

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARCUS VINICIUS ALVES RIBEIRO

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS SEMIFLEXÍVEIS  
DE TIPO LIVRE DE ESCALA

Manaus - AM  
2019

Suporte Financeiro:



MARCUS VINICIUS ALVES RIBEIRO

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS SEMIFLEXÍVEIS  
DE TIPO LIVRE DE ESCALA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu

Manaus - AM  
Fevereiro, 2019

## Ficha Catalográfica

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

R484d Ribeiro, Marcus Vinícius Alves Ribeiro  
Dinâmica de Redes Poliméricas Semiflexíveis de Tipo Livre de Escala / Marcus Vinícius Alves Ribeiro Ribeiro. 2019  
44 f.: il.; 31 cm.

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

1. Redes Poliméricas Complexas. 2. Redes Livre de Escala. 3. Modelo Rouse. 4. Modelo Semiflexível. I. Galiceanu, Mircea Daniel II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

MARCUS VINÍCIUS ALVES RIBEIRO

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS SEMIFLEXÍVEIS DE TIPO  
LIVRE DE ESCALA

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Amazonas.

Aprovado em: 07 de Fevereiro de 2019

Comissão Julgadora:



---

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



---

Professora Dra. Içamira Costa Nogueira  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro



---

Professor Dr. Marcelo Brito da Silva  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Membro

*Ao meu pai e minha mãe, com amor.*

---

---

# AGRADECIMENTOS

---

Ao Professor Dr. Mircea Daniel Galiceanu, pela valiosa orientação neste trabalho, assim como, pela atenção e dedicação exemplares. Agradeço também os Professor Dr. Marcelo Brito da Silva e a Professora Dra. Içamira Costa Nogueira, por todo conhecimento compartilhado e por acompanhar esse trabalho desde a qualificação. Expresso meu obrigado a todos os demais professores do Departamento de Física e do Programa de Pós-Graduação em Física. Agradeço aos colegas do grupo de pesquisa *Redes Complexas e Sistemas Dinâmicos* e do programa de mestrado em Física da UFAM.

Aos meus pais, agradeço todos os dias pelo grande exemplo que vocês me deram e continuam me dando. Infelizmente, a minha mãe não está mais presente, mas sei que ela estaria feliz tanto pela a minha formação na graduação como agora na conquista do mestrado.

A minha esposa, pela paciência, compreensão e apoio por todo esse período acadêmico. Lorraine, saiba que isso não seria possível sem seu companheirismo.

Por último, quero agradecer todos os trabalhadores e trabalhadoras que lutam sempre para que as universidades públicas continuem públicas, gratuitas e de qualidade.

---

---

# RESUMO

---

Redes de Livre de Escala, ou em inglês Scale-free Networks (SFNs), são estruturas contruídas com nós, que demonstra uma distribuição de grau de tipo lei de potência para altas funcionalidades. SFNs são usadas com grande sucesso em vários modelos de redes reais. Neste trabalho, as redes são modeladas usando um algoritmo que constrói redes livre de escala sem aros, alterando os graus mínimo e máximo permitidos. A dinâmica das redes foi estudada através do modelo de semiflexibilidade, que fixa os ângulos entre as ligações dos vizinhos mais próximos, cuja as orientações entre todas as outras ligações são assumidas de forma que a rotação das ligações sejam "livres". Primeiramente, estudamos as grandezas estáticas das redes construídas. Em seguida, iremos analisar os espectros dos autovalores ( $\lambda$ ) da Matriz Dinâmica ( $A^{STP}$ ) e comportamento dinâmico destas redes focando no Módulo Dinâmico Complexo, com suas duas partes: Módulo de Armazenamento ( $G'$ ) e o Módulo de Perda ( $G''$ ) e como o parâmetro de rigidez  $q$  influencia nos autovalores e na dinâmica das redes poliméricas escolhidas. Observamos nas regiões de tempo ou frequências intermediárias um comportamento de tipo lei de potência para alguns valores dos parâmetros considerados.

Palavras-chave: **Redes Poliméricas Complexas. Redes Livre de Escala. Modelo Semiflexível.**

---

---

# ABSTRACT

---

Scale-free Networks (SFNs) are structures built with nodes that show a degree distribution that follow a power law for high functionalities. SFNs are used with great success in several real network. In this work, the networks are modeled from an algorithm which construct scale-free networks without loops, changing the minimum and the maximum allowed degrees. The dynamics of networks is studied by using the semiflexibility model, which fixes the angles between the springs between the nearest neighbors whose orientations between all other springs are assumed so that the rotation of the springs are "free". First, we study the statical properties of the built networks. Then, we will analyze the eigenvalue ( $\lambda$ ) spectra of the Dynamical Matrix ( $A^{STP}$ ) and the dynamical behavior of these networks, focusing on the Complex Dynamic Modulus, with its two parts: the Storage Modulus ( $G'$ ) and the Loss Modulus ( $G''$ ) and how the stiffness parameter  $q$  influence the eigenvalues and the dynamics of chosen polymer networks. We noticed in the region of intermediate time or frequency domain a scaling behavior for some values of the considered parameters.

Keywords: **Complex Polymer Networks. Scale-free Networks. Semiflexible Model.**

---

# LISTA DE FIGURAS

---

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Representação da estrutura da Internet. . . . .   | 2  |
| 2.1 | Rede complexa gerada pelo modelo de Erdős e Rényi com $N = 100$ . Fonte: [25]. . . . .  | 5  |
| 2.2 | Rede complexa pequeno-mundo (Strogatz, 2001). . . . .   | 6  |
| 2.3 | Procedimento de reconectar os nós do modelo WS que transforma uma rede regular em uma rede aleatória sem alterar o número de nós ou de arestas. Fonte: [26] . . . . . | 6  |
| 2.4 | Processo de construção em detalhe para os parâmetros $(\gamma, K_{min}) = (2.5, 4)$ (a-c). Fonte: [12] . . . . .  | 8  |
| 2.5 | Realização de uma rede SFN com os parâmetros $(\gamma, K_{min})$ : (1, 2), (1, 4), (1, 6) (a-c) na figura), e (4, 2), (4, 4), (4, 6) (d-f). Fonte: [12]. . . . .      | 9  |
| 3.1 | Modelo de Rouse. . . . .  | 10 |
| 3.2 | Desenho esquemático da ligação ds peróla $i$ com vizinha próxima e com a mais próximas de uma rede. Fonte: [22]. . . . .  | 21 |
| 4.1 | Autovalores para redes com $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0), $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ e com $q = 0.1$ . . . . .                                    | 24 |
| 4.2 | Autovalores para redes com $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0), $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ e com $q = 0.5$ . . . . .                                    | 25 |
| 4.3 | Autovalores para GSFN com $\gamma = 2$ e o $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ e com $q$ variável: (0.1, 0.3, 0.5, 0, 7). . . . .  | 26 |
| 4.4 | Autovalores para GSFN com $\gamma = 2.5$ e o $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ e com $q$ variável: (0.1, 0.3, 0.5, 0, 7). . . . .                                      | 27 |
| 4.5 | Espectro de autovalores para GSFN com $\gamma = 2.5$ e o $K_{min}$ variável: (2, 3, 5, 10), $K_{max} = 3999$ e com $q = 0.3$ . . . . .                                | 28 |
| 4.6 | Módulo de armazenamento de uma GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ , $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e $q = 0.1$ . . . . .             | 29 |
| 4.7 | Módulo de armazenamento de uma GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ , $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e $q = 0.5$ . . . . .             | 30 |
| 4.8 | Módulo de armazenamento de uma GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ , $\gamma = 2.5$ e $q = 0.1, 0.3, 0.5$ e $0.7$ . . . . .                        | 31 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.9  | Módulo de armazenamento de uma GSFN para $S = 100$ , $K_{min}$ variando (2, 3, 5, 10), $K_{max} = 3999$ , $\gamma = 2.5$ e $q = 0.3$ . . . . .                      | 32 |
| 4.10 | Módulo de perda de uma GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ , $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e $q = 0.3$ . . . . .                   | 33 |
| 4.11 | Módulo de perda de uma GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ , $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e $q = 0.7$ . . . . .                   | 34 |
| 4.12 | Módulo de armazenamento para GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (3, 3999)$ , $\gamma = 2.5$ e $q = 0.1, 0.3, 0.5$ e $0.7$ . . . . .                        | 34 |
| 4.13 | Módulo de perda de uma GSFN para $S = 100$ , $K_{min} = 2$ , $K_{max}$ variável: (40, 80, 200, 3999), $\gamma = 2.5$ e $q = 0.1$ . . . . .                          | 35 |
| 4.14 | Deslocamento médio e suas derivadas para GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ , $\gamma$ variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e $q = 0.3$ . . . . . | 35 |
| 4.15 | Deslocamento médio e suas derivadas para GSFN para $S = 100$ , $(K_{min}, K_{max}) = (3, 3999)$ , $\gamma = 2.5$ e $q = 0.1, 0.3, 0.5$ e $0.7$ . . . . .            | 36 |
| 4.16 | Deslocamento médio e suas derivadas para GSFN para $S = 100$ , $K_{min}$ variando (2, 3, 5, 10), $K_{max} = 3999$ , $\gamma = 2.5$ e $q = 0.3$ . . . . .            | 36 |

---

---

# SUMÁRIO

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Redes Complexas</b>  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Redes Aleatórias Clássicas . . . . .  | 4         |
| 2.2      | Redes de Mundo Pequeno . . . . .  | 5         |
| 2.3      | Redes de Escala Livre-SFNs . . . . .  | 7         |
| <b>3</b> | <b>Dinâmica de polímeros</b>  | <b>10</b> |
| 3.1      | Considerações iniciais . . . . .  | 10        |
| 3.2      | Equação de Langevin - Modelo de Rouse . . . . .                                 | 14        |
| 3.3      | Módulo dinâmico complexo . . . . .  | 17        |
| 3.4      | Modelo Semiflexível . . . . .   | 18        |
| 3.4.1    | Dinâmica . . . . .  | 18        |
| 3.4.2    | Matriz do Modelo Semi-Flexível . . . . .  | 20        |
| <b>4</b> | <b>Resultados</b>   | <b>23</b> |
| 4.1      | Espectro dos autovalores da Matriz Dinâmica . . . . .                           | 23        |
| 4.2      | Módulos Complexos Dinâmicos: Armazenamento ( $G'$ ) e Perda ( $G''$ ) . . . . . | 26        |
| 4.3      | Deslocamento Médio . . . . .  | 31        |
| <b>5</b> | <b>Conclusão</b>  | <b>37</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>  | <b>37</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>   | <b>37</b> |

---

# Introdução

---

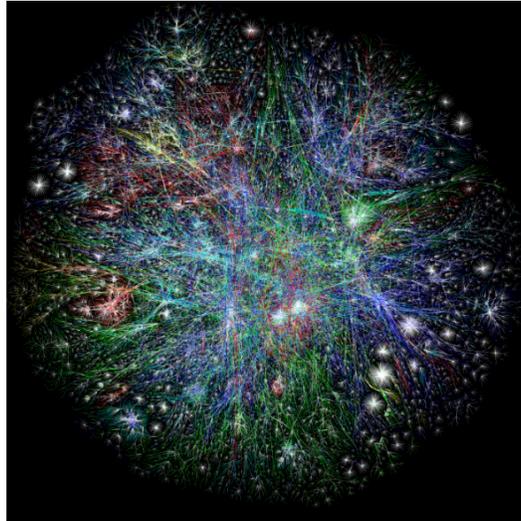
Polímeros são uns dos materiais mais importantes atualmente. Por exemplo, polímeros estão em componentes de plásticos, filmes, fibras, comidas, biomatérias e outros e são usados em vários segmentos da indústria: química, eletrônica, óptica, farmacêutica e médica. Os polímeros são macromoléculas formadas por vários monômeros que podem ter infinitas combinações e sequências, e várias ramificações. Diante disso, tem-se o grande interesse por parte da Física no estudo dos polímeros na área de redes complexas analisando com comportamento tanto estático quanto dinâmico.

O estudo de redes, sob uma forma matemática é o estudo da teoria dos grafos e um dos mais pilares fundamentais da matemática discreta. Redes complexas referem-se a um grafo que apresenta uma estrutura topográfica não trivial, composto por um conjunto de vértices (nós) que são interligados por meio de arestas. Há vários tipos de redes complexas. Podemos citar as principais como as redes aleatórias, redes de mundo pequeno e redes livre de escala.

Redes de Livre de Escala, Scale-free networks (SFNs), são estruturas contruídas com nós, que demonstra um grau distribuição de lei de potência para altas funcionalidades. SFNs são usadas com grande sucesso em vários modelos de redes reais, como a rede de interação de proteína-proteína [1], World Wide Web [2,3], redes de mercado financeiro [4], redes de transportes [5], ou redes de malha de aeroportos [6]. Desde o primeiro algoritmo criado para SFN, introduzida por Barabási e Albert, muito outros modelos foram desenvolvidos. Neste trabalho, foi construído uma rede usando um algoritmo de grande sucesso em outros trabalhos [7].

O estudo dos polímeros em redes complexas utilizando o método de Estruturas Gaussianas Generalizadas, ou em inglês generalized Gaussian structures (GGS), que é uma extensão do modelo de Rouse para uma cadeia de topologia linear tem demonstrado grande sucesso [18] pois permite entender quantitativamente, através de uma rigorosa análise matemática, as propriedades estáticas e dinâmicas de uma rede complexa de polímeros flexíveis. O modelo GGS têm importantes limitações: não inclui as interações hidrodinâmicas e nem o volume excluído.

Polímeros semiflexíveis tem despertado muito interesse principalmente nos estudos de macromoléculas biológicas como proteínas e o DNA [8,9]. A inclusão da semiflexibilidade na GGS tem sido



**Figura 1.1** - Representação da estrutura da Internet.

Fonte: <http://www.opte.org/the-internet/wp-content/uploads/2014/04/about-img-2.png>  
(último acesso em 02/02/15).

exitosa em estruturas de tipo árvore de cadeia de polímeros [10]. A semiflexibilidade é o modelo que fixa os ângulos entre as ligações dos vizinhos mais próximos, cuja as orientações entre todas as outras ligações são assumidas de forma que a rotação das ligações sejam "livres" [7].

Neste trabalho, estende-se o estudo da estrutura de uma rede livre de escala num modelo de estrutura tipo-árvore. Para isso, trabalhamos com a uma rede construída pelos seguintes pesquisadores Aurel Jurjiu, Deuticilam Gomes Maia Júnior (UFAM) e Mircea Galiceanu (UFAM) que teve artigo publicado em fevereiro de 2018 com título *Relaxation dynamics of generalized scale-free polymer networks* [12]. Redes similares foram observadas experimentalmente. Como exemplo, nas estruturas 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 [13].

A estrutura desse trabalho se seguirá da seguinte forma. No capítulo 2, iremos discutir sobre as redes complexas citadas as principais. No capítulo 3, iremos descrever o Modelo de Rouse e o Modelo Semiflexível analiticamente. No capítulo 4, mostramos os resultados obtidos aplicando a semiflexibilidade focando no autovalores, modelos armazenamento e perda e no deslocamento médio. Por fim, as conclusões geradas pelos resultados obtidos.

---

# Redes Complexas

---

A grosso modo, podemos definir os grafos (redes), como um conjunto de nós (vértices) conectados entre si por ligações (arestas). Um grafo possui algumas características básicas tais como: nós, ligações, graus, etc. Vamos apresentar a seguir algumas propriedades importantes das redes complexas, a fim de que possamos entender de forma os modelos de redes [14].

- **Nó ou vértice:** é uma característica local da rede, pode ser um documento (web), um ator (filme), um gene (biologia), um monômero (polímeros), etc.
- **Ligação ou aresta:** é a linha que une dois nós.
- **Grau ou conectividade de um nó:** o grau de um nó representa o número de arestas que ele possui e é definido em termos da matriz adjacência. Se a rede é dirigida, fala-se em conectividade de entrada e saída.
- **Matriz adjacência:** esta matriz contém toda a informação sobre uma rede. Uma rede de  $N$  nodos tem uma matriz adjacência de  $N \times N$ . Cada elemento de adjacência  $a_{ij}$  é igual ao número de ligações que conectam os nodos  $i$  e  $j$ , estas matrizes tem algumas propriedades em relação aos seus elementos  $a_{ij}$ .
- **Caminho mais curto:** é a menor distância entre dois nós na rede. Em geral existe mais de um caminho a ligá-los.
- **Distribuição de grau:** a organização de uma rede pode ser caracterizada por meio da distribuição de grau  $P(k)$ , definida como a probabilidade de que um nó escolhido aleatoriamente na rede tenha grau  $k$ .
- **Coefficiente de agrupamento ou clusterização:** Em redes reais, é muito comum observar que existem grupos de elementos com grande número de conexões entre si. Neste caso, é muito comum a formação de um conjunto de pessoas que se conheçam todas entre si, mas que tenham consideravelmente menos conhecimento de pessoas fora deste conjunto. Estes indivíduos possivelmente são, digamos, colegas de trabalho ou estudo, e diz-se dessas redes sociais que há um considerável agrupamento [15].

O coeficiente de agrupamento de um nó, quantifica a densidade de conexões próxima a um nó, ou seja é o número relativo das conexões entre os vizinhos mais próximos de um nó  $i$ . Quantitativamente o coeficiente de agrupamento do nó  $i$  é definido como:

$$C_i = \frac{2n_i}{[k_i(k_i - 1)]} \quad (2.1)$$

onde  $k_i$  é o grau do nó  $i$  e  $n_i$  é o número total de conexões entre seus vizinhos mais próximos.

De acordo com esta definição, o  $i$ -ésimo elemento terá coeficiente de agrupamento  $C_i = 0$  se nenhum de seus vizinhos estiver conectado entre si e  $C_i = 1$  se todos os seus vizinhos estiverem interconectados, o que é razoável. Finalmente, para medir o agrupamento de uma rede por inteiro, definimos o coeficiente de agrupamento da rede,  $C$ , como sendo simplesmente a média dos  $C_i$  para todos os nós da rede:

$$C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i \quad (2.2)$$

Desta forma, é possível calcular o coeficiente de agrupamento de quaisquer redes sobre as quais se tenha as informações topológicas de forma imediata.

Nesta seção são brevemente descritos os três principais modelos de redes complexas: redes aleatórias, redes pequeno-mundo e redes livres de escala. Devido o objetivo desse trabalho ser aplicação do modelo semiflexível em redes livres de escala, iremos atentar mais assuntos sobre esse tipo de rede.

## 2.1 Redes Aleatórias Clássicas

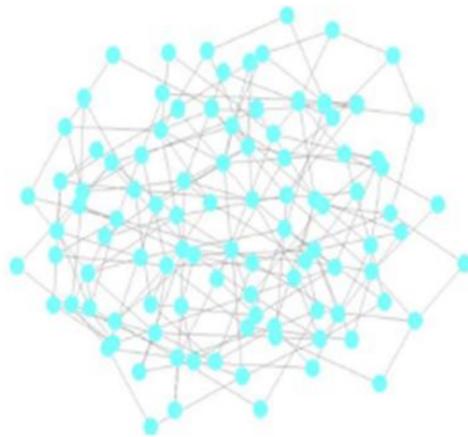
O estudo das redes aleatórias não é uma nova área de pesquisa, e suas raízes podem ser traçadas de volta ao trabalho de Solomonoff e Rapoport em aproximadamente 1950. Entretanto, atualmente o melhor modelo conhecido de redes aleatórias é o introduzido por Erdős e Rényi até o final da mesma década. Este modelo – que é conhecido agora como modelo de Erdős-Rényi – é às vezes conhecido como modelo clássico dos grafos aleatórios [14]. As redes aleatórias são geradas a partir de ligações aleatórias entre os vértices de um conjunto. Em outras palavras, dado um conjunto de vértices, é atribuída, para cada um de seus elementos, igual probabilidade de que ele se conecte com outro elemento qualquer deste conjunto. Podemos construir uma rede aleatória com  $n$  vértices e  $m$  arestas a partir da seguinte relação entre estes valores:

$$m = p \frac{n(n-1)}{2} \quad (2.3)$$

Na equação acima,  $p$  é a probabilidade de haver uma aresta entre quaisquer  $n$  vértices da rede. A

fração  $\frac{n(n-1)}{2}$  indica o número máximo de arestas em uma rede simples com  $n$  vértices. Redes aleatórias apresentam uma distribuição de graus característica: a distribuição de Poisson (normal-gaussiana), com grau médio dado por  $p(n)$ . O coeficiente de aglomeração médio é dado por  $p$  e, portanto, independe de  $n$ . Quando o número de nós em uma rede aleatória de Erdős e Rényi é tal que  $N \rightarrow \infty$ , a distribuição de grau pode ser aproximada por uma distribuição de Poisson,

$$P(k) = \frac{e^{-\bar{k}} \cdot \bar{k}^k}{k!} \quad (2.4)$$

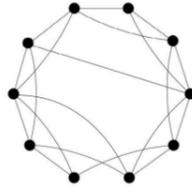


**Figura 2.1** - Rede complexa gerada pelo modelo de Erdős e Rényi com  $N = 100$ . Fonte: [25].

## 2.2 Redes de Mundo Pequeno

O efeito de mundo pequeno foi inicialmente investigado no contexto social por Milgram 1967. Em um experimento social muito conhecido, Milgram enviou correspondência para 160 moradores de Omaha, Nebraska, EUA, escolhidos aleatoriamente, solicitando a eles que enviassem a correspondência a um corretor em Boston, Massachusetts. O envio não deveria ser feito diretamente, mas por algum conhecido que supostamente, poderia conhecer o corretor de Boston. O resultado deste experimento mostrou que, em média, cada correspondência passou por seis pessoas, ficando tal quantidade conhecida como seis graus de separação [14]. Segundo Watts and Strogatz (1998), muitas redes apresentam padrões altamente conectados, tendendo a formar pequenas quantidades de conexões em cada vértice. Assim, eles propuseram um modelo semelhante ao de Erdős e Rényi, no qual grande parte das conexões são estabelecidas entre vértices mais próximos, apresentando-se como *um mundo pequeno*. Nesse modelo, a distância média entre quaisquer dois vértices de uma rede muito grande não ultrapassa um número pequeno de vértices [16]. Para isso, basta que algumas conexões aleatórias entre grupos sejam estabelecidas. Na

figura 2.2 é apresentado um exemplo de rede pequeno mundo.

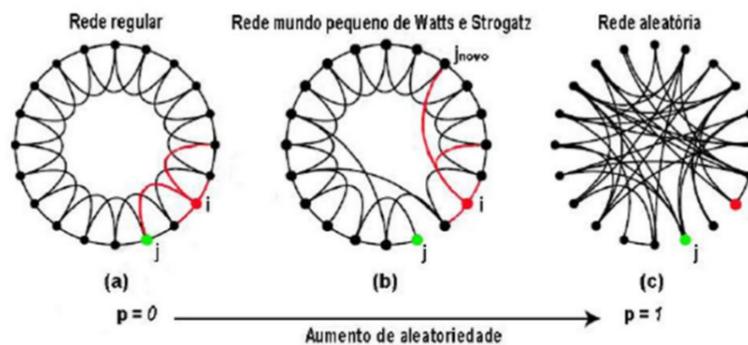


**Figura 2.2** - Rede complexa pequeno-mundo (Strogatz, 2001).

O modelo de Watts e Strogatz pode ser gerado da seguinte forma:

- Começar com uma rede regular formada por  $N$  nodos conectados aos seus  $k$  vizinhos mais próximos e verificar se com os valores de  $N$  e  $k$  temos uma rede esparsa e conectada.
- No modelo de Watts e Strogatz são então criados “atalhos” adicionando (reconectando) uma fração das ligações dessa rede. O processo de reconexão consiste em visitar cada ligação da rede e, com probabilidade  $p$ , reconectar uma das extremidades da ligação a um novo nó escolhido de forma aleatória na rede.

O processo de reconexão permite ao modelo Watts e Strogatz transformar uma rede com característica de rede regular em uma rede aleatória. Para, temos uma rede regular, conforme mostra a Figura 2.3(a). Quando tem-se uma rede aleatória, conforme mostra a Figura 2.3(c). Portanto, tal modelo situa-se em um estado intermediário, conforme mostra a Figura 2.3(b), entre uma rede regular e uma rede aleatória.



**Figura 2.3** - Procedimento de reconectar os nós do modelo WS que transforma uma rede regular em uma rede aleatória sem alterar o número de nós ou de arestas. Fonte: [26]

Como definido em Eq. (2.1), o coeficiente de agrupamento caracteriza a densidade de conexões envolvidas próximo ao nó, isto é, a razão entre o número total de arestas que estão conectando seus vizinhos mais próximos e o número total de todas as possibilidades de ligações conectando todas as ligações entre todos os vizinhos mais próximos [14].

## 2.3 Redes de Escala Livre-SFNs

Nos últimos anos, pesquisadores várias áreas tem descoberto que grandes quantidades de redes são dominadas por um número relativamente pequeno de nós que são conectados a muitos outros sítios [17]. Redes contendo nós tão importantes ou pontos centrais são chamadas de "Redes de Escala Livre" ou (SFNs), no sentido de que alguns pontos centrais tem um número aparentemente ilimitado de ligações e nenhum nó é típico dos outros [17]. Utilizando uma extensão do conceito de GGS, foram construídas redes de escala livre, as quais puderam ser obtidas por meio de um algoritmo baseado na Lei de potência (Eq.2.5) [12] a seguir:

$$p_k \propto k^{-\gamma}, \quad (2.5)$$

onde  $p_k$  é a probabilidade de que o grau seja  $k$ , e  $\gamma$  é um parâmetro que mede o grau de densidade de conexões da rede [18]. 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 [23].

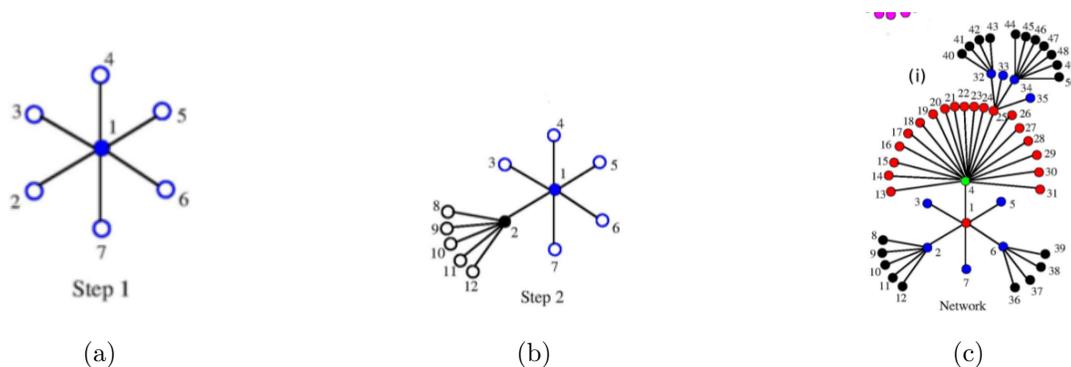
Neste trabalho, iremos generalizar introduzindo dois parâmetros. A expressão da probabilidade de um nó ter o valor  $k$  é dada pela expressão:

$$p_k = \begin{cases} \frac{k^\gamma}{\sum_{j=K_{min}}^{K_{max}} j^\gamma}, & K_{min} \leq k \leq K_{max} \\ 0, & k \leq K_{min}, \end{cases} \quad (2.6)$$

onde  $K_{min}$  representa o mínimo grau permitido e  $K_{max}$  é o máximo grau permitido. Com esse dois parâmetros, junto com  $\gamma$ , permite a possibilidade do estudo mais geral da topologia da rede do que a expressa pela Eq. 2.5. O modelo desenvolvido se torna um caso particular que foi estudado na Ref. [12], mas exatamente correspondendo a situação para  $(K_{min}, K_{max}) = (2, N-1)$ , onde  $N$  é o tamanho da rede. O somatório do denominador guarda o total da probabilidade igual a 1. Vale ressaltar que o parâmetro  $\gamma$  pode ter qualquer valor positivo diferente de zero. A construção começa fixando os valores de  $\gamma$ ,  $K_{min}$  e  $K_{max}$  e as probabilidades de  $p_k$  são calculadas de acordo com a Eq. (2.6). No final, o algoritmo terá construído uma rede tipo árvore, onde os nós tem o grau de distribuição (2.6), exceto os nós periféricos.

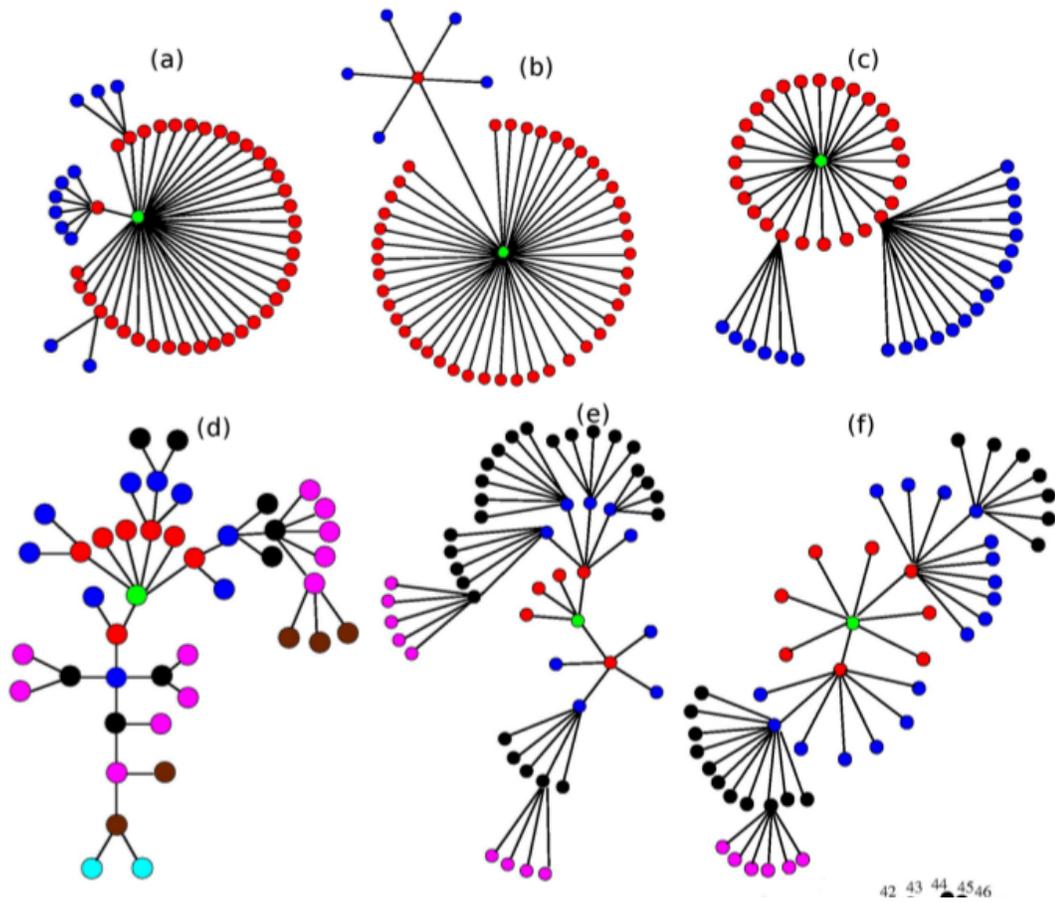
Diante disso, vamos visualizar a construção de uma rede particular com  $\gamma = 2,5$  e  $K_{min} = 4$ , conforme a Fig. 2.4. Nestas subfiguras a numeração está na ordem cronológica em que os nós são

adicionados. Para exemplificar temos na figura 2.4(a). Podemos visualizar o monômero 1 ligado a 6 monômeros, logo o monômero 1 tem grau( $k$ ) igual a 6. Na segunda sub fig, 2.4(b), o algoritmo irá escolher de forma aleatória um monômero e em seguida irá aplicar a distribuição de grau. Neste caso temos o monômero 2 com grau  $k$  igual a 6 e surgimento de 5 novos monômeros, 8 a 12 conforme a subfigura 2.4(b). Este procedimento é feito até que o número desejado de nós,  $N$ , seja atingido. Quando o tamanho desejado da rede é alcançado, o crescimento é interrompido e atribuímos a todos os vértices abertos restantes o grau um. Em nosso exemplo, paramos a construção quando atingimos o valor predefinido  $N = 50$ , resultando na rede exibida na Fig. 2.4 (c). Usando este algoritmo a construção nunca para por si só devido à falta de vértices abertos e cada nó interno tem pelo menos  $K_{min}$  e um máximo de vizinhos  $K_{max}$ , enquanto todos os nós periféricos estão abertos, tendo grau 1. Nós aplicamos este algoritmo na construção GSFNs de árvores para a dinâmica de relaxamento de redes poliméricas. Vale salientar que pode ser aplicado com grande sucesso a outras redes complexas reais, como redes ecológicas espalhamento epidêmico ou redes de transporte, para citar apenas algumas aplicações [12]. Seria extremamente interessante monitorar a influência dos nossos dois parâmetros adicionais  $K_{min}$  e  $K_{max}$  na robustez da rede ou nos processos difusivos.



**Figura 2.4** - Processo de construção em detalhe para os parâmetros  $(\gamma, K_{min}) = (2.5, 4)$  (a-c). Fonte: [12]

Na figura 2.5, é realizada a construção de casos particulares de SFNs usando a distribuição de grau dada pela Eq.(2.5). Para estas redes, utilizou-se  $N = 50$  nós. Também variou-se os parâmetros  $\gamma$  e  $k$ . A numeração está de acordo com a ordem cronológica em que os vértices foram criados. Iniciou-se com o vértice 1 e foi escolhido seu grau aleatoriamente de acordo com distribuição de grau da Eq.(2.5), de onde surgiram os novos graus ou vizinhos mais próximos.



**Figura 2.5** - Realização de uma rede SFN com os parâmetros  $(\gamma, K_{min})$ : (1, 2), (1, 4), (1, 6) (a–c) na figura), e (4, 2), (4, 4), (4, 6) (d–f). Fonte: [12].

Observou-se que para baixos valores de  $\gamma$  são encontradas redes mais *tipo-estrela* e para altos valores de  $\gamma$  uma estrutura mais *tipo-linear*.

# Dinâmica de polímeros

## 3.1 Considerações iniciais

As propriedades estáticas de um polímero podem ser representadas por um conjunto de pérolas conectadas ao longo de um colar [19]. 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 [18].

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. 3.1.

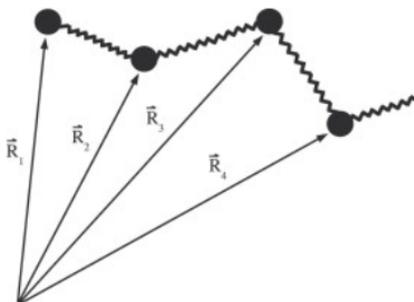


Figura 3.1 - Modelo de Rouse.

Além disso, a equação do movimento das pérolas é descrita pela equação de Langevin [18], que para uma melhor compreensão do modelo de Rouse, escreve-se da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = \sum_m \mathbf{H}_{nm} \cdot \left( -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} + \mathbf{f}_m(t) \right) + \frac{1}{2} \kappa_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_m} \cdot \mathbf{H}_{nm}, \quad (3.1)$$

onde  $\mathbf{f}_m(t)$  é um termo força aleatória,  $\kappa_B$  é a constante de Boltzman, e  $T$  é a temperatura.

No modelo de Rouse, a interação de volume excluído e a interação hidrodinâmica são desconsideradas e o tensor de mobilidade e o potencial de interação são escritos como

$$\mathbf{H}_{nm} = \frac{\mathbf{I}}{\zeta} \delta_{nm} \quad (3.2)$$

e

$$U = \frac{\kappa}{2} \sum_{n=2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \quad (3.3)$$

com

$$\kappa = \frac{3\kappa_B T}{b^2}, \quad (3.4)$$

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

Neste modelo a equação de Langevin (3.1) torna-se uma equação linear para  $\mathbf{R}_n$ . Para pérolas internas ( $n = 2, 3, \dots, N - 1$ ),

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -\kappa(2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + f_n. \quad (3.5)$$

A Fig. (3.1) 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

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} = -\kappa(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + f_1 \quad \zeta \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} = -\kappa(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + f_N. \quad (3.6)$$

A distribuição da força aleatória  $f_n$  é Gaussiana, caracterizada pelos momentos dados pelas equações [18]:

$$\langle f_n(t) \rangle = 0, \quad (3.7)$$

$$\langle f_{n\alpha}(t) f_{m\beta}(t') \rangle = 2\zeta\kappa_B T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (3.8)$$

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 equação (3.5) é reescrita como

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n}{\partial n^2} + f_n. \quad (3.9)$$

Para reescrever a Eq.(3.6) no limite contínuo, nota-se que esta, estará incluída na equação (3.5) se as pérolas hipotéticas  $\mathbf{R}_0$  e  $\mathbf{R}_{N+1}$  forem definidas como

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1, \quad \mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N, \quad (3.10)$$

que se tornam, no limite contínuo,

$$\left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0. \quad (3.11)$$

Também os momentos das forças aleatórias são agora dados como

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

$$\langle f_{n\alpha}(t) f_{m\beta}(t') \rangle = 2\zeta \kappa_B T \delta(n-m) \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t'). \quad (3.12)$$

As equações (3.9), (3.11) e (3.12) 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 [18].

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.

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_m A_{nm} \mathbf{R}_m + \mathbf{f}_n / \zeta, \quad (3.13)$$

onde  $A_{nm}$  é uma matriz constante representando a interação entre as pérolas e  $\mathbf{f}_n$  é a força aleatória [18].

Para exemplificar a construção da matriz de conectividade, tomemos-nos um polímero linear representado pela Figura 3.1,

$$Av = \lambda v \quad (3.14)$$

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

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 Figura 3.1 tem-se que:

$$A_{11} = 1; \quad A_{22} = 2; \quad A_{33} = 2; \quad \dots \quad ; \quad A_{NN} = 1. \quad (3.15)$$

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 Figura 3.1 tem-se:

$$A_{21} = -1; \quad A_{31} = 0; \quad A_{41} = 0; \quad A_{23} = -1; \quad \dots \quad (3.16)$$

Com essas definições tem-se:

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

## 3.2 Equação de Langevin - Modelo de Rouse

Assume-se que cada monômero experimenta o coeficiente de fricção  $\zeta$  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  $\mathbf{F}(t)$ .

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 [20]:

$$\frac{\partial \mathbf{R}_i(t)}{\partial t} + \sigma \sum_{j=1}^N A_{ij} \mathbf{R}_j(t) = \mathbf{w}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{\zeta} \quad (3.17)$$

Aqui  $R_i$  é o vetor posição da  $i$ -ésima pérola (multifuncional, bifuncional ou monofuncional) e  $\zeta$  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 homogênia, de modo que todas as ligações sejam equivalentes. Isto é refletido na constante  $\sigma$ , 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.(3.17) 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 [20]. A Eq. (3.17) relata o equilíbrio entre a força de atrito dos monômeros de  $N$ , suas interações, as forças agindo sobre eles e a força aleatória estocástica.

Mais compactamente, a Eq.(3.17) se lê:

$$\frac{\partial \mathbf{R}(t)}{\partial t} + \sigma \mathbf{A} \mathbf{R}(t) = \mathbf{w}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{\zeta}, \quad (3.18)$$

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.(3.18) pode ser escrita, apos algumas operações matematicas, como

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1} \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta}. \quad (3.19)$$

A Eq.(3.19) representa o deslocamento médio de dos polimeors sob a ação das forças arbitrárias externas. A Eq.(3.19) 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

$$\mathbf{F}_m(t) = F_0 \theta(t) \mathbf{e}_y \quad (3.20)$$

e  $\mathbf{F}_j(t) = 0$  para  $j \neq m$ .

Esta última equação  $\theta(t)$  é a função de passo Heaviside. Escreve-se a equação (3.20) mais formalmente introduzindo o vetor coluna  $\mathbf{u}_m = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0, 0)^T$ . Logo,

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_m(t) \mathbf{u}_m. \quad (3.21)$$

Agora se obtém a dinâmica do centro de massa (CM) sobre  $\mathbf{F}$ , Eqs. (3.20) e (3.21). Utilizando a definição do CM e 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:

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Y_i(t) \rangle = \frac{1}{N} \mathbf{u} \cdot \langle \mathbf{Y}(t) \rangle \quad (3.22)$$

com  $\mathbf{Y} \equiv (\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_N)^T$ . Utilizando a equação (3.19), têm-se da equação (3.22):

$$\begin{aligned} \langle Y_{CM}(t) \rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot e^{-\sigma(t-t')\Lambda} \cdot \mathbf{u}_m \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{u} \cdot \frac{[-\sigma(t-t')\Lambda]^j}{j!} \cdot \mathbf{u}_m. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Pode-se ver que  $\mathbf{u} \cdot \Lambda = 0$  (a partir do  $\det \Lambda = 0$ ). Logo na soma sobre  $j$  somente o termo com  $j = 0$  sobrevive. Então a equação para o movimento do Centro de Massa é dada por:

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_m = \frac{F_0 t}{N\zeta}. \quad (3.24)$$

Era-se de esperar por razões físicas o deslocamento do centro de massa recupera o crescimento linear: a força total  $F_0$  sobre o sistema é equilibrada pela fricção total,  $N\zeta$ , o que leva a uma velocidade constante  $F_0/N\zeta$ . A determinação do deslocamento médio da  $m$ -ésima pérola com uma força constante agindo sobre ela é feita pela equação (3.19) onde movimento desta pérola na direção  $y$  é:

$$\begin{aligned} \langle Y_m(t) \rangle &= \frac{F_0}{\zeta} \sum_{i=1}^N \int_0^t dt' Q_{m,i} \exp[-\sigma \lambda_i(t-t')] Q_{i,m}^{-1} \\ &= \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma \zeta} \sum_{i=2}^N Q_{m,i} \frac{1 - \exp(-\sigma \lambda_i t)}{\lambda_i} Q_{i,m}^{-1}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde se define  $(\mathbf{Q}^{-1})_{i,m} \equiv Q_{i,m}^{-1}$ . No lado direito da equação (3.25) o movimento do CM separado pode ser visto da seguinte maneira: para qualquer estrutura conectada a matriz  $\mathbf{A}$  têm-se somente um autovalor igual a zero que se denota por  $\lambda_1$ . 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  $\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^T = N$ . Dai  $Q_{m,1} = Q_{1,m}^{-1} = 1/\sqrt{N}$  para todo  $m$  [20].

Uma condição diferente surge quando a força externa age sobre um monômero carregado contido no polímero. Quando a posição da carga no interior da estrutura aleatória, o conjunto-média de deslocamento do monômero pode ser calculado da equação (3.19) 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 equação (3.19), 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. (3.19) e Eq. (3.25)

$$\begin{aligned} \langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \langle Y_m(t) \rangle \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1}), \end{aligned} \quad (3.26)$$

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:

$$\begin{aligned}
\langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\exp[-\sigma(t-t')\Lambda]) \\
&= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{i=1}^N \exp[-\sigma\lambda_i(t-t')].
\end{aligned} \tag{3.27}$$

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

$$\langle\langle Y(t) \rangle\rangle = \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma N\zeta} \sum_{i=2}^N \frac{1 - \exp(-\sigma\lambda_i t)}{\lambda_i}. \tag{3.28}$$

onde  $\lambda_i$  são os autovalores da matriz de conectividade.

### 3.3 Módulo dinâmico complexo

Para as propriedades dinâmicas, além do deslocamento médio  $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$ , nos interessa as quantidades da mecânica de relaxamento, ou seja, o módulo dinâmico complexo  $G^*(\omega)$ . Para se obter o módulo dinâmico dependente de frequência consideraremos uma relação direta entre a viscosidade e módulo dinâmico complexo. Todas as definições para chegar nesta relação estão nas referências [18], [19], [21] e [20],  $G^* = i\omega\eta^*$ . Portanto temos  $\eta^*$  :

$$\eta^*(\omega) = \nu\kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{\tau_k/2}{1 + i\omega\tau_k/2}, \tag{3.29}$$

onde  $\nu$  é o número de segmentos poliméricos (pérolas) por unidade de volume.

Agora, devido à relação  $G^* = i\omega\eta^*$ , o módulo dinâmico  $G^*(\omega)$  é dado por:

$$G^*(\omega) = \nu\kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{i\omega\tau_k/2}{1 + (i\omega\tau_k/2)}. \tag{3.30}$$

Tendo em vista que estamos interessados na dependência da frequência do módulo dinâmico, apresentando algumas propriedades da GGS em termos reduzidas, como por exemplo, no caso do módulo dinâmico complexo  $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ , equivalente a parte real  $G'(\omega)$  e parte imaginária  $iG''(\omega)$  (conhecidos como módulo de armazenamento e módulo de perda). Para soluções muito diluídas e para  $\omega > 0$ , os módulos de armazenamento e perda no modelo de Rouse são dadas pelas equações:

$$G'(\omega) = \nu\kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{\omega^2}{\omega^2 + (2\sigma\lambda_i)^2} \quad (3.31)$$

$$G''(\omega) = \nu\kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{2\sigma\omega\lambda_i}{\omega^2 + (2\sigma\lambda_i)^2}. \quad (3.32)$$

Nas Eqs. 3.31 e 3.32,  $\lambda_i$  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 [18]. O fator 2 nos tempos de relaxamento  $\tau_i = \frac{1}{2\sigma\lambda}$  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  $\nu\kappa_B T \frac{1}{N} = 1$  e  $\sigma = 1$  nas Eqs. 3.31 e 3.32.

## 3.4 Modelo Semiflexível

### 3.4.1 Dinâmica

Neste projeto iremos incluir também a semiflexibilidade das redes poliméricas. A estrutura de um polímero é modelado como uma rede, que possui  $N$  pérolas localizadas  $r_i (i = 1, 2, \dots, N)$  conectadas por molas (ligações) de comprimento [7, 11, 22]

$$l_a = r_i - r_j. \quad (3.33)$$

Podemos expressar a Eq.3.33 acima através de uma matriz incidente  $\mathbf{G}$

$$l_a \equiv \sum_k (G^T)_{ak} r_k. \quad (3.34)$$

A matriz  $\mathbf{G}^T$  é a transposta da  $\mathbf{G}$ ; A matriz  $\mathbf{G} = (G_{ia})$  não tendo valor zero nos elementos em  $G_{ja} = -1$  e  $G_{ia} = 1$ , onde  $a$  é a ligação de uma pérola que tem  $j$  e  $i$  como início e fim respectivamente.

Para um polímero totalmente flexível, a energia potencial,  $V_R$ , entre as perólas é puramente harmônica. Expressando as ligações através dessas variáveis,  $V_R$  é diagonal,

$$V_{STP}(l_a) = \frac{K}{2} \sum_a l_a^2, \quad (3.35)$$

onde  $K$  é a constante elástica da mola igual  $3k_B T/l^2$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura, e  $l_2$  é o valor quadrático do comprimento da ligação. Da Eq.(3.35) a GGS na condição de equilíbrio a correlação ligação - ligação  $\langle l_a \cdot l_b \rangle_R$  e, relação a distribuição de Boltzmann  $\exp(-V_{STP}/k_B T)$  desaparece.

Para polímeros semiflexível, as ligações são correlacionadas, suas orientações não são arbitrárias. Podemos generalizar a energia potencial,

$$V_{STP}(l_a) = \frac{K}{2} \sum_{a,b} \mathbf{W}_{ab}^{STP} l_a \cdot l_b, \quad (3.36)$$

onde  $W^{STP} = GG^T$ .

Assumindo que  $\mathbf{l}_a$  é dada pela distribuição de Gauss

$$\langle \mathbf{l}_a \cdot \mathbf{l}_b \rangle_{STP} = l^2 (\mathbf{W}^{-1})_{ab}. \quad (3.37)$$

Diante disso, temos uma relação entre energia potencial e o valor médio do produto das ligações. Seguindo a escolha tradicional [27], [29] temos

$$\langle \mathbf{l}_a \cdot \mathbf{l}_b \rangle = l^2. \quad (3.38)$$

Para ligações adjacentes,  $l_a$  e  $l_b$  referente a uma pérola  $i$

$$\langle \mathbf{l}_a \cdot \mathbf{l}_b \rangle = \pm l^2 q_i. \quad (3.39)$$

Aqui o parâmetro  $q_i$  reflete a semiflexibilidade da pérola  $i$ : o sinal positivo ou negativo de  $q_i$  depende da conexões da ligações  $l_a$  e  $l_b$ . O sinal positivo indica a orientação do sentido cabeça para cauda da estrutura e negativo para o caso contrário. Num espaço de três dimensões temos que o  $q_i$  se retrigir a  $q_i < 1/(f_i - 1)$ , onde  $f_i$  é a funcionalidade da pérola  $i$ . No limite  $q_i = 0$ , temos que um modelo flexível completo. Para as ligações não adjacentes  $l_a$  e  $l_c$ , temos um moledo que apresenta uma livre rotação,

$$\langle l_a \cdot l_c \rangle = \langle l_a \cdot l_{b_1} \rangle \langle l_{b_1} \cdot l_{b_2} \rangle \dots \langle l_{b_k} \cdot l_c \rangle l^{-2k} \quad (3.40)$$

onde  $a, b_1, b_2, \dots, b_k, c$  são pequenas partes entre a ligação  $l_a$  e  $l_b$ .

Substituído a Eq.3.34 na Eq.3.39

$$V_s(r_i) = \frac{K}{2} \sum_{k,n} A_{kn}^{STP} r_k \cdot r_n \quad (3.41)$$

onde  $A^{STP}$  é a chamada matriz dinâmica ou de conectividade e é dada por  $A^{STP} = GWG^T$

A semiflexibilidade é o modelo através das interações entre os vizinhos mais próximos de uma peróla. Em particular, introduzimos o parâmetro de rigidez, que estão relacionado com os pares de ligações adjacentes. Exemplificando, o parâmetro de rigidez  $q_i$  da peróla  $i$  que conecta as ligações  $l_a$  e  $l_b$  é definido como  $q_i \equiv \pm \langle l_a \cdot l_b \rangle / l^2$ , onde  $\langle \dots \rangle$  é o valor médio e  $l_2$  é o valor quadrático do comprimento da ligação e o sinal depende da orientação da ligação.

A dinâmica de uma rede de polímeros é descrita através da Equação de Langevin. Para a componente do eixo  $x$  do vetor posição  $r_i = x, y, z$  temos:

$$\tau_0 \frac{\partial}{\partial t} x_i(t) + \sum_{j=1}^N A_{ij}^{STP} x_j(t) = \tilde{f}_i(t)/K, \text{ para todos } i, \quad (3.42)$$

onde  $\tau_0 = \zeta/K$  é a constante de fricção,  $K$  é a constante de elástica. Em seguida,  $\tilde{f}_i(t)$  é a força de flutuação Gaussiana na componente  $x$  atuando na  $i$ th peróla, onde  $\langle \tilde{f}_i(t) \rangle = 0$  e  $\langle \tilde{f}_i(t) \tilde{f}_j(t') \rangle = 2K_B T \zeta \delta_{ij} \delta(t-t')$ .

### 3.4.2 Matriz do Modelo Semi-Flexível

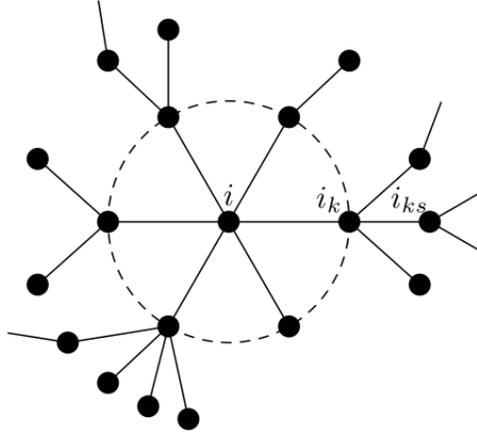
As interações entre as perólas são descritas através da dinâmica descrita pela matriz  $\mathbf{A}^{STP} = (A_{ij}^{STP})$ . Aqui será introduzida a notação conforme a figura. Tendo uma peróla qualquer  $i$  na estrutura, denotamos os seus vizinhos de  $i_k$  e os vizinhos mais próximo de  $i_{k_s}$ . Cada peróla  $i_k (k = 1, \dots, f_i)$  com funcionalidade  $f_{i_k}$  e com parâmetro de rigidez  $q_{i_k}$ . Logo cada peróla  $i_k$  tem como vizinho mais próximo a peróla  $i$  e  $f_{i_{k_s}} - 1$  perólas  $i_{k_s} (s = 1, \dots, (f_{i_{k_s}} - 1))$ . Com essa notação, temos que os elementos da diagonal da matriz  $\mathbf{A}^{STP}$  são dados por

$$A_{ii}^{STP} = \frac{f_i}{1 - (f_i - 1)q_i} + \sum_{i_k} \frac{(f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2}{1 - (f_{i_k} - 2)q_{i_k} - (f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2}. \quad (3.43)$$

Os elementos de  $\mathbf{A}^{STP}$  relacionados as perólas vizinhas são

$$A_{i i_k}^{STP} = \frac{1 - (f_i - 1)(f_{i_k} - 1)q_i q_{i_k}}{(1 - (f_i - 1)q_i)(1 - (f_{i_k} - 1)q_{i_k})}. \quad (3.44)$$

Para as mais próximas, temos:



**Figura 3.2** - Desenho esquemático da ligação ds peróla  $i$  com vizinha próxima e com a mais próximas de uma rede. Fonte: [22].

$$A_{ii_{k_s}}^{STP} = \frac{q_{i_k}}{(1 - (f_{i_k} - 2)q_{i_k} - (f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2)}. \quad (3.45)$$

Todos os outros elementos possuem valor zero.

As Eqs. (3.43)-(3.45) estão corretas quando observado numa situação onde as perólas  $i$ ,  $i_k$ ,  $i_{k_s}$ , isto é, funcionalidade  $f = 1$ . Neste caso, as equações com o fator  $(f_i - 1)$  podem ser simplificadas. Então, para uma peróla  $i$  com fucionalidade  $f_i = 1$  os elementos da diagonal de uma rede com  $N > 2$  da Eq.(3.43) [7], temos

$$A_{ii}^{STP} = 1 + \frac{(f_{i_1} - 1)q_{i_1}^2}{1 - (f_{i_1} - 2)q_{i_1} - (f_{i_1} - 1)q_{i_1}^2}. \quad (3.46)$$

Para os elementos não pertencentes a diagonal, para as perólas com os vizinhos próximos  $i_1$ , temos da Eq. (3.44)

$$A_{ii_k}^{STP} = -\frac{1}{(1 - (f_{i_1} - 1)q_{i_1})} \quad (3.47)$$

e que esta relacionado com a Eq.(3.45) para os vizinhos mais próximos, quando aplicamos  $k = 1$ . Então, se uma pérola  $i$  esteja na periferia da rede não há parâmetro de rigidez ( $q_i$ ) associado a este, Eqs.(3.45) - (3.47). A mesma conclusão pode ser feita para as perólas que não esteja na periferia ( $f_i > 1$ ), mas  $m \leq f_i$  para os vizinhos próximos, sendo  $i_s$  com  $s = f_i - m + 1, \dots, f_i$  são perólas periféricas ( $f_i = 1$ ). Neste caso a Eq.(3.43) fica

$$A_{ii}^{STP} = \frac{f_i}{1 - (f_i - 1)q_i} + \sum_{i_k=1, i_k \neq i_s}^{f_i - m} \frac{(f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2}{1 - (f_{i_k} - 2)q_{i_k} - (f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2} \quad (3.48)$$

e para o  $i_s$  Eq.(3.44) fica

$$A_{i_s}^{STP} = \frac{1}{(1 - (f_i - 1)q_i)}. \quad (3.49)$$

Depois da construção da matriz dinâmica do modelo semiflexível  $A^{STP}$ , teremos os autovalores desta matriz que chamaremos de  $\lambda^{STP}$ . Com estes autovalores iremos calcular o deslocamento medio, através da equação:

$$\langle\langle Y(t) \rangle\rangle = \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma N\zeta} \sum_{i=2}^N \frac{1 - \exp(-\sigma \lambda^{STP} t)}{\lambda^{STP}}. \quad (3.50)$$

Em seguida iremos calcular os módulos dinâmicos de armazenamento  $G'$  e perda  $G''$ , conforme a equação:

$$G'(\omega) = \nu \kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{\omega^2}{\omega^2 + (2\sigma \lambda^{STP})^2} \quad (3.51)$$

$$G''(\omega) = \nu \kappa_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{2\sigma \omega \lambda^{STP}}{\omega^2 + (2\sigma \lambda^{STP})^2}. \quad (3.52)$$

# Resultados

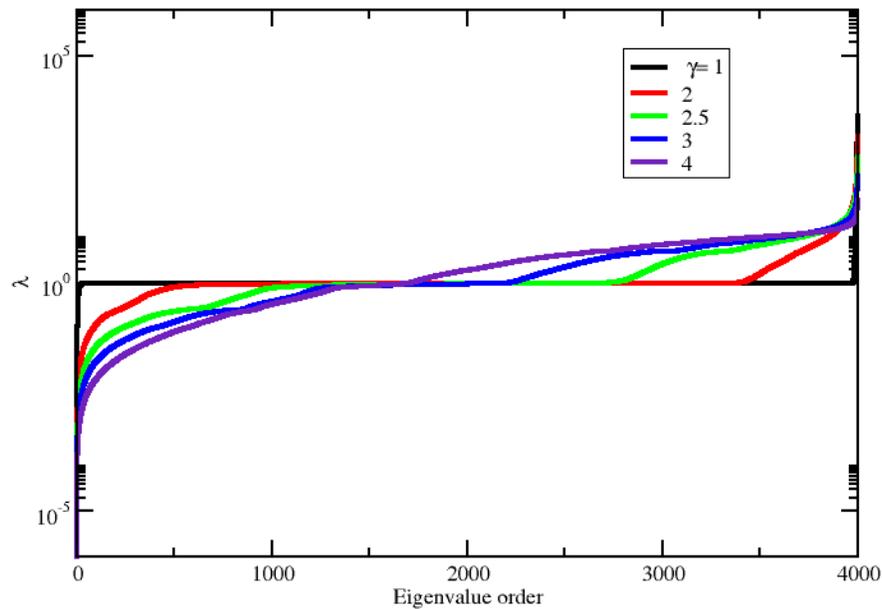
Neste capítulo iremos analisar os dados obtidos através do programa elaborado para uma rede Livre de Escala (GSFN) com aplicação do modelo dinâmico semiflexível. Sendo mais exato, focar-se-á nos módulos de armazenamento e perda e no deslocamento médio. No Capítulo 3 mostrou-se que todas as grandezas acima mencionadas dependem somente dos autovalores da matriz de conectividade, cujo espectro será estudado em detalhes na próxima seção. Neste capítulo monitoramos em detalhes a influência dos quatro parâmetros considerados sobre a dinâmica das redes poliméricas. O parâmetro que altera a topologia da rede é  $\gamma$  e o parâmetro de rigidez é  $q$ , com valores entre 0 (rede completamente flexível) e 1 (rede completamente rígida). O algoritmo que constrói a rede fixa a priori o grau mínimo  $K_{min}$  e o grau máximo  $K_{max}$  permitido para cada nó.

## 4.1 Espectro dos autovalores da Matriz Dinâmica

Nas figuras (4.1) e (4.2) monitoramos a influência do parâmetro  $\gamma$  no espectro dos autovalores, mantendo constantes os parâmetros  $q$ ,  $K_{min}$  e  $K_{max}$ . Os resultados plotados nas duas figuras correspondem aos autovalores de  $S = 100$  GSFNs com  $N = 4000$  nós e aparecem em ordem progressiva. O grau mínimo  $K_{min}$  e o grau máximo permitido  $K_{max}$  são iguais a 2 e  $N - 1 = 3999$ , respectivamente. Na figura (4.1) o parâmetro de rigidez  $q$  é igual a 0.1, enquanto na figura 4.2 teremos o parâmetro  $q$  igual a 0.5. Para um melhor entendimento dos resultados consideramos os mesmos valores para o parâmetro  $\gamma$ : 1.0, 2.0, 2.5, 3.0 e 4.0.

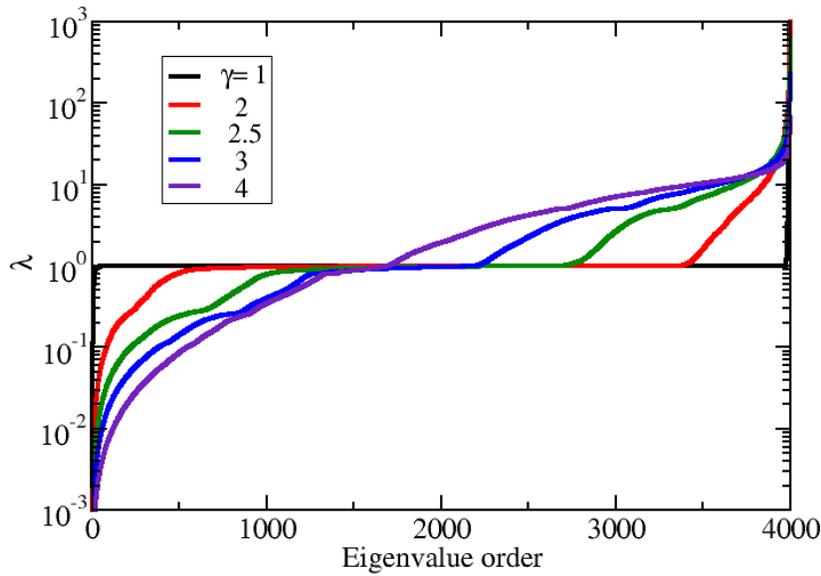
Podemos observar que não há uma grande diferença de compartimento nos dois gráficos onde os valores do parâmetro  $\gamma$  são os mesmos, mas a rigidez das redes aumenta de 0.1 a 0.5. No geral, temos mudança de estrutura topológica da rede de tipo estrela ou cluster de estrelas, com  $\gamma$  baixo, para redes onde predomina nós com o mesmo grau, mais exato igual ao grau mínimo  $K_{min}$ , com  $\gamma$  alto. Para valores altos de  $\gamma$  encontramos redes de "tipo-espinha de peixe" ou "tipo-dendrímero" para  $K_{min} \geq 3$  ou redes mais lineares para  $K_{min} = 2$ . Essa transição topológica de redes com  $\gamma$  pequeno para redes com  $\gamma$  alto pode ser também visualizada através da degenerescência do autovalor  $\lambda = 1$ . Por exemplo para uma estrela completamente flexível ( $q = 0$ ) com  $N$  nós encontraremos somente três autovalores:  $\lambda_1 = 0$ ,  $\lambda_2 = \dots = \lambda_{N-1} = 1$  e  $\lambda_N = N$ . Se a rede é considerada semiflexível ( $q > 0$ ) a degenerescência do

autovalor  $\lambda = 1$  se mantém, porém o valor será igual a  $f/(q+f)$ , onde  $f$  é o grau dos nós. Para  $\gamma$  pequeno, que corresponde as redes de tipo estrela ou estrelas agrupados, encontramos uma alta degenerescência do autovalor  $\lambda = 1$ . Para altos valores de  $\gamma$ , temos uma diminuição da degenerescência desse autovalor, comportamento característico de uma rede com um número elevado de segmentos lineares. No limite de  $\gamma$  extremamente alto encontramos somente redes com nós que tem o mesmo grau,  $K_{min}$ . Quando  $K_{min} = 2$  teremos uma rede linear e para  $K_{max} \geq 3$  encontraremos uma rede de "tipo-espinha de peixe" ou "tipo-dendrímico". O número de aparição de  $\lambda = 1$  diminui com o aumento de  $\gamma$ , claramente visível nas duas figuras. Percebe-se que mudando o parâmetro de rigidez  $q$  de 0.1 (figura (4.1)) para 0.5 (figura (4.2)), o comportamento qualitativo não muda drasticamente. Percebemos somente um aumento nos valores numéricos dos autovalores quando o  $q$  aumenta, mantendo-se constante a degenerescência.



**Figura 4.1** - Autovalores para redes com  $\gamma$  variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0),  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$  e com  $q = 0.1$

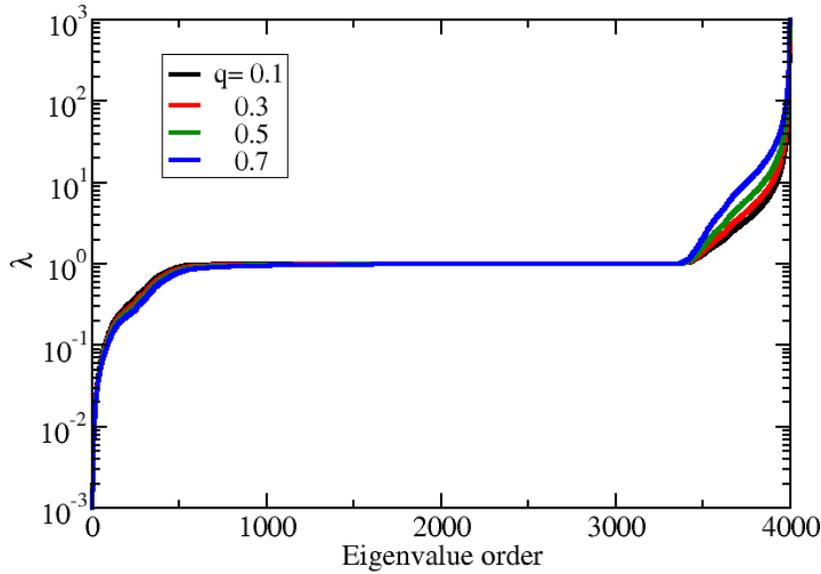
Nas figuras (4.3) e (4.4), mantemos constantes os parâmetros  $K_{min}$  e  $K_{max}$  e o parâmetro responsável pela mudança na topologia das redes,  $\gamma$ , igual a 2 para a Fig. (4.3) e 2.5 na Fig. (4.4). Nos dois gráficos estudamos a influência do parâmetro de rigidez  $q$ , que foi variado de 0.1 a 0.7. O que podemos observar nos dois casos é que há uma inversão de comportamento com a incrementação de  $q$ . Para valores menores que  $\lambda \approx 1$ , temos que para  $q$  com o valor maior, tem-se autovalores menores. Já na região com  $\lambda \approx 1$ , temos uma degenerescência em ambos os casos, mas podemos observar que na Fig. (4.4), para  $\gamma = 2.5$ , a degenerescência é menor. Esse comportamento é justificado devido a mudança de  $\gamma$  que muda a topologia das redes. Observa-se que quanto maior o valor de  $\gamma$ , menor será a degenerescência devido ao aumento (em média) do número de segmentos lineares das redes. Na região com  $\lambda$  maior que 1, podemos



**Figura 4.2** - Autovalores para redes com  $\gamma$  variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0),  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$  e com  $q = 0.5$

observar que quanto maior o valor de  $q$  temos maiores valores de  $\lambda$  e uma maior inclinação da curva. Podemos concluir que o aumento do parâmetro de rigidez  $q$ , para as mesmas redes, influencia mais os valores numéricos dos autovalores, que fica mais pronunciado nas regiões com autovalores baixos ou altos, do que a degenerescência deles.

Na figura (4.5), analisamos o comportamento do espectro dos autovalores com a variação do grau mínimo permitido  $K_{min}$ , que será igual a 2, 3, 5 e 10. Neste gráfico fixamos os valores de  $\gamma = 2.5$ , do parâmetro de rigidez  $q = 0.3$  e do grau máximo permitido  $K_{max} = 3999$ . Realizando a comparação com a Fig. (4.4), temos uma maior degenerescência em  $\lambda \approx 1$  de modo que podemos observar menores quantidades de autovalores menores que 1 e similar para autovalores maiores que 1. Nesta condição, temos na Fig. (4.5) o autovalor mínimo  $\lambda_{min} \approx 0.001$  e o autovalor máximo  $\lambda_{max} \approx 32$ . Aumentando o  $K_{min}$  o número de segmentos lineares diminui devido ao fato que iremos ter de grupos de estrelas de tamanho cada vez maior, mais exato o tamanho mínimo permitido é  $K_{min}$ . Desta maneira teremos uma degenerescência maior para o autovalor  $\lambda \approx 1$ .

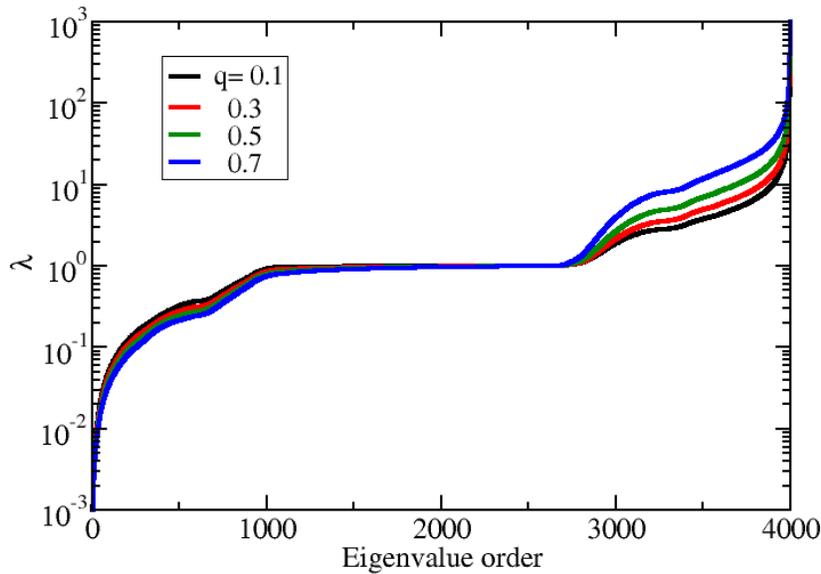


**Figura 4.3** - Autovalores para GSFN com  $\gamma = 2$  e o  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$  e com  $q$  variável: (0.1, 0.3, 0.5, 0.7).

## 4.2 Módulos Complexos Dinâmicos: Armazenamento ( $G'$ ) e Perda ( $G''$ )

Nesta seção, iremos analisar a dinâmica de relaxação focando no módulo complexo, com sua parte real: o módulo de armazenamento  $G'(\omega)$  e sua parte imaginária: o módulo de perda  $G''(\omega)$  dado pelas Eqs (3.31) e (3.32), onde consideramos que  $\nu k_B T/N = 1$  e  $\sigma = 1$ .

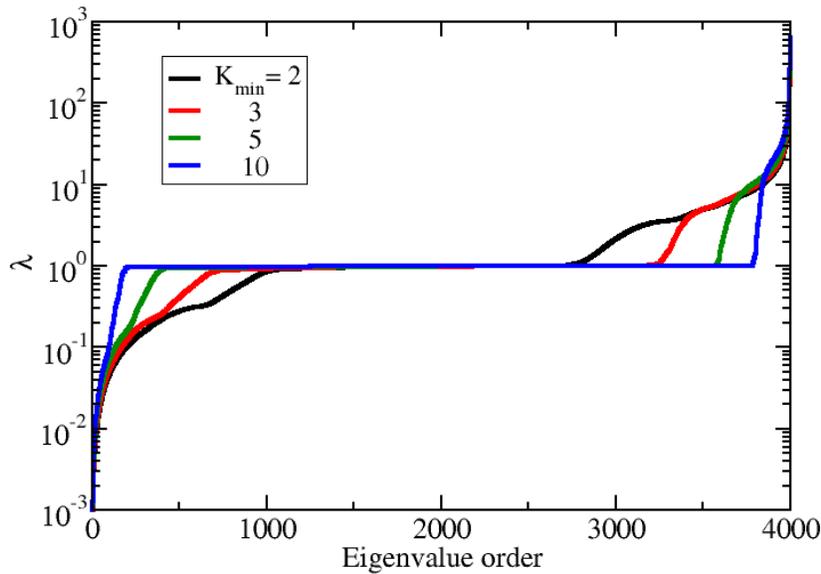
Nas figuras (4.6) e (4.7) foi plotada em dupla escala logarítmica o módulo de armazenamento  $G'(\omega)$  para  $S = 100$  realizações e com redes de tamanho  $N = 4000$  monômeros. Nas duas figuras o grau mínimo e máximo permitido é dado por  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$  e  $\gamma$  foi variando, com valores iguais a (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0). Mantemos para a Fig. (4.6) o parâmetro de rigidez  $q = 0.1$  e para a Fig. (4.7)  $q = 0.5$ . 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  $\log_{10} \omega$ . Imediatamente o que resulta a partir destas figuras são os comportamentos nos dois limites: de frequências muito baixas e muito altas, ou seja, uma lei de potência com a mesma inclinação e um relevo, respectivamente. Na faixa intermediária de frequências pode-se ver a influência da topologia da rede. Em geral o regime de frequência intermediária é de mais interesse, uma vez que o comportamento para  $\omega$  muito grande e muito pequeno acontece da mesma forma em todas os sistemas. É relativamente fácil mostrar que para qualquer rede polimérica no limite de



**Figura 4.4** - Autovalores para GSFN com  $\gamma = 2.5$  e o  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$  e com  $q$  variável:  $(0.1, 0.3, 0.5, 0.7)$ .

frequências muito baixas o módulo de armazenamento  $G'(\omega)$  mostra uma dependência  $\omega^2$  e no limite de altas frequências  $G'(\omega)$  tende a um platô. Em relação às curvas obtidas na região intermediária, observa-se um conjunto de declives semelhantes e que todas as curvas correspondentes a diferentes valores de  $\gamma$  tendem a permanecerem juntas. Estes declives podem ser enquadradas (para as duas figuras) entre dois casos limites: topologia de tipo estrelas ligadas entre si para  $\gamma$  muito pequeno (1.0 no nosso caso) e segmentos lineares com bastantes monômeros com grau maior do que 2 para  $\gamma = 4.0$  nas figuras. Para as duas figuras podemos observar que existe uma região de mais ou menos uma ordem de magnitude aonde as curvas tem um declive constante na região intermediária:  $\gamma = 3$  na Fig. (4.6) e  $\gamma = 2.5$  na Fig. (4.7). O declive nas duas figuras é próximo a 0.8. O significado físico é que neste nível, ocorre um cancelamento do comportamento de tipo estrela simples (veja o surgimento do pico para  $\gamma = 1$ ) com estruturas de tipo dendrímero ou polímeros com muitas ramificações (ou fractais) [12] e no mesmo tempo a formação de uma estrutura mais linearizada. Destas figuras podemos concluir que o fator de parâmetro de rigidez  $q$  alterado de 0.1 para 0.5, aumenta o modelo de armazenamento fato observado mais nitidamente quando aumenta também o  $\gamma$ . Contudo, as curvas se apresentam mais diferentes para menores valores de  $\gamma$  do que para maiores.

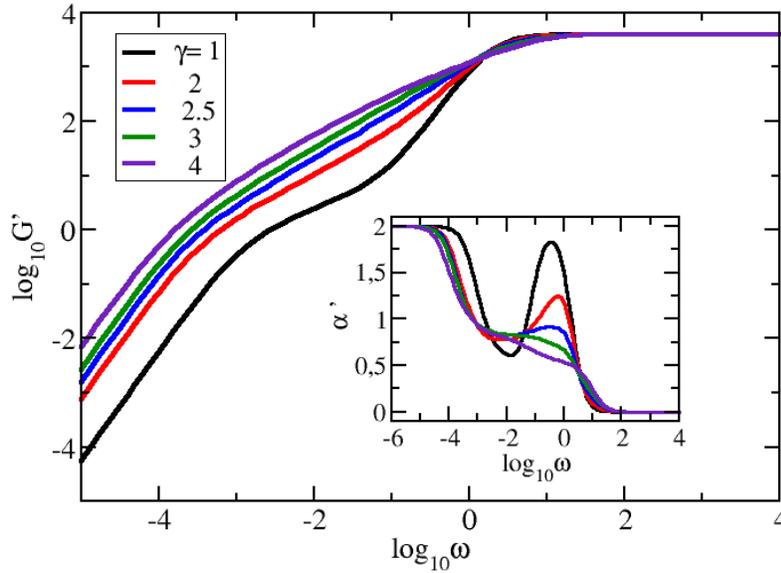
Na figura 4.8, estudamos outra situação: deixamos o parâmetro de rigidez  $q$  variável e outros parâmetros estão fixos. Temos agora  $\gamma$  igual a 2.5 e o parâmetro  $q$  será variado:  $q = (0.1, 0.3, 0.5, 0.7)$ .



**Figura 4.5** - Espectro de autovalores para GSFN com  $\gamma = 2.5$  e o  $K_{min}$  variável: (2, 3, 5, 10),  $K_{max} = 3999$  e com  $q = 0.3$ .

Observamos de uma forma geral o mesmo comportamento em relação as figs. (4.6) e (4.7), ou seja, os casos limites: para frequências muito baixas o módulo de armazenamento  $G'(\omega)$  mostra uma dependência  $\omega^2$  e para altas frequências  $G'(\omega)$  tende a um platô, proporcional ao  $N$  (o número de monômeros). Em relação às curvas obtidas na região intermediária, observa-se um conjunto de declives semelhantes e poucos separados, ou seja poucas diferenças essenciais. Estes declives tornam-se mais nítidos em casos limitantes (para nossa escolha) quando  $q = 0.1$  e  $q = 0.7$ . No casos de  $q = 0.7$ , nota-se há a formação de um decaimento mais monótono, comportamento muito parecido com as estruturas com muitas ramificações ou fractais. Observamos que na região intermediária (até  $\omega^0$ ) tem-se que quanto mais incrementamos o  $q$ , mais aumenta o valor do  $G'(\omega)$ . Para valores de  $\omega > 0$  é visto uma inversão que depois se estabiliza na região do platô. A explicação para esse fato é dada pela densidade de autovalores, que para esse caso é apresentado na Fig. (4.4). Podemos concluir que, para regiões de baixas frequências, quanto maior a  $q$ , maior será o módulo de armazenamento. Para regiões com frequências altas, temos que o armazenamento aumenta para valores pequenos de  $q$ , antes de ficar igual (um platô) para todos os valores do  $q$ .

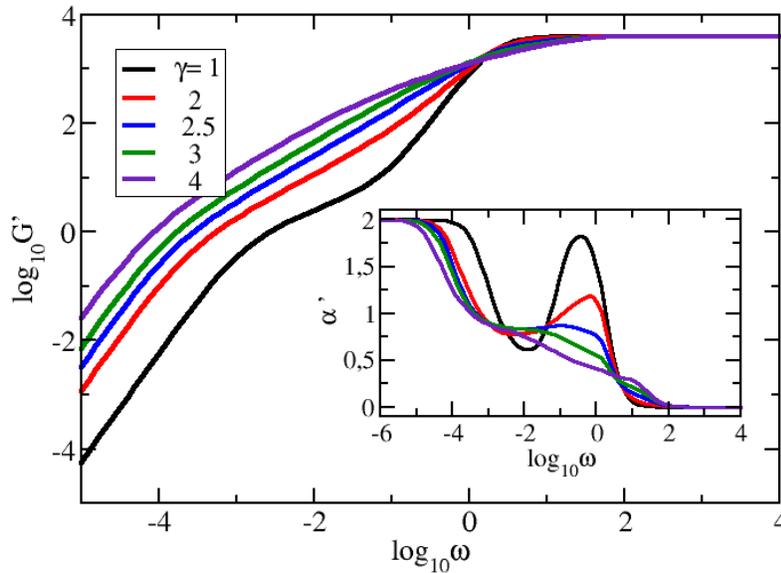
Na figura 4.9, focamos na variação do grau mínimo permitido ( $K_{min}$ ) para os valores 2, 3, 5 e 10, fixando constantes outros parâmetros:  $K_{max} = 3999$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.3$ . Do ponto de vista topológico as redes criadas terão estrelas maiores quando o  $K_{min}$  é maior. É importante lembrar que para  $K_{min} = 5$  as redes contém estrelas que tem no mínimo 5 monômeros, enquanto para  $K_{min} = 10$  o tamanho mínimo



**Figura 4.6** - Módulo de armazenamento de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ ,  $\gamma$  variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e  $q = 0.1$ .

das estrelas das redes é 10. Devido a esse fato o espectro dos autovalores fica mais degenerado com o aumento do  $K_{min}$ , que para o módulo de armazenamento se observa diretamente pelo surgimento do pico na região de  $\omega^1$ . Para frequências intermediárias baixas observamos que quanto menor for o grau mínimo permitido, teremos valores maiores para  $G'(\omega)$ . Para frequências altas percebemos um comportamento bastante similar ao da Fig. (4.8), possuindo o mesmo valor para região de platô, igual a  $\log_{10}N = \log_{10}4000$ . Para frequências baixas a topologia da rede não influencia, então temos o mesmo comportamento para todos os  $K_{min}$ .

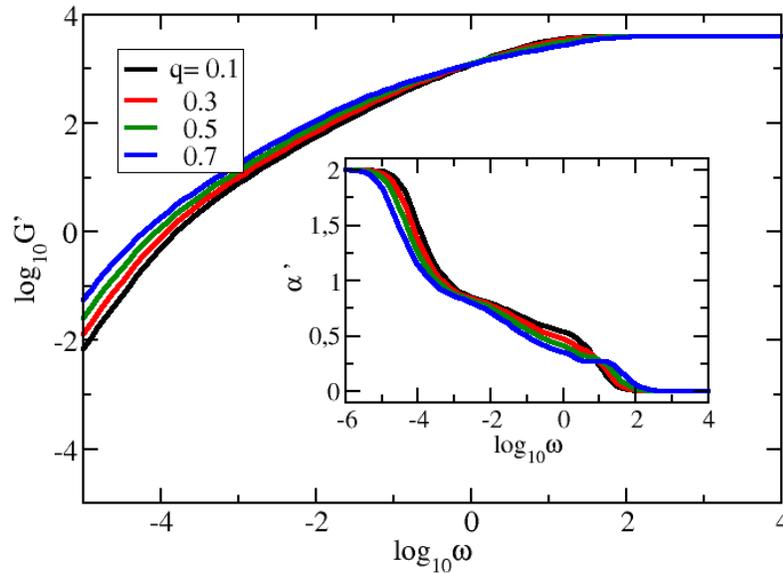
Nas figuras (4.10) e (4.11) são exibidas em dupla escala logarítmica o módulo de perda, (3.32), para GSFNs com grau mínimo e máximo permitido dado por  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$  e  $\gamma$  variando de (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0). Mantemos para a Fig. 4.10 o parâmetro de rigidez  $q = 0.3$  e para a Fig. 4.11  $q = 0.7$ . 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. As estruturas particulares de GSFNs são reconhecidas somente na região intermediária de  $\omega$  [12, 28], 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. Contudo, as curvas que correspondem aos menores valores de  $\gamma$  são mais diferentes do que as curvas para os maiores valores. Notavelmente, neste caso é observado na



**Figura 4.7** - Módulo de armazenamento de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ ,  $\gamma$  variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e  $q = 0.5$ .

região intermediária das frequências (até  $\omega^0$ ) 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  $\alpha'' \approx 0.75$ , e maior para  $q = 0.3$ . Para  $\gamma \geq 3.0$  esta região de declive constante desaparece. Podemos observar um comportamento similar ao módulo de armazenamento (Ver figuras (4.8) e (4.9)), com alteração do parâmetro de rigidez  $q$  de 0.3 para 0.7, é visto um maior espaçamento entre as curvas, representando um maior valor de  $G''(\omega)$  para baixas frequências. Situação bem vista, para  $\gamma > 1$ . Na região intermediária alta (á mais ou menos  $\omega^4$ ), observamos um pico mais evidente para valores baixos de  $\gamma$ , no caso das duas figuras  $\gamma = 1$ . Esse pico, que se deve a existência de estrelas maiores nas redes, fica menos evidente e mais próximo de  $\omega^0$  para valores maiores de  $\gamma$ .

Na figura (4.12), temos a representação de  $G''(\omega)$  mudando o valor do grau mínimo permitido ( $K_{min}$ ) para 3 e fixando  $K_{max} = 3999$ ,  $\gamma = 2.5$  e variando o parâmetro de rigidez  $q$  para 0.1, 0.3, 0.5 e 0.7. Observa-se que para frequências intermediárias baixas temos que as curvas apresentam valores bem próximos para  $G''(\omega)$ , apresentando poucas variações com a mudança de  $q$  até na região próxima de  $\omega^0$ . Esse declive é igual a 0.75 e se estende por mais de três ordens de grandeza, observado também para as mesmas redes na ausência da semiflexibilidade ( $q = 0.0$ ) [12]. Para frequências intermediárias altas, é visto um afastamento das curvas principalmente para  $q = 0.7$ . Para todas as figuras as redes são idênticas, mudando somente o parâmetro de rigidez. Então, podemos concluir que o aumento da rigidez



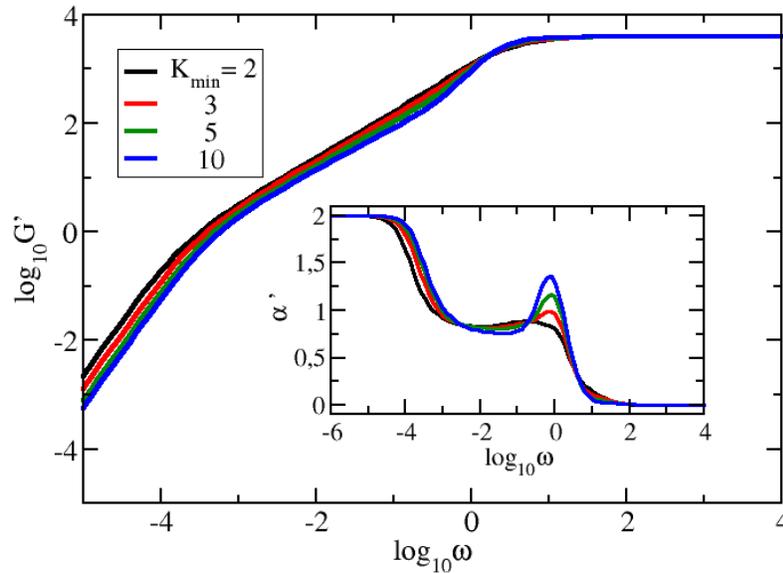
**Figura 4.8** - Módulo de armazenamento de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.1, 0.3, 0.5$  e  $0.7$ .

faz aparecer um pico para frequências mais ou menos em torno de  $\omega^2$ . Um estudo mais detalhado do  $\alpha''$  mostra uma pequena região com declive constante com valor aproximado  $-0.4$  para  $\omega \approx 10$ . Esse declive constante é alterado conforme incrementados os valores  $q$ .

Analisamos agora o módulo de perda  $G''(\omega)$  para redes GSFN com valores de grau máximo permitido ( $K_{max}$ ) variável: 40, 80, 200, 3999, mantendo-se fixos outros parâmetros:  $K_{min} = 2$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.1$ . Podemos verificar através da 4.13 que variação do  $K_{max}$  pouco influencia o comportamento do módulo de perda, diferente do caso quando o  $K_{min}$  foi variado. Porém, é importante notar que na região de frequências intermediárias baixas (até  $\omega \approx 0.1$ ) a diminuição do  $K_{max}$  faz com que o comportamento de escala sumirá.

## 4.3 Deslocamento Médio

Nesta seção focaremos no deslocamento médio ao longo da direção  $y$ , Eq. ((3.21)), com a média sobre as forças aleatórias  $f_i(t)$ , com média zero e variação proporcional a função delta. Nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 foram plotados em dupla escala logarítmica o deslocamento médio para GSFNs com  $S = 100$  e  $N = 4000$ . Foi exibido os resultados de  $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$  para vários parâmetros variáveis, tais como

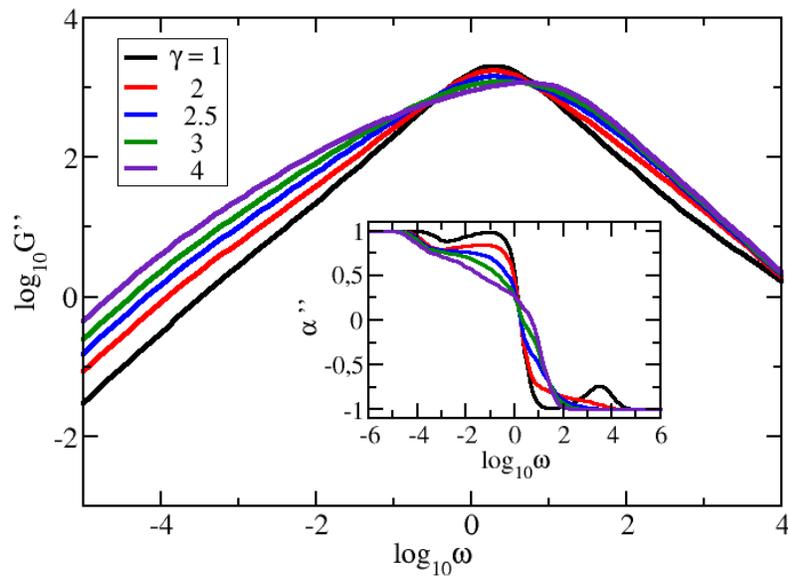


**Figura 4.9** - Módulo de armazenamento de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $K_{min}$  variando (2, 3, 5, 10),  $K_{max} = 3999$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.3$ .

$\gamma$  (Fig. 4.14),  $q$  (Fig. 4.15) e  $K_{min}$  (Fig. 4.16) com o restante dos parâmetros sendo constantes. No inset de cada figura também é mostrado a derivada  $\alpha = \frac{d(\log_{10}\langle\langle Y(t) \rangle\rangle)}{d(\log_{10}\omega)}$ . Para todas as curvas pode-se claramente notar os casos limitantes, nominalmente uma dependência de tempo linear, ou melhor dizer uma difusão normal, 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 [12, 28]. A situação mais interessante corresponde ao domínio de tempo intermediário, que será analisado para as seguintes três figuras.

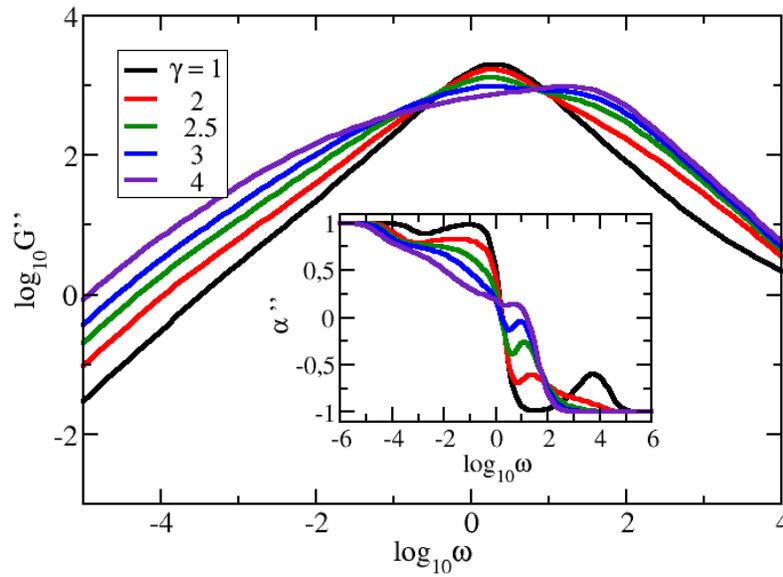
Podemos observar, através da Fig. (4.14), com o incremento dos valores de  $\gamma$ , tem-se uma diminuição do declive das curvas de forma a se observar um comportamento linear. Esta descoberta pode ser relacionada à cancelamento do compartimento puramente estrela ou estrelas ligadas entre si ( $\gamma$  pequeno) e redes lineares mas com bastante ramificações ( $\gamma$  grande). Esse comportamento é devido que quanto maior o valor  $\gamma$ , teremos uma rede mais linear, porém também teremos vértices com grau maior do que 2. Assim, obtém-se um tempo de deslocamento menor quando as redes tem mais estrelas ( $\gamma$  pequeno), mas o regime de difusão normal é atingido mais rápido.

Na Fig. 4.15 analisamos a influência do parâmetro de rigidez  $q$  quando outros parâmetros são constantes. Para essa escolha de parâmetros não observamos grandes diferenças entre curvas, somente

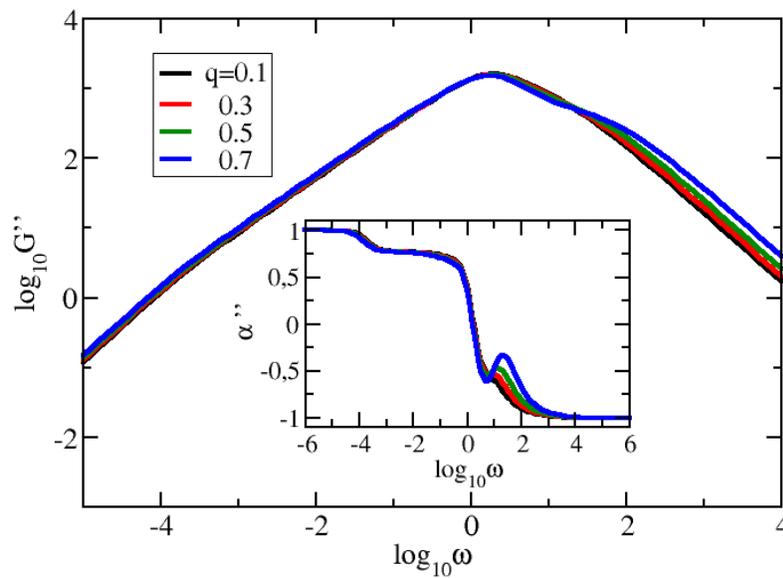


**Figura 4.10** - Módulo de perda de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ ,  $\gamma$  variando  $(1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0)$  e  $q = 0.3$ .

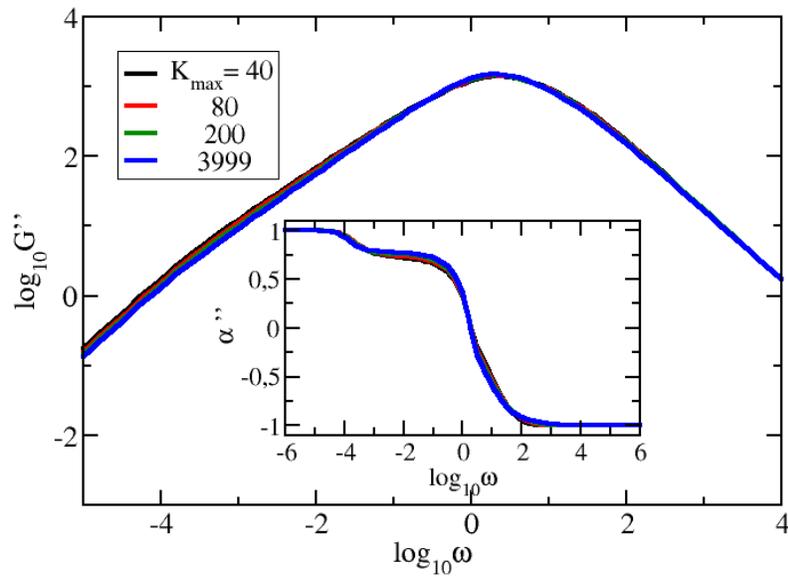
um pequeno aumento do deslocamento para tempos intermediários baixos. Na Fig. 4.16 foi variado o  $K_{min}$  e outros parâmetros se mantêm constantes. Aumentando o valor do  $K_{min}$  se observa um aumento da largura da região de declive constante, situada na região de tempo intermediário, mantendo o mesmo valor do declive, mais exato  $\alpha \approx 0.22$ . O melhor alargamento para nossa escolha de parâmetros acontece para  $K_{min} = 5$  e para  $K_{min} > 5$  surge um pico de mínimo para frequências  $\omega \approx 10$ . Podemos concluir que o aumento do grau mínimo permitido pode ser um mecanismo muito eficaz de aumentar a largura da região com declive constante.



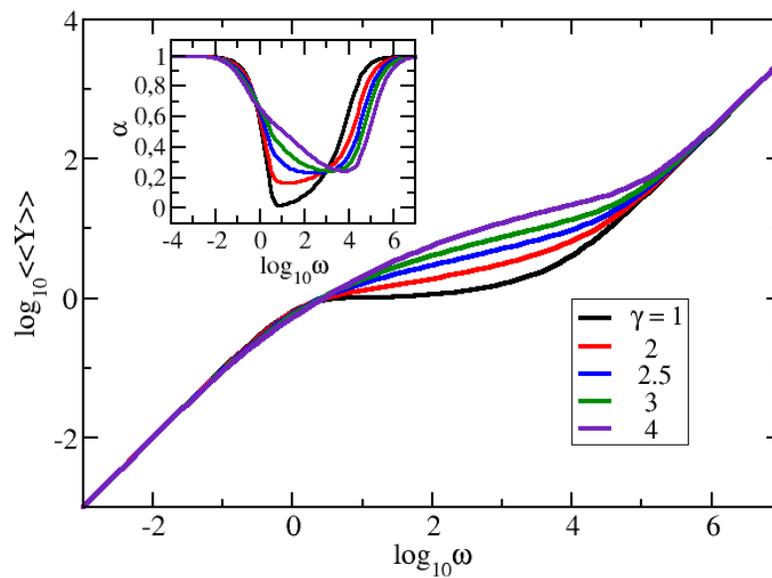
**Figura 4.11** - Módulo de perda de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ ,  $\gamma$  variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e  $q = 0.7$ .



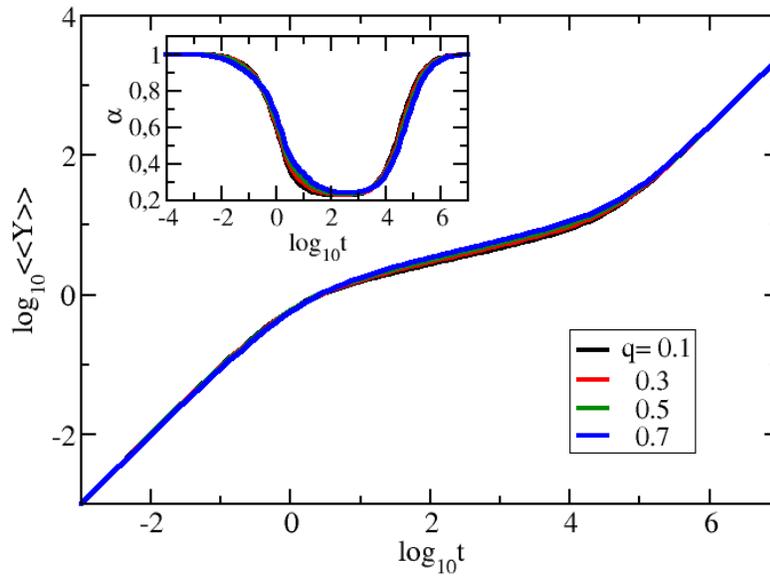
**Figura 4.12** - Módulo de armazenamento para GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (3, 3999)$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.1, 0.3, 0.5$  e  $0.7$ .



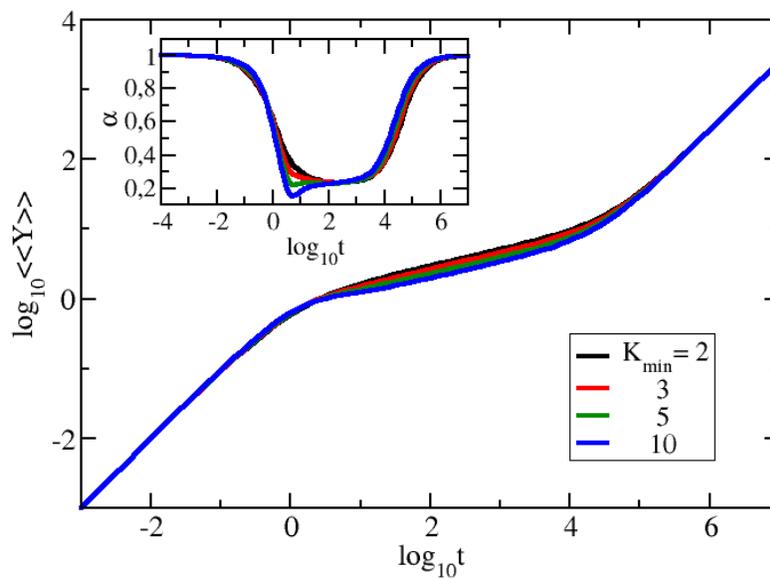
**Figura 4.13** - Módulo de perda de uma GSFN para  $S = 100$ ,  $K_{min} = 2$ ,  $K_{max}$  variável: (40, 80, 200, 3999),  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.1$ .



**Figura 4.14** - Deslocamento médio e suas derivadas para GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (2, 3999)$ ,  $\gamma$  variando (1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0) e  $q = 0.3$ .



**Figura 4.15** - Deslocamento médio e suas derivadas para GSFN para  $S = 100$ ,  $(K_{min}, K_{max}) = (3, 3999)$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.1, 0.3, 0.5$  e  $0.7$ .



**Figura 4.16** - Deslocamento médio e suas derivadas para GSFN para  $S = 100$ ,  $K_{min}$  variando  $(2, 3, 5, 10)$ ,  $K_{max} = 3999$ ,  $\gamma = 2.5$  e  $q = 0.3$ .

---

# Conclusão

---

Neste trabalho foi analisado o comportamento da rede livre de escala "tipo-árvore" elaborada no artigo "*Relaxation dynamics of generalized scale-free polymer networks*" [12] através do modelo semi-flexível onde se acrescenta o parâmetro de rigidez ( $q$ ). Esse parâmetro permite que possamos analisar a interação do monômero com o seu próximo vizinho e com o vizinho mais próximo. Diante disso, é necessário a construção de uma matriz dinâmica cujos os elementos retratem esse comportamento de interação; assim como a determinação dos autovalores desta matriz.

Na primeira parte deste trabalho abordou-se conceitos relevantes como redes complexas e 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. O modelo Rouse negligencia algumas interações, tais como: interações hidrodinâmicas, efeito de volume excluído e efeitos de emaranhamento ou rigidez. Em seguida, realizamos a análise sobre o modelo Semi-flexível, mostrando a construção do modelo matematicamente e fisicamente.

A dinâmica de relaxamento do modelo Semi-flexível foram completamente solucionadas pelo conhecimento de todo o espectro de autovalores da matriz dinâmica. O espectro de autovalores mostra uma dependência de  $\gamma$  e no parâmetro de rigidez  $q$ . Aumentando o valor de  $q$  observa-se o aparecimento de um gap no espectro, localizado entre  $\lambda = 1$  (exato para o modelo de Rouse) e o próximo autovalor mais alto. Este gap foi encontrado para todos os  $qs$  e fica mais amplo à medida que  $\gamma$  aumenta.

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  $G'(\omega)$  uma dependência de  $\omega^2$  e um valor constante, respectivamente, e para  $G''(\omega)$  uma dependência de  $\omega^1$  e  $\omega^{-1}$ , respectivamente. Na região de frequência intermediária, onde a topologia da estrutura entrará no processo, o parâmetro  $q$  desempenha uma regra. Notou-se que aumenta o módulo para todos os valores de  $\gamma$  quando incrementa o valor  $q$ . Quando variou-se o parâmetro  $q$ , para determinado  $\gamma$  observou-se várias regiões de declives constantes para diferentes valores do conjunto de parâmetros  $(K_{min}, \gamma)$ . Em relação ao deslocamento médio, com a incrementação dos valores de  $\gamma$  para um determinado  $q$ , é visto um maior declive na região intermediária. Na situação, em que temos uma mesma estrutura incrementando  $q$ , podemos observar pouca influência no deslocamento.

---

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] H. Jeong, B. Tombor, R. Albert, Z. N. Oltvani, and A. L. Barabási, *Nature (London)* **407**, 651 (2000).
- [2] A. Vázquez, R. Pastor-Satorras, and A. Vespignani, *Phys. Rev. E* **65**, 066130 (2002).
- [3] M. Faloutsos, P. Faloutsos, and C. Faloutsos, *Proc. ACM SIGCOMM, Comput. Commun. Rev.* **29**, 251 (1999).
- [4] J.-P. Onnela, K. Kaski, and J. Kertész, *Eur. Phys. J. B* **38**, 353 (2004).
- [5] C. von Ferber, T. Holovatch, Yu. Holovatch, and V. Palchykov, *Physica A* **380**, 585 (2007)
- [6] R. Guimerà, S. Mossa, A. Turtleschi, and L. A. N. Amaral, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 7794 (2005).
- [7] Galiceanu, Mircea and Reis, Adriane S and Dolgushev, Maxim, *Dynamics of semiflexible scale-free polymer networks, The Journal of chemical physics*, **141**, 144902 (2014).
- [8] C. Bustamante, J. F. Marco, E. D. Siggia, and S. Smith, *Science* **265**, 1599 (1994).
- [9] J. Käs, H. Strey, J. X. Tang, D. Finger, R. Ezzel, E. Sackmann, and P. A. Janmey, *Biophys. J.* **70**, 609 (1996).
- [10] M. Dolgushev, G. Berezovska, and A. Blumen, *Macromol. Theory Simul.* **20**, 621 (2011).
- [11] DOLGUSHEV, Maxim; BLUMEN, Alexander. *Dynamics of semiflexible chains, stars, and dendrimers, Macromolecules*, **42**, 5378 (2009).
- [12] JURJIU, Aurel; JÚNIOR, Deucilam Gomes Maia; GALICEANU, Mircea. *Relaxation dynamics of generalized scale-free polymer networks, Scientific reports*, **8**, 3731 (2018).
- [13] Kowalewska, A. et al. *Polymer Nano-Materials Through Self-Assembly of Polymeric POSS Systems. Silicon* **4**, 95–107 (2012).
- [14] REIS, Adriane da Silva; *Redes Complexas na Natureza*, **6**, Monografia (Graduação em Física)-Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, (2014).

- [15] Oliveira, Edieliton; *DINÂMICA DE POLÍMEROS DO TIPO REDES DE MUNDO PEQUENO*, Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, (2015).
- [16] ICMC, D. O., *Redes Complexas: conceitos e aplicações*, 2007.
- [17] A.L. Barabási and Eric Bonabeau. *Scale-free networks*, *Sci. Amer.*, (2003).
- [18] Doi, M. e Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [19] P.E.Rouse., *A theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*, *J.Chem.Phys.* **21**, 1272 (1953)
- [20] Gurtovenko, A. A. e Blumen, A., *Generalized Gaussian Structure: Models for Polymer Systems with Complex Topologies*, *Adv. Polymer Sci.*, **182**, 171 (2005).
- [21] Rubinstein, Michael and Colby, Ralph H., *Polymer physics*, *Oxford University Press New York*, **23**, (2003).
- [22] Qi, Yi and Dolgushev, Maxim and Zhang, Zhongzhi, *Dynamics of semiflexible recursive small-world polymer networks*, *Scientific reports*, **4**, 7576 (2014).
- [23] Galiceanu, M, *Relaxation dynamics of scale-free polymer networks*, *Physical Review E*, **4**, 041803 (2012).
- [24] WU, Jian; MATHER, Patrick T. *POSS polymers: physical properties and biomaterials applications* (2009).
- [25] P. Erdős and A. Rényi. *On the evolution of random graphs*, *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, **5**, pp. 17-60, (1959).
- [26] Watts, D. J. e Strogatz S. H. *Collective dynamics of small-world networks* *Nature*, **393** , 440 (1998).
- [27] Dolgushev, M. Berezovska, G. e Blumen, A. *Branched semiflexible polymers: theoretical and simulation aspects*, *Macromol. Theory Simul.*, **20**, 621–644 (2011).
- [28] 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.
- [29] Dolgushev, M. e Blumen, A., *Dynamics of semiflexible treelike polymeric networks*, *J. Chem. Phys.*, **131**, 044905 (2009).