

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

DINÂMICA DE POLÍMEROS DO TIPO REDES DE MUNDO PEQUENO

Edielton Silva de Oliveira

**Manaus
2015**

EDIELITON SILVA DE OLIVEIRA

DINÂMICA DE POLÍMEROS DO TIPO REDES DE MUNDO PEQUENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas para obtenção do título de Mestre em Física.

Prof. Dr. MIRCEA GALICEANU

Orientador

Manaus

2015

A Deus toda Honra, Glória e Louvor.

*“À minha família, meus pais Edilson e Estevânia,
meus irmãos Joás e Edielson, a minha namorada
Lilian pelo amor incondicional, apoio e compreensão
durante todas as fases deste trabalho.*

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 de turma, Carlos Fábio Mendes e Jorge Rosário de Carvalho, pelas valiosas discussões, amizade, companheirismo e momentos de descontração que muito me ajudaram neste trabalho.

Aos meus amigos do grupo "Filhos da Pós", em especial nosso eterno discente Cláudio Natálio Lima, Marcílio Ramos, Cleverton Dias, Diego Garcia, pelos momentos de confraternização.

À Profa. Dra. Angsula Ghosh, pelo apoio, conselhos e proporcionar as oportunidades de poder conhecer novos horizontes para estudos futuros.

Aos meus amigos casais do grupo "220V", Orlando Amazonas da Rocha e Bruna Caroline Maciel, José Luiz (bolinho) e Katrine Paiva, momentos de confraternização e amizade.

Aos meus amigos da Igreja Presbiteriana do Crespo.

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.

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

À minha família, meus pais Edilson Rodrigues e Estevânia Perpétua e a minha namorada Lilian Oliveira, por tudo que fizeram por mim, pelo amor e carinho com que sempre me trataram e por sempre estarem ao meu lado.

À FAPEAM pelo apoio financeiro.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho.

Sumário

Agradecimentos	3
Lista de Figuras	6
Resumo	8
Abstract	9
1 Introdução	10
2 Polímeros	14
2.1 Polímeros	14
3 Propriedades estáticas dos Polímeros	20
3.1 Similaridade de propriedades globais	20
3.2 O teorema do limite central	21
3.3 Distribuição do vetor end-to-end	24
3.4 Função de Espalhamento	25
4 Dinâmica de polímeros flexíveis	28
4.1 Estruturas Gaussianas Generalizadas - GGS	30
4.2 Modelo de Rouse	31
4.3 Módulo complexo dinâmico	35
5 Redes Complexas	36

5.1	Caracterização	36
5.2	Modelos de redes complexas	37
5.2.1	Rede Regular	38
5.2.2	Rede aleatória	39
5.2.3	Rede de mundo pequeno	40
5.2.4	Rede livre de escala	42
6	Resultados	44
6.1	Rede de mundo pequeno do tipo árvore	44
6.2	Dinâmica de polímeros com topologia de redes de mundo pequeno	46
	Conclusão	53
	Referências Bibliográficas	54

Lista de Figuras

1.1	Representação da rede Web do Google.	11
1.2	Representação da estrutura da Internet.	12
2.1	Polimerização por adição	15
2.2	Processo de polimerização.	15
2.3	Exemplos de copolímeros [7].	16
2.4	Aquecimento de polímeros termoplásticos e termorrígidos [7].	17
2.5	Processamento de borrachas pelo processo de vulcanização [7].	18
3.1	Um polímero simples na conformação Trans [10].	20
3.2	Uma cadeia de polietileno representado por segmentos de $\lambda = 20$ monômeros. Se um número suficiente consecutivo de monômeros são combinados em um segmento, os vetores de ligação destes segmentos se tornam independente um do outro [11].	23
3.3	Uma rede Gaussiana pode ser representada por uma coleção de "pérolas" conectadas por molas harmônicas de constante $3k_B T / b^2$ [12].	24
4.1	(A) Representação esquemática da cadeia Rouse, modelo de pérola-mola e (B) exemplo particular de uma GGS [12].	31
5.1	Ilustração de uma rede regular com $N = 20$ e $\langle k \rangle = 4$, a rede consiste $N(k/2)$ de arestas [4].	38

5.2	Ilustração esquemática do modelo Erdős e Rényi (ER). A rede aleatória descrita pelo modelo ER tem N nós conectados com probabilidade p ; o número total de arestas no sistema é $M \cong pN(N - 1)/2$. O exemplo apresenta 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 [21].	39
5.3	Rede complexa gerada pelo modelo de Erdős e Rényi com $N = 100$ [23].	40
5.4	Procedimento de reconectar os nós do modelo WS que transforma uma rede regular em uma rede aleatória sem alterar o número de nós ou de arestas. Começamos com uma rede regular formada por $N = 20$ nós ligados aos seus $k = 4$ vizinhos mais próximos, em cada lado. Em seguida, escolhemos um nó e uma aresta que conecta um de seus vizinhos. Com uma probabilidade p reconectamos essa aresta a outro nó escolhido aleatoriamente [4].	41
5.5	O comportamento das grandezas caminho mínimo médio l e coeficiente de agrupamento C como funções da probabilidade de realocação de conexões p no modelo de Watts-Strogatz [27].	42
5.6	Rede livre de escala, formada por 100 nós [30].	43
6.1	Redes mundo pequeno do tipo árvore com $N = 50$ monômeros. a) $p = 0,0$ (cadeia linear); b) $p = 0,2$; c) $p = 1,0$ (rede aleatória do tipo árvore completa)	45
6.2	Módulo de armazenamento para TSWPNs com $p = 0.1$ e vários tamanhos de rede.	47
6.3	Módulo de perda para TSWPNs com $p = 0.5$ e vários tamanhos de rede.	48
6.4	Deslocamento médio para TSWPNs com $p = 0.8$ e vários tamanhos de rede.	49
6.5	Módulo de armazenamento para TSWPNs com $N = 1000$ e p variável.	50
6.6	Módulo de armazenamento para TSWPNs com $N = 1000$ e p variável	51
6.7	Deslocamento médio para TSWPNs com $N = 1000$ e p variável	52

Resumo

O objetivo geral deste trabalho é o estudo teórico da dinâmica de polímeros flexíveis com topologia de mundo pequeno através do modelo de Rouse[1]. O primeiro objetivo específico é determinar a solução geral da equação de Langevin[2] e aplicá-la para nosso modelo. O segundo objetivo específico é a construção de novas redes de mundo pequeno de tipo árvore, usando as técnicas de programação (Fortran). Outro objetivo é a determinação numérica dos autovalores da matriz de conectividade para as redes de mundo pequeno, que resolverá a dinâmica. Conhecendo o espectro dos autovalores calcularemos o deslocamento médio dos polímeros e o módulo complexo.

Abstract

The main objective of this work is the theoretical study of the dynamics of flexible polymers having a small world topology using the Rouse model [1]. The first specific objective is to determine the general solution of the Langevin equation [2] and use it for our model. The second specific objective is the construction of new treelike small-world networks, using programming techniques (Fortran). Another objective is the numerical determination of the eigenvalues of the connectivity matrix for small-world networks, which will solve the dynamics. Knowing the eigenvalues' spectrum we calculate the average polymer displacement and the complex modulus.

Capítulo 1

Introdução

O estudo de redes, sob uma forma matemática é o estudo da teoria dos grafos e um dos mais pilares fundamentais da matemática discreta. *Euler* em 1735, apresentou a solução do problema da ponte de Königsberg que é frequentemente citada como a primeira prova de verdade da teoria de redes, e durante o século XX, a teoria tornou-se um conjunto substancial de conhecimento. Redes complexas referem-se a um grafo que apresenta uma estrutura topográfica não trivial, composto por um conjunto de vértices (nós) que são interligados por meio de arestas [3].

Já na década de 1930, os sociólogos perceberam a importância dos padrões de conexão entre as pessoas para a compreensão do funcionamento da sociedade humana Figura 1.1. Típicos estudos de rede na sociologia envolviam a circulação de questionários, perguntando aos entrevistados para detalhar suas interações uns com os outros. Pode-se então usar as respostas para reconstruir uma rede na qual os vértices representam os indivíduos e arestas das interações entre eles. Essas pesquisas eram baseadas em características muito peculiares das redes, como a centralidade (o vértice mais central) e a conectividade (vértices com maior número de conexões). A centralidade e a conectividade eram usadas, por exemplo, para determinar os indivíduos que melhor se relacionavam com os demais ou para identificar os indivíduos mais influentes.

É possível, por exemplo, modelar toda a estrutura física de uma grande rede de computadores tal como a Internet. Nesse caso, os computadores conectados à internet referem-se aos vértices da rede enquanto que os cabos e meios de transmissão representam as arestas do grafo. Outras analogias pode ser também utilizadas, tais como o conteúdo de páginas *WEB - World Wide Web*, relações sociais entre grupos de pessoas, redes organizacionais ou de negócios entre companhias, redes neurais, redes metabólicas, cadeia alimentar, entre outras. Como ilustração da modelagem de redes complexas como grafos, considere as Figuras 1.1 e 1.2, que mostram a estrutura da rede Internet e a estrutura da rede Web do Google, respectivamente.

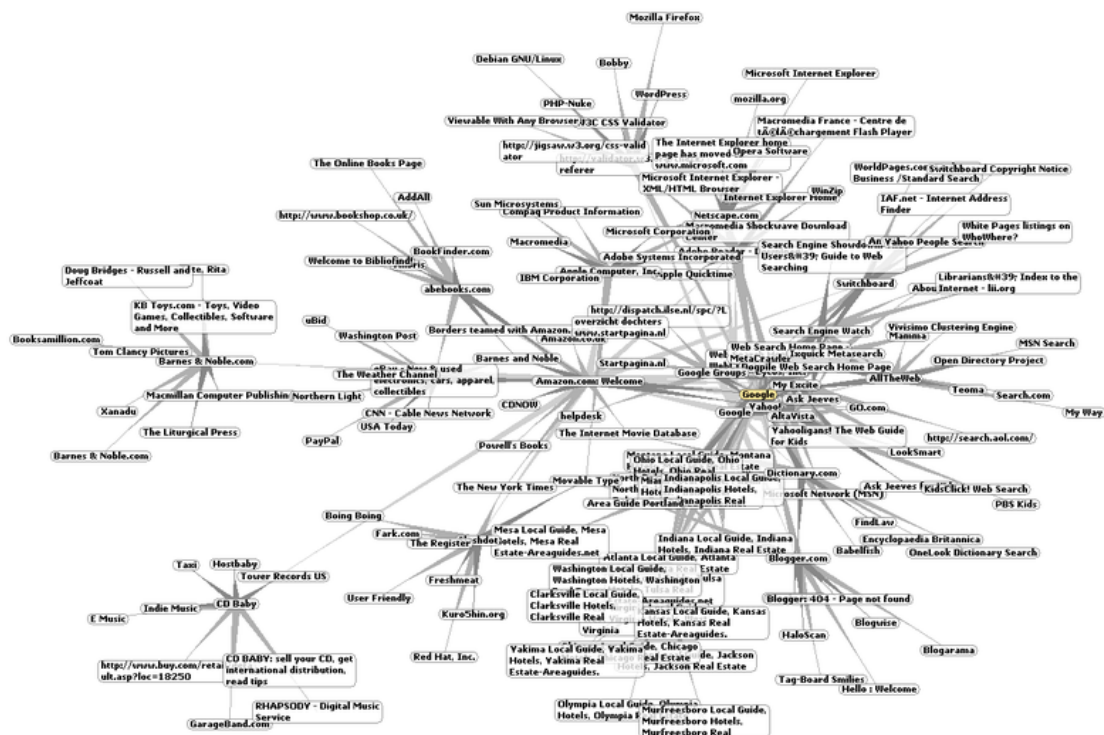


Figura 1.1: Representação da rede Web do Google.

