

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

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS COMPLEXAS

Edieliton Silva de Oliveira

**Manaus
2020**

EDIELITON SILVA DE OLIVEIRA

DINÂMICA DE REDES POLIMÉRICAS COMPLEXAS

Tese apresentada a Universidade Federal do Amazonas como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obter o título de Doutor em física.

Prof. Dr. MIRCEA DANIEL GALICEANU

Orientador

Ficha Catalográfica

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

Oliveira, Edieliton Silva de
O48d Dinâmica de redes poliméricas complexas / Edieliton Silva de
Oliveira . 2020
96 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Mircea Daniel Galiceanu
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Dinâmica de polímeros. 2. Redes de mundo pequeno. 3.
Dinâmica de relaxamento. 4. Modelo de Rouse. 5. Redes
complexas. I. Galiceanu, Mircea Daniel. II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

SUMÁRIO

Agradecimentos	7
1 Introdução	10
2 Considerações iniciais	15
2.1 Polímeros	15
2.2 Redes Complexas	17
3 Fundamentação teórica	35
3.1 Estruturas Gaussianas Generalizadas	40
3.2 Polímeros semiflexíveis	47
3.3 Viscoelasticidade	53
4 Resultados e Discussões	57
4.1 Dinâmica de redes poliméricas de mundo-pequeno	57
4.1.1 Modelo de Rouse	57
4.1.2 Modelo semiflexível	63

	3
5 Conclusões	77
A Modelo de Rouse aplicado aos polímeros lineares	90

OLIVEIRA, EDIELITON S. Dinâmica de redes poliméricas complexas, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas para obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovado em: 04 de dezembro de 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu

Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

Prof. Dr. Marcus Werner Beims

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas

M. Galiceanu

Antonio de Macedo Filho

Marcus W. Beims

Puspitapallab Chaudhuri

Fidel Guerrero

A Deus toda Honra, Glória e Louvor.

*"Dedico este trabalho a minha esposa
Lilian pelo amor incondicional, apoio e compreensão
durante todas as fases deste trabalho."*

Agradeço aos meus pais, Edilson e Estevânia, por não medirem esforços em me proporcionar uma boa educação.

Ao Prof. Dr. Mircea Daniel Galiceanu pela magnífica orientação, pelos valiosos ensinamentos, pelo apoio, amizade e grande entusiasmo desde a graduação e durante todas as etapas deste trabalho.

Aos meus amigos da do Grupo ELEVEM, pelas orações e por todo apoio.

Aos meus amigos e colegas da sala do doutorado, pelos momentos de conversas e diversão e por todo apoio.

Agradeço a todos os professores da PPG-FIS UFAM por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram um ambiente criativo e amigável.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho.

RESUMO

Na física polimérica um dos desafios básicos é compreender a relação entre a topologia dos polímeros e a sua dinâmica. Essa busca começou com trabalhos iniciados pelo trabalho do Rouse, que investigou as soluções diluídas de cadeias poliméricas lineares. Este modelo simples despreza as interações hidrodinâmicas, de volume excluído e os efeitos de entrelaçamento. Muitos estudos teóricos, que usam este modelo, têm se dedicado a polímeros com arquitetura mais complexa, levando ao conceito de estruturas de Gauss generalizadas (GGS). Nesta tese extendemos o estudo das redes de polímeros complexos, utilizando o modelo de GGS à dois tipos de redes, tais como redes de mundo pequeno (SWN) de tipo árvore e uma estrutura dendrimérico modificada (*Spiderweb*).

Estudamos teoreticamente e numericamente a dinâmica de redes de mundo-pequeno flexíveis e semiflexíveis e a dinâmica de spiderwebs flexíveis. Monitoramos em detalhes a influência de todos parâmetros sobre o espectro de autovalores, sobre o módulo complexo dinâmico, $G^*(\omega)$, com suas duas partes: o módulo de armazenamento, $G'(\omega)$, e o módulo de perda, $G''(\omega)$. Também estudamos o comportamento do deslocamento médio dos monômeros, $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$, para todas estruturas.

Palavras-chave: **Dinâmica de polímeros, Redes de mundo pequeno, Dinâmica de relaxamento, Modelo de Rouse, Redes complexas.**

ABSTRACT

In polymer physics one of the basic challenges is to understand the relationship between the topology of polymers and their dynamics. This quest started with the research work of Rouse, who investigated the diluted solutions of linear polymer chains. This simple model disregards the hydrodynamic interactions, the excluded volume and the entanglement effects. Many theoretical studies, which use this model, have been dedicated to polymers with more complex architecture, leading to the concept of Generalized Gaussian Structures (GGSs). In this thesis we have extended the study of complex polymer networks within GGS model to two kinds of networks, namely a treelike small-world network(SWN) and a modified dendrimer structure (*Spiderweb*).

We study theoretically and numerically the dynamics of both flexible and semiflexible small-world polymers networks and the dynamics of flexible spiderwebs. We monitor in details the influence of all our parameters to the eigenvalue spectrum, to the dynamical complex modulus $G^*(\omega)$, with its two parts: the storage modulus, $G'(\omega)$, and the loss modulus, $G''(\omega)$. We also study the behavior of the average monomer displacement, $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$, for all these networks.

Keywords: **Polymers dynamics, Small-world networks, Relaxation dynamics, Rouse model, Complex networks.**

Introdução

Um dos primeiros casos de pesquisa relacionadas a redes, pode ser encontrada na obra de Leonhard Euler, 1735, *problematis ad geometriam situs pertinentis* (A solução de um problema relacionado à geometria da posição), em que ele apresentou uma resolução para o problema das Sete pontes de Königsberg ¹ A cidade de Königsberg na Prússia (atual Kaliningrado, Rússia) ficava em ambos os lados do rio Pregel, e incluía duas grandes ilhas que estavam conectadas umas às outras e ao continente por sete pontes. O gênio de Euler foi reformular o problema em termos abstratos, eliminando todos os recursos, exceto as porções de terra e as pontes que os conectam.

Em uma fala mais moderna, substitui-se cada porção de terra por um vértice abstrato (ou nó) e cada ponte por uma conexão abstrata, uma aresta, que serve apenas para registrar qual par de vértices (porção de terra) está conectado por essa ponte. A estrutura matemática resultante é chamada de grafo. O uso desses termos por Euler para descrever o problema e suas soluções subsequentes (em suma; ninguém pode cruzar a ponte como sugerido) estabeleceu a base para o que agora é chamado de teoria matemática dos grafos, que tem sido até certo ponto, o principal método utilizado para estudar o método de análise das características das redes. Uma rede complexa refere-se a um grafo com estrutura topológica não trivial, que consiste em um conjunto de vértices (nós) interconectados por arestas [1].

¹ Embora o trabalho tenha sido apresentado à Academia de São Petersburgo em 1735, ele foi realmente publicado em 1741 na revista *Academiae scientiarum Petropolitanae*.

A importância da maneira em como as pessoas estão conectadas para compreender o papel da sociedade humana, foi deduzido por muitos sociólogos na década de 1930. A pesquisa típica em sociologia envolvia a distribuição de questionários, pedindo aos entrevistados que elaborem suas interações. A resposta pode então ser usada para reconstruir uma rede, onde os vértices representam os indivíduos e arestas das interações entre eles. Essas investigações são baseadas nas características especiais da rede, como centralidade (o vértice mais central) e conectividade (o vértice mais conectado) [2,3]. Por exemplo, use a centralidade e a conexão para identificar indivíduos mais próximos de outros ou identificar os indivíduos mais influentes.

Devido a sua importância na modelagem de redes complexas reais, outros modelos teóricos de redes de mundo pequeno foram desenvolvidos. Do grande número de aplicações de redes de pequeno mundo, citamos redes reais, como as redes tecnológicas e as econômicas [4], redes de reação química [5], cadeias alimentares [6] e redes de computadores [7]. Aqui nós construímos os polímeros tendo uma distribuição de grau de mundo pequeno usando um procedimento similar ao implementado na construção de redes livres de escala de árvores [8–11]. A principal diferença entre os modelos é dada pela distribuição de grau, que neste artigo é do modelo de rede de pequeno mundo desenvolvido por Newman e Watts [12, 13]. Vários materiais poliméricos com arquiteturas semelhantes a árvores foram sintetizados, como dendrímeros [13–16], polímeros hiper-ramificados [17–23] ou polímeros tipo estrela [24, 25, 27, 28, 36]. Como objetos de investigações teóricas, polímeros hiper-ramificados podem ser divididos em estruturas determinísticas [29–31], como os dendrímeros [32, 33], ou em arquiteturas com um grau de desordem em sua estrutura [34, 35]. Com o avanço dos estudos que envolviam sistemas complexos, chega-se aos polímeros hiper-ramificados que pertencem a um dos campos que tem crescido mais rapidamente na ciência dos polímeros [36]. Do ponto de vista de sua topologia, eles são geralmente estruturas parecidas com redes do tipo árvores.

Para estudar a dinâmica de polímeros com estruturas complexas, consideramos o método de Estruturas Gaussianas Generalizadas (GGS) [37–42], que é uma extensão do modelo Rouse para cadeias lineares [43]. O modelo GGS do tipo Rouse mantém todas as restrições de seu antecessor: não inclui as interações hidrodinâmicas, as interações de volume excluído, a semiflexibilidade e o entrelaçamento [39, 44–48, 50]. Vale a pena mencionar que existem outros modelos gaussianos que considere algumas das interações nomeadas acima [51–55]. Mesmo com todas as aproximações é uma ferramenta poderosa que pode tratar os polímeros com arquitetura complexa de maneira transparente: neste modelo, os monômeros dos sistemas poliméricos são modelados como esferas (pérolas), experimentando fricção viscosa e conectadas umas às outras por meio de molas elásticas. Aqui nos concentramos no modelo GGS do tipo Rouse, que considera apenas as interações entre os vizinhos mais próximos e assume-se que todas as pérolas suportam a mesma constante de fricção com o solvente. A dinâmica dos polímeros nesta estrutura é determinada por conhecer o espectro completo de autovalores da matriz de conectividade (Laplaciana).

Uma propriedade importante na física dos polímeros é a viscoelasticidade, que é a característica do material que tem viscosidade e elasticidade quando deformado. Os materiais viscosos podem resistir ao fluxo de cisalhamento e deformar-se linearmente com o tempo quando a pressão é aplicada, enquanto os materiais elásticos tensionam instantaneamente quando esticados e retornam rapidamente ao seu estado original após o alívio da tensão. Usamos a análise mecânica dinâmica para estudar a viscoelasticidade, o que significa que aplicamos pequenas tensões oscilantes e medimos a tensão resultante. A resposta do material define dois módulos, a saber, o módulo de armazenamento ou módulo de elasticidade, $G'(\omega)$, e o módulo de perda ou viscosidade $G''(\omega)$. Esses módulos são muito importantes porque também podem ser determinados experimentalmente, fornecendo assim uma ferramenta para comparar a teoria com a experiência. A análise da viscoelasticidade, através dos módulos complexos, geram bastante interesse para as medições ex-

perimentais, pois na síntese de polímeros, muitas estruturas são criadas exibindo uma mistura de topologia linear e hiper-ramificada [56]. Assim, estudar polímeros hiper-ramificada é de grande importância. Recentemente, relatamos vários procedimentos de fotopolimerização que podem ser usados para a síntese de polímeros hiper-ramificados [57, 58].

Muitas das estruturas, não possuem uma regularidade nas ligações em sua síntese, e devido a isto, como a análise do nosso modelo de redes poliméricas hiper-ramificadas, vamos considerar uma estrutura do tipo dendrímico, na qual levaremos nosso modelo a criar estruturas que tenham "imperfeições", que não apresentam uma regularidade em suas ligações. Tomaremos uma estrutura de um dendrímico puro, que apresenta todas as ligações de forma regular, e atribuiremos novas ligações entre os vizinhos da mesma geração do nosso polímero, formando assim, uma espécie de rede de dendrímico modificado, que neste trabalho entitularemos de *Spiderwebs*.

Neste trabalho estudaremos também o efeito de semiflexibilidade através do parâmetro de rigidez [59–62]. A inclusão do parâmetro de rigidez é motivada pelo fato de que influencia consideravelmente a dinâmica de muitas macromoléculas [63, 64]. De uma forma muito geral, os efeitos de rigidez são levados em consideração fixando os ângulos entre as ligações mais próximas e as orientações entre todas as outras ligações são encontradas assumindo que as ligações giram livremente. Essas considerações aumentarão o número de elementos não-nulos da matriz dinâmica de polímeros semiflexíveis em comparação com o caso de polímeros totalmente flexíveis. No entanto, é possível determinar todo o espectro de autovalores da matriz dinâmica, o que permite resolver a dinâmica das redes de polímeros semiflexíveis.

Esta tese está estruturada da seguinte forma: No capítulo 2, apresentamos os conceitos básicos sobre polímeros, de uma forma a tratar sobre uma breve história e alguns conceitos em relação a síntese de polímeros. Daremos atenção

aos modelos de redes complexas e nos nossos modelos de redes utilizadas para análise da mecânica de relaxamento e do espectro de autovalores das matrizes de conectividade (adjacência) de cada estrutura. Apresentamos o modelo de redes de estudo nesta tese, que são as redes de mundo pequeno do tipo árvore e as redes do tipo dendrímero modificado (*Spiderwebs*.)

No capítulo 3, desenvolvemos uma fundamentação teórica, utilizando uma extensão do modelo de Rouse, que chamamos de GGS para as redes de mundo pequeno. Desta maneira iremos compreender a relação entre a topologia do polímero e sua dinâmica. Descrevemos, através da equação da energia potencial do modelo GGS, a solução da equação de Langevin como uma dupla média sobre o deslocamento de um monômero no solvente. Para essas redes acrescentamos também o parâmetro de rigidez, onde analisaremos a questão da semiflexibilidade das estruturas quando variamos o parâmetro de aleatoriedade na nossa rede. Analisamos também a viscoelasticidade nas nossas estruturas, levando em conta o módulo complexo dinâmico de relaxamento, com suas duas partes: os módulos de armazenamento e de perda. No capítulo 4, apresentamos os resultados do espectro de autovalores, do módulo complexo dinâmico de relaxamento e do deslocamento médio para as redes de mundo pequeno do tipo árvore flexível e semiflexível. As mesmas grandezas serão consideradas no estudo do modelo de Rouse para as redes de mundo pequeno do tipo *Spiderweb*. A tese continua com um resumo das conclusões no capítulo 5 e termina com as Referências.

Considerações iniciais

2.1 Polímeros

Até ao final do século XIX, todos os materiais básicos da construção e da indústria permaneceram os mesmos ao longo da história: pedra, cerâmica e vidro, fibras têxteis naturais, metal, madeira e couro. Os mais semelhantes aos plásticos de hoje são âmbar, verniz e borracha da Índia.

A palavra polímero originada do grego *poly* e *meros*, significa muitas partes, constituídas por uma mistura de macromoléculas que apresentam unidades estruturais que se repetem. De uma forma geral, um polímero é formado pelo agrupamento de vários monômeros por meio de uma reação de polimerização. Nesse processo, de acordo com as condições em que a reação ocorre, cerca de 100.000 monômeros formam um polímero. Portanto, a massa molar dessas macromoléculas pode atingir centenas de milhares de unidades de massa atômica [65].

Esses materiais são usados apenas em pequenas quantidades. O celulóide, que foi inventado em 1862, foi usado em filmes fotográficos baratos e colarinhos rígidos décadas atrás. Durante a Primeira Guerra Mundial, apareceram raiom, borracha dura (usada para telefones, plugues de energia e canetas) e baquelite (usada para botões do painel de carros). Vários outros plásticos, incluindo o PVC (policloreto de vinila), também foram criados no século XIX, mas ninguém criou um método para sua produção em massa [66, 67].

Na cadeia do polimérica o número de partes (*meros*) determina o grau de

polimerização e o peso molecular. Quando existem diferentes tipos de *meros* na composição do polímero, é denominado copolímero. Um polímero com apenas um tipo de *meros* é denominado homopolímero [68]. O tipo de *meros* e o tamanho da cadeia polimérica têm grande influência nas propriedades do polímero.

Monômero	Polímero	Forma	
A	Homopolímero		...-A-A-A-A-A-...
B	Homopolímero		...-B-B-B-B-B-...
A + B	Copolímero	Alternado	...A-B-A-B-A-B-A...
		Em Bloco	...A-A-A-B-B-B
		Aleatório	...A-B-A-A-B-B-B...

Tabela 2.1: Tipos de polímeros conforme sua estrutura.

Uma cadeia polimérica pode se apresentar de várias formas:

- **I - Polímero linear:** nos polímeros lineares, a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal, conforme a Figura 2.1.

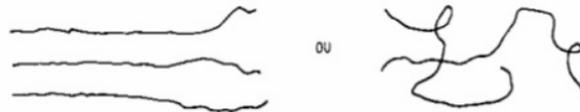


Figura 2.1: Polímero linear ou sem ramificação.

- **II - Polímero Ramificado:** Existem algumas extensões na cadeia principal que podem ser longas ou curtas e podem ser compostas pela mesma parte que compõe a cadeia principal ou podem ser compostas por outra parte que forma uma estrutura diferente, conforme a Figura 2.1.



Figura 2.2: Polímero de cadeia ramificada.

- **III - Polímero com ligações cruzadas:** Essas cadeias de polímero estão ligadas entre si por uma forte força covalente principal. Essas ligações cruzadas conectam uma cadeia a outra, reduzindo assim a mobilidade da cadeia polimérica, conforme a Figura 2.1.

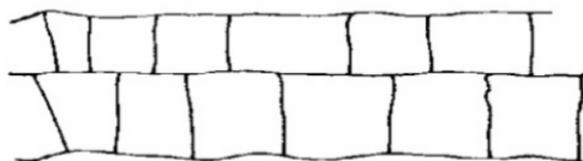


Figura 2.3: Polímero com Ligações cruzadas.

2.2 Redes Complexas

A rede é uma representação simplificada, ela simplifica o sistema em uma estrutura abstrata e captura apenas o conhecimento básico do modo de conexão. Outras informações podem ser usadas para descrever os vértices e arestas da rede para capturar informações mais detalhadas sobre o sistema, mas no processo de simplificar todo o sistema em uma representação de rede, muitas informações ainda são perdidas. Claro, isso tem suas desvantagens, mas também suas vantagens. Ao longo dos anos, cientistas em vários campos desenvolveram um conjunto abrangente de ferramentas matemáticas, computacionais e estatísticas para analisar a modelagem e a compreensão de redes.

Muitas dessas ferramentas começam com uma representação de rede simples, um conjunto de vértices e arestas. Após cálculos adequados, eles fornecem informações sobre a rede. Essas informações podem ser muito úteis: por exemplo, qual vértice está conectado de forma mais eficiente ou qual é o comprimento do caminho de um vértice a outro. Outras ferramentas assumem a forma de modelos de rede para fazer previsões matemáticas sobre os processos que ocorrem na rede, como o tráfego flui pela Internet ou como as doenças se propagam na comunidade [70]. Por usarem a rede de forma abstrata, em teoria essas ferramentas podem ser aplicadas a qualquer sistema representado pela rede.

Nos últimos anos, a disponibilidade de altos níveis de processamento computacional permitiu a criação de enormes bancos de dados de várias redes muito complexas que permitiram a criação de modelos mais realistas para essas redes. Esses modelos permitem representar redes que contêm as propriedades de redes reais e examiná-las usando modelos matemáticos. O desenvolvimento desses modelos permite a determinação de propriedades estruturais como distribuição de graus, comprimento médio do caminho e coeficiente de aglomeração. O estudo dessas propriedades também permite o desenvolvimento de métodos que podem ser aplicados a diversos objetivos, por exemplo. Isso inclui melhorar a dinâmica e o fluxo da rede, prever o comportamento de uma rede, entender a causa das falhas e proteger a rede no caso de um ataque ou falha. Vários modelos teóricos de redes complexas foram desenvolvidos.

Rede Regular

Uma rede completamente acoplada (grafo completo) tem o menor comprimento médio do caminho $\langle l \rangle = 1$ e o maior coeficiente de agrupamento $C = 1$. Embora este modelo de rede exiba as propriedades de mundo pequeno e de elevado valor de coeficiente de agrupamento de muitas redes reais, ele apresenta limitações. Uma rede completamente acoplada com N nós possui $N(N - 1)/2$ arestas, en-

quanto a maioria das grandes redes reais são esparsas, isto é, não estão totalmente conectadas e seu número de arestas é geralmente de ordem N .

