

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS LIVRES DE
ESCALA

Deuticilam Gomes Maia Júnior

Manaus
2017

DEUTICILAM GOMES MAIA JÚNIOR

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS LIVRES DE ESCALA

Trabalho de Dissertação apresentado
ao Departamento de Física da Uni-
versidade Federal do Amazonas para
obtenção do título de Mestrado em
Física.

Prof. Dr. MIRCEA GALICEANU
Orientador

Manaus
2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

M217d Maia Junior, Deuticilam Gomes Maia
Dinâmica de Redes Poliméricas Livres de Escala / Deuticilam
Gomes Maia Maia Junior. 2017
70 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Mircea Daniel Galiceanu
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Polímeros. 2. Redes Livres de Escala. 3. Estruturas
Gaussianas Generalizadas. 4. Equação de Langevin. 5.
Distribuição de grau. I. Galiceanu, Mircea Daniel II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

DEUTICILAM GOMES MAIA JÚNIOR

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS LIVRES DE ESCALA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Presidente



Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro



Prof. Dr. Marcelo Brito da Silva
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) – Membro

Aprovado em 30 de Novembro de 2017.

Local da defesa: Auditório Prof. José Leitão, Bloco do Departamento de Física, Setor Norte, Universidade Federal do Amazonas - Manaus.

Ao meu Deus que não poupou seu Único Filho para me amar e resgatar, que nunca me deixará e desampará em qualquer circunstância da vida, o que reina e vive para sempre, amém.

Para minha esposa Cristianne Macêdo, meus pais Deuticilam e Sandra Maia e meu irmão Juan Carlos, minha família, meu maior presente celestial, dado por este Deus a quem tenho aprendido diariamente a amar e servir.
Dedico.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero externar meus sinceros agradecimentos e reconhecimento ao Senhor, pois sem Ele todo esse esforço não teria nenhum sentido.

A minha amada esposa, Cristianne da Silva Macêdo, por suas orações e compreensão nos momentos de ausência para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos pais, Deuticilam Gomes Maia e Sandra Maria Ribeiro Maia, por sempre me apoiarem e incentivarem minha educação.

Ao meu querido irmão Juan Carlos Ribeiro Maia por sempre alegrar minha vida.

Ao Prof^o Dr^o Mircea Daniel Galiceanu por não ter medido esforços em orientar-me e incentivar-me ao longo da jornada de execução do presente trabalho.

A todos os meus professores e colegas que fizeram parte da minha vida acadêmica, por terem contribuído em meu conhecimento, o que foi muito importante nesta fase da minha vida.

Sumário

1	Introdução	10
2	A Equação de Langevin	13
2.1	Função de correlação de tempo e função resposta	16
2.2	O modelo de Rouse	16
2.3	Coordenadas normais	19
3	Estruturas Gaussianas Generalizadas e a Dinâmica de Relaxamento	22
3.1	Modelo teórico	22
3.2	Dinâmica de relaxamento	24
3.3	Equação constitutiva	27
3.4	Propriedades viscoelásticas	28
3.4.1	Viscoelasticidade	28
3.4.2	Módulo intrínseco	33
4	Redes Livres de Escala	35
4.1	Modelo de construção	35
4.2	Distribuição de grau	38
5	Resultados	41
5.1	Espectro dos autovalores do Laplaciano	41
5.2	Módulo de armazenamento e perda	43

	6
5.3 Deslocamento Médio	46
5.4 Padrões de relaxamento	48
6 Conclusão	50
A Funções de distribuição gaussiana	57
A.1 Distribuição gaussiana para uma única variável	57
A.2 Distribuição gaussiana para muitas variáveis	58
B Relação entre a Equação de Langevin e a Equação de Smoluchowski	62
C Modelo de Rouse aplicado aos polímeros lineares	65

Lista de Figuras

2.1	Modelo de Rouse.	17
3.1	(a) Representação esquemática da cadeia de Rouse mola-e-pérola e (b) um exemplo particular de GGS.	23
4.1	Realizações de redes livres de escala com o conjunto de parâmetros $(\gamma, K_c) : (1, 2), (1, 4), (1, 6)$ (a-c) , $(2.5, 2), (2.5, 4), (2.5, 6)$ (d-f) e $(4, 2), (4, 4), (4, 6)$ (g-i).	39
4.2	Distribuição de graus para SFNs com $N = 100000$ e $S = 100$	40
5.1	Densidade de autovalores para GSFNs com $N = N_c = 1000$ e K_c igual a 2 (a), 4 (b), 6 (c), e 10 (d).	42
5.2	Autovalores em ordem progressiva para GSFNs com $N = 1000$ e $K_c = 4$	43
5.3	Módulo de armazenamento para GSFNs com $N = 1000$, $K_c = 3$, e N_c igual a 100 (a) e 20 (b).	44
5.4	Módulo de perda para SFNs com $N = 1000$, $K_c = 5$, e N_c igual a 1000 (a) and 50 (b).	45
5.5	Deslocamento médio e suas derivadas para GSFNs com $N = 1000$. Em (a) e (b): $\gamma = 2.5$, $N_c = 1000$ e em (c) e (d): $N_c = 50$, $K_c = 2$	46
5.6	Raio de giração para GSFNs com $N = 1000$. O parâmetro N_c é variado para: (a) $N_c = 1000$, (b) $N_c = 100$, (c) $N_c = 50$ e (d) $N_c = 20$	48

Resumo

Este trabalho concentra-se em redes poliméricas livres de escala generalizadas "tipo-árvore", que dependem de um parâmetro que controla a conectividade dos nós, γ , e dois parâmetros de modularidade: o mínimo grau permitido K_c , e o máximo grau permitido N_c . Foi monitorado a influência desses parâmetros sobre as propriedades estáticas das redes e sobre a dinâmica de relaxamento dos polímeros. O último foi resolvido usando o conceito de estruturas Gaussianas generalizadas computando o espectro de autovalores da matriz de conectividade (ou Laplaciano). Concentra-se em quantidades físicas tais como deslocamento médio de monômeros sob forças externas, raio de giração e módulos de relaxamento mecânico (módulos de armazenamento e perda). Dependendo dos valores dos parâmetros das redes foi possível alternar entre estruturas hiperramificadas distintas: redes com mais segmentos "tipo-linear" ou com uma "estrela" predominante ou topologia "tipo-dendrímero". Foi observado uma influência mais forte em K_c do que em N_c . No domínio de tempo (frequência) intermediário, todas as quantidades físicas mostram escala para redes poliméricas com $\gamma = 2.5$ e provou-se adicionalmente que para redes com $\gamma \geq 2.5$ novas regiões com declives constantes emergem por uma escolha apropriada de K_c .

Abstract

This work focuses on treelike generalized scale-free polymer network, which depend on a parameter that controls the connectivity of the nodes, γ , and two modularity parameters: the minimum allowed degree, K_c , and the maximum allowed degree, N_c . It was monitored the influence of these parameters on the statical properties of the networks and on the polymer relaxation dynamics. The latter was solved in the framework of generalized Gaussian structures by computing the eigenvalue spectrum of the connectivity (or Laplacian) matrix. It focus on physical quantities such as average monomer displacement under external forces, radius of gyration and the mechanical relaxation moduli (storage and loss modulus). Depending on the values of network's parameters we were able to switch between distinct hyperbranched structures: networks with more linearlike segments or with a predominant star or dendrimerlike topology. We observe a stronger influence on K_c than on N_c . In the intermediate time (frequency) domain, all physical quantities show scaling for polymer networks with $\gamma = 2.5$ and we prove additionally that for networks with $\gamma \geq 2.5$ new regions with constant slopes emerge by a proper choice of K_c .

Capítulo 1

Introdução

Em anos recentes polímeros hiperramificados, que podem ser estruturas completamente ordenadas, como dendrímeros, ou estruturas desordenadas, tem atraído o interesse de cientistas da área de física polimérica [1, 2, 3]. As estruturas hiperramificadas são geralmente "árvores"; são intactas e suas topologias estão situadas entre alguns limites, por exemplo lineares, dendrímeros ou estruturas "tipo-estrela". Aqui é introduzido uma nova estrutura "tipo-árvore" que é capaz de mapear a transição de uma arquitetura "tipo-estrela" para uma topologia linear ou dendrímica. Esta transição é realizada para uma rede polimérica livre de escala "tipo-árvore" pelo controle de dois parâmetros de modularidades, nominalmente o grau mínimo e máximo permitido. Esta rede será chamada de *rede polimérica livre de escala generalizada*.

Dentre as redes complexas reais que são amplamente estudadas pela ciência, destacam-se: World Wide Web [4, 5]; rede de colaboração de autores de artigos científicos [6]; redes metabólicas em organismos biológicos [7] e nanoestruturas discretas tais como *Silsesquioxano Oligomérico Poliédrico* (Poss), que são moléculas frequentemente utilizadas como nanopartículas em matrizes de polímeros devido às suas características úteis, tais como: alta estabilidade térmica, baixas propriedades dielétricas e boa transparência [8, 9, 10]. Por mais de 40 anos, estas redes complexas foram tratadas como sendo completamente aleatórias. Este paradigma tem suas raízes no trabalho de dois matemáticos Húngaros, Paul Erdős e seu colaborador mais próximo Alfréd Rényi. Com o intuito de esplanar as propriedades peculiares das redes complexas, muitos modelos teóricos foram desenvolvidos. A maioria dessas redes reais levam a uma distribuição de grau de lei de potência, dando início aos modelos teóricos que geram redes chamadas de *livres de escala* [11, 12, 13].

Em 1959, com o objetivo de descrever redes vistas em comunicação e ciências da vida, Erdős e Rényi sugeriram que os referidos sistemas poderiam ser efetivamente modelados conectando seus nós com ligações colocadas aleatoriamente [14]. A simplicidade de sua

abordagem e a elegância de alguns de seus teoremas relacionados, revitalizaram a teoria dos grafos, levando ao surgimento de um campo em matemática que se concentra em redes aleatórias [14].

Neste trabalho generalizou-se todos os modelos teóricos conhecidos como redes livres de escala considerando flexível o intervalo de graus permitidos. Se os mínimos e máximos graus permitidos são variados, uma quantidade maior de possíveis arquiteturas são encontradas, variando de "tipo-estrela" para "dendrímero" ou topologia linear.

Os cálculos teóricos foram desenvolvidos na forma de estruturas gaussianas generalizadas (GGSs) [15, 16, 17, 18, 19, 20], que abrangem redes poliméricas de qualquer estrutura complexa. O modelo GGS é uma continuação do modelo original de Rouse, que foi desenvolvido para cadeias lineares, e tem todas suas limitações. Não considera as interações hidrodinâmicas; interações de volume excluído; efeitos de rigidez e nem efeitos de emaranhamento. Em sistemas poliméricos densos, ou seja, fusão de polímeros [20, 21, 22], a maioria dessas interações tem uma fraca influência e o simples modelo de Rouse simula muito bem a dinâmica de polímeros. Vale ressaltar que existem modelos que levam em consideração algumas das interações acima citadas. As interações hidrodinâmicas, que são interações mediadas por solventes, podem ser incluídas explicitamente em uma forma pré-estabelecida de Oseen: o assim chamado modelo de Zimm [18, 23, 24]. As interações de volume excluído são consideradas em modelos poliméricos teóricos [25, 26] e os efeitos de rigidez são incluídos em modelos semiflexíveis [27, 28, 29, 30].

No modelo de Rouse GGS a dinâmica de relaxamento de redes poliméricas é completamente solucionada pela determinação dos autovalores da matriz de conectividade, que é uma versão discreta do operador Laplaciano. Da variedade de aplicações, neste trabalho escolheram-se, o deslocamento médio de monômeros, o módulo de armazenamento e perda [15, 21, 22]. A topologia interna do material polimérico é percebida em frequências intermediárias ou domínios intermediários de tempo e, com o objetivo de desvendar sua influência sobre as quantidades dinâmicas é necessário relativamente de grandes estruturas.

Atualmente, após o trabalho pioneiro em dinâmicas de cadeias poliméricas lineares [20] o modelo de Rouse foi aplicado a polímeros com arquiteturas mais complexas, tais como dendrímeros e seus derivados [15, 18, 24, 31, 32], polímeros estrelas [18], redes de polímeros fractais ou hiperramificados [33, 34, 35, 36], redes de polímeros multi hierárquicos ou multicamadas [36, 37, 38], redes poliméricas de mundo pequeno [39, 40, 41] e redes poliméricas livres de escala [11]. Devido a importância de se entender a conexão entre a topologia de materiais poliméricos e seu comportamento dinâmico [11], aqui estendeu-se todos estes estudos para redes poliméricas livres de escala moduladas "tipo-árvore". Monitorou-se sistematicamente a influência dos parâmetros de modularidade para a topologia e dinâmica dessas redes.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo utilizar uma Lei de potência para a distribuição de grau de monômeros; o cálculo do deslocamento médio dos polímeros em solvente; o cálculo dos módulos de armazenamento e perda para as redes livres de escala generalizadas (GSFNs), bem como o estudo das estruturas Gaussianas generalizadas (GGS), com o objetivo de investigar a interação entre essas topologias e seu comportamento dinâmico.

Este trabalho está estruturado como se segue: No Capítulo 2 é apresentado a Equação de Langevin, cuja solução leva ao modelo de Rouse que governa a dinâmica de relaxamento dos polímeros. No Capítulo 3 é abordado o formalismo das Estruturas Gaussianas Generalizadas (GGSs), e a dedução da equação do deslocamento médio de monômeros. No Capítulo 4 são conceituadas as Redes Livres de Escala Generalizadas (GSFNs), de onde é descrito o algoritmo utilizado para criar as redes a partir de uma distribuição de grau de monômeros, com dois parâmetros de modularidade: o grau mínimo e máximo permitidos. Aqui serão apresentadas algumas redes construídas e computado a distribuição de grau que lhes dá origem. No Capítulo 5 é exibido os resultados, que mostram: o Espectro de autovalores do Laplaciano; a Equação constitutiva que origina os módulos de armazenamento e perda e finalmente, o raio de giração, que é baseado nos autovalores da matriz de conectividade. Destacaram-se alguns aspectos importantes do espectro de autovalores da matriz de conectividade, concentrando-se na influência dos três parâmetros: γ , K_c e N_c . Por último, tem-se o Capítulo 6 com as conclusões referentes à dissertação.

Capítulo 2

A Equação de Langevin

Uma descrição alternativa do movimento Browniano é estudar a equação de movimento da partícula Browniana escrevendo a força aleatória $f(t)$ explicitamente na forma de Langevin:

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f(t). \quad (2.1)$$

Fisicamente, a força aleatória $f(t)$ representa a soma das forças devido a colisão incessante das moléculas do fluido com a partícula Browniana.

Como não podemos conhecer a dependência temporal precisa de tal força, consideramos uma variável estocástica e assumimos uma distribuição plausível $\Psi[f(t)]$ para ela. Neste esquema, a média de uma quantidade física $A(x(t))$ é calculada, em princípio, pelo seguinte procedimento. Primeiramente a Eq. (2.1) é solucionada para um dado $f(t)$, e $A(x(t))$ é expressa por $f(t)$. A média é então tirada com respeito a $f(t)$ para a função de distribuição $\Psi[f(t)]$ dada.

Embora várias distribuições possam ser concebidas para $f(t)$ dependendo da modelagem física, aqui consideraremos somente o processo que é descrito pela Equação de Smoluchowski. É mostrado no Apêndice B que se a distribuição $f(t)$ é adotada como Gaussiana caracterizada pelos momentos:

$$\langle f(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)f(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t-t'), \quad (2.2)$$

ou seja, se a distribuição de probabilidade funcional de $f(t)$ for

$$\Psi[f(t)] \propto \exp\left(-\frac{1}{4\zeta k_B T} \int dt f(t)^2\right) \quad (2.3)$$

então a distribuição de $x(t)$ determinada pela Eq. (2.1) satisfaz a Equação de Smoluchowski. Neste trabalho checamos isto para um caso especial simples. Considere o

movimento Browniano de uma partícula livre ($U = 0$) para que a equação de Langevin possa ser escrita como

$$\zeta \frac{dx}{dt} = f(t) \quad (2.4)$$

se a partícula estava em x' no tempo $t = 0$, sua posição no tempo t é dada por

$$x(t) = x' + \frac{1}{\zeta} \int_0^t dt' f(t'). \quad (2.5)$$

A Eq. (2.5), indica que $x(t) - x'$ é uma combinação linear de variáveis aleatórias Gaussianas $f(t)$. Portanto, de acordo com teorema no Apêndice A, a distribuição de $x(t)$ deve ser Gaussiana. Aqui a distribuição de probabilidade de $x(t)$ é escrita como

$$\Psi(x, t) = (2\pi B)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x - A)^2}{2B}\right), \quad (2.6)$$

onde

$$A = \langle x(t) \rangle, \quad B = \langle (x(t) - A)^2 \rangle. \quad (2.7)$$

Das Eqs. (2.2) e (2.5), estes momentos são facilmente calculados:

$$A = x' + \frac{1}{\zeta} \int_0^t dt' \langle f(t') \rangle = x' \quad (2.8)$$

e

$$\begin{aligned} B &= \left\langle \left(\frac{1}{\zeta} \int_0^t dt' f(t') \right) \left(\frac{1}{\zeta} \int_0^t dt'' f(t'') \right) \right\rangle \\ &= \frac{1}{\zeta^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle f(t') f(t'') \rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$= \frac{2k_B T}{\zeta} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \delta(t' - t'') = \frac{2k_B T}{\zeta} t. \quad (2.10)$$

Usando a Relação de Einstein $D = k_B T / \zeta$ se obtém

$$B = 2Dt.$$

Então

$$\Psi(x, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right). \quad (2.11)$$

Esta é a solução da Equação de Smoluchowski

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi. \quad (2.12)$$

A Equação de Langevin (2.1) é equivalente a Equação de Smoluchowski somente quando a constante de difusão $D \equiv k_B T / \zeta$ é independente de x . Se D depende de x , um termo adicional deve ser adicionado à equação (2.1)

$$\zeta \frac{dx}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} + f(t) + \frac{\zeta}{2} \frac{\partial D}{\partial x}. \quad (2.13)$$

A derivação é dada no Apêndice B. Fisicamente, o termo $\partial D / \partial x$ é necessário para compensar o fluxo causado pela força aleatória que é dependente da posição da partícula.

A Equação de Langevin correspondente a Equação de Smoluchowski em espaço de fase multidimensional é dado por

$$\frac{d}{dt} x_n = \sum_m L_{nm} \left(-\frac{\partial U}{\partial x_m} + f_m(t) \right) + \frac{1}{2} k_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial x_m} L_{nm}. \quad (2.14)$$

A distribuição da força aleatória é Gaussiana, caracterizada pelo momentos:

$$\langle f_n(t) \rangle = 0, \quad (2.15)$$

e

$$\langle f_n(t) f_m(t') \rangle = 2(L^{-1})_{nm} k_B T \delta(t - t'), \quad (2.16)$$

onde $(L^{-1})_{nm}$ denota o inverso da matriz L_{nm}

$$\sum_m L_{nm} (L^{-1})_{mk} = \delta_{nk}. \quad (2.17)$$

A Equação de Langevin (2.14) representa o mesmo movimento da Equação de Smoluchowski

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left(k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x} \Psi \right), \quad (2.18)$$

que é a equação básica para a dinâmica das soluções e suspensões de polímeros.

2.1 Função de correlação de tempo e função resposta

Uma quantidade importante que caracteriza o movimento Browniano é a função de correlação de tempo, que é operacionalmente definida da seguinte forma. Suponhamos que medimos uma quantidade física A de um sistema de partículas Brownianas para muitas amostras em um estado de equilíbrio. Seja $A(t)$ os valores medidos de A no tempo t . Normalmente, A parece um padrão de ruído. A função de correlação de tempo $C_{AA}(t)$ é definida como a média do produto $A(t)A(0)$ sobre muitas medidas:

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle. \quad (2.19)$$

A função de correlação de tempo (2.19) é denominada de função de autocorrelação como expressando a correlação das mesmas quantidades físicas em tempos diferentes. As funções de correlação de tempo também são definidas por quantidades físicas diferentes,

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle, \quad (2.20)$$

que é chamada de função de correlação cruzada.

2.2 O modelo de Rouse

As propriedades estáticas de um polímero podem ser determinadas considerando o polímero como um conjunto de pérolas conectadas ao longo de um colar [20]. É natural modelar a dinâmica do polímero pelo movimento browniano de tais pérolas. Tal modelo foi primeiramente proposto por Rouse e tem sido a base das soluções poliméricas diluídas [21].

Considera-se $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \equiv \{\mathbf{R}_n\}$ a posição dos vetores relativos ao sistema de coordenadas das pérolas compreendendo uma cadeia interconectada, como representado esquematicamente na Fig. 2.1.

Além disso, a equação do movimento das pérolas é descrita pela equação de Langevin [42, 21], que para uma melhor compreensão do modelo de Rouse, escreve-se da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = \sum_m \mathbf{H}_{nm} \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} + \mathbf{f}_m(t) \right) + \frac{1}{2} \kappa_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_m} \mathbf{H}_{nm}, \quad (2.21)$$

onde $\mathbf{f}_m(t)$ é a força aleatória, κ_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e \mathbf{H}_{nm} é a matriz de mobilidade.

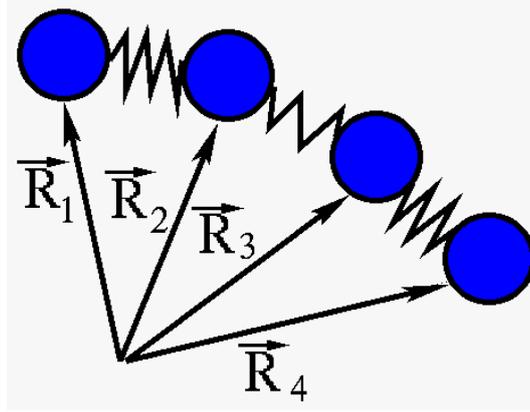


Figura 2.1: Modelo de Rouse.

No modelo de Rouse, a interação de volume excluído e a interação hidrodinâmica são desconsideradas. Então a matriz de mobilidade e o potencial de interação são escritos como:

$$\mathbf{H}_{nm} = \frac{\mathbf{I}}{\zeta} \delta_{nm}, \quad (2.22)$$

$$U = \frac{\kappa}{2} \sum_{n=2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \quad (2.23)$$

com

$$\kappa = \frac{3\kappa_B T}{b^2}. \quad (2.24)$$

onde b é o comprimento do segmento de ligação em equilíbrio e ζ é a constante de fricção da amostra de polímero.

Neste modelo, que considera uma cadeia linear, a Equação de Langevin (2.21) torna-se uma equação linear para \mathbf{R}_n . Para pérolas internas ($n = 2, 3, \dots, N-1$)

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -\kappa(2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + f_n. \quad (2.25)$$

A Fig. 2.1 ilustra o modelo de Rouse como sendo vários monômeros (ou pérolas) conectados por molas (interações entre monômeros), sendo $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ e \mathbf{R}_4 os vetores posição para este exemplo.

Para as pérolas finais ($n = 1$ e N) temos

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} = -\kappa(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + f_1 \quad \zeta \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} = -\kappa(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + f_N. \quad (2.26)$$

A distribuição da força aleatória f_n é Gaussiana, caracterizada pelos momentos

dados pelas equações:

$$\langle f_n(t) \rangle = 0, \quad (2.27)$$

$$\langle f_{n\alpha}(t)f_{m\beta}(t') \rangle = 2\zeta\kappa_B T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (2.28)$$

Como no caso da cadeia Gaussiana, o sufixo n no modelo de Rouse pode ser considerado como uma variável contínua. No limite contínuo, $\mathbf{R}_{n+1} + \mathbf{R}_{n-1} - 2\mathbf{R}_n \rightarrow \partial^2 \mathbf{R}_n / \partial n^2$ e a Eq. (2.25) é reescrita como

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n}{\partial n^2} + f_n. \quad (2.29)$$

Para reescrever a Eq. (2.26) no limite contínuo, nota-se que esta, estará incluída na Eq. (2.25) se as pérolas hipotéticas \mathbf{R}_0 e \mathbf{R}_{N+1} forem definidas como

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1, \quad \mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N \quad (2.30)$$

que se tornam, no limite contínuo,

$$\left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0. \quad (2.31)$$

Também os momentos das forças aleatórias são agora dados como

$$\langle f_n(t) \rangle = 0,$$

$$\langle f_{n\alpha}(t)f_{m\beta}(t') \rangle = 2\zeta\kappa_B T \delta(n-m) \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (2.32)$$

As Eqs. (2.29), (2.31) e (2.32) definem o modelo contínuo de Rouse.

Os resultados do modelo discreto e do modelo contínuo concordam entre si para uma longa escala temporal, mas não para tempos curtos. A discrepância, contudo, não têm significado físico importante desde que a descrição do polímero por pérolas discretizadas seja um artefato, os resultados que dependem da natureza discreta das pérolas não têm validade.

Deve ser enfatizado que a essência do modelo de Rouse está na natureza universal da modelagem da dinâmica de um objeto conectado. A suposição central no modelo de Rouse é que a dinâmica é governada por interações localizadas ao longo da cadeia. Para ver isso, considera-se a forma geral da Equação de Langevin Linearizada.

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_m A_{nm} \mathbf{R}_m + \mathbf{f}_n / \zeta, \quad (2.33)$$

onde A_{nm} é uma matriz constante representando a interação entre as pérolas e \mathbf{f}_n é a força aleatória. Desde que o sistema seja homogêneo, A_{nm} depende somente de $n-m$, de modo que a Eq. (2.33) pode ser reescrita como

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_m A_m \mathbf{R}_{n+m} + \mathbf{f}_n / \zeta \quad (2.34)$$

com $A_m \equiv A_{n,n+m}$.

2.3 Coordenadas normais

Será estudado agora as consequências do modelo de Rouse. A Eq. (2.29) representa um movimento Browniano de osciladores acoplados. Uma forma padrão de tratamento de um tal sistema está em encontrar as coordenadas normais, cada uma capaz de movimento independente.

Para encontrar as coordenadas normais, considera-se a transformação linear de $\mathbf{R}_n(t)$

$$\mathbf{X}_p(t) = \int_0^N dn \phi_{pn} \mathbf{R}_n(t) \quad (2.35)$$

e escolhe-se ϕ_{pn} de modo que a equação de movimento para \mathbf{X}_p tenha a seguinte forma,

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{X}_p = -\kappa_p \mathbf{X}_p + f_p. \quad (2.36)$$

Das Eqs. (2.35) e (2.36) obtemos

$$\zeta_p \frac{\partial \mathbf{X}_p}{\partial t} = \zeta_p \int_0^N dn \phi_{pn} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n = \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \phi_{pn} \left(\kappa \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n}{\partial n^2} + \mathbf{f}_n \right). \quad (2.37)$$

Usando integração por partes, pode-se reescrever a Eq. (2.37) como

$$\begin{aligned} \text{lado direito} &= \frac{\zeta_p}{\zeta} \left[\phi_{pn} \kappa \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right]_0^N - \frac{\zeta_p}{\zeta} \left[\kappa \frac{\partial \phi_{pn}}{\partial n} \mathbf{R}_n \right]_0^N + \\ &\quad \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \left[\kappa \frac{\partial^2 \phi_{pn}}{\partial n^2} \mathbf{R}_n + \phi_{pn} \mathbf{f}_n \right]. \end{aligned} \quad (2.38)$$

O primeiro termo desaparece devido a Eq. (2.32). Então a Eq. (2.38) é reescrita como

$$-\frac{\zeta_p}{\zeta} \left[\kappa \frac{\partial \phi_{pn}}{\partial n} \mathbf{R}_n \right]_0^N + \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \left[\kappa \frac{\partial^2 \phi_{pn}}{\partial n^2} \mathbf{R}_n + \phi_{pn} \mathbf{f}_n \right] = \int_0^N dn (-\kappa_p \phi_{pn} \mathbf{R}_n) + \mathbf{f}_p. \quad (2.39)$$

Para a Eq. (2.39) se manter, deve-se ter

$$\frac{\zeta_p}{\zeta} \kappa \frac{\partial^2 \phi_{pn}}{\partial n^2} = -\kappa_p \phi_{pn} \quad (2.40)$$

com

$$\frac{\partial \phi_{pn}}{\partial n} = 0 \quad \text{em} \quad n = 0 \quad \text{e} \quad n = N \quad (2.41)$$

e

$$\mathbf{f}_p = \frac{\zeta_p}{\zeta} \int_0^N dn \phi_{pn} \mathbf{f}_n. \quad (2.42)$$

As Eqs. (2.40) e (2.41) são as equações de autofunção para ϕ_{pn} , que são bem conhecidas e têm uma possível solução

$$\phi_{pn} = \frac{1}{N} \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \quad (p = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.43)$$

e

$$\kappa_p = \kappa \frac{\zeta_p}{\zeta} \left(\frac{p\pi}{N}\right)^2. \quad (2.44)$$

Agora ζ_p pode ser escolhido arbitrariamente, de modo que se escolha ζ_p tal que f_p satisfaça a mesma fórmula como o oscilador, ou seja,

$$\langle f_{px}(t) f_{px}(0) \rangle = 2\zeta_p \kappa_B T \delta(t). \quad (2.45)$$

Logo, em termos das coordenadas \mathbf{X}_p definida por

$$\mathbf{X}_p \equiv \frac{1}{N} \int_0^N dn \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right) \mathbf{R}_n(t) \quad \text{com } p = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.46)$$

a Eq. (2.29) pode ser reescrita como

$$\zeta_p \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{X}_p = -\kappa_p \mathbf{X}_p + f_p, \quad (2.47)$$

onde

$$\zeta_0 = N\zeta \text{ e } \zeta_p = 2N\zeta \text{ para } p = 1, 2, \dots \quad (2.48)$$

$$\kappa_p = 2\pi^2 \kappa p^2 / N = \frac{6\pi^2 \kappa_B T}{Nb^2} p^2 \quad \text{para } p = 0, 1, 2, \dots \quad (2.49)$$

e as \mathbf{f}_p são as forças que satisfazem

$$\langle f_{p\alpha} \rangle = 0, \quad \langle f_{p\alpha}(t) f_{q\beta}(t') \rangle = 2\delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \zeta_p \kappa_B T \delta(t - t'). \quad (2.50)$$

Uma vez que as forças aleatórias são independentes umas das outras, os movimentos dos \mathbf{X}_p são também independentes uns dos outros. Portanto o movimento do polímero é decomposto em modos independentes.

As funções de correlação de tempo das coordenadas normais podem ser calculadas imediatamente da Eq. (2.37). Para $p > 0$

$$\langle X_{p\alpha}(t) X_{q\beta}(0) \rangle = \delta_{pq} \delta_{\alpha\beta} \frac{\kappa_B T}{\kappa_p} \exp(-t/\tau_p), \quad (2.51)$$

onde

$$\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2} \quad (2.52)$$

e

$$\tau_1 = \frac{\zeta_1}{\kappa_1} = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 \kappa_B T}. \quad (2.53)$$

Por outro lado para $p = 0$

$$\langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))(X_{0\beta}(t) - X_{0\beta}(0)) \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{2\kappa_B T}{\zeta_0} t = \delta_{\alpha\beta} \frac{2\kappa_B T}{N\zeta} t. \quad (2.54)$$

A transformação inversa da Eq. (2.46) é

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{X}_0 + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \mathbf{X}_p \cos\left(\frac{p\pi n}{N}\right). \quad (2.55)$$

Será considerado agora o significado físico das coordenadas normais. A coordenada \mathbf{X}_0 representa a posição do centro de massa

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{N} \int_0^N dn \mathbf{R}_n = \mathbf{X}_0. \quad (2.56)$$

Assim o deslocamento quadrático médio de \mathbf{R}_G é calculado da Eq. (2.56) como

$$\langle (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0))^2 \rangle = \sum_{\alpha=x,y,z} \langle (X_{0\alpha}(t) - X_{0\alpha}(0))^2 \rangle = 6 \frac{\kappa_B T}{N\zeta} t. \quad (2.57)$$

A constante de auto difusão do centro de massa está definida por

$$D_G = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{R}_G(t) - \mathbf{R}_G(0))^2 \rangle. \quad (2.58)$$

Das Eqs. (2.57) e (2.58)

$$D_G = \frac{\kappa_B T}{N\zeta}. \quad (2.59)$$

Capítulo 3

Estruturas Gaussianas Generalizadas e a Dinâmica de Relaxamento

Nesta seção é fornecida uma breve introdução às redes construídas, focando nas quantidades dinâmicas de relaxamento, tais como o módulo dinâmico complexo, o raio de giração e o deslocamento de monômeros médio. Então, monitora-se a influência dos parâmetros de modularidade das GSFN sobre as quantidades supracitadas e sobre o espectro de autovalores.

3.1 Modelo teórico

Uma estrutura gaussiana generalizada (GGG) representa uma extensão do modelo clássico de Rouse [15, 35, 43], desenvolvido para cadeias poliméricas lineares, para sistemas de topologia arbitrária: estes são modelados como uma estrutura consistindo de N_{tot} pérolas conectadas por molas harmônicas, veja a Fig. 3.1. Por simplicidade, todas as pérolas das GGS estão sujeitas a mesma constante de fricção ζ com respeito ao meio viscoso circuncidante (o solvente). A constante de fricção das pérolas das GGS espelham a fricção geral dos fragmentos de polímeros diretamente ligados a um determinado ponto (pérola). Por sua vez, o fragmento de cadeias entre as pérolas, estão estabelecidos a serem suficientemente longos, uma vez que obedecem a estatísticas Gaussianas. Normalmente, um fragmento de cadeia de cerca de dez monômeros cumpre este requisito. Isto permite que cada fragmento de cadeia seja satisfatoriamente modelado por uma mola elástica (entrópica)[15].

A energia potencial das GGS na ausência de forças externas, $U_{elastic}$, contém as

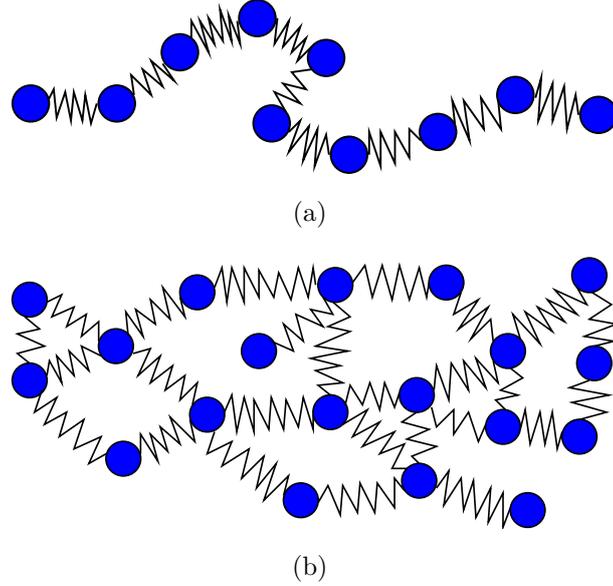


Figura 3.1: (a) Representação esquemática da cadeia de Rouse mola-e-pérola e (b) um exemplo particular de GGS.

contribuições elásticas das molas harmônicas (ligações) conectadas às outras.

$$U_{elástica}(\{R\}) = \frac{K}{2} \sum_{\text{ligações}} [R_n - R_m]^2 = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^{N_{tot}} \sum_{m=1}^{N_{tot}} A_{nm} R_n R_m, \quad (3.1)$$

onde $R_n(t) = (X_n(t), Y_n(t), Z_n(t))$ e $R_m(t) = (X_m(t), Y_m(t), Z_m(t))$ são as posições dos vetores da n -ésima e m -ésima pérola da GGS, respectivamente. O somatório na primeira soma da Eq. (3.1) é aplicado sobre todos os pares de pérolas n, m diretamente conectadas por molas elásticas (ligações). A quantidade $K = 3k_B T/b^2$ é a constante elástica de uma mola harmônica, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e b^2 é a distância média quadrada de ponta a ponta para a mola não esticada [15]. No lado direito da mão direita da Eq. (3.1), destaca-se que a energia potencial $U_{elástica}$ pode ser representada através da matriz de conectividade $\mathbf{A} = (A_{nm})$ da GGS dada, que também é chamada de matriz de Kirchhoff ou matriz de Rouse generalizada [15]. A matriz de conectividade \mathbf{A} contém toda a informação sobre a topologia da GGS em questão e é construída conforme apresentada no Anexo C.

Assume-se que cada monômero experimenta o mesmo coeficiente de fricção ζ e todas as pérolas se movem sob a influência de forças aleatórias que são incluídas via velocidades aleatórias $\mathbf{w}(t)$. Estas forças aleatórias surgem devido a incessantes colisões das moléculas do solvente com as pérolas; como de costume, a distribuição de $\mathbf{w}(t)$ é tomada para ser um processo gaussiano centrado. Evidentemente, devido ao teorema da flutuação-dissipação o coeficiente de fricção e as velocidades aleatórias $\mathbf{w}(t)$ estão relacionadas. Além disso, os campos externos impostos sobre os monômeros conduzem

ao aparecimento de forças externas $\mathbf{F}(t)$.

3.2 Dinâmica de relaxamento

Diante desta situação a Equação de Langevin linearizada para a dinâmica das pérolas, onde as coordenadas das pérolas estão denotadas por \mathbf{R} , se lê [18]:

$$\frac{\partial \mathbf{R}_i(t)}{\partial t} + \sigma \sum_{j=1}^N A_{ij} \mathbf{R}_j(t) = \mathbf{w}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{\zeta}. \quad (3.2)$$

Aqui R_i é o vetor posição da i -ésima pérola (multifuncional, bifuncional ou monofuncional) e ζ é o coeficiente de fricção. Além disso, $\zeta \mathbf{w}_i$ e \mathbf{F}_i são as forças que agem sobre a i -ésima pérola. Por simplicidade considera-se somente a situação homogênea, de modo que todas as ligações sejam equivalentes. Isto é refletido na constante σ , que em modelos tipo Rouse é a constante de taxa de ligação, $\sigma = \frac{3\kappa_B T}{l^2 \zeta}$, com l^2 começando o comprimento médio quadrático de cada vetor ligação. Além disso, $\mathbf{A} = (A_{ij})$ na Eq. (3.2) é a matriz de adjacência (Matriz de Kirchhoff, matriz estrutural, matriz de conectividade ou matriz de Rouse generalizada). A matriz \mathbf{A} pode ser construída inicialmente definindo todos os elementos para zero e contabilizando para cada ligação entre os monômeros i e j aumentando os elementos da diagonal principal A_{ii} e A_{jj} por +1 e os elementos da não-diagonal A_{ij} e A_{ji} por -1. Note que deste jeito, \mathbf{A} é uma matriz constante simétrica, que é independente de \mathbf{R}_i . Além disso, $\det \mathbf{A} = 0$, o que é evidente por construção, e que implica que (pelo menos) um autovalor é igual a zero. A Eq. (3.2) relata o equilíbrio entre a fora de atrito dos monômeros de N, suas interações, as forças agindo sobre eles e a força aleatória estocástica.

Mais compactamente, a Eq. (3.2) se lê:

$$\frac{\partial \mathbf{R}(t)}{\partial t} + \sigma \mathbf{A} \mathbf{R}(t) = \mathbf{w}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{\zeta}, \quad (3.3)$$

com $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)^T$, $\mathbf{w} \equiv (\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots, \mathbf{w}_N)^T$ e $\mathbf{F} \equiv (\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots, \mathbf{F}_N)^T$, onde T denota o vetor transposto.

A solução da Eq. (3.3) pode ser escrita como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \exp[-\sigma(t-t')\mathbf{A}] \left[\mathbf{w}(t') + \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta} \right] \quad (3.4)$$

como pode ser prontamente verificado por diferenciação do lado direito em relação a t .

Para se ter uma forma operacional para determinar $\mathbf{R}(t)$ da Eq. (3.4) é conveniente proceder pela diagonalização da matriz de conectividade. Dado portanto N autovetores linearmente independentes \mathbf{Q}_i de \mathbf{A} , de modo que $\mathbf{A}\mathbf{Q}_i = \lambda_i \mathbf{Q}_i$, definimos

$\mathbf{Q} \equiv (\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots, \mathbf{Q}_N)$. A matriz \mathbf{Q} pode agora ser usada para diagonalizar \mathbf{A} , uma vez que

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}\Lambda\mathbf{Q}^{-1} \quad (3.5)$$

com \mathbf{Q}^{-1} sendo o inverso de \mathbf{Q} . Esta relação segue de $\mathbf{A}\mathbf{Q} = \mathbf{Q}\Lambda$, onde Λ é a matriz diagonal cujos elementos são λ_i . Da Eq. (3.5) qualquer função de \mathbf{A} (uma matriz diagonalizável) pode ser escrita como

$$f(\mathbf{A}) = \mathbf{Q}f(\Lambda)\mathbf{Q}^{-1}. \quad (3.6)$$

Especialmente tem-se

$$\exp(\mathbf{A}t) = \mathbf{Q}\exp(\Lambda t)\mathbf{Q}^{-1}. \quad (3.7)$$

Assim a Eq. (3.4) pode ser escrita em termos destes autovalores e autovetores como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1} \left[\mathbf{w}(t') + \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta} \right]. \quad (3.8)$$

Esta é uma expressão da matriz para o deslocamento das pérolas dados forças térmicas aleatórias e campos externos.

A média de deslocamento $\langle \mathbf{R}(t) \rangle$ pode ser agora obtida pela média da Eq. (3.8) sobre a velocidade aleatória \mathbf{w} . Para isso, usa-se a relação $\langle \mathbf{w}(t) \rangle = 0$; evidentemente também $\langle \mathbf{w}_{i\alpha}(t) \mathbf{w}_{j\beta}(t') \rangle = 2\kappa_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') / \zeta$ onde α e β denotam as direções (x, y ou z), δ_{ij} e $\delta_{\alpha\beta}$ são as funções delta de Kronecker e κ_B é a constante de Boltzman.

A Eq. (3.8) simplifica-se para:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1} \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta}. \quad (3.9)$$

A Eq. (3.9) representa o deslocamento médio de dos polímeros sob a ação das forças arbitrárias externas. A Eq. (3.9) pode ser ainda mais simplificada considerando o caso da força externa agindo sobre uma única (marcada) pérola.

Aqui assumi-se que a força externa puxa a m -ésima pérola. Deixa-se também a força ser aplicada a $t = 0$ e durante o movimento ficara constante. Escolhendo a coordenada y na direção da força tem-se

$$\mathbf{F}_m(t) = F_0 \theta(t) \mathbf{e}_y \quad (3.10)$$

e $\mathbf{F}_j(t) = 0$ para $j \neq m$. Na última equação $\theta(t)$ é a função de passo Heaviside. Pode-se escrever a Eq. (3.10) mais formalmente introduzindo o vetor coluna $\mathbf{u}_m = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0, 0)^T$. Então

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_m(t) \mathbf{u}_m. \quad (3.11)$$

Determina-se agora primeiro a dinâmica do centro de massa (CM) sobre \mathbf{F} , Eqs. (3.10) e (3.11). Para isso usa-se a definição do CM, reescrevendo em termos do vetor unitário $\mathbf{u} = (1, 1, \dots, 1, \dots, 1, 1)$. O deslocamento do CM na direção y é dado por:

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Y_i(t) \rangle = \frac{1}{N} \mathbf{u} \cdot \langle \mathbf{Y}(t) \rangle \quad (3.12)$$

com $\mathbf{Y} \equiv (\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_N)^T$. Usando a Eq. (3.9), obtém-se da Eq. (3.12):

$$\begin{aligned} \langle Y_{CM}(t) \rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot e^{-\sigma(t-t')\mathbf{A}} \cdot \mathbf{u}_m \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{u} \cdot \frac{[-\sigma(t-t')\mathbf{A}]^j}{j!} \cdot \mathbf{u}_m. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Agora pode-se ver que $\mathbf{u} \cdot \mathbf{A} = 0$ (a partir do $\det \mathbf{A} = 0$ ou por construção). Portanto na soma sobre j somente o termo com $j = 0$ sobrevive. Então a equação para o movimento do CM é dada por:

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_m = \frac{F_0 t}{N\zeta}. \quad (3.14)$$

Como era de se esperar por razões físicas o deslocamento do CM recupera o crescimento linear. A imagem é clara: a força total F_0 sobre o sistema é equilibrada pela fricção total, $N\zeta$, o que leva a uma velocidade constante $F_0/N\zeta$. Volta-se agora para a determinação do deslocamento médio da m -ésima pérola com uma força constante agindo sobre ela. Da Eq. (3.9) o movimento desta pérola na direção y é:

$$\begin{aligned} \langle Y_m(t) \rangle &= \frac{F_0}{\zeta} \sum_{i=1}^N \int_0^t dt' Q_{m,i} \exp[-\sigma \lambda_i(t-t')] Q_{i,m}^{-1} \\ &= \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma \zeta} \sum_{i=2}^N Q_{m,i} \frac{1 - \exp(-\sigma \lambda_i t)}{\lambda_i} Q_{i,m}^{-1}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde se define $(\mathbf{Q}^{-1})_{i,m} \equiv Q_{i,m}^{-1}$. No lado direito da Eq. (3.15) o movimento do CM separado pode ser entendido da seguinte forma: para qualquer estrutura conectada a matriz \mathbf{A} têm-se somente um autovalor igual a zero que se denota por λ_1 . Agora claramente, \mathbf{u}^T/\sqrt{N} é um autovetor de \mathbf{A} para $\lambda_1 = 0$, desde que antes $\mathbf{A} \cdot \mathbf{u}^T = 0$. Define-se $\mathbf{Q}_1 = \mathbf{u}^T/\sqrt{N}$, através da qual a primeira linha de \mathbf{Q}^{-1} torna-se \mathbf{u}/\sqrt{N} . Isto é assim desde \mathbf{u}/\sqrt{N} seja ortogonal para o outro $\mathbf{Q}_i (i = 2, \dots, N)$ (eles pertencem a outros valores) e $\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^T = N$. Daí $Q_{m,1} = Q_{1,m}^{-1} = 1/\sqrt{N}$ para todo m .

Uma situação especial surge quando a força externa age sobre um monômero carregado contido no polímero. Quando a posição da carga no interior da estrutura é aleatória (desordem temperada), o conjunto-média de deslocamento do monômero pode ser calculado da Eq. (3.9) pela média sobre todas as posições dos monômeros. Esta é uma média dupla tanto sobre as flutuações das forças aleatórias e sobre as posições das cargas. No entanto a expressão resultante torna-se mais simples do que a Eq. (3.9),

uma vez que para sua determinação somente os autovalores de \mathbf{A} , mas não os seus autovetores, são obrigatórios. Para mostrar isto, observa-se que ao monitorar a pérola sobre a qual a força externa age, tem-se da Eq. (3.9) e Eq. (3.15)

$$\begin{aligned} \langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \langle Y_m(t) \rangle \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1}), \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde \mathbf{Tr} denota o traço da matriz envolvida. Agora usa-se o fato de que o traço é invariante sob permutações cíclicas, de onde segue:

$$\begin{aligned} \langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\exp[-\sigma(t-t')\Lambda]) \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{i=1}^N \exp[-\sigma\lambda_i(t-t')]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Esta equação pode ser facilmente integrada; observando que somente λ_1 desaparece, $\lambda_1 = 0$. Então teremos:

$$\langle\langle Y(t) \rangle\rangle = \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma N\zeta} \sum_{i=2}^N \frac{1 - \exp(-\sigma\lambda_i t)}{\lambda_i}. \quad (3.18)$$

3.3 Equação constitutiva

A propriedade mecânica de um material homogêneo é expressa pela equação constitutiva que relaciona o tensor de stress $\sigma_{\alpha\beta}$ ao tensor gradiente de velocidade $\kappa_{\alpha\beta}$, com

$$\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \bar{v}_{\alpha}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}_{\beta}}, \quad (3.19)$$

onde $\bar{v}_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ é o campo de velocidade macroscópica.

Geralmente, ambos $\sigma_{\alpha\beta}$ e $\kappa_{\alpha\beta}$ dependem da posição e do tempo. Contudo, ao considerar a equação constitutiva, a dependência posicional de $\kappa_{\alpha\beta}$ pode ser eliminada porque a tensão em um certo elemento de fluido depende somente dos valores prévios do gradiente de velocidade avaliados neste elemento de fluido (princípio da localidade). Isto é uma consequência das escalas de comprimento das partículas serem menores que o comprimento macroscópico: apesar da tensão depender, estritamente falando, não somente de $\kappa_{\alpha\beta}$ mas também das suas derivadas espaciais $\partial\kappa_{\alpha\beta}/\partial\mathbf{r}_{\gamma}$, o efeito é da ordem de (tamanho da partícula)/(comprimento macroscópico) que é geralmente insignificamente pequeno [21]. Portanto, para estudar a equação constitutiva, deve-se

assumir, sem perda de generalidade, que o gradiente de velocidade macroscópica é constante através do sistema, e que o campo de velocidade é dado por

$$\bar{v}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) = \kappa_{\alpha\beta}(t)r_{\beta}. \quad (3.20)$$

E neste caso o tensor de stress $\sigma_{\alpha\beta}$ é independente da posição. Tal fluxo é chamado homogêneo [21].

O tensor de stress $\sigma_{\alpha\beta}$ pode ser expresso como a soma de um tensor isotrópico $\bar{\sigma}\delta_{\alpha\beta}$ e um tensor anisotrópico $\sigma_{\alpha\beta}^{(a)}$ cujo traço é zero:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \bar{\sigma}\delta_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\beta}^{(a)}, \quad (3.21)$$

com

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}\sigma_{\alpha\alpha}, \quad \sigma_{\alpha\alpha}^{(a)} = 0. \quad (3.22)$$

Em um fluido incompressível para que

$$\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}}\bar{v}_{\alpha} = \kappa_{\alpha\alpha} = 0 \quad (3.23)$$

a parte isotrópica é determinada pelas condições externas e é irrelevante para a discussão da equação constitutiva. Aqui considera-se somente estes fluidos e negligencia-se a parte isotrópica no tensor de stress. Assim dois tensores de stress $\sigma_{\alpha\beta}^A$ e $\sigma_{\alpha\beta}^B$ são considerados iguais se suas diferenças $\sigma_{\alpha\beta}^A - \sigma_{\alpha\beta}^B$, forem um tensor isotrópico.

3.4 Propriedades viscoelásticas

3.4.1 Viscoelasticidade

Como forma alternativa de estudar a dinâmica de polímeros em solução pode-se medir suas propriedades viscoelásticas [21].

Uma das ferramentas utilizadas com este objetivo é o fluxo de cisalhamento, cujas componentes da velocidade são dadas por

$$v_x(\mathbf{r}, t) = \kappa(t)r_y, \quad v_y = v_z = 0. \quad (3.24)$$

Se a taxa de cisalhamento $\kappa(t)$ é pequena o suficiente, a tensão de cisalhamento depende exclusivamente de $\kappa(t)$ e pode ser escrita como

$$\sigma_{xy}(t) = \int_{-\infty}^t dt' G(t-t') \kappa(t'), \quad (3.25)$$

onde $G(t)$ é chamado de módulo de relaxamento. Para soluções diluídas, em que o efeito do polímero é pequeno é conveniente escrever a Eq. (3.25) como

$$\sigma_{xy}(t) = \eta_s \kappa(t) + \int_{-\infty}^t dt' G^{(p)}(t-t') \kappa(t') \quad (3.26)$$

O primeiro termo representa a propriedade do solvente puro e o segundo termo representa o efeito dos polímeros.

Dois casos especiais são importantes.

(i) Fluxo de cisalhamento constante:

$$\kappa(t) = \kappa = \text{const.} \quad (3.27)$$

Neste caso, a tensão de cisalhamento é constante, o que define a viscosidade de estado estacionário

$$\eta = \frac{1}{\kappa} \sigma_{xy}. \quad (3.28)$$

Das Eqs. (3.26) e (3.27), segue que

$$\eta = \eta_s + \int_0^{\infty} dt G^{(p)}(t). \quad (3.29)$$

O aumento na viscosidade devido a presença de polímeros é usualmente expresso pela viscosidade intrínseca, ou número de viscosidade, definido por

$$[\eta] = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\rho \eta_s}, \quad (3.30)$$

onde ρ é o peso do polímero no volume unitário da solução. Usando c (o número de segmentos por volume), N (o número de segmentos por polímero), M (o peso molecular) e N_A (o número de avogadro), ρ é escrito como

$$\rho = \frac{c}{N} \frac{M}{N_A}. \quad (3.31)$$

(ii) Fluxo oscilatório:

$$\kappa(t) = \kappa_0 \cos(\omega t) = \kappa_0 \text{Re}(e^{i\omega t}), \quad (3.32)$$

onde Re representa a parte real. A resposta para este fluxo define o módulo complexo $G^*(\omega)$:

$$\sigma_{xy}(t) = \kappa_0 \text{Re} \left(\frac{G^*(\omega)}{i\omega} e^{i\omega t} \right). \quad (3.33)$$

Uma vez que a Eq. (3.26) fornece

$$\begin{aligned} \sigma_{xy}(t) &= \kappa_0 \text{Re} \left(e^{i\omega t} \eta_s + \int_{-\infty}^t dt' G^{(p)}(t-t') e^{i\omega t'} \right) \\ &= \kappa_0 \text{Re} \left[e^{i\omega t} \left(\eta_s + \int_{-\infty}^t dt' G^{(p)}(t-t') e^{i\omega t'} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

$G^*(\omega)$ é escrito como

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &= i\omega \eta_s + i\omega \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} G^{(p)}(t) \\ &= G'(\omega) + iG''(\omega). \end{aligned} \quad (3.35)$$

A parte real $G'(\omega)$ e a parte imaginária $G''(\omega)$ são chamados módulos de armazenamento e perda respectivamente. Resultados experimentais são frequentemente expressados pelo módulo intrínseco adimensional definido por [21]:

$$\left[G'(\omega) \right]_R = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{M}{\rho RT} G'(\omega) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{M}{\rho RT} \int_0^\infty dt \omega \sin(\omega t) G^{(p)}(t) \quad (3.36)$$

$$\left[G''(\omega) \right]_R = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{M}{\rho RT} (G''(\omega) - \omega \eta_t) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{M}{\rho RT} \int_0^\infty dt \omega \cos(\omega t) G^{(p)}(t), \quad (3.37)$$

onde $R = N_A k_B$ é a constante de gás.

Expressão microscópica para o tensor de stress

A tensão macroscópica das soluções poliméricas podem ser escritas como

$$\sigma_{\alpha\beta} = \eta_s (\kappa_{\alpha\beta}(t) + \kappa_{\beta\alpha}(t)) + \sigma_{\alpha\beta}^{(p)} + P \delta_{\alpha\beta}, \quad (3.38)$$

onde

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = -\frac{c}{N} \sum_{n=1}^N \langle F_{n\alpha} R_{n\beta} \rangle. \quad (3.39)$$

Aqui o fator c/N representa o número de polímeros por unidade de volume.