Fonte: <http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:WorldWideWebAroundGoogle.png>
(último acesso em 22/01/15).

As redes aleatórias geralmente mostram o chamado efeito de mundo pequeno, ou seja, o comprimento médio do caminho mais curto é pequeno. Então, em princípio, é natural chamá-las de redes de pequeno mundo. Watts e Strogatz [4] notaram a seguinte característica importante de numerosas redes na natureza. Embora o comprimento médio do caminho mais curto entre seus vértices é muito pequeno da ordem do logaritmo de seu tamanho, o coeficiente de agrupamento é muito maior do que deveria ser para grafos aleatórios clássicos. Eles propuseram um modelo (o modelo WS) que demonstra tal possibilidade, e também chamou a rede de mundo pequeno. O modelo pertence a classe de redes exibindo um cruzamento de ordens de estruturas aleatórias e pode ser tratada analiticamente. Por definição de Watts e Strogatz, as redes de pequeno mundo são aquelas com pequenos valores de comprimento médio do caminho mais curto e grandes valores no coeficiente de agrupamento.

Esta definição parece um pouco controversa. Primeiro, Watts postula que, numerosas redes aleatórias com coeficiente de agrupamento pequeno não são redes de mundo pequeno embora elas exibam o efeito de mundo pequeno. Em segundo lugar, se partir de uma rede 1D com interação somente com os vizinhos mais próximos, ou mesmo uma simples rede quadrada ou cúbica, o coeficiente de agrupamento inicial é zero e ele permanece pequeno durante o procedimento proposto por Watts e Strogatz, embora a rede evidentemente per-

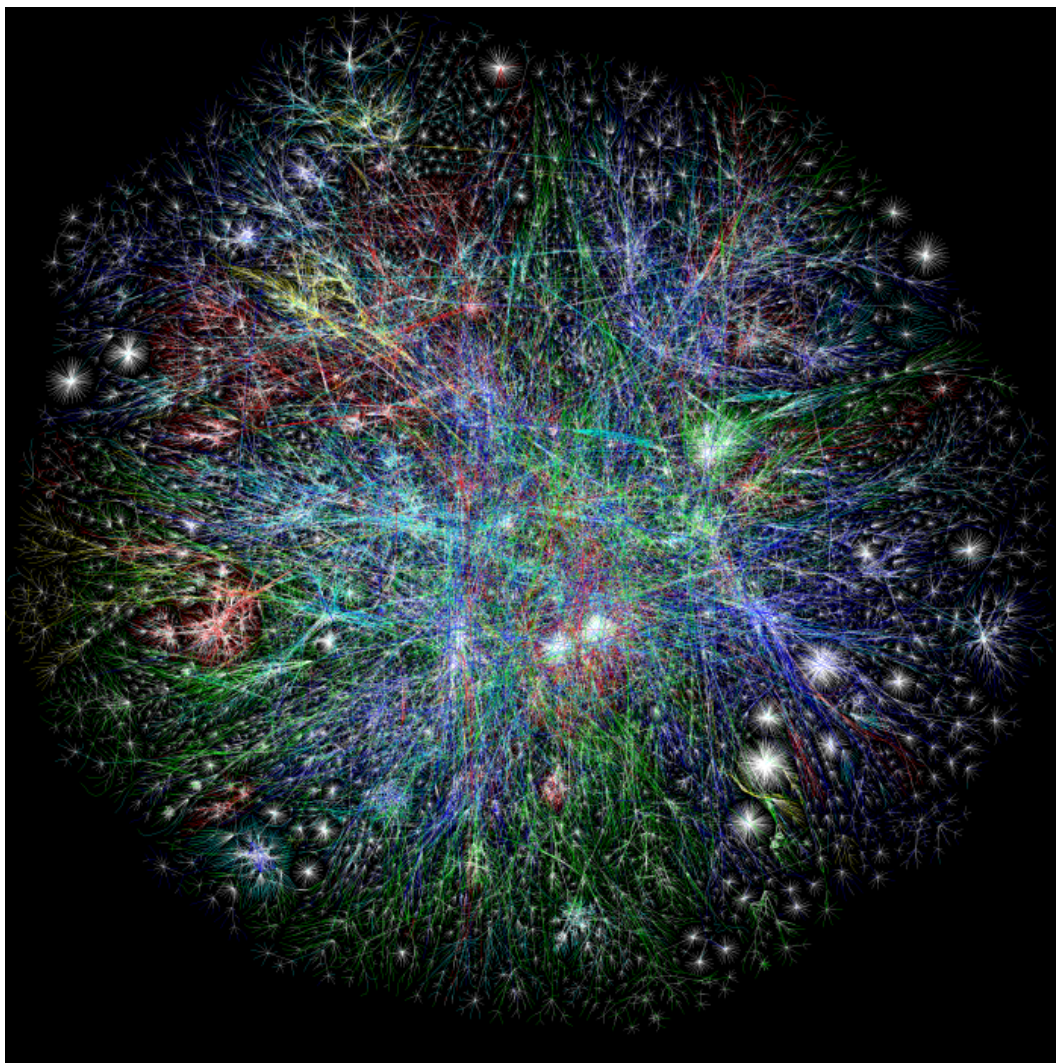


Figura 1.2: Representação da estrutura da Internet.

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

tence à algumas classes de redes do modelo de mundo pequeno. A classe de redes proposta por Watts e Strogatz provem somente como uma possibilidade particular para obter uma combinação do comprimento médio do caminho mais curto e o coeficiente de agrupamento. Independentemente da consistência da definição das redes de pequeno mundo e sua relação com as redes reais, o tipo de redes proposto é muito interessante, e de fato, as redes introduzidas por Watts e Strogatz tem uma característica genérica importante - elas são construídas de reticulados ordenados por religação aleatória de arestas ou por adição de conexões entre os vértices aleatórios.

A dissertação está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados uma breve teoria sobre a definição de polímeros e alguns exemplos de polimerização. No capítulo 3 são apresentadas algumas propriedades estática dos polímeros que podem ser representados

por uma coleção de "pérolas" conectadas por molas harmônicas que define o modelo do tipo de cadeia polimérica que será considerada no trabalho, o modelo de Rouse. No Capítulo 4 são apresentadas as estruturas gaussianas generalizadas (do inglês Generalized Gaussian Structures - GGS) e o modelo de Rouse que é uma extensão do modelos de GGS. No capítulo 5 falaremos de alguns tipos de redes complexas, citando algumas características e definições das redes. No capítulo 6 trataremos dos resultados obtidos através da dinâmica das redes de topologia de mundo pequeno, e por fim a conclusão deste trabalho.

Capítulo 2

Polímeros

2.1 Polímeros

A palavra **polímero** têm origem no vocábulo grego *polumeres*, comoposto por *polu* ($\piολυ$) que pode ser traduzido como muitas e *meres* ($μεροζ$) que significa **partes**. Polímeros são, portanto, substâncias químicas formadas por muitas partes. A estrutura molecular de um polímero consiste na repetição de pequenas unidades, ligadas por covalência, originando uma molécula bastante longa, de alta massa molar, ou seja, uma macromolécula. Estas pequenas unidades são chamadas de monômeros (do grego, uma parte). A reação que promove a união dos monômeros para formar um polímero é chamada de **polimerização**.

A Figura 2.1 mostra um processo de polimerização por adição, para a formação do polietileno (PE), que convencionalmente ocorre a partir do monômero de etileno (C_2H_4), que se encontra no estado gasoso. Nessa reação, a dupla ligação em cada molécula de etileno "abre" e dois dos elétrons originalmente nessa ligação são usados para formar uma nova ligação simples $C - C$ com duas outras moléculas de etileno, de forma a se obter macromoléculas de massa molecular elevada (polímero) [5].

A alta massa molar dos polímeros e a diversidade de estruturas (arquiteturas moleculares) que podem ser formadas pelo encadeamento dos monômeros conferem a estes materiais propriedades químicas e físicas especiais, como por exemplo, alta viscosidade, elasticidade ou dureza, resistência ao calor, à umidade e à abrasão entre outros. Os polímeros podem ser lineares, ramificados ou assumir uma estrutura em rede tridimensional. Quando o polímero é formado por apenas um tipo de monômero usa-se a expressão **homopolímero**. Quando há mais de um tipo de monômero na molécula, ela é designada como um **copolímero**.

Quando ocorre o processo de polimerização, os monômeros são ligados entre si formando uma macromolécula também conhecida como "colar de pérolas". Esta situação pode ser observada de acordo com a Figura 2.2. A Figura 2.2 exemplifica uma reação de poli-

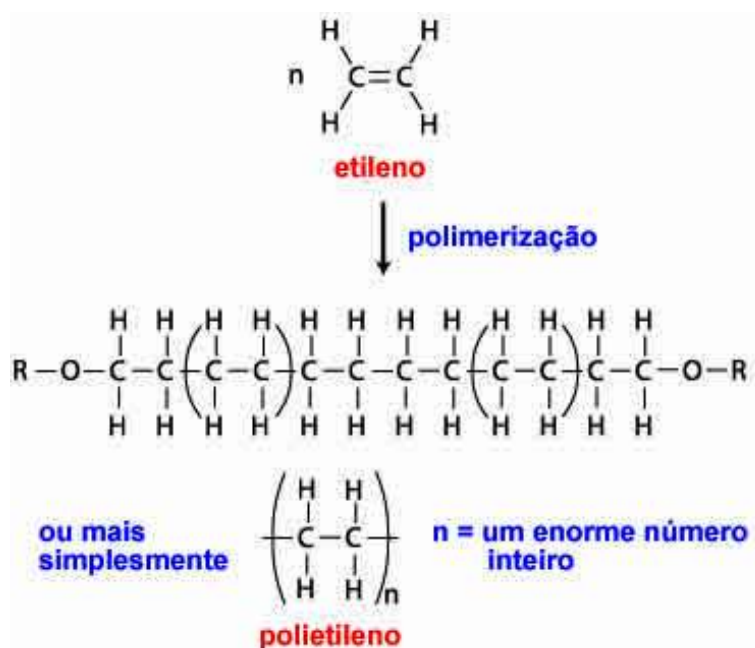


Figura 2.1: Polimerização por adição

FONTE: <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/polimeros-sinteticos-plasticos-promoveram-revolucao-em-nosso-cotidiano.htm> (último acesso 03/02/2015)

merização transformando os monômeros livres em um polímero, que agora se torna uma macromolécula ou "colar de pérolas".