Um modelo de rede esparsa (não muito conectadas) e regular amplamente estudado é uma rede de vizinhos mais próximos, que é um grafo regular (todos os nós com mesmo grau) no qual cada nó é conectado apenas a alguns dos seus vizinhos. Uma rede regular de vizinhos mais próximos com uma condição periódica de contorno consiste de N nós dispostos em um anel, como se observa na Figura 2.4, onde cada nó i é conectado aos seus k vizinhos mais próximos ($k/2$ em cada lado), sendo k um inteiro par. Assim, obtemos uma rede com $N(k/2)$ conexões.

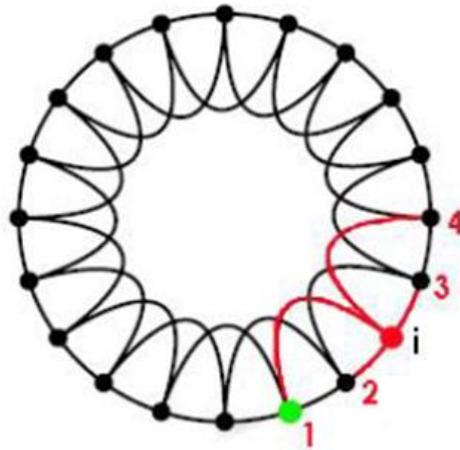


Figura 2.4: Ilustração de uma rede regular com $N = 20$ e $\langle k \rangle = 4$, a rede consiste em $N(k/2)$ arestas [71].

Rede aleatória

Erdős e Rényi [72] propõe em 1959 à teoria dos grafos uma abordagem estatística, desenvolvendo um modelo bastante simples para gerar redes aleatórias. Eles perceberam que basta que os nós da rede tenham, em média, 1 conexão para

que apareça um aglomerado gigante, ou seja, formam uma comunidade. São bem conhecidas as várias propriedades dos gráficos Erdős-Rényi. Esse modelo é por vezes usado como referência para avaliação de outros, representando o papel de rede com comportamento aleatório uniforme. Embora seja o primeiro modelo a ser estudado extensivamente e usado como base para pesquisas mais detalhadas na rede, ele ainda não tem muitas aplicações relevantes, já que não é tão frequente encontrarmos sistemas reais apresentando tal grau de aleatoriedade.

Paul Erdős (1916-1996), matemático húngaro, foi um dos matemáticos mais importantes do século XX. Paul Erdős trabalhou com centenas de colegas nas áreas de análise combinatória, teoria dos gráficos e teoria dos números. Erdős publicou cerca de 1.500 artigos matemáticos durante sua vida, um número que permanece insuperável [73]. Alfréd Rényi (1921-1970) foi um matemático húngaro que fez contribuições em análise combinatória, teoria dos grafos, teoria dos números, mas principalmente em teoria da probabilidade.

Uma rede aleatória de Erdős e Rényi (ER) é construída definindo um conjunto de nós $\nu = 1, 2, \dots, N$ e conectando pares de nós com probabilidade p . A figura 2.5 mostra a geração de uma rede aleatória de N nós com diferentes valores de p . Portanto, com $p = 0$ obtemos uma rede completamente fragmentada $\varepsilon = \emptyset$ no outro extremo, com $p = 1$, a rede fica completamente conectada, tal que o coeficiente de agrupamento será máximo, $C = 1$.

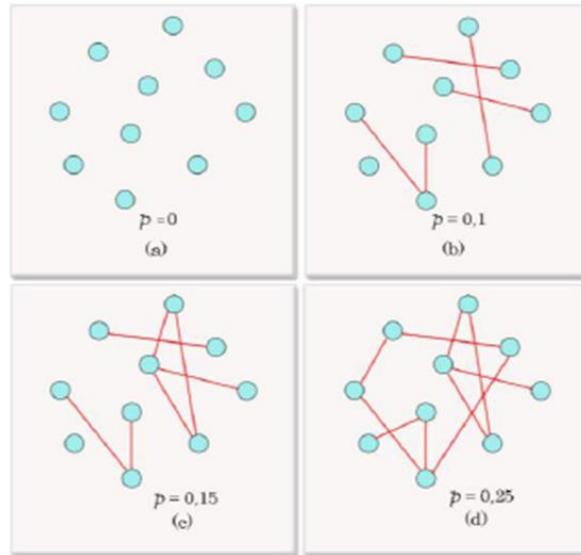


Figura 2.5: Ilustração esquemática do modelo Erdős e Rényi (ER).

A ilustração mostra uma rede de $N = 10$ nós para $p = 0$, $p = 0,1$, $p = 0,15$ e $p = 0,25$. (a) Em $p = 0$ não há arestas no sistema; (b) Cada par de nós é selecionado e os nós são conectados com probabilidade $p = 0,1$. A figura mostra o resultado desse processo em que poucas arestas são adicionadas, $M = 5$, contribuindo para a formação de árvores; (c) A adição de mais arestas, com $p = 0,15$, possibilita a formação de ciclos na rede; (d) Para $p = 0,25$, a rede torna-se mais conectada. Para $p = 1$ o modelo resulta em uma rede totalmente conectada.

A distribuição de grau $P(\kappa)$ de uma rede aleatória de Erdős e Rényi, pode ser aproximada por uma distribuição de Poisson definida por

$$P(k) = \binom{N-1}{k} p^k (1-p)^{N-1-k}. \quad (2.1)$$

Quando o número de nós em uma rede aleatória de Erdős e Rényi é tal que

$N \rightarrow \infty$

$$P(k) = e^{-\langle k \rangle} \frac{\langle k \rangle^k}{k!}, \quad (2.2)$$

aonde o grau médio de conexões na rede é dado por $\langle k \rangle = 2M/N = p(N-1) \approx pN$.

Esse mecanismo de construção da rede aleatória implica que a vizinhança de cada nó será fracamente conectada entre si se a probabilidade for baixa, ou seja, o coeficiente de agrupamento médio $\langle C \rangle = \langle k \rangle$ será baixo em uma rede esparsa ($N \ll \langle k \rangle$), o que é válido na maioria das redes reais, implicando em ($\langle C \rangle \ll 1$). Os resultados das simulações efetuadas a partir deste modelo são mostrados na Figura .

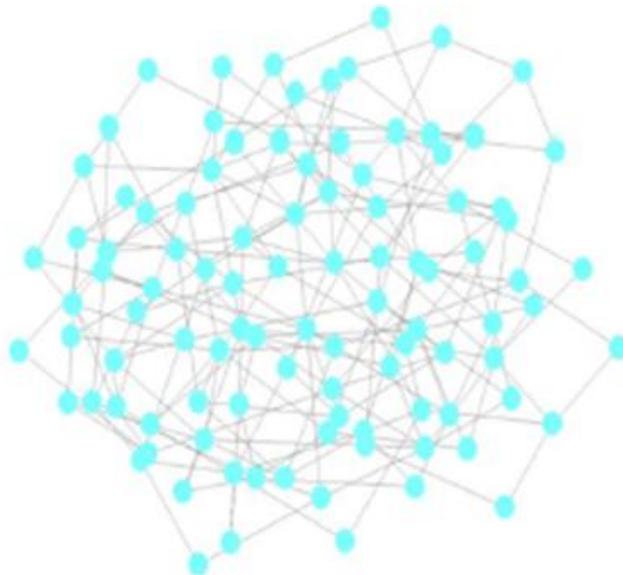


Figura 2.6: Rede complexa gerada pelo modelo de Erdős e Rényi com $N = 100$ [74].

Rede de mundo pequeno

Experimentos sociais foram feitos para entender se pessoas desconhecidas e selecionadas aleatoriamente podem ser conectadas por meio de pessoas que conhe-

cem nos Estados Unidos. Em 1967, Stanley Milgram, um Psicólogo e Sociólogo americano, desenvolveu este experimento [49]. O experimento incluiu o envio de envelopes para os residentes, eles foram convidados aleatoriamente a participar de pesquisas relacionadas à sociedade americana em Wichita e Omaha. No entanto, o residente que recebe o envelope deve diretamente ou indiretamente entregá-lo ao destinatário.

Os resultados surpreendentes do experimento foram publicados na revista "*Psychology Today*", trabalho intitulado "Small World Problem" que, na experiência, o número médio de conexões entre a primeira pessoa e o destinatário final era de aproximadamente seis pessoas.

Foi descoberto que as redes são mais complexas do que acreditava-se anteriormente. Nas duas redes não-triviais que vimos até agora, temos algumas características marcantes. As redes aleatórias apresentam coeficiente de agrupamento baixo em redes típicas com p pequenos; além disso, exibem caminho mínimo médio bastante curto. Em contraste, as redes ramificadas têm tanto coeficiente de agrupamento quanto caminho mínimo médio bastante grandes. Em um esforço para representar sistemas nos quais há agrupamento considerável, mas os caminhos mínimos são tipicamente curtos, foi desenvolvida uma categoria nova de redes chamada de Mundo Pequeno.

Estas redes são definidas pelo seu modelo gerador, desenvolvido por Watts e Strogatz [71]. Duncan J. Watts (1971), físico canadense e Steven Henry Strogatz (1959) um físico americano, que no âmbito da pesquisa de sistemas complexos, nos dez anos seguintes, foi uma das publicações mais citadas em física, atualmente com mais de 22.000 citações.

O modelo Watts e Strogatz foi projetado como o modelo mais simples possível que é o seguinte, cria-se um grafo regular em forma de anel onde os k vizinhos mais próximos (de cada lado) são conectados, com N elementos. Estes nós estão

conectados com os seus d vizinhos mais próximos ($d/2$ de cada lado). Para ter uma rede ramificada de agrupamento considerável, mas ainda extensa, tomamos $N \gg d \gg \ln(N) \gg 1$. A seguir, cada aresta é movida aleatoriamente com probabilidade p . O parâmetro p controla a variação entre ordem e aleatoriedade. A cada aresta movida (realocada), uma dada conexão passa a ligar um elemento da rede com qualquer outro, independente da distância geográfica. Isto introduzirá $pN(d/2)$ conexões de longo alcance cujo objetivo é basicamente reduzir o caminho mínimo médio.

Podemos definir a distância média entre os nós ou o diâmetro de uma rede como o tamanho médio dos caminhos mínimos entre todos os pares de nós. Para o caso de grafos regulares, temos que o diâmetro cresce linearmente com o número de nós. Para gráficos aleatórios, entretanto, ele cresce conforme o logaritmo do número de nós. Esse resultado expressa matematicamente nossa intuição de que é mais rápido chegar a qualquer ponto de um nó escolhido aleatoriamente em uma rede aleatória do que em uma rede normal.

O processo de reconexão permite ao modelo Watts e Strogatz transformar uma rede com característica de rede regular em uma rede aleatória, conforme mostra a Figura 2.7. Quando tem-se uma rede aleatória, portanto, tal modelo situa-se em um estado intermediário, entre uma rede regular e uma rede aleatória.

Seguindo estas regras, uma rede gerada com $p = 0$ seria uma rede reticulada unidimensional e uma rede com $p = 1$ seria uma rede aleatória. Isso ocorre porque a topologia geral da rede ainda está ramificada, então grupos maiores podem ser executados, mas alguns atalhos viajam para longe e afetam muito o caminho possível entre quaisquer dois nós na rede. O processo gerador está indicado na Figura 2.8. De cálculos numéricos com redes geradas assim, nota-se que, à medida em que há mais e mais realocações de conexões existentes, o deslocamento médio cai vertiginosamente, sem que haja muita alteração no coeficiente de agrupamento, o que seria de se esperar.

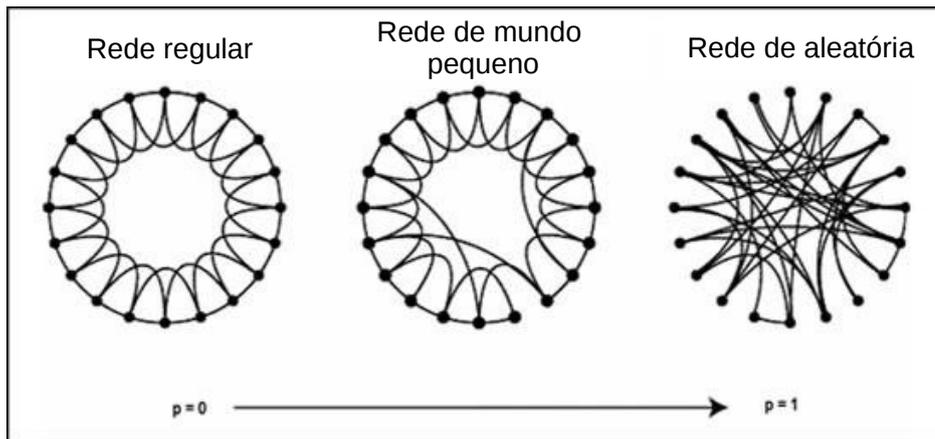


Figura 2.7: Na figura, mostramos uma rede regular (esquerda) construída com $p = 0$ e à direita uma rede aleatória com $p = 1$. Por exemplo, $p = 0.3$ indicaria que 30% das conexões foram redesenhadas aleatoriamente e o restante permanece regular. Desta forma, Watts e Strogatz parametrizaram continuamente a passagem de um gráfico regular para um gráfico aleatório [71].

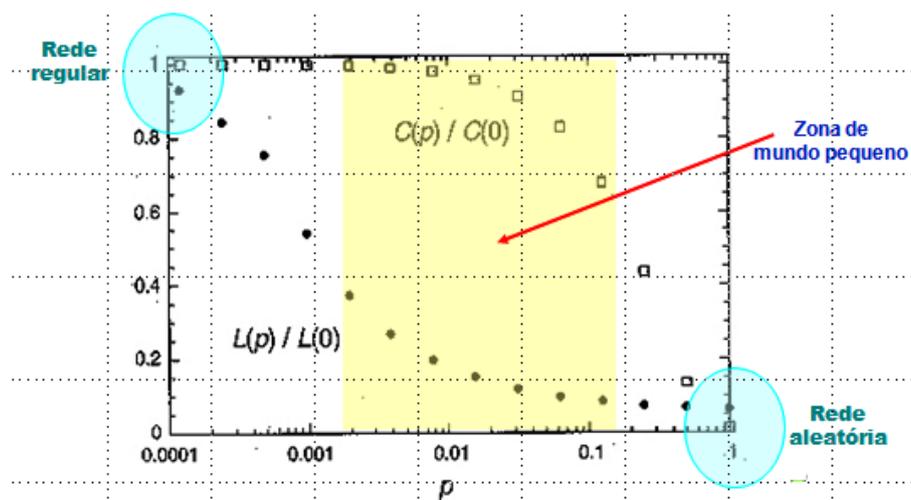


Figura 2.8: A faixa de dados calculados por Watts e Strogatz, exibindo os atributos das redes de mundo pequeno. [71].

A Figura 2.8 mostra o coeficiente de agrupamento C_p e o comprimento do caminho L_p , ambos normalizados por seus valores para a rede regular (P_0, L_0). Há uma ampla faixa para a probabilidade de reconexão p , onde as redes têm coeficiente de agrupamento C semelhante ao da rede regular e um deslocamento médio l semelhante ao da rede aleatória. Dentro dessa faixa, as redes exibem atributos das redes mundo pequeno.

Rede livre de escala

Recentemente, avanços em computação permitiram que redes complexas fossem analisadas de forma sem precedentes. Nestes estudos, talvez a mais importante descoberta foi que a distribuição de grau de muitas redes reais de larga escala segue, de fato, uma lei de potência [10, 11], com γ sendo um valor real positivo que foi medido para várias redes reais:

$$P(k) \sim k^{-\gamma}. \quad (2.3)$$

Redes que seguem regras como da Equação (2.2) são chamadas de redes livres de escala. O interesse científico em redes deste tipo adquiriu muita força depois de um estudo sobre a internet, considerando como nós da rede cada um dos *sites* e conexões sendo os *hyperlinks*. Neste estudo, foi verificado, com o uso de programas automatizados, que esta rede segue bastante bem uma regra exponencial como da Equação (2.2) ao longo de cinco ordens de grandeza de k [74].

Foram então procuradas explicações para a função $P(k)$ admitir este comportamento. Dois ingredientes são cruciais para redes livre de escala: *crescimento*, pois as redes reais observadas que seguem Equação (2.2) todas apresentam algum mecanismo de adicionar nós à rede, e *conexão preferencial*, o que quer dizer que novos nós da rede têm uma tendência maior a associar-se àqueles elementos que já

apresentam grande número de conexões com outros elementos. Inspirados nestes dois ingredientes, Albert-Lászlo Barabási e Réka Albert [1], propuseram um algoritmo para criar uma rede livre de escala que reproduz a distribuição de grau tão característica. O algoritmo é bastante simples:

1. *Crescimento*: É criada uma rede com m_0 elementos totalmente conectados¹. Então, adicionamos nós novos individualmente, conectando estes a m (com $m < m_0$) nós já existentes.
2. *Conexão Preferencial*: Ao escolher as m conexões de cada elemento novo da rede, vamos assumir que a probabilidade Π de que um novo nó se conecte com o i -ésimo nó já existente da rede depende do grau k_i deste nó de forma tal que:

$$\Pi(k_i) = \frac{k_i}{\sum k_i}. \quad (2.4)$$

Desta forma, um nó sendo adicionado tem uma probabilidade grande de se conectar com um elemento que tenha k_i apreciavelmente grande, ver Figura 2.9. Simulações numéricas deste algoritmo de crescimento de rede mostram que redes produzidas desta forma seguem Equação (2.2), com $\gamma = 3$ fixo e independente de m e m_0 . Para as outras propriedades de redes geradas desta forma, como coeficiente de agrupamento e caminho mínimo médio, não há previsões analíticas. Neste momento, há apenas alguns trabalhos numéricos que procuram aproximar estas propriedades de alguma forma.

A Internet é um dos exemplos mais famosos e amplamente estudados, é uma rede de dados de computadores, onde os vértices são os computadores e as arestas

¹ Não é rigorosamente necessário que estes nós iniciais estejam totalmente conectados: a rede apresentará aspecto livre de escala de qualquer forma.

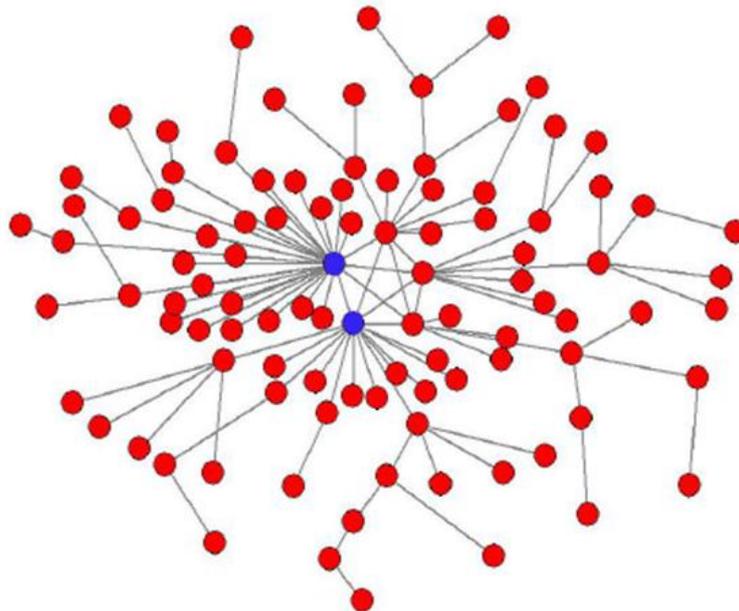


Figura 2.9: Rede livre de escala, formada por 100 nós [81].

são as conexões físicas entre elas, como cabos.

Rede de mundo-pequeno do tipo árvore

Primeiro apresentamos algumas características gerais das redes de mundo pequeno. A construção começa a partir de uma estrutura com N_0 nós, que são ligados simetricamente aos seus vizinhos mais próximos. Em seguida, adicionamos a cada um dos nós uma nova ligação com probabilidade p . A outra extremidade vai ficar ligada com a mesma probabilidade a qualquer um dos nós, exceto em si mesmo. Este modelo de redes de mundo pequeno leva à distribuição de grau (funcionalidade) da seguinte forma normalizada, que é válido para $k \geq 2$, enquanto $p_1 = 0$. Na última equação p_k é a probabilidade de que em um nó tenha k ligações que procedem dele, ou, equivalentemente, tem k vizinhos mais próximos. De uma forma funcional, da Equação (2.2) segue-se para $0 < p < 0.5$ que é mais provável ter na

rede os nós com grau $k = 2$:

$$p_k = e^{-2p} \frac{(2p)^{k-2}}{(k-2)!}. \quad (2.5)$$

Para $p = 0.5$ os nós de graus 2 e 3 aparecerem com igual ou maior probabilidade, enquanto para $p = 1.0$, os nós com graus 3 e 4 são mais comuns. Como pode ser verificado da Equação (2.2), com o crescimento de p a distribuição p_k fica mais ampla, ou seja, os graus para valores mais altos do parâmetro p são distribuídos de forma mais aleatória. Todas essas propriedades podem ser entendidas a partir da análise da Equação (2.2). Para uma melhor ilustração, mostramos na Figura 2.10, as probabilidades p_k (para graus $k = 2, \dots, 8$) para $p = 0.01; 0.1; 0.2; 0.5; 0.8$ e $/1.0$. Para valores muito pequenos de p , temos uma probabilidade muito alta de obter nós com grau 2 e probabilidades extremamente baixas de ter nós com graus mais altos.

Portanto, obteremos redes com espaçadores lineares predominantes. Por outro lado, para $p = 1.0$, a probabilidade de ter nós com grau 2 é menor do que as probabilidades de obter nós com grau 3, 4 ou 5. Desta forma, esperamos obter mais redes desordenadas estruturalmente com espaçadores lineares mais curtos. Algumas informações úteis sobre as redes podem ser encontradas sabendo o grau médio e a variância, dado que a Equação (2.2) é a distribuição de Poisson. Assim, o grau médio é $\langle k \rangle = \sum_k k p_k = 2(p + 1)$ e o segundo momento $\langle k^2 \rangle = \sum_k k^2 p_k = 2(2p + 1)(p + 2)$, assim temos que a variância $var(k) = \langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle = 2p$. Nos casos limitantes $p = 0$ e $p = 1$ correspondem a $(\langle k \rangle, var(k)) = (2, 0)$ e $(4, 2)$, respectivamente. Estes resultados, recuperados também pelo algoritmo, mostram uma cadeia linear com nós com o mesmo grau 2 (exceto os nós periféricos) e sem variância para $p = 0$ e uma rede desordenada com grau médio 4 e maior variância para $p = 1$.

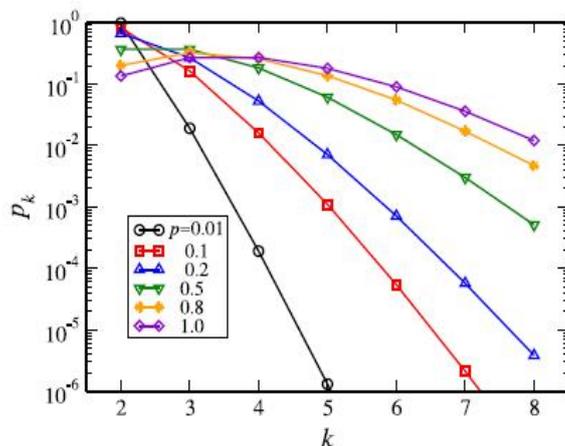


Figura 2.10: As primeiras sete probabilidades teóricas p_k de ter um nó com grau k , obtidas diretamente da Equação (2.2), para vários valores de p [75].

Como modelo para polímeros hiper-ramificados, é interessante criar estruturas semelhantes a árvores (ou seja, sem loops) com amplos valores de p . Neste trabalho postulamos que a Equação (2.2) é obedecida para todas as junções em uma rede semelhante a uma árvore. Neste trabalho, construímos nossas redes de maneira semelhante à feita na criação de redes livres de escala [8, 75], com a diferença que agora os nós seguem outra distribuição de grau, Equação (2.2), criando um tipo completamente novo de redes. O procedimento para construir uma estrutura com N nós segue as mesmas etapas que em [23,39,40,81] portanto, apresentamos apenas uma breve descrição do algoritmo. Nós construímos o primeiro nó, o nó 1, da rede e escolhemos aleatoriamente seu grau (ou funcionalidade) k , da distribuição de grau das redes de mundo pequeno. Imediatamente adicionamos k_1 novos nós, todos eles são conectados com sua origem: nó 1. Então, selecionamos um desses k_1 nós abertos aleatoriamente e escolhemos o seu grau a partir da mesma distribuição de grau. O algoritmo é repetido até obtermos N nós na estrutura e então paramos o crescimento. Neste momento todos os nós periféricos estão abertos e atribuímos a todos eles um grau 1. É importante ressaltar que o nosso algoritmo criará redes com N nós e $N - 1$ ligações, independente do valor de p .

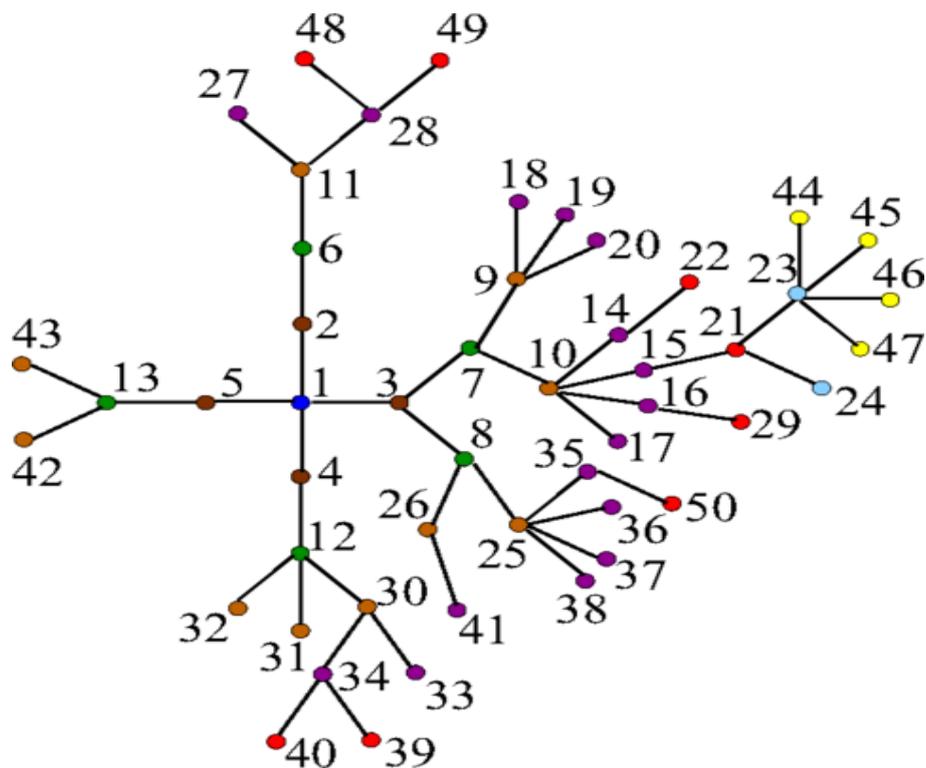


Figura 2.11: Exemplo de rede de pequeno mundo semelhante a uma árvore construída a partir da distribuição de grau, Equação (2.2), tendo $N = 50$ nós e $p = 0.5$.

Na Fig 2.11 mostramos as realizações particulares do algoritmo para redes com $N = 50$ nós obtidos a partir da distribuição Equação (2.2). Onde temos o parâmetro de aleatoriedade $p = 0.5$. Na Figura 2.11, os números correspondem a ordem cronológica em que os nós são criados.

Analisando agora o número de nós na estrutura, e anotamos com N_1 o número de nós com grau 1 e seja N_0 o número de nós com grau $k \geq 2$. Para gráficos do tipo árvore como a Figura 2.11, temos:

$$N_1 = 2 + \sum_{i=1}^{N_0} (k_i - 2). \quad (2.6)$$

Dado que k_i é distribuído em relação à Equação 2.2, o número médio de nós iguais a grau 1 é $\langle N_1 \rangle = 2pN_0 + 2$ e o número total de nós da rede pode ser aproximado por $N \approx (2p + 1)N_0 + 2$. Com isso podemos estimar a probabilidade \bar{p}_k [70, 75], para ter um nó com grau k em redes deste tipo

$$\bar{p}_k \approx \left\{ \begin{array}{ll} \frac{2pN+2}{(2p+1)N} & \text{para } k = 1, \\ \frac{N-2}{(2p+1)N} p_k & \text{para } k \geq 2, \end{array} \right\} \quad (2.7)$$

onde p_k é dado pela Equação (2.2).

Rede dendrímero modificado ou *Spiderweb*

Nesta seção iremos descrever os detalhes da rede utilizada neste trabalho, abordando aspectos de sua topologia e o processo para sua construção e também o processo pelo qual novas ligações são adicionadas na rede, dando origem à rede dendrímero modificado [76].

A rede dendrímero está representada na Figura 2.12, podemos notar que nossa rede é constituída de um nó central (geração $g = 0$), do qual surgem três ligações que o conectam aos nós da geração seguinte (primeira geração, $g = 1$). A cada nova geração g há o aparecimento de 2 novas ligações que conectam os nós da geração anterior com os nós da geração seguinte.

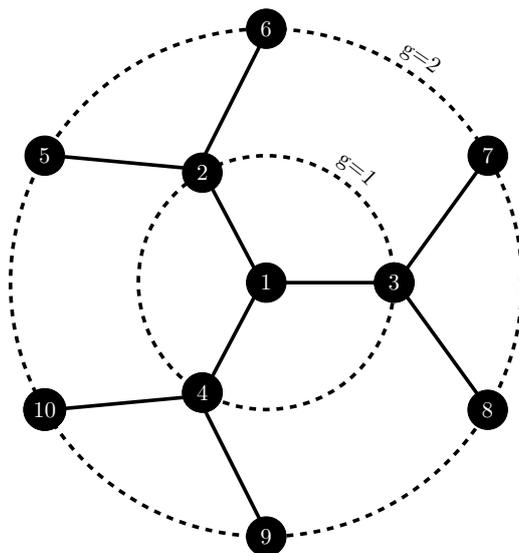


Figura 2.12: Representação de uma rede dendrômica com funcionalidade $f_D = 3$. A partir de um nó central (1) três ligações são adicionadas, dando origem a 3 novos nós que correspondem à primeira geração ($g = 1$). Seguindo a regra explicada nesta seção, a rede pode ser aumentada até a geração desejada. As linhas pontilhadas demarcam as gerações da rede [76].

Portanto, o número total de nós da rede cresce com número de geração G [77], e para funcionalidade $f_D = 3$ é igual a,

$$N_D = 3 \cdot (2^G - 1) + 1. \quad (2.8)$$

Novas conexões são inseridas da seguinte forma: dada uma probabilidade de p , nosso algoritmo desenha novos pares de conexão possíveis entre os primeiros vizinhos da mesma geração. Deve-se notar que independente do valor do parâmetro p , o número de nós na rede permanece o mesmo, a conexão só mudará. Para o valor de $p = 0.0$, temos um dendrômico puro, enquanto que para $p = 1.0$, haverá uma rede de *Spiderweb* completa. Na figura 2.2 temos a comparação entre (a) um dendrômico puro e (b) um dendrômico modificado, que chamaremos de "Rede *Spiderweb*", ambos com geração $g = 2$.

Na Figura 2.2(a), há um total de 9 novas possíveis ligações; 3 correspondentes à geração 1 e outras 6 correspondentes à geração 2. Todas essas possíveis novas ligações estão representadas pelas linhas pontilhadas em vermelho. Ao considerarmos o valor de $p = 0.4$, nosso algoritmo pode, por exemplo, criar 4 novas ligações que estão representadas em Figura 2.2(b) pelas linhas sólidas em vermelho.

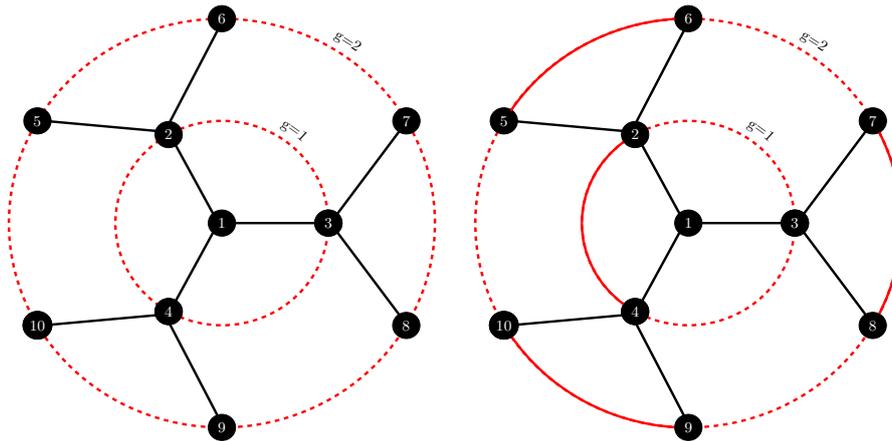


Figura 2.13: a) Uma rede dendrímoro puro de geração dois. Seguindo um certo parâmetro de probabilidade p , novas ligações são adicionadas entre nós de mesma geração. b) A mesma rede mas com $p = 0.4$, ou seja, há novas ligações; esta rede será chamada de rede *Spiderweb*.

Portanto, a estrutura mostrada na Figura 2.2 é um objeto de estudo deste trabalho. Ao criar novas conexões previamente estabelecidas e redes de geração superior criaremos novas redes e determinaremos a dinâmica de relaxação e o deslocamento médio.

Fundamentação teórica

As primeiras tentativas de descobrir o comportamento grosseiro da matéria propostas por Navier (1823) e Cauchy (1827), começando com uma microestrutura postulada e trabalhando as suas conseqüências, foram razoavelmente bem sucedidas, mas o método caiu em desuso quando experimentos mostraram que a razão de Poisson não tinha necessariamente o valor de 0,25 [78]. Para os gases, o trabalho de Maxwell (1867) e Boltzmann (1896) mostrou que muita compreensão poderia ser alcançada a partir de axiomas mecânicos microestruturais. Porém, as dificuldades que Boltzmann teve em conseguir idéias moleculares aceitas por volta de 1900 devem ser observadas. Foi apenas um trabalho sobre o movimento browniano, (em homenagem a Robert Brown, um botânico escocês,¹ que eventualmente levou Perrin a mostrar que nenhuma outra hipótese razoável além da molecular poderia explicar os fenômenos observados por Brown e outros. Perrin recebeu o prêmio Nobel por este trabalho em 1908 e pode-se concluir que, com pequenos retrocessos, a realidade molecular foi totalmente aceita até essa data .

O começo das teorias microestruturais atualmente úteis para o trabalho de Albert Einstein (1879-1955). Em 1905, Einstein mostrou como essa teoria poderia ser usada para determinar o número de Avogadro e também prever a viscosidade de uma suspensão diluída de esferas. Se a fração volumétrica das esferas for c , Einstein (1905) mostrou que a viscosidade efetiva foi aumentada a partir da viscosidade do

¹ A história inicial do fenômeno do movimento browniano e sua explicação é bem conhecida. Sua explicação e verificação experimental nos primeiros anos do século 20 apontou a realidade física da natureza atômica da matéria. Demonstrou também outro fato importante, que podemos observar experimentalmente e determinar os valores de quantidades físicas que são astronomicamente grandes ou extremamente pequenas, em relação às magnitudes que encontramos em nosso mundo macroscópico do dia-a-dia - Número Avogadro ($\approx 10^{23}$) e o tamanho de pequenas moléculas ($\approx 10^{-10}m$), respectivamente

solvente η_0 para η , onde

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5c). \quad (3.1)$$

Essa fórmula ainda é de grande utilidade para suspensões muito diluídas; para valores maiores que c , os cálculos são muito mais complexos. No ano de (1906), o físico polonês Smoluchowski (1872-1972), apresentou uma teoria colisional do movimento browniano [79], considerando a aceleração e outras alterações devido à colisão de partículas de menor impacto. Paul Langevin (1872-1940) formou uma equação diferencial estocástica para uma partícula browniana, de modo que ele escreveu, para a partícula em consideração [80]:

$$m \frac{dv}{dt} = -\mathbf{f} + \Delta, \quad (3.2)$$

onde $m \frac{dv}{dt}$ é a aceleração da massa da partícula, \mathbf{f} é uma força retardadora (devido a, por exemplo, viscosidade do fluido) e Δ é uma força estocástica, essencialmente uma representação das outras moléculas bombardeando a partícula escolhida. Ele foi capaz de mostrar que a difusão de partículas obedeceu às mesmas leis descritas por Einstein. Von Smoluchowski em 1915, então conseguiu escrever a equação de difusão apropriada na presença de forças externas.

Em 1917, Max Planck (1858-1947), obteve a chamada equação de Fokker-Planck, que descreve a densidade de probabilidade de uma configuração do sistema, ele foi motivado pelo trabalho anterior de Fokker sobre dipolos elétricos. O físico holandês Leonard Ornstein (1880-1941), esclareceu ainda mais o trabalho de Fokker-Planck em 1919; foi deixado para o sueco, Oskar Klein (1894-1947) estabelecer a equação de Fokker-Planck para um sistema de interação de partículas brownianas sujeito a forças externas.

Hipótese Macromolecular

Deve-se enfatizar que o amplo reconhecimento de moléculas data apenas do ano de 1908, e o conceito de moléculas muito grandes, ou macromoléculas, segue cerca

de 20 anos depois: o ator principal nessa descoberta foi Staudinger ¹. Durante sua permanência em Karlsruhe, Staudinger sintetizou o isopreno por um novo caminho e usou o poli-isopreno como um teste para determinar se a teoria do "agregado" ou "molécula de cadeia longa" da estrutura polimérica estava correta. Staudinger e seu colega de trabalho usaram as palavras "associação macro-molecular" pela primeira vez em 1922, e macromolécula em 1924. Logo se seguiu vigorosa oposição a essas idéias. Precisando prosseguir seus estudos e não tendo dinheiro para uma centrífuga, Staudinger usou a viscometria para o estudo de viscosidade específica e peso molecular. Tempo depois, a oposição às macromoléculas desapareceram e Staudinger recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1953, quando ele tinha setenta e dois anos.

Uma vez que a idéia de moléculas gigantes foi aceita, sua configuração precisava ser considerada. Werner Kuhn começou a considerar esse problema em 1932-3 e inicialmente supunha que as moléculas eram em forma de um haltere, com uma espinha dorsal rígida. Quando suas previsões não concordaram com as medidas de viscosidade e birrefringência de fluxo, Kuhn então produziu seu artigo de 1934, mostrando que as moléculas tinham uma forma aleatória, enrolada, semelhante a um fio, regida pela lei de entropia/configuração de Boltzmann $S = k \log W^2$.

Em 1936, Werner Kuhn colocou todas essas idéias em uma base quantitativa. Muitos dos nossos termos atuais (como 'passo Kuhn' e "comprimento Kuhn") reconhecem as contribuições de Kuhn.

Teoria de soluções diluídas

Werner Kuhn desenvolveu o modelo de caminhada aleatória (Random-walk) para polímeros em solução, a fonte dele vem do vetor de distância de ponta a ponta (end-to-end vector) em termos de comprimentos e ângulos de ligação que agora é clássica. Kuhn também introduziu a relação entre a força nas extremidades da cadeia e a distância entre elas, introduzindo o conceito de mola linear para uma

¹ Hermann Staudinger nasceu em Worms, Alemanha, em 23 de março de 1881. Ele estudou em Munique e Halle, obtendo seu doutorado em 1903. Após um período em Estrasburgo, onde fez a descoberta de cetenos (aroma de café, 1907), morreu em 1965

² Esta fórmula relaciona a entropia (S) ao número de estados possíveis (W) de um sistema; a constante de Boltzmann k tem o valor 1.3807×10^{-23} J/K

macromolécula na forma

$$\mathbf{F} = -3N\kappa T\mathbf{R}/(Na^2), \quad (3.3)$$

onde \mathbf{F} é a força que atua sobre o vetor end-to-end, N é o número de elos de comprimento \mathbf{a} , na cadeia, T a temperatura absoluta e \mathbf{R} é o vetor end-to-end da molécula. A lei acima Eq. (3.3) tem sido usada em muitos artigos subsequentes que modelam o fluxo de polímeros, e é freqüentemente chamado de modelo de cadeia gaussiana. Kuhn também reconheceu a importância do efeito de volume excluído em polímeros.