Uma vez que \mathbf{F}_n é escrita como

$$\mathbf{F}_n = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_n} (k_B T \ln \Psi + U), \quad (3.40)$$

a Eq. (3.38) é reescrita como

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^{(p)} &= \frac{c}{N} \sum_n \int d\{\mathbf{R}_n\} \Psi \frac{\partial}{\partial R_{n\alpha}} (k_B T \ln \Psi + U) R_{n\beta} \\ &= \frac{c}{N} \sum_n \left[\int d\{\mathbf{R}_n\} k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial R_{n\alpha}} R_{n\beta} + \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_{n\alpha}} R_{n\beta} \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

O termo $k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial R_{n\alpha}} R_{n\beta}$ na Eq. (3.41), fornece a tensão isotrópica $k_B T \delta_{\alpha\beta}$ pela integração por partes e pode ser descartado em um fluido incompressível (ver Seção 3.3). Então

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = \frac{c}{N} \sum_n \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_{n\alpha}} R_{n\beta} \right\rangle. \quad (3.42)$$

Sob condições Θ , U é dado pela Eq. (2.23), conseqüentemente

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^{(p)} &= \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{b^2} \sum_{n=1}^N \langle -(\mathbf{R}_{n+1} + \mathbf{R}_{n-1} - 2\mathbf{R}_n)_\alpha R_{n\beta} \rangle \\ &= \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{b^2} \sum_{n=1}^N \langle (\mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n)_\alpha (\mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n)_\beta \rangle \end{aligned} \quad (3.43)$$

ou no limite contínuo

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{b^2} \int_0^N dn \left\langle \frac{\partial R_{n\alpha}}{\partial n} \frac{\partial R_{n\beta}}{\partial n} \right\rangle. \quad (3.44)$$

A tensão resultante do potencial de volume excluído pode ser negligenciada porque

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_n \frac{\partial U_1}{\partial R_{n\alpha}} R_{n\beta} \right\rangle &= \frac{v}{2} k_B T \sum_{n,m} \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial R_{n\alpha}} \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \right) R_{n\beta} \right\rangle \\
&= \frac{v}{4} k_B T \sum_{n,m} \left\langle \left[\frac{\partial}{\partial R_{n\alpha}} \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \right] (R_{n\beta} - R_{m\beta}) \right\rangle \\
&= \frac{v}{4} k_B T \sum_{n,m} \left[\left\langle \frac{\partial}{\partial R_{n\alpha}} [\delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)(R_{n\beta} - R_{m\beta})] - \delta(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \delta_{\alpha\beta} \right\rangle \right].
\end{aligned}$$

O primeiro termo é zero, o segundo termo pode ser omitido devido a este ser isotrópico. Portanto a Eq. (3.44) mantém-se a mesma para a cadeia com efeito de volume excluído. (Isto é claro não significa que as interações de volume excluído não desempenham nenhuma parte nas propriedades viscoelásticas. O volume excluído afeta as propriedades viscoelásticas através da função de distribuição Ψ sobre qual a média na Eq. (3.44) é tomada).

A Eq. (3.44) pode ser reescrita usando coordenadas normais Eq. (2.46) como

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} &= \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{b^2} \sum_{p,q} 4 \left(\frac{p\pi}{N} \right) \left(\frac{q\pi}{N} \right) \langle X_{p\alpha} X_{q\beta}(t) \rangle \int_0^N dn \sin \left(\left(\frac{p\pi n}{N} \right) \sin \left(\frac{q\pi n}{N} \right) \right) \\
&= \frac{c}{N} \frac{3k_B T}{b^2} \sum_p \frac{2p^2 \pi^2}{N} \langle X_{p\alpha}(t) X_{p\beta}(t) \rangle.
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Em condições Θ , isto pode ser escrito usando a Eq. (2.49)

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(p)} = \frac{c}{N} \sum k_p \langle X_{p\alpha} X_{p\beta} \rangle. \tag{3.46}$$

O uso da Eq. (3.46) pode ser justificado na aproximação de linearização, que está em assumir que o potencial U é dado por

$$U = \frac{1}{2} k_B T \sum_p \frac{3X_p^2}{\langle X_p^2 \rangle_{eq}} = \frac{1}{2} \sum_p k_p X_p^2. \tag{3.47}$$

Módulo intrínseco

Para calcular a tensão de cisalhamento $\sigma_{xy}(t)$, é necessário solucionar

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle X_{px} X_{py} \rangle = -2 \frac{k_p}{\zeta_p} \langle X_{px} X_{py} \rangle + \kappa \langle X_{py}^2 \rangle. \tag{3.48}$$

No estado estacionário, a Eq. (3.48) fornece

$$\langle X_{px}X_{py} \rangle = \frac{\zeta_p}{2k_p^2} k_B T \kappa. \quad (3.49)$$

Então a viscosidade intrínseca é dada por

$$[\eta] = \frac{\sigma_{xy}^p}{\rho\eta_S\kappa} = \frac{k_B T}{2\rho\eta_S} \frac{c}{N} \sum_p \frac{\zeta_p}{k_p}. \quad (3.50)$$

A soma é avaliada para vários modelos: modelo de Rouse; modelo de Zimm para solventes Θ e modelo de Zimm para bom solvente [21].

3.4.2 Módulo intrínseco

Aqui considera-se o caso em que a taxa de cisalhamento não é constante. A Eq. (3.48) é solucionada para $\kappa(t)$ geral,

$$\langle X_{px}X_{py} \rangle = \frac{k_B T}{k_p} \int_{-\infty}^t dt' \exp(-(t-t')/\tau_p) \kappa(t'), \quad (3.51)$$

onde

$$\tau_p = \zeta_p/2k_p = \tau_1 p^{-\mu}. \quad (3.52)$$

Das Eqs. (3.46) e (3.51), $G^{(p)}(t)$ é calculada como

$$G^{(p)}(t) = \frac{c}{N} k_B T \sum_p \exp(-t/\tau_p) = \frac{\rho R T}{M} \sum_p \exp(-t/\tau_p). \quad (3.53)$$

Consequentemente

$$[G'(\omega)]_R = \int_0^\infty dt \omega \sin(\omega t) \sum_p \exp(-t/\tau_p) = \sum_{p=1}^\infty \frac{(\omega\tau_p)^2}{1 + (\omega\tau_p)^2} \quad (3.54)$$

$$[G''(\omega)]_R = \int_0^\infty dt \omega \cos(\omega t) \sum_p \exp(-t/\tau_p) = \sum_{p=1}^\infty \frac{\omega\tau_p}{1 + (\omega\tau_p)^2}. \quad (3.55)$$

As Eqs. (3.54) e (3.55) juntas constituem uma das medidas mais importantes, que é a forma de relaxamento mecânico, nominalmente o módulo dinâmico complexo $G^*(\omega)$ ou, equivalentemente, sua parte real $G'(\omega)$ e imaginária $G''(\omega)$ (conhecidas como módulos de armazenamento e perda) [21, 22]. Para soluções muito diluídas e para $\omega > 0$ os módulos de armazenamento e perda no modelo de Rouse são dados por

$$G'(\omega) = \nu \kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{\omega^2}{\omega^2 + (2\sigma\lambda_i)^2} \quad (3.56)$$

e

$$G''(\omega) = \nu \kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{2\sigma\omega\lambda_i}{\omega^2 + (2\sigma\lambda_i)^2}. \quad (3.57)$$

Nas Eqs. (3.56) e (3.57) ν é o número de segmentos poliméricos (pérolas) por unidade de volume e λ_i são os autovalores da matriz de conectividade \mathbf{A} . Nessas equações o desaparecimento do autovalor ($\lambda_1 = 0$) é negligenciado; isso corresponde à translação do sistema como um todo e não contribui para o módulo [11]. O fator 2 nos tempos de relaxamento $\tau_i = \frac{1}{2\sigma\lambda_i}$ surgem do segundo momento dos deslocamentos envolvidos no cálculo da tensão [11, 21]. Para estes módulos há o interesse prioritário nos declives, então foram computados os resultados em termos dos módulos de armazenamento e perda pela condição $\nu \kappa_B T / N = 1$ e $\sigma = 1$ nas Eqs. (3.56) e (3.57).

Capítulo 4

Redes Livres de Escala

Nos últimos anos, pesquisadores de uma variedade de campos tem descoberto que muitas redes são dominadas por um número relativamente pequeno de nós que são conectados a muitos outros sítios [14, 44]. Redes contendo nós tão importantes ou pontos centrais são chamadas de "Redes Livres de Escala" ou (SFNs), no sentido de que alguns pontos centrais tem um número aparentemente ilimitado de ligações e nenhum nó é típico dos outros [14, 44]. Embora tais redes do mundo real possam exibir uma grande variedade de distribuições de "calda expressa" (como a distribuição normal por exemplo), a maneira mais fácil de conceituar tais características topológicas é considerar um modelo em que $p(k) \approx k^{-\gamma}$: isto é, um modelo em que a probabilidade de encontrar um nó com grau k diminua como uma lei de potência de seu grau. O mais popular destes modelos é introduzido por Barrabási e Albert [12].

4.1 Modelo de construção

No modelo de Barrabasi-Abert uma rede é criada pelo uso do seguinte procedimento. Começando com um número pequeno, m_0 , de nós. Em cada etapa, adiciona-se um novo nó u à rede, e conecta-o a $m \leq m_0$ dos nós existentes $v \in V$ com probabilidade

$$p_u = \frac{k_v}{\sum_w k_w}. \quad (4.1)$$

A rede resultante é conhecida como a rede de Barabási-Albert, e é designada como $BA(n, n_0, d)$.

No modelo originalmente proposto por Barabási e Albert não existe especificação relativa a como os nós iniciais m_0 são conectados entre si.

Bollobás [45], destacou que este modelo é "muito impreciso", mas a situação pode ser salva de várias formas. Por exemplo, podemos considerar que começamos de uma rede aleatória conectada do tipo Erdős-Rényi [46, 47] com m_0 nós, $G_{ER} = (V, E)$. Neste caso o processo BA pode ser entendido como um processo em que pequenas heterogeneidades na distribuição de grau da rede ER cresça com o tempo. Outra opção é aquela desenvolvida por Bollobás e Riordan [45], em que primeiro se assume que $d = 1$ e que o i -ésimo nó está ligado ao j -ésimo com probabilidade:

$$\begin{cases} \frac{k_j}{1 + \sum_{j=0}^{i-1} k_j} & \text{se } j < i \\ \frac{1}{1 + \sum_{j=0}^{i-1} k_j} & \text{se } j = i. \end{cases}$$

Então, para $d > 1$ a rede cresce como se $d = 1$ até que nd nós tenham sido criados, e o tamanho é reduzido a n contraindo grupos de nós consecutivos d em um. A rede é agora especificada por dois parâmetros como $BA(n, d)$. Múltiplas ligações e auto-loops são criados durante este processo, e estes podem ser simplesmente eliminados se for preciso uma rede simples [44, 45].

Com base na teoria inicialmente proposta por Erdős-Rényi [46, 47] e desenvolvida posteriormente por Barrabási-Abert [12], foram criadas SFNs com distribuição de grau conforme a lei de potência:

$$\bar{p}_k \propto k^{-\gamma}, \quad (4.2)$$

onde \bar{p}_k é a probabilidade de que o grau seja k and γ é um parâmetro que mede o grau de densidade de conexões das redes. Redes com a distribuição de grau da Eq. (4.2), podem ser obtidas empregando alguns mecanismos de construção [12, 13] ou primeiro assumindo que os nós devem obedecer a distribuição da Eq. (4.2) e começar a construção do algoritmo. Neste trabalho generalizou-se o último método pela introdução de dois parâmetros de modularidade. Aqui, assume-se que a probabilidade de que o grau de um nó seja igual a k é dada por

$$p_k = \begin{cases} \frac{k^{-\gamma}}{\sum_{j=K_c}^{N_c} j^{-\gamma}}, & \text{para } K_c \leq k \leq N_c \\ 0, & \text{para } k < K_c. \end{cases} \quad (4.3)$$

onde K_c representa o mínimo grau permitido e N_c é o máximo grau permitido. Estes dois parâmetros de modularidade, juntos com γ , permitem um estudo mais geral de possíveis topologias de redes que podem ser obtidas da Eq. (4.3). O modelo desenvolvido em [11, 24, 29] é somente um caso particular do modelo deste trabalho, mais exatamente corresponde a $(K_c, N_c) = (2, N)$, onde N é o tamanho da rede. Vale a pena ressaltar que o parâmetro γ pode ter algum valor positivo não nulo, então a construção das

SFNs com expoente um [48] é direta neste modelo. A soma no denominador mantém a probabilidade total igual a 1. O grau k de um nó (vértice) também pode ser tratado como o número de ligações emanadas do mesmo ou, equivalentemente, o número de vizinhos mais próximos [11]. Essas estruturas representam uma extensão do modelo clássico de Rouse desenvolvido para cadeias poliméricas lineares e sistemas de topologia arbitrária [15].

Na Fig. 4.1, é realizada a construção de casos particulares de GSFNs usando a distribuição de grau dada pela Eq. (4.3). Para estas redes, utilizou-se $N = 50$ nós e $N_c = N$. O parâmetro γ é igual 1.0, 2.5, e 4.0, do topo à parte inferior. No intuito de ajudar o leitor a visualizar o efeito do parâmetro K_c na topologia da rede, foi escolhido $K_c = 2, 4$, e 6, da esquerda para a direita. Dessas subfiguras pode-se notar que pelo aumento de γ para GSFNs com $K_c = 2$ obtém-se redes com um alto diâmetro e uma pequena quantidade "hubs" (nós de graus muito altos), ver Figs. 4.1 (d) e (g). Aumentando o valor de K_c o diâmetro fica mais baixo e a aparência dos "hubs" é mais provável. Estes fatos representam as consequências diretas do aumento do grau mínimo permitido, K_c . É evidente da Fig. 4.1 que para GSFNs com alto γ obtém-se uma rede com mais "hubs" pelo aumento do valor de K_c e sua topologia é similar com GSFN tendo menores valores de γ e K_c . Vale a pena salientar que para altos K_c e pela mudança no parâmetro N_c tal que $K_c \approx N_c$ pode-se obter redes formadas por nós com quase o mesmo grau, como dendrímeros.

Para exemplificar a construção do algoritmo, considera-se a rede com $\gamma = 2.5$ e $K_c = 4$, Fig. 4.1 (e). Nesta subfigura a numeração está de acordo com a ordem cronológica em que os nós foram criados. Iniciou-se com o nó 1 e foi escolhido seu grau aleatoriamente de acordo com a distribuição de grau da Eq. (4.3). Para esta realização particular o grau do nó 1 é igual a 6. Portanto, adicionam-se seis novos vértices e todos eles tem uma conexão direta com o nó 1. Na próxima etapa de construção escolhe-se aleatoriamente um dos nós abertos e dar-se a este, o grau de acordo com a distribuição de grau da Eq. (4.3). No exemplo em questão, escolheu-se o nó 2 e seu grau foi 6. Neste ponto é necessário adicionar somente cinco novos nós, numerados de 8 a 12 na subfigura, devido ao nó 2 já ter uma conexão direta com o nó 1. Este procedimento é iterado até a rede alcançar o número máximo de nós estabelecidos no início, N . Alcançando este valor o crescimento é interrompido e atribui-se para todos os vértices abertos remanescentes o grau um. Na Fig. 4.1 a construção foi interrompida quando alcançou-se o presente valor de $N = 50$. Pelo uso deste algoritmo a construção nunca para por si mesma devido a carência de vértices abertos: todo nó interno tem pelo menos K_c vizinhos, enquanto que todos os nós periféricos abertos, tem grau 1.

4.2 Distribuição de grau

A distribuição de grau p_k das redes construídas é mostrada na Fig. 4.2, facilitando uma comparação direta com a predição teórica, Eq. (4.2). Aqui é exibido os resultados para $S = 100$ realizações do algoritmo de construção com tamanhos de redes de $N = 100000$ nós. Mantém-se constante o parâmetro $N_c = N$ e varia-se o outro parâmetro de modularidade K_c para 2, 4, e 6 escolhe-se três valores para γ , nominalmente 1.0, 2.5, e 4.0. Para valores muito altos do grau obtém-se o comportamento usual de calda espessa [12], enquanto para valores intermediários recupera-se os valores preditos teoricamente para γ , para todas as curvas K_c . Como esperado, obtém-se $p_k = 0.0$ para $k < K_c$, exceto p_1 , ou seja, nós com grau 1, que correspondem aos nós periféricos das redes tipo-árvore em questão.

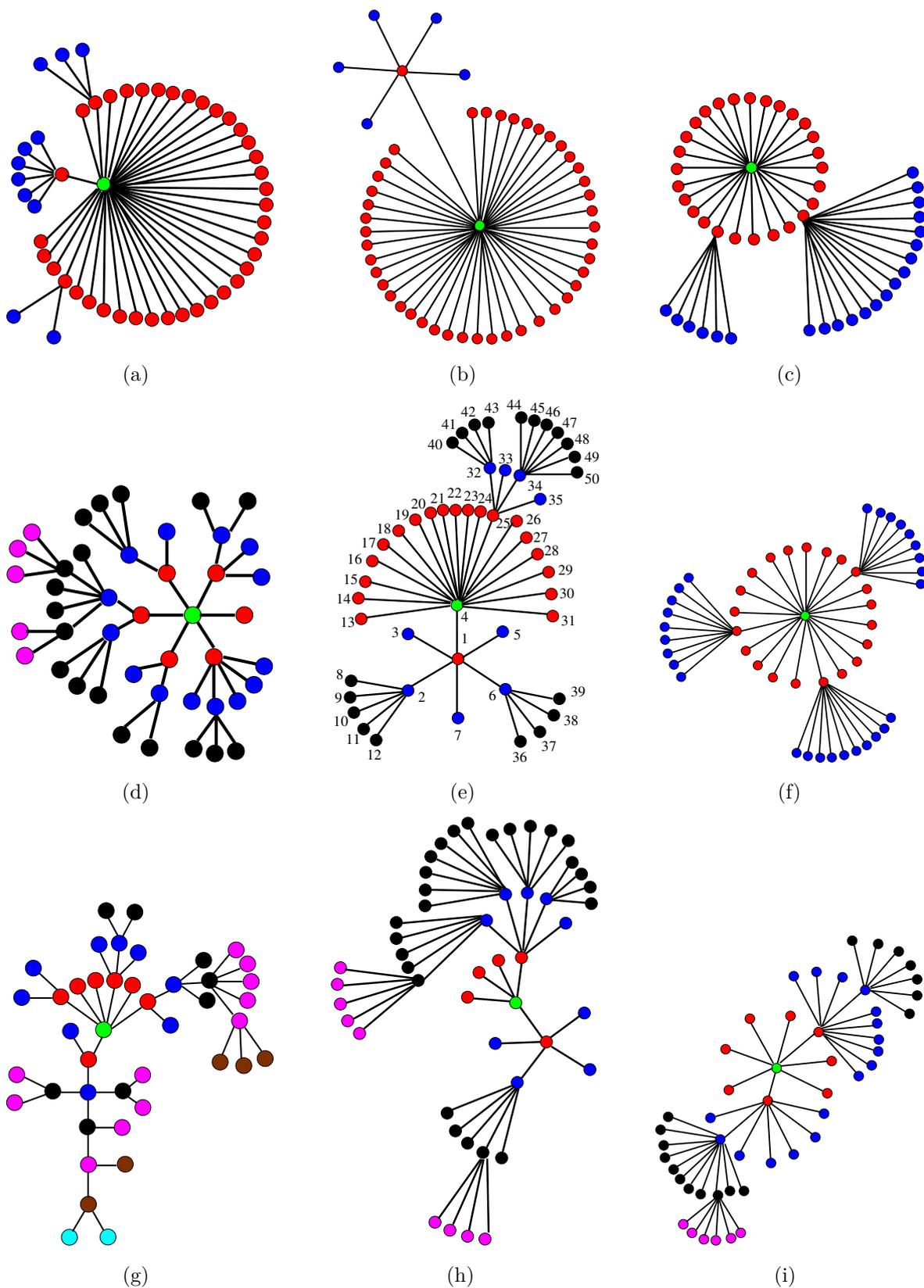


Figura 4.1: Realizações de redes livres de escala com o conjunto de parâmetros (γ, K_c) : $(1, 2), (1, 4), (1, 6)$ (a-c) , $(2.5, 2), (2.5, 4), (2.5, 6)$ (d-f) e $(4, 2), (4, 4), (4, 6)$ (g-i).

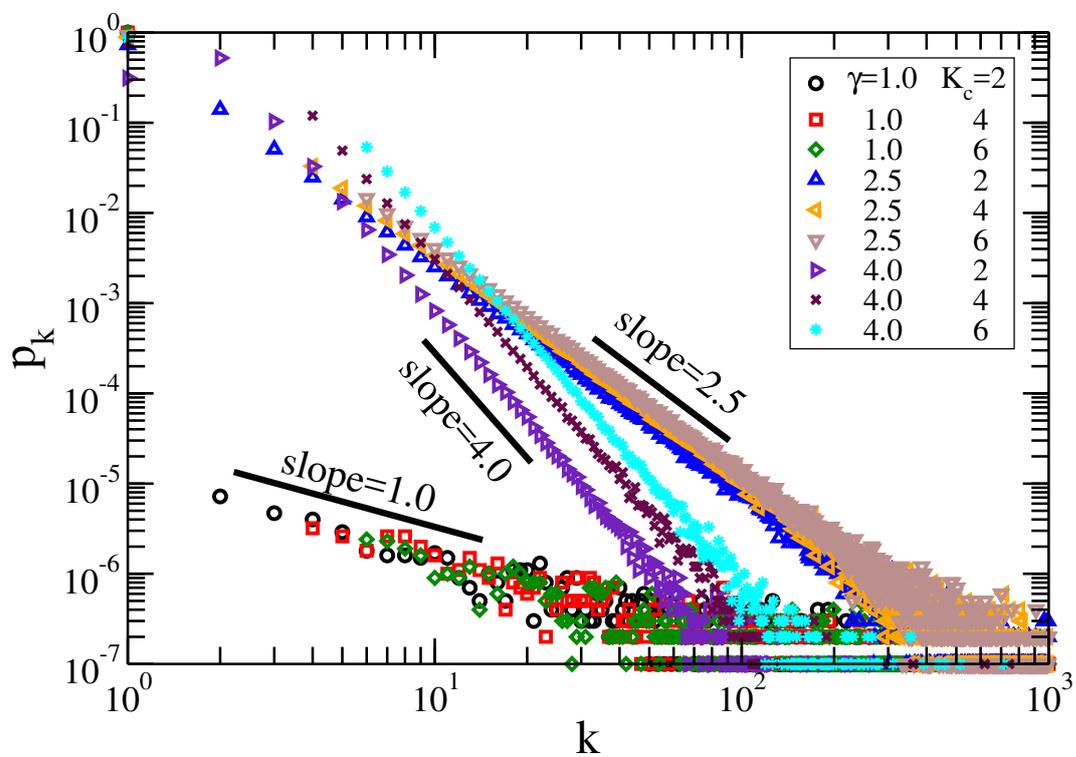


Figura 4.2: Distribuição de graus para SFNs com $N = 100000$ e $S = 100$.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo será estudado a dinâmica de redes poliméricas GSFN, mais exatamente focar-se-á nos módulos de armazenamento e perda e no deslocamento médio. No Capítulo 3 mostrou-se que todas as grandezas acima mencionadas dependem somente dos autovalores da matriz de conectividade, cujo espectro será estudado em detalhes na próxima seção.

5.1 Espectro dos autovalores do Laplaciano

Na Fig. 5.1 destaca-se a influência do mínimo grau permitido K_c sobre o espectro de autovalores. Aqui, é escolhido o grau máximo permitido N_c igual ao tamanho das GSFNs, $N = 1000$ e K_c foi estabelecido como 2, 4, 6 e 10. Para todos esses valores é exibido o resultados de $S = 1000$ realizações do GSFNs com γ igual a 1, 2, 3 e 4. É importante relembrar que $\gamma = 1$ provê redes com uma topologia mais como par de estrelas, enquanto para altos valores de γ obtém-se redes formadas principalmente por nós com grau K_c . Para todos os valores de K_c observa-se duas regiões distintas no espectro: um comportamento de lei de potência com expoente 0.5 para baixos autovalores ($\lambda < 1$), similar ao espectro de cadeia linear e ao decaimento da distribuição de Poisson para autovalores mais elevados ($\lambda > 1$). Para todos os valores de K_c e γ pode-se facilmente notar um pico protuberante para $\gamma = 1.0$, que é devido a um aumento nos segmentos tipo-estrela. Por exemplo, uma estrela com $N - 1$ "braços" tem três autovalores: $\lambda_1 = 0$, $\lambda_N = N$, e o autovalor degenerado $(N - 2)$ vezes igual a $\lambda_{2,\dots,N-1} = 1$. O número de aparições do autovalor $\lambda = 1$ diminui pelo aumento do valor de γ , que corresponde aos segmentos tipo-dendrímicos ($K_c \geq 3$) ou mais lineares ($K_c = 2$). Este pico é seguido por um gap entre $\lambda = 1$ e o próximo autovalor, que se torna mais amplo à medida que o parâmetro K_c aumenta e γ diminui. Por exemplo, para $K_c = 10$ (Fig. 5.1-d), o gap mencionado acima é igual a $\delta\lambda \approx 10$. A presença e o

comprimento desse gap terá uma influência direta sobre as quantidades de relaxamento estudadas na Seção 5.4.

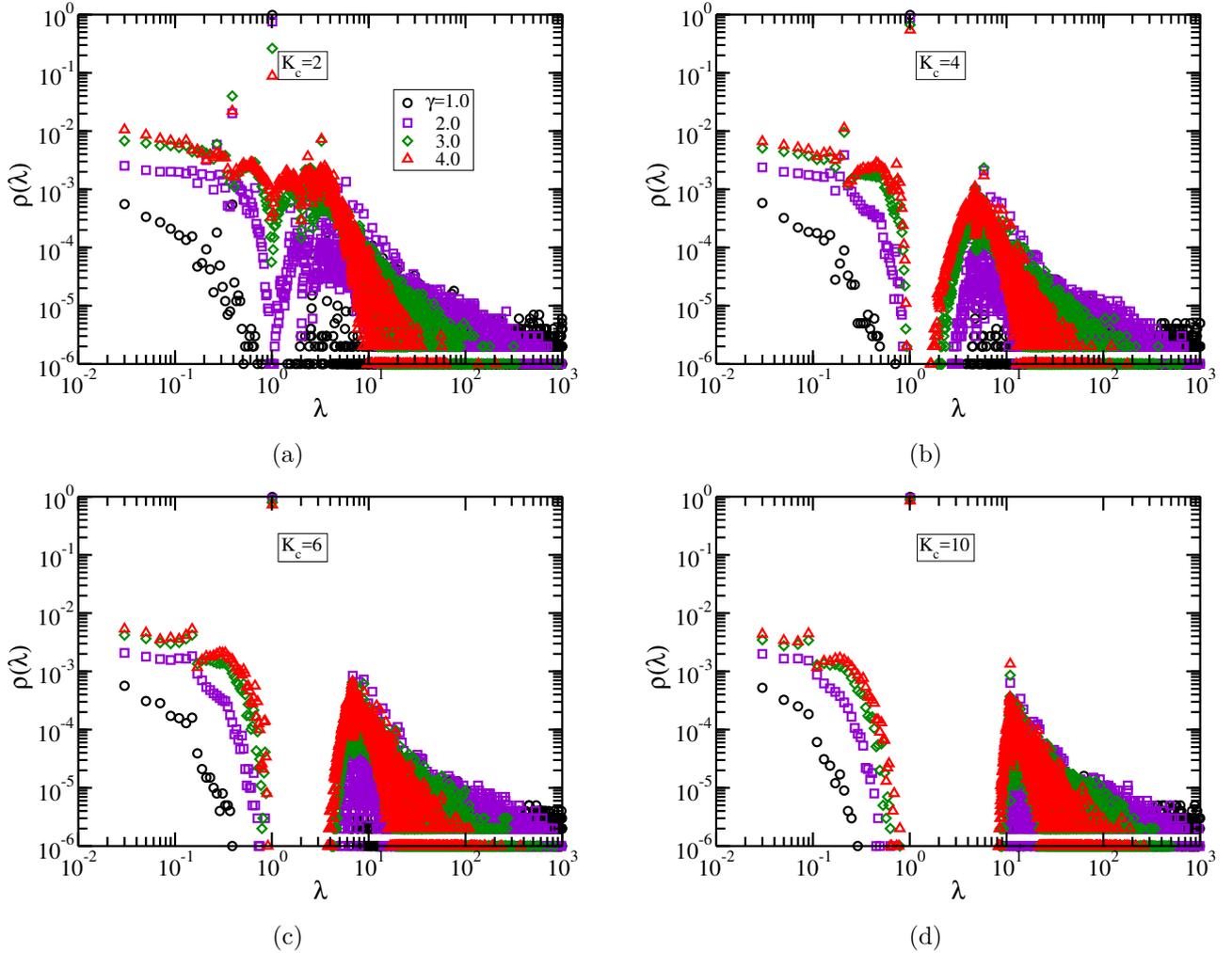


Figura 5.1: Densidade de autovalores para GSFNs com $N = N_c = 1000$ e K_c igual a 2 (a), 4 (b), 6 (c), e 10 (d).

Na Fig. 5.2 é plotado os autovalores em ordem progressiva de $S = 1000$ GSFNs de $N = 1000$ nós e destaca-se a influência de N_c , mantendo K_c constante para 4. Para este valor de K_c o limite de γ muito alto corresponde a uma rede de nós com funcionalidade 4 unidos em uma forma "tipo-espinha de peixe" ou "tipo-dendrímero" ou uma combinação entre essas duas. Nesta figura o parâmetro N_c é igual a N , Fig. 5.2-a, $0.1 \cdot N = 100$, Fig. 5.2-b, $0.05 \cdot N = 50$, Fig. 5.2-c, e $0.02 \cdot N = 20$, Fig. 5.2-d. Nota-se que a influência de N_c é principalmente relevante para GSFNs com baixo γ . Para altos valores de γ o grau máximo permitido, N_c , não desempenha um papel importante, devido ao fato de que as redes são similares, nominalmente são estruturas construídas por nós como o mesmo grau, K_c . Pela diminuição do valor de K_c a degenerescência do autovalor $\lambda = 1$ fica mais baixa. Para o mesmo N_c o número de autovalores iguais a 1 diminuem quando γ fica mais alto. O mais baixo autovalor não nulo é igual a $\lambda_{min} \approx 0.001$, exceto para

GSFNs com $N_c = 1000$, Fig. 5.2-a, e $\gamma = 1.0$ e 2.0 para o qual se tem 0.039 e 0.002 , respectivamente. O autovalor mais alto é mais dependente de N_c , por exemplo no caso de $\gamma = 1$ tem-se $\lambda_{max} \approx 584, 93, 49$, e 21 para $N_c = 1000, 100, 50$, e 20 , respectivamente. Estes autovalores desempenham um importante papel nos padrões de relaxamento, Seção 5.4.

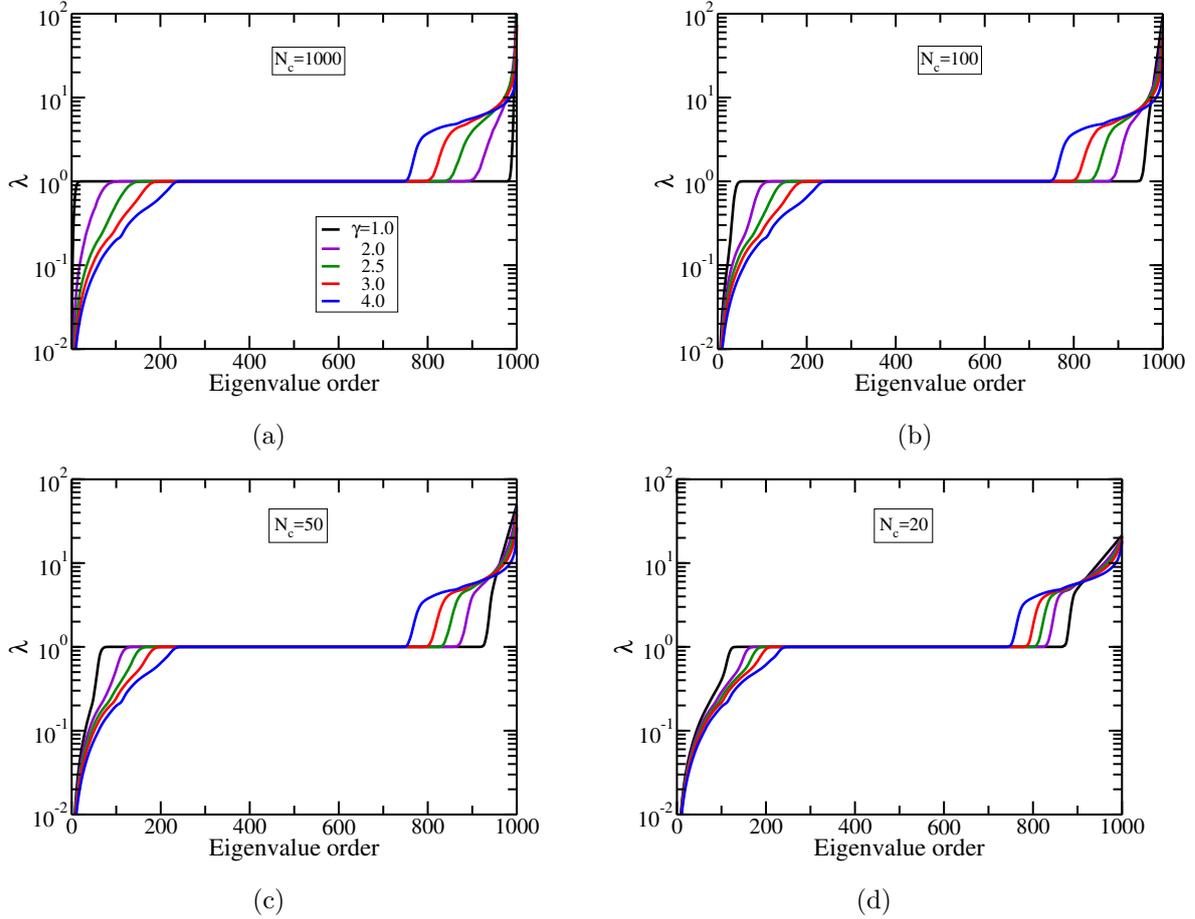


Figura 5.2: Autovalores em ordem progressiva para GSFNs com $N = 1000$ e $K_c = 4$.

5.2 Módulo de armazenamento e perda

Na Fig. 5.3 foi plotada em dupla escala logarítmica o módulo de armazenamento $G'(\omega)$ para $S = 1000$ redes de tamanho $N = 1000$. O grau mínimo permitido, K_c , foi mantido constante e igual a 3 e γ foi variado: $\gamma = 1.0, 2.0, 2.5, 3.0$, e 4.0 . Claramente evidente na figura são os comportamentos limitantes, independentes da conectividade em ω muito alto ou muito baixo [49]. Aqui o regime de tempo intermediário é de mais interesse, uma vez que o comportamento para ω muito grande e muito pequeno (correspondendo a tempos muito grandes e muito pequenos) acontece da mesma forma em muitos outros sistemas [18, 50]. Assim no limite de frequências muito baixas o

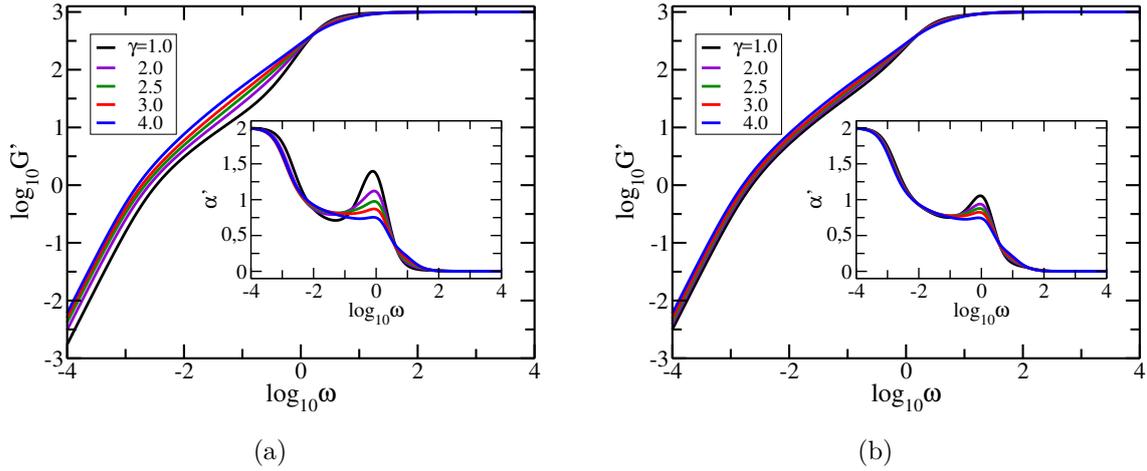


Figura 5.3: Módulo de armazenamento para GSFNs com $N = 1000$, $K_c = 3$, e N_c igual a 100 (a) e 20 (b).

módulo de armazenamento $G'(\omega)$ mostra uma dependência ω^2 e no limite de alta frequência $G'(\omega)$ tende a um platô. A assinatura da estrutura é encontrada no regime intermediário, em que a falta de uma lei de potência pode ser claramente vista [18, 50]. Em relação às curvas obtidas nesta região, observa-se um conjunto de declives que variam em torno de 0.75 a 1.5 (Fig. 5.3-a) e 0.75 a 1.25 (Fig. 5.3-b). Estes declives tornam-se mais nítidos em casos limitantes quando $\gamma = 4$ (curva azul) e $\gamma = 1$ (curva preta). No caso de $\gamma = 4.0$, nota-se que para ambos os painéis da Fig. 5.3 há a formação de um platô, mais precisamente um declive próximo de 0.75. O significado físico é que neste nível, ocorre a formação de uma estrutura mais linearizada, com monômeros de baixa funcionalidade do que para o caso em que $\gamma = 1.0$ (Fig. 5.3-a), onde aparece um pico no qual se forma uma estrutura "tipo-dendrímero" ou "tipo-estrela", com monômeros de alta funcionalidade. Na Fig. 5.3-b, é exibido os resultados para a situação limite onde $K_c = N_c = 3$, que é equivalente a estruturas formadas por monômeros internos com funcionalidade 3 e monômeros periféricos com funcionalidade 1 organizados em uma forma aleatória. Na Fig. 5.3-a restringiu-se o máximo grau permitido a $N_c = N/10 = 100$ e na Fig. 5.3-b $N_c = N/50 = 20$. Os comportamentos limitantes são bem recuperados, nominalmente um declive de 2 para baixas frequências e um platô para frequências muito altas. Para uma melhor visualização do domínio de frequência intermediário é mostrado como inset a derivada $\alpha' = \frac{d(\log_{10} G')}{d(\log_{10} \omega)}$ como uma função de $\log_{10} \omega$. Observa-se que diminuindo o grau máximo permitido, N_c , as curvas correspondentes a diferentes valores de γ tendem a permanecerem juntas e o comportamento dependente de γ geral é mantido. Contudo, as curvas se apresentam mais diferentes para menores valores de γ do que para maiores. Para $\gamma \leq 2.5$ nota-se um pico em $\log_{10} \omega \approx -0.21$, que começa a desaparecer sempre que γ aumenta. Notavelmente para $\gamma = 3.0$ obtém-se um declive constante para quase duas ordens de magnitude com $\alpha' \approx 0.81$ para $N_c = 100$ e $\alpha' \approx 0.79$

para $N_c = 20$. Nota-se que a largura deste declive é mantida quando N_c é variado. Para $\gamma \geq 4.0$ obtém-se uma estrutura mais aleatoriamente ramificada, com funcionalidade máxima $K_c = 3$, e a escala desaparece.

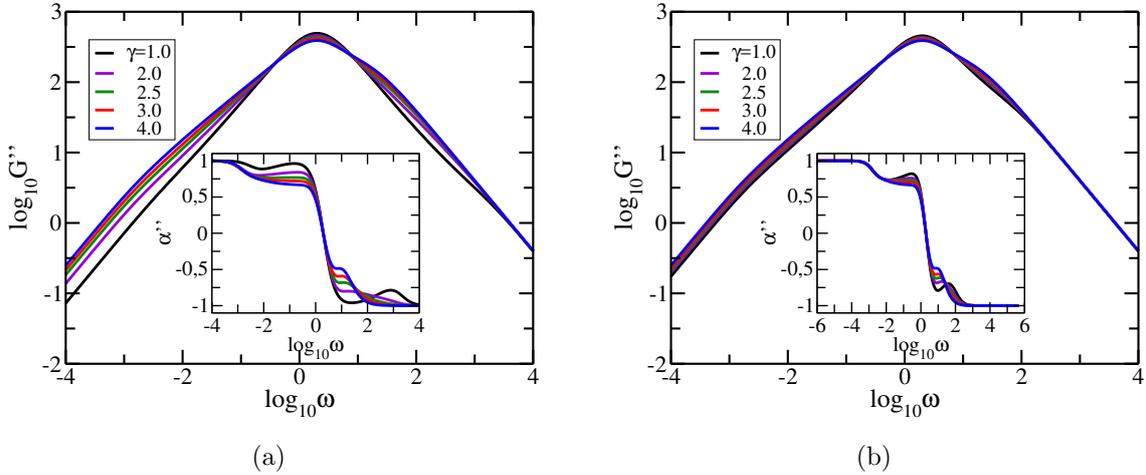


Figura 5.4: Módulo de perda para SFNs com $N = 1000$, $K_c = 5$, e N_c igual a 1000 (a) and 50 (b).

Na Fig. 5.4 é exibido em dupla escala logarítmica o módulo de perda, Eq. (3.57), para GSFNs com γ variando de 1.0 a 4.0. Aqui, é escolhido os seguintes parâmetros $N = 1000$, $S = 1000$, e $K_c = 5$. Na Fig. 5.4-a foi fixado o máximo grau permitido N_c como $N = 1000$ e na Fig. 5.4-b $N_c = N/20 = 50$. Na Fig. 5.4-b também são mostrados os resultados para GSFNs com $K_c = N_c = 5$ e $N = 50$, que são estruturas com monômeros conectados aleatoriamente de funcionalidade 5 (para monômeros internos) e 1 (para monômeros periféricos). O que aparece imediatamente são os comportamentos limitantes de $G''(\omega)$: um aumento linear, $[G''(\omega)] \approx \omega$, para baixas frequências e uma dependência $[G''(\omega)] \approx \omega^{-1}$ para altas frequências. Consequentemente, as estruturas particulares de GSFNs são reconhecidas somente na região intermediária de ω . [18, 49, 50, 51] pois, nesta região é possível identificar a topologia das redes. Com a intenção de distinguir detalhadamente o declive no domínio de frequência intermediário, foi exposto como inset a derivada $\alpha'' = \frac{d(\log_{10} G'')}{d(\log_{10} \omega)}$ para todas as curvas das figuras principais. Como observado para o módulo de armazenamento (ver Fig. 5.3), quando N_c é diminuído as curvas correspondentes aos diferentes valores de γ tendem a um tipo de curva mestre similar, mantendo o mesmo padrão. Contudo, as curvas que correspondem aos menores valores de γ são mais diferentes do que as curvas para os maiores valores. Notavelmente, neste caso é observado uma melhor escala para GSFNs com $\gamma = 2.5$. Este declive constante é similar para ambos os painéis e se estende para quase duas ordens de magnitude, sendo igual a $\alpha'' \approx 0.77$. Para $\gamma \geq 3.0$ esta região de declive constante desaparece. No intervalo de frequência $\log_{10} \omega \in (-1, 1)$ observa-se um pico muito proeminente para $\gamma = 1.0$, que é mudado relativamente a frequências mais baixas e ao mesmo tempo é transformado em um pequeno platô quando γ aumenta. Este comportamento foi detectado antes

[11] no caso particular de GSFNs com $K_c = 2$ e $N_c = N$ isto é devido a presença de mais segmentos "tipo-estrela" na rede. Comparando os dois painéis da Fig. 5.4, nota-se primeiramente as similaridades nos plots $G'''(\omega)$; estes incluem o alargamento das curvas com rigidez crescente, bem como, o comportamento de escala habitual em frequências muito baixas e muito altas. Também é similar o aparecimento de um máximo local no domínio de frequências intermediárias [52].

5.3 Deslocamento Médio

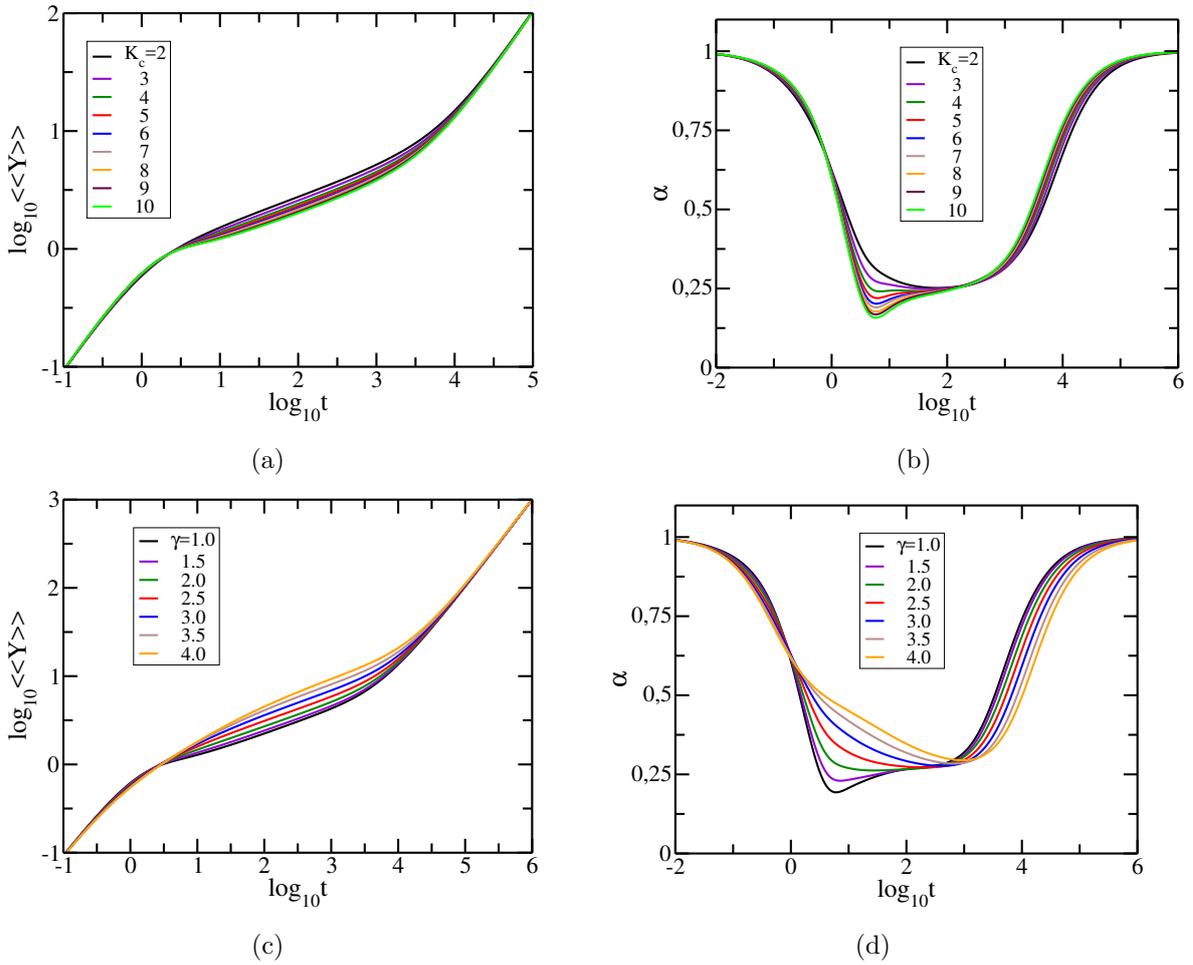


Figura 5.5: Deslocamento médio e suas derivadas para GSFNs com $N = 1000$. Em (a) e (b): $\gamma = 2.5$, $N_c = 1000$ e em (c) e (d): $N_c = 50$, $K_c = 2$.

O deslocamento médio ao longo da direção y , Eq. (3.18), com a média sobre as forças aleatórias $\mathbf{f}_i(\mathbf{t})$ e sobre todas as pérolas na GGS, é dado pela Eq. (5.1)

$$\langle\langle Y(t) \rangle\rangle = \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma N\zeta} \sum_{i=2}^N \frac{1 - \exp(-\sigma \lambda_i t)}{\lambda_i}, \quad (5.1)$$

conforme citado no Capítulo 3. Nesta equação, $\sigma = \frac{\mathbf{K}}{\zeta}$ é a constante taxa de ligação. Vale ressaltar que no modelo de Rouse, o deslocamento médio depende dos autovalores λ_n da matriz de conectividade \mathbf{A} , mas não dos seus autovetores, simplificando o esforço computacional [11].

Na Fig. 5.5 foi plotado em dupla escala logaritmica o deslocamento médio [Eq.(5.1)] para GSFNs com $N = 1000$. Na Fig. 5.5-a e b salientou-se a função de K_c , mantendo-se inalterados os outros dois parâmetros: $N_c = 1000$ e $\gamma = 2.5$. Na Fig. 5.5-a, foram exibidos os resultados de $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$ para o mínimo grau permitido K_c variando 2 a 10, enquanto na Fig. 5.5-b é mostrado a derivada $\alpha = \frac{d(\log_{10}\langle\langle Y(t) \rangle\rangle)}{d(\log_{10} t)}$. Para todas as curvas pode-se claramente notar os casos limitantes, nominalmente uma dependência de tempo linear para tempos muito curtos e muito longos. No início, ou seja, tempos muito curtos, somente um monômero se move e para tempos longos a estrutura inteira se difunde [11, 50]. A situação mais interessante corresponde ao domínio de tempo intermediário. Para a escolha dos parâmetros em questão obtém-se uma região de declive constante $\alpha \approx 0.22$ para $K_c = 2$, para tempos entre $\log_{10} t = 1.5$ e 3. Notavelmente observa-se que se o valor de K_c aumenta, este declive se torna maior por quase uma ordem de magnitude para $K_c \leq 5$; a melhor escala continua sendo $\alpha \approx 0.22$ e é obtida para $K_c = 4$. Esta descoberta pode estar relacionada à aparição de uma lacuna na densidade de autovalores, característica mostrada na Fig. 5.1. Para $K_c > 5$ a presença de mais nós com altos graus elimina a escala na região de tempo intermediário e um mínimo local emerge ao redor de $\log_{10} t \approx 1$. O fenômeno de ampliação da largura de uma escala já existente ou do aparecimento de uma nova foi encontrado também para GSFNs que não mostram escala na região de tempo intermediário para $K_c = 2$. Vale ressaltar que este fato foi encontrado somente para redes com $\gamma \geq 2.5$. Para GSFNs com $\gamma < 2.5$ não foram observadas escalas para todos os valores de K_c s.

Na Fig. 5.5-c é exibido o deslocamento médio de monômeros com sua respectiva derivada (Fig. 5.5-d) para $N_c = N/20 = 50$ e $K_c = 2$ fixados. Aqui foca-se na influência de γ variando-se este parâmetro de $\gamma = 1.0$ a $\gamma = 4.0$. Observa-se novamente um comportamento de dependência linear para tempos muito curtos ou muito longos e uma dependência de potência para a região de tempo intermediário. Nota-se que a melhor escala neste caso foi para $\alpha \approx 0.26$, o que corresponde a $\gamma = 2.5$ (linha vermelha). Isto pode ser prontamente verificado na Fig. 5.5-d, de onde o declive correspondente é cerca de três ordens de magnitude, de acordo com pesquisas feitas [11] para as SFNs particulares com $N_c = N$. Para $N_c = 50$ o valor de α se iguala a 0.26, enquanto para $N_c = 1000$ foi observado uma escala com $\alpha = 0.22$.

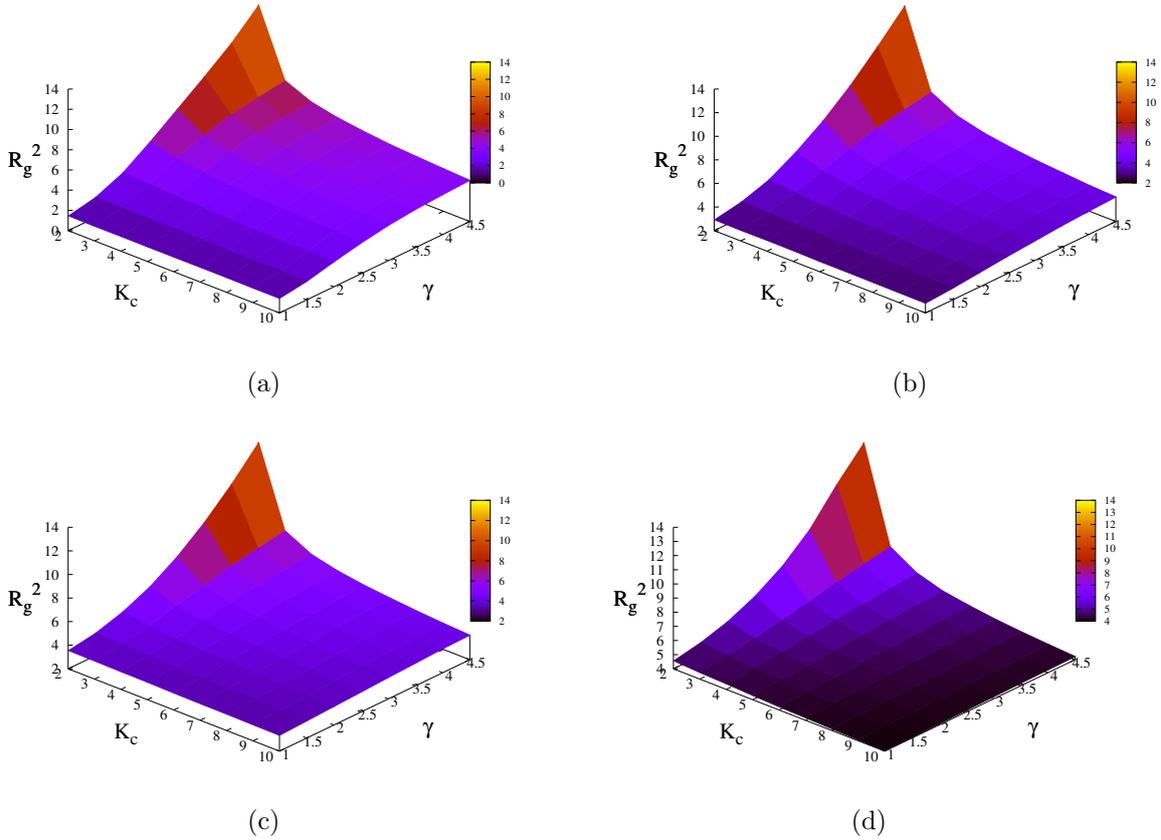


Figura 5.6: Raio de giração para GSFNs com $N = 1000$. O parâmetro N_c é variado para: (a) $N_c = 1000$, (b) $N_c = 100$, (c) $N_c = 50$ e (d) $N_c = 20$.

5.4 Padrões de relaxamento

Da riqueza de quantidades físicas que medem as propriedades estáticas das redes de polímeros foi escolhido o raio de giração, que nas estruturas gaussianas generalizadas desenvolvidas aqui, é baseado nos autovalores λ_i da matriz de conectividade e é dado por

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{l^2}{N} \sum_{i=2}^N \frac{1}{\lambda_i}. \quad (5.2)$$

Na Fig. 5.6 é exibido o raio de giração normalizado Eq. (5.2), para GSFNs com $N = 1000$ monômeros. Com o objetivo de monitorar a influência dos dois parâmetros de modularidade K_c e N_c sobre o raio de giração na Fig. 5.6, é mantido N fixo. Escolheu-se N_c igual a N (Fig. 5.6-a) e $N/10$ (Fig. 5.6-b), e $N_c = N/20$ (Fig. 5.6-c) e $N/50$ (Fig. 5.6-d). Nota-se comportamento similar para todos estes quatro casos com algumas pequenas diferenças. Para o mesmo γ observa-se uma fraca dependência de K_c para GSFNs com $\gamma < 2.0$ e uma forte dependência para altos γ s. Para um valor

constante de K_c o raio de giração normalizado aumenta quando γ fica mais alto. Este comportamento é devido a uma mudança na aquitetura da rede, nominalmente uma topologia "tipo-estrela" predominante para baixo γ para uma estrutura formada por uma coleção de nós com o mesmo grau K_c para alto γ . Isto corresponde a transição suave de pequenas para grandes estruturas, ou seja, pequeno para grande raio de giração. O valor máximo do raio de giração normalizado é encontrado para $(K_c, \gamma) = (2, 4.5)$ com R_g^2 aumentando levemente de 13.2 para 13.5 quando N_c é diminuído. O valor mínimo é encontrado para o conjunto de parâmetros $(K_c, \gamma) = (10, 1)$ para o qual R_g^2 seja igual a 1.4, 2.8, 3.3, e 4.0 quando N_c for igual a $N, N/10, N/20$, e $N/50$, respectivamente.

Todos estes valores do raio de giração estão situados entre alguns casos limitantes: um polímero estrela com $N_c - 1$ braços para γ muito baixo e uma sequência de nós conectados com o mesmo grau K_c para γ muito alto. Isto é bem conhecido da literatura [19] que o raio de giração normalizado para um polímero ideal de ramificação aleatória com funcionalidade f é $R_g^2 = \sqrt{\frac{\pi(f-1)}{8(f-2)}} N^{0.5}$ e para uma cadeia linear é $R_g^2 = N/6$. Em nosso caso, para $f = K_c$ obtém-se: $R_g^2 \approx 88.60, 76.74$, e 71.05 para $K_c = 3, 4$, e 10 , respectivamente, enquanto para um polímero linear ($K_c = 2$) tem-se $R_g^2 \approx 166.66$. É importante mencionar que pela variação de todos os parâmetros γ , K_c , e N_c , é sempre possível obter o mesmo valor de R_g^2 para combinações distintas do conjunto de parâmetros. Por exemplo, o raio de giração normalizado 4.9 foi obtida para $(\gamma, K_c, N_c) = (2.5, 2, 1000), (3.0, 4, 50)$, e $(4.5, 6, 20)$, para restringir somente a valores exibidos na Fig. 5.6.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho foi introduzido um novo tipo de rede livre de escala "tipo-árvore" pela introdução de dois novos parâmetros de modularidade na distribuição de grau de lei de potência usual. Um destes parâmetros restringe o mínimo grau permitido K_c , enquanto que o segundo controla o máximo grau permitido N_c . Assim, a rede de polímeros de escala livre estudada em [11], é somente um caso particular do procedimento de construção apresentado aqui: isto corresponde a $K_c = 2$ e $N_c = N$. Vale ressaltar que lidando com tamanhos finitos de redes "tipo-árvore" existirão nós com grau um, ou seja, os nós periféricos.

Na primeira parte deste trabalho abordou-se conceitos relevantes como a equação de Langevin; modelo de Rouse e estruturas gaussianas generalizadas, bem como propriedades estruturais destas redes, computando algumas quantidades relevantes, tal como a distribuição de grau. A análise foi desenvolvida na forma de estruturas Gaussianas generalizadas, escolhendo seu modelo mais simples: o modelo de Rouse. Este modelo negligencia algumas interações, tais como: interações hidrodinâmicas, efeito de volume excluído e efeitos de emaranhamento ou rigidez mas, fornece uma primeira boa visão sobre a dinâmica do polímero.

As dinâmicas de relaxamento no modelo de Rouse foram completamente solucionadas pelo conhecimento de todo o espectro de autovalores ou da matriz de conectividade. O espectro de autovalores mostra uma forte dependência de K_c para GSFNs de algum valor γ . Aumentando o valor de K_c observa-se o aparecimento de um gap no espectro, localizado entre $\lambda = 1$ e o próximo autovalor mais alto. Este gap foi encontrado para todos os γ s e fica mais amplo à medida que K_c aumenta. A influência de N_c sobre o espectro de autovalores é menos pronunciada. A característica mais importante, que é mais evidente para γ s mais baixos, é uma diminuição na degenerescência do autovalor $\lambda = 1$ quando N_c fica mais baixo. O mesmo comportamento, nominalmente uma forte dependência de K_c e uma independência qualitativa de N_c , tem sido observada também

para o raio de giração.

Monitorando a influência dos parâmetros dos raios de giração mostrou-se que um valor específico de R_g pode ser obtido para várias escolhas dos parâmetros γ , K_c , e N_c . Neste trabalho estudou-se também o módulo de relaxamento mecânico: o módulo de armazenamento, $G'(\omega)$, e o módulo de perda, $G''(\omega)$. No limite de frequências muito baixas ou muito altas obtém-se comportamentos esperados: para G' uma dependência de ω^2 e um valor constante, respectivamente, e para G'' uma dependência de ω^1 e ω^{-1} , respectivamente. Na região de frequência intermediária, onde a topologia da estrutura entrará no processo, como antes, o parâmetro K_c desempenha uma regra mais importante que N_c . Notou-se que se algum parâmetro N_c for diminuído o módulo para todos os valores de γ tendem a mesma curva e geralmente o valor do declive é mantido. Quando variou-se o parâmetro K_c observou-se várias regiões de declives constantes para diferentes valores do conjunto de parâmetros (γ, K_c) .

Para GSFNs de tamanho $N = 1000$, obteve-se declives constantes de quase duas ordens de magnitude. Na Seção 5.4 teve-se em destaque o comportamento de lei de potência na região de frequência intermediária para $(K_c, \gamma) = (3, 3.0)$ e $(5, 2.5)$. É importante mencionar que o comportamento de escala similar pode ser observado para outros valores de K_c para um valor γ apropriado.

Neste trabalho estudou-se também o deslocamento de monômeros médio e concentrou-se em maior parte na influência de K_c para uma escolha particular de γ , mais exatamente $\gamma = 2.5$. Variando o parâmetro K_c , enquanto N_c foi fixado foi possível aumentar a largura da região de escala por uma ordem de magnitude, obtendo um maior comportamento de lei de potência para $K_c = 4$.

Espera-se que estas descobertas sejam importantes não só para a física dos polímeros ou áreas de pesquisas relacionadas, mas também para pesquisas de redes complexas, de redes complexas de transporte clássico e quântico [53, 54, 55, 56], de transferência coerente de excítons [57, 58, 59] ou de depolarização fluorescente sob transferência de energia de Förster quase-ressonante [60, 61].

Referências Bibliográficas

- [1] D. A. Tomalia. *Twenty-First Century Polymer Science After Staudinger: The Emergence of Dendrimers/Dendritic Polymers as a Fourth Major Architecture and Window to a New Nano-periodic System*, chapter 261. Springer International Publishing, Cham, 2013.
- [2] A. Lederer and W. Burchard. *Hyperbranched Polymers*. Polymer Chemistry Series. The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [3] C.Gao and Y.D. Yan. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *prog. poly. sci*, (29), 2004.
- [4] A. Reka; H. Jeong and A.L. Barabasi. Internet: Diameter of the world-wide web. *Nature*, 401(6749), 1999.
- [5] B. A. Hubermann and L. A. Adamic. *Growth dynamics of the World Wide-Web*, volume 401. Nature, 1999.
- [6] M. E. J. Newman. Scientific collaboration networks. I. network construction and fundamental results. *Phys. Rev. E*, 64, 2001.
- [7] H. Jeong. et al. The large-scale organization of metabolic networks. *Nature (London)*, 407(651), 2000.
- [8] N. Katsuta. et al. Necklace-shaped dimethylsiloxane polymers bearing polyhedral oligomeric silsesquioxane cages with alternating length chains. *Polymer*, 127(Supplement C), 2017.
- [9] J. Wang. et al. Fluorinated and thermo-cross-linked polyhedral oligomeric silsesquioxanes: New organic-inorganic hybrid materials for high-performance dielectric application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(14), 2017.
- [10] S. Tsukada. et al. Preparation of POSS derivatives by the dehydrogenative condensation of t₈h⁸ with alcohols. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123(1441), 2015.

- [11] M. Galiceanu. Relaxation dynamics of scale-free polymer networks. *Phys. Rev. E*, 86, 2012.
- [12] A.L. Barabási and R. Albert. Emergence of scaling in random networks. *Science*, 286(5439), 1999.
- [13] S. N. Dorogovtsev and J. F. F. Mendes. Evolution of networks with aging of sites. *Phys. Rev. E*, 62, 2000.
- [14] A.L. Barabási and Eric Bonabeau. Scale-free networks. *Sci. Amer.*, 2003.
- [15] A. A. Gurtovenko and A. Blumen. *Generalized Gaussian Structures: Models for Polymer Systems with Complex Topologies*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [16] J.U. Sommer and A. Blumen. On the statistics of generalized gaussian structures: collapse and random external fields. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 28(23), 1995.
- [17] H. Schiessel. Unfold dynamics of generalized gaussian structures. *Phys. Rev. E*, 57, 1998.
- [18] P. Biswas; R. Kant and A. Blumen. Polymer dynamics and topology: Extension of stars and dendrimers in external fields. *Macromolecular Theory and Simulations*, 9(1), 2000.
- [19] M. Rubinstein and R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2003.
- [20] P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7), 1953.
- [21] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics (International Series of Monographs on Physics)*. Clarendon Press, 1988.
- [22] J.D.Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, 3rd ed, 1980.
- [23] B. H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2), 1956.
- [24] M. Galiceanu and A. Blumen. Target decay on irregular networks. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(6), 2007.
- [25] F. Ganazzoli; R. La Ferla and G. Terragni. Conformational properties and intrinsic viscosity of dendrimers under excluded-volume conditions. *Macromolecules*, 33(17), 2000.

- [26] J. R. Gobind; K. Amit and P. Biswas. Intramolecular relaxation of flexible dendrimers with excluded volume. *The Journal of Chemical Physics*, 141(3), 2014.
- [27] Yi. Qi; M. Dolgushev and Z. Zhang. Dynamics of semiflexible recursive small-world polymer networks. 4, 2014.
- [28] M. Dolgushev and A. Blumen. Dynamics of semiflexible treelike polymeric networks. *J. Chem. Phys*, 131(044905), 2009.
- [29] M. Galiceanu; A. S. Reis and M. Dolgushev. Dynamics of semiflexible scale-free polymer networks. *The Journal of Chemical Physics*, 141(14), 2014.
- [30] A. Kumar and P. Biswas. Dynamics of semiflexible dendrimers in dilute solutions. *Macromolecules*, 43(7378), 2010.
- [31] A. A. Gurtovenko. et al. Dynamics of dendrimer-based polymer networks. *J. Chem. Phys*, 119(7579), 2003.
- [32] C. Cai and Z. Chen. Rouse dynamics of a dendrimer model in the v condition. *Macromolecules*, 30(5104), 1997.
- [33] A. Blumen. et al. Generalized vicsek fractals: Regular hyperbranched polymers. *Macromolecules*, 37(638), 2004.
- [34] A. Jurjiu; A. Volta and T. Beu. Relaxation dynamics of a polymer network modeled by a multihierarchical structure. *Phys. Rev. E*, 84, 2011.
- [35] A. Jurjiu; Ch. Friedrich and A. Blumen. Strange kinetics of polymeric networks modelled by finite fractals. *Chemical Physics*, 284(1), 2002.
- [36] M. Galiceanu and A. Jurjiu. Relaxation dynamics of multilayer triangular husimi cacti. *The Journal of Chemical Physics*, 145(10), 2016.
- [37] A. Jurjiu; T. L. Biter and F. Turcu. Relaxation dynamics of a multihierarchical polymer network. *The Journal of Chemical Physics*, 146(3), 2017.
- [38] E. Agliari and F. Tavani. The exact laplacian spectrum for the dyson hierarchical network. *Sci. Rep*, 7(39962), 2017.
- [39] H. Liu and Z. Zhang. Laplacian spectra of recursive treelike small-world polymer networks: Analytical solutions and applications. *The Journal of Chemical Physics*, 138(11), 2013.
- [40] A. Blumen; A. A. Gurtovenko and S. Jespersen. Anomalous diffusion and relaxation in macromolecular systems. *J. Non-Cryst. Solids*, 305(71), 2002.

- [41] M. Galiceanu; E. S. Oliveira and M. Dolgushev. Relaxation dynamics of small-world degree-distributed treelike polymer networks. *Physica A*, 462(376), 2016.
- [42] H.T. Banks. et al. A stick-slip/rouse hybrid model for viscoelasticity in polymers. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 9(5), 2008.
- [43] M. Dolgushev; G. Berezovska and A. Blumen. Cospectral polymers: Differentiation via semiflexibility. *The Journal of Chemical Physics*, 133(15), 2010.
- [44] E. Estrada. *The Structure of Complex Networks: Theory and Applications*. Oxford University Press, 2016.
- [45] B. Bollobás and O.M. Riordan. Mathematical results on scale-free random graphs. *Handbook of graphs and networks: from the genome to the internet*, 2003.
- [46] P. Erdős and A. Rényi. On random graphs i. *Publicationes Mathematicae (Debrecen)*, 6, 1959.
- [47] P. Erdos and A. Rényi. On the evolution of random graphs. *Bull. Inst. Internat. Statist*, 38(4), 1961.
- [48] G. Timár; S. N. Dorogovtsev and J. F. F. Mendes. Scale-free networks with exponent one. *Phys. Rev. E*, 94, 2016.
- [49] A. Jurjiu. et al. Dynamics and scaling of polymer networks: Vicsek fractals and hydrodynamic interactions. *Chemical Physics*, 294(2), 2003.
- [50] P. Biswas; R. Kant and A. Blumen. Stretch dynamics of flexible dendritic polymers in solution. *The Journal of Chemical Physics*, 114(5), 2001.
- [51] F. Fürstenberg; M. Dolgushev and A. Blumen. Analytical model for the dynamics of semiflexible dendritic polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 136(15), 2012.
- [52] F. Fürstenberg; M. Dolgushev and A. Blumen. Dynamics of semiflexible regular hyperbranched polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 138(3), 2013.
- [53] B. Andrea; C. Michele and P.S. Romualdo. Random walks on complex trees. *Phys. Rev. E*, 78, 2008.
- [54] J.D. Noh and H. Rieger. Random walks on complex networks. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 2004.
- [55] O. Mülken; M. Dolgushev and M. Galiceanu. Complex quantum networks: From universal breakdown to optimal transport. *Phys. Rev. E*, 93, 2016.
- [56] M. Galiceanu and W. T. Strunz. Continuous-time quantum walks on multilayer dendrimer networks. *Phys. Rev. E*, 94, 2016.

- [57] V. M. Kenkre and P. Reineker. Exciton dynamics in molecular crystals and aggregates. *Springer, Berlin*, 1982.
- [58] W. M. Zhang. et al. Exciton-migration and three-pulse femtosecond optical spectroscopies of photosynthetic antenna complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 108(18), 1998.
- [59] Y. Tanimura; K. Hyeon-Deuk and M. Cho. Ultrafast exciton-exciton coherent transfer in molecular aggregates and its application to light-harvesting systems. *The Journal of Chemical Physics*, 127(7), 2007.
- [60] M. Galiceanu and A. Blumen. Spectra of husimi cacti: Exact results and applications. *The Journal of Chemical Physics*, 127(13), 2007.
- [61] J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic, New York, 1999.

Apêndice A

Funções de distribuição gaussiana

A.1 Distribuição gaussiana para uma única variável

Aqui resumimos algumas das propriedades usuais da função de distribuição Gaussiana. Primeiro consideramos o caso de uma única variável

$$\Psi(x) = (A/2\pi)^{1/2} \exp[-\frac{1}{2}A(x - B)^2]. \quad (\text{A.1})$$

A fórmula bem conhecida para a integral Gaussiana é

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ax^2 + bx) = (\pi/a)^{1/2} \exp[\max_x(-ax^2 + bx)], \quad (\text{A.2})$$

onde $\max_x(\dots)$ significa o valor máximo da expressão no parêntesis quando x varia de $-\infty$ a $+\infty$.

Seja $\langle \dots \rangle$ a média da função de distribuição de (A.1),

$$\langle \dots \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \dots \Psi(x). \quad (\text{A.3})$$

A Eq. (A.3) então fornece

$$\langle \exp(\xi x) \rangle = \exp[\max_x(\xi x - \frac{1}{2}A(x - B)^2)] = \exp\left(\xi B + \frac{\xi^2}{2A}\right). \quad (\text{A.4})$$

Da Eq. (A.4), o primeiro e o segundo momento são calculado como

$$\langle x \rangle = \frac{\partial}{\partial \xi} \langle \exp(\xi x) \rangle |_{\xi=0} = B \quad (\text{A.5})$$

e

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \langle \exp(\xi x) \rangle |_{\xi=0} = B^2 + \frac{1}{A}. \quad (\text{A.6})$$

De onde

$$A = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{-1} = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle^{-1} \quad e \quad B = \langle x \rangle. \quad (\text{A.7})$$

A distribuição Gaussiana é então completamente especificada pelo valor médio $\langle x \rangle$ e a variância $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \equiv \langle \Delta x^2 \rangle$ e a Eq. (A.1) pode ser escrita como

$$\Psi(x) = (2\pi \langle \Delta x^2 \rangle)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 \langle \Delta x^2 \rangle}\right). \quad (\text{A.8})$$

A.2 Distribuição gaussiana para muitas variáveis

A distribuição gaussiana para um conjunto de variáveis reais $x_1, x_2, \dots, x_N = \{x\}$ é definida como

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = C \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{n,m} A_{nm} (x_n - B_n)(x_m - B_m)\right], \quad (\text{A.9})$$

onde A_{nm} é uma matriz definida como positiva e simétrica, ou seja,

$$A_{nm} = A_{mn} \quad \sum_{n,m} x_n x_m \geq 0 \quad \text{para todo } x_n, \quad (\text{A.10})$$

e C é a constante de normalização dada por

$$C = (\det[A_{nm}])^{1/2} (2\pi)^{-N/2}. \quad (\text{A.11})$$

Usando a transformação de coordenada $x' = x_n - B$, a Eq. (A.9) é transformada para

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = C \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{n,m} A_{nm} x_n x_m\right]. \quad (\text{A.12})$$

Por isso, devemos considerar somente esta forma.

Para a distribuição (A.12), a generalização da fórmula (A.5) é

$$\left\langle \exp \left[\sum_n \xi_n x_n \right] \right\rangle = \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{n,m} (A^{-1})_{nm} \xi_n \xi_m \right], \quad (\text{A.13})$$

onde A_{nm}^{-1} é o inverso da matriz de A_{nm} :

$$\sum_m (A^{-1})_{nm} A_{mk} = \delta_{nk}. \quad (\text{A.14})$$

Prova: A Eq. (A.13) dá

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \exp \left[- \sum_{n,m} \frac{1}{2} A_{nm} x_n x_m + \sum_m \xi_n x_n \right] = \\ & = \sqrt{2\pi}/A_{11} \exp \left[\max_{x_1} \left(- \frac{1}{2} \sum_{n,m} A_{nm} x_n x_m + \sum_n \xi_n x_n \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

O expoente do lado direito da Eq. (A.15) é uma função quadrática de x_2 . Então a integral de x_2 é repetida usando a Eq. (A.13).

Repetindo este processo para x_3, x_4, \dots , obtemos

$$\left\langle \exp \left[\sum_n \xi_n x_n \right] \right\rangle = \text{const} \cdot \exp \left[\max_{x_1, \dots, x_N} \left(- \frac{1}{2} \sum_{n,m} A_{nm} x_n x_m + \sum_n \xi_n x_n \right) \right]. \quad (\text{A.16})$$

O máximo é obtido em $x_n = \sum_m (A^{-1})_{nm} \xi_m$ e

$$\max_{x_1, \dots, x_N} \left(- \frac{1}{2} \sum_{n,m} A_{nm} x_n x_m + \sum_n \xi_n x_n \right) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} (A^{-1})_{nm} \xi_n \xi_m. \quad (\text{A.17})$$

A constante na Eq. (A.16) deve ser 1 uma vez que a Eq. (A.16) deve permanecer para $\xi_1, \xi_2, \dots, = 0$. Então a Eq. (A.13) está provada.

Uma vez que o primeiro momento $\langle x_n x_m \rangle$ é calculado como

$$\langle x_n x_m \rangle = \left[\frac{\partial^2}{\partial \xi_n \partial \xi_m} \left\langle \exp \left[\sum_j \xi_j x_j \right] \right\rangle \right]_{\{\xi\}=0} \quad (\text{A.18})$$

segue da equação (A.13) e (A.18), que

$$\langle x_n x_m \rangle = (A^{-1})_{nm}. \quad (\text{A.19})$$

A Eq. (A.13) é então reescrita como

$$\left\langle \exp \left[\sum_n \xi_n x_n \right] \right\rangle = \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{n,m} \xi_n \xi_m \langle x_n x_m \rangle \right]. \quad (\text{A.20})$$

Pelo cálculo direto, pode ser mostrado da Eq. (A.20) que

$$\begin{aligned} \langle x_n x_m x_k x_l \rangle &= \frac{\partial^4}{\partial \xi_n \partial \xi_m \partial \xi_k \partial \xi_l} \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j} \xi_i \xi_j \langle x_i x_j \rangle \right] \Big|_{\{\xi_j\}=0} \\ &= \langle x_n x_m \rangle + \langle x_k x_l \rangle + \langle x_n x_k \rangle + \langle x_m x_l \rangle + \langle x_n x_l \rangle + \langle x_m x_k \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Em geral, temos a seguinte fórmula (Teorema de Wick) [21]:

$$\langle x_{n_1}, x_{n_2}, \dots, x_{n_{2p}} \rangle = \sum_{\substack{\text{todos} \\ \text{emparelhados}}} \langle x_{m_1} x_{m_2} \rangle \langle x_{m_3} x_{m_4} \rangle \dots \langle x_{m_{2p-1}} x_{m_{2p}} \rangle, \quad (\text{A.22})$$

onde $\langle m_1, \dots, m_{2p} \rangle$ permanece para a permutação de $\langle n_1, n_2, \dots, n_{2p} \rangle$ e o somatório é tirado sobre todos os possíveis emparelhamentos.

Uma importante propriedade da distribuição gaussiana é que se a distribuição de x_n for gaussiana, uma combinação linear de x_n ,

$$X = \sum_n a_n x_n, \quad (\text{A.23})$$

obedece a distribuição gaussiana, ou seja,

$$\Psi(X) = \left[2\pi \langle X^2 \rangle \right]^{-1/2} \exp \left[-\frac{X^2}{2 \langle X^2 \rangle} \right], \quad (\text{A.24})$$

onde

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{n,m} a_n a_m \langle x_n x_m \rangle. \quad (\text{A.25})$$

A prova é direta. Por definição

$$\Psi(X) = \int \prod_{k=1}^N dx_k \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \delta \left(X - \sum_n a_n x_n \right). \quad (\text{A.26})$$

Após a integral sobre x_1 que é carregada facilmente devido a função de delta, o integrando se torna uma função gaussiana de x_2, x_3, \dots, x_N e X . Sucessivas integrações sobre x_2, x_3, \dots, x_N são feitas usando a Eq. (A.2) e dada uma função gaussiana de X , que é a Eq. (A.24).

Apêndice B

Relação entre a Equação de Langevin e a Equação de Smoluchowski

Aqui, será mostrado que a distribuição de probabilidade da solução da Equação de Langevin (2.1) satisfaz a Equação de Smoluchowski (2.18).

Primeiramente consideramos o caso em que ζ é independente de x . Escrevemos a Equação de Langevin (2.1) como

$$\frac{dx}{dt} = V(x) + \sigma g(t), \quad (\text{B.1})$$

onde

$$V(x) = \frac{-1}{\zeta} \frac{\partial U(x)}{\partial x}, \sigma = \left(\frac{k_B T}{\zeta} \right)^{1/2} = D^{1/2}, \quad (\text{B.2})$$

e $g(t)$ é uma variável aleatória que satisfaz

$$\langle g(t) \rangle = 0, \langle g(t)g(t') \rangle = 2\delta(t - t'). \quad (\text{B.3})$$

Supõe-se que a partícula estava em x no tempo t . O deslocamento ξ da partícula em um tempo muito curto Δt é facilmente obtido da Equação (B.1) uma vez que a constante $V(x)$ pode ser considerada como uma constante em um intervalo de tempo muito curto:

$$\xi = V(x)\Delta t + \sigma \int_t^{t+\Delta t} dt_1 g(t_1). \quad (\text{B.4})$$

Uma vez que ξ é uma combinação linear da variável aleatória gaussiana $g(t)$, sua distribuição de probabilidade $\phi(\xi; \Delta t; x)$ é também gaussiana, cujos momentos são obtidos da Eq. (B.3) e (B.4):

$$\langle \xi \rangle = V(x)\Delta t, \quad (\text{B.5})$$

$$\langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle = \sigma^2 \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \int_t^{t+\Delta t} dt_2 \langle g(t_1)g(t_2) \rangle = 2\sigma^2\Delta t = 2D\Delta t. \quad (\text{B.6})$$

Consequentemente

$$\phi(\xi; \Delta t; x) = (4\pi D\Delta t)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(\xi - V(x)\Delta t)^2}{4D\Delta t}\right]. \quad (\text{B.7})$$

Se a probabilidade de que a partícula esteja em x no tempo t é $\Psi(x, t)$, então a probabilidade de que esteja em x no tempo $t + \Delta t$ é dada por

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + \Delta t) &= \int d\xi \int dx' \delta(x - x' - \xi) \phi(\xi, \Delta t; x') \Psi(x', t) \\ &= \int d\xi (4\pi D\Delta t)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(\xi - V(x - \xi)\Delta t)^2}{4D\Delta t}\right] \Psi(x - \xi, t). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Como o integrando tem um pico fino em $\xi = 0$, a integral é avaliada expandindo $V(x - \xi)$ e $\Psi(x - \xi, t)$ com relação a ξ :

$$\begin{aligned} \Psi(x, t + \Delta t) &= \int d\xi (4\pi D\Delta t)^{-1/2} \exp\left[-\frac{\left(\left(1 + \frac{dV}{dx}\Delta t\right)\xi - V\Delta t\right)^2}{4D\Delta t}\right] \\ &\quad \times \left(1 - \xi \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2}\xi^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \Psi(x, t). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Negligenciando os termos de ordem $(\Delta t)^2$ e mais altas, obtemos

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{dV}{dx}\Delta t\right) \Psi - \Delta V \frac{\Delta \Psi}{\Delta x} + D\Delta t \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (\text{B.10})$$

Coletando termos de ordem Δt , obtemos

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(V(x)\Psi(x,t)) + D\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = D\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{1}{\zeta}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\Psi\right). \quad (\text{B.11})$$

Isto está de acordo com a Eq. (2.18). Consideraremos agora o caso quando ζ depende de x . A Equação de Langevin (2.13) nos dá

$$\frac{dx}{dt} = V(x) + \sigma(x)g(t) + \sigma(x)\frac{d\sigma}{dx} \quad (\text{B.12})$$

onde $\sigma(x)^2 = k_B T / \zeta(x)$. Seja $X(t)$ definido por

$$X(t) = \int^{x(t)} dx' \frac{1}{\sigma(x')}. \quad (\text{B.13})$$

A Equação de Langevin para X é então obtida da equação (B.11)

$$\frac{dX}{dt} = \tilde{V}(x) + g(t), \quad (\text{B.14})$$

com

$$\tilde{V}(x) = \frac{V}{\sigma} + \frac{d\sigma}{dx}. \quad (\text{B.15})$$

A Eq. (B.13) é a Equação de Langevin estudada anteriormente. Deste modo, a função de distribuição de probabilidade para X satisfaz

$$\frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial X} - \tilde{V} \tilde{\Psi} \right). \quad (\text{B.16})$$

Da Eq. (2.12), segue que

$$\tilde{\Psi}(x,t) = \sigma(x)\Psi(x,t) \quad (\text{B.17})$$

e

$$\frac{\partial}{\partial X} = \sigma \frac{\partial}{\partial x}. \quad (\text{B.18})$$

Das Eqs. (2.15) e (2.17), podemos mostrar que Ψ satisfaz

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^2 \frac{\partial \Psi}{\partial x} - V \Psi \right) = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\zeta} \left(k_B T \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi \frac{\partial U}{\partial x} \right) \quad (\text{B.19})$$

que é a Equação de Smoluchowski.

Apêndice C

Modelo de Rouse aplicado aos polímeros lineares

Para um polímero linear como o da Fig. 2.1, as pérolas finais da cadeia são $n = 1$ e N e o deslocamento médio pode ser descrito de acordo com a Eq. (3.18), onde λ_i representa os autovalores da matriz de conectividade \mathbf{A} , obedecendo a seguinte equação:

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \quad (\text{C.1})$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix}$$

e com os autovetores

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ \vdots \\ v_N \end{pmatrix}.$$

Os elementos da diagonal principal representam o grau de cada nó. Então, de acordo com a Fig. 2.1 tem-se que:

$$A_{11} = 1; \quad A_{22} = 2; \quad A_{33} = 2; \quad \dots \quad ; \quad A_{NN} = 1. \quad (\text{C.2})$$

Aos elementos que não pertencem à diagonal principal tem-se:

$$A_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{quando se tem ligação direta} \\ 0 & \text{ao contrário.} \end{cases}$$

Para o exemplo da Fig. 2.1 tem-se:

$$A_{21} = -1; \quad A_{31} = 0; \quad A_{41} = 0; \quad A_{23} = -1; \quad \dots \quad (\text{C.3})$$

Com essas definições tem-se:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

Com a forma matricial estabelecida, tem-se as seguintes condições:

a) Pérolas intermediárias

$$-1v_1 + 2v_2 - 1v_3 = \lambda_2 v_2 \quad \text{para o nó } 2 \quad (\text{C.4})$$

$$-1v_2 + 2v_3 - 1v_4 = \lambda_3 v_3 \quad \text{para o nó } 3. \quad (\text{C.5})$$

Em geral escreve-se:

$$-1v_{i-1} + 2v_i - 1v_{i+1} = \lambda_i v_i, \quad \text{onde} \quad i = 2, N-1. \quad (\text{C.6})$$

b) Pérolas das extremidades: para o primeiro nó tem-se que $i = 1$ e para o último nó tem-se que $i = N$. Logo:

$$1v_1 - 1v_2 = \lambda_1 v_1 \quad i = 1 \quad (\text{C.7})$$

$$-1v_{N-1} + 1v_N = \lambda_N v_N \quad i = N. \quad (\text{C.8})$$

A Eq. (C.6) pode ser escrito como

$$-v_{i-1} + 2v_i - v_{i+1} = \lambda_i v_i \Leftrightarrow -v_{i-1} + (2 - \lambda_i)v_i - v_{i+1} = 0. \quad (\text{C.9})$$

A solução é da forma $v_i \simeq \cos(i\psi_k)$ ou $v_i \simeq \sin(i\psi_k)$ logo a Eq. (3.11) assume a forma

$$-\cos[(i-1)\psi_k] + (2 - \lambda_i)\cos(i\psi_k) - \cos[(i+1)\psi_k] = 0 \quad (\text{C.10})$$

$$\Leftrightarrow (2 - \lambda_i)\cos(i\psi_k) - [\cos(i-1)\psi_k + \cos(i+1)\psi_k] = 0. \quad (\text{C.11})$$

Sabendo que $\cos\alpha + \cos\beta = 2\cos(\frac{\alpha+\beta}{2})\cos(\frac{\alpha-\beta}{2})$, tem-se da Eq. (C.11) que

$$(2 - \lambda_i)\cos(i\psi_k) - 2\left[\cos\frac{(i-1)\psi_k + (i+1)\psi_k}{2}\right]\cos\left[\frac{(i-1)\psi_k - (i+1)\psi_k}{2}\right] = 0$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow (2 - \lambda_i) \cos(i\psi_k) - 2 \cos i\psi_k \cos \psi_k &= 0 \\ \Leftrightarrow \cos(i\psi_k)(2 - \lambda_i - 2 \cos \psi_k) &= 0 \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \lambda_i = 2 - 2 \cos \psi_k. \quad (\text{C.12})$$

Para $i = N$ tem-se:

$$v_N - v_{N-1} = \lambda_N v_N \Leftrightarrow (1 - \lambda_N) v_N - v_{N-1} = 0$$

$$\Leftrightarrow (1 - 2 + 2 \cos \psi_k) v_N - v_{N-1} = 0. \quad (\text{C.13})$$

Para $i = 1$ tem-se:

$$(1 - \lambda) v_1 - v_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow (-1 + 2 \cos \psi_k) v_1 - v_2 = 0. \quad (\text{C.14})$$

A solução geral dos autovetores é dada por

$$v_i = A \cos(i\psi_k) + B \sin(i\psi_k). \quad (\text{C.15})$$

Usando essa forma na Eq. (C.14) teremos:

$$\begin{aligned} (-1 + 2 \cos \psi_k) \cdot (A \cos \psi_k + B \sin \psi_k) - (A \cos 2\psi_k + B \sin 2\psi_k) &= 0 \\ \Rightarrow A(\cos \psi_k + 2 \cos^2 \psi_k - \cos 2\psi_k) = B(\sin \psi_k - 2 \sin \psi_k \cos \psi_k + \sin 2\psi_k) \\ \Leftrightarrow A(\cos \psi_k + 2 \cos^2 \psi_k - 2 \cos^2 \psi_k + 1) = B(\sin \psi_k) \Leftrightarrow A(1 + \cos \psi_k) = B \sin \psi_k. \end{aligned}$$

$$A = \sin \psi_k \quad ; \quad B = 1 + \cos \psi_k \quad (\text{C.16})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow v_i &= \sin \psi_k \cos(i\psi_k) + (1 + \cos \psi_k) \sin(i\psi_k) \\ &= \sin \psi_k \cos(i\psi_k) + \sin(i\psi_k) + \cos \psi_k \sin(i\psi_k) \\ &= \sin[(i+1)\psi_k] + \sin(i\psi_k). \end{aligned}$$

Dessa maneira para $i = N$ obter-se:

$$\begin{aligned} (-1 + 2 \cos \psi_k) [\sin(N\psi_k) + \sin(N+1)\psi_k] - [\sin(N\psi_k) + \sin(N-1)\psi_k] &= 0 \\ \Leftrightarrow -\sin(N\psi_k) - \sin(N+1)\psi_k + 2 \cos(\psi_k) \sin(N\psi_k) + 2 \cos(\psi_k) \sin(N+1)\psi_k \\ &\quad - \sin(N\psi_k) - \sin(N-1)\psi_k = 0. \end{aligned}$$

Pela relação trigonométrica $\cos \alpha \cdot \sin \beta = \frac{1}{2} \cdot [\sin(\beta - \alpha) + \sin(\beta + \alpha)]$ tem-se:

$$\begin{aligned} & -\sin(N+1)\psi_k - 2\sin(N\psi_k) - \sin(N-1)\psi_k + \sin(N-1)\psi_k + \\ & \quad \sin(N+1)\psi_k + \sin(N+2)\psi_k + \sin(N\psi_k) = 0 \\ \Leftrightarrow & \sin(N+2)\psi_k - \sin(N\psi_k) = 0 \Leftrightarrow \sin(N+2)\psi_k = \sin(N\psi_k). \end{aligned}$$

Logo

$$\psi_k = \frac{\pi \kappa}{N} \quad ; \quad \kappa = 1, 2, 3, \dots, N-1. \quad (\text{C.17})$$

cujas soluções possuem autovalores

$$\lambda_i = 2 - 2\cos\psi_k \quad \text{com} \quad \psi_k = \frac{\pi i}{N}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N-1. \quad (\text{C.18})$$

De todos os autovalores, deve-se ter pelo menos um $\lambda = 0$.

$$\lambda_k = 2 - 2\cos\left(\frac{2k\pi}{N}\right) \quad \text{com} \quad k = 0, \dots, N-1.$$