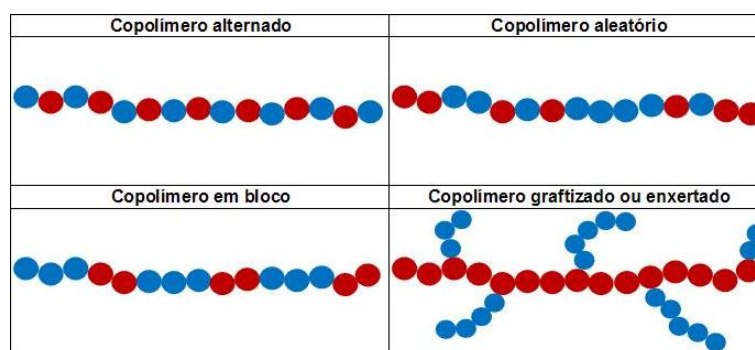


Figura 2.2: Processo de polimerização.

FONTE: <http://materiaisplasticos.wordpress.com> (último acesso 03/02/2015)

Na Figura 2.3, por exemplo, demonstram-se três dos copolímeros mais comuns: (a) copolímero em bloco, que são aqueles formados pela reunião de grandes sequências contínuas de homopolímeros; (b) copolímero ramificado, que apresentam grandes sequências de homopolímeros inseridas (ou grafitizadas), na cadeia básica de outro homopolímero e, (c) copolímero aleatório, cujos diferentes monômeros se dispõem sem padrão definido. Este último também

é conhecido como um subtipo da classe de copolímeros estatísticos, que são aqueles que apresentam uma distribuição de unidades de repetição, reguladas pelas quantidades relativas de cada monômero usadas na síntese assim como a reatividade (facilidade de reagir), de cada um deles em relação a si mesmos e ao outro [6].

Os copolímeros são divididos em uma série de classes dependendo da forma em que as diferentes unidades de repetição são distribuídas nas cadeias poliméricas.

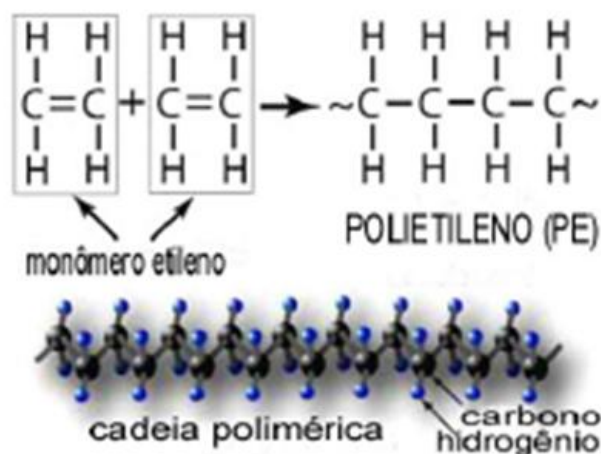


Figura 2.3: Exemplos de copolímeros [7].

Os polímeros podem ser inorgânicos ou orgânicos, naturais ou sintéticos. Um exemplo de polímero inorgânico é a sílica gel. A borracha da seringueira, polissacarídeos, proteínas, os ácidos nucleicos, DNA e RNA constituem exemplos de macromoléculas naturais orgânicas. Dentre os polissacarídeos, os mais conhecidos são o amido e a celulose. A gelatina, albumina, queratina e o colágeno são alguns exemplos de proteínas.

Os polímeros sintéticos orgânicos são, basicamente, formados por hidrocarbonetos insaturados, derivados do petróleo, como o etileno e o propileno. O primeiro polímero produzido foi a Bakelite (polifenol), em 1907, por Leo Baekeland nos USA. A partir da Bakelite, diversas macromoléculas foram sintetizadas em todo o mundo, tornando os polímeros um material onipresente em nossa vida diária. Na verdade, a principal conquista industrial da química orgânica no século XX, foi a fabricação em grande escala de polímeros sintéticos, como os **plásticos**, as **borrachas** e as **fibras sintéticas**.

A reação de polimerização que dá origem a esses materiais, em geral, é classificada em dois tipos: condensação e adição. Na reação por condensação, cada etapa do processo é acompanhada pela formação da molécula de uma substância simples, geralmente a água. Na polimerização por adição, os monômeros reagem para produzir um polímero, sem formar subprodutos. As polimerizações por adição são normalmente conduzidas na presença de catalizadores, os quais, em certos casos, exercem controle sobre a estrutura da molécula,

com efeitos importantes nas propriedades do polímero. A Bakelite, as poliamidas, como o Nylon, os poliuretanos, e os poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno)-PET são alguns polímeros obtidos por condensação. Como exemplos da polimerização por adição temos o polietileno (PE), poli(cloreto de vinila)-PVC, poliestireno (PS), entre outros.

Os três grandes grupos de polímeros sintéticos, plásticos, borrachas e fibras, se diferenciam pelas suas propriedades mecânicas, ou seja, como o material responde quando é submetido a uma força ou tensão, dentre outras características típicas de cada grupo. Os plásticos (palavra de origem grega que significa *adequado à moldagem*) são materiais que se fundem quando aquecidos e podem ser transformados em artefatos com finalidades específicas, como copos descartáveis, embalagens de alimentos, garrafas de refrigerantes, canetas etc. Portanto, os plásticos embora sejam sólidos no estado final, em algum estágio de seu processamento tornam-se fluidos e moldáveis, pela ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Esta propriedade reversível, de fundir sob aquecimento e solidificar por resfriamento, caracteriza os chamados **polímeros termoplásticos**, e permite que esses materiais possam ser reciclados com maior facilidade. Os polímeros que por aquecimento ou outra forma de tratamento assumem uma estrutura reticulada (rede tridimensional), através de ligações covalentes fortes ou ligações de hidrogênio intermoleculares, tornam-se infusíveis e são designados como **termorrígidos**. Sendo que, o aumento da massa molar destes materiais, pela formação das ligações cruzadas, muitas vezes, também os tornam insolúveis.

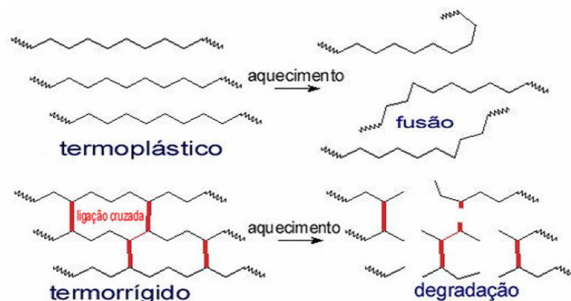


Figura 2.4: Aquecimento de polímeros termoplásticos e termorrígidos [7].

Na Figura 2.4 está representado primeiramente o aquecimento de polímeros termoplásticos que são caracterizados por possuírem ligações químicas fracas (van der Waals) entre as cadeias que, assim, podem ser facilmente rompidas com o aquecimento. Dessa forma, quando aquecidos, suas ligações são quebradas permitindo uma maior facilidade para a movimentação de cadeias poliméricas umas em relação às outras, o que é ilustrado na Figura 2.4 como fusão. A capacidade das cadeias de fluir com a aplicação de temperatura garante a esses materiais sua característica fundamental: a de serem recicláveis. O comportamento desses polímeros frente à ação de solventes também pode ser explicado pelas ligações existentes entre as cadeias, e é possível porque as moléculas do solvente são capazes de romper essas ligações.

Posteriormente, a Figura 2.4 mostra o comportamento de polímeros termorrígidos, que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada e com ligações cruzadas tornando-se insolúveis e infusíveis. Estes polímeros apresentam ligações químicas primárias (covalentes) que são responsáveis pelas ligações cruzadas entre cadeias, as quais só são rompidas com a introdução de elevadas quantidades de energia que usualmente levam também ao rompimento das ligações que constituem as cadeias poliméricas (com a consequente degradação - queima - do polímero), logo, são polímeros de reciclagem complicada.

As borrachas ou elastômeros são macromoléculas que exibem elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. O processamento de borrachas para produção de artefatos, como pneus ou solados de calçados, envolve a formação de ligações entre as cadeias poliméricas, através de uma reação química com enxofre, denominada de **vulcanização**.

A borracha vulcanizada é um material termorrígido, com a característica única de permitir um grande alongamento, seguido instantaneamente de uma retração quase completa.

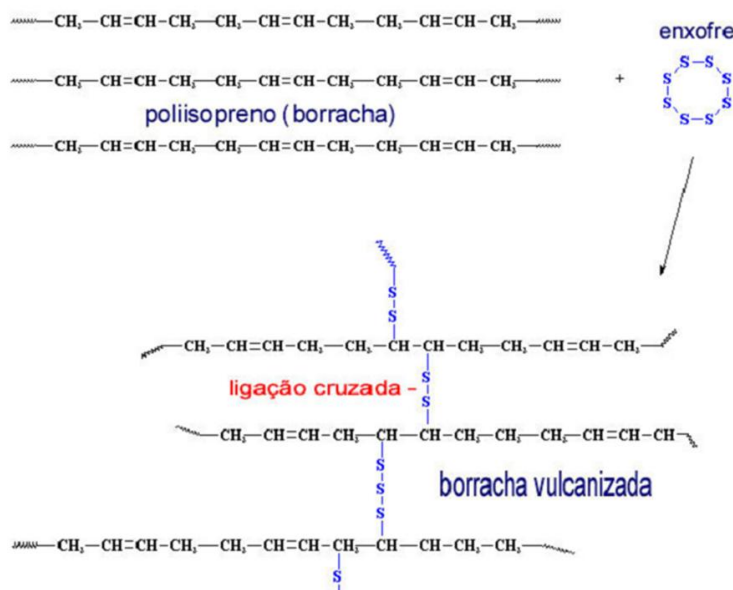


Figura 2.5: Processamento de borrachas pelo processo de vulcanização [7].

De acordo com a Figura 2.5, a vulcanização por enxofre produz uma variedade de compostos de ligações cruzadas, que são o número de átomos de enxofre contidos na ligação. Pelo número de átomos agregados à estrutura de borrachas vulcanizadas por enxofre, as ligações cruzadas podem ser classificadas como:

1. Monossulfídricas: apenas um átomo de enxofre liga as duas macromoléculas do polímero;
2. Dissulfídricas: dois átomos de enxofre ligam as duas macromoléculas do polímero; e

3. Polissulfídricas: três ou mais átomos de enxofre ligam as duas macromoléculas do polímero [8].

As fibras são caracterizadas como um material de corpo cilíndrico, flexível, com pequena seção transversal e elevada razão entre comprimento e diâmetro. Em geral, são macromoléculas lineares, que podem se orientar longitudinalmente, e apresentam grande resistência à tração mecânica e a variações de temperatura, entre -50 e 150°C . As poliamidas (Nylon), poliésteres (PET) e o polipropileno (PP) são alguns dos plásticos mais utilizados para produção de fibras. Para confecção de peças de vestuário, essas fibras podem ser transformadas em fios por processos de modelagem como a fiação por fusão, fiação seca ou úmida.

Outros processos de transformação são empregados para produção de artefatos de borracha e plástico. Pneus e solados elastoméricos são, normalmente, obtidos por processo de moldagem por compressão. Os plásticos podem ser moldados tanto por injeção, extrusão e sopro, depende do produto a ser fabricado. A modelagem por injeção é comumente utilizada para fabricação de utensílios domésticos, brinquedos, baldes, tampas de garrafas etc. O processo por extrusão permite a produção contínua de tubos, lâminas ou filmes (sacos plásticos). A modelagem por sopro é adequada para obtenção de peças ocas e é amplamente usada na indústria de embalagens dos mais variados tipos [9].

Capítulo 3

Propriedades estáticas dos Polímeros

3.1 Similaridade de propriedades globais

Como já vimos, *Polímeros* são macromoléculas longas e lineares, feitas de um grande número de unidades químicas ou monômeros, que estão ligados entre si através de ligações covalentes, podemos descrever a conformação de um polímero, dando as posições dos seus átomos na estrutura.

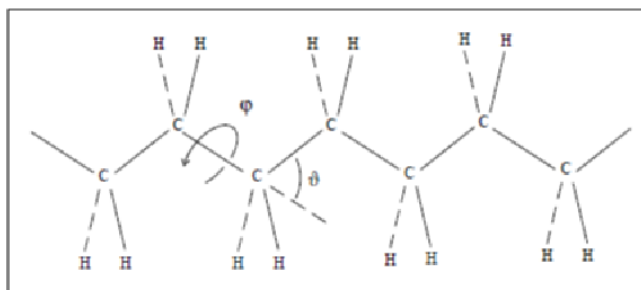


Figura 3.1: Um polímero simples na conformação Trans [10].

O desenho aqui é de um polímero com conformação Trans porém muitos outros tipos de conformações existem [10].

Supondo que temos $N + 1$ monômeros, com $N + 1$ vetores posições

$$\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$$

e temos N vetores ligação

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{r}_N = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}.$$

Muito do comportamento estático e dinâmico dos polímeros pode ser explicado por modelos que são surpreendentemente simples. Isto é possível porque, em escala mundial as propriedades dos polímeros não dependerá dos detalhes químicos dos monômeros, com exceção de alguns parâmetros "eficazes" dependente da forma. Por exemplo, pode-se medir o vetor de end-to-end, que mede a distância entre o primeiro e o ultimo monômero, e é definido como:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (3.1)$$

Se o vetor end-to-end é medido por um grande número de polímeros no material, encontraremos que a distribuição de vetores end-to-end é uma distribuição Gaussiana e que a raiz quadrada da média do quadrado da distâncias é proporcional a raiz quadrada do número de monômeros $\sqrt{\langle R^2 \rangle} \propto \sqrt{N}$, que é uma consequência do teorema do limite central.

3.2 O teorema do limite central

Considere uma cadeia que consiste de N monômeros com vetores independentes r_i . Com isso queremos dizer que a densidade de probabilidade no espaço de configuração $\Psi(r_N)$ pode ser escrito como

$$\Psi(r_N) = \prod_{i=1}^N \Psi(r_i). \quad (3.2)$$

Assumamos ainda que a densidade de probabilidade do vetor posição $\psi(r_i)$ depende somente do comprimento dos vetores posição e que $\langle r_i \rangle = 0$. Para segundo momento temos,

$$\langle r^2 \rangle = \int d^3r r^2 \psi(r_i) \equiv b^2, \quad (3.3)$$

onde definimos o segmento estatístico (ou segmento de Kuhn) [2] o comprimento b . Seja $\Omega(\mathbf{R}; N)$ a função de densidade de probabilidade do vetor end-to-end uma vez que temos uma cadeia de N ligações

$$\Omega(\mathbf{R}; N) = \left\langle \delta \left(\mathbf{R} - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right) \right\rangle, \quad (3.4)$$

onde δ é a função delta de Dirac. O teorema do limite central afirma que

$$\Omega(\mathbf{R}; N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N b^2} \right), \quad (3.5)$$

ou seja, que o vetor end-to-end tem uma distribuição Gaussiana com média igual à zero e uma variância dada por

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2. \quad (3.6)$$

Vamos provar a eq. (3.5)

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{R}; N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \left\langle \exp \left\{ i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{R} - \sum_{i=1}^N r_i \right) \right\} \right\rangle, \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left\langle \exp \left\{ -i\mathbf{k} \cdot \sum_{i=1}^N r_i \right\} \right\rangle \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left\{ \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi(r_i) \right\}^N. \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda.

Para $k = 0$, a transformada de Fourier de $\psi(r_i)$ será igual a um. Porque $\psi(r_i)$ tem média zero e o segundo momento finito, a transformada de Fourier de $\psi(r_i)$ será máxima ao redor de $k = 0$ e vai para zero para k muito grande. Elevando a função à potência N deixa uma função que varia de zero só muito perto da origem, e que pode ser aproximado por,

$$\begin{aligned} \left\{ \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi(r_i) \right\}^N &\approx \left\{ 1 - \frac{1}{2} \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 \rangle \right\}^N \\ &\approx 1 - \frac{1}{2} N \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 \rangle \\ &= 1 - \frac{1}{6} N k^2 b^2, \end{aligned} \quad (3.8)$$

para valores pequenos de k , e zero para valores de k onde $1 - \frac{1}{6} N k^2 b^2$ é negativo. Isto mais uma vez pode ser aproximado por $\exp \left\{ -\frac{1}{6} N k^2 b^2 \right\}$ para todos os valores de k . Então,

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{R}; N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp \left\{ i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} - \frac{1}{6} N k^2 b^2 \right\} \\ &= I(R_x) I(R_y) I(R_z), \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde

$$\begin{aligned} I(R_x) &= \frac{1}{(2\pi)} \int dk_x \exp \left\{ iR_x k_x - \frac{1}{6} N k_x^2 b^2 \right\} \\ &= \left\{ \frac{2}{2\pi N b^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{3R_x^2}{2N b^2} \right\}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Combinando as equações (3.9) e (3.11) obtemos a Eq. (3.5). Usando $\Omega(\mathbf{R}; N)$, podemos obter uma visão interessante do comportamento termodinâmico de uma cadeia de polímeros. A entropia de uma cadeia em que o vetor end-to-end \mathbf{R} é mantido fixo, absorvendo todas as constantes em uma referência à entropia, é dado por

$$S(\mathbf{R}; N) = k_B \ln \Omega(\mathbf{R}; N) = S_0 - \frac{3k_B R^2}{2Nb^2}, \quad (3.11)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A energia livre é

$$F = U - TS = F_0 + \frac{3k_B T R^2}{2Nb^2}, \quad (3.12)$$

onde T é a temperatura. Vemos que a energia livre está relacionada de forma quadrática com a distância de uma extremidade a outra extremidade, como se a cadeia é uma mola harmônica com constante da mola $3k_B T / Nb^2$. Ao contrário de uma mola comum, no entanto, a força das molas aumenta com a temperatura.

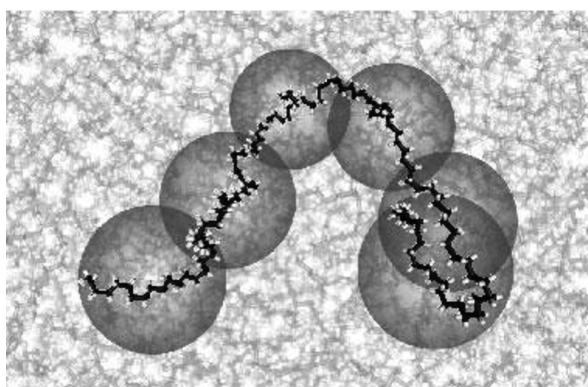


Figura 3.2: Uma cadeia de polietileno representado por segmentos de $\lambda = 20$ monômeros. Se um número suficiente consecutivo de monômeros são combinados em um segmento, os vetores de ligação destes segmentos se tornam independente um do outro [11].

O que é óbvio, em um polímero real, os vetores de ligação dos monômeros consecutivos não ocupam orientações aleatórias. Entretanto, se um número suficiente de monômeros consecutivos são combinados em um único segmento com a posição do centro de massa \mathbf{R}_i , os vetores que ligam os segmentos ($R_i - R_{i-1}, R_{i+1} - R_i$, etc) tornam-se independentes uns dos outros. Se o número de segmentos é suficientemente grande, o vetor distribuição end-to-end, de acordo com o teorema do limite central, será distribuído gaussianamente e a estrutura local do polímero aparece apenas através do comprimento estatístico do segmento b . Agora temos estabelecido que as propriedades conformacionais globais de polímeros são em grande parte independente dos detalhes químicos, podemos começar a partir do modelo mais simples disponível, de acordo com uma distribuição Gaussiana dos vetores end-to-end. Este modelo é um em que a cada vetor é atribuído uma distribuição Gaussiana:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \left\{ \frac{3}{2\pi b^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{3}{2b^2} r^2 \right\}. \quad (3.13)$$

A extensão da abordagem de Rouse de cadeias lineares para outros sistemas de polímero é bastante simples e leva, eventualmente, para o conceito de Estruturas Gaussianas Generalizadas (GGs, sigla de Generalized Gaussian Structures). Na abordagem GGS, um sistema de polímeros é modelado na forma de cordão de monômeros, Figura 3.3, ligados a cada outro por molas elásticas com a elasticidade constante K . Para simplificar, todos os monômeros estão sob a influência de um atrito constante ζ com respeito ao meio viscoso (do solvente).



Figura 3.3: Uma rede Gaussiana pode ser representada por uma coleção de "pérolas" conectadas por molas harmônicas de constante $3k_B T/b^2$ [12].

A energia potencial [12] de uma tal cadeia é dado por:

$$U(\mathbf{R}) = \frac{K}{2} \sum \langle (R_n - R_m) \rangle^2 = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N A_{nm} R_n R_m. \quad (3.14)$$

3.3 Distribuição do vetor end-to-end

Considerando uma distribuição estatística do vetor end-to-end do modelo aleatório. Seja $\Phi(\mathbf{R}, N)$ a função de distribuição de probabilidade que o vetor end-to-end da rede que consiste em N ligações é \mathbf{R} . Tendo a distribuição de conformações dada por $\Psi(\{\mathbf{r}_n\})$, $\Phi(\mathbf{R}, N)$ é calculado por

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \delta \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \right) \Psi(\{\mathbf{r}_n\}) \quad (3.15)$$

reescrevendo usando a identidade

$$\delta(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.16)$$

como

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \times \exp \left(i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \right) \right) \Psi(\{\mathbf{r}_n\}) \quad (3.17)$$

temos,

$$\begin{aligned}
\Phi(\mathbf{R}, N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N \prod_{n=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n) \psi(\{r_n\}) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[\int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \psi(\{r\}) \right]^N.
\end{aligned} \tag{3.18}$$

A integral é avaliada através da introdução das coordenadas polares (r, θ, ϕ) , o eixo de referência de θ deve ser feita ao longo do vetor de onda $\vec{\mathbf{k}}$, temos

$$\begin{aligned}
\int \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \psi(\{r\}) &= \frac{1}{4\pi b^2} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \\
&\quad \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp(-ik \cot r \cos\theta) \delta(r-b) \\
&= \frac{\sin kb}{kb},
\end{aligned} \tag{3.19}$$

onde $k = |\mathbf{k}|$ e b_0 é substituído por b , temos

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left(\frac{\sin kb}{kb} \right)^N. \tag{3.20}$$

Se N é grande, $((\sin kb)/kb)^N$ se torna muito pequeno a não ser que kb seja pequeno. Para $kb \ll 1$ pode ser aproximado como,

$$\left(\frac{\sin kb}{kb} \right)^N \simeq \left(1 - \frac{k^2 b^2}{6} \right)^N \simeq \exp\left(-\frac{Nk^2 b^2}{6} \right). \tag{3.21}$$

Essa aproximação também pode ser feita para $kb \gg 1$ uma vez que ambos os lados as eq. (3.20) são quase nulas no caso. Então $\Phi(\mathbf{R}, N)$ é calculado como

$$\Phi(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \exp\left(-\frac{Nk^2 b^2}{6} \right). \tag{3.22}$$

3.4 Função de Espalhamento

O tamanho de um polímero pode ser medido por vários experimentos de espalhamento [13]. Supondo que polímeros são modelados por uma série de unidades em que cada \mathbf{R}_n tem uma amplitude de espalhamento a_n . Então a intensidade de espalhamento no vetor $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_l$ (\mathbf{k}_l e \mathbf{k}_f vem do vetor de onda incidente e do feixe de de espalhamento) é dada por:

$$\sum_{n,m=1}^{N_0} a_n a_m^* \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)], \quad (3.23)$$

onde N_0 é o número das unidades de espalhamento no sistema e a soma é tomada sobre todas as unidades de espalhamento do sistema. Em particular, para um polímero homogêneo, temos

$$|a|^2 \sum_{n,m=1}^{N_0} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)]. \quad (3.24)$$

Este é proporcional a N_0 desde que a soma

$$\sum_{n,m=1}^{N_0} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)]$$

permaneca finita para $N_0 \rightarrow \infty$. Nós usaremos o fator de estrutura $g(\mathbf{k})$ definido por [2]:

$$g(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{n,m} \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle \quad (3.25)$$

que é independente do tamanho do sistema.

Se a solução dos polímeros é suficientemente diluída, temos a eq. (3.25) escrita como

$$g(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N} \sum_{n,m} \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle, \quad (3.26)$$

onde N é, antes, o número de segmentos que constituem o polímero. Uma vez que a direção $(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ é aleatória, a Eq. (3.26) pode ser reescrita como,

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left\langle \frac{\sin(|\mathbf{k}||\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|)}{|\mathbf{k}||\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right\rangle. \quad (3.27)$$

O tamanho característico do polímero é obtido através de $g(\mathbf{k})$ na região de \mathbf{k} pequeno. Expandindo a Eq. (3.26) para \mathbf{k} pequenos, temos

$$\begin{aligned} g(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left\langle 1 - \frac{1}{6} \mathbf{k}^2 (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 + \dots \right\rangle \\ &= N \left(1 - \frac{1}{3} \mathbf{k}^2 R_g^2 + \dots \right), \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde R_g^2 é definido por

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2, \quad (3.29)$$

que representa o comprimento médio quadrático entre todos os pares dos segmentos da rede. A quantidade R_g^2 é chamado de raio médio quadrático de giração que pode ser reescrito

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_G)^2 \rangle, \quad (3.30)$$

onde \mathbf{R}_G é a posição do centro de massa da estrutura:

$$\mathbf{R}_G = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathbf{R}_n. \quad (3.31)$$

Capítulo 4

Dinâmica de polímeros flexíveis

Nesta seção, vamos considerar a dinâmica das estruturas Gaussianas generalizadas (GGs) [12], cujo exemplo mais simples é a cadeia linear tratado por Rouse [1]. Nós seguimos o desenvolvimento normal da teoria, prestando atenção especial à extensão do GGS em campos externos. Como indicado acima, a evolução ópticas e mecânicas recentes permitem realizar micro-manipulações de tais GGS em solução.

O modelo GGS é modelado como um objeto que consiste em N "pérolas"(monômeros) ligados um ao outro (possivelmente numa forma bastante complexa) por molas harmônicas. No modelo aqui previsto, as ligações (as molas) são levadas a seguir uma estatísticas de Gaussiana, i. e., presume-se que as ligações mostram uma flexibilidade suficiente, como acontece, por exemplo, para segmentos da cadeia em um θ -solvente. Devido à presença de moléculas do solvente, a força que atua sobre o i -ésimo monômero tem efeito mediado no j -ésimo monômero, dependendo da distância relativa entre os dois monômeros.

Para uma melhor compreensão do modelo de Rouse, escreve-se a equação de Langevin da seguinte forma [14]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{R}_n(t) = \sum_m \mathbf{H}_{nm} \cdot \left(-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{R}_m} + \mathbf{f}_m(t) \right) + \frac{1}{2} \kappa_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_m} \cdot \mathbf{H}_{nm}, \quad (4.1)$$

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

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

$$\mathbf{H}_{nm} = \frac{\mathbf{I}}{\zeta} \delta_{nm} \quad (4.2)$$

e

$$U = \frac{\kappa}{2} \sum_{n=2}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2, \quad (4.3)$$

com

$$\kappa = \frac{3\kappa_B T}{b^2}, \quad (4.4)$$

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

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

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = -\kappa(2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + f_n. \quad (4.5)$$

A Figura 2.2 ilustra o modelo de Rouse como sendo vários monômeros (ou pérolas) conectados por molas (interações entre monômeros), sendo $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ e \mathbf{R}_4 os vetores posição para este exemplo.

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

$$\zeta \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} = -\kappa(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + f_1 \quad \zeta \frac{d\mathbf{R}_N}{dt} = -\kappa(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_{N-1}) + f_N. \quad (4.6)$$

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

$$\langle f_n(t) \rangle = 0, \quad (4.7)$$

$$\langle f_{n\alpha}(t) f_{m\beta}(t') \rangle = 2\zeta \kappa_B T \delta_{nm} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (4.8)$$

Como no caso da cadeia Gaussiana, o sufixo n no modelo de Rouse pode ser considerado como uma variável contínua. No limite contínuo, $\mathbf{R}_{n+1} + \mathbf{R}_{n-1} - 2\mathbf{R}_n \rightarrow \partial^2 \mathbf{R}_n / \partial n^2$ e a equação (4.5) é reescrita como

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \mathbf{R}_n}{\partial n^2} + f_n. \quad (4.9)$$

Para reescrever a equação (4.6) no limite contínuo, nota-se que esta, estará incluída na equação (4.5) se as pérolas hipotéticas \mathbf{R}_0 e \mathbf{R}_{N+1} forem definidas como

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{R}_1, \quad \mathbf{R}_{N+1} = \mathbf{R}_N \quad (4.10)$$

que se tornam, no limite contínuo,

$$\left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial n} \right|_{n=N} = 0. \quad (4.11)$$

Também os momentos das forças aleatórias são agora dados como

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

$$\langle f_{n\alpha}(t) f_{m\beta}(t') \rangle = 2\zeta \kappa_B T \delta(n - m) \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (4.12)$$

As equações (4.10), (4.26) e (4.13) definem o modelo contínuo de Rouse.

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

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

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_m A_{nm} \mathbf{R}_m + \mathbf{f}_n, \quad (4.13)$$

onde A_{nm} é uma matriz constante representando a interação entre as pérolas e \mathbf{f}_n é a força aleatória. Desde que o sistema seja homogêneo, A_{nm} depende somente de $n - m$, de modo que a equação (3.14) pode ser reescrita como

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_m A_m \mathbf{R}_{n+m} + \mathbf{f}_n \quad (4.14)$$

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

4.1 Estruturas Gaussianas Generalizadas - GGS

Na física dos polímeros um dos desafios básicos é compreender a relação entre a topologia dos polímeros e a sua dinâmica[12, 15, 16]. Este problema tem uma longa história e está se tornando de maior importância à medida que novos materiais poliméricos com estruturas mais complexas são sintetizados. Polímeros, sendo sistemas complexos, demonstram uma ampla leque de recursos dinâmicos que não pode ser plenamente compreendido sem esclarecer as conexões entre a sua estrutura e sua dinâmica. Portanto, os modelos teóricos que permitem conhecimentos analíticos sobre este problema são extremamente valiosos.

Essa busca começou com trabalhos iniciados por Rouse, que investigou as soluções diluídas de cadeias poliméricas lineares, começando com o modelo de pérola-mola para cadeias lineares flexíveis resultou em uma abordagem de base que pode ser utilizada para tratar a dinâmica dos polímeros. Este modelo foi projetado para estudar aspectos dinâmicos de macromoléculas flexíveis em escalas maior do que as distâncias percorridas por alguns monômeros: no modelo de Rouse uma cadeia de polímero é considerada como sendo uma sequência de monômeros ligados por molas harmônicas. Em certo sentido, a abordagem de Rouse leva a um modelo "minimalista" que é muito simplificado, mas que captura a maior característica fundamental que distingue macromoléculas de líquidos simples, isto é, a ligação

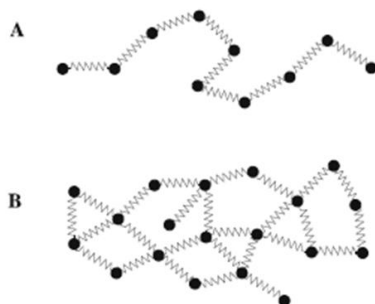


Figura 4.1: (A) Representação esquemática da cadeia Rouse, modelo de pérola-mola e (B) exemplo particular de uma GGS [12]

de polímeros. Apesar do fato de que não leva em conta várias características importantes, o modelo de Rouse capta as propriedades dinâmicas de muitos sistemas, incluindo soluções polímeros concentrados. Este modelo despreza as interações hidrodinâmicas, de volume excluído e os efeitos de entrelaçamento. Considerando algumas propriedades dos polímeros, uma delas a propriedade estática que pode ser representada por um conjunto de pérolas conectadas ao longo de um colar. É natural modelar a dinâmica do polímero pelo movimento Browniano de tais pérolas. Tal modelo foi primeiramente proposto por Rouse e tem sido a base das soluções poliméricas diluídas.

4.2 Modelo de Rouse

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

Diante desta situação a equação de Langevin linearizada para a dinâmica das pérolas, onde as coordenadas das pérolas estão denotadas por \mathbf{R} , se lê [17]:

$$\frac{\partial \mathbf{R}_i(t)}{\partial t} + \sigma \sum_{j=1}^N A_{ij} \mathbf{R}_j(t) = \mathbf{w}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{\zeta}. \quad (4.15)$$

Aqui R_i é o vetor posição da i -ésima pérola (multifuncional, bifuncional ou monofuncional) e ζ é o coeficiente de fricção. Além disso, $\zeta \mathbf{w}_i$ e \mathbf{F}_i são as forças que agem sobre a i -ésima pérola. Por simplicidade considera-se somente a situação homogênia, de modo que todas as

ligações sejam equivalentes. Isto é refletido na constante σ , que em modelos tipo Rouse é a constante de taxa de ligação, $\sigma = \frac{3\kappa_B T}{l^2 \zeta}$, com l^2 começando o comprimento médio quadrático de cada vetor ligação. Além disso, $\mathbf{A} = (A_{ij})$ na equação (4.15) é a matriz de adjacência (Matriz de Kirchhoff, matriz estrutural, matriz de conectividade ou matriz de Rouse generalizada). A matriz \mathbf{A} pode ser construída inicialmente definindo todos os elementos para zero e contabilizando para cada ligação entre os monômeros i e j aumentando os elementos da diagonal principal A_{ii} e A_{jj} por $+1$ e os elementos da não-diagonal A_{ij} e A_{ji} por -1 . Note que deste jeito, \mathbf{A} é uma matriz constante simétrica, que é independente de \mathbf{R}_i . Além disso, $\det \mathbf{A} = 0$, o que é evidente por construção, e que implica que (pelo menos) um autovalor é igual a zero. A equação (4.15) relata o equilíbrio entre a força de atrito dos monômeros de N , suas interações, as forças agindo sobre eles e a força aleatória estocástica.

Mais compactamente, a Eq. (4.15) se lê:

$$\frac{\partial \mathbf{R}(t)}{\partial t} + \sigma \mathbf{A} \mathbf{R}(t) = \mathbf{w}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{\zeta}, \quad (4.16)$$

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

A solução da equação (4.16) pode ser escrita como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \exp[-\sigma(t-t')\mathbf{A}] \left[\mathbf{w}(t') + \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta} \right] \quad (4.17)$$

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

Para se ter uma forma operacional para determinar $\mathbf{R}(t)$ da equação (4.17) é conveniente proceder pela diagonalização da matriz de conectividade. Dado portanto N autovetores linearmente independentes \mathbf{Q}_i de \mathbf{A} , de modo que $\mathbf{A}\mathbf{Q}_i = \lambda_i \mathbf{Q}_i$, definimos $\mathbf{Q} \equiv (\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots, \mathbf{Q}_N)$. A matriz \mathbf{Q} pode agora ser usada para diagonalizar \mathbf{A} , uma vez que

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}^{-1} \quad (4.18)$$

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 (4.18) qualquer função de \mathbf{A} (uma matriz diagonalizável) pode ser escrita como

$$f(\mathbf{A}) = \mathbf{Q} f(\mathbf{\Lambda}) \mathbf{Q}^{-1}. \quad (4.19)$$

Especialmente tem-se

$$\exp(\mathbf{A}t) = \mathbf{Q} \exp(\mathbf{\Lambda}t) \mathbf{Q}^{-1}. \quad (4.20)$$

Assim a equação (4.17) pode ser escrita em termos destes autovalores e autovetores como

$$\mathbf{R}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\mathbf{\Lambda}] \mathbf{Q}^{-1} \left[\mathbf{w}(t') + \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta} \right]. \quad (4.21)$$

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 (4.21) sobre a velocidade aleatória \mathbf{w} . Para isso, usa-se a relação $\langle \mathbf{w}(t) \rangle = 0$; evidentemente também $\langle \mathbf{w}_{i\alpha}(t) \mathbf{w}_{j\beta}(t') \rangle = 2\kappa_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') / \zeta$ detém 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 Boltzmann.

A equação (4.21) simplifica-se para:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1} \frac{\mathbf{F}(t')}{\zeta}. \quad (4.22)$$

A equação (4.22) representa o deslocamento médio de dos polimeors sob a ação das forças arbitrárias externas. A equação (4.22) pode ser ainda mais simplificada considerando o caso da força externa agindo sobre uma única (marcada) pérola.

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

$$\mathbf{F}_m(t) = F_0 \theta(t) \mathbf{e}_y \quad (4.23)$$

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 (4.23) mais formalmente introduzindo o vetor coluna $\mathbf{u}_m = (0, 0, \dots, 1, \dots, 0, 0)^T$. Então

$$\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_m(t) \mathbf{u}_m. \quad (4.24)$$

Determina-se agora primeiro a dinâmica do centro de massa (CM) sobre \mathbf{F} , Eqs. (4.23) e (4.24). 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:

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle Y_i(t) \rangle = \frac{1}{N} \mathbf{u} \cdot \langle \mathbf{Y}(t) \rangle, \quad (4.25)$$

com $\mathbf{Y} \equiv (\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \dots, \mathbf{Y}_N)^T$. Usando a equação (4.8), obtém-se da equação (4.25):

$$\begin{aligned} \langle Y_{CM}(t) \rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot e^{-\sigma(t-t')\mathbf{A}} \cdot \mathbf{u}_m \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{j=0}^{\infty} \frac{[-\sigma(t-t')\mathbf{A}]^j}{j!} \cdot \mathbf{u}_m. \end{aligned} \quad (4.26)$$

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:

$$\langle Y_{CM}(t) \rangle = \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_m = \frac{F_0 t}{N\zeta}. \quad (4.27)$$

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 (4.22) o movimento desta pérola na direção y é:

$$\begin{aligned} \langle Y_m(t) \rangle &= \frac{F_0}{\zeta} \sum_{i=1}^N \int_0^t dt' Q_{m,i} \exp[-\sigma \lambda_i(t-t')] Q_{i,m}^{-1} \\ &= \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma \zeta} \sum_{i=2}^N Q_{m,i} \frac{1 - \exp(-\sigma \lambda_i t)}{\lambda_i} Q_{i,m}^{-1}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

onde se define $(\mathbf{Q}^{-1})_{i,m} \equiv Q_{i,m}^{-1}$. No lado direito da equação (4.28) 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 (4.22) pela média sobre todas as posições dos monômeros. Esta é uma média dupla tanto sobre as flutuações das forças aleatórias e sobre as posições das cargas. No entanto a expressão resultante torna-se mais simples do que a equação (4.22), uma vez que para sua determinação somente os autovalores de \mathbf{A} , mas não os seus autovetores, são obrigatórios. Para mostrar isto, observa-se que ao monitorar a pérola sobre a qual a força externa age, tem-se da Eq. (4.22) e Eq. (4.28)

$$\begin{aligned} \langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \langle Y_m(t) \rangle \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\mathbf{Q} \exp[-\sigma(t-t')\Lambda] \mathbf{Q}^{-1}), \end{aligned} \quad (4.29)$$

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:

$$\begin{aligned} \langle\langle Y(t) \rangle\rangle &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \mathbf{Tr}(\exp[-\sigma(t-t')\Lambda]) \\ &= \frac{F_0}{N\zeta} \int_0^t dt' \sum_{i=1}^N \exp[-\sigma \lambda_i(t-t')]. \end{aligned} \quad (4.30)$$

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

$$\langle\langle Y(t) \rangle\rangle = \frac{F_0 t}{N\zeta} + \frac{F_0}{\sigma N\zeta} \sum_{i=2}^N \frac{1 - \exp(-\sigma\lambda_i t)}{\lambda_i}. \quad (4.31)$$

4.3 Módulo complexo dinâmico

Para as propriedades dinâmicas, além do deslocamento médio $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$, nos interessa as quantidades da mecânica de relaxamento, ou seja, o módulo complexo dinâmico $G^*(\omega)$. Para se obter o módulo dinâmico dependente de frequência consideraremos uma relação direta entre a viscosidade e módulo complexo. Todas as definições para chegar nesta relação estão nas referências [12, 15, 18, 19, 20], $G^* = i\omega\eta^*$. Portanto temos η^* :

$$\eta^*(\omega) = \nu k_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{\tau_k/2}{1 + i\omega\tau_k/2} \quad (4.32)$$

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

$$G^*(\omega) = \nu k_B T \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{i\omega\tau_k/2}{1 + i\omega\tau_k/2}. \quad (4.33)$$

Tendo em vista que estamos interessados na dependência da frequência do módulo dinâmico, apresentando algumas propriedades da GGS em termos reduzidas, como por exemplo, no caso do módulo dinâmico complexo $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$, equivalente a parte real $G'(\omega)$ e parte imaginária $G''(\omega)$ (conhecidos como módulo de armazenamento e módulo de perda). Para soluções muito diluídas e para $\omega > 0$, os módulos de armazenamento e perda no modelo de Rouse[2] são dadas pelas equações:

$$G'(\omega) = C \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{(\omega\tau_0/2\lambda_i)^2}{1 + (\omega\tau_0/2\lambda_i)^2} \quad (4.34)$$

e

$$G''(\omega) = C \frac{1}{N} \sum_{i=2}^N \frac{\omega\tau_0/2\lambda_i}{1 + (\omega\tau_0/2\lambda_i)^2}, \quad (4.35)$$

que dependem somente dos autovalores da matriz de conectividade \mathbf{A} .

Capítulo 5

Redes Complexas

5.1 Caracterização

Uma análise da topologia de qualquer rede complexa requer conceitos e medidas que sejam representativos das características da rede e, se possível, que sejam também indicativos de princípios de organização. Várias formas de medir diferentes características foram propostas recentemente, mas há três idéias centrais bem-estabelecidas que são cruciais e que representam quantidades prontamente mensuráveis de quaisquer redes para as quais se tenha informações de conectividade.

Coefficiente de Agrupamento - Em redes reais, é muito comum observar que existem grupos de elementos com grande número de conexões entre si. Este fenômeno foi primeiramente observado por sociólogos em estudos de relações humanas, que formam redes nas quais os nós representam pessoas e as conexões estão presentes entre dois nós se as duas pessoas correspondentes se conhecerem. Neste caso, é muito comum a formação de um conjunto de pessoas que se conheçam todas entre si, mas que tenham consideravelmente menos conhecimento de pessoas fora deste conjunto. Estes indivíduos possivelmente são, digamos, colegas de trabalho ou estudo, e diz-se dessas redes sociais que há um considerável agrupamento.

Perfaz-se a necessidade de quantificar este princípio de organização de uma forma que seja útil em redes reais de muitos elementos. Definimos então o coeficiente de agrupamento do i -ésimo nó da rede, C_i , como sendo a razão entre o número de conexões E_i existentes entre os k_i vizinhos conectados a este nó e o número máximo de elos possíveis, $k_i(k_i - 1)/2$:

$$C_i = \frac{2E_i}{k_i(k_i - 1)}. \quad (5.1)$$

De acordo com esta definição, o i -ésimo elemento terá coeficiente de agrupamento $C_i = 0$

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

$$C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i. \quad (5.2)$$

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

Caminho Mínimo Médio - Na maioria das redes reais, é marcante que quaisquer dois elementos da rede estão conectados por um caminho mínimo tipicamente curto em comparação com o número de elementos que compõem a rede. A ocorrência mais famosa deste conceito é a do psicólogo social Stanley Milgram (1967), que, ao estudar redes de relações humanas, concluiu que entre quaisquer dois cidadãos dos EUA havia um caminho mínimo de, na média, seis conhecidos, apesar do fato de se tratar de uma rede com muitos milhões de elementos constituintes. A medida da grandeza de caminho mínimo médio é, uma vez tidos os dados topológicos de uma rede, um problema de múltiplas otimizações para encontrar o menor caminho e depois o cálculo da média do número de conexões entre dois dados elementos. Infelizmente, trata-se de problema custoso computacionalmente, uma vez que devem ser realizadas $N(N-1)/2$ otimizações, uma para cada par de elementos da rede. Não entraremos em maiores detalhes a respeito destes cálculos aqui; nossa intenção é meramente ilustrativa. Além disso, a importância desta grandeza não deve ser superestimada, uma vez que ela não é realmente indicativa de um princípio de organização da rede.

Distribuição de Grau - É evidente que, em uma rede real, nem todos os nós têm o mesmo número de conexões com o resto da rede. É portanto interessante investigar a probabilidade de, selecionado um elemento aleatório i da rede, este tenha um certo número de conexões, ou grau, k_i ; para tanto, é útil estudar a distribuição de grau $P(k)$ da rede. Esta é uma função que representa a probabilidade de selecionar um nó ao acaso que tenha k conexões. Por exemplo, em uma rede aleatória, na qual cada nó tem uma certa probabilidade p de estar conectado com cada um dos outros elementos, a distribuição de grau será uma distribuição binomial, por definição, uma vez que a existência ou não de uma conexão é independente da existência de qualquer outra e os nós da rede são indistinguíveis.

5.2 Modelos de redes complexas

Nos últimos anos, a disponibilidade de elevado grau de processamento computacional permitiu o surgimento de enormes bancos de dados de várias redes complexas reais que pos-

sibilitaram a criação de modelos mais realistas para essas redes. Por meio desses modelos é possível representar redes que incorporam propriedades de redes reais e estudá-las por meio de modelos matemáticos. O desenvolvimento desses modelos permite determinar propriedades estruturais como a distribuição do grau, comprimento médio do caminho e coeficiente de aglomeração. O estudo dessas propriedades permite ainda desenvolver métodos que possam ser aplicados a diversos objetivos, como melhorar a dinâmica e um fluxo de redes, prever o comportamento de uma rede, entender a causa de mau funcionamento, proteger a rede em casos de ataques ou falhas. Diversos modelos de redes complexas têm sido desenvolvidos.

5.2.1 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, enquanto 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 (um lattice), que é um grafo regular (todos os nós com mesmo grau) no qual cada nó é conectado apenas a alguns dos seus vizinhos [21, 22]. 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 4.1, 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 [21].

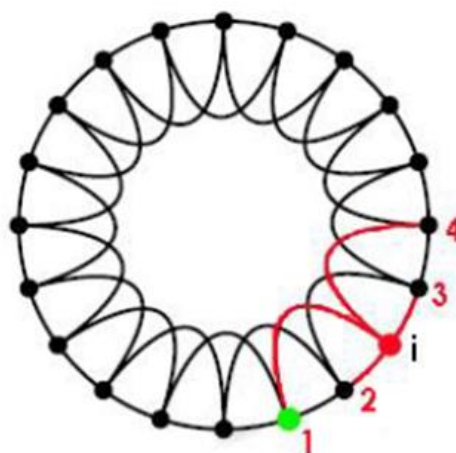


Figura 5.1: Ilustração de uma rede regular com $N = 20$ e $\langle k \rangle = 4$, a rede consiste $N(k/2)$ de arestas [4].

5.2.2 Rede aleatória

Em oposição à organização e simetria topológica de rede regular, Erdős e Rényi [23, 24] propuseram em 1959 um modelo bastante simples para gerar redes aleatórias.

Uma rede aleatória de Erdős e Rényi (ER) é construída definindo um conjunto de nós $v = 1, 2, \dots, N$ e conectando pares de nós com probabilidade p . A Figura 4.2 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, $C = 1$.

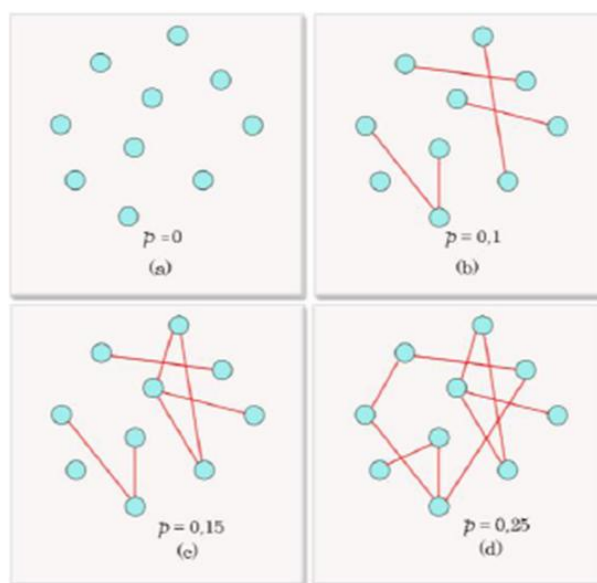


Figura 5.2: Ilustração esquemática do modelo Erdős e Rényi (ER). A rede aleatória descrita pelo modelo ER tem N nós conectados com probabilidade p ; o número total de arestas no sistema é $M \cong pN(N-1)/2$. O exemplo apresenta uma rede de $N = 10$ nós para $p = 0$, $p = 0,1$, $p = 0,15$ e $p = 0,25$. (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 [21].

$$P(k) = \binom{N-1}{k} p^k (1-p)^{N-1-k}. \quad (5.3)$$

Quando o número de nós em uma rede aleatória de Erdős e Rényi é tal que $N \rightarrow \infty$, a distribuição de grau pode ser aproximada por uma distribuição de Poisson, conforme mostra

a Figura 5.3, definida por [23, 25]

$$P(k) = e^{-\langle k \rangle} \frac{\langle k \rangle^k}{k!} \quad (5.4)$$

na qual 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 $\langle C \rangle = \langle k \rangle^{-2}$ [26] 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 5.3.

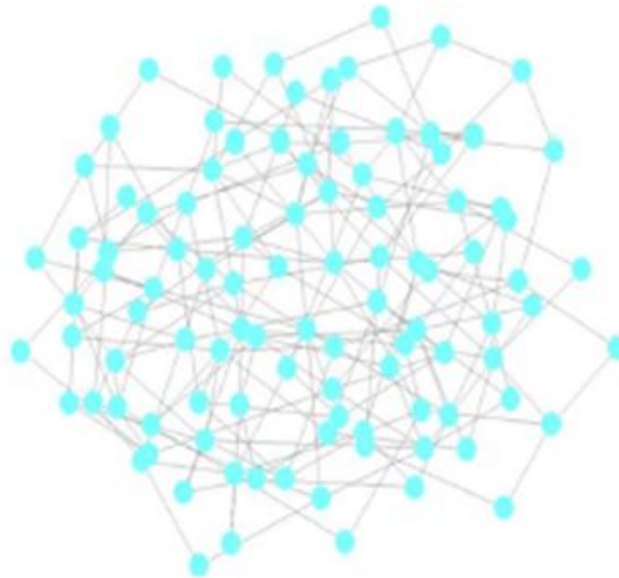


Figura 5.3: Rede complexa gerada pelo modelo de Erdős e Rényi com $N = 100$ [23].

5.2.3 Rede de mundo pequeno

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 reticuladas 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 [4], que é o seguinte:

1. Considere uma rede reticulada em uma dimensão com condições periódicas de contorno, i.e. uma rede em anel com N elementos. Estes nós estão conectados com os

seus d vizinhos mais próximos ($d/2$ de cada lado). Para ter uma rede reticulada de agrupamento considerável, mas ainda extensa, tomamos $N \gg d \gg \ln(N) \gg 1$.

2. Realoque agora cada uma das conexões já existentes com probabilidade p . Se 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, como veremos.

O processo de reconexão permite ao modelo Watts e Strogatz transformar uma rede com característica de rede regular em uma rede aleatória. Para , temos uma rede regular, conforme mostra a Figura 5.4(a). Quando tem-se uma rede aleatória, conforme mostra a Figura 5.4(c). Portanto, tal modelo situa-se em um estado intermediário, conforme mostra a Figura 5.4(b), entre uma rede regular e uma rede aleatória.

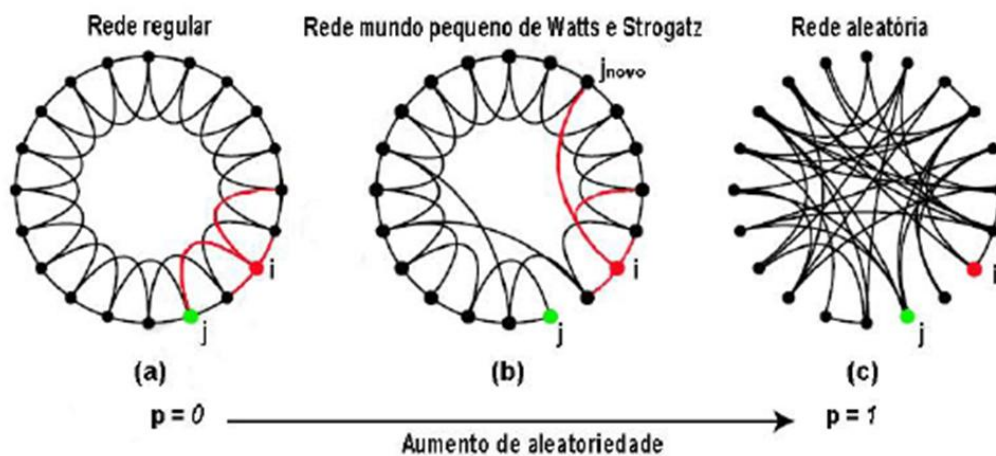


Figura 5.4: Procedimento de reconectar os nós do modelo WS que transforma uma rede regular em uma rede aleatória sem alterar o número de nós ou de arestas. Começamos com uma rede regular formada por $N = 20$ nós ligados aos seus $k = 4$ vizinhos mais próximos, em cada lado. Em seguida, escolhemos um nó e uma aresta que conecta um de seus vizinhos. Com uma probabilidade p reconectamos essa aresta a outro nó escolhido aleatoriamente [4].

Seguindo estas regras, uma rede gerada com $p = 0$ seria uma rede reticulada unidimensional, e uma com $p = 1$ seria uma rede aleatória. O processo gerador está indicado na figura 5.4. De cálculos numéricos com redes geradas assim, nota-se que, à medida em que há mais e mais realocações de conexões existentes, o caminho mínimo médio cai vertiginosamente (veja figura 5.5) sem que haja muita alteração no coeficiente de agrupamento, o que seria de se esperar.

Isso ocorre porque a topologia geral da rede ainda é reticulada e portanto admite grande agrupamento, mas há atalhos que percorrem grandes distâncias e que afetam muito os caminhos possíveis entre quaisquer dois nós da rede.

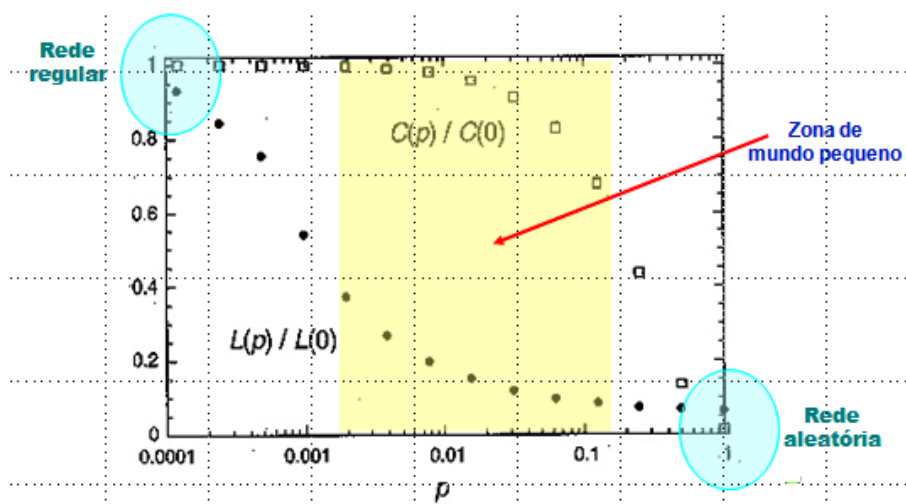


Figura 5.5: O comportamento das grandezas caminho mínimo médio l e coeficiente de agrupamento C como funções da probabilidade de realocação de conexões p no modelo de Watts-Strogatz [27].

5.2.4 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 regra exponencial do tipo [28, 29]:

$$P(k) \sim k^{-\gamma}, \quad (5.5)$$

com γ sendo um valor real positivo que foi medido para várias redes reais. Redes que seguem regras como (5.5) 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, (Broder et al, 2000 [30]) foi verificado, com o uso de programas automatizados, que esta rede segue bastante bem uma regra exponencial como eq. (5.5) ao longo de cinco ordens de grandeza de k .

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 eq. (5.5) 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 [3] 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:

$$\Pi(k_i) = \frac{k_i}{\sum k_i}. \quad (5.6)$$

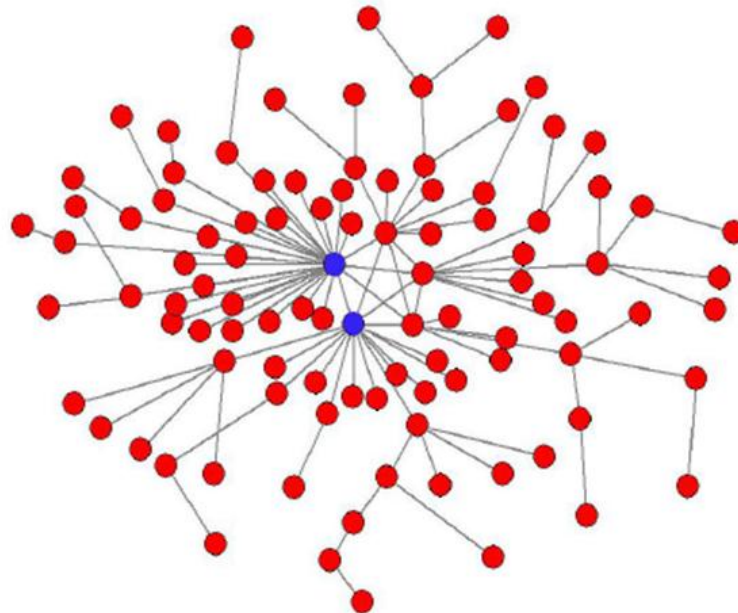


Figura 5.6: Rede livre de escala, formada por 100 nós [30].

Desta forma, um nó sendo adicionado tem uma probabilidade grande de se conectar com um elemento que tenha k_i apreciavelmente grande. Simulações numéricas deste algoritmo de crescimento de rede mostram que redes produzidas desta forma seguem eq. (5.5) 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. Ao comparar o modelo de Barabási-Albert com redes reais, para as quais em geral $2 < \gamma < 3$, verifica-se que este algoritmo não reproduz corretamente os γ 's.

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

Capítulo 6

Resultados

6.1 Rede de mundo pequeno do tipo árvore

Muitas redes reais podem ser classificadas como redes de mundo pequeno e elas mostram uma topologia que não é completamente regular nem completamente aleatória, mas em algum lugar entre esses dois extremos. A primeira tentativa bem sucedida para modelar essas redes, que têm elevados coeficientes de agrupamento e pequeno caminho médio, foi introduzido por Watts e Strogatz . Foi nomeado redes de mundo pequeno "Small-World Networks", por analogia com ao fenômeno de mundo-pequeno (phenomenon small-world) [27], também conhecida como seis graus de separação. A partir desse primeiro modelo, surgiram uma avalanche de pesquisas sobre as propriedades de redes de mundo pequeno e do modelo de Watts-Strogatz, em particular.

Neste trabalho, apresentaremos um algoritmo para criar uma rede de pequeno mundo do tipo árvore e estudar a dinâmica das redes que mostram essa topologia. Começamos apresentando algumas características gerais do modelo e vamos mostrar algumas realizações particulares do nosso algoritmo para rede de mundo pequeno [31]. A construção começa a partir de uma estrutura em forma de anel com N monômeros, que são ligados simetricamente aos seus dois vizinhos mais próximos. Em seguida, adicionamos a cada um dos monômeros uma nova ligação com probabilidade p . A outra extremidade, irá ficar ligado com igual probabilidade à qualquer um dos monômeros, exceto em si. Este modelo de redes de mundo pequeno é obtido através da distribuição de graus (funcionalidades) da seguinte forma normalizada Eq.(6.1)[32].

$$p_k = e^{-2p} \frac{(2p)^{k-2}}{(k-2)!}, \quad (6.1)$$

que é válida para $k \geq 2$, enquanto $p_1 = 0$. Onde p_k é a probabilidade de que um monômero tem k ligações que saem dela ou, de forma equivalente, que tem k vizinhos mais próximos.

O parâmetro p é uma medida da aleatoriedade da rede, tendo valores entre 0,0 (rede regular, ou seja, linear) e 1,0 (rede aleatória).

Neste trabalho vamos postular que a Eq. (6.1) é obedecida por todos k 's e construíremos a nossa rede de forma semelhante como é feito na criação de redes de escala livre [28, 29, 33]. Começamos com nó 1 e escolhemos o seu grau k_1 aleatoriamente de acordo com o grau de distribuição Eq. (6.1). Assim, criamos k_1 novos nós. Em seguida, tomamos de forma aleatória do k_1 vértices abertos presente e seu grau foi novamente dada a partir da distribuição p_k . O processo é iterativo até que chegamos a um número pré-definido de vértices, N_{max} . Quando chegamos a este valor paramos o crescimento atribuindo a todos os restantes nós abertos grau um.

Agora vamos à construção de uma rede particular das rede de mundo pequeno do tipo árvore (Treelike Small-World Polymer Networks-TSWPN) utilizando o grau de distribuição Eq. (6.1). Na Figura exibimos TSWN com $N = 50$ monômeros obtidos de distribuição Eq. (6.1), para os quais escolhemos $p = 0,0; 0,2$ e $1,0$.

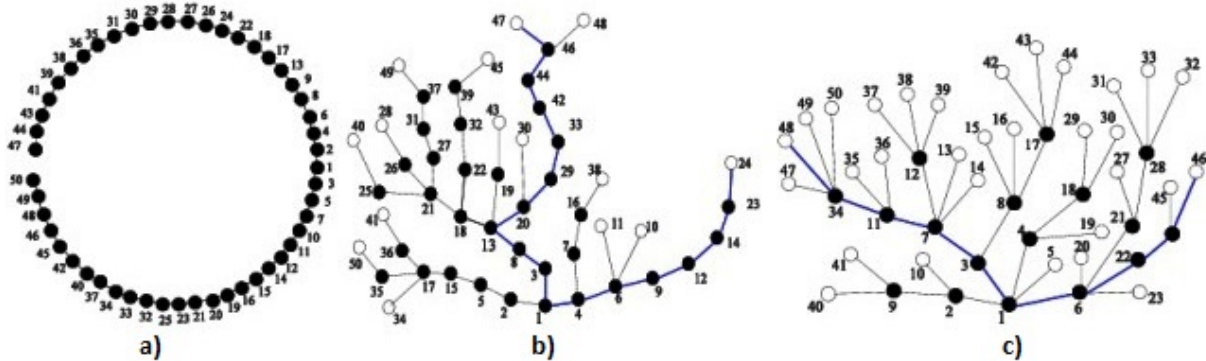


Figura 6.1: Redes mundo pequeno do tipo árvore com $N = 50$ monômeros. a) $p = 0,0$ (cadeia linear); b) $p = 0,2$; c) $p = 1,0$ (rede aleatória do tipo árvore completa)

A numeração é de acordo com a ordem cronológica em que os nós são criados. Apresentaremos o procedimento de construção para o caso de $p = 0,2$, mas vale salientar que a mesma discussão pode ser feita para qualquer valor de p . Começamos com um vértice e escolhemos o seu grau aleatoriamente de acordo com o grau de distribuição Eq. (6.1). Na Figura 6.1 acaba por ser um grau 3 e cria-se três novos vértices abertos, identificados como 2,3,4. Em seguida, escolhemos ao acaso um dos vértices abertos presentes (agora temos três vértices abertos, ou seja, 2,3 e 4). Ele acabou por ser o vértice 2 e a sua funcionalidade foi novamente obtido a partir da distribuição p_k . Neste caso, a funcionalidade foi escolhida para ser 2. Assim, temos de acrescentar apenas um novo vértice, rotulado 5, porque o vértice 2 já tem uma ligação com o vértice 1. O processo é iterativo escolhendo outro vértice aberto ale-

atoriamente. Devido ao tempo disponível e aos recursos de memória limitados, restringimos o tamanho de cada rede construída para um número pré-definido de vértices N_{max} . Quando chegamos a este valor paramos o crescimento mediante a atribuição à todos os restantes vértices abertos grau um. Na Figura 6.1 paramos a construção quando alcançamos o valor de $N_{max} = 50$. Pode-se observar facilmente, mostrado por círculos abertos na figura, que todos os vértices periféricos estão abertos. Usando a Eq. (6.1) a construção não pára por si só, devido à falta de vértices abertos: cada vértice tem pelo menos dois vizinhos. Na figura 6.1 obtemos para $p = 0,0$ a cadeia linear completa, como esperado, uma vez que a probabilidade de ter grau 2 é igual a 1, enquanto todas as outras probabilidades igual a 0.

Ao aumentar o valor de p teremos monômeros com maior funcionalidade e as redes vão tendo um padrão do tipo árvore. Na Figura 6.1 exibimos uma linha azul em negrito o segmento linear mais longo. Pode-se observar facilmente que o comprimento deste segmento diminui aumentando o valor do parâmetro p . Todas estas propriedades pode ser compreendidas pelo cálculo das probabilidades p_k para um determinado p . Por valores muito pequenos de p , temos uma muito alta probabilidade de obter os nós com grau 2 e extremamente baixas probabilidades de ter os nós com graus mais elevados. Assim, obteremos redes com predominância de segmentos lineares. Por outro lado, para $p = 1,0$ a probabilidade de ter nós com grau 2 é inferior as probabilidades de se obter os nós com grau 3,4 ou 5. Desta forma, espera-se obter redes aleatórias do tipo árvore com segmentos lineares curtos. Esta transição de uma cadeia linear completa ($p = 0,0$) a uma rede aleatória puro ($p = 1,0$) pode ser visualizado na Figura 6.1.

Consideramos os TSWPN criados utilizando o grau de distribuição dada pela Eq.(6.1), cada estrutura é descrita por dois parâmetros: N , o número de nós, e p , parâmetro de aleatoriedade, que aparece no grau de distribuição, Eq. (6.1). Devido à aleatoriedade na construção das estruturas, para cada valor de conjunto dos parâmetros $(N; p)$ nós consideramos uma média de S diferentes realizações do algoritmo, mantendo-se constante o produto $N \cdot S$. Para cada rede construída encontramos os autovalores N da matriz de conectividade A usando rotinas padrão, e implementar as Eqs. (4.34) e (4.35) para determinar os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente. Nesta subseção vamos nos concentrar também no deslocamento médio, