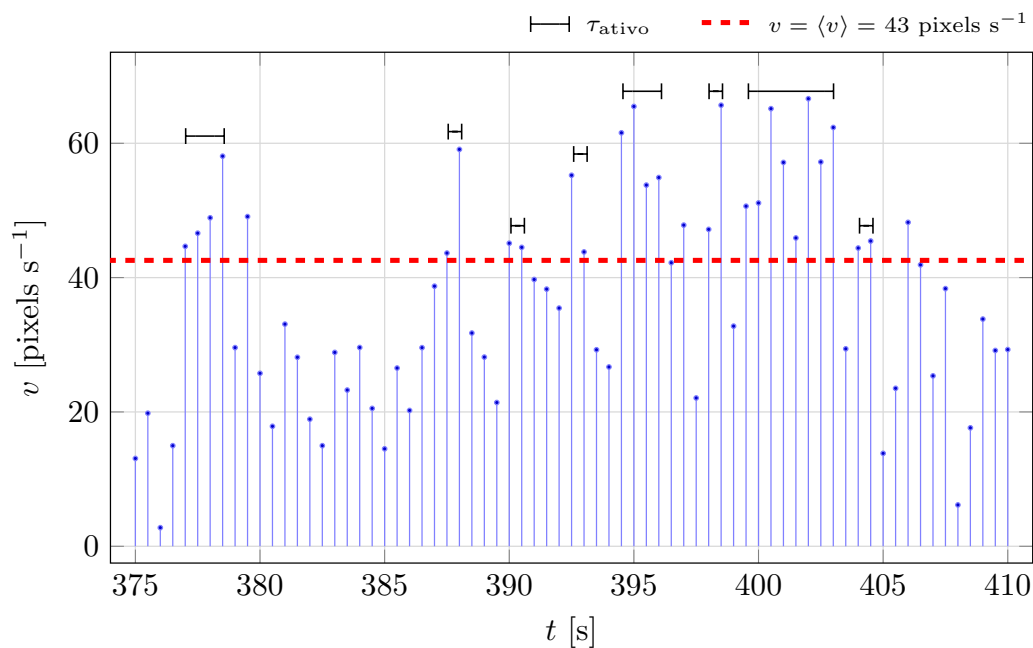
Fonte: Do autor.

o valor limiar como a média das velocidades v , tem-se um padrão claro para sua escolha. Nota-se que o valor escolhido é maior do que o possível ruído do sistema (o nível de ruído do algoritmo de aquisição das posições pode chegar, tipicamente, à metade do tamanho dos peixes, que, nesse caso, vale ≈ 10 pixels).

Comumente, a escolha de um limiar é ditada por restrições técnicas, tais como a frequência em que é possível registrar o dado^(114–116) ou a precisão do GPS⁽¹¹⁷⁾ (quando a obtenção de dados de posições é feita por GPS, e não por filmagem). Em um estudo com moscas do gênero *Drosophila*⁽¹¹⁸⁾, o limiar foi escolhido por tentativa de vários valores. Já em um outro estudo com peixes⁽¹¹⁹⁾, foi assumido que eles se moveram quando percorreram aproximadamente metade de seu comprimento por segundo. De fato, escolhas arbitrárias do valor do limiar inevitavelmente introduzem um elemento de subjetividade na análise. No entanto, ao perceber que as mudanças de direção ocorrem muito mais frequentemente em baixas velocidades do que em altas (Figura 4.1), isso permite a utilização de uma separação mais natural dos períodos de atividade e inatividade com base nas características do comportamento dinâmico.

Assim, por meio da aplicação do limiar $v = \langle v \rangle$, foi possível separar as trajetórias em períodos subsequentes de movimentos ativos, chamados τ_{ativo} . Esses períodos começaram quando $v > 43 \text{ pixels s}^{-1}$ e terminaram quando $v < 43 \text{ pixels s}^{-1}$. Uma ilustração da definição desses períodos é mostrada na Figura 4.2 para o caso de um recorte da série temporal das velocidades de um peixe representativo. Interessa aqui a distribuição de

Figura 4.2 – Ilustração da definição dos períodos de atividade τ_{ativo}



Fonte: Do autor.

probabilidades dos valores de τ_{ativo} , $P(\tau_{\text{ativo}})$, que é uma quantidade razoável em relação ao deslocamento entre os pontos inicial e final, porque os peixes estavam restritos à arena circular^(83,115,120). A Figura 4.3 mostra a $P(\tau_{\text{ativo}})$ para os peixes analisados aqui.

A parte (a) exibe as distribuições individuais comparadas com uma distribuição exponencial, $P(t) = \bar{\alpha} \exp[-\bar{\alpha}t]$, que corresponde ao caso em que os τ_{ativo} são aleatórios^{a(120)}. Por meio do ajuste pelo método dos mínimos quadrados, obteve-se $\bar{\alpha} =$

^aUma lei fundamental da mecânica estatística é dada pela distribuição de Boltzmann:

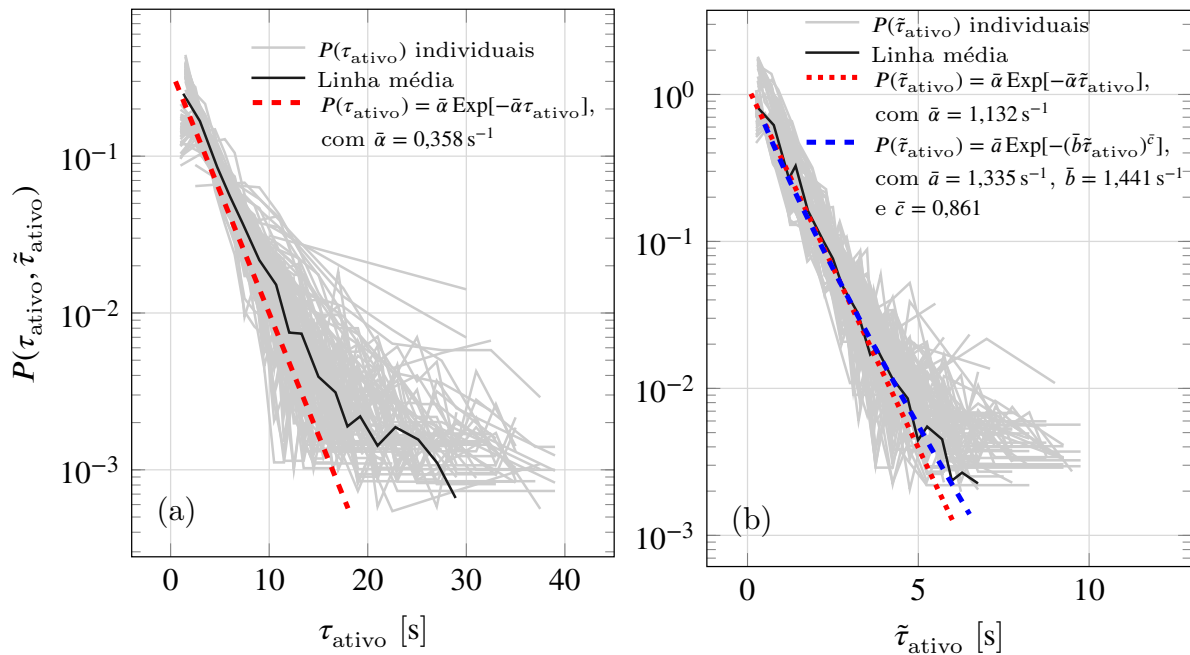
$$P_n(E, \mathcal{A}) \propto \exp(-\mathcal{A}E),$$

em que \mathcal{A} é um parâmetro relacionado ao equilíbrio termodinâmico, P_n é a probabilidade de encontrar o sistema no estado n e E é a energia correspondente a ele.

Essa distribuição mostra-se válida virtualmente para qualquer sistema cujas propriedades aparecem como o resultado de um equilíbrio entre forças estocásticas e determinísticas⁽¹²⁰⁾, e isso é o que geralmente acontece também em sistemas ecológicos e biológicos.

Correspondentemente, tem-se que movimento requer energia, logo, quanto mais longo o tempo do movimento, maior é o estoque de energia necessário. Portanto, é plausível assumir que qualquer τ_{ativo} dependa da quantidade de energia disponível no momento do movimento: $\tau_{\text{ativo}} = f(E)$, em que f é uma função

Figura 4.3 – Distribuição dos períodos de atividade τ_{ativo}



Fonte: Do autor.

$0,358 \text{ s}^{-1} [0,290; 0,425]_{95\%}$. Vê-se que a distribuição média dos valores de τ_{ativo} , representada pela linha sólida em preto, tem uma cauda mais longa do que a distribuição exponencial. Isso pode ocorrer, por exemplo, se alguns dos peixes se movem mais ativamente, em média, do que outros⁽⁸³⁾.

Pode-se aprofundar nessa investigação reescalando as trajetórias, de modo que a duração média relativa dos movimentos ativos seja a mesma para todas as trajetórias. Isso é obtido considerando-se $v/\langle v \rangle$ para cada peixe em vez de v e o corte em $v/\langle v \rangle = 1$. Quando isso é feito, a distribuição dos períodos reescalados $\tilde{\tau}_{\text{ativo}}$ continua apresentando traços de cauda longa, porém menos pronunciados (Figuras 4.3–(a) e (b)). E esse comportamento residual de cauda pode ser melhor descrito por uma distribuição exponencial alongada (Figura 4.3–(b)) dada por

$$P(\tilde{\tau}_{\text{ativo}}) = \bar{\alpha} \exp[-(\bar{b}\tilde{\tau}_{\text{ativo}})^{\bar{c}}], \quad (4.1)$$

monotonicamente crescente da energia. No caso mais simples, pode-se considerar a proporcionalidade direta $\tau_{\text{ativo}} \sim E$. Assim, em uma primeira aproximação, para o movimento de um animal ocorrendo em um ambiente, os τ_{ativo} 's podem ser descritos por uma distribuição exponencial do tipo da de Boltzmann:

$$P(\tau_{\text{ativo}}, \bar{\alpha}) = \bar{\alpha} \exp(-\bar{\alpha}\tau_{\text{ativo}}),$$

em que $\bar{\alpha}$ é um parâmetro fenomenológico.

com os parâmetros de ajuste, \bar{b} e \bar{c} , e a constante de normalização, \bar{a} , sendo $\bar{a} = \bar{b}/\Gamma[1 + 1/\bar{c}] = 1,335 \text{ s}^{-1} [0,787; 1,912]_{95\%}$, $\bar{b} = 1,441 \text{ s}^{-1} [0,971; 1,910]_{95\%}$ e $\bar{c} = 0,861 [0,719; 1,003]_{95\%}$. De fato, essa melhora é confirmada pelo valor do \bar{R}^2 ajustado, que é 0,992 para a exponencial alongada e 0,975 para a exponencial. Em contraste, outros/as autores/as encontraram uma distribuição lei de potência truncada^b para os τ_{ativo} em piolhos-negros-da-fava^(83,122). Ainda, como as distribuições reescaladas dos peixes mantiveram a cauda mais longa que a da exponencial, isso dá suporte à afirmação de que essa cauda longa, até um determinado grau, é uma propriedade das trajetórias individuais⁽⁸³⁾.

Alguns/as pesquisadores/as sugerem que distribuições com cauda longa podem estar vinculadas a um movimento não browniano e superdifusivo⁽¹²³⁾. Em comparação com outros animais, tem-se, por exemplo, que a distribuição das durações dos períodos de atividade de ratos foi descrita por uma superposição de duas exponenciais⁽¹²⁴⁾. Curiosamente, resultados para a atividade motora humana (braços) foram ajustados também com uma exponencial alongada^(125,126). Para o caso de albatrozes, seus períodos de vôo foram descritos por uma distribuição gama generalizada⁽¹²⁰⁾. Em outro estudo, codornas e larvas de mosquito mostraram distribuições de probabilidades de eventos de atividade, as quais se comportam como leis de potência⁽¹²⁷⁾. Nesse sentido, ao interpretar os resultados para diferentes animais, deve-se considerar a variabilidade dos movimentos nas diferentes espécies, ainda que alguns estudos reportem uma universalidade das leis estatísticas em processos otimizados de busca⁽¹²⁸⁾.

4.2 DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADES DOS PERÍODOS DE INATIVIDADE

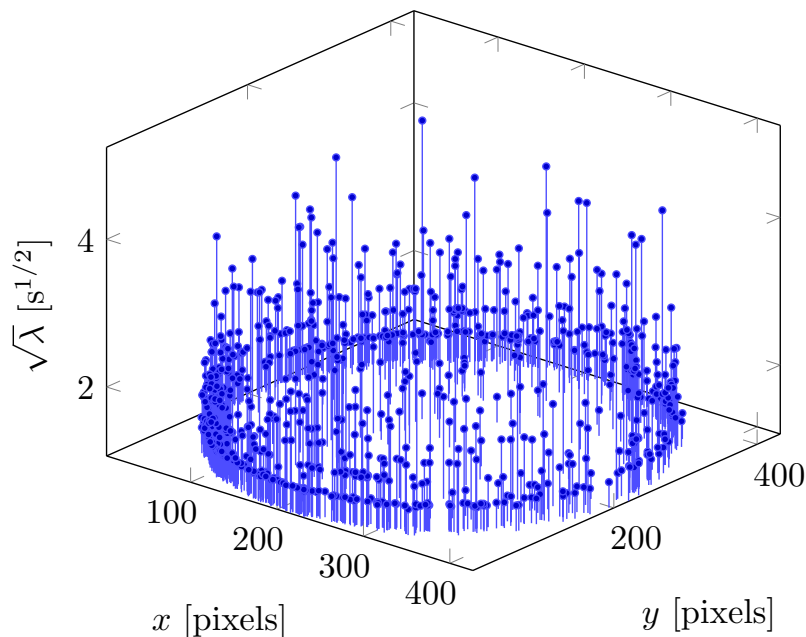
Quando o movimento de um animal é observado por um longo tempo, geralmente ele exhibe períodos de inatividade, λ , conhecidos também como tempos de espera, que correspondem aos períodos do movimento em que o deslocamento é aproximadamente zero. Em um contexto ecológico, pode-se interpretar esses períodos como o resultado do encontro de lugares de interesse e que, portanto, precisam de um pouco mais de tempo para serem explorados localmente. Dessa forma, as propriedades estatísticas dos λ 's podem revelar, por exemplo, a distribuição dos tamanhos das áreas de recursos naturais⁽¹²⁹⁾. Por outro lado, em uma abordagem comportamental, os tempos de espera podem se originar

^bA distribuição de probabilidades lei de potência truncada corresponde a uma distribuição lei de potência com um corte exponencial: $P(x) = Cx^{-\mu}e^{-\lambda x}$, em que C é a constante de normalização, com μ e λ sendo os parâmetros^(83,120,121).

do fato de que um organismo móvel precisa de períodos de descanso entre os de atividade. Uma série de estudos reportam que a distribuição de probabilidades de λ parece ser livre de escala e muito bem aproximada por leis de potência, o que significa que curtos períodos de espera são frequentes enquanto que longos são mais raros^(84,130,131).

Para o caso dos peixes, os tempos λ foram calculados a partir das séries temporais das posições deles sempre que a sua velocidade era menor do que um determinado valor de corte v . Nota-se que um corte é menor do que o utilizado para os períodos de atividade ($v < 43 \text{ pixels s}^{-1}$), o que garante que a análise é feita em movimentos com uma distribuição de velocidades angulares ν mais uniforme (veja a Figura 4.1). Aqui, escolheu-se investigar com mais detalhes o comportamento de λ , variando a velocidade de corte v . A Figura 4.4 ilustra, por exemplo, os tempos λ calculados com $v \lesssim 30 \text{ pixels s}^{-1}$ e as posições em que ocorreram esses tempos. O valor $\sqrt{\lambda}$ foi usado para melhorar a visualização do gráfico.

Figura 4.4 – Distribuição espacial dos tempos de inatividade λ



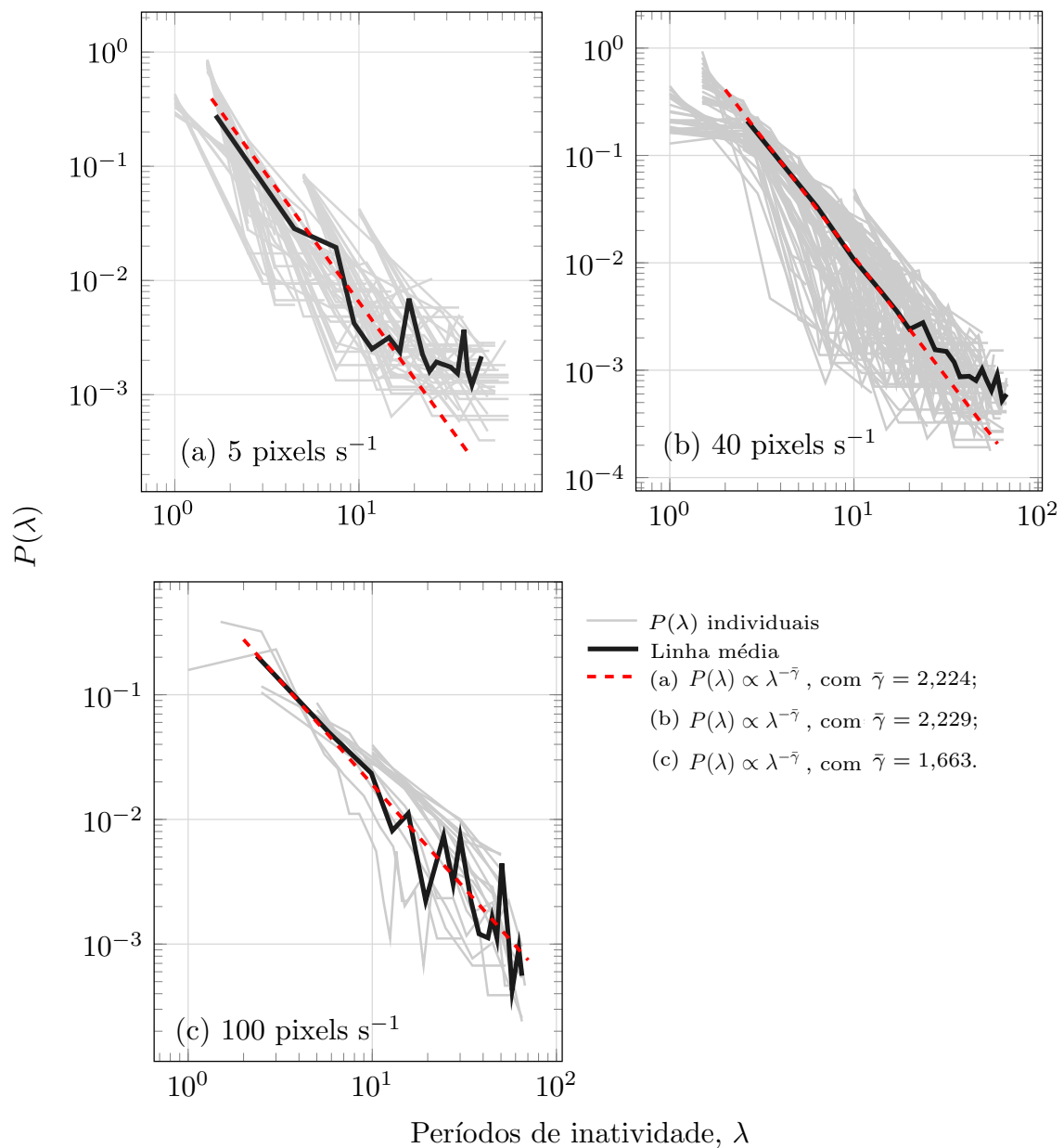
Fonte: Do autor.

A Figura 4.5 mostra a distribuição de probabilidades dos tempos λ para os peixes em uma arena circular comparada com uma distribuição lei de potência do tipo

$$P(\lambda) \propto \lambda^{-\bar{\gamma}} \quad (4.2)$$

para três diferentes valores da velocidade de corte: 5, 40 e 100 pixels s^{-1} . Nessa figura, sem usar velocidades escaladas, as distribuições de probabilidades foram calculadas a partir da linha média dos dados individuais, mostrando uma lei de potência com expoente de escala: (a) $\bar{\gamma} = 2,224 [1,139; 2,980]_{95\%}$, (b) $\bar{\gamma} = 2,229 [2,088; 2,372]_{95\%}$ e (c) $\bar{\gamma} = 1,663 [1,425; 1,941]_{95\%}$, calculados via o método de mínimos quadrados⁽¹³²⁾. É possível

Figura 4.5 – Distribuições de probabilidades dos tempos de inatividade λ (Linha média)



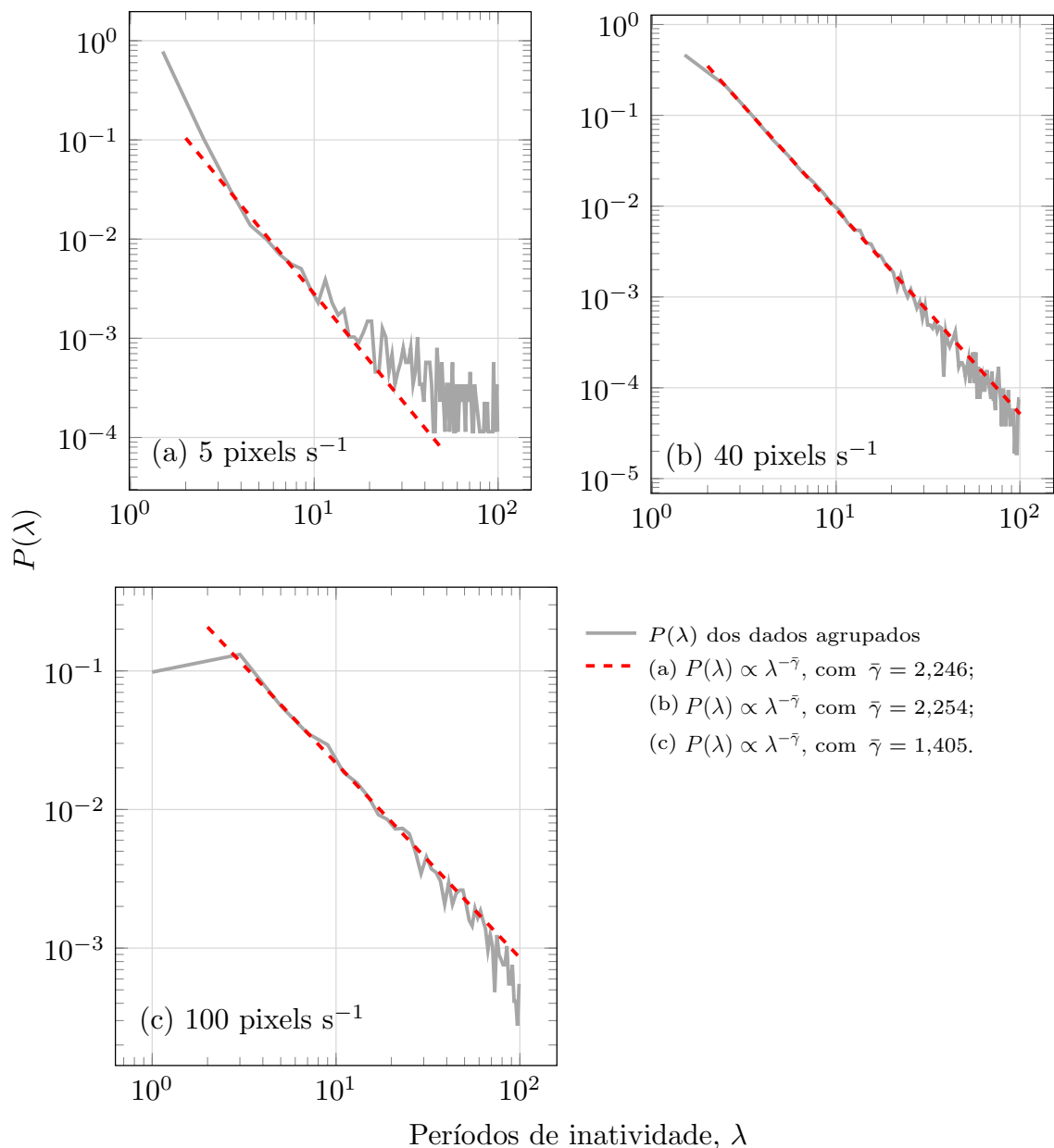
Fonte: Do autor.

vel perceber que, para baixos (5 pixels s^{-1}) e altos valores (100 pixels s^{-1}) da v de corte, o ajuste não é muito preciso, enquanto que, para $v = 40$ pixels s^{-1} , a distribuição lei de

potência parece ser uma descrição mais consistente dos dados.

Para verificar a estabilidade e até mesmo a validade desse resultado, pode-se obter a $P(\lambda)$ agrupando em uma só lista os valores de λ de todos os peixes medidos e calculando um histograma, o que é mostrado na Figura 4.6. As correspondentes leis de potência obtidas têm, como expoente de escala: (a) $\bar{\gamma} = 2,246 [2,142; 2,350]_{95\%}$, (b) $\bar{\gamma} = 2,254 [2,239; 2,269]_{95\%}$ e (c) $\bar{\gamma} = 1,405 [1,364; 1,445]_{95\%}$, calculados via o método de mínimos quadrados⁽¹³²⁾.

Figura 4.6 – Distribuições de probabilidades dos tempos de inatividade λ (Histograma)



Fonte: Do autor.

Embora a flutuação dos dados seja menor nesse caso, pode-se chegar essencialmente às mesmas conclusões obtidas da análise da Figura 4.5. Assim, pode-se notar que essas figuras indicam que os peixes, de fato, exibem, em média, uma lei de potência nos tempos de inatividade enquanto estão explorando a arena circular.

Considerando a velocidade de corte padrão como $v = 40 \text{ pixels s}^{-1}$, valor próximo a $\langle v \rangle$, o ajuste da $P(\lambda)$ na Figura 4.5 mostra que uma lei de potência com expoente $\bar{\gamma} = 2,229 [2,088; 2,372]_{95\%}$ parece ser uma descrição consistente dos dados. Em comparação com outros estudos, por exemplo, com o de formigas operárias também em uma arena circular, foi encontrado um expoente $\bar{\gamma} = 2,60 \pm 0,28^{(78)}$. A lei de potência também foi encontrada para as distribuições cumulativas dos tempos de espera na atividade motora humana (braços), com valores dos expoentes iguais a 0,92 (grupo de controle) e 0,74 (indivíduos depressivos), e com aproximadamente 10% de erro relativo⁽¹²⁵⁾. Também, em experimentos com roedores, foram encontradas leis de potência com expoentes 1,93 para ratos selvagens e 1,84 para ratos com alguma mutação⁽¹²⁶⁾. Uma extensa lista de expoentes de tempos de espera, não só para animais, pode ser encontrada no trabalho de Proekt et al.⁽¹³³⁾.

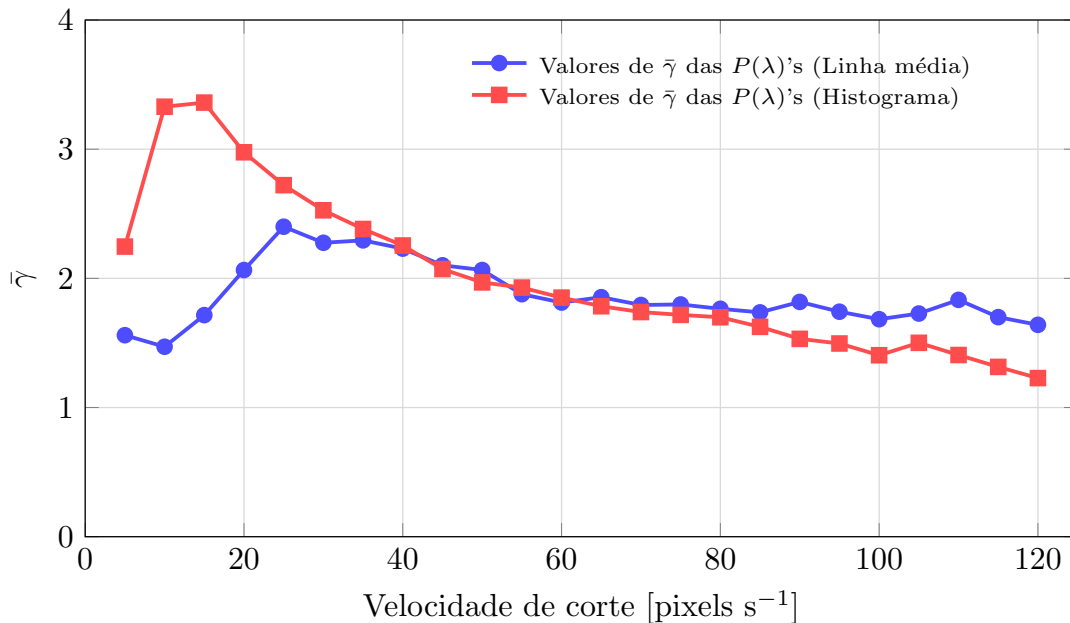
As Figuras 4.5 e 4.6 sugerem uma investigação sobre como o expoente de escala da lei de potência, $\bar{\gamma}$, varia quando mudamos a velocidade de corte. Embora não discutido aqui, alguns/as pesquisadores/as têm investigado os tempos entre eventos de atividade, que são obtidos aumentando um pouco o valor de v de corte utilizado na definição de λ ⁽¹²⁴⁾. A Figura 4.7 mostra $\bar{\gamma}$ em função de v de corte calculados com os dados dos peixes utilizando os procedimentos mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6. A linha em azul mostra os valores obtidos com o procedimento da linha média (Figura 4.5) e a linha em vermelho os valores obtidos com o procedimento do histograma (Figura 4.6).

É possível observar que, para valores de v de 35 a 85 pixels s^{-1} , os dois procedimentos dão resultados muito próximos, com o expoente da lei de potência diminuindo gradativamente conforme o aumento da velocidade de corte. A seguir, discutem-se as correlações presentes nas variáveis temporais analisadas até aqui.

4.3 CORRELAÇÕES NOS PERÍODOS DE ATIVIDADE E DE INATIVIDADE

Para avaliar se existe correlação nos tempos de atividade, τ_{ativo} , e de inatividade, λ , utiliza-se a técnica do DFA, como apresentado nas seções 3.5 e 3.6. Aqui, foram

Figura 4.7 – Gráfico dos valores de $\bar{\gamma}$ em função da velocidade de corte



Fonte: Do autor.

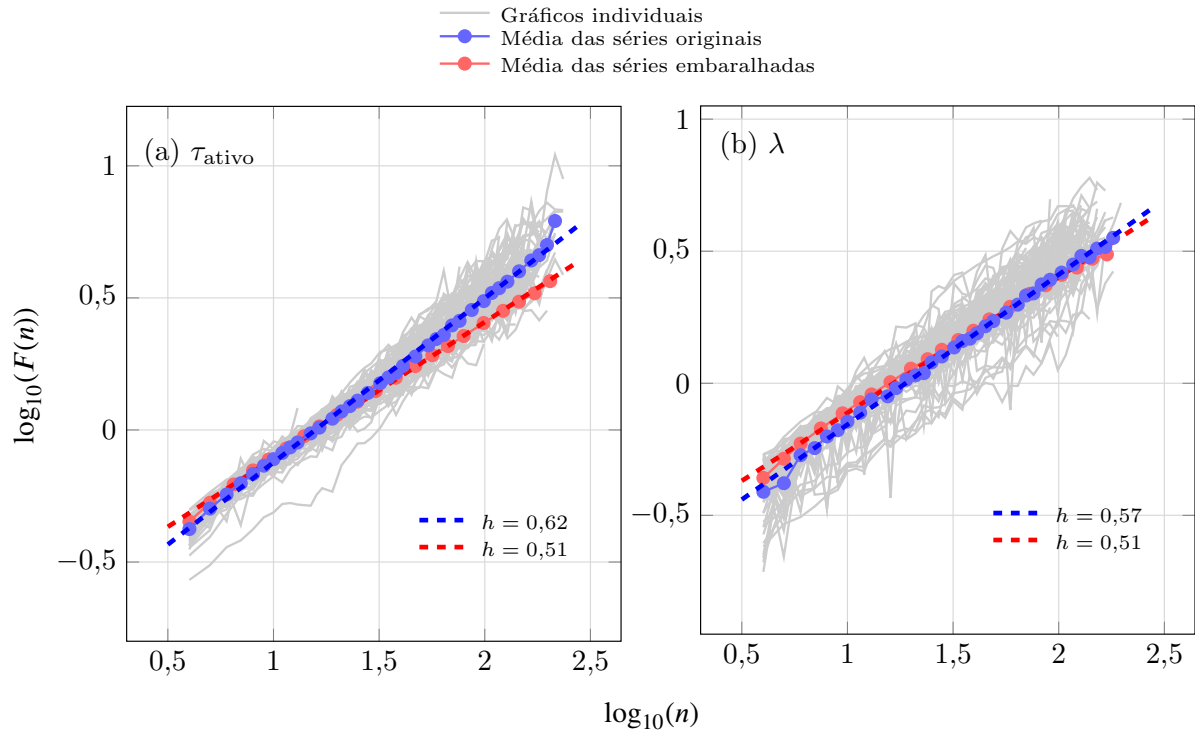
empregados, para τ_{ativo} e λ , os valores de corte $v > 43$ e $v < 35$ pixels s⁻¹ respectivamente. Os gráficos são mostrados na Figura 4.8. Especificamente, foi encontrado que $h = 0,62 [0,61; 0,63]_{95\%}$ para a duração dos eventos de atividade, τ_{ativo} , (Figura 4.8-(a)), e $h = 0,57 [0,55; 0,58]_{95\%}$ para a duração dos períodos de inatividade, λ , (Figura 4.8-(b)). As linhas tracejadas em azul e vermelho representam ajustes lineares dos DFAs das séries originais e embaralhadas respectivamente.

Esses resultados indicam que as duas medidas, τ_{ativo} e λ , apresentam uma correlação persistente de longo-alcance ($h > 0,5$). Embora o valor do expoente de Hurst para o caso (b) da Figura 4.8 seja próximo do valor de h para as séries embaralhadas, os intervalos de confiança indicam que a correlação realmente existe, mesmo que em menor intensidade do que no caso (a).

Em nível de comparação, foi encontrado em um estudo com ratos que os tempos λ exibem correlação antipersistente⁽¹²⁴⁾. Em outro estudo, a função de flutuação para os períodos de atividade de larvas de mosquito mostrou dois comportamentos diferentes, um com $h = 0,97$ e outro com $h = 0,42$, que foram explicados como uma propriedade emergente da interação das larvas com o ambiente⁽¹²⁷⁾. No caso de codornas, o fato de elas percorrerem ambientes predominantemente mais simples foi utilizado para explicar a ausência de dois ou mais regimes^c no gráfico de $F(n)$ e o valor único $h = 0,77$ para

^cUm regime corresponde a uma região em que o valor do expoente de Hurst é constante.

Figura 4.8 – Análise de flutuação destendenciada (DFA) dos tempos τ_{ativo} e λ



Fonte: Do autor.

todas as escalas consideradas⁽¹²⁷⁾. Outra situação curiosa é que os valores de h podem variar substancialmente entre comportamentos em uma espécie em particular^(134,135); por exemplo, em galinhas, o valor de h do comportamento de vigilância foi 0,98, enquanto que o padrão de caminhada apresentou $h = 0,70$ ⁽¹³⁵⁾.

4.4 DISCUSSÃO

Nesta seção, apresenta-se uma discussão geral dos resultados sobre o movimento de um peixe em uma arena circular. Para isso, foram reunidas, na Tabela 4.1, as variáveis analisadas aqui junto com valores encontrados para o comportamento de outros animais na literatura. As referências desses estudos estão especificadas na tabela.

Quanto ao aspecto posicional, mostrado no Capítulo 2, tem-se as medidas da trajetória, incorporada na distribuição de probabilidades das posições, $P(R)$, o deslocamento quadrático médio, $\langle r^2(t) \rangle$ e a função de estrutura, $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$. Os resultados mostraram que o peixe tem uma maior preferência pela borda da arena, o que foi encontrado também em formigas e moscas quando analisadas em uma arena fechada. Isso mostra uma possibilidade de universalidade de dinâmica do movimento, visto que peixes são animais

Tabela 4.1 – Tabela de comparação entre os resultados com o peixe e outros animais

Medida	Peixes	Formigas ^(78, 85)	Moscas ^(75, 96)	Piolhos de plantas ⁽⁸³⁾	Copépodes ⁽⁷⁴⁾	Ratos ^(124, 126)	Pulgões de ervilha ⁽¹¹⁰⁾	Albatrozes ⁽¹²⁰⁾	Codornas ⁽¹²⁷⁾	Larvas de mosquito ⁽¹²⁷⁾	Galinhas ⁽¹³⁵⁾	Protozoários flagelados ⁽⁴⁴⁾
Trajétoria (seções 2.2 e 2.3)	Próximo à borda	Próximo à borda	Próximo à borda									
$\langle r^2(t) \rangle$ (seção 2.4)	$\alpha = 1,58$	$\alpha \sim 1,8$		$\alpha \sim 2,0$								$\alpha \sim 1,8$
$\langle \Delta \mathbf{r}(t) ^q \rangle$ (seção 2.5)	$\varphi = 0,72$	$\varphi \sim 0,9$	$\varphi = 0,9$		Multifractal							
$P(\nu)$ (seção 3.1)	Gama generalizada											Gama generalizada
$P(\theta)$ (seção 3.2)	máx $\rightarrow 0^\circ$	máx $\rightarrow 0^\circ$	máx $\rightarrow 0^\circ$									
$P(\nu)$ (seção 3.3)	máx $\rightarrow 0^\circ$; arq. de Cauchy	máx $\rightarrow 0^\circ$					máx $\rightarrow 0^\circ$; arq. de Cauchy					
DFA (ν) (seção 3.5)	$h = 0,82$	$C(\tau) \propto \tau^{-0,3}$										$h \sim 1$
$P(\tau_{\text{ativo}})$ (seção 4.1)	Exponencial alongada, $\tilde{c} = 0,86$			Lei de potência truncada		Superposição de duas exponenciais		Gama generalizada	Lei de potência	Lei de potência		
$P(\lambda)$ (seção 4.2)	Lei de potência, $\tilde{\gamma} = 2,23$	Lei de potência, $\tilde{\gamma} = 2,60$				Lei de potência, $\tilde{\gamma} < 2$						
DFA (τ_{ativo}) (seção 4.3)	$h = 0,62$								$h = 0,77$	$h = 0,97$ e $h = 0,42$	$h = 0,70$	
DFA (λ) (seção 4.3)	$h = 0,57$					$h < 0,5$						

Fonte: Do autor.

vertebrados e insetos como formigas e moscas são invertebrados. Esse argumento é ainda mais fortalecido quando olha-se para o $\langle r^2(t) \rangle$, em que peixes, formigas, piolhos de plantas e até mesmo organismos mais simples como protozoários flagelados apresentam uma dinâmica superdifusiva ($\alpha > 1,5$). Esse resultado, no entanto, pode ser consequência de um comportamento direcionado a um determinado objetivo específico, como encontrar comida no caso de peixes, formigas e piolhos de plantas, ou encontrar células no caso dos protozoários. Essa possível universalidade é um aspecto que justifica, por si só, uma investigação detalhada.

Uma outra medida capaz de caracterizar a difusão é representada pelas funções de estrutura de ordem q , $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$. Vê-se na Tabela 4.1 que um parâmetro $\varphi > 0,5$, que indica superdifusão, é encontrado para peixes ($\varphi = 0,72$), formigas ($\varphi \sim 0,9$) e moscas ($\varphi = 0,9$). Aqui, apesar das diferenças entre esses animais, um efeito que pode ser considerado é a limitação espacial nos três casos, que pode ter conduzido a um comportamento superdifusivo. Curiosamente, para os copépodes, que são animais invertebrados aquáticos, a análise de seu movimento resultou em uma dinâmica multifractal, dado que é necessário mais do que um parâmetro φ para a descrição de $\langle |\Delta \mathbf{r}(t)|^q \rangle$. Vale notar que, diferentemente dos outros estudos apresentados aqui, as trajetórias dos copépodes foram registradas em três dimensões espaciais.

Em relação às velocidades e aos ângulos apresentados no Capítulo 3, investigaram-se medidas como as distribuições de probabilidades das velocidades, $P(v)$, dos ângulos, $P(\theta)$ e das velocidades angulares, $P(\nu)$, e identificaram-se correlações na série temporal das velocidades por meio da técnica do DFA. Como resultado, viu-se que a $P(v)$ parece não representar uma variável com elevado grau de estabilidade, pois a forma dela apresenta uma dependência da taxa de amostragem dos dados. Mesmo assim, quando a análise é feita, tanto os peixes como os protozoários têm suas distribuições de velocidades ajustadas por uma distribuição gama generalizada. Esse modelo é uma generalização da distribuição de Rayleigh, que surge quando se calcula a distribuição da magnitude dos vetores velocidade para uma partícula browniana em um espaço bidimensional. Observa-se, portanto, que um aprofundamento maior no estudo de $P(v)$ poderia indicar, mais claramente, por exemplo, qual seria a melhor taxa de amostragem e se as incertezas nas medidas de v têm muita relevância.

Já a distribuição de probabilidades dos ângulos, $P(\theta)$, é uma outra análise que revela o

mesmo comportamento para animais vertebrados e invertebrados, como peixes, formigas e moscas. Ou seja, como esperado, esses animais preferem realizar movimentos direcionados, já que $\max P(\theta) \rightarrow 0^\circ$. Esse fato é reforçado quando se considera a distribuição das velocidades angulares, $P(\nu)$, que também apresenta um pico em 0° não só para peixes e formigas, mas também para pulgões de ervilha, outro animal invertebrado. Ainda, como verificado nos pulgões, para valores das velocidades angulares $|\nu| > 90^\circ \text{s}^{-1}$, a $P(\nu)$ se aproxima de uma distribuição arqueada de Cauchy, que é uma das mais comuns quando se lida com dados direcionais.

Em se tratando das correlações nas velocidades, os peixes apresentaram uma persistência em seus valores de v , quantificada pelo expoente de Hurst $h = 0,82$. Uma persistência um pouco mais intensa foi observada, por exemplo, em protozoários flagelados, que apresentaram $h \sim 1$. Isso poderia ser consequência do fato de os protozoários se moverem mais objetivamente em comparação aos peixes, que são organismos mais complexos e podem ser distraídos mais facilmente em seu ambiente pela presença de outros peixes, de predadores ou de novas fontes de alimento. A persistência nos valores das velocidades também foi encontrada no movimento de formigas, mas foi obtida por meio da função de correlação $C(\tau)$, que é outra técnica para encontrar padrões em séries temporais estacionárias^d.

No que diz respeito ao aspecto de intervalos de tempo da dinâmica, foi possível estudar o movimento do peixe considerando duas quantidades: os períodos de atividade (τ_{ativo}) e os de inatividade (λ). Primeiro, em relação à distribuição de probabilidades $P(\tau_{\text{ativo}})$, os dados dos peixes foram melhor descritos por uma distribuição exponencial alongada, que apresenta uma cauda mais longa do que a exponencial, ou seja, há uma probabilidade maior de encontrar um determinado valor $\tau_{\text{ativo}} \gg 1$ em comparação com o caso aleatório (exponencial). Considerando outros animais, pode-se notar que a $P(\tau_{\text{ativo}})$ é a medida que mais apresenta variação entre as espécies. Enquanto que a lei de potência é válida por completo em larvas de mosquito, em invertebrados como os piolhos de plantas, τ_{ativo} é melhor descrito por uma lei de potência truncada da forma $P(\tau_{\text{ativo}}) \propto \tau_{\text{ativo}}^{-a} e^{-b\tau_{\text{ativo}}}$, em que o termo exponencial faz o papel de um limite de validade do comportamento lei de potência. Em animais terrestres como ratos, a $P(\tau_{\text{ativo}})$ é melhor aproximada por uma

^dNo caso de $C(\tau) = 0$, nenhuma correlação está presente e os valores sucessivos são independentes. Por outro lado, se $|C(\tau)| \propto e^{-\tau/\tau_s}$, a série temporal tem correlações somente para τ pequeno ($\tau \lesssim \tau_s$). A correlação não trivial por distâncias maiores geralmente decaem assintoticamente como leis de potência $|C(\tau)| \propto \tau^{-\gamma}$, com $0 < \gamma < 1$, e, nesse caso, os expoentes γ e h estão conectados pela relação $h = 1 - \gamma/2$ ⁽¹¹³⁾.

superposição de duas exponenciais, cada uma correspondente a uma escala de tempo do movimento. Até mesmo em diferentes aves, a dinâmica do τ_{ativo} é distinta: em albatrozes, a $P(\tau_{\text{ativo}})$ é dada por uma distribuição gama generalizada (a mesma da $P(v)$), e, em codornas, a $P(\tau_{\text{ativo}})$ segue uma lei de potência. Apesar da variedade de distribuições de probabilidades empregadas na análise de $P(\tau_{\text{ativo}})$, cabe ressaltar que muitas dessas distribuições podem se assemelhar a outras com uma escolha conveniente de parâmetros. Assim, uma investigação conjunta de todos esses dados deve ser feita para verificar, de maneira mais decisiva, a possibilidade ou não de universalidade de $P(\tau_{\text{ativo}})$.

Uma outra quantidade analisada foram os períodos de inatividade, λ , também chamados de tempos de espera. Em contraste com a variabilidade de $P(\tau_{\text{ativo}})$, a $P(\lambda)$ é geralmente descrita por uma lei de potência em diferentes espécies, como peixes, formigas e ratos. A diferença aparece nos expoentes dessas leis de potência, $\bar{\gamma}$, que deram 2,23 e 2,60 para peixes e formigas respectivamente, ambos investigados em uma arena circular, e $\bar{\gamma} < 2$ para ratos, que foram estudados em jaulas comuns.

Por fim, investigou-se se os períodos de atividade e de inatividade apresentam alguma correlação, o que também foi feito por meio do método do DFA. No caso dos τ_{ativo} 's, os peixes apresentaram um comportamento persistente, com um expoente de Hurst $h = 0,62$. Quando comparado com outros animais vertebrados, os valores de h encontrados foram $h = 0,77$ para codornas e $h = 0,70$ para galinhas, ou seja, também comportamentos persistentes. Por outro lado, em larvas de mosquito, que são invertebrados, o DFA(τ_{ativo}) apresentou dois regimes, um com $h = 0,97$ (persistente) e outro com $h = 0,42$ (anti-persistente), expondo uma diferença contrastante em relação aos exemplos de animais vertebrados citados. Em se tratando dos períodos de inatividade λ , o DFA para os peixes mostrou também uma persistência, embora menos intensa do que para os τ_{ativo} 's, com $h = 0,57$. O único outro exemplo que encontramos foram ratos, que apresentaram um comportamento antipersistente ($h < 0,5$) em uma jaula (gaiola) comum.

Assim, conclui-se que, por meio de técnicas de estatística e física estatística, que permitem realizar uma interpretação mais quantitativa de algum processo, a dinâmica do movimento de um animal pode ser descrita de forma bastante completa.

4.5 CONCLUSÕES

Tendo visto, portanto, fundamentos do estudo da dinâmica do movimento de animais e também da técnica de *tracking*, que permite uma coleta de dados bastante precisa, a proposta de uma investigação experimental sobre o movimento de um peixe em uma arena circular pôde ser desenvolvida.

Em relação aos métodos de análise de imagens e vídeos, o *tracking* realizado pelo software *idTracker* mostrou-se bastante eficiente. Isso deixa claro que vários outros estudos podem ser desenvolvidos com relativa facilidade, inclusive com animais de diferentes espécies. Uma outra vantagem dessa técnica é que o dado experimental é um vídeo e, portanto, há pouca ou nenhuma interferência sobre os animais. Isso facilita, de alguma forma, a elaboração dos procedimentos de medidas a serem feitas em laboratório ou, em alguns casos, como o de insetos, no próprio ambiente natural do animal.

As medidas apresentadas aqui no estudo do peixe em uma arena circular podem servir como ferramentas úteis em uma grande variedade de estudos comportamentais, facilitando uma caracterização ainda mais completa da dinâmica. Essas variáveis tentam caracterizar os aspectos de posição, de velocidade, de ângulo e de tempo de um peixe no ambiente experimental e, assim, podem servir como base para modelos comportamentais mais e mais completos.

Quando se compara os resultados para o peixe em uma arena circular com os de outros animais, é possível perceber que alguns comportamentos são semelhantes, como o deslocamento quadrático médio, a distribuição de probabilidades das velocidades v , os ângulos θ , as velocidades angulares ν e as correlações em v . Já outros comportamentos parecem ser mais particulares aos peixes em uma arena circular, como as distribuições dos períodos de atividade τ_{ativo} . Também, foi possível fazer uma caracterização bastante completa do movimento de um peixe. Em particular, verificou-se que o movimento de um peixe não pode ser encarado como uma dinâmica browniana, apesar de apresentar uma natureza estocástica.

Por fim, algumas perspectivas subsequentes para o estudo da dinâmica poderiam ser aumentar o número de indivíduos que interagem na arena, bem como o formato, as dimensões, as características dela em geral, o tipo de iluminação e a presença de plantas no ambiente. Uma outra vertente é explorar a dinâmica de movimento de diferentes espécies.

Dando sequência à discussão de sistemas que podem ser estudados utilizando as ideias

do movimento browniano, será investigada, no próximo capítulo, a dinâmica de portadores de carga em um contexto físico-químico representado por soluções líquidas.

CAPÍTULO 5

DINÂMICA DE PORTADORES DE CARGA

Investiga-se, nesta segunda parte da tese, aspectos da dinâmica difusiva de portadores de carga na matéria. Após uma breve introdução, esse estudo inicia-se com uma exposição da técnica experimental relacionada à espectroscopia de impedância elétrica. A seguir, dedica-se ao conteúdo investigativo deste capítulo, o qual está dividido em três etapas. A primeira está direcionada ao aporte teórico, que usa o teorema flutuação-dissipação para conectar um deslocamento quadrático médio aproximado com a condutividade elétrica. A segunda etapa refere-se ao uso desse ferramental em conexão com modelos de circuitos equivalentes e, na terceira, essa abordagem aproximada é aplicada na investigação de amostras líquidas. Apesar de focar em aspectos relacionados ao movimento browniano como nos capítulos anteriores, trata-se de um capítulo que pode ser lido independentemente dos anteriores. Sendo assim, retomam-se algumas ideias já introduzidas sobre dinâmica difusiva para serem aplicadas nesse novo contexto.

5.1 DESVIO QUADRÁTICO MÉDIO, CONDUTIVIDADE E ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Comumente, o conceito de difusão está intimamente conectado à teoria da caminhada aleatória⁽¹³⁶⁾. A base dessa teoria tem sua origem no movimento irregular de partículas de pólen estudado pelo botânico Robert Brown⁽¹⁾ em 1823, movimento que é hoje conhecido como browniano (veja o Apêndice A). Apesar disso, somente no início do século XX é que a caminhada aleatória foi descrita na literatura, quando a revista *Nature* publicou uma discussão entre Karl Pearson⁽¹³⁷⁾ e Lord Rayleigh⁽¹³⁸⁾. Físicos, como Albert Einstein⁽⁴⁾ e Marian Smoluchowski⁽¹³⁹⁾, foram então atraídos para o assunto e muitas áreas importantes, como os processos aleatórios, os ruídos aleatórios, a análise espectral e as equações estocásticas, tiveram seu desenvolvimento durante o curso da pesquisa sobre caminhadas aleatórias.

Os modelos mais simples de movimento que usam essas caminhadas são não correla-

cionados e não tendenciosos. Nesse contexto, não correlacionado significa que a posição após cada passo realizado depende somente da posição no passo anterior. Não tendencioso significa que a direção do movimento em cada passo é completamente aleatória. Assumindo que o movimento em qualquer direção é permitido, esse processo é essencialmente um movimento browniano e esses modelos produzem a difusão padrão. De fato, a difusão browniana tem encontrado aplicações em diversas áreas da ciência, como geografia⁽¹⁰⁾, astronomia⁽¹⁰⁾, bioquímica⁽¹¹⁾ e robótica⁽¹²⁾.

A difusão não browniana, isto é, a difusão anômala, que pode apresentar alguma correlação em geral, tem se mostrado recorrente também na investigação em diversos contextos, desde sólidos e líquidos até sistemas biológicos e sociais. Na modelagem desse tipo de difusão, vem sendo empregadas equações lineares e não lineares^(19,140-143).

Comumente, o comportamento difusivo é classificado em termos do deslocamento quadrático médio, $\langle r^2(t) \rangle$. Essa quantidade é frequentemente relacionada a caminhadas aleatórias de partículas e, no regime normal ou browniano, tem-se a relação de Einstein, $\langle r^2(t) \rangle \propto t$. Se essa relação não é válida, uma difusão anômala está presente. Por exemplo, no estudo de íons se movendo em sólidos, $\langle r^2(t) \rangle$ representa o deslocamento quadrático médio dos portadores de carga^(54-56,144) e pode não ser proporcional a t .

Em alguns casos, a difusão correlacionada ou anômala é medida de outra forma, por exemplo, quando se investiga materiais condutores por meio de simulações numéricas: se os portadores de carga realizam caminhadas aleatórias simples, o movimento subsequente deles não apresenta correlação e $\langle r^2(t) \rangle$ aumenta linearmente com o tempo t , como esperado; se existe correlação, $\langle r^2(t) \rangle \sim t$ somente para tempos muito pequenos ou muito grandes, em que é possível obter um coeficiente de difusão para esses regimes, por exemplo, D_{tc} para tempos curtos e D_{tl} para tempos longos, e se utiliza um fator de correlação $f_c \equiv D_{tl}/D_{tc}$ para medir a intensidade das correlações⁽¹⁴⁵⁾.

Quando existe somente um tipo de íon móvel no material, um modo de obter $\langle r^2(t) \rangle$ é por meio da condutividade elétrica $\sigma(\omega)$ via a teoria de resposta linear de Kubo⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁸⁾. A resposta dinâmica nas frequências de muitos materiais não metálicos é governada pelo transporte dos portadores de carga (íons). As classes de tais materiais incluem vidros iônicos tradicionais, condutores vítreos superiônicos e poliméricos, cristais altamente defeituosos e até líquidos altamente viscosos⁽¹⁴⁵⁾. O deslocamento quadrático médio pode ser tratado como uma função chave para entender a dinâmica dos íons, pois ele tem o

papel de fazer a conexão entre espectros experimentais e modelos descritivos^(149,150).

Tipicamente, $\sigma(\omega)$ é obtido diretamente da espectroscopia de impedância elétrica (EIE)^(151–153). Esse procedimento, que fornece a resposta elétrica de um sistema por meio da aplicação de uma pequena tensão externa \mathcal{V} , é largamente usado para investigar uma grande diversidade de materiais, por exemplo, sólidos^(30,34,36), líquidos^(29,37–39,41), células combustíveis^(32,33,40) e biomateriais^(28,31,35).

As medidas de EIE são geralmente feitas com dois eletrodos idênticos opostos agindo como um porta-amostras, recebendo a tensão aplicada \mathcal{V} . Em geral, $\sigma(\omega)$ é um objeto central para entender a dinâmica do transporte de íons em materiais em que mais do que um tipo de portador de carga pode ser relevante⁽¹⁴⁵⁾, incluindo as mais diversas condições experimentais que podem ser impostas em um sistema.

Na maioria das substâncias, vários tipos de íons podem contribuir para $\sigma(\omega)$ ⁽¹⁵⁴⁾. Por exemplo, um dos casos mais bem documentados é o chamado efeito da mistura alcalina, em que a condutividade diminui em vidros alcalinos óxidos quando parte dos íons alcalinos é trocada por íons de outra espécie^(155,156). Entretanto, em uma medida relativamente simples como a EIE, não se tem qualquer informação adicional sobre cada tipo de íon e sua precisa relevância ou contribuição para $\sigma(\omega)$, bem como sobre a influência específica das condições experimentais em vários casos.

O objetivo aqui é investigar a possibilidade de se considerar uma abordagem tipo $\langle r^2(t) \rangle$ que seja sensível a diversas condições experimentais. Como será visto, esse procedimento permite extrair informação sobre um deslocamento quadrático médio aproximado em termos de $\sigma(\omega)$ e relacioná-lo com múltiplas propriedades das amostras.

Na seção seguinte, apresentam-se os procedimentos experimentais e a técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A técnica de espectroscopia de impedância elétrica é usada, principalmente, para caracterizar materiais do ponto de vista elétrico. Por exemplo, os resultados obtidos a partir dela podem ser utilizados para fazer comparações com diferentes métodos experimentais e complementar outros, a fim de observar características pertinentes às diferentes substâncias. Em linhas gerais, para que a EIE seja realizada, um porta-amostras é preenchido com o material de interesse e é conectado a uma ponte de impedância. Esse equipamento

aplica uma tensão elétrica alternada, o que faz a impedância Z do sistema ser aferida em função da frequência de oscilação dessa tensão.

Quando considera-se medidas elétricas, a maioria dos sistemas respondem de maneira não linear a uma perturbação externa. Porém, se a diferença de potencial aplicada possui uma amplitude \mathcal{V} menor do que uma determinada voltagem térmica, \mathcal{V}_T , as equações diferenciais básicas que governam a resposta do sistema se tornam, com boa aproximação, lineares. Em geral, $\mathcal{V}_T \equiv k_B T/e \sim 25 \text{ mV}$, a uma temperatura de 25°C , em que k_B é a constante de Boltzmann^a, T é a temperatura e e é o módulo da carga elétrica de um elétron. Nesse limite linear, o deslocamento dos íons na célula eletrolítica gera uma corrente com a mesma frequência de oscilação da voltagem aplicada⁽¹⁵¹⁾.

Os dados experimentais obtidos por meio desse método podem ser apresentados de diversas formas, como: as partes real e imaginária da impedância elétrica, $\text{Re}[Z]$ e $\text{Im}[Z]$; o valor absoluto de Z , isto é, $|Z|$; o ângulo de fase entre $\text{Re}[Z]$ e $\text{Im}[Z]$, entre outros. Outras quantidades podem ser obtidas a partir de Z , como a condutância elétrica, que é definida como a parte real do inverso da impedância elétrica.

Existem diversos modelos teóricos para se fazer a análise dos dados experimentais obtidos por meio da EIE, como o de circuitos equivalentes⁽¹⁵¹⁾, o PNP (Poisson-Nernst-Planck) e o PNPA (Poisson-Nernst-Planck Anômalo)⁽¹⁵⁸⁾. Essas duas últimas vertentes analisam os sistemas por meio da difusão dos íons. Na seção 5.3, apresenta-se outra possibilidade de estudar a difusão de íons, que é a utilizada em nossa investigação. Mas, antes, com o objetivo de viabilizar o estudo sobre a dinâmica de portadores de carga em amostras líquidas, expõe-se detalhes de procedimentos experimentais em EIE.

5.2.1 Dinâmica de íons via medidas de impedância elétrica

Ao realizar medidas de impedância elétrica, interessa saber, de maneira geral, como são os processos físicos que estão presentes em diversos materiais. Em particular, esses processos são aqueles que dizem respeito à dinâmica dos portadores de carga; a exemplo da difusão de íons.

Por sua vez, o estudo da difusão de íons tem aplicabilidade em diversas áreas, como no âmbito industrial, no estudo de células combustíveis⁽¹⁵⁹⁾, em supercapacitores eletroquímicos⁽¹⁶⁰⁾ e em baterias⁽¹⁶¹⁾. Assuntos que envolvem o transporte iônico também podem

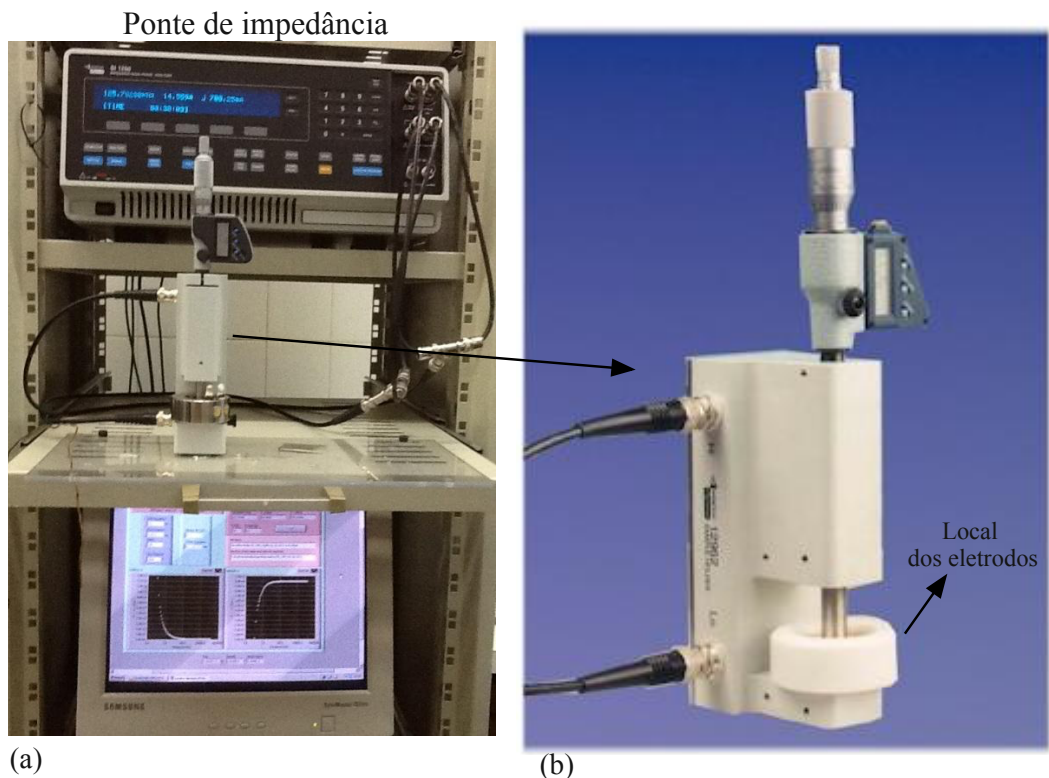
^aNo Sistema Internacional de Unidades, a constante de Boltzmann vale $k_B = 1,38065156 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, em que $\text{J K}^{-1} = \text{m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁵⁷⁾.

ser encontrados em biologia, como em sistemas que estudam o movimento dirigido de proteínas⁽¹⁶²⁾, na propagação de um impulso nervoso⁽¹⁶³⁾ e na aplicação de fármacos e diagnósticos médicos⁽¹⁶⁴⁾.

Procedimento experimental

O aparato experimental em EIE consiste em um suporte para os eletrodos (Figura 5.1-(b)) que é acoplado a uma ponte de impedância, como mostra a Figura 5.1-(a). Para as medidas apresentadas aqui, foi utilizada a ponte de impedância modelo Solartron SI 1296. A faixa de frequências empregada foi, aproximadamente, da ordem de 10^3 a 10^6 Hz. A

Figura 5.1 – Aparato experimental para as medidas de impedância elétrica

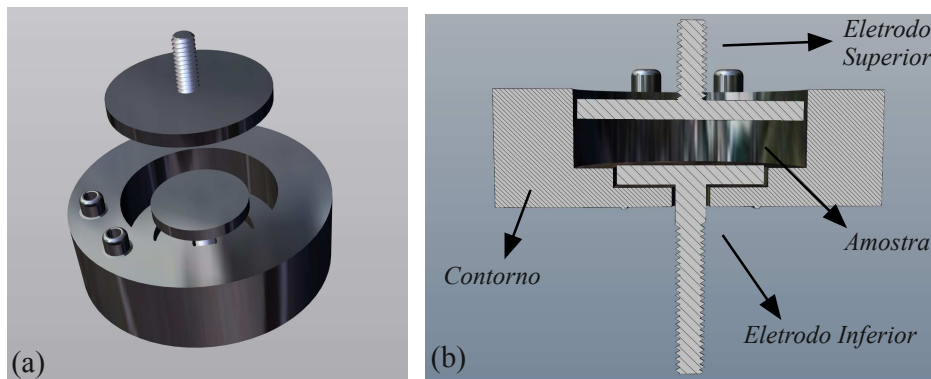


Fonte: Figura adaptada⁽¹⁶⁵⁾.

amplitude da tensão \mathcal{V} foi 10 mV. As células eletrolíticas eram compostas pelas amostras colocadas entre dois eletrodos circulares com uma área de $3,14 \text{ cm}^2$, conforme ilustra a Figura 5.2. Os eletrodos eram separados por uma distância d_e medida em milímetros, com o volume total $V = 0,314d_e$ em mililitros.

Foram usados dois tipos de contatos elétricos: latão para a amostra de água e aço inoxidável para a amostra de cristal líquido. Também, antes de as medidas serem realizadas, a superfície dos eletrodos eram descontaminadas em duas etapas: na primeira,

Figura 5.2 – Ilustração de eletrodos circulares utilizados nas medidas de impedância elétrica



Fonte: Figura adaptada⁽¹⁶⁶⁾.

foi feita uma lavagem com detergente e água deionizada; na segunda, os eletrodos foram deixados em um banho de ultrassom com acetona (C_3H_6O , massa molar = $58,08 \text{ g mol}^{-1}$) por 10 minutos. Em relação à temperatura, a medidas com a amostra de água foi feita à temperatura ambiente, e, com a amostra de cristal líquido, à 52°C .

5.3 DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO APROXIMADO A PARTIR DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Com base na teoria de resposta linear de Kubo⁽¹⁴⁶⁾, Roling e co-autores mostraram como obter $\langle r^2(t) \rangle$ de uma difusão iônica a partir da condutividade elétrica $\sigma(\omega)$ se somente um tipo de íon está presente^(147, 167, 168). A expressão resultante é

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{12k_B T V}{\tilde{q}^2 N \pi} \int_0^t dt' \int_0^\infty \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega) H_R(\omega)\}}{\omega} \text{sen}(\omega t') d\omega, \quad (5.1)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, V é o volume da amostra, \tilde{q} é a carga iônica, N é o número de portadores de carga e $H_R(\omega)$ é a razão de Haven generalizada. Em várias situações, a $H_R(\omega)$ pode ser aproximada por uma constante, H_R ⁽¹⁶⁹⁾. Basicamente, H_R indica o grau de dissociação iônica^(29, 145, 170, 171) e define-se como D/D_σ , em que D é o coeficiente de autodifusão (geralmente adquirido via medidas de ressonância magnética nuclear) e D_σ é o coeficiente de difusão obtido a partir de medidas de condutividade⁽¹⁷²⁾.

Outra quantidade que pode ser obtida é aquela proporcional ao deslocamento quadrá-

tico médio do centro de carga dos íons móveis, $\langle R_c^2(t) \rangle$ ^(144, 146, 173, 174), que é dada por

$$\langle R_c^2(t) \rangle = \frac{12k_B TV}{\tilde{q}^2 N \pi} \int_0^t dt' \int_0^\infty \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{\omega} \text{sen}(\omega t') d\omega, \quad (5.2)$$

em que \mathbf{R}_c é definido como

$$\mathbf{R}_c = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i, \quad (5.3)$$

com \mathbf{r}_i sendo a posição da i -ésima carga (íon). Se $H_R(\omega)$ é constante, uma comparação entre as equações (5.1) e (5.2) permite escrever

$$\langle r^2(t) \rangle = H_R \langle R_c^2(t) \rangle. \quad (5.4)$$

Por exemplo, para líquidos, tem-se tipicamente H_R entre 1,3 e 2⁽¹⁷⁵⁾.

Em geral, como H_R apresenta pouca variação para vários materiais⁽¹⁷⁵⁾, usa-se $\langle R_c^2(t) \rangle$ em vez de $\langle r^2(t) \rangle$, dado que eles são proporcionais entre si. Esse cenário tem sido empregado com sucesso na discussão de sistemas que envolvem somente um tipo de portador de carga, como no movimento dos íons de prata (Ag^+) e de sódio (Na^+) em vidros compostos essencialmente de fosfato (PO_4^{3-})^(144, 174, 176-179) ou de perborato (BO_4)^(173, 180).

5.3.1 Caso com vários tipos de portadores de carga

Diferentemente das vertentes em que existem apenas um tipo de portador de carga, existem vários contextos experimentais em que não se tem a informação de quantos tipos de portadores de carga estão presentes. Por exemplo, essa situação ocorre frequentemente com líquidos. Assim, é de interesse um cenário teórico que permita considerar a possibilidade de vários tipos de portadores de carga. Por essa razão, considera-se aqui esse tipo de generalização e apresenta-se o processo para se obter uma extensão da equação (5.2) para essa situação.

O ponto de partida é a relação⁽¹⁶⁹⁾

$$\sigma(\omega) = \frac{V}{3k_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (5.5)$$

em que \mathbf{J} é a densidade de corrente elétrica. Essa expressão é um caso especial de um

resultado geral conhecido como teorema flutuação-dissipação e tem sido usada como ponto central para obter as equações (5.1) e (5.2). Veja-se o Apêndice C para uma discussão desse teorema.

A parte real da igualdade (5.5) pode ser escrita como

$$\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} = \frac{V}{3k_B T} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle \cos(\omega t) dt \quad (5.6)$$

e, usando $\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle$ como uma função par de t , tem-se

$$\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} = \frac{V}{6k_B T} \int_{-\infty}^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (5.7)$$

Tomando a transformada inversa de Fourier^b em ambos os lados dessa última igualdade, obtém-se

$$\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle = \frac{6k_B T}{V} \int_{-\infty}^\infty \operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (5.8)$$

Como a densidade de corrente elétrica está relacionada às cargas \tilde{q}_i e velocidades \mathbf{v}_i dos íons móveis por meio de $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \tilde{q}_i \mathbf{v}_i(t)$, em que $\delta(\mathbf{r})$ é a função delta de Dirac, pode-se escrever

$$\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0)) \tilde{q}_i \mathbf{v}_i(0) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \tilde{q}_j \mathbf{v}_j(t) \right) \right\rangle, \quad (5.9)$$

ou seja,

$$\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle = \frac{1}{V^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \tilde{q}_i \tilde{q}_j \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_j(t) \right\rangle, \quad (5.10)$$

em que a média relacionada à função delta de Dirac, $1/V$, foi usada.

Agora, propõe-se uma generalização da equação (5.3) que acomoda a possibilidade de múltiplos tipos de íons, isto é, considera-se o centro de carga multiplicado por \sqrt{N} ,

$$\mathcal{R} = \sqrt{N} \left(\frac{\sum_{i=1}^N \tilde{q}_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^N \tilde{q}_i} \right). \quad (5.11)$$

^bPara a transformada de Fourier e sua inversa, usa-se $f(\omega) = \int_{-\infty}^\infty f(t') e^{-i\omega t'} dt'$ e $f(t) = \int_{-\infty}^\infty f(\omega') e^{i\omega' t} \frac{d\omega'}{2\pi}$ respectivamente.

Nota-se que, se somente um tipo de portador de carga está presente, $\tilde{q}_i = \tilde{q}$ e a equação (5.11) se reduz à equação (5.3), $\mathcal{R} \rightarrow \mathbf{R}_c$. Na sequência, calcula-se o deslocamento médio quadrático generalizado do centro de carga dos íons móveis (multiplicado por N):

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle &= \frac{N}{Q_N^2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \tilde{q}_i \Delta \mathbf{r}_i(t) \right)^2 \right\rangle \\
&= \frac{2N}{Q_N^2} \int_0^t \left\langle \sum_{i,j=1}^N \tilde{q}_i \tilde{q}_j \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{r}_j(t') \right\rangle dt' \\
&= \frac{2N}{Q_N^2} \int_0^t \int_0^{t'} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \tilde{q}_i \tilde{q}_j \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_j(t'') \right\rangle dt'' dt' \\
&= \frac{2NV^2}{Q_N^2} \int_0^t \int_0^{t'} \frac{1}{V^2} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \tilde{q}_i \tilde{q}_j \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_j(t'') \right\rangle dt'' dt', \tag{5.12}
\end{aligned}$$

em que $Q_N = \sum_{i=1}^N \tilde{q}_i$ é a carga total. Substituindo a equação (5.10) e, a seguir, a (5.8) no integrando da (5.12), verifica-se que

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle &= \frac{2NV^2}{Q_N^2} \int_0^t \int_0^{t'} \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt'' dt' \\
&= \frac{12NVk_B T}{Q_N^2} \int_0^t \int_0^{t'} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re}\{\sigma(\omega)\} e^{i\omega t''} \frac{d\omega}{2\pi} dt'' dt'. \tag{5.13}
\end{aligned}$$

Calcula-se, agora, a integral em t'' . Considerando que $\text{Re}\{\sigma(\omega)\}$ é uma função par, isso conduz a

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle &= \frac{12NVk_B T}{Q_N^2} \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re}\{\sigma(\omega)\} \frac{e^{i\omega t'} - 1}{i\omega} \frac{d\omega}{2\pi} dt' \\
&= \frac{12NVk_B T}{Q_N^2} \left[\int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{i\omega} e^{i\omega t'} \frac{d\omega}{2\pi} dt' - \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{i\omega} \frac{d\omega}{2\pi} dt' \right] \\
&= \frac{12NVk_B T}{Q_N^2} \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{\omega} \text{sen}(\omega t') \frac{d\omega}{2\pi} dt', \tag{5.14}
\end{aligned}$$

pois $\cos(\omega t)$ é uma função par. A equação (5.14) pode ainda ser reescrita como

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle &= \frac{24NVk_B T}{Q_N^2} \int_0^t \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{\omega} \text{sen}(\omega t') \frac{d\omega}{2\pi} dt' \\
&= \frac{12NVk_B T}{\left(\sum_{i=1}^N \tilde{q}_i \right)^2 \pi} \int_0^t \int_0^{\infty} \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{\omega} \text{sen}(\omega t') d\omega dt', \tag{5.15}
\end{aligned}$$

que é o deslocamento quadrático médio aproximado a ser empregado aqui.

Se existe somente um tipo de portador de carga na equação (5.15), $\tilde{q}_i = \tilde{q} \forall i$, então, $\left(\sum_{i=1}^N \tilde{q}_i\right)^2 = (N\tilde{q})^2 = N^2\tilde{q}^2$ e recupera-se a equação (5.2), isto é,

$$\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle \Big|_{\tilde{q}_i=\tilde{q}} = \frac{12Vk_B T}{\tilde{q}^2 N \pi} \int_0^t \int_0^\infty \frac{\text{Re}\{\sigma(\omega)\}}{\omega} \text{sen}(\omega t') d\omega dt' = \langle R_c^2(t) \rangle. \quad (5.16)$$

Similarmente, se $\sigma(\omega) = \sigma$ (constante), constata-se que

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{R}^2(t) \rangle &= \frac{12Vk_B T \text{Re}\{\sigma\}}{Q_N^2 N \pi} \int_0^t \underbrace{\left(\int_0^\infty \frac{\text{sen}(\omega t')}{\omega} d\omega \right)}_{\pi/2} dt' \\ &= \left(\frac{6Vk_B T \text{Re}\{\sigma\}}{Q_N^2 N} \right) t, \end{aligned} \quad (5.17)$$

isto é, o regime usual browniano para $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ é obtido.

Se existem vários tipos de íons e um deles é o mais relevante no processo difusivo, pode-se pensar, como uma primeira aproximação, que $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ pode ser considerado como o deslocamento quadrático médio. Entretanto, quando há vários tipos de portadores de carga relevantes, propõe-se usar $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ dado na equação (5.15) para investigar o deslocamento quadrático médio, assim como tem sido feito para o caso de somente um tipo de portador de carga.

Assim, colocando o $\sigma(\omega)$ obtido experimentalmente na equação (5.15), pode-se investigar diretamente o comportamento difusivo dos portadores de carga por meio de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$. Nota-se que $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ tem essencialmente o mesmo conteúdo de $\text{Re}\{\sigma(\omega)\}$, já que há basicamente uma transformada inversa de Fourier na equação (5.15). Deve ser notado que, quando $\sigma(\omega)$ é obtido via EIE, $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ pode capturar, em adição ao movimento dos portadores de carga no volume da amostra, efeitos que ocorrem no porta-amostras como um todo, como efeitos de parede nos eletrodos.

Por sua vez, na difusão anômala, tem-se tipicamente a lei de potência

$$\langle r^2(t) \rangle = A t^\alpha, \quad (5.18)$$

com A constante. Se $\alpha > 1$, o processo é superdifusivo; se $\alpha < 1$, o processo é subdifusivo; e $\alpha = 1$ se refere à difusão normal^(19,140,143). Como mencionado, em muitos casos, $\langle r^2(t) \rangle = H_R \langle R_c^2(t) \rangle$ e a equação (5.2) tem sido usada com sucesso para investigar

fenômenos difusivos em materiais sólidos quando existe somente um tipo de portador de carga. Por exemplo, foi encontrado que a dinâmica dos íons móveis é subdifusiva em pequenas escalas de tempo, aproximando-se da difusão normal conforme a escala de tempo aumenta^(144, 147, 167, 174–185). Por outro lado, quando $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ pode ser escrito em termos de algumas potências e coeficientes, existem poucos parâmetros difusivos, como α e A na equação (5.18), que resumem o comportamento elétrico obtido em $\sigma(\omega)$. Esses fatos e a interpretação microscópica de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ direcionam seu uso como uma possível abordagem para investigar sistemas completos, por meio de dados de EIE, de um ponto de vista geral.

Embora o movimento dos portadores de carga está diretamente relacionado ao $\sigma(\omega)$, uma teoria geral descrevendo a dinâmica dos íons não é conhecida. Por exemplo, em sistemas desordenados, essa teoria não foi elaborada ainda^(186, 187). Para o caso de vidros, mesmo que vários modelos para o transporte de íons já tenham sido propostos^(145, 188, 189), uma teoria unificada mais ampla ainda é necessária⁽¹⁸⁸⁾. Enquanto isso, vários pesquisadores/as têm dado novos direcionamentos sobre os mecanismos microscópicos envolvidos na condutividade, não somente em materiais desordenados^(145, 148, 170, 183, 188, 190, 191), mas também em misturas vítreas⁽¹⁸⁹⁾. Além disso, o mosaico dos portadores de carga em muitos tipos de líquidos não é bem conhecido. Assim, os líquidos representam um cenário profícuo dentro do qual o $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ pode ser considerado.

Motivado por esses fatos, na próxima seção, mostram-se os resultados da aplicação de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ em diferentes modelos teóricos de $\sigma(\omega)$, bem como em amostras líquidas representativas. Foram utilizadas duas amostras, uma de água e outra de cristal líquido.

5.4 DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO APROXIMADO A PARTIR DE DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Como visto, várias pesquisas têm sido desenvolvidas a partir de dados de EIE, em especial, na forma da condutividade elétrica $\sigma(\omega)$, relacionando-os com o $\langle \mathbf{R}_c^2(t) \rangle$ ^(176–180). De um ponto de vista teórico, em geral, a forma com que σ depende de ω é de interesse considerável para diferentes materiais⁽¹⁵¹⁾.

Seguindo o trabalho de Andrew Jonscher⁽¹⁹²⁾, que mostrou que um grande número de diferentes tipos de condutores exibe uma frequência limiar (aproximada) a partir da qual $\sigma(\omega)$ deixa de ser constante, a presença de interações e, conseqüentemente, correlações na difusão dos íons, tem sido usada para explicar esse tipo de comportamento⁽¹⁵¹⁾.

Em vista disso, matematicamente, a parte real da condutividade iônica tem sido expressa por^(54, 55, 151, 193)

$$\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^p \right], \quad \text{com } 0 < p < 1, \quad (5.19)$$

em que σ_0 é a parte de $\sigma(\omega)$ independente da frequência e ω_0 é a frequência de dispersão. Quando $\omega \ll \omega_0$, $\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} \approx \sigma_0 = \text{constante}$ e, portanto, a difusão é usual (equação (5.17)). Por outro lado, se $\omega > \omega_0$, há difusão anômala. Para entender esse aspecto, consideram-se as integrais na equação (5.15) com $\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\} \propto \omega^{\bar{p}}$. Assim, tem-se

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{R}^2(t) \rangle &= \int_0^t \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\}}{\omega} \operatorname{sen}(\omega t') d\omega dt' \propto \int_0^t \int_0^\infty \frac{\omega^{\bar{p}}}{\omega} \operatorname{sen}(\omega t') d\omega dt' \\ &= \int_0^t \int_0^\infty \omega^{\bar{p}-1} \operatorname{sen}(\omega t') d\omega dt' \propto t^{1-\bar{p}}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Essa última proporcionalidade pode ser entendida via análise dimensional em termos das dimensões de ω e t . De fato, como $\operatorname{sen}(\omega t)$ é adimensional, tem-se $\omega \sim t^{-1}$ e, consequentemente, a dimensão da integral (5.20) é em termos de t . Como frequências altas estão relacionadas a pequenos tempos e vice-versa, usando a equação (5.19) completa, obtém-se difusão normal para grandes tempos e difusão anômala para tempos pequenos conforme indica a equação (5.20).

A Figura 5.3 ilustra o comportamento de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ para $\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\}$ descrito pela equação (5.19), com parâmetros $\sigma_0 = 8,036 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $\omega_0 = 15412 \text{Hz}$ e $p = 0,609$, escolhidos convenientemente. A linha sólida em azul representa a forma analítica de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ obtida via a transformada inversa de Fourier^c de $\operatorname{Re}\{\sigma(\omega)\}/\omega$ e a integração na variável t (equação (5.15)), realizadas empregando o software Mathematica[®], versão 11.0.

Conforme mostra a Figura 5.3 (●), algoritmos padrões de integração numérica apresentam discordância em relação ao caso analítico para pequenos valores de t , quando a

^cA transformada inversa de Fourier é definida por⁽²⁰⁶⁾

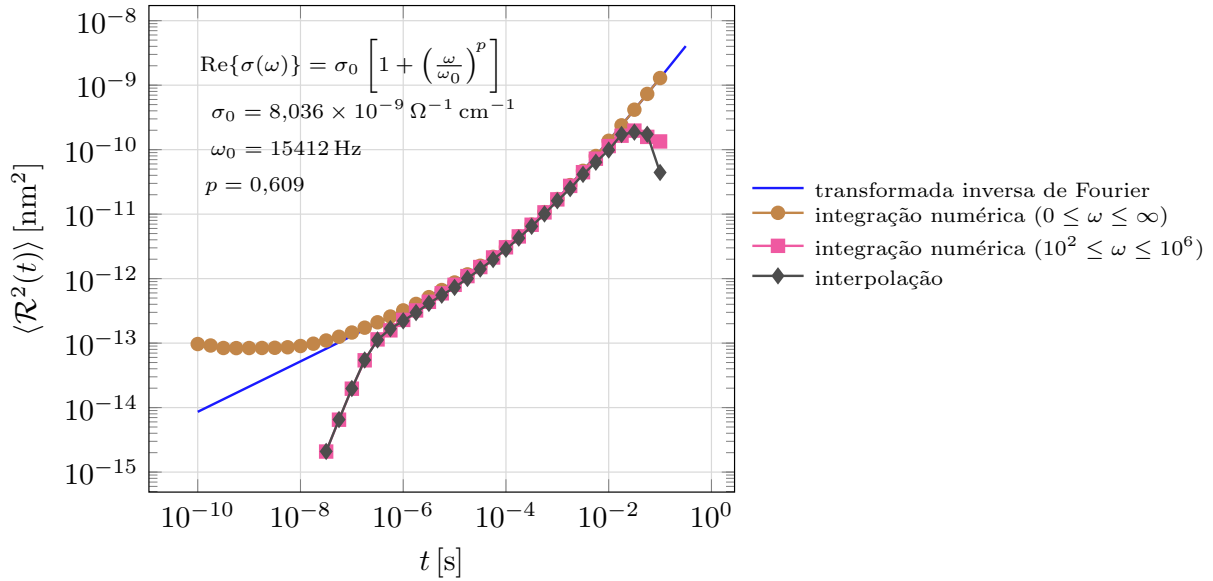
$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) [\cos(\omega t) + i \operatorname{sen}(\omega t)] d\omega,$$

em que utilizou-se a fórmula de Euler. Em particular, tem-se $F(\omega) = \sigma_0 [1 + |\omega/\omega_0|^p]/\omega$. Como a função $1/\omega$ é ímpar, as integrais com o termo $\cos(\omega t)$, que é par, dão zero e, assim, obtém-se

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sigma_0}{\omega} \left[1 + \left| \frac{\omega}{\omega_0} \right|^p \right] i \operatorname{sen}(\omega t) \frac{d\omega}{2\pi} = \frac{i}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sigma_0}{\omega} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^p \right] \operatorname{sen}(\omega t) d\omega$$

que, multiplicado por $(-i\pi)$, é a integral em ω na equação (5.15).

Figura 5.3 – Comportamento de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ calculado via diferentes métodos



Fonte: Do autor.

integral em ω é feita de 0 a ∞ . Quando calcula-se essa integral com ω limitado aos valores experimentais, que, em geral, estão entre 10^2 e 10^6 Hz, a divergência aparece também em tempos grandes (Figura 5.3, ■). E esse mesmo comportamento acontece quando é feita a integração numérica a partir de uma interpolação dos dados experimentais (Figura 5.3, ◆). Em vista desses fatos, opta-se pelo cálculo analítico da transformada inversa de Fourier quando possível. No caso de dados experimentais, interpola-se os dados e calcula-se numericamente as integrais em $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$.

De um modo geral, a relação de Jonscher (equação (5.19)) tem sido empregada em estudos de materiais condutores sólidos⁽¹⁵¹⁾. Quando se tem outros tipos de materiais, outras formas de $\sigma(\omega)$ podem ser mais apropriadas. Por exemplo, em alguns tipos de misturas ternárias vítreas, existem duas faixas de frequências em que $\sigma(\omega)$ é constante, uma abaixo de 10^6 Hz e outra em torno de 10^{11} Hz, em que $\sigma(\omega)$ é maior. Esse comportamento é estudado utilizando⁽¹⁹³⁾

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0) \left(1 + \frac{\omega_0}{\omega} \right)^{-p}, \quad \text{com } 0 < p < 1, \quad (5.21)$$

em que σ_∞ representa a condutividade constante em frequências mais altas e σ_0 a condutividade em frequências mais baixas. Também em materiais vítreos, mas compostos de misturas binárias, a relação de Jonscher é observada somente até um certo valor de ω .

Após isso, a condutividade aumenta linearmente com a frequência e a relação de Jonscher é escrita como uma superposição⁽⁵⁴⁾

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^p \right] + \tilde{A}\omega, \quad (5.22)$$

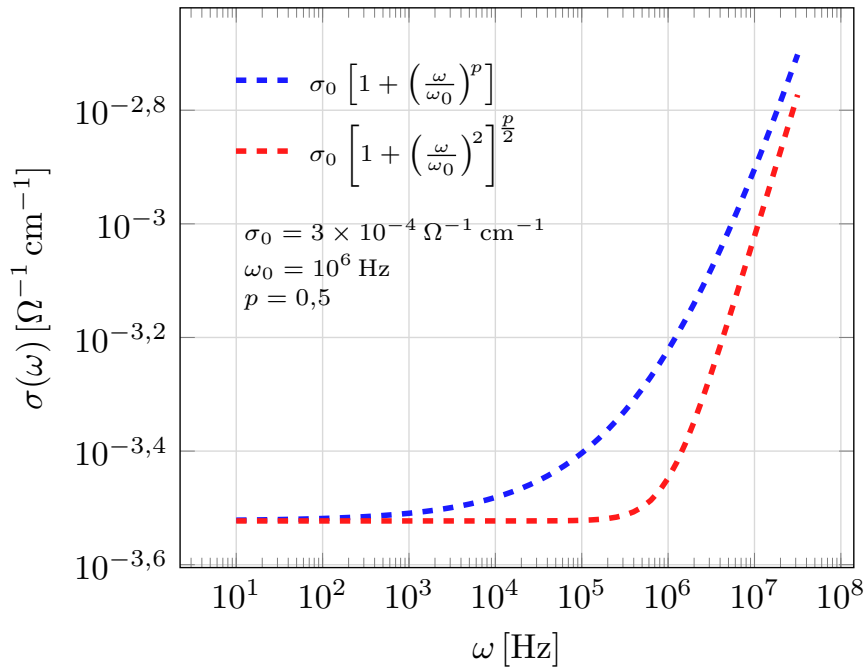
em que \tilde{A} é uma constante.

Ao analisar as amostras líquidas estudadas aqui, observou-se que uma expressão diferente da de Jonscher parece ser mais adequada para $\sigma(\omega)$, a saber,

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^q \right]^{\frac{p}{q}}, \quad \text{com } 0 < p < 1 \text{ e } q = 2. \quad (5.23)$$

Note que essa expressão mantém o comportamento assintótico observado na fórmula de Jonscher. Além disso, quando $p = 0$, tem-se o caso de difusão usual, pois $\sigma(\omega) = \sigma_0$. Em comparação com a equação (5.19), uma vantagem da equação (5.23) é que ela se ajusta melhor a dados que tenham um aumento em $\sigma(\omega)$, após a frequência limiar, mais acentuado ou menos suave, como mostra a Figura 5.4.

Figura 5.4 – Comparação entre o modelo de Jonscher e uma extensão



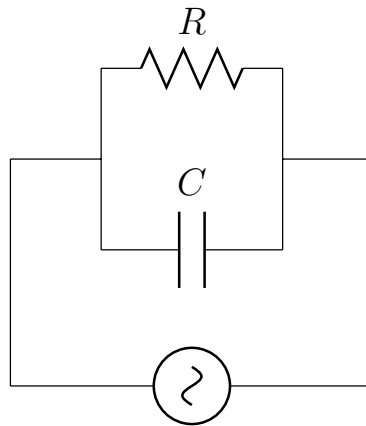
Fonte: Do autor.

Antes de apresentar os resultados da análise das amostras líquidas, discute-se brevemente o uso de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ em conexão a circuitos equivalentes.

5.4.1 Análise de dados experimentais por meio de circuitos equivalentes

Uma outra vertente largamente utilizada, ainda em conexão com medidas de EIE, é ajustar os dados a partir de um circuito equivalente que, em geral, é composto por resistores e capacitores^(151,165). Nesse sentido, o circuito mais simples é o RC (resistor-capacitor), mostrado na Figura 5.5. Esse circuito fornece uma aproximação bastante

Figura 5.5 – Circuito resistor-capacitor (RC)



Fonte: Do autor.

simplificada de uma célula eletrolítica, em que a resistência representa a amostra e a capacitância corresponde aos eletrodos. Diante disso, a conexão com o $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ é feita obtendo-se a impedância equivalente Z_{eq} . Para esse circuito em paralelo, a associação entre o resistor de resistência R e o capacitor de capacitância C conduz a⁽¹⁶⁵⁾

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega C}, \quad (5.24)$$

em que usou-se que a impedância resistiva é $Z_R = R$ e a impedância capacitiva é $Z_C = 1/(i\omega C)$. Por sua vez, a condutividade é dada por

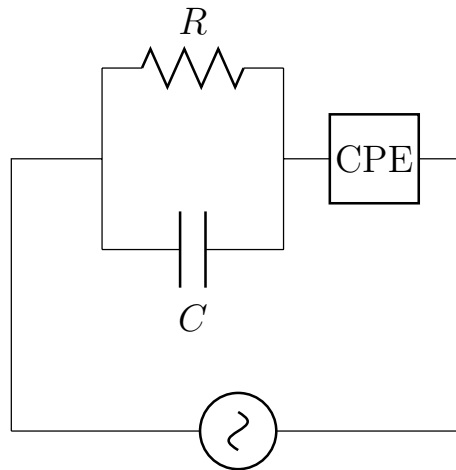
$$\sigma(\omega) \propto \frac{1}{Z_{eq}} \quad (5.25)$$

e, portanto, $\text{Re}\{\sigma(\omega)\} \propto \text{Re}\{1/Z_{eq}\} = 1/R = \text{constante}$. Assim, verifica-se, por meio da equação (5.15), que um sistema que é bem representado pelo circuito RC da Figura 5.5 apresenta apenas difusão normal (veja equação (5.17)).

Em geral, circuitos equivalentes mais elaborados precisam ser usados na tentativa de modelagem de dados experimentais. Por exemplo, para medidas de impedância elétrica

da água com $\omega \leq 1$ Hz, foi utilizado com sucesso um circuito RC, representando o volume da amostra, associado em série a um elemento de fase constante (CPE, do inglês *constant phase element*), representando os efeitos das superfícies dos eletrodos⁽¹⁹⁴⁾. Esse circuito é esboçado na Figura 5.6. Enquanto o circuito RC apresenta uma difusão normal, tem-se

Figura 5.6 – Circuito resistor-capacitor (RC) em série com um elemento CPE



Fonte: Do autor.

que a impedância do elemento CPE é

$$Z_{CPE} = \tilde{T}(i\omega)^{-\nu}, \quad \text{com } 0 < \nu < 1, \quad (5.26)$$

em que \tilde{T} e ν são parâmetros fenomenológicos dependentes dos eletrodos e da solução no caso de amostra líquida. Nota-se que, no limite $\nu \rightarrow 0$ ($\nu \rightarrow 1$), Z_{CPE} se reduz a uma resistência (capacitância). Isso mostra que o elemento CPE interpola os comportamentos resistivo e capacitivo.

Em vez de analisar $\sigma(\omega)$ para esse circuito completo, por simplicidade, suponha-se que ele se resume apenas ao elemento CPE. Nesse caso simplificado,

$$\text{Re}\{\sigma(\omega)\} \propto \text{Re}\left\{\frac{1}{Z_{CPE}}\right\} = \frac{\cos\left(\frac{\nu\pi}{2}\right)}{\tilde{T}} \omega^\nu, \quad (5.27)$$

em que utilizou-se $i = e^{i\pi/2}$. Portanto, como feito na equação (5.20), o elemento CPE corresponde a uma subdifusão dos portadores de carga com expoente do tempo igual a $1 - \nu$. Esse resultado indica que sistemas que têm circuitos equivalentes com CPE's apresentam, em algum grau, um aspecto subdifusivo.

De um modo geral, circuitos equivalentes podem ser estendidos para incluir mais

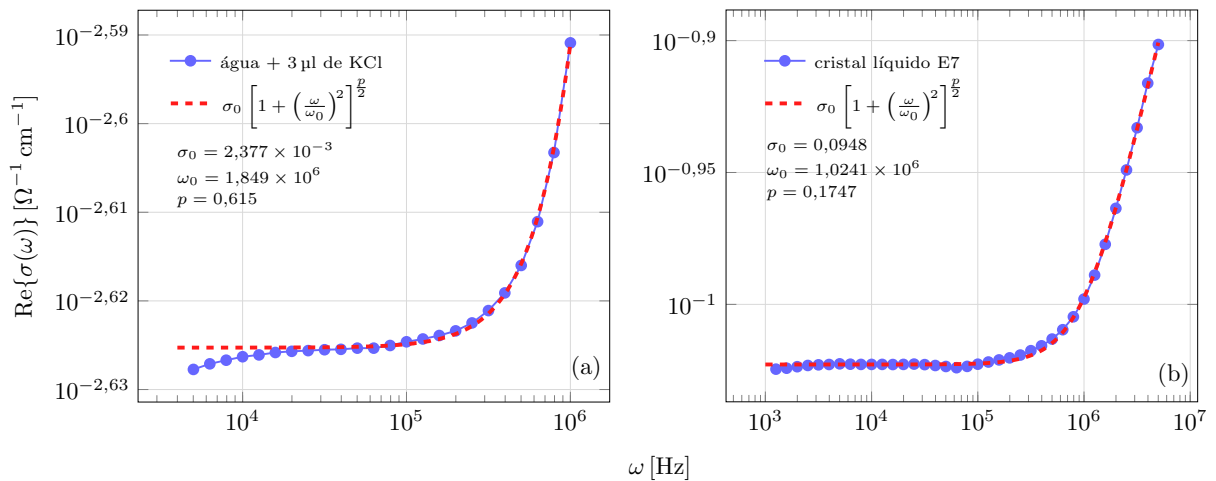
elementos e, de fato, tem tido sucesso no estudo de vários materiais⁽¹⁵¹⁾. Entretanto, uma dificuldade ao utilizar esses circuitos consiste na interpretação mais detalhada entre a relação dos elementos que compõem o circuito e os elementos do sistema físico em consideração.

No que segue, apresentam-se resultados da análise de duas amostras líquidas: água + 3 μl de KCl e cristal líquido termotrópico E7.

5.4.2 Difusão de portadores de carga em amostras líquidas

O primeiro passo é realizar o ajuste de $\sigma(\omega)$ que, como antecipado, é aproximado pela equação (5.23). A Figura 5.7 mostra $\sigma(\omega)$ por ω para: (a) água + 3 μl de KCl, medida com eletrodos de latão, espaçados de $d_e = 1,0\text{ mm}$ com tensão aplicada $\mathcal{V} = 10\text{ mV}$, e (b) cristal líquido termotrópico E7, medido com eletrodos de aço inoxidável, espaçados de $d_e = 1,0\text{ mm}$ com tensão aplicada $\mathcal{V} = 10\text{ mV}$ e mantido a uma temperatura de 52°C . Essa figura também apresenta os respectivos ajustes com a equação (5.23). Para a amostra

Figura 5.7 – Condutividade em função da frequência para as amostras de água + 3 μl de KCl e de cristal líquido termotrópico E7

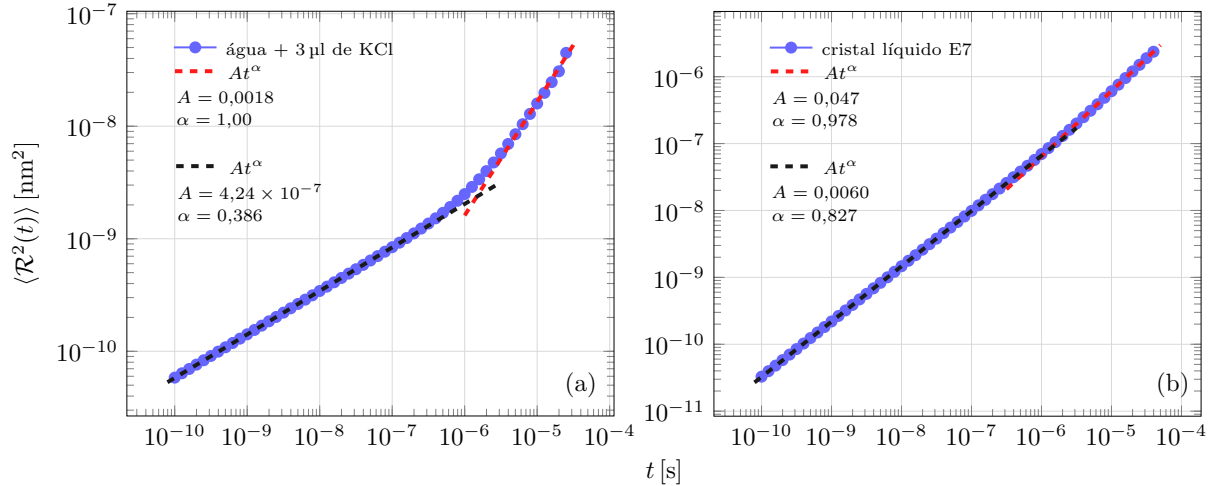


Fonte: Do autor.

de água + 3 μl de KCl, o melhor ajuste da equação (5.23) ($\bar{R}^2 = 0,99$) foi obtido com os parâmetros $\sigma_0 = 2,377 \times 10^{-3}$ [$2,376 \times 10^{-3}$; $2,379 \times 10^{-3}$]_{95%}, $\omega_0 = 1,849 \times 10^6$ [$1,274 \times 10^6$; $2,424 \times 10^6$]_{95%} e $p = 0,615$ [$0,272$; $0,957$]_{95%}. Com esses valores, é possível notar que o comportamento de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ apresenta uma faixa de tempos em que tem-se uma subdifusão ($A = 4,24 \times 10^{-7}$ [$4,21 \times 10^{-7}$; $4,28 \times 10^{-7}$]_{95%} e $\alpha = 0,386$ [$0,385$; $0,387$]_{95%}, Figura 5.8-(a), linha tracejada em preto) e outra faixa em que a difusão é usual ($A = 0,0018$ [$0,0004$;

$0,0032]_{95\%}$ e $\alpha = 1,00 [0,93; 1,08]_{95\%}$, Figura 5.8-(a), linha tracejada em vermelho).

Figura 5.8 – Comportamento difusivo dos portadores de carga nas amostras de água + 3 μl de KCl e de cristal líquido termotrópico E7



Fonte: Do autor.

Esse resultado pode ser interpretado considerando que a adição de sal (KCl) na água^d pode ter causado uma maior dificuldade para os portadores de carga se difundirem, pelo menos em pequenos tempos, o que é representado pelo comportamento subdifusivo observado em $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$.

Em relação à amostra líquido-cristalina, apresenta-se, primeiramente, uma breve definição desses materiais. Os cristais líquidos^(196,197) representam uma mesofase intermediária da matéria, compartilhando propriedades de líquidos isotrópicos e de cristais ordenados. Eles são classificados, principalmente, de acordo com a sua composição básica e essencialmente são divididos em liotrópicos, poliméricos e termotrópicos. Os liotrópicos são sistemas químicos compostos pela mistura de dois ou mais constituintes, em geral, um solvente, um álcool e um sal, e seus componentes básicos têm um tamanho típico de 50 a 90 Å⁽¹⁹⁸⁾. Os poliméricos, como o próprio nome indica, é constituído de cadeias poliméricas, cuja flexibilidade depende dos vínculos em sua estrutura, determinadas pela constituição química dos monômeros (moléculas orgânicas). Por fim, os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por moléculas orgânicas anisométricas que tem um comprimento em torno de 18–25 Å⁽¹⁹⁶⁾. Especificamente, a substância E7 essencialmente

^dCuriosamente, e em conexão com o estudo sobre peixes apresentado na primeira parte dessa tese, a condutividade elétrica da água é um parâmetro importante para um dos métodos de captura de peixes conhecido como pesca elétrica. Nesse método, é aplicado um campo elétrico na água de forma a mudar o comportamento dos animais e tornar mais fácil sua captura. Em algumas situações, é preciso adicionar sais na água para alterar sua condutividade e permitir uma segura aplicação do método⁽¹⁹⁵⁾.

é composta por três moléculas com duas cadeias aromáticas e uma molécula com uma cadeia aromática⁽¹⁹⁹⁾.

Da Figura 5.7-(b), vê-se que, para a amostra de E7, os valores dos parâmetros do melhor ajuste ($\bar{R}^2 = 0,99$) são $\sigma_0 = 0,0948 [0,0947; 0,0949]_{95\%}$, $\omega_0 = 1,0241 \times 10^6 [0,9855 \times 10^6; 1,0628 \times 10^6]_{95\%}$ e $p = 0,1747 [0,1698; 0,1796]_{95\%}$. Provavelmente, por ter agrupamentos moleculares grandes, os portadores de carga no E7 apresentam uma subdifusão para $\omega > \omega_0$ ou pequenos t 's com constante de proporcionalidade $A = 0,0060 [0,0059; 0,0061]_{95\%}$ e expoente $\alpha = 0,827 [0,826; 0,829]_{95\%}$, conforme mostra a Figura 5.8-(b) (linha tracejada em preto). Para tempos maiores ($\omega < \omega_0$), o comportamento de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ se aproxima do usual, em que os parâmetros de ajuste são $A = 0,047 [0,045; 0,050]_{95\%}$ e $\alpha = 0,978 [0,974; 0,983]_{95\%}$ (Figura 5.8-(b), linha tracejada em vermelho).

Esses resultados revelam que a difusão anômala dos portadores de carga, pelo menos quando se considera $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$, pode estar presente em amostras líquidas como as estudadas aqui. Especificamente, os expoentes encontrados nos casos anômalos são menores que 1, indicando processos subdifusivos. Também, como mencionado, a abordagem do deslocamento quadrático médio aproximado é capaz de capturar diferenças nas medidas de EIE, tais como mudanças na concentração das substâncias. Isso é uma indicação de que o uso de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$, além de ser simples, pode ser útil na investigação de líquidos.

De fato, esses resultados são comparáveis com trabalhos recentes em que a dinâmica da água exibiu comportamentos anômalos na presença de diferentes eletrólitos^(200,201). Deve ser notado também que esse método é numericamente consistente com alguns resultados prévios fundamentados em uma equação fracionária de difusão anômala⁽³⁷⁾, bem como com simulações de Monte Carlo em que o deslocamento quadrático médio apresentou um comportamento diferente do que é esperado para uma caminhada aleatória dos portadores de carga⁽¹⁴⁵⁾. O movimento subdifusivo observado aqui pode ser pensado como uma situação adequada ao que foi proposto por Funke⁽¹⁴⁹⁾ no contexto de sólidos e vidros, em que os íons tentam realizar numerosos saltos sem sucesso até conseguirem passar pelas barreiras de potencial e o movimento difusivo ocorrer, causando um comportamento subdifusivo em pequenas escalas de tempo.

5.5 CONCLUSÕES

Para deixar claro a natureza desse estudo sobre a dinâmica dos portadores de carga, destacam-se alguns aspectos: é possível obter um deslocamento quadrático médio aproximado que considera a possibilidade de diversos tipos de portadores de carga, estendendo a proposta inicial de Roling e co-autores^(147,167,168); a condutividade elétrica como uma função da frequência do potencial externo aplicado, $\sigma(\omega)$, está basicamente conectada com o deslocamento quadrático médio aproximado, $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$, via uma transformada inversa de Fourier; a partir da equação (5.15), a espectroscopia de impedância elétrica pode ser diretamente traduzida em um deslocamento quadrático médio aproximado para os portadores de carga, que contêm efeitos que dependem do material investigado e, também, da manifestação do tipo de eletrodo do porta-amostras, visto que $\sigma(\omega)$ incorpora esses efeitos. Além disso, depois de usar uma equação geral como a (5.18), o expoente α pode informar quantitativamente, pelo menos aproximadamente, o comportamento difusivo dos portadores de carga do sistema completo. Diante disso, como uma alternativa para usar diretamente $\sigma(\omega)$ na investigação de materiais, indica-se o emprego de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$, principalmente motivados por dois atributos: $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ é interpretado como uma característica microscópica da caminhada aleatória dos portadores de carga e, quando o uso de uma equação do tipo da (5.18) é adequado, as propriedades de $\sigma(\omega)$ podem ser, em geral, mapeadas em parâmetros como A e α .

É importante apontar que a pertinência de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ para investigar a dinâmica dos portadores de carga é suportada tanto por vários resultados experimentais em sólidos e vidros^(144,147,167,173–185,202), em que foi possível assumir um tipo de portador de carga; quanto pela presente investigação em líquidos, considerando a possibilidade de vários tipos de portadores de carga e vários efeitos experimentais nas amostras. Do ponto de vista teórico, esses resultados dão origem à possibilidade de empregar modelos efetivos, assumindo que a difusão ditada por $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ está presente. Esses fatos permitem afirmar que essa abordagem pode ser uma rota simples, direta e concisa para investigar a dinâmica de portadores de carga em geral, junto com as propriedades elétricas da matéria, a partir de dados de espectroscopia de impedância elétrica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises e os resultados apresentados sobre as dinâmicas de um peixe em uma arena circular e de portadores de carga em amostras líquidas mostraram-se úteis para caracterizar ambos os sistemas. De fato, os onze aspectos resumidos na Tabela 4.1 quantificaram de maneira bastante detalhada a dinâmica de um peixe. Esses aspectos permitem investigar características de posição, de velocidade, de ângulos e de tempos de um peixe no ambiente experimental e, assim, podem servir como base para modelos comportamentais mais completos. Além disso, quando comparados com os de outros animais, alguns desses aspectos exibiram diferenças e outros possíveis universalidades. Especificamente, os resultados mostraram que o peixe: tem uma maior preferência pela borda da arena, o que foi encontrado também em formigas e moscas quando investigadas em uma arena fechada; apresenta superdifusão, quantificada por $\langle r^2(t) \rangle \propto t^{1,58}$; tem sua distribuição de velocidades ajustada por uma distribuição gama generalizada; prefere realizar movimentos direcionados, pois $\max P(\theta) \rightarrow 0^\circ$ e $P(\nu)$ se aproxima de uma distribuição arqueada de Cauchy; apresenta correlação nas velocidades (expoente de Hurst $h = 0,82$); tem seus períodos de atividade τ_{ativo} distribuídos aproximadamente por uma distribuição exponencial alongada, enquanto que a distribuição dos períodos de inatividade λ é melhor descrita por uma lei de potência com expoente $\bar{\gamma} = 2,23$; e apresenta correlação persistente em τ_{ativo} e λ , com $h = 0,62$ e $h = 0,57$ respectivamente.

Com relação à dinâmica de portadores de carga, propôs-se e fundamentou-se, com base no teorema flutuação-dissipação, um desvio quadrático médio generalizado, $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$, a partir da condutividade elétrica e, portanto, viabilizou-se de uma maneira direta o uso de dados de espectroscopia de impedância elétrica para discutir aspectos difusivos dos íons. Essa proposta permitiu, via o grau de comportamento difusivo, que vai de normal a anômalo, realizar a conexão de $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ com alguns modelos de circuitos equivalentes frequentemente usados em análise de dados de espectroscopia de impedância elétrica, e quantificar propriedades de amostras líquidas como água e cristal líquido. Como resultados, obteve-se que sistemas que são representados por circuitos equivalentes contendo

um elemento conhecido como CPE podem apresentar alguns aspectos subdifusivos. Além disso, a subdifusão, pelo menos em pequenos tempos, foi observada também nas amostras de água + 3 μl de KCl e de cristal líquido termotrópico E7. Do ponto de vista teórico, os resultados obtidos nessa tese dão origem à possibilidade de empregar modelos efetivos, assumindo que a difusão ditada por $\langle \mathcal{R}^2(t) \rangle$ está presente.

Em relação aos métodos experimentais, a técnica de *tracking*, utilizada no estudo do comportamento de um peixe, mostrou-se bastante eficiente, exemplificando a esfera de possíveis investigações que possam ser realizadas com animais, inclusive de diferentes espécies. No que concerne a dinâmica de portadores de carga, a espectroscopia de impedância elétrica, aliada à generalização do deslocamento quadrático médio aproximado empregada aqui, permitiu estudar diversos efeitos sobre as amostras e sua influência sobre a difusão dos portadores de carga, considerando uma quantidade arbitrária de tipos deles.

De modo geral, as conexões teóricas, as técnicas de análise de dados e os procedimentos experimentais utilizados nesse trabalho representam uma base ferramental para futuros estudos que considerem o movimento de animais das mais variadas espécies ou portadores de carga em diversos tipos de materiais.

APÊNDICE A

UMA BREVE DISCUSSÃO SOBRE DINÂMICA ESTOCÁSTICA

Neste Apêndice, apresentam-se, com um pouco mais de detalhes, algumas abordagens relacionadas ao estudo da dinâmica browniana (difusiva). Inicia-se com um breve aspecto histórico, citando trabalhos de Brown, Einstein e Perrin, e segue-se com as abordagens de Langevin e Fokker-Planck, finalizando com alguns comentários sobre a dinâmica não browniana (anômala).

Origens da dinâmica browniana

Em 1828, o botânico Robert Brown publicou um artigo sobre o movimento aleatório incessante, em água, de partículas contidas no pólen das plantas⁽¹⁾, em que ele apresentou resultados observacionais e qualitativos. Na sequência, outros cientistas estudaram com mais detalhes esse movimento⁽²⁾, que recebeu o nome de browniano. Na segunda metade do século XIX, Giovanni Cantoni, Joseph Delsaulx e Ignace Carbonelle especularam que tais partículas descreviam um movimento que era causado por colisões com as moléculas do líquido⁽²⁾.

Em 1905, Albert Einstein publicou seu artigo sobre o movimento browniano⁽⁴⁾. No entanto, o título desse trabalho, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen”^a, nem mencionou o termo “movimento browniano”. Einstein sabia da possível relevância de sua teoria para os resultados de Brown, mas foi cauteloso.

Einstein formulou o problema assumindo que as partículas realizam um movimento irregular, na direção do eixo x , devido ao movimento molecular do líquido. Um de seus resultados centrais pode ser resumido da seguinte maneira: o deslocamento quadrático médio (projetado na direção x), $\langle x^2 \rangle$, sofrido por uma partícula browniana esférica, de

^a“Sobre o movimento de pequenas partículas suspensas em um líquido estacionário descrito pela teoria cinética molecular do calor” (tradução nossa).

raio a , no tempo t , é dado por

$$\langle x^2 \rangle = \left(\frac{R_g T}{3\pi N_{av} a \gamma} \right) t, \quad (\text{A.1})$$

em que T é a temperatura, γ é o coeficiente de viscosidade do fluido, R_g é a constante universal dos gases e N_{av} é o número de Avogadro.

Mais detalhadamente, Einstein obteve uma equação do tipo difusão, que, em termos da distribuição de probabilidades $P(x, t)$ das posições da partícula no tempo t , pode ser escrita como

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}, \quad (\text{A.2})$$

mostrando, portanto, que a $P(x, t)$ satisfaz uma equação de difusão, em que Γ é uma constante. A partir daí, ele concluiu que

$$P(x, t) = \frac{1}{(2\pi\Gamma t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\Gamma t}\right) \quad (\text{A.3})$$

se a condição inicial estiver concentrada em $x = 0$, isto é, $P(x, 0) = \delta(x)$. Essa distribuição de probabilidades dos deslocamentos resultantes durante um tempo arbitrário t (equação (A.3)) é a mesma distribuição de erros aleatórios e é conhecida como gaussiana. A partir de (A.3), verificou-se (A.1), pois

$$\langle x^2 \rangle = \int x^2 P(x, t) dx = \Gamma t, \quad (\text{A.4})$$

com $\Gamma = \frac{R_g T}{3\pi N_{av} a \gamma}$. Nota-se ainda que o deslocamento que uma partícula realiza em média, ou, para ser mais preciso, a raiz quadrada do deslocamento quadrático médio (desvio padrão), λ_x , é

$$\lambda_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\Gamma t}, \quad (\text{A.5})$$

ou seja, λ_x é proporcional à raiz quadrada do tempo.

Verificações experimentais das previsões teóricas feitas por Einstein, como a de Jean Perrin em 1909⁽⁵⁾, estabeleceram uma base sólida para se acreditar na existência de átomos. A teoria do movimento browniano foi capaz de explicar muitos fenômenos não muito

intuitivos nas mais diversas áreas da ciência. No que se segue, apresenta-se brevemente outras duas abordagens utilizadas no estudo da dinâmica de partículas com aleatoriedade.

As abordagens de Langevin e de Fokker-Planck

Uma outra abordagem foi proposta pelo físico Paul Langevin⁽⁶⁾, que é fundamentada em uma equação diferencial estocástica para as partículas e, essencialmente, está conectada com a segunda lei da mecânica newtoniana⁽⁸⁾. Considera-se uma partícula de massa m imersa em um líquido. Essa partícula está sujeita a uma força viscosa, que será considerada proporcional à sua velocidade, e a forças de caráter aleatório devido aos impactos da partícula com as moléculas do líquido. A equação de movimento será

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\tilde{\gamma}\mathbf{v} + \mathbf{F}_{\text{br}}(t), \quad (\text{A.6})$$

em que \mathbf{v} é a velocidade da partícula e m a sua massa. A primeira parcela do lado direito da equação (A.6) é a força viscosa, sendo $\tilde{\gamma}$ uma constante, e $\mathbf{F}_{\text{br}}(t)$ é a força aleatória, que possui as seguintes propriedades:

$$\langle \mathbf{F}_{\text{br}}(t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad (\text{A.7})$$

$$\langle F_{\text{br},i}(t) F_{\text{br},j}(t') \rangle = B \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (\text{A.8})$$

pois, em média, a força devido às colisões com as moléculas é nula; e estamos considerando que os impactos sejam independentes em instantes diferentes. A equação (A.6), suplementada pelas propriedades (A.7) e (A.8), é denominada equação de Langevin.

Conforme discutido, a abordagem de Einstein está diretamente conectada à distribuição de probabilidades e, no enfoque de Langevin, é a dinâmica errática da partícula que é seguida. Em geral, essas duas maneiras de investigar um movimento aleatório são equivalentes. Em um contexto amplo, a de Langevin é dada por

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_i, t) + \zeta_i(t), \quad (\text{A.9})$$

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = 0, \quad (\text{A.10})$$

$$\langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \Gamma_{ij} \delta(t - t'), \quad (\text{A.11})$$

em que $f_i(x_i, t)$ é a i -ésima componente de uma determinada força externa e $i, j = 1, 2, \dots, N$, com N sendo o número de graus de liberdade. A solução desse conjunto de equações fornece as coordenadas $x_i(t)$ em termos das fontes de aleatoriedade $\zeta_i(t)$. Para a equação relacionada às probabilidades, tem-se

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Gamma_{ij} \frac{\partial^2 P}{\partial x_i \partial x_j} - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (f_i P), \quad (\text{A.12})$$

em que $P = P(x_1, x_2, \dots, x_N; t)$ é a densidade de probabilidade de encontrar o sistema nas coordenadas x_1, x_2, \dots, x_N no instante t . Essa equação (A.12) para P é a equação de Fokker-Planck correspondente às equações de Langevin (A.9) (conjuntamente com (A.10) e (A.11)).

A seguir, ilustra-se o uso dessas equações. Como primeiro exemplo, por simplicidade de notação, considera-se um movimento browniano unidimensional:

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{ext}}(x, t) + F_{\text{br}}(t) - \tilde{\gamma}v, \quad (\text{A.13})$$

em que $\langle F_{\text{br}}(t) \rangle = 0$ e $\langle F_{\text{br}}(t) F_{\text{br}}(t') \rangle = B\delta(t - t')$. Se, mais uma vez, desconsidera-se $m dv/dt \approx 0$, verifica-se que

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) + \zeta(t), \quad (\text{A.14})$$

em que $\langle \zeta(t) \rangle = 0$ e $\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t')$, com $\Gamma = B/\tilde{\gamma}^2$ e $f = F_{\text{ext}}/\tilde{\gamma}$. Consequentemente,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} (fP). \quad (\text{A.15})$$

Assim, supondo $f = 0$, a equação (A.2) é obtida.

Quando a força $f(x)$ restringe o sistema a uma região, após um tempo suficientemente longo, P chega a uma configuração de equilíbrio $P(x)$ localizada ($P(x \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$).

Assim, $\partial P/\partial t = 0$ e a equação (A.15) se reduz a

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\Gamma}{2} \frac{dP}{dx} - fP \right) = 0, \quad \text{com} \quad \frac{\Gamma}{2} \frac{dP}{dx} - fP = 0, \quad (\text{A.16})$$

cuja solução é

$$P(x) \propto \exp\left(\frac{2}{\Gamma} \int_0^x f(x') dx'\right). \quad (\text{A.17})$$

Para o caso multidimensional, usando a energia potencial $U(\mathbf{x}) = -\int_0^{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}') \cdot d\mathbf{x}'$, esse resultado é

$$P(\mathbf{x}) \propto \exp\left(-\frac{2}{\Gamma} U(\mathbf{x})\right) \quad (\text{A.18})$$

quando $\Gamma_{ij} = \Gamma \delta_{ij}$.

Como segundo exemplo, unidimensional por simplicidade de notação, considera-se uma partícula browniana sem a ação da força externa, isto é,

$$m \frac{dv_x}{dt} = -\tilde{\gamma} v_x + F_{\text{br}}(t), \quad (\text{A.19})$$

em que $\langle F_{\text{br}}(t) \rangle = 0$ e $\langle F_{\text{br}}(t) F_{\text{br}}(t') \rangle = B \delta(t - t')$. Nesse caso, usando a correspondência entre as equações (A.9) e (A.12), a equação de Fokker-Planck pertinente é

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\tilde{\Gamma}}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial v_x^2} + \frac{\partial}{\partial v_x} \left(\frac{\tilde{\gamma}}{m} v_x P \right), \quad (\text{A.20})$$

com $\tilde{\Gamma} = B/m^2$. A solução estacionária ($\partial P/\partial t = 0$) dessa equação, usando (A.17) com $x \rightarrow v_x$, é

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{\tilde{\gamma}}{\pi m \tilde{\Gamma}}} \exp\left(-\frac{\tilde{\gamma} v_x^2}{m \tilde{\Gamma}}\right). \quad (\text{A.21})$$

Se fosse considerado o caso bidimensional nesse último exemplo,

$$P(\mathbf{v}) = \frac{\tilde{\gamma}}{\pi m \tilde{\Gamma}} \exp\left(-\frac{\tilde{\gamma}}{m \tilde{\Gamma}} \mathbf{v}^2\right) \quad (\text{A.22})$$

seria a solução correspondente à equação (A.21) para a distribuição de velocidades. Empregando-se agora coordenadas polares com essa $P(\mathbf{v})$, obtém-se

$$1 = \int P(\mathbf{v}) d^2\mathbf{v} = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} P(v, \theta) v dv d\theta = \int_0^\infty P(v) dv, \quad (\text{A.23})$$

com

$$P(v) = \frac{2\tilde{\gamma}}{m\tilde{\Gamma}} v \exp\left(-\frac{\tilde{\gamma}}{m\tilde{\Gamma}}v^2\right) \quad (\text{A.24})$$

sendo a distribuição dos módulos das velocidades. Esse tipo de distribuição de probabilidades é conhecido como distribuição de Rayleigh.

No caso de equilíbrio termodinâmico, tem-se que

$$P(\mathbf{v}) \propto \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}\right). \quad (\text{A.25})$$

Assim, comparando esse resultado com (A.22), constata-se que

$$\frac{m}{2k_B T} = \frac{\tilde{\gamma}}{m\tilde{\Gamma}}, \quad (\text{A.26})$$

ou seja, empregando $\Gamma = B/\tilde{\gamma}^2$ e $\tilde{\Gamma} = B/m^2$,

$$\Gamma = \frac{2k_B T}{\tilde{\gamma}}. \quad (\text{A.27})$$

Na discussão de Einstein sobre o movimento browniano, ele considerou o caso de uma partícula esférica de raio a se movendo ao longo da direção x e usou a lei de Stokes, $\tilde{\gamma} = 6\pi a\gamma$, em que γ é o coeficiente de viscosidade do meio. Com essa expressão Γ , $k_B = R_g/N_{av}$, e usando as equações (A.27) e (A.4), a relação (A.1) pode ser verificada.

Dinâmica não browniana ou anômala

Recentemente, avanços nas técnicas experimentais têm permitido a descoberta de desvios significativos da dinâmica browniana em uma variedade de sistemas animados e inanimados⁽¹⁴⁾. Numerosos experimentos demonstraram a dinâmica não browniana de células biológicas, assim como de partículas dentro dessas células⁽¹⁵⁾, por exemplo. Esses comportamentos não brownianos podem ter diferentes origens físicas, que podem ser identificadas a partir de uma cuidadosa análise de dados.

Historicamente, já em 1926, Lewis Fry Richardson introduziu a noção de difusão anômala e usou uma equação de difusão com a difusividade dependente da separação r entre

as partículas em fluxo turbulento, dada por⁽¹³⁾

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \Gamma' \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{4/3} \frac{\partial P}{\partial r} \right], \quad (\text{A.28})$$

para a densidade de probabilidades $P(r, t)$ do deslocamento relativo r . Ele encontrou uma lei de potência para o deslocamento quadrático médio como sendo $\langle r^2(t) \rangle \propto t^3$, ou seja, diferente do verificado para um movimento browniano.

Cabe ressaltar que, em um movimento não browniano, vários aspectos podem ser anômalos, entretanto, a vertente mais emblemática que vem sendo empregada para apontar a perspectiva anômala é o comportamento de $\langle r^2(t) \rangle$.

Nesse sentido, a difusão anômala (movimento não browniano) tem sido comumente relacionada a uma lei de potência⁽¹⁴⁾:

$$\langle r^2(t) \rangle = A t^\alpha \quad (\text{A.29})$$

para o deslocamento quadrático médio com o expoente de difusão anômala α (com $\alpha \neq 1$) e o coeficiente de difusão generalizado A com dimensões físicas de $\text{cm}^2 \text{s}^{-\alpha}$. Se $\alpha < 1$, o processo é dito subdifusivo por evoluir mais lentamente do que no caso browniano. Se $\alpha > 1$, o processo é superdifusivo e é mais rápido do que no caso browniano. Quando $\alpha = 2$, tem-se o comportamento balístico, em que o objeto que se difunde praticamente não muda de direção⁽¹⁹⁾.

APÊNDICE B

MÉTODOS *BOOTSTRAPPING*, DFA, MÍNIMOS QUADRADOS E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO

Neste Apêndice, apresentam-se detalhes de quatro técnicas estatísticas que foram utilizadas no corpo da tese: método *bootstrapping* para o cálculo de intervalos de confiança; DFA para a análise de correlações; mínimos quadrados para realizar o ajuste de um modelo aos dados; e \bar{R}^2 para calcular o quanto um modelo consegue prever a qualidade de ajuste a dados experimentais.

B.1 MÉTODO *BOOTSTRAPPING*

O procedimento de *bootstrap* ou método *bootstrapping*⁽⁵⁷⁾ é uma técnica de reamostragem usada para, entre outras coisas, calcular intervalos de confiança para medidas estatísticas. Suponha-se um conjunto de dados

$$\{x_1, x_2, \dots, x_n\} \quad (\text{B.1})$$

do qual desejamos estimar alguma medida estatística, por exemplo, a média dos x 's. O método *bootstrapping* consiste em obter a medida estatística a partir de subconjuntos de dados,

$$\{y_1, y_2, \dots, y_n\}, \quad (\text{B.2})$$

em que cada y_j é um elemento selecionado aleatoriamente do conjunto de dados (B.1). Assim, define-se um novo conjunto

$$\{z_1, z_2, \dots, z_n\}, \quad (\text{B.3})$$

em que cada z_i representa a estimativa da medida estatística dos dados (B.1) com base em um conjunto sorteado (B.2).

Pode-se determinar os intervalos de confiança para a medida estatística com um nível de significância α via um ordenamento de (B.3):

$$\{z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_{i'}, \dots, z_{n-1}, z_n\}, \quad (\text{B.4})$$

em que z_i é o maior dos $\alpha/2\%$ primeiros z 's e $z_{i'}$ é o menor dos $\alpha/2\%$ últimos z 's. Portanto, $[z_i, z_{i'}]$ fornece o intervalo em que se encontra $(100 - \alpha)\%$ dos mais comuns z 's no processo de amostragem. Aqui, utilizou-se $\alpha = 5\%$, o que significa que o valor da variável encontrado tem 95% de chance de estar dentro do intervalo de confiança.

B.2 ANÁLISE DE FLUTUAÇÕES DESTENDENCIADAS (DFA)

Ao investigar uma série temporal $x(1), x(2), \dots$, é comum atentar-se para correlações entre seus termos. Uma técnica largamente empregada no estudo de autocorrelações é a DFA (do inglês *detrended fluctuation analysis*). Essa técnica consiste em quatro etapas essencialmente^(112,113):

i) primeiro, define-se a série integrada

$$y(t) = \sum_{k=1}^t [x(k) - \bar{x}], \quad (\text{B.5})$$

em que

$$\bar{x} = \frac{1}{t_{\max}} \sum_{t=1}^{t_{\max}} x(t), \quad (\text{B.6})$$

com t_{\max} sendo o comprimento da série temporal;

ii) na sequência, divide-se $y(t)$ em $N_n = t_{\max}/n$ segmentos não superpostos de tamanho n ;

iii) para cada segmento s de y , uma tendência polinomial local, $p_s(t)$ (aqui, usa-se uma função linear), é calculada e subtraída de $y(t)$, definindo

$$y_{ns}(t) = y(t) - p_s(t); \quad (\text{B.7})$$

iv) finalmente, calcula-se a função de flutuação média quadrática,

$$F(n) = \left[\frac{1}{N_n} \sum_{s=1}^{N_n} y_{ns}^2(t) \right]^{1/2}. \quad (\text{B.8})$$

Se a série temporal é autossimilar, a função de flutuação $F(n)$ apresenta uma dependência do tipo lei de potência sobre a escala de tempo n , isto é, $F(n) \sim n^h$, em que h é chamado expoente de Hurst. Se $h = 1/2$, as velocidades ou são aleatórias ou correlacionadas de curto alcance, se $h \neq 1/2$, isso indica que a série temporal tem correlação de longo alcance, se $h > 1/2$, as correlações presentes são persistentes e, se $h < 1/2$, elas são antipersistentes.

Deve ser notado que, se esse procedimento fosse feito sem a subtração da tendência local, recairíamos em $F(n)$ representando a raiz quadrada de um desvio quadrático médio (desvio padrão), calculado com base em subdivisões de tamanhos iguais da série original. Dito de outra forma, $F(n)$ corresponderia basicamente a $\langle |\Delta y|^2 \rangle^{1/2}$, que é um caso particular da função de estrutura de ordem q (veja a seção 2.5), $\langle |\Delta y|^q \rangle^{1/q}$, com $q = 2$ (salvo pela potência $1/q$). Cabe observar ainda que, se essa função de estrutura fosse calculada com um procedimento de retirada de tendências locais, como no DFA, teria-se o método MF DFA (do inglês *multifractal detrended fluctuation analysis*⁽²⁰³⁾).

B.3 MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS

Neste trabalho, utilizamos o método de mínimos quadrados, mais precisamente, o amortecido ou método de Levenberg-Marquardt, para o ajuste de modelos aos dados⁽¹³²⁾. Esse método é empregado para resolver problemas de mínimos quadrados não lineares e é usado e implementado em vários softwares científicos para resolver problemas de ajuste de curvas.

Essencialmente, o método de mínimos quadrados funciona como segue: dado um conjunto de n pares de dados empíricos (x_i, y_i) de variáveis independentes e dependentes, o objetivo é encontrar os parâmetros β do modelo $f(x, \beta)$ de modo que a soma dos quadra-

dos dos desvios seja minimizada:

$$\min_{\beta} \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i, \beta)]^2. \quad (\text{B.9})$$

Apesar de parecer simples, o processo de minimização (B.9) pode apresentar dificuldades. Aqui, considera-se o método de Levenberg-Marquardt. Quantitativamente, como em outras abordagens de minimização numérica, esse método é um procedimento iterativo. Para começá-lo, o usuário deve fornecer uma suposição inicial para o conjunto de parâmetros β . Em cada passo da iteração, β é trocado por uma nova estimativa $\beta + \delta$. Para determinar δ , as funções $f(x_i, \beta + \delta)$ são aproximadas por suas linearizações:

$$f(x_i, \beta + \delta) \approx f(x_i, \beta) + H_i \delta, \quad (\text{B.10})$$

em que $H_i = \frac{\partial f(x_i, \beta)}{\partial \beta}$. A soma dos quadrados $S(\beta)$, no seu mínimo, tem um gradiente zero com respeito a β . A aproximação de primeira ordem acima (equação (B.10)) resulta em

$$S(\beta + \delta) \approx \sum_{i=1}^m (y_i - f(x_i, \beta) - H_i \delta)^2 \quad (\text{B.11})$$

ou, em notação vetorial,

$$S(\beta + \delta) = [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\beta)]^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\beta)] - 2[\mathbf{y} - \mathbf{f}(\beta)]^T \mathbf{H} \delta + \delta^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \delta, \quad (\text{B.12})$$

em que \mathbf{H} é a matriz jacobiana cuja i -ésima linha é H_i . \mathbf{f} e \mathbf{y} são vetores que têm suas i -ésimas componentes dadas por $f(x_i, \beta)$ e y_i respectivamente. Considerando, agora, a derivada de $S(\beta + \delta)$ com relação a δ e igualando o resultado a zero, obtém-se

$$(\mathbf{H}^T \mathbf{H}) \delta = \mathbf{H}^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\beta)]. \quad (\text{B.13})$$

A equação (B.13) é um conjunto de equações lineares que pode ser resolvido para δ .

A contribuição de Levenberg foi trocar essa equação por uma versão “amortecida” dada por

$$(\mathbf{H}^T \mathbf{H} + \lambda \mathbf{I}) \delta = \mathbf{H}^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\beta)], \quad (\text{B.14})$$

em que \mathbf{I} é a matriz identidade, dando o incremento δ ao conjunto de parâmetros estimado, β . O fator de amortecimento λ é ajustado em cada iteração. Se a redução de S é rápida, um valor menor pode ser usado, enquanto que, se uma iteração fornece uma redução insuficiente nos resíduos, λ pode aumentar. Se o comprimento do passo calculado, δ , ou a redução da soma dos quadrados do último conjunto de parâmetros, $\beta + \delta$, fica abaixo dos limites predefinidos, a iteração cessa e o último conjunto β é considerado como a solução.

O método de Levenberg tem a desvantagem de que, se o valor do fator de amortecimento é grande, inverter $\mathbf{H}^T\mathbf{H} + \lambda\mathbf{I}$ não é muito útil. Portanto, Marquardt trocou a matriz identidade por uma matriz diagonal consistindo em elementos diagonais de $\mathbf{H}^T\mathbf{H}$, resultando no método de Levenberg-Marquardt:

$$[\mathbf{H}^T\mathbf{H} + \lambda \text{diag}(\mathbf{H}^T\mathbf{H})]\delta = \mathbf{H}^T[\mathbf{y} - \mathbf{f}(\beta)]. \quad (\text{B.15})$$

B.4 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO \bar{R}^2

O coeficiente de determinação, também chamado de \bar{R}^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico generalizado em relação aos valores observados. O \bar{R}^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os dados experimentais. Quanto maior o \bar{R}^2 , mais explicativo é o modelo, ou seja, melhor ele se ajusta à amostra. Por exemplo, se o \bar{R}^2 de um modelo é 0,8234, isso significa que 82,34% da variável dependente consegue ser explicada pelos parâmetros presentes no modelo.

Esse método tem base em três quantidades. A primeira é

$$SQ_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2, \quad (\text{B.16})$$

em que n é o número de observações, y_i é o valor observado e \bar{y} é a média das observações. Essa equação representa a soma dos quadrados das diferenças entre a média e cada valor observado. A segunda quantidade é a soma dos quadrados explicada,

$$SQ_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2, \quad (\text{B.17})$$

em que \hat{y}_i é o valor estimado de y_i . SQ_{exp} indica a diferença entre a média das observações e o valor estimado para cada observação, e soma seus respectivos quadrados. Quanto menor

for a diferença, maior poder explicativo detém o modelo. A terceira quantidade é a soma dos quadrados dos resíduos, que calcula a parte que não é explicada pelo modelo,

$$SQ_{\text{res}} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2. \quad (\text{B.18})$$

Sabe-se que $SQ_{\text{tot}} = SQ_{\text{exp}} + SQ_{\text{res}}$ e, normalizando essa relação, tem-se

$$\bar{R}^2 = \frac{SQ_{\text{exp}}}{SQ_{\text{tot}}} = 1 - \frac{SQ_{\text{res}}}{SQ_{\text{tot}}}.$$

A inclusão de inúmeros parâmetros, mesmo que tenham pouco poder explicativo sobre a variável dependente, aumentam o valor de \bar{R}^2 . Isso incentiva a inclusão indiscriminada de parâmetros. Para combater essa tendência, pode-se usar uma medida alternativa do coeficiente de determinação, que penaliza a inclusão de parâmetros pouco explicativos. Trata-se do \bar{R}^2 ajustado:

$$\bar{R}_{\text{ajustado}}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-(k+1)}(1 - \bar{R}^2),$$

em que $(k+1)$ representa o número de variáveis explicativas acrescida da constante. Nota-se que a inclusão de mais variáveis com pouco poder explicativo prejudica o valor do $\bar{R}_{\text{ajustado}}^2$, porque aumenta k sem elevar substancialmente o $\bar{R}_{\text{ajustado}}^2$ ⁽¹⁰⁵⁾.

APÊNDICE C

TEOREMA DA FLUTUAÇÃO-DISSIPAÇÃO

O teorema flutuação-dissipação⁽²⁰⁴⁾ pode se apresentar de várias formas a depender do contexto e uma discussão geral sobre ele vai além dos objetivos desta tese. Nesse sentido, apresenta-se aqui uma discussão desse teorema restrita aos propósitos do Capítulo 5.

Seguindo Huang⁽²⁰⁵⁾, a energia de um sistema magnético uniaxial é dada por

$$E[m] = E_0[m] - \int h(\mathbf{x})m(\mathbf{x})d^D\mathbf{x}, \quad (\text{C.1})$$

em que $m(\mathbf{x})$ pode representar uma magnetização uniaxial (densidade de dipolo magnético) que depende da posição, $h(\mathbf{x})$ é um campo magnético também dependente da posição, $E_0[m]$ é a energia na ausência de campo externo, D é a dimensão do sistema, em que $D = 3$ é o caso usual. Conseqüentemente, a função de partição para esse sistema é

$$Z[h] = \int \mathcal{D}m \exp(-\beta E[m]), \quad (\text{C.2})$$

em que $\int \mathcal{D}m \dots$ representa a soma sobre todas as configurações de $m(\mathbf{x})$ e $\beta = 1/k_B T$, com k_B sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para entender melhor essa soma, substitui-se o campo contínuo por um discreto, isto é, por uma rede de pontos, $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots\}$. Assim, $\int \mathcal{D}m \dots = \int_{-\infty}^{+\infty} dm_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dm_2 \dots$, em que $m_i = m(\mathbf{x}_i)$. O limite do contínuo é recuperado fazendo o espaçamento da rede sucessivamente menor.

O valor médio de uma grandeza genérica \tilde{A} é expresso por

$$\langle \tilde{A} \rangle = \frac{\int \mathcal{D}m \tilde{A} \exp(-\beta E[m])}{\int \mathcal{D}m \exp(-\beta E[m])} \quad (\text{C.3})$$

e, portanto, o momento de dipolo magnético total se escreve como

$$M = \left\langle \int m(\mathbf{x})d^D\mathbf{x} \right\rangle = \frac{V \int \mathcal{D}m \exp(-\beta E[m])m(0)}{\int \mathcal{D}m \exp(-\beta E[m])}, \quad (\text{C.4})$$

em que $\int m(\mathbf{x})d^D\mathbf{x}$ foi substituído por $Vm(0)$ e V é o volume do sistema.

Diferenciando ambos os lados dessa igualdade com h constante, tem-se

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\beta \int \mathcal{D}m \exp(-\beta E[m]) m(0) \int m(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x}}{\int \mathcal{D}m \exp(-\beta E[m])}, \quad (\text{C.5})$$

em que, usando $\langle m(\mathbf{x}) \rangle = 0$, a primeira igualdade define a susceptibilidade (magnética). Em geral, verifica-se que

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \int G(\mathbf{x}) d^D \mathbf{x}, \quad (\text{C.6})$$

em que

$$G(\mathbf{x}) = \langle m(\mathbf{x})m(0) \rangle - \langle m(0) \rangle^2 \quad (\text{C.7})$$

é a função de correlação. Nota-se que $\langle m(\mathbf{x}) \rangle = \langle m(0) \rangle$, pois a escolha de $h(\mathbf{x})$ constante faz que o sistema seja invariante por translação. Além disso, se o sistema está em uma fase desordenada (paramagnética), tem-se

$$\langle m(0) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad G(\mathbf{x}) = \langle m(\mathbf{x})m(0) \rangle, \quad (\text{C.8})$$

e o resultado (C.6) se reduz ao (C.5).

No caso de uma partícula browniana sob a ação de uma força externa F_{ext} (equação (A.13)), tem-se

$$m \frac{dv}{dt} = -\tilde{\gamma}v + F_{\text{ext}} + F_{\text{br}}, \quad (\text{C.9})$$

que, no caso estacionário, $\langle dv/dt \rangle = 0$, torna-se

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\tilde{\gamma}} F_{\text{ext}}. \quad (\text{C.10})$$

Esse resultado diz que $1/\tilde{\gamma}$ indica o quanto a velocidade média é susceptível à ação de uma força externa. Além disso, a partir da equação (C.9), vê-se que $1/\tilde{\gamma}$ está relacionado à dissipação de energia. Analogamente, em

$$\langle m \rangle = \chi h, \quad (\text{C.11})$$

a suscetibilidade χ também está conectada à dissipação de energia. Portanto, o lado esquerdo de (C.6) está relacionado à dissipação, enquanto que o lado direito de (C.6) está ligado à flutuação, pois envolve diretamente a função de correlação (C.7). Tais fatos motivam a denominação teorema flutuação-dissipação para a relação (C.6).

Se, em vez da magnetização $m(\mathbf{x})$, houvesse a densidade de corrente $\mathbf{J}(\mathbf{x})$, o análogo de (C.10) e (C.11) seria

$$\langle J_j \rangle = \sum_k \sigma_{jk} E_k, \quad (\text{C.12})$$

em que \mathbf{E} representa o campo elétrico e σ_{jk} a condutividade elétrica. Essa relação é basicamente a lei de Ohm. Assim, o correspondente teorema flutuação-dissipação seria

$$\sigma_{jk} = \frac{1}{k_B T} \int \langle J_j(\mathbf{x}) J_k(0) \rangle d^D \mathbf{x}, \quad (\text{C.13})$$

em que $\langle \mathbf{J}(0) \rangle = 0$.

No caso isotrópico, $\sigma_{jk} = \sigma \delta_{jk}$ e, portanto, $\sum_j \sigma_{jj} = D\sigma$. Além disso, supondo $\langle J_j(\mathbf{x}) J_k(0) \rangle$ homogêneo, isto é, constante, a integral em (C.13) se reduz à multiplicação pelo volume V . Usando esses fatos no teorema flutuação-dissipação (C.13), obtém-se

$$\sigma = \frac{V}{Dk_B T} \langle \mathbf{J}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle. \quad (\text{C.14})$$

Se houver uma dependência residual temporal em σ , isto é, se $\sigma = \sigma(t)$, a transformada de Fourier^(206,207) de (C.14) conduz à equação (5.5).

Por fim, deve ser notado que as discussões prévias do teorema flutuação-dissipação pressupõem que as flutuações representam pequenos desvios do estado de equilíbrio termodinâmico e que o sistema responde linearmente a uma pequena perturbação.

REFERÊNCIAS

- 1 BROWN, Robert. XXXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. **Philosophical Magazine Series 2**, v. 4, n. 21, p. 161–173, 1828.
- 2 CHOWDHURY, Debashish. 100 years of Einstein's theory of Brownian motion: from pollen grains to protein trains–1. **Resonance**, v. 10, n. 9, p. 63–78, 2005.
- 3 GÓRA, Paweł. The theory of Brownian motion: a hundred years' anniversary. In: **The 19th Marian Smoluchowski Symposium on Statistical Physics**, p. 52–57, 2006.
- 4 EINSTEIN, Albert. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten peilchen. **Annalen der Physik**, v. 17, p. 549–560, 1905.
- 5 PERRIN, Jean. Mouvement Brownien et réalité moléculaire. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 18, p. 5–104, 1909.
- 6 COFFEY, Willian T.; KALMYKOV, Yuri P.; WALDRON, John T. **The Langevin Equation**. 2. ed. London: World Scientific, 2004.
- 7 WEST, Bruce; BOLOGNA, Mauro; GRIGOLINI, Paolo. **Physics of Fractal Operators**. New York: Springer, 2012.
- 8 TOMÉ, Tânia; OLIVEIRA, Mário J. de. **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**. São Paulo: EDUSP, 2001.
- 9 RISKEN, Hannes. **The Fokker-Planck Equation – Methods of Solutions and Applications**. 2. ed. Berlin: Springer, 1989.
- 10 CHANDRASEKHAR, Subrahmanyam. Stochastic problems in physics and astronomy. **Reviews of Modern Physics**, v. 15, n. 1, p. 1–89, 1943.
- 11 DICKINSON, E; HONARY, F. A Brownian dynamics simulation of enzyme-substrate encounters at the surface of a colloidal particle. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 82, p. 719–727, 1986.
- 12 BARRAQUAND, J.; LATOMBE, J. C. A Monte-Carlo algorithm for path planning with many degrees of freedom. **Proceedings 1990 IEEE International Conference on Robotics and Automation**, v. 3, p. 1712–1725, 1990.
- 13 RICHARDSON, Lewis F. Atmospheric diffusion shown on a distance-neighbour graph. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 110, p. 709–737, 1926.
- 14 METZLER, Ralf et al. Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 44, p. 24128–24164, 2014.

- 15 BRÄUCHLE, Christoph; LAMB, Don C.; MICHAELIS, Jens. **Single Particle Tracking and Single Molecule Energy Transfer**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- 16 GOLDING, Ido; COX, Edward C. RNA dynamics in live *escherichia coli* cells. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 101, n. 31, p. 11310–11315, 2004.
- 17 MANTEGNA, Rosario Nunzio; STANLEY, Harry Eugene. **Introduction to Econophysics: Correlations and Complexity in Finance**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- 18 TURCOTTE, D. L. Fractal theory and the estimation of extreme floods. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 99, p. 377–389, 1994.
- 19 METZLER, Ralf; KLAFTER, Joseph. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. **Physics Reports**, v. 339, n. 1, p. 1–77, 2000.
- 20 JOHNSON, A. R. et al. Animal movements and population dynamics in heterogeneous landscapes. **Landscape ecology**, v. 7, n. 1, p. 63–75, 1992.
- 21 OKUBO, Akira. **Diffusion and Ecological Problems: Mathematical Models**. (Biomathematics, v. 10). Berlin: Springer-Verlag, 1980.
- 22 KAREIVA, Peter M.; SHIGESADA, Nanako. Analyzing insect movement as a correlated random-walk. **Oecologia**, v. 56, n. 2–3, p. 234–238, 1983.
- 23 LUBINA, John A.; LEVIN, Simon A. The spread of a reinvading species: range expansion in the California sea otter. **American Naturalist**, v.131, n. 4, p. 526–543, 1988.
- 24 ANDOW, David A. et al. Spread of invading organisms. **Landscape Ecology**, v. 4, n. 2, p. 177–188, 1990.
- 25 BOVET, Pierre; BENHAMOU, Simon. Spatial-analysis of animals movements using a correlated random-walk model. **Journal of Theoretical Biology**, v. 131, n. 4, p. 419–433, 1988.
- 26 MARSH, L. M.; JONES, R. E. The form and consequences of random walk movement models. **Journal of Theoretical Biology**, v. 133, n. 1, p. 113–131, 1988.
- 27 MCCULLOCH, C.; CAIN, M. Analyzing discrete movement data as a correlated random walk. **Ecology**, v. 70, n. 2, p. 383–388, 1989.
- 28 GRIMNES, Sverre; MARTINSEN, Ørjan G. **Bioimpedance and Bioelectricity Basics**. 3. ed. Cambridge: Academic Press, 2000.
- 29 FUNKE, Klaus et al. Using pressure, temperature and frequency as variables to study the dynamics of mobile ions in materials with disordered structures. **The European Physical Journal Special Topics**, v. 161, n. 1, p. 65–78, 2008.
- 30 SINCLAIR, Derek C. et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 12, p. 2153–2155, 2002.

- 31 WTOREK, J.; POLINSKI, A. The contribution of blood-flow-induced conductivity changes to measured impedance. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, v. 52, n. 1, p. 41–49, 2005.
- 32 EDER, Dominik; KRAMER, Reinhard. Impedance spectroscopy of reduced monoclinic zirconia. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 4476–4483, 2006.
- 33 LIU, Bin et al. Gas transport impedance in segmented-in-series tubular solid oxide fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 2, p. B215–B224, 2011.
- 34 BAO, Zhihao et al. Chemical reduction of three-dimensional silica micro-assemblies into microporous silicon replicas. **Nature**, v. 446, n. 8, p. 172–175, 2007.
- 35 SCHRÖTER, A. et al. Infection monitoring in wounds. **Procedia Chemistry**, v. 6, p. 175–183, 2012.
- 36 SHIN, Eui-Chol et al. Polarization mechanism of high temperature electrolysis in a Ni-YSZ/YSZ/LSM solid oxide cell by parametric impedance analysis. **Solid State Ionics**, v. 232, p. 80–96, 2013.
- 37 LENZI, Ervin K. et al. Anomalous diffusion approach applied to the electrical response of water. **Physical Review E**, v. 84, 041128, 2011.
- 38 DUARTE, Alexsander. R. et al. Electric impedance of a sample of dielectric liquid containing two groups of ions limited by Ohmic electrodes: a study with pure water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, p. 2985–2991, 2013.
- 39 CIUCHI, F. et al. Fractional diffusion equation and the electrical impedance: experimental evidence in liquid-crystalline cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 8773–8777, 2012.
- 40 FLECKENSTEIN, Matthias et al. Thermal impedance spectroscopy – A method for the thermal characterization of high power battery cells. **Journal of Power Sources**, v. 223, p. 259–267, 2013.
- 41 VIEIRA, Denner S. et al. Temperature dependence of refractive index and of electrical impedance of grape seed (*vitis vinifera*, *vitis labrusca*) oils extracted by soxhlet and mechanical pressing. **Grasas y Aceites**, v. 66, n. 3, e083, 2015.
- 42 GUIMARÃES, Renato R. et al. Annihilation dynamics of stringlike topological defects in a nematic lyotropic liquid crystal. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 40, 404203, 2013.
- 43 RIBEIRO, Haroldo V. et al. Antipersistent behavior of defects in a lyotropic liquid crystal during annihilation. **Physical Review E**, v. 87, n. 5, 054501, 2013.
- 44 ALVES, Luiz Gustavo A. et al. Transient superdiffusion and long-range correlations in the motility patterns of *trypanosomatid flagellate* protozoa. **PLoS ONE**, v. 11, n. 3, p. 1–15, 2016.
- 45 INAGAKI, Tadashi et al. Studies on the schooling behavior of fish – III Mutual relationship between speed and form in schooling behavior. **Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries**, v. 42, n. 6, p. 629–635, 1976.

- 46 HUTH, Andreas; WISSEL, Christian. The simulation of fish schools in comparison with experimental data. **Ecological Modelling**, v. 75/76, p. 135–145, 1994.
- 47 SKALSKI, Garrick T.; GILLIAM, James F. Modeling diffusive spread in a heterogeneous population: a movement study with stream fish. **Ecology**, v. 81, n. 6, p. 1685–1700, 2000.
- 48 BECCO, Ch. et al. Experimental evidences of a structural and dynamical transition in fish school. **Physica A**, v. 367, p. 487–493, 2006.
- 49 GAUTRAIS, Jacques et al. Analyzing fish movement as a persistent turning walker. **Journal of Mathematical Biology**, v. 58, n. 3, p. 429–445, 2008.
- 50 HEMELRIJK, Charlotte et al. Emergence of oblong school shape: models and empirical data of fish. **Ethology**, v. 116, n. 11, p. 1099–1112, 2010.
- 51 BARRY, Michael J. Application of a novel open-source program for measuring the effects of toxicants on the swimming behavior of large groups of unmarked fish. **Chemosphere**, v. 86, n. 9, p. 938–944, 2012.
- 52 HERBERT-READ, James E. The role of individuality in collective group movement. **Proceedings of the Royal Society B**, v. 280, 20122564, 2013.
- 53 NIELSEN, Julie K. et al. Characterizing Pacific halibut movement and habitat in a Marine Protected Area using net squared displacement analysis methods. **Marine Ecology Progress Series**, v. 517, p. 229–250, 2014.
- 54 ROLING, Bernhard; MARTINY, C.; MURUGAVEL, S. Ionic conduction in glass: New information on the interrelation between the “Jonscher behavior” and the “Nearly Constant-Loss behavior” from broadband conductivity spectra. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 8, 085901, 2001.
- 55 NIGMATULLIN, R. et al. The first experimental confirmation of the fractional kinetics containing the complex-power-law exponents: dielectric measurements of polymerization reactions. **Physica B: Condensed Matter**, v. 388, p. 418–434, 2007.
- 56 SIDEBOTTOM, D. L. Colloquium: understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 3, p. 999–1014, 2009.
- 57 EFRON, Bradley; TIBSHIRANI, Robert J. **An Introduction to the Bootstrap**. New York: Chapman & Hall, 1993.
- 58 LANGEVIN, Paul. Sur la théorie du mouvement brownien. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)**, v. 146, p. 530–533, 1908.
- 59 HAW, M. D. Colloidal suspensions, Brownian motion, molecular reality: a short history. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, 7769, 2002.
- 60 NORDLUND, Ivar. New determination of the Avogadro constant from the Brownian motion of small spheres of mercury suspended in water. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 87, p. 40–62, 1914.

- 61 PEREZ-ESCUADERO, Alfonso et al. idTracker: tracking individuals in a group by automatic identification of unmarked animals. **Nature Methods**, v. 11, n. 7, p. 743–748, 2014.
- 62 HERBERT-READ, James E. et al. Inferring the rules of interaction of shoaling fish. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 46, p. 18726–18731, 2011.
- 63 CHAUMONT, Fabrice de et al. Computerized video analysis of social interactions in mice. **Nature Methods**, v. 9, n. 4, p. 410–417, 2012.
- 64 OHAYON, Shay et al. Automated multi-day tracking of marked mice for the analysis of social behaviour. **Journal of Neuroscience Methods**, v. 219, n. 1, p. 10–19, 2013.
- 65 DAHLBOM, S. Josephin et al. Boldness predicts social status in zebrafish (*danio rerio*). **PLoS One**, v. 6, n. 8, e23565, 2011.
- 66 DELCOURT, Johann et al. A video multitracking system for quantification of individual behavior in a large fish shoal: advantages and limits. **Behavior Research Methods**, v. 41, n. 1, p. 228–235, 2009.
- 67 STRAW, Andrew D. et al. Multi-camera real-time three-dimensional tracking of multiple flying animals. **Journal of The Royal Society Interface**, p. 395–409, 2010.
- 68 BUTAIL, Sachit; PALEY, Derek A. Three-dimensional reconstruction of the fast-start swimming kinematics of densely schooling fish. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 9, n. 66, p. 77–88, 2012.
- 69 HUANG, Jing et al. Spatial color indexing and applications. **International Journal of Computer Vision**, v. 35, n. 3, p. 245–268, 1999.
- 70 STURGES, Herbert A. The choice of a class interval. **Journal of the American Statistical Association**, v. 21, n. 153, p. 65–66, 1926.
- 71 SCOTT, David W. On optimal and data based histograms. **Biometrika**, v. 66, n. 3, p. 605–610, 1979.
- 72 FREEDMAN, David; DIACONIS, Persi. On the histogram as a density estimator: L₂ theory. **Probability theory and related fields**, v. 57, n. 4, p. 453–476, 1981.
- 73 WAND, Matt P. Data-based choice of histogram bin width. **The American Statistician**, v. 51, n. 1, p. 59–64, 1997.
- 74 SCHMITT, Francccois G.; SEURONT, Laurent. Multifractal random walk in copepod behavior. **Physica A**, v. 301, n. 1-4, p. 375–396, 2001.
- 75 VALENTE, Dan; GOLANI, Ilan; MITRA, Partha P. Analysis of the trajectory of *drosophila melanogaster* in a circular open field arena. **PLoS ONE**, v. 2, n. 10, e1083, 2007.
- 76 FROESE, Rainer; PAULY, Daniel. **FishBase 2000: Concepts Designs and Data Sources**, v. 1594. Laguna: WorldFish, 2000.

- 77 KALLMAN, Klaus D. The Platyfish, *Xiphophorus maculatus*. In: KING, Robert C. (Org.). **Handbook of Genetics: Volume 4 Vertebrates of Genetic Interest**. Boston: Springer US, 1975.
- 78 MIRAMONTES, Octavio et al. Lévy flights and self-similar exploratory behaviour of termite workers: beyond model fitting. **PLoS ONE**, v. 9, n. 10, e111183, 2014.
- 79 OKUBO, Akira; LEVIN, Simon A. **Diffusion and Ecological Problems: Modern Perspectives**, v. 14. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.
- 80 TURCHIN, Peter. **Quantitative Analysis of Movement: Measuring and Modeling Population Redistribution in Animals and Plants**. Sunderland: Sinauer, 1998.
- 81 BARTUMEUS, Frederic et al. Animal search strategies: a quantitative random-walk analysis. **Ecology**, v. 86, p. 3078–3087, 2005.
- 82 COUPIER, Gwennou; JEAN, Michael Saint; GUTHMANN, Claudine. Single file diffusion in macroscopic Wigner rings. **Physical Review E**, v. 73, 031112, 2006.
- 83 MASHANOVA, Alla; OLIVER, Tom H.; JANSEN, Vincent A. A. Evidence for intermittency and a truncated power law from highly resolved aphid movement data. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 7, n. 42, p. 199–208, 2010.
- 84 SOLOMON, T. H.; WEEKS, Eric R.; SWINNEY, Harry L. Observation of anomalous diffusion and Lévy flights in a two-dimensional rotating flow. **Physical Review Letters**, v. 71, 3975, 1993.
- 85 NOUVELLET, P.; BACON, J. P.; WAXMAN, D. Fundamental insights into the random movement of animals from a single distance-related statistic. **The American Naturalist**, v. 174, n. 4, p. 506–514, 2009.
- 86 SILVA, Priscila C. A. da et al. Normal and tumoral melanocytes exhibit q-Gaussian random search patterns. **PLoS ONE**, v. 9, n. 9, e104253, 2014.
- 87 FRISCH, U. From global scaling, a la Kolmogorov, to local multifractal scaling in fully developed turbulence. In: **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 434, p. 89–99, 1991.
- 88 YU, C. X. et al. Structure function analysis of long-range correlations in plasma turbulence. **Physics of Plasmas**, v. 10, n. 7, p. 2772–2779, 2003.
- 89 ARENAS, Alexandre; CHORIN, Alexandre J. On the existence and scaling of structure functions in turbulence according to the data. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 12, p. 4352–4355, 2006.
- 90 BENZI, R. et al. Extended self-similarity in turbulent flows. **Physical Review E**, v. 48, n. 1, R29, 1993.
- 91 CHECHKIN, A. V.; GONCHAR, V. Y. A model for persistent Lévy motion. **Physica A**, v. 277, n. 3, p. 312–326, 2000.

- 92 PADOAN, Paolo; CAMBRÉSY, Laurent; LANGER, William. Structure function scaling of a 2MASS extinction map of taurus. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 580, n. 1, L57, 2002.
- 93 PADOAN, Paolo et al. Structure function scaling in the taurus and perseus molecular cloud complexes. **The Astrophysical Journal**, v. 583, n. 1, 308, 2003.
- 94 PADOAN, Paolo et al. Structure function scaling in compressible super-alfvénic mhd turbulence. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 19, 191102, 2004.
- 95 CHAPMAN, S. C. et al. Scaling collapse and structure functions: identifying self-affinity in finite length time series. **Nonlinear Processes in Geophysics**, v. 12, n. 6, p. 767–774, 2005.
- 96 REYNOLDS, Andy M.; FRYE, Mark A. Free-flight odor tracking in drosophila is consistent with an optimal intermittent scale-free search. **PLoS ONE**, v. 2, n. 4, e354, 2007.
- 97 MARGUERIT, C. et al. Copepod diffusion within multifractal phytoplankton fields. **Journal of Marine Systems**, v. 16, n. 1, p. 69–83, 1998.
- 98 STANLEY, Harry Eugene; MEAKIN, Paul. Multifractal phenomena in physics and chemistry. **Nature**, v. 335, n. 29, p. 405–409, 1988.
- 99 YADAV, Chetan K.; VERMA, Mahendra K.; GHOSH, Subhendu. Statistical evidence for power law temporal correlations in exploratory behaviour of rats. **Biosystems**, v. 102, n. 2–3, p. 77–81, 2010.
- 100 SIDDIQUI, M. M. Statistical inference for Rayleigh distributions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards, Sec. D**, v. 68, n. 9, p. 1005–1010, 1964.
- 101 SILVERBERG, Jesse L. et al. Collective motion of humans in mosh and circle pits at heavy metal concerts. **Physical Review Letters**, v. 110, 228701, 2013.
- 102 UPADHYAYA, Arpita et al. Anomalous diffusion and non-Gaussian velocity distribution of hydra cells in cellular aggregates. **Physica A**, v. 293, n. 3–4, p. 549–558, 2001.
- 103 YANG, H. et al. Offspring production with cryopreserved sperm from a live-bearing fish *Xiphophorus maculatus* and implications for female fecundity. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 155, n. 1, p. 55–63, 2012.
- 104 MORGAN, Eugene C. et al. Probability distributions for offshore wind speeds. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 15–26, 2011.
- 105 ANDERSON-APRECHER, Richardson. Model comparisons and \bar{R}^2 . **The American Statistician**, v. 48, n. 2, p. 113–117, 1994.
- 106 SOIBAM, Benjamin et al. Modeling drosophila positional preferences in open field arenas with directional persistence and wall attraction. **PLoS ONE**, v. 7, n. 10, e46570, 2012.

- 107 NOSSAL, Ralph; WEISS, George H. A descriptive theory of cell-migration on surfaces. **Journal of Theoretical Biology**, v. 47, n. 1, p. 103–113, 1974.
- 108 CASELLA, George; BERGER, Roger. **Statistical Inference**. Pacific Grove: Duxbury Thomson Learning, 2008.
- 109 FISHER, N. **Statistical Analysis of Circular Data**. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- 110 NILSEN, Christa et al. Social aggregation in pea aphids: experiment and random walk modeling. **PLoS ONE**, v. 8, n. 12, e83343, 2013.
- 111 LEAL, Graicy-Mary Gonçalves. **Análise de Resíduos em Modelos de Regressão von Mises**. 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado em Matemática)-Programa de Pós-Graduação em Matemática, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
- 112 PENG, C.-K. et al. Mosaic organization of DNA nucleotides. **Physical Review E**, v. 49, p. 1685–1689, 1994.
- 113 KANTELHARDT, Jan W. et al. Detecting long-range correlations with detrended fluctuation analysis. **Physica A**, v. 295, p. 441–454, 2001.
- 114 COLE, Blaine J. Fractal time in animal behaviour: the movement activity of drosophila. **Animal Behaviour**, v. 50, n. 5, p. 1317–1324, 1995.
- 115 VISWANATHAN, G. M. et al. Lévy flight search patterns of wandering albatrosses. **Nature**, v. 381, n. 6581, p. 413–415, 1996.
- 116 ATKINSON, R. et al. Scale-free dynamics in the movement patterns of jackals. **Oikos**, v. 98, n. 1, p. 134–140, 2002.
- 117 AUSTIN, Deborah; BOWEN, W. D.; MCMILLAN, J. I. Intraspecific variation in movement patterns: modeling individual behaviour in a large marine predator. **Oikos**, v. 105, n. 1, p. 15–30, 2004.
- 118 MARTIN, Jean-René. A portrait of locomotor behaviour in drosophila determined by a video-tracking paradigm. **Behavioural Processes**, v. 67, n. 2, p. 207–219, 2004.
- 119 KANE, Andrew S. et al. A video-based movement analysis system to quantify behavioral stress responses of fish. **Water Research**, v. 38, n. 18, p. 3993–4001, 2004.
- 120 EDWARDS, Andrew M. et al. Revisiting Lévy flight search patterns of wandering albatrosses, bumblebees and deer. **Nature**, v. 449, n. 7165, p. 1044–1048, 2007.
- 121 SIMS, David W. et al. Scaling laws of marine predator search behaviour. **Nature**, v. 451, n. 7182, p. 1098–1102, 2008.
- 122 PETROVSKII, Sergei; MASHANOVA, Alla; JANSEN, Vincent A. A. Variation in individual walking behavior creates the impression of a Lévy flight. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 21, p. 8704–8707, 2011.

- 123 KLAFTER, Joseph; SOKOLOV, Igor M. Anomalous diffusion spreads its wings. **Physics World**, v. 18, p. 29–32, 2005.
- 124 ANTENEODO, C.; CHIALVO, D. Unraveling the fluctuations of animal motor activity. **Chaos**, v. 19, n. 3, 033123, 2009.
- 125 NAKAMURA, Toru et al. Universal scaling law in human behavioral organization. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 13, 138103, 2007.
- 126 NAKAMURA, Toru et al. Of mice and men – universality and breakdown of behavioral organization. **PLoS ONE**, v. 3, n. 4, p. 1–8, e2050, 2008.
- 127 KEMBRO, Jackelyn M. et al. Assessment of long-range correlation in animal behavior time series: the temporal pattern of locomotor activity of japanese quail (*coturnix coturnix*) and mosquito larva (*culex quinquefasciatus*). **Physica A**, v. 392, n. 24, p. 6400–6413, 2013.
- 128 BARTUMEUS, Frederic et al. Helical Lévy walks: adjusting searching statistics to resource availability in microzooplankton. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 100, n. 22, p. 12771–12775, 2003.
- 129 BOYER, Denis et al. Scale-free foraging by primates emerges from their interaction with a complex environment. **Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 273, n. 1595, p. 1743–1750, 2006.
- 130 RAMOS-FERNANDEZ, Gabriel et al. Lévy walk patterns in the foraging movements of spider monkeys (*Ateles geoffroyi*). **Behavioral Ecology and Sociobiology**, v. 55, n. 3, p. 223–230, 2004.
- 131 WEARMOUTH, Victoria J. et al. Scaling laws of ambush predator ‘waiting’ behaviour are tuned to a common ecology. **Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences**, v. 281, n. 1782, 20132997, 2014.
- 132 LAMPTON, Michael. Damping-undamping strategies for the Levenberg-Marquardt nonlinear least-squares method. **Computers in Physics**, v. 11, p. 110–115, 1997.
- 133 PROEKT, Alex et al. Scale invariance in the dynamics of spontaneous behavior. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 26, p. 10564–10569, 2012.
- 134 ALADOS, C. L.; HUFFMAN, M. A. Fractal long-range correlations in behavioural sequences of wild chimpanzees: a non-invasive analytical tool for the evaluation of health. **Ethology**, v. 106, n. 2, p. 105–116, 2000.
- 135 RUTHERFORD, Kenneth M. et al. Detrended fluctuation analysis of behavioural responses to mild acute stressors in domestic hens. **Applied Animal Behaviour Science**, v. 83, n. 2, p. 125–139, 2003.
- 136 CODLING, Edward A.; PLANK, Michael J.; BENHAMOU, Simon. Random walk models in biology. **The Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, p. 813–834, 2008.
- 137 PEARSON, Karl. The problem of the random walk. **Nature**, v. 72, p. 294, 1905.

- 138 RAYLEIGH, Lord. The problem of the random walk. **Nature**, v. 72, p. 318, 1905.
- 139 SMOLUCHOWSKI, Marian. Drei vorträge über diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen. **Physikalische Zeitschrift**, v. 17, p. 557–585, 1916.
- 140 BOUCHAUD, Jean-Philippe; GEORGES, Antoine. Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications. **Physics Reports**, v. 195, n. 4-5, p. 127–293, 1990.
- 141 PLASTINO, Angel R.; PLASTINO, Angel. Non-extensive statistical mechanics and generalized Fokker-Planck equation. **Physica A**, v. 222, n. 1-4, p. 347–354, 1995.
- 142 VAZQUEZ, Juan Luis. **The Porous Medium Equation: Mathematical Theory**. Oxford: Clarendon Press, 2007.
- 143 KLAGES, Rainer; RADONS, Günter; SOKOLOV, Igor. **Anomalous Transport: Foundations and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- 144 KABI, S.; GHOSH, A. Ion dynamics in glassy ionic conductors: scaling of mean square displacement of mobile ions. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 108, 36002, 2014.
- 145 MAASS, Philipp; MEYER, Martin; BUNDE, Armin. Nonstandard relaxation behavior in ionically conducting materials. **Physical Review B**, v. 51, n. 13, p. 8164–8177, 1995.
- 146 KUBO, Ryogo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 12, n. 6, p. 570–586, 1957.
- 147 ROLING, B.; MARTINY, C.; BRÜCKNER, S. Ion transport in glass: influence of glassy structure on spatial extent of nonrandom ion hopping. **Physical Review B**, v. 63, 214203, 2001.
- 148 DYRE, Jeppe C. et al. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 4, 046501, 2009.
- 149 FUNKE, Klaus. Jump relaxation in solid electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 111–195, 1993.
- 150 FUNKE, Klaus; WILMER, D. Concept of mismatch and relaxation derived from conductivity spectra of solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 136, p. 1329–1333, 2000.
- 151 MACDONALD, J. Ross.; BARSOUKOV, Evgenij. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- 152 LASIA, Andrzej. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York: Springer, 2014.
- 153 KANOUN, Olfa. **Lecture Notes on Impedance Spectroscopy**. v. 5. Boca Raton: CRC Press, 2015.

- 154 IMRE, Á. W. et al. Transition from a single-ion to a collective diffusion mechanism in alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 328–332, 2008.
- 155 MAASS, Philipp; BUNDE, Armin; INGRAM, Malcolm D. Ion transport anomalies in glasses. **Physical Review Letters**, v. 68, 3064, 1992.
- 156 BUNDE, Armin; FUNKE, Klaus; INGRAM, Malcolm D. A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials. **Solid State Ionics**, v. 86–88, p. 1311–1317, 1996.
- 157 DE PODESTA, Michael et al. A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant. **Metrology**, v. 50, n. 4, p. 354–375, 2013.
- 158 LENZI, Ervin K. et al. A connection between anomalous Poisson-Nernst-Planck model and equivalent circuits with constant phase elements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 23685–23690, 2013.
- 159 O’HAYRE, Ryan et al. **Fuel Cell Fundamentals**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- 160 CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. New York: Springer, 1999.
- 161 NEWMAN, John; TIEDEMANN, William. Porous-electrode theory with battery applications. **AIChE Journal**, v. 21, p. 25–41, 1975.
- 162 RAMOS, A. et al. AC electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 31, 2338, 1998.
- 163 WEISS, Thomas Fischer. **Cellular Biophysics: Transport**. v. 1. Cambridge: MIT Press, 1996.
- 164 WEAVER, James C.; CHIZMADZHEV, Yu A. Theory of electroporation: a review. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 41, p. 135–160, 1996.
- 165 PETRUCCI, Thiago Rodrigues. **Medidas de Impedância Elétrica em Água Milli-Q e Difusão Anômala**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.
- 166 VIEIRA, Denner Serafim. **Equações de Difusão e o Cálculo Fracionário**. 2015. 186 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- 167 ROLING, Bernhard; MARTINY, C.; FUNKE, Klaus. Information on the absolute length scales of ion transport processes in glasses from electrical conductivity and tracer diffusion data. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, p. 201–209, 1999.
- 168 SIDEBOTTOM, D. L.; ROLING, Bernhard; FUNKE, Klaus. Ionic conduction in solids: comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties. **Physical Review B**, v. 63, n. 2, 024301, 2001.
- 169 HEITJANS, Paul; KÄRGER, Jörg. **Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models**. Berlin: Springer-Verlag GmbH, 2006.

- 170 MAASS, Philipp et al. Microscopic explanation of the non-arrhenius conductivity in glassy fast ionic conductors. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 8, p. 1528–1531, 1996.
- 171 ENDRES, Frank; MACFARLANE, Douglas; ABBOTT, Andrew. **Electrodeposition from Ionic Liquids**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008.
- 172 OHNO, Hiroyuki. **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- 173 ZIELNIOK, D.; ECKERT, H.; CRAMER, C. Direct correlation between nonrandom ion hopping and network structure in ion-conducting borophosphate glasses. **Physical Review Letters**, v. 100, 035901, 2008.
- 174 MICOULAUT, M.; MALKI, M. Direct evidence of a characteristic length scale of a dynamical nature in the boolehand phase of glasses. **Physical Review Letters**, v. 105, 235504, 2010.
- 175 FRÖMLING, T. et al. Enhanced lithium transference numbers in ionic liquid electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 41, p. 12985–12990, 2008.
- 176 KABI, S.; GHOSH, A. Silver ion dynamics in mixed network former glasses: evidence of correlation with characteristic lengths and network structure. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 100, n. 2, 26007, 2012.
- 177 DEB, B.; GHOSH, A. Correlation of macroscopic ion dynamics with microscopic length scale and modification of network structure in ion conducting mixed network former glasses. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 97, n. 1, 16001, 2012.
- 178 SHAW, A.; GHOSH, A. Influence of immobile ions on the length scale of ion transport in conducting phosphate glasses. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 45, p. 24255–24261, 2012.
- 179 SHAW, A.; GHOSH, A. Correlation of microscopic length scales of ion dynamics with network structure in lithium-iodide-doped lithium metaphosphate glasses. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 100, n. 6, 66003, 2013.
- 180 SHAW, A.; GHOSH, A. Correlation of ion dynamics with characteristic length scales and network structural units in bismuth borate glasses. **The Journal of Chemical Physics**, v. 139, n. 11, 114503, 2013.
- 181 SUNYER, E.; JUND, P.; JULLIEN, R. Matrix-controlled channel diffusion of sodium in amorphous silica. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. L431–L437, 2003.
- 182 MURUGAVEL, Sevi; ROLING, Bernhard. Ionic transport in glassy networks with high electronic polarizabilities: conductivity spectroscopic results indicating a vacancy-type transport mechanism. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 8, p. 2564–2567, 2004.
- 183 FUNKE, Klaus; BANHATTI, R. D. Modelling frequency-dependent conductivities and permittivities in the framework of the migration concept. **Solid State Ionics**, v. 169, p. 1–8, 2004.

- 184 DEB, B.; GHOSH, A. Transport properties of silver selenomolybdate glassy ionic conductors. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 9, 094110, 2012.
- 185 SHAW, A.; GHOSH, A. Dynamics of lithium ions in borotellurite mixed former glasses: correlation between the characteristic length scales of mobile ions and glass network structural units. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 16, 164504, 2014.
- 186 LAMMERT, Heiko; HEUER, Andreas. Simplified interpretation of transport in disordered inorganic ion conductors from vacancy dynamics. **Physical Review Letters**, v. 104, 125901, 2010.
- 187 GARRIDO, Leoncio et al. Influence of the water content on the diffusion coefficients of Li^+ and water across naphthalenic based copolyimide cation-exchange membranes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 11754–11766, 2012.
- 188 BUNDE, Armin; INGRAM, Malcolm D.; MAASS, Philipp. The dynamic structure for ion transport in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 172, p. 1222–1236, 1994.
- 189 SCHUCH, Michael et al. Mixed barrier model for the mixed glass former effect in ion conducting glasses. **Physical Review Letters**, v. 102, 145902, 2009.
- 190 LUIJTEN, Erik. Electrochemistry: discrete answer. **Nature Physics**, v. 9, p. 606–607, 2013.
- 191 KAISER, V. et al. Onsager’s Wien effect on a lattice. **Nature Materials**, v. 12, p. 1033–1037, 2013.
- 192 JONSCHER, Andrew K. The “universal” dielectric response. **Nature London**, v. 267, p. 673–679, 1977.
- 193 CRAMER, C. et al. High-frequency conductivity plateau and ionic hopping processes in a ternary lithium borate glass. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 50, n. 7, p. 613–623, 1995.
- 194 BATALIOTO, Fernando et al. Dielectric dispersion of water in the frequency range from 10 mHz to 30 MHz. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 10, p. 3467–3471, 2010.
- 195 SEVERI, William; HICKSON, R. G.; MARANHÃO, T. C. F. Use of electric fishing for fish fauna survey in southern Brazil. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 55, n. 4, p. 651–660, 1995.
- 196 CHANDRASEKHAR, Sivaramakrishna. **Liquid Crystals**, ed. 2. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- 197 GENNES, Pierre Gilles de; PROST, Jacques. **The Physics of Liquid Crystals**, ed. 2. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- 198 GUIMARÃES, Renato Ribeiro. **Investigação da Dinâmica de Defeitos Topológicos em Sistema Líquido-Cristalino**. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

- 199 YANG, Deng-Ke; WU, Shin-Tson. **Fundamentals of Liquid Crystal Devices**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006.
- 200 KIM, Jun Soo et al. Self-diffusion and viscosity in electrolyte solutions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 12007–12013, 2012.
- 201 DING, Yun; HASSANALI, Ali A.; PARRINELLO, Michele. Anomalous water diffusion in salt solutions. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, n. 9, p. 3310–3315, 2014.
- 202 BAUCHY, M.; KACHMAR, A.; MICOULAUT, M. Structural, dynamic, electronic, and vibrational properties of flexible, intermediate, and stressed rigid As-Se glasses and liquids from first principles molecular dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 19, 194506, 2014.
- 203 KANTELHARDT, Jan W. et al. Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 316, n. 1, p. 87–114, 2002.
- 204 KUBO, Ryogo; TODA, Morikazu; HASHITSUME, Natsuki. **Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics**. Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1992.
- 205 HUANG, Kerson. **Introduction to Statistical Physics**. 2 ed. New York: CRC Press, 2009.
- 206 BRACEWELL, Ronald Newbold. **The Fourier Transform and Its Applications**. Michigan: McGraw Hill, 2000.
- 207 CHATFIELD, Chris. **The Analysis of Time Series: An Introduction**. 6. ed. London: Chapman and Hall, 2016.