Em 1944, tendo sido impedido de trabalhar em física nuclear em tempo de guerra, Hendrik Anthony Kramers desenvolveu a teoria cinética para polímeros em soluções diluídas sob fluxo potencial. Kramers obteve a viscosidade de cisalhamento zero e considerou alguns modelos muito gerais de polímeros, incluindo cadeias de correntes ligadas livremente, moléculas de anel e moléculas ramificadas [81]. Este artigo foi uma contribuição fundamental para a micromodelização de polímeros. Em 1948, Kirkwood iniciou seu extenso trabalho no assunto da teoria de polímeros em soluções diluídas [82]. Ele e Jacob Riseman (1948) introduziram a interação hidrodinâmica entre polímero e solvente. Após este trabalho, P.E. Rouse [45] estudou uma molécula de cadeia composta por N molas Gaussianas e $N + 1$ elos. Ele foi capaz de usar métodos matriciais para desacoplar os modos e descrever toda a resposta de frequência no fluxo oscilatório de pequena tensão. Esses resultados são de grande interesse e, posteriormente, foram aplicados em soluções concentradas. Bruno Zimm [83] introduziu a idéia de interação hidrodinâmica média no modelo. Com esses resultados e outros trabalhos relevantes, pode-se ver que os problemas do movimento de pequena tensão, descritos pelos módulos lineares de armazenamento e perda, foram essencialmente resolvidos para soluções muito diluídas.

Difusão de polímeros

O modelo de Rouse baseia-se na divisão da cadeia polimérica em subseções suficientemente grande para exibir elasticidade semelhante à borracha (comporta-

mento elástico como pequenos alongamentos). Uma pequena partícula difunde-se em solução e derrete devido as flutuações do número de moléculas próximas que colidem aleatoriamente com a partícula em diferentes direções. As moléculas do polímero são tipicamente muito maiores que as moléculas de solvente (ou monômeros), mas ainda são pequenas o suficiente para que colisões aleatórias com outras moléculas movam visivelmente o polímero. O transporte líquido de moléculas devido à difusão é tipicamente causado por um gradiente de concentração ou pressão. De acordo com a primeira lei de difusão de Fick [33], o fluxo difusivo j_i (isto é, a quantidade de substância i que difunde através de uma superfície por unidade de tempo), devido a um gradiente de concentração é proporcional ao gradiente de concentração:

$$j_i = -D_i \nabla c_i. \quad (3.4)$$

Se a concentração varia apenas em uma direção, a primeira lei de Fick reduz a:

$$j_i = -D_i \partial c_i / \partial x, \quad (3.5)$$

onde D_i é chamado de *coeficiente de difusão* da substância i e C_i é a sua concentração em x . A taxa de mudança de concentração é dada pela segunda lei de difusão de Fick:

$$\partial c_i / \partial t = \partial j_{i,x} / \partial x = D_i (\partial)^2 c_i / \partial x^2 \quad (3.6)$$

e se a concentração depende das três coordenadas é a equação de difusão:

$$\partial c_i / \partial t = D_i \nabla^2 c_i. \quad (3.7)$$

O movimento aleatório de uma partícula (isto é, sua trajetória) se assemelha a uma conformação aleatória de uma cadeia polimérica gaussiana. Em outras palavras, uma partícula descreve uma cadeia polimérica ideal.

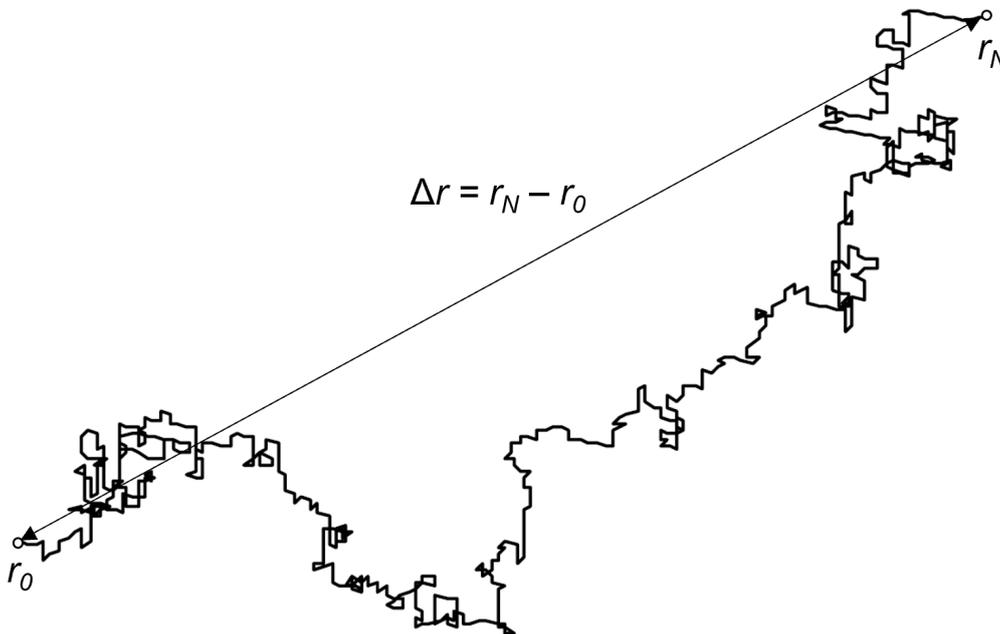


Figura 3.1: Cadeia polimérica gaussiana

Em seguida, o deslocamento da média quadrática de N passos da caminhada em um tempo $t = Nt_1$ é equivalente à distância média quadrado de ponta-a-ponta $\langle R^2 \rangle$ de uma cadeia de polímero ideal:

$$\langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle \cong \langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle. \quad (3.8)$$

3.1 Estruturas Gaussianas Generalizadas

Em física de polímeros, um dos desafios fundamentais é entender a relação entre a topologia do polímero e sua dinâmica. Este problema tem uma longa história e tem se tornado cada vez mais importante à medida que novos materiais poliméricos com estruturas mais complexas são sintetizados. Polímeros são sistemas complexos que exibem uma ampla gama de recursos dinâmicos. Se não se

compreender a conexão entre sua estrutura e dinâmica, não poderá entendê-los totalmente. Portanto, um modelo teórico que permita a análise desse problema é muito valioso.

Nesta seção, apresentamos o modelo das chamadas estruturas gaussianas generalizadas (GGs) [45, 54]. Eles representam a extensão do modelo clássico de Rouse, desenvolvido para cadeias lineares de polímeros.

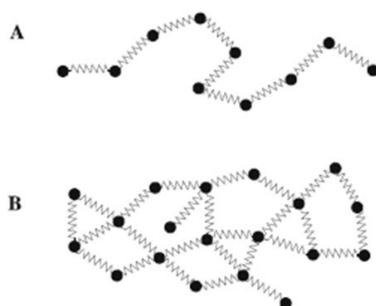


Figura 3.2: (A) Representação esquemática da cadeia Rouse, modelo de pérola-mola e (B) exemplo particular de uma GGS [18]

Esta pesquisa começou com o trabalho iniciado por Rouse, que estudou soluções diluídas de cadeias poliméricas lineares e, partindo do modelo da pérola-mola para cadeias lineares flexíveis, surgiu com métodos básicos que podem ser usados para lidar com a dinâmica de polímeros. O modelo visa estudar os aspectos dinâmicos de macromoléculas flexíveis, cuja escala é maior que a distância percorrida por alguns monômeros: no modelo de Rouse, cadeias poliméricas são consideradas uma série de monômeros conectados por molas harmônicas.

Em certo sentido, o método de Rouse leva a um modelo "simplificado", mas que captura a maior característica básica que distingue macromoléculas de líquidos simples, ou seja, a ligação de polímeros. Apesar de não considerar várias características importantes, o modelo de Rouse captura as características dinâmicas de muitos sistemas, incluindo soluções poliméricas concentradas. Este modelo despreza as interações hidrodinâmicas, de volume excluído e os efeitos de entrelaçamento. Considerando certas propriedades dos polímeros, uma das quais são as

propriedades estáticas, que podem ser representadas por um conjunto de pérolas conectadas ao longo do colar. É natural simular a dinâmica dos polímeros através do movimento browniano desta pérola. Este modelo foi originalmente proposto por Rouse e se tornou a base para soluções de polímeros diluídos.

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).

A configuração de qualquer GGS é dado pelo conjunto de vetores de posição $\{\mathbf{R}_n\}$, onde $\mathbf{R}_n(t) = (X_n(t), Y_n(t), Z_n(t))$ é vetor posição da n -ésima pérola no tempo t . A energia potencial $U(\{\mathbf{R}\})$ contém a contribuição elástica das ligações conectadas entre si e a contribuição dada pelas interações com forças externas $\{\mathbf{F}_n\}$:

$$U(\{\mathbf{R}\}) = \frac{K}{2} \sum_{n,m=1}^N \mathbf{R}_n A_{nm} \mathbf{R}_m - \sum_{n=1}^N \mathbf{F}_n \mathbf{R}_n. \quad (3.9)$$

O somatório da primeira soma da Equação (3.9) abrange todos os pares de pérolas n e m conectados por molas elásticas. A constante da mola K é igual $3k_B T / Nl^2$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, l^2 é o comprimento médio quadrático da ligação, onde todas as ligações tem mesmo comprimento. Todas as informações sobre a topologia do GGS são armazenadas na matriz $\mathbf{A} = A_{nm}$, chamada matriz de conectividade ou matriz de adjacência. Essa matriz $N \times N$ é simétrica: os elementos não-diagonais A_{nm} são iguais a -1 se n e m estão diretamente conectadas e 0 caso contrário; enquanto os elementos diagonais A_{mm} tem valores iguais ao número de ligações.

A dinâmica do GGS é descrita pela equação de movimento de Langevin li-

nearizada. Além do atrito, as forças elásticas e as forças externas, deve-se levar em consideração as colisões aleatórias do solvente com pérolas da GGS. Assim, a equação de movimento de Langevin fica:

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_n(t)}{dt} + K \sum_{m=1}^N A_{nm} \mathbf{R}_m(t) = \mathbf{f}_n(t) + \mathbf{F}_n(t). \quad (3.10)$$

As forças estocásticas $\mathbf{f}_n(t)$ são considerados gaussianos, com $\langle \mathbf{f}_n \rangle = 0$ and $\langle \mathbf{f}_{n\alpha}(t) \mathbf{f}_{m\beta}(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t')$ (α e β indicam as direções x , y e z).

A solução da Equação (3.10) pode ser escrita como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \exp[-\sigma(t-t')\mathbf{A}] \left[\mathbf{w}(t') + \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta} \right], \quad (3.11)$$

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

Para se ter uma forma operacional para determinar $\mathbf{R}(t)$ da Equação (3.11) é conveniente proceder pela diagonalização da matriz de conectividade. Dado portanto N autovetores linearmente independentes \mathbf{Q}_i de \mathbf{A} , onde \mathbf{A} é a nossa matriz de conectividade, que contem toda a informação sobre a topologia da GGS em questão. Para um polímero linear, a matriz é construída conforme apresentada no Anexo 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

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}\mathbf{\Lambda}\mathbf{Q}^{-1}, \quad (3.12)$$

com \mathbf{Q}^{-1} sendo o inverso de \mathbf{Q} . Esta relação segue de $\mathbf{A}\mathbf{Q} = \mathbf{Q}\mathbf{\Lambda}$, onde $\mathbf{\Lambda}$ é a matriz diagonal cujos elementos são λ_i . Da Equação (3.12) qualquer função de \mathbf{A} (uma matriz diagonalizável) pode ser escrita como

$$f(\mathbf{A}) = \mathbf{Q}f(\mathbf{\Lambda})\mathbf{Q}^{-1}. \quad (3.13)$$

Especialmente tem-se

$$\exp(\mathbf{A}t) = \mathbf{Q} \exp(\Lambda t) \mathbf{Q}^{-1}, \quad (3.14)$$

e assim a Equação (3.11) pode ser escrita em termos destes autovalores e autovetores como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1} \left[\mathbf{w}(t') + \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta} \right]. \quad (3.15)$$

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 Equação (3.15) 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 Equação (3.15) simplifica-se para:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1} \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta}. \quad (3.16)$$

A Equação (3.16) representa o deslocamento médio de polímeros sob a ação das forças arbitrárias externas e pode ser ainda mais simplificada considerando o caso da força externa agindo sobre uma única 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

$$\mathbf{F}_m(t) = F_0 \theta(t) \mathbf{e}_y \quad (3.17)$$

e $\mathbf{F}_j(t) = 0$ para $j \neq m$. Na ultima equação $\theta(t)$ é a função de passo Heaviside. Pode-se escrever a Equação (3.17) mais formalmente introduzindo o vetor coluna

$\mathbf{u}_m = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0, 0)^T$, então

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_m(t)\mathbf{u}_m. \quad (3.18)$$

Determina-se agora primeiro a dinâmica do centro de massa (CM) sobre \mathbf{F} , Equações (3.17) e (3.18). Para isso usa-se a definição do CM, reescrevendo em termos do vetor unitario $\mathbf{u} = (1, 1, \dots, 1, \dots, 1, 1)$. O deslocamento do CM na direção y é dado por

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Y_i(t) \rangle = \frac{1}{N} \mathbf{u} \cdot \langle \mathbf{Y}(t) \rangle, \quad (3.19)$$

com $\mathbf{Y} \equiv (\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_N)^T$. Usando a Eq. (3.16), obtém-se da Equação (3.19)

$$\begin{aligned} \langle Y_{CM}(t) \rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot e^{-\sigma(t-t')\mathbf{A}} \cdot \mathbf{u}_m \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{u} \cdot \frac{[-\sigma(t-t')\mathbf{A}]^j}{j!} \cdot \mathbf{u}_m. \end{aligned} \quad (3.20)$$

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

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_m = \frac{F_0 t}{N\zeta}. \quad (3.21)$$

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 Equação (3.16) o movimento desta pérola na direção y é

$$\begin{aligned}
\langle Y_m(t) \rangle &= \frac{F_0}{\zeta} \sum_{i=1}^N \int_0^t dt' Q_{m,i} \exp[-\sigma \lambda_i(t-t')] Q_{i,m}^{-1}, \\
&= \frac{F_0 t}{N \zeta} + \frac{F_0}{\sigma \zeta} \sum_{i=2}^N Q_{m,i} \frac{1 - \exp(-\sigma \lambda_i t)}{\lambda_i} Q_{i,m}^{-1}, \quad (3.22)
\end{aligned}$$

onde se define $(\mathbf{Q}^{-1})_{i,m} \equiv Q_{i,m}^{-1}$. No lado direito da Equação (3.22) 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 Equação (3.15) 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, 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 Equação (3.15) e Equação (3.22):

$$\begin{aligned}
\langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \langle Y_m(t) \rangle \\
&= \frac{F_0}{N \zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1}), \quad (3.23)
\end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} \langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\exp[-\sigma(t-t')\Lambda]) \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{i=1}^N \exp[-\sigma\lambda_i(t-t')]. \end{aligned} \quad (3.24)$$

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

$$\langle\langle Y(t) \rangle\rangle = \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma N\zeta} \sum_{i=2}^N \frac{1 - \exp(-\sigma\lambda_i t)}{\lambda_i}. \quad (3.25)$$

3.2 Polímeros semiflexíveis

Os modelos clássicos para polímeros semiflexíveis dividem-se em dois grupos principais, sendo discretos ou contínuos. As variantes contínuas são frequentemente baseadas no modelo Kratky-Porod (worm-like chain) [83], em que as cadeias são representadas por curvas suaves. Tais restrições tornam a modelagem de polímeros ramificados bastante difícil, visto que os pontos de ramificação introduzem descontinuidades nas derivadas. Por isso, preferimos trabalhar em um esquema discreto, como o modelo de pérolas e molas.

Bixon e Zwanzig [85] foi pioneira no estudo da dinâmica de cadeias semiflexíveis em uma abordagem discreta. Esse modelo foi posteriormente estendido para estruturas ramificadas. Notamos, no entanto, que muitos desses trabalhos também incluem interações hidrodinâmicas; isso leva a sistemas de equações de Langevin com matrizes dinâmicas bastante complexas, que, portanto, permitem apenas um tratamento numérico. Seguimos outro curso, de permanecer dentro do esquema de modelo Rouse. Aqui, estendemos esta abordagem e obtemos as matrizes dinâmicas de redes de munto pequeno de tipo árvore.

Considerando o caso mais simples, o modelo chamado de GGS, já comentado

acima, é uma extensão do modelo de Rouse para arquiteturas arbitrárias. Obtém-se um potencial puramente harmônico U_{GGS} , de modo que é diagonal nas ligações é dada por

$$U_{GGS}(\mathbf{d}_a) = \frac{K}{2} \sum_a \mathbf{d}_a^2. \quad (3.26)$$

Aqui a soma percorre todas as ligações que constroem o polímero. Na equação acima, a constante da mola K é igual $3k_B T/Nl^2$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, l^2 é o comprimento médio quadrático da ligação, onde todas as ligações tem mesmo comprimento.

No entanto, para polímeros semiflexíveis, as ligações estão correlacionadas, isto é, suas orientações não são arbitrárias. Introduzindo a semiflexibilidade no modelo GGS, impondo restrições geométricas para as orientações das esferas, resulta em um potencial generalizado

$$U_{STP}(\mathbf{d}_a) = \frac{K}{2} \sum_{a,b} W_{ab} \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b, \quad (3.27)$$

onde STP vem do *Semiflexible Treelike Polymer*.

A matriz W contém as informações sobre a correlação entre as diferentes ligações. A estrutura do potencial, Equação (3.27), pode ser obtido com base em métodos de entropia máxima [42] ou pela construção da matriz de covariância (compreendido entres nos valores médios $\langle \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b \rangle$), da respectiva distribuição de Boltzmann $\frac{1}{Z} \exp(-\frac{U_{STP}}{\kappa_B T})$. Com isso, tem-se $\langle \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b \rangle = l^2 (W^{-1})_{ab}$ para a distribuição gaussiana normal \mathbf{d}_a . Para obter a matriz W , invertendo W^{-1} , são feitas as seguintes escolhas fisicamente plausíveis:

- O comprimento médio quadrático das ligações é fixo $\langle \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b \rangle = l^2$.
- Para ligações adjacentes a e b , ligados diretamente ao longo de uma esfera i , $\langle \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b \rangle = \pm l^2 q_i$. O sinal é determinado pela orientação relativa das ligações. O sinal positivo descreve o caso da orientação cabeça à cauda de a e b ; caso

contrário, o sinal de menos é obtido. O parâmetro de rigidez comum está relacionado a a e b é indicado por q_i .

- Devido à condição de rotação livre imposta às ligações não adjacentes a e c conectado por um único caminho (b_1, \dots, b_k) , obtém-se $\langle \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_c \rangle = \langle \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_{b_1} \rangle \langle \mathbf{d}_{b_1} \cdot \mathbf{d}_{b_2} \rangle \cdots \langle \mathbf{d}_{b_k} \cdot \mathbf{d}_c \rangle l^{-2k}$. Essa restrição sob o limite de cadeia contínua $l \rightarrow 0$ e $q_i \rightarrow 1$ leva para cadeias lineares.

No limite $q_i \rightarrow 0$, \mathbf{W} se assemelha a matriz identidade. Para um ponto de ramificação da funcionalidade, f_i , existe uma restrição quanto ao limite superior do parâmetro de rigidez q_i , $q_i \leq \frac{1}{f_i - 1}$. Essa restrição vem da observação de ligações f_i que emanam da mesma origem, para o qual no espaço tridimensional a soma dos cossenos dos ângulos entre eles (ligações f_i levam a ângulos $f_i(f_i - 1)/2$), é restringido por $-q_i/2$.

Dentro da estrutura do modelo STP , o seguinte conjunto de equações de Langevin descreve a dinâmica do polímero,

$$\zeta \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{r}_i(t) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} V_{STP}(\mathbf{r}_k) = \mathbf{f}_i(t) + \mathbf{F}_i, \quad (3.28)$$

onde ζ é a constante de fricção sobre um monômero, que é a mesma para todos os monômeros, \mathbf{F}_i é a força que atuam sobre o i -ésimo monômero. As forças estocásticas \mathbf{f}_i são escolhidas para serem processos gaussianos com valor médio zero $\langle f_{i\alpha}(t) f_{j\beta}(t') \rangle = 2k_B T \zeta \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t')$ (onde α e β indicam os eixos das direções i , j).

O sistema da Equação (3.28) exige que o potencial V_{STP} seja expresso em termos de variáveis de posição \mathbf{r}_i . Combinando as Equações (3.9) e (3.27), obtém-se,

$$U_{STP}(\mathbf{r}_n) = \frac{K}{2} \sum_{i,j} \underbrace{(\mathbf{G} \mathbf{W} \mathbf{G}^T)}_{\mathbf{A}_{STP}}{}_{ij} \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b = \frac{K}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{A}_{STP})_{ij} \mathbf{d}_a \cdot \mathbf{d}_b. \quad (3.29)$$

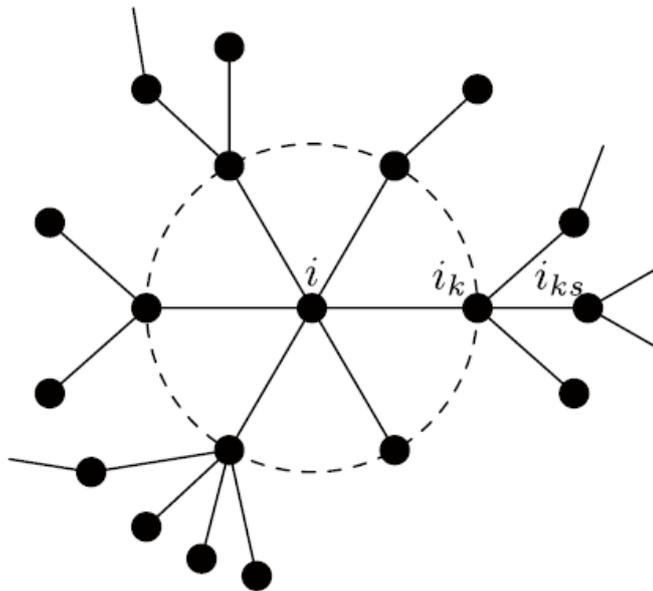


Figura 3.3: Desenho esquemático dos vizinhos mais próximos e os próximos vizinhos mais próximos dos nós em uma rede do tipo árvores. Fonte: [60]

Referindo-se a um nó escolhido i , (com a funcionalidade f_i e parâmetro de rigidez q_i), existem três tipos de elementos matriciais que não zeram, a figura 3.3 mostra o esquema de vizinhança na rede, ou seja, o elemento diagonal, A_{ii}^{STP} ; o vizinho mais próximo (NN), elemento $A_{i i_k}^{STP}$, onde i_k denota o NN de i ; e o próximo vizinho mais próximo (NNN), elemento $A_{i i_{ks}}^{STP}$, onde i_{ks} denota o NN de i_k excluindo i . Seguindo, f_{i_k} e q_{i_k} denotará a funcionalidade e o parâmetro de rigidez associados ao monômero i_k , respectivamente. As expressões analíticas para esses três elementos da matriz que não zeram são,

$$A_{ii}^{STP} = \frac{f_i}{1 - (f_i - 1)q_i} + \sum_{i_k} \frac{(f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2}{(1 - (f_{i_k} - 2)q_{i_k} - (f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2)}, \quad (3.30)$$

$$A_{i_i k}^{STP} = -\frac{1 - (f_i - 1)(f_{i_k} - 1)q_i q_k}{(1 - (f_i - 1)q_i)(1 - (f_{i_k} - 1)q_{i_k})}, \quad (3.31)$$

e

$$A_{i_i k_s}^{STP} = -\frac{q_{i_k}}{1 - (f_{i_k} - 2)q_{i_k} - (f_{i_k} - 1)q_{i_k}^2}, \quad (3.32)$$

para todos os outros elementos da matriz são determinados zero.

Por simplificação, vamos assumir que todos os nós tem a mesma funcionalidade f_i e que no polímero semiflexível inteiro temos o mesmo parâmetro de rigidez q_i . Note que os nós periféricos do polímero tem funcionalidade $f_i = 1$ e conseqüentemente não conectam nenhuma ligação. Então teremos que considerar o parâmetro de rigidez apenas para os nós internos da rede. Na sequêcia, vamos assumir que o parâmetro de rigidez q_i do nós internos com funcionalidades f_i ($f_i > 1$) é levado a ser $q_i = \frac{q}{f_i - 1}$, onde q é um numero real entre 0 e 1.

Agora, nós podemos categorizar os elementos diagonais em duas situações diferentes:

1. Se i é um nó periférico então $f_i = 1$. Está conectado com um simples vizinho i_k de funcionalidade f_{i_k} para o resto do polímero. Assim, de acordo com a Equação (3.30) , o valor de $(A^{STP})_{ii}$ é:

$$(A^{STP})_{ii} = 1 + \frac{q^2}{(f_{i_k}^{(g)} - 1 + q)(1 - q)} \quad (3.33)$$

2. Se, o nó i com funcionalidade $f_i^{(g)} > 1$, conseqüentemente o valor de $(A^{STP})_{ii}$ é:

$$(A^{STP})_{ii} = \frac{f_i}{1-q} + \sum_{i_k \in \Delta_i} \frac{q^2}{(f_i - 1 + q)(1-q)}, \quad (3.34)$$

onde o conjunto Δ_i represente apenas os nós i_k vizinhos do nó i , que tem funcionalidade $f_{i_k} > 1$ na g -ésima geração.

Como segundo passo vamos considerar os elementos não diagonais mais próximos NN da matriz A^{STP} . Para os quais teremos dois casos distintos:

1. Se i ou i_k é um nó periférico, o valor de $(A^{STP})_{ii_k}$ é:

$$(A^{STP})_{ii_k} = -\frac{1}{1-q}. \quad (3.35)$$

2. Entretanto, se ambos os nós tiverem funcionalidade $f_i > 1$ e $f_{i_k} > 1$, então $(A^{STP})_{ii_k}$ que acaba por ser

$$(A^{STP})_{ii_k} = -\frac{1+q}{1-q}. \quad (3.36)$$

Finalmente, vamos determinar elementos de $(A^{STP})_{ii_{ks}}$ dos vizinhos dos vizinhos mais próximos. Esses elementos dependem somente do nó i_k com funcionalidade f_{i_k} situado entre os nós i e i_{ks} . A $(A^{STP})_{ii_{ks}}$ pode obter apenas um único valor

$$(A^{STP})_{ii_{ks}} = \frac{q}{(f_{i_k} - 1 + q)(1-q)}, \quad (3.37)$$

todos os outros elementos não diagonais da matriz A^{STP} vão a zero.

3.3 Viscoelasticidade

Quando uma amostra é submetida a um estresse oscilatório senoidal, sua resposta é uma oscilação senoidal com frequência semelhante, desde que o material permaneça dentro de seus limites elásticos. Quando o material responde à tensão oscilante aplicada perfeitamente elasticamente, a onda de tensão deformante de resposta está em fase (armazenamento ou resposta elástica), enquanto um material viscoso responde com uma onda de deformação fora de fase (perda ou resposta viscosa), o ângulo de fase do material viscoelástico cai entre esses dois extremos.

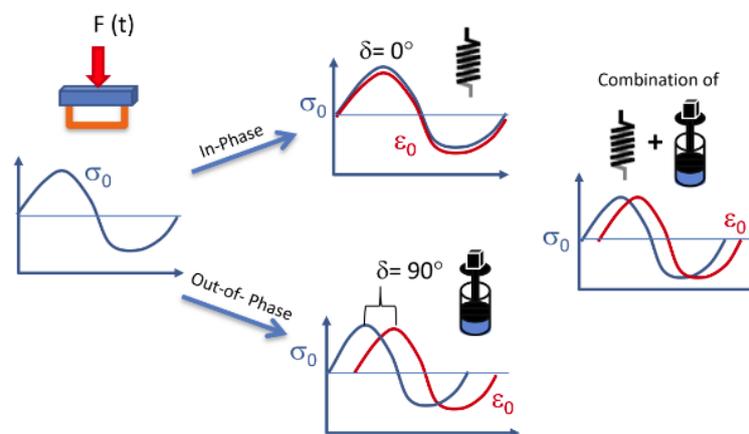


Figura 3.4: Análise dinâmica da mecânica de relaxamento [86].

Para qualquer ponto da curva de tensão, a tensão aplicada é descrita como

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t), \quad (3.38)$$

onde σ_0 é a tensão máxima e ω é a frequência de oscilação. A taxa de estresse é a derivada da equação acima em termos de tempo:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \omega \sigma_0 \cos(\omega t). \quad (3.39)$$

A tensão a qualquer momento é:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t), \quad (3.40)$$

onde ε_0 é a amplitude máxima de deformação e ω é a frequência da oscilação.

No caso de o limite viscoso, a tensão é proporcional à taxa de deformação que é a primeira derivada da deformação:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \omega \varepsilon_0 \cos(\omega t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \pi/2) \quad (3.41)$$

e quando multiplicado pela viscosidade do material:

$$\sigma = \eta d\varepsilon/dt = \omega \eta \varepsilon_0 \cos(\omega t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \pi/2). \quad (3.42)$$

O comportamento dos materiais viscoelásticos está entre esses dois limites, ou seja, a diferença entre a tensão aplicada e a deformação resultante é um ângulo, δ

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (3.43)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \varepsilon_0 \cos(\omega t) (\delta) = \varepsilon' \sin(\omega t) + \varepsilon'' \cos(\omega t), \quad (3.44)$$

ou

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E^* [\sin(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) (\delta)] = \varepsilon_0 \sin(\omega t) E' + \varepsilon_0 \cos(\omega t) E'', \quad (3.45)$$

onde $\varepsilon_0 \cos(\delta)$ e $\varepsilon_0 \sin(\delta)$ é a deformação dentro e fora de fase. $(\varepsilon', \varepsilon'')$, E^* é a razão entre a tensão máxima δ_0 e a tensão máxima ε_0 , e $\delta_0 \cos(\delta)/\varepsilon_0$ e $\delta_0 \sin(\delta)/\varepsilon_0$ são os módulos de armazenamento e perda (E, E'') . A soma vetorial dos dois componentes fornece a tensão global ou complexa na amostra (módulo):

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.46)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.47)$$

A proporção da perda para o módulo de armazenamento é o ângulo de fase e é chamado de amortecimento:

$$\tan(\delta) = E''/E'. \quad (3.48)$$

As mesmas relações podem ser aplicadas quando o material é submetido a forças de cisalhamento. Nesse caso, o módulo de Young E deve ser substituído pelo módulo G de cisalhamento e a tensão de tração ε pela tensão de cisalhamento y :

$$y(t) = y' \sin(\omega t) + y'' \cos(\omega t) \quad (3.49)$$

$$\delta(t) = y_0 \sin(\omega t)G' + y_0 \cos(\omega t)G''. \quad (3.50)$$

A equação posterior também pode ser expressa em termos da viscosidade real e imaginária:

$$\delta(t) = \omega y_0 \sin(\omega t) \eta'' + \omega y_0 \cos(\omega t) \eta' \quad (3.51)$$

e

$$\eta^* = ((\eta'')^2 + (\eta')^2)^{1/2} = [(G''/\omega)^2 + (G'/\omega)^2]^{1/2} = |G^*|/\omega, \quad (3.52)$$

onde $\eta' = G''/\omega$ é o componente em fase ou real da viscosidade que é frequentemente chamada de viscosidade dinâmica ou absoluta, e $\eta'' = G'/\omega$ é o componente fora de fase ou viscosidade complexa imaginária [53, 54]. Esta grandeza física, que dependem apenas dos autovalores de (A_g^{STP}) , conhecido como o módulo complexo dinâmico $G^*(\omega)$. Para GGS, suas formas são dadas por:

$$G'(\omega) = \nu k_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2} N \frac{\omega^2}{\omega^2 + (2\sigma\lambda_i)^2} \quad (3.53)$$

e

$$G''(\omega) = \nu k_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2} N \frac{2\sigma\omega\lambda_i}{\omega^2 + (2\sigma\lambda_i)^2}, \quad (3.54)$$

onde nas Equações (3.53) e (3.54), ν é o número de segmentos poliméricos por unidade de volume e λ_i são os autovalores da matriz de conectividade \mathbf{A} .

Nessas equações o autovalor ($\lambda_1 = 0$) é desconsiderado; pois isso corresponde à translação do sistema como um todo e não contribui para o módulo. 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. Para estes módulos há o interesse prioritário nos declives, então foram computados os resultados em termos dos módulos de armazenamento e perda pela condição $\nu k_B T/N = 1$ e $\sigma = 1$ nas Equações (3.53) e (3.54).

Resultados e Discussões

4.1 Dinâmica de redes poliméricas de mundo-pequeno

4.1.1 Modelo de Rouse

Aqui, estudamos sistematicamente as propriedades dinâmicas da rede de mundo pequeno de tipo árvore (SWTN) criado usando o procedimento apresentado nas Seções 2.4 e 2.5 e valendo-se do método teórico de GGS, apresentado na Seção 3.2. Para todas as redes pode ser designado um conjunto de dois parâmetros: o número de nós N e p que está relacionado ao grau de ramificação que aparece na distribuição de graus, Equações (2.5) e (2.7). A construção da rede é aleatória, portanto para cada conjunto de parâmetros (N, p) consideramos uma média sobre as diferentes realizações do algoritmo, mantendo constante o produto $N \cdot S$. Para cada rede, diagonalizamos a matriz de conectividade \mathbf{A} usando rotinas padrão, e os autovalores são inseridos nas Equações (3.53) e (3.54) para determinar os módulos de relaxamento mecânicos.

Na primeira subseção analisamos os espectros de autovalores da matriz Laplaciana. Na segunda subseção, nos concentramos no módulo complexo, com seus dois componentes: módulos de armazenamento e de perda. Em ambos os casos, monitoramos a influência dos dois parâmetros: N e p , na dinâmica de polímeros.

Espectro de autovalores

Na figura 4.1 calculamos a densidade espectral $n(\lambda)$ como uma função dos autovalores da matriz de conectividade \mathbf{A} . Escolhemos o parâmetro de aleatoriedade $p = 0.2$ e variamos o número de monômeros nas redes, N , de $N = 100$ a $N = 4000$. Para cada valor de N , criamos S realizações diferentes, de modo que o produto $N \cdot S$ se mantém constante em 10^5 . Portanto, para cada valor de N , temos uma média sobre o mesmo número de autovalores. Para todos os autovalores baixos, segue aproximadamente um comportamento de lei de potência. Essa inclinação reflete para $p = 0.2$, onde apresentam muitas estruturas lineares, uma vez que para cadeias puramente lineares, o valor teórico esperado para a inclinação é $(d_s - 2)/2 = 0.5$, com d_s sendo a dimensão espectral [87].

A situação muda para valores de p mais altos, figura 4.2. Primeiro, na região de autovalores baixos, as inclinações começam a se desviar. Encontramos para os valores mais elevados de p menores valores para inclinações. Também verificamos para os valores mais altos de p um "pseudo-gap", logo após o autovalor mais degenerado $\lambda = 1$. Para autovalores maiores que 4, que é o autovalor máximo de uma cadeia linear, temos um decaimento rápido até λ_{max} . Este último valor é principalmente dependente de p , λ_{max} é maior para p maior, devido ao fato de que a topologia da rede muda gradualmente de uma cadeia linear para uma estrutura hiper-ramificada.

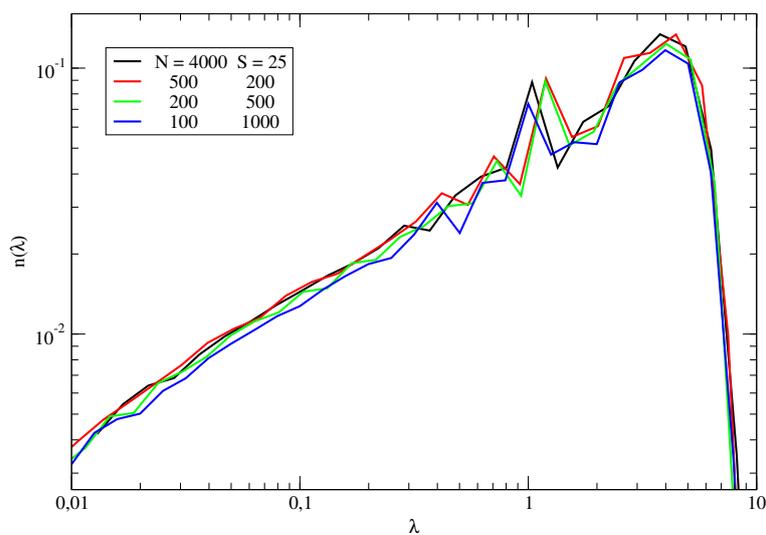


Figura 4.1: Densidade de autovalores para rede de mundo pequeno do tipo árvore com $p = 0.2$ e tamanhos variáveis.

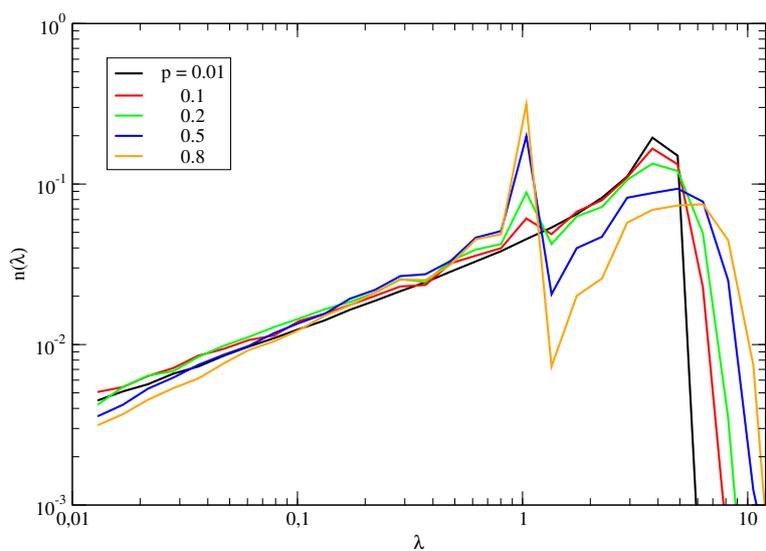


Figura 4.2: Densidade de autovalores para rede de mundo pequeno do tipo árvore com $N = 4000$ e $S = 25$ e p variável.

O espectro de autovalores λ_k do \mathbf{A} desempenha um papel fundamental nas propriedades estáticas e dinâmicas de polímeros [14,17]. Nós nos concentramos

na mecânica de relaxamento, que é representado pelo módulo complexo dinâmico (Equações 3.53 e 3.54). Baseado nos autovalores discutidos no capítulo 3, vamos calcular o módulo de armazenamento e perda G' e G'' .

Mecânica de Relaxamento

Agora dando atenção para dinâmica de relaxamento para redes de mundo pequeno do tipo árvore, e calculando os módulos de armazenamento e os módulos de perda como base nas Equações (3.53) e (3.54). Iremos considerar a rede variando o valor de p , mantendo N constante.

Na figura 4.3 plotamos em uma dupla escala logarítmica o módulo de armazenamento G' para redes de mundo pequeno do tipo árvore com $N = 4000$ e p variável. Aqui escolhemos p igual a 0.01, 0.1, 0.2, 0.5, e 0.8 (de cima para baixo). Inserimos na figura um gráfico representando a derivada para as mesmas curvas da figura principal. O comportamento nos casos extremos para o modelo são óbvios: uma inclinação de 2 para baixas valores de frequências e uma inclinação de 0 para altos valores de frequências. No região de frequência intermediária o modelo têm um comportamento semelhante para valores muito pequenos de p : uma inclinação constante de 0.5, uma marca de cadeias lineares. No entanto, para o nosso modelo o comprimento deste domínio é maior em mais de uma ordem de grandeza. Para valores de p maiores, os autovalores do modelo é bem diferente ao modelo contruído p discutido em [80], devido ao fato de que os dois modelos criam redes com loops.

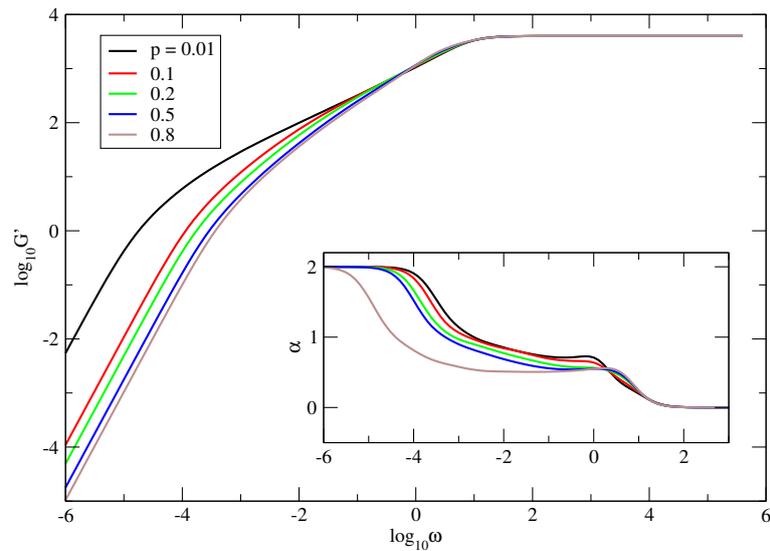


Figura 4.3: Módulo de armazenamento para rede de mundo pequeno de tipo árvore com $N = 4000$ monômeros e p variável.

Na figura 4.4, como esperado, o comportamento teórico no limite: para pequenas frequências um aumento linear, e para as altas frequências, uma dependência de ω^{-1} , bem para todos os valores p . Na região intermediária das frequências a transição entre uma estrutura predominante linear (baixo valor de p), para topologia mais dendríticas estruturalmente desordenadas (alto valor de p , $p > 0,2$).

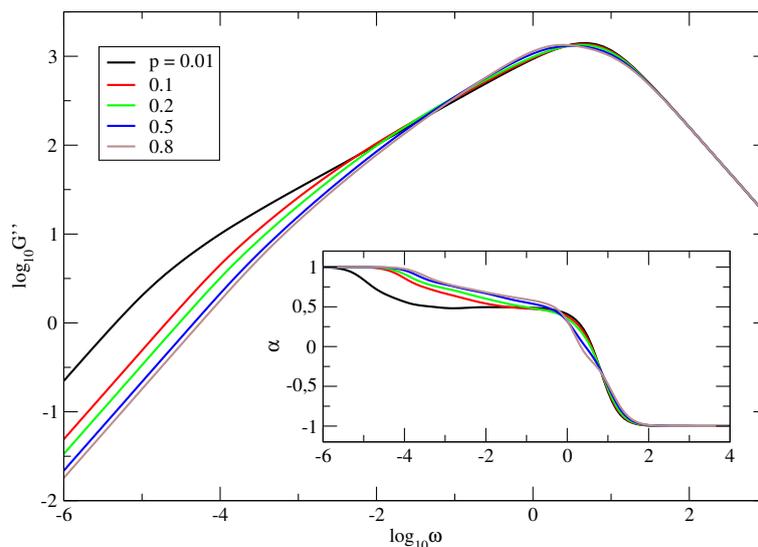


Figura 4.4: Módulo de perda para rede de mundo pequeno de tipo árvore com $N = 4000$ monômeros e p variável.

Padrões de Relaxamento

Agora, analisando o deslocamento médio de um monômero na rede $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$. Equação (3.25), onde definimos $\sigma = 1$ e $F/\zeta = 1$. Na figura 4.5, mantemos os mesmos valores dos parâmetros utilizado nas figuras 4.3 e 4.4. É evidente que apartir desta figura que, uma vez os casos limites são claramente observados: a dependência linear t em tempos curtos e longos. $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle \propto Ft/(N\zeta)$, que corresponde à difusão simples. O regime de difusão simples é alcançado mais rápido para pequenos valores de p da rede do que para valores mais altos de p , que apresentam topologia mais dendrítica correspondentes. Como esperado, com pequenos valores de p apresentam um padrão de estrutura linear, segue como uma linha reta na região intermediária com inclinação em torno de 0.5, enquanto o valor de p aumenta a reta vai tendo uma inclinação maior.

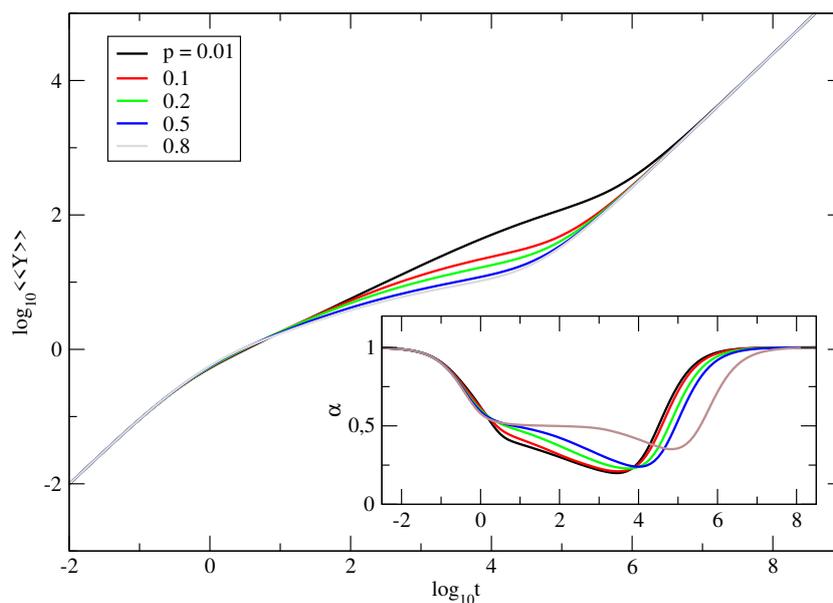


Figura 4.5: Deslocamento médio para rede de mundo pequeno de tipo árvore com $N = 4000$ monômeros e p variável.

4.1.2 Modelo semiflexível

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos para redes de mundo pequeno semiflexíveis do tipo árvore (SSWTP), que foram construídos usando a distribuição de graus dada pela Equação (2.5). Essas redes dependem de dois parâmetros: o número de nós, N , e o parâmetro de aleatoriedade, p . O modelo teórico para dinâmica de relaxamento apresenta além disso, o parâmetro de rigidez, q . Dado o fato de que o procedimento geral de criação das redes trata da aleatoriedade, todas as estruturas e quantidades dinâmicas são calculadas como média sobre os conjuntos estatísticos. A este respeito, calculamos a média de S diferentes realizações do algoritmo para cada conjunto de parâmetros, de modo que o produto $N \cdot S$ seja mantido constante. Esta maneira garante uma média sobre o mesmo número de autovalores, embora o tamanho das redes mude.

Espectro de autovalores

Analisamos agora o impacto particular de cada parâmetro sobre o espectro de autovalores da matriz A . Esta análise é motivada pela dependência da dinâmica das Equações (3.25), (3.53) e (3.54). Uma quantidade que captura o comportamento em larga escala dos autovalores é a densidade espectral, $n(\lambda)$. A figura 4.5 exibe a densidade espectral dos autovalores da matriz A_{STP} para redes de mundo pequeno semiflexíveis do tipo árvore, com o parâmetro p fixo em 0.1 e 0.5 e variando o parâmetro de rigidez q para valores iguais a 0.1; 0.3; 0.5; 0.7e0.9.

Nosso foco principal é a região de pequenos autovalores que dão a maior contribuição para as quantidades dinâmicas. Na Figura 4.6, nesta região a densidade espectral de autovalores obedece ao comportamento de lei de potência, independentemente do valor de rigidez atribuído na ligação. Indo de totalmente flexível para ligações muito rígidas. O expoente da lei de potência muda de $\beta = 0.49$ a $\beta = 0.77$; O primeiro valor é consistente com o valor teórico esperado de 0,5 para a cadeia de Rouse ideal, de onde se pode inferir que as redes têm topologia linear. Os maiores valores de β mostram que o comportamento da densidade espectral se desvia fortemente daquele de uma cadeia ideal quando a rigidez é considerada.

Informações confiáveis sobre a topologia da estrutura podem ser extraídas do caso particular do autovalor igual a 1. O autovalor 1 aparece não-degenerado no espectro da cadeia linear pura. Em contraste, o autovalor 1 aparece degenerado nos espectros dos autovalores das estruturas dendríticas e corresponde a uma seqüência monômeros ligados em forma de estrela. O fato de que o autovalor 1 parece degenerado, destaca a existência do componente dendrítico da rede realizada.

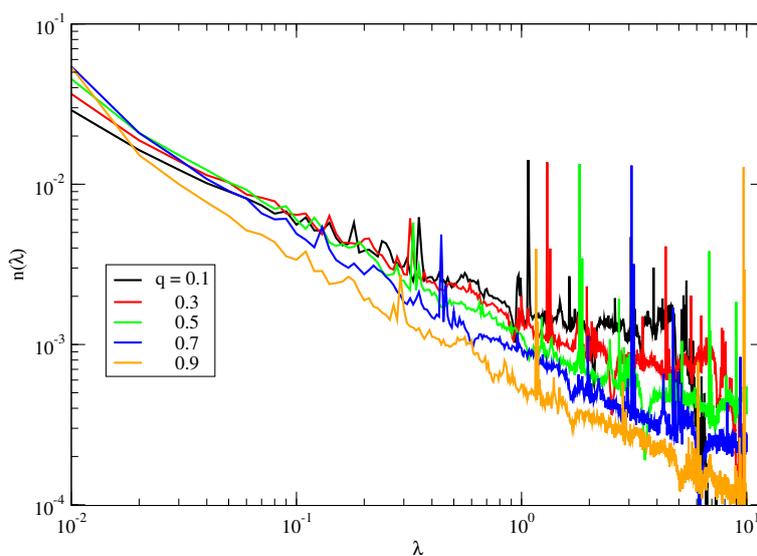


Figura 4.6: Espectro de autovalores para rede de mundo pequeno semiflexível do tipo árvore com $N = 4000$ nós e $S = 25$ realizações com $p = 0.1$ e q variável.

Na figura 4.7, exibe autovalores em ordem crescente para redes de mundo pequeno semiflexíveis do tipo árvore com p definido em 0.5 e para valores de q iguais a 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 e 0.9. Essas redes consistem em uma mistura de segmentos lineares curtos e fragmentos dendríticos com várias funcionalidades. A influência da rigidez das ligações no espectro de autovalores se manifesta principalmente em suas extremidades. À medida que o parâmetro de rigidez aumenta, o autovalor máximo aumenta e o autovalor mínimo diminui. Vale a pena observar que o número total de autovalores distintos no caso semiflexível é maior do que no caso flexível. Isto se deve ao fato de que a matriz A no caso semiflexível é menos esparsa.

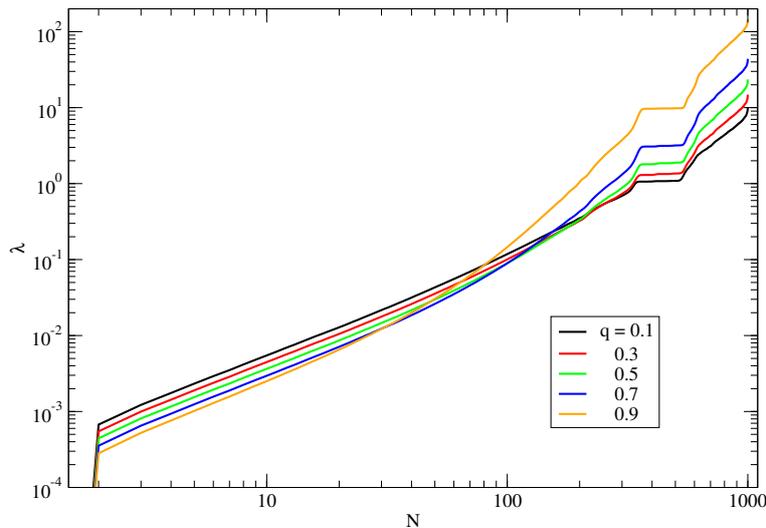


Figura 4.7: Espectro de autovalores para rede de mundo pequeno semiflexível do tipo árvore com $N = 4000$ nós e $S = 25$ realizações com $p = 0.5$ e q variável.

Mecânica de Relaxamento

Na Figura 4.7 temos em dupla escala logarítmica para o módulo de armazenamento G' , Equação (3.53) com $\nu k_B N/T = 1$ e $\sigma = 1$, para SWTN com o parâmetro de aleatoriedade $p = 0, 1$ e $p = 0.6$, e um número variável do parâmetro de rigidez. Observa-se os comportamentos limitados para frequências muito baixas e muito altas, ou seja, uma lei de potência com duas inclinações e um relevo, respectivamente. Para valores de frequências muito altas, $G'(\omega) \sim \omega^0$, temos uma única resposta mecânica, enquanto para frequências muito baixas, $G'(\omega) \sim \omega^2$, encontramos a resposta mecânica de toda a rede. Para todos os valores empregados do conjunto de parâmetros, o domínio da frequência nas regiões intermediárias da figura 4.7 se decompõe em duas regiões. Na região localizada em frequências intermediárias menores, as curvas são côncavas para baixo, o que indica um comportamento do tipo dendrítico. As curvas na região das frequências intermediárias maiores aparecem como linhas retas que, nas escalas logarítmicas duplas, denotam o comportamento da lei de potência.

Para melhor visualização dos resultados inserimos na figura 4.7 e 4.8, a derivada $\alpha = \frac{d(\log_{10} G')}{d(\log_{10} \omega)}$ de todas as curvas da figura principal. Para o caso estudado,

$p = 0.01$, semiflexível, a inclinação da região de escala correspondente ao relaxamento de segmentos lineares diminui com o aumento da rigidez, o que significa que o aumento de rigidez da ligação retarda o relaxamento pode-se notar em todos os valores de q uma região com declive constante $\alpha \approx 0.54$.

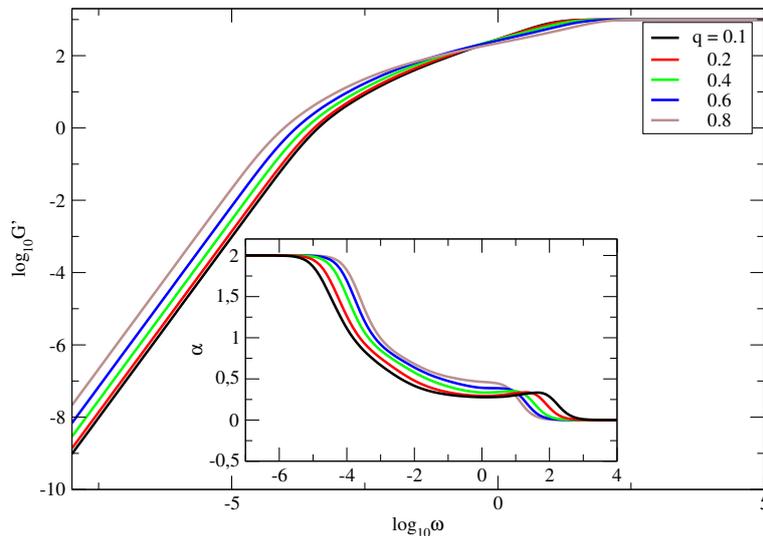


Figura 4.8: Módulo de armazenamento para rede SSWTP com $N = 1000$ monômeros, $p = 0.01$ e variando o parâmetro de rigidez

No entanto, Figura 4.8, para $p = 0.6$, observa-se uma região com um decaimento de inclinação suave. As curvas são côncavas para baixo em todo o domínio da frequência intermediária. Este comportamento logarítmico, específico para estruturas do tipo dendrítico, indica que para $p = 0.6$, a rede relaxa mais lentamente do que aqueles da figura 4.7. A rigidez se manifesta fortemente em pequenas escalas de comprimentos, em escalas de comprimentos bastante longos seus efeitos são reduzidos. Para $q = 0.9$, observamos uma saliência na derivada no final do domínio das maiores frequências intermediária. Nesses tempos de relaxamento muito curtos, apenas alguns monômeros da rede estão envolvidos e, portanto, esse valor de rigidez produz efeitos fortes na estrutura.

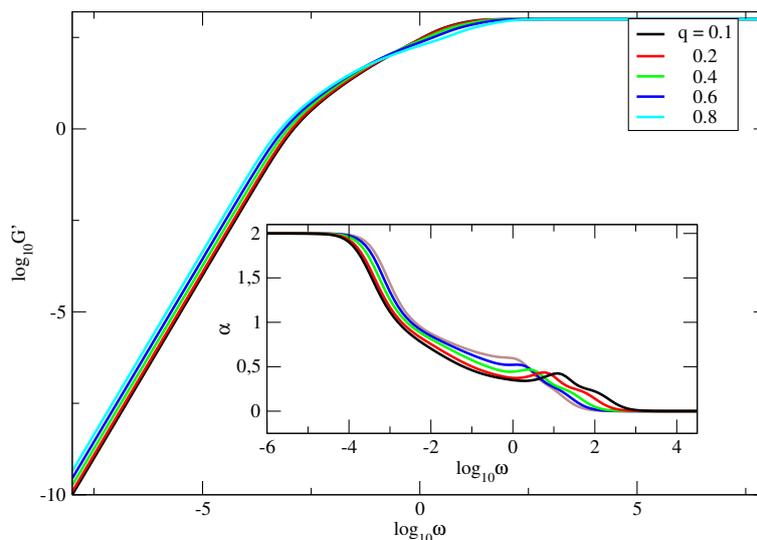


Figura 4.9: Módulo de armazenamento para rede SSWTP com $N = 1000$ monômeros, $p = 0.6$. e variando o parâmetro de rigidez

Nas figuras 4.9 e 4.10, temos uma dupla escala logarítmica, o módulo de perda, Equação (3.54), com p fixo de 0.6, e variando o número de monômeros N . Com $\nu k_B N / T = 1$ e $\sigma = 1$. Pode-se notar facilmente que para frequências muito baixas obtemos um comportamento de ω^1 e para frequências muito altas, temos um comportamento de ω^{-1} . Este resultado se tornam mais visíveis onde mostramos as derivadas $\alpha = \frac{d(\log_{10} G')}{d(\log_{10} \omega)}$. Observando o comportamento das curvas nas regiões intermediárias de frequência, pode-se facilmente distinguir uma transição de redes com segmentos mais lineares, obtido para $p \leq 0.1$, para redes com arquiteturas altamente ramificadas, obtidas para $p \leq 0.2$.

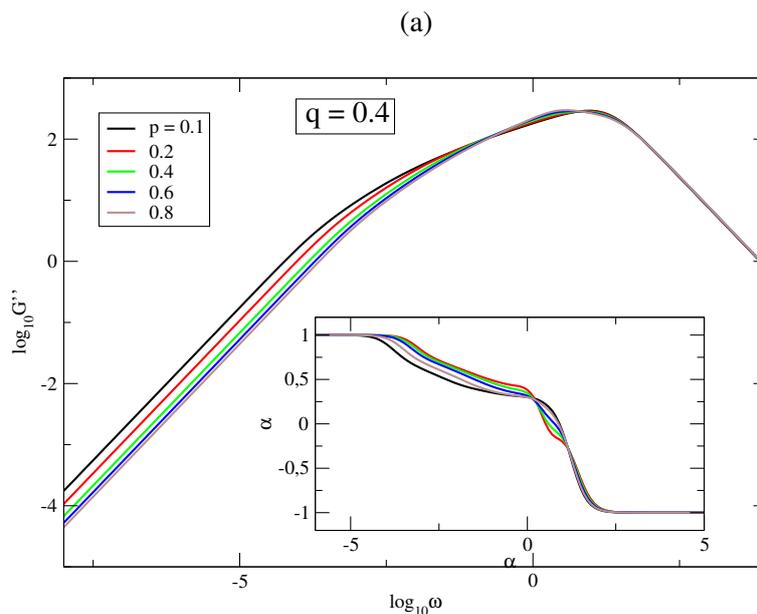


Figura 4.10: Módulo de perda para rede SSWTP para $N = 1000$ monômeros e $S = 100$ realizações com $q = 0.4$ e variando o parâmetro p .

Na região de pequenas frequências intermediárias a curva correspondente a $p = 0,01$ tem valor de inclinação $0,47$ e a cadeia linear tem valor $0,5$, enquanto que na região de frequências intermediárias maiores ambas as curvas têm valor de inclinação $0,3$. O valor mais próximo de $0,5$, que é típico para cadeias de Rouse totalmente flexíveis, relaciona-se com a variabilidade da rigidez efetiva. Para tempos de relaxamento maiores (frequências pequenas) uma cadeia longa semiflexível se comporta como cadeia de Rouse simples, enquanto que para tempos de relaxamento menores (frequências grandes) ela vai como $\omega^{1/4}$. Para valores maiores de p , as curvas no domínio de frequências intermediárias mostram um comportamento do tipo dendrítico muito pronunciado.

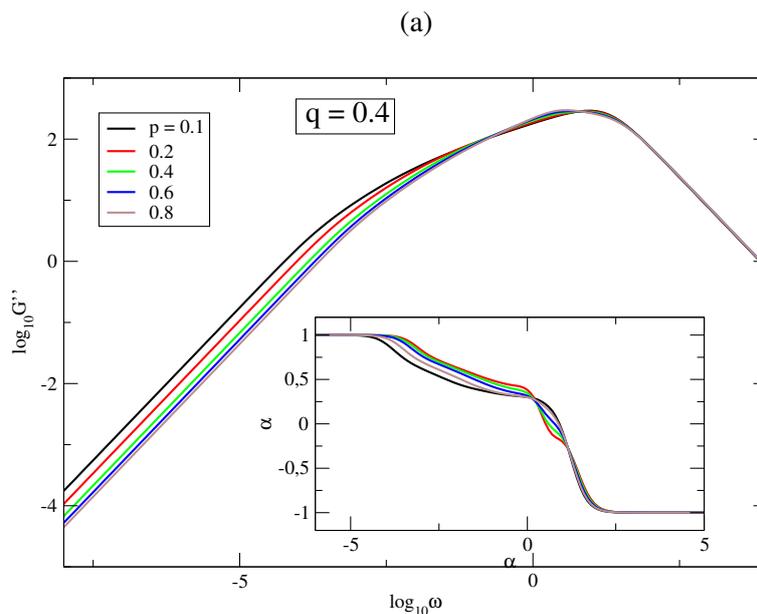


Figura 4.11: Módulo de perda para rede SSWTP para $N = 1000$ monômeros e $S = 100$ realizações com $q = 0.9$ e variando o parâmetro p .

Para redes com valores de p mais elevados, não há evidência de comportamento em cadeia linear. A maior parte do domínio de frequência médias é controlada por comportamento logarítmico, indicando que o logaritmo diminui com o aumento dos parâmetros de aleatoriedade. Em frequências intermediárias mais altas, a região com comportamento logarítmico é seguido por uma curta região de inclinação constante.

Padrões de Relaxamento

Nas figuras 4.11 e 4.12, o temos também uma dupla escala logarítmica para o deslocamento médio, mantemos os mesmos valores dos parâmetros. Mais uma vez os casos limites é claramente observado: a dependência linear t em tempos curtos e longos. Nota-se que a curva chega mais rápido em um comportamento linear para valores de q mais baixos e mais lento para valores de q mais altos. Para tornar melhor o entendimento plotamos os valores da inclinação. Como esperado, com pequenos valores de q apresentam um padrão de estrutura linear, segue como uma linha reta na região intermediária com inclinação em torno de 0.5, enquanto

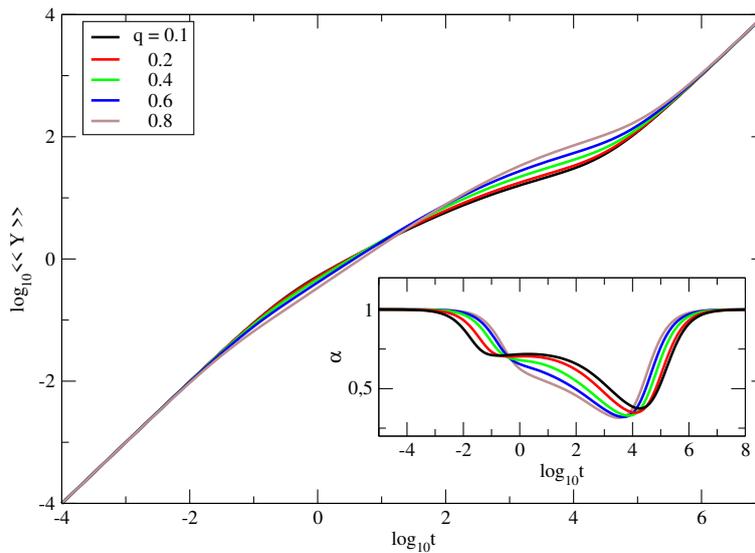


Figura 4.12: Deslocamento médio para rede SSWTP com $N = 1000$ monômeros, $p = 0.1$ e variando o parâmetro de rigidez

o valor de q aumenta a reta vai tendo uma inclinação maior.

Para nossa rede com $p = 0, 1$, significa que os segmentos lineares dominam, mas também há um grande número de segmentos dendríticos. Mesmo se o componente linear dominar, quando o parâmetro q for ativado, não observaremos as características do comportamento da cadeia no intervalo de tempo intermediário. Nesse estado subdifusivo, o deslocamento médio dos monômeros apresenta comportamento logarítmico, o que significa que os monômeros da rede se movem lentamente devido à restrição angular da direção de conexão imposta pela rigidez. A curva obtida para $q = 0.8$, no início do domínio de tempo intermediário, mostra uma pequena região de escala com $\alpha \approx 0,72$. Este recurso pode ser relacionado ao aumento dos maiores autovalores, como pode ser observado nas Figuras 4.6 e 4.7.

Quando as restrições angulares implicam em segmentos mais ramificados, suas possibilidades de movimentação são menores do que as de um segmento linear. Nesse sentido, considerando o fato de que a estrutura em árvore domina para $p = 0.5$, os monômeros da rede se movem muito lentamente. Para todos os valores empregados de q , as curvas no domínio do tempo intermediário mostram apenas

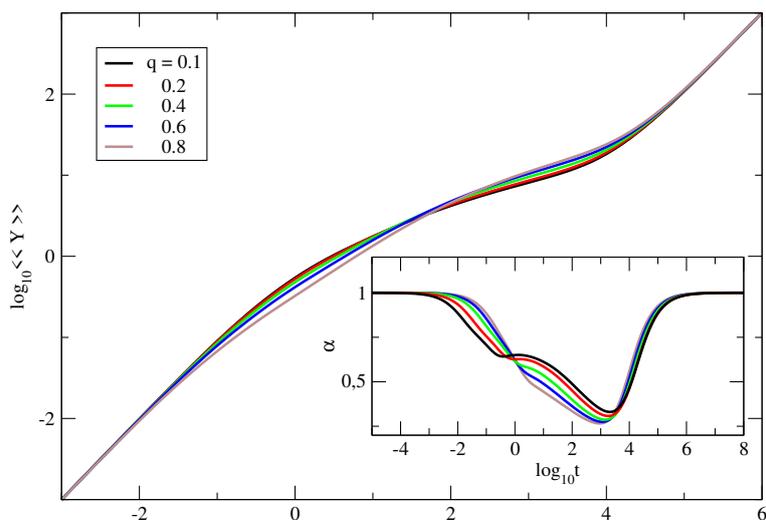


Figura 4.13: Deslocamento médio para rede SSWTP com $N = 1000$ monômeros, $p = 0.6$ e variando o parâmetro de rigidez

o comportamento logarítmico.

Rede dendrímico modificado ou *Spiderweb*

Para as redes *Spiderweb*, as formas da mecânica de relaxamento, com uma estrutura de 1000 monômeros com funcionalidade 3 e geração $G = 9$, aqui no entanto a estrutura varia com o parâmetro de aleatoriedade p , que vai de um dendrímico puro ($p = 0$) a um dendrímico aleatório, onde as ligações são criadas com um certo grau de probabilidade Equação (2.25), onde teremos monômeros na estrutura aumentando o número de ligações com vizinhos da mesma geração, ao qual chamamos de Rede dendrímico modificado ou rede tipo *Spiderweb*.

Analisando o espectro de autovalores da rede *Spiderweb*, mostramos na figura 4.14, uma rede *Spiderweb* de funcionalidade 3 ($f = 3$) de geração $G = 9$ com $N = 1534$ monômeros, o espectro completo de autovalores. Com a variação do parâmetro p , gera uma estrutura compacta, o que representa um grande número de loops. Devido à estrutura ser de dendrímico, com apenas realocando as ligações conforme aumenta o parâmetro de aleatoriedade p , a forma em degrau do espectro está relacionada à alta degenerescência dos autovalores.

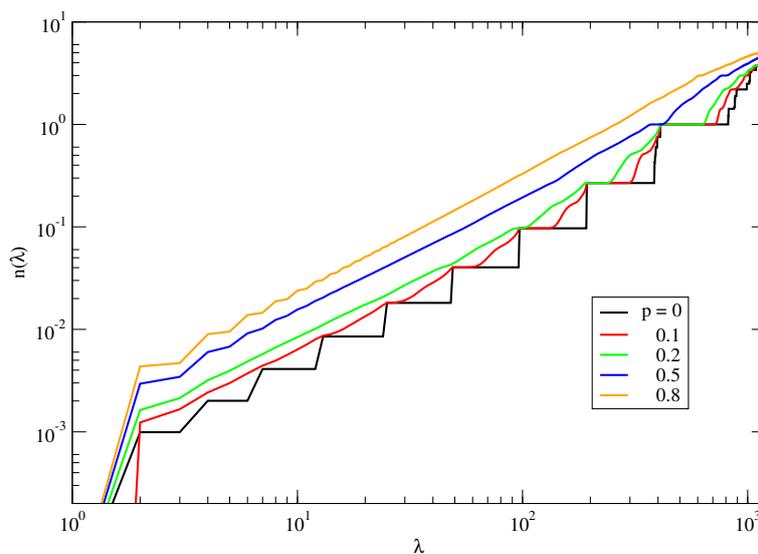


Figura 4.14: O espectro de autovalores para rede Spiderweb, de geração $G = 9$ e com p variável.

A figura 4.15 e 4.16, mostram o módulo de armazenamento e perda, Equações (3.53) e (3.54), em uma dupla escala logarítmica, para um rede *Spiderweb* de geração $G = 9$ para diferentes valores do parâmetro p . Vamos considerar o módulo de perda primeiramente.

O valor crescente do parâmetro de aleatoriedade p leva a um alargamento nas curvas de $[G''(\omega)]$. Além disso as curvas $[G''(\omega)]$ obedecem aos seus padrões de escala. A topologia particular da rede Spiderweb se revela no domínio de frequências intermediárias. Neste domínio, observa-se que o padrão geral é bem reproduzido por linhas retas, cujas inclinações estão próximos do valor 0.5. A partir do comportamento das curvas nas regiões de frequência intermediária, pode-se facilmente distinguir uma transição de redes sem ligações entre vizinhos de uma mesma geração, obtido para $p \leq 0.1$, para redes que possuem ligações com vizinhos da mesma geração, obtidas para $p > 0.2$. Assim se observa um crescimento de segmentos lineares para valores de $p > 0.2$, ou seja, é recuperado os resultados da cadeia linear com o aumento de valor de p .

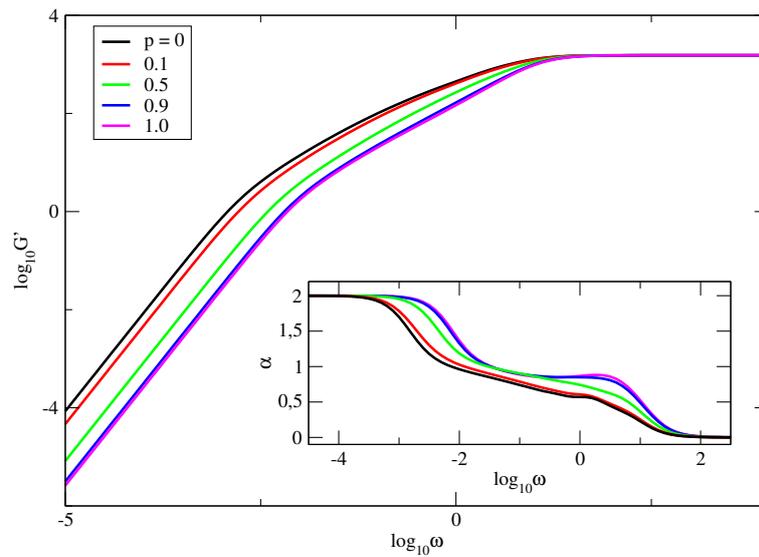


Figura 4.15: Módulo de armazenamento para rede Spiderweb, de geração $G = 9$ e com p variável.

Na figura 4.13, os dois comportamentos limitantes para o modelo são esperados: uma inclinação de 2 para baixas frequências e uma inclinação de 0 para altas frequências. Comparando com as curvas da figura 4.4, na região de frequência intermediária os dois modelos têm um comportamento semelhante apenas para valores muito pequenos de p : uma inclinação constante de 0.5, uma marca de polímeros do tipo linear. O que na rede *Spiderweb* é observado em mais de uma ordem de magnitude.

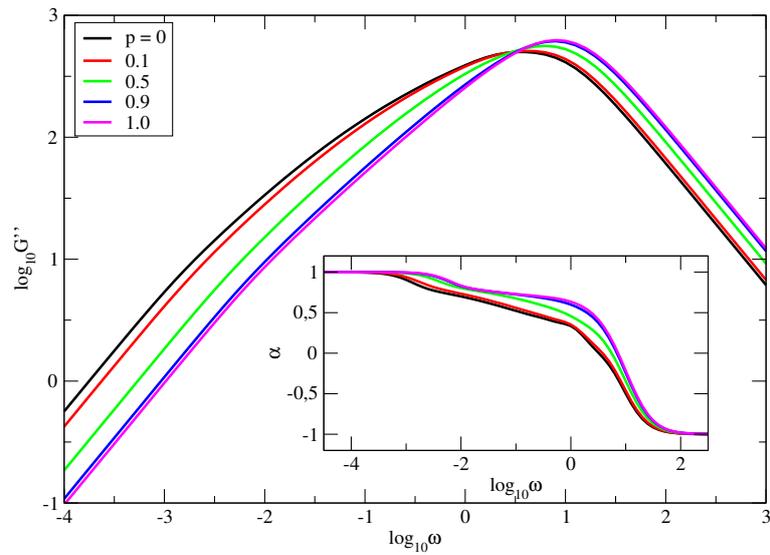


Figura 4.16: Módulo de perda para rede Spiderweb, de geração $G = 9$ e com p variável.

Na figura 4.14, monitoramos a influência das ligações na rede variando com o parâmetro de aleatoriedade p . Vemos um comportamento logarítmico dominante, devido à maior taxa ligações com os vizinhos da mesma geração, monômeros com funcionalidade maior que 3, em especial para $p > 0.3$. Mesmo para valores muito pequenos de p , como 0.01, que corresponde a uma alta porcentagem de monômeros na estrutura com funcionalidade 3, nenhuma escala é evidente para as curvas correspondentes a região intermediária, ou seja, o deslocamento médio do monômero não apresenta escalas na região intermediária.

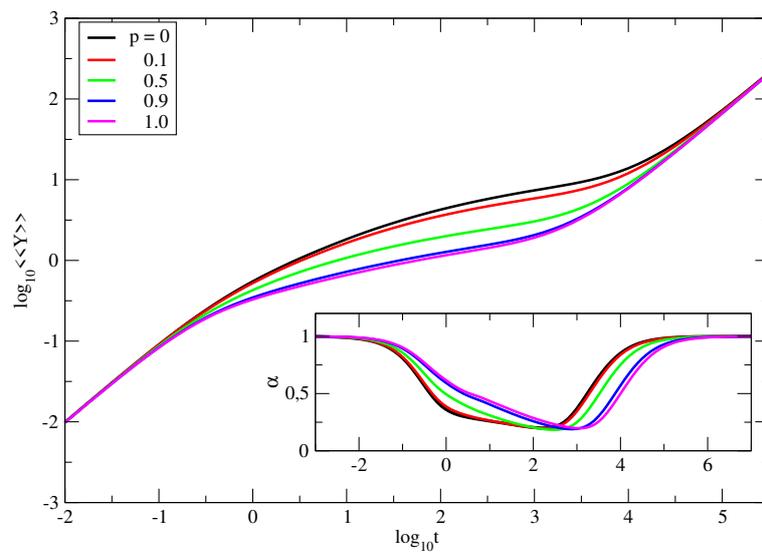


Figura 4.17: Deslocamento médio para rede Spiderweb, de geração $G = 9$ e com p variável.

Conclusões

Neste trabalho, analisamos as características estruturais e a dinâmica de relaxamento de redes de pequeno mundo do tipo árvore e dendrímico modificado ou *Spiderweb*, que são construídas usando de algoritmo de distribuição de grau para redes de pequeno mundo. Para descrever o processo de relaxamento, analisamos os comportamentos dinâmicos do deslocamento médio dos monômeros sob forças atuantes localmente e dos módulos de relaxamento mecânico. A análise da dinâmica de relaxamento centrou-se em duas questões fundamentais: a relação entre a arquitetura da rede e a sua dinâmica e o impacto da rigidez no comportamento dinâmico das variáveis de relaxamento. A rigidez foi incluída através das correlações entre ligações da estrutura girando livremente, resultando em uma extensão no qual a dinâmica é descrita por um conjunto linear de equações de Langevin acopladas por meio de uma matriz dinâmica.

Essas redes foram construídas com base em uma distribuição de grau correspondente para redes de mundo pequeno com loops. Dado que o procedimento de construção da rede não permite loops, essa distribuição de grau trouxe uma classe completamente nova de redes de polímeros semelhantes a árvores. A estrutura dessas redes varia de uma cadeia linear a um polímero hiper-ramificado, dependendo de um valor do parâmetro de modelo único, p . Na primeira parte do trabalho apresentamos o algoritmo para construir essas novas redes semelhantes a árvores distribuídas em graus de mundo pequeno e encontramos um acordo perfeito entre a distribuição de graus inicial e a saída.

Através do algoritmo de construção empregado, a geometria da rede é totalmente controlada pelo parâmetro de aleatoriedade. Além disso, a rigidez da ligação tem um forte impacto sobre os espectros de autovalores das redes, ou seja,

os maiores autovalores aumentam e os menores autovalores diminuem com o aumento da resistência à rigidez. Esses aspectos influenciam fortemente a dinâmica de relaxamento de nossas redes.

Os cálculos teóricos foram realizados no quadro de estruturas gaussianas generalizadas, que é uma extensão do conhecido modelo de Rouse para topologias mais complexas. Observamos um espectro de autovalores muito diferente para o modelo de redes de mundo pequeno do tipo árvore como modelo de Rouse de redes de mundo pequeno, especialmente para altos valores de p . Este parâmetro mede o grau de ramificação e, portanto, está relacionado com a desordem estrutural: para o valor de $p = 0$ um tem uma estrutura semelhante a uma cadeia regular completa e para $p = 1$ uma macromolécula semelhante a uma árvore desordenada.

Para as redes totalmente flexíveis obtidas para valor de $q = 0$, no intervalo de frequência intermediária dos módulos mecânicos se divide em duas regiões, o domínio da frequências intermediárias dos módulos mecânicos se decompõe em duas regiões, a região onde nenhuma escala é evidente que corresponde ao relaxamento dos elementos dendríticos seguido por uma região de escala correspondente ao relaxamento das cadeias lineares e sem ligações com os vizinhos da mesma geração. Com o aumento do parâmetro de aleatoriedade, a região sem escala evidente aumenta, o que indica que a forma dendrítica é dominante nas estruturas.

Quando os efeitos da rigidez são considerados, o domínio da frequências intermediárias dos módulos mecânicos nenhum comportamento da cadeia linear é evidenciado. As curvas no domínio da frequência intermediária seguem um comportamento logarítmico que indica um relaxamento mecânico lento. No domínio de tempo intermediário do deslocamento médio do monômero na rede é regido pelo comportamento logarítmico, o que significa que alguns monômeros da rede se movem muito lentamente antes que toda a rede comece o movimento mais difusivo.

Alguns trabalhos futuros possíveis para aplicação dos parâmetros aqui utilizados, são para aplicação em redes de multicamadas. que é um paradigma recente em teoria de redes. Essas redes abordam o problema de entidades possuírem relações de diferentes naturezas. Isto é, para cada par de nós na rede, é definido um conjunto de domínios. Em cada domínio, ou camada, existe um conjunto de

arestas, que definem as relações entre as entidades naquele domínio. A teoria de redes multicamadas propõe novos algoritmos que exploram eficientemente as estruturas definidas [83]. O exemplo mais intuitivo talvez seja o de relações humanas, que possuem diversas naturezas. Por exemplo, duas pessoas possuem uma relação definida no domínio do trabalho, empregado e empregador, e uma no domínio social, amigos. A figura 5.1 ilustra uma rede com o mesmo conjunto de nós em três camadas, sendo que, para cada camada, existem diferentes relações entre os nós.

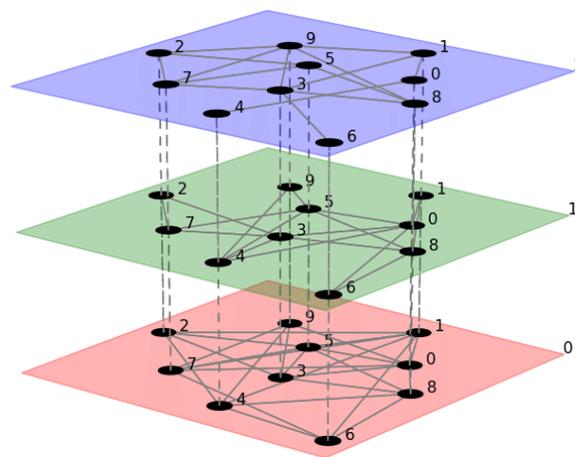


Figura 5.1: Exemplo de rede multicamada com três domínios, ou camadas, diferentes. Fonte: <http://www.mkivela.com/pymnet/>.

Para representar sistemas que consistem em redes de vários níveis ou com vários tipos de arestas (ou com outros recursos similares), consideramos estruturas que possuem camadas além de nós e arestas. Nosso objetivo é começar a partir da estrutura mais geral desse tipo e gerar noções existentes de redes multicamadas, introduzindo limitações e restrições relevantes, que em nosso caso seria um fator de semiflexibilidade. Em nossa estrutura de rede multicamada mais geral, permitimos que cada nó pertença a qualquer subconjunto das camadas e podemos considerar arestas que abrangem conexões aos pares entre todas as combinações possíveis de nós e camadas.

Em uma rede multicamada, precisamos definir as conexões entre os pares de nós das camadas. Em uma rede com apenas uma camada, usaremos o termo *adjacência* para descrever uma conexão direta por meio de uma aresta entre um par de nós da camada e o termo *incidência* para descrever a conexão entre um nó da camada e uma aresta. Duas arestas que são incidentes na mesma camada de nó também são 'incidentes' entre si.

Nossos resultados teóricos obtidos para os módulos mecânicos estão de acordo com as medições reológicas experimentais realizadas em alguns sistemas de polímeros ramificados. A comparação entre os resultados experimentais e teóricos diz respeito ao comportamento de escala no domínio da frequência intermediária. Os autores em [88], estudaram a resposta viscoelástica linear de uma estrela de três braços simétrica ω - zwitteriônica e mono-, di- e tri- ω - zwitterionic 1, 4-polibutadienos simétricos. Para alguns desses polímeros funcionalizados nas extremidades derretem na temperatura de referência de 27 grau centígrados, eles relataram expoentes de escala de 0.4, que é o valor que obtivemos para redes semiflexíveis de mundo pequeno, com $p = 0.1$ e $q = 0.5$. Em [89], os autores investigaram as propriedades reológicas de polímeros dendronizados com gerações 1-3 e graus nominais de backbone de polimerização na faixa de 50-3000. As inclinações obtidas nas regiões intermediárias de frequência da faixa de módulos de relaxamento no intervalo 0.5-0.7, que são semelhantes às nossas descobertas para SSWNs com $p = 0.1$ na gama de frequências (0.001, 0.01) a partir da Figuras 4.8 e 4.9.

Estamos confiantes de que nossos resultados podem ser de maior interesse para as medições reológicas experimentais em redes de polímero semiflexíveis hiper-ramificadas que exibem uma mistura de topologia linear e (hiper) ramificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Albert, Reka; Barabasi, Albert-Laszlo. **Statistical Mechanics Of Complex Networks**. Reviews of Modern Physics. 74. (2001).
- [2] S. Wasserman, K. Faust, **Social Network Analysis**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1994.
- [3] E. Agliari, A. Barra, **A Hebbian approach to complex-network generation**. Europhysics Letters. 94 (2011) 10002.
- [4] L.A.N. Amaral, A. Scala, M. Barthélémy, H.E. Stanley, **Classes of small-world networks**. PNAS 97 (2000) 11149.
- [5] U. Alon, M.G. Surette, N. Barkai, S. Leibler, **Robustness in bacterial chemotaxis**. Nature 397 (1999) 168.
- [6] S.L. Pimm, J.H. Lawton, J.E. Cohen, **Food web patterns and their consequences**. Nature 350 (1991) 669.
- [7] L.A. Adamic, B.A. Huberman, A.-L. Barabási, R. Albert, H. Jeong, G. Bianconi, **Power-Law Distribution of the World Wide Web**. Science 287 (2000) 2115.
- [8] M. Galiceanu, **Relaxation dynamics of scale-free polymer networks**, Physical Review E 86 (2012) 041803.
- [9] M. Galiceanu, A. Blumen, **Target decay on irregular networks**. Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) 065122.

- [10] Galiceanu, M., **Hydrodynamic effects on scale-free polymer networks in external fields**. *The Journal of chemical physics*. 140. (2014)
- [11] M. Galiceanu, A. Reis, M. Dolgushev, **Dynamics of semiflexible scale-free polymer networks**. *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 144902.
- [12] M.E.J. Newman, D.J. Watts, **Scaling and percolation in the small-world network model**. *Physical Review E* 60 (1999) 7332.
- [13] M. Newman, *Networks: An Introduction*, Oxford University Press, 2010.
- [14] D.A. Tomalia, J.B. Christensen, U. Boas, **Dendrimers, Dendrons, and Dendritic Polymers: Discovery, Applications, and the Future**, Cambridge University Press, 2012.
- [15] J. Roovers, B. Comanita, **Dendrimers and Dendrimer-Polymer Hybrids**. *Advances in Polymer Science*. 142-179, (1999).
- [16] Frechet, J., **Functional Polymers and Dendrimers: Reactivity, Molecular Architecture, and Interfacial Energy**. *Science (New York, N.Y.)*. 263. 1710-5, (1994).
- [17] A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer, **About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications**. *Chemical Review*. 99 (1999) 1665.
- [18] A. Hult, M. Johansson, E. Malmstroem, **Hyperbranched Polymers**. *Advances in Polymer Science*. 143 (1999) 1.
- [19] W. Burchard, **Solution Properties of Branched Macromolecules**. *Advances in Polymer Science*. 143 (1999) 113.
- [20] B.I. Voit, A. Lederer, **Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects**, *Chemical Reviews*. 109, 5924-73, (1999).
- [21] G. Yang, M. Jikei, M. Kakimoto, **Synthesis and properties of hyperbranched aromatic polyamide**. *Macromolecules*, 32: 2215-2220 (1999).

- [22] C. Gao, D. Yan, **Hyperbranched polymers: from synthesis to applications**, Progress in Polymer Science. 29 (2004) 183-275.
- [23] D. Konkolewicz, R.G. Gilbert, A. Gray-Weale, **Randomly Hyperbranched Polymers**, Physical Review Letters. 98 (2007) 238-301.
- [24] D. Konkolewicz, O. Thorn-Seshold, A. Gray-Weale, **Models for randomly hyperbranched polymers: Theory and simulation**, The Journal of Chemical Physics. 129 (2008) 054901.
- [25] K. Matyjaszewski, P.J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti, **Synthesis and Characterization of Star Polymers with Varying Arm Number, Length, and Composition from Organic and Hybrid Inorganic/Organic Multifunctional Initiators**, Macromolecules 32 (1999) 6526-35.
- [26] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, S. Pispas, A. Avgeropoulos, **Linear and Non-Linear Multiblock Terpolymers. Synthesis, Self-Assembly in Selective Solvents and in Bulk**, Progress in Polymer Science. 30 (2005) 725.
- [27] G. Lapienis, **Star-shaped polymers having PEO arms**, Progress in Polymer Science. 34 (2009) 852-892.
- [28] K. Inoue, Prog. **Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers**, Progress in Polymer Science. 25 (2000) 453-571.
- [29] A.A. Gurtovenko, A. Blumen, **Generalized Gaussian Structures: Models for Polymer Systems with Complex Topologies**, Advances in Polymer Science. 182 (2005) 171.
- [30] P. Biswas, R. Kant, A. Blumen, **Stretch dynamics of flexible dendritic polymers in solution**. The Journal of Chemical Physics 9 (2000) 56.
- [31] A. Blumen, Ch. von Ferber, A. Jurjiu, Th. Koslowski, **Generalized Vicsek Fractals: Regular Hyperbranched Polymers**. Macromolecules 37 (2004) 638.

- [32] A.A. Gurtovenko, D.A. Markelov, Yu. Ya. Gotlib, A. Blumen, **Generalized Vicsek Fractals: Regular Hyperbranched Polymers**. The Journal of Chemical Physics. 119 (2003) 7579.
- [33] C. Cai, Z. Chen, **Rouse Dynamics of a Dendrimer Model in the θ Condition**, Macromolecules 30 (1997) 5104.
- [34] A. Jurjiu, R. Dockhorn, O. Mironova, J.-U. Sommer, **Two universality classes for random hyperbranched polymers**, Soft Matter 10 (2014) 4935.
- [35] D.J. Watts, S.H. Strogatz, **Collective dynamics of small-world networks**, Nature 393 (1998) 440.
- [36] 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**. Advances in Polymer Science. 261: 321-390. 2013.
- [37] A.Yu. Grosberg, A.R. Khokhlov, **Statistical Physics of Macromolecules**, AIP Press, New York, 1994.
- [38] J.U. Sommer, A. Blumen, **On the statistics of generalized Gaussian structures: collapse and random external fields**. Journal of Physics A 28 (1995) 6669.
- [39] A. Jurjiu, Th. Koslowski, A. Blumen, **Dynamics of deterministic fractal polymer networks: Hydrodynamic interactions and the absence of scaling**. The Journal of Chemical Physics. 118 (2003) 2398.
- [40] M. Dolgushev, T. Guérin, A. Blumen, O. Bénichou, R. Voituriez, **Gaussian semiflexible rings under angular and dihedral restrictions**. The Journal of Chemical Physics. 141 (2014) 014901.
- [41] A.A. Gurtovenko, Yu. Ya. Gotlib, A. Blumen, **Dynamics of dendrimer-based polymer networks**. Macromolecules 35 (2002) 7481.
- [42] M. Galiceanu, **Relaxation of polymers modeled by generalized Husimi cacti**. Journal of Physics A 43 (2010) 305002.

- [43] P.E. Rouse, **A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers**. The Journal of Chemical Physics. 21 (1953) 1272.
- [44] R. Monasson, **Diffusion, localization and dispersion relations on small-world lattices**. European Physical Journal B. 12 (1999) 555.
- [45] S. Jespersen, I.M. Sokolov, A. Blumen, J. **Small-world Rouse networks as models of cross-linked polymers**. The Journal of Chemical Physics. 113 (2000) 7652.
- [46] Z.Z. Zhang, L. Rong, C. Guo, **A deterministic small-world network created by edge iterations**. Physica A 363 (2006) 567.
- [47] H.X. Liu, Z.Z. Zhang, **Laplacian spectra of recursive treelike small-world polymer networks: Analytical solutions and applications**. The Journal of Chemical Physics. 138 (2013) 114904.
- [48] C. Grabow, S. Grosskinsky, M. Timme, **Small-World Network Spectra in Mean-Field Theory**. Physical Review Letters. 108 (2012) 218701.
- [49] S. Milgram, Psychol. **The Small-world problem**. Psychology Today, 2 (1967) 60.
- [50] G. Allegra, F. Ganazzoli, **The conformation of linear and star polymers in solution**. Progress in Polymer Science. 16 (1991) 463.
- [51] F. Jasch, Ch. von Ferber, A. Blumen, **Dynamics of randomly branched polymers: Configuration averages and solvable models**. Physical Review E 68 (2003) 051106.
- [52] A. Blumen, A. Jurjiu, Th. Koslowski, Ch. von Ferber, **Dynamics of randomly branched polymers: Configuration averages and solvable models**. Physical Review E 67 (2003) 061103.
- [53] A. Jurjiu, Ch. Friedrich, A. Blumen, **Strange kinetics of polymeric networks modelled by finite fractals**. Chemical Physics . 284 (2002) 221.

- [54] M. Doi, S.R. Edwards, **The Theory of Polymer Dynamics**, Clarendon, Oxford, 1986.
- [55] J.D. Ferry, **Viscoelastic Properties of Polymers**, third ed., J. Wiley Sons 41, New York, p 53-61. 1980.
- [56] Jian Wu, Patrick T. Mather. POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Polymer Reviews*, 49:1, 25-63, (2009).
- [57] Aydogan, Cansu., Ciftci, Mustafa., Yagci, Yusuf. **Hyperbranched Polymers by Type II Photoinitiated Self-Condensing Vinyl Polymerization**. *Macromolecular rapid communications*. 37. (2016).
- [58] Aydogan, Cansu., Yilmaz, Gorkem., Yagci, Yusuf. **Synthesis of Hyperbranched Polymers by Photoinduced Metal-Free ATRP**. *Macromolecules*. 50. (2017).
- [59] M. Galiceanu, A. Reis, and M. Dolgushev, **Dynamics of semiflexible scale-free polymer networks**. *The Journal of Chemical Physics* . 141, 144902 (2014).
- [60] Y. Qi, M. Dolgushev, and Z. Zhang, **Dynamics of semiflexible recursive small-world polymer networks**. *Scientific Reports*. 4, 7576 (2014).
- [61] M. Dolgushev and A. Blumen, **Dynamics of chains and dendrimers with heterogeneous semiflexibility**. *The Journal of Chemical Physics*. 131, 044905 (2009).
- [62] M. Dolgushev and A. Blumen, **Dynamics of Semiflexible Chains, Stars, and Dendrimers**. *Macromolecules* 42, 5378 (2009).
- [63] R. Götter, K. Kroy, E. Frey, M. Bärmann, and E. Sackmann, **Dynamic Light Scattering from Semidilute Actin Solutions: A Study of Hydrodynamic Screening, Filament Bending Stiffness, and the Effect of Tropomyosin/Troponin-Binding**. *Macromolecules* 29, 30 (1996).
- [64] H. Noguchi and K. Yoshikawa, **Morphological variation in a collapsed single homopolymer chain**. *J. Chem. Phys.* 109, 5070 (1998).

- [65] Feltre, R. **Química: química orgânica**. 6. Ed. Vol. 3. São Paulo: Moderna, 2004. p. 379, 385, 386.
- [66] Nóbrega, O. S.; Silva, E. R. da; Silva, R. H. da. **Química, volume único**. 1. Ed. São Paulo: Ática, 2005, p. 535.
- [67] Bianchi, J. C. de A.; Albercht, C. H.; Daltamir, J. **O universo da química: volume único**. 1. Ed. São Paulo: FTD, 2005, p. 633, 641.
- [68] Canevarolo Jr., Sebasuão V. **Ciência dos polímeros: um teste básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora, (2002).
- [69] Fonseca, M. R. M. da., **Química: o meio ambiente, cidadania e tecnologia**. 1. Ed. Vol. 3. São Paulo: FTD, 2010. p. 238-272.
- [70] M. Newman, **The structure and function of complex networks**. Computer Physics Communications. volume 147, p 40-45. (2003).
- [71] Watts, D. J., Strogatz, S. H. **Collective dynamics of small-world networks**. The Structure and Dynamics of Networks. (2011).
- [72] Erdős, Pál; Rényi, A., **On random graphs I**. Publ. Math. Debrecen. 6. 290-297. (1959).
- [73] Grossman, Jerrold. **The Geography of the Mathematics Research Collaboration Graph**. Geographical Analysis. 43. (2011).
- [74] Broder, Andrei; Kumar, Ravi; Maghoul, F.; Raghavan, Prabhakar; Rajagopalan, Sridhar; Stata, Raymie; Tomkins, Andrew; Wiener, Janet. Graph structure in the web. **The Structure and Dynamics of Networks**. Princeton University Press, p. 183-194, 2011.
- [75] Galiceanu, Mircea; Oliveira, Edieliton; Dolgushev, Maxim. (2016). **Relaxation dynamics of small-world degree-distributed treelike polymer networks**. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 462. 376.

- [76] Maciel, Cassio Strunz, Walter Galiceanu, Mircea. **Quantum transport on modified multilayered spiderwebs**. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. 51. (2018).
- [77] O. Mülken and A. Blumen. **Continuous-time quantum walks: Models for coherent transport on complex networks**. Physics Reports, 502:37-87, 2011.
- [78] Mott, P., Roland, C., **Limits to Poisson's Ratio in Isotropic Materials**. Physical Review B 80. (2009).
- [79] Salinas, Silvio. **Einstein e a teoria do movimento browniano**. Revista Brasileira De Ensino De Fisica - Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 27, n. 2, p.263-269, (2005).
- [80] Balakrishnan, V., **Elements of Nonequilibrium Statistical Mechanics**. Springer. p.10-22. (2008).
- [81] Bird, R., Johnson, Curtiss, Charles. **Potential Flows of Dilute Polymer Solutions by Kramers' Method**. The Journal of Chemical Physics. 51. (1969).
- [82] Yamakawa, Hiromi, Yamaki, Junuichi. **Application of the Kirkwood theory of transport in polymer solutions to rigid assemblies of beads**. The Journal of Chemical Physics. 58. 2049-2055. (1973).
- [83] Bruno H. Zimm, **Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss**, The Journal of Chemical Physics. 24, 269 (1956).
- [84] O. Kratky and G. Porod, **X-ray investigations of chain-molecules in solution**. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 68, 1106, (1949).
- [85] Bixon, M., Zwanzig, Robert. **Optimized Rouse-Zimm theory for stiff polymers**. The Journal of Chemical Physics. 68. (1978).1896-1902.
- [86] Kevin P. Menard, **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**, CRS Press LLC 1999.

- [87] Alexander, S.; Orbach, R. **Density of states on fractals: fractons**. Journal de Physique Lettres, 43(17), 625-631. (1982).
- [88] Vlassopoulos, Dimitris., Pitsikalis, Marinos., Nikos, Hadjichristidis. **Linear Dynamics of End-Functionalized Polymer Melts: Linear Chains, Stars, and Blends**. Macromolecules. 33. (2000).
- [89] Costanzo, Salvatore., Scherz, Leon., Schweizer, Thomas., Floudas, George., Schlüter, A., Vlassopoulos, Dimitris. **Rheology and Packing of Dendronized Polymers**. Macromolecules. 49.(2016).

Modelo de Rouse aplicado aos polímeros lineares

Para um polímero linear, as pérolas finais da cadeia são $n = 1$ e N e o deslocamento médio pode ser descrito de acordo com a equação 3.25, onde λ_i representa os autovalores da matriz de conectividade \mathbf{A} , obedecendo a seguinte equação:

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \tag{A.1}$$

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

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, tem-se que:

$$A_{11} = 1; \quad A_{22} = 2; \quad A_{33} = 2; \quad \dots \quad ; \quad A_{NN} = 1. \tag{A.2}$$

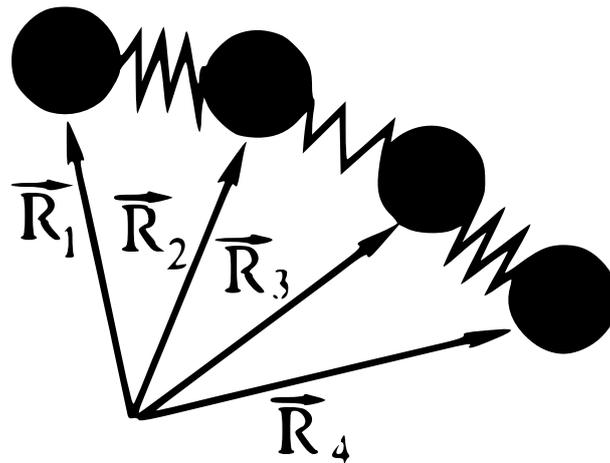


Figura A.1: Modelo de Rouse.

Aos elementos que não pertencem a 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. A.1 tem-se:

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

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

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

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

Em geral escreve-se:

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

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

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

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

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

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

A solução é da forma $v_i \simeq \cos(i\psi_k)$ ou $v_i \simeq \sin(i\psi_k)$ logo a Eq. (A.9) assume a forma

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

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

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

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

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

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

Para $i = N$ tem-se:

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

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

Para $i = 1$ tem-se:

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

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

A solução geral dos autovetores é dada por

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

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

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

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

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

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

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

cuja solução possui autovalores

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

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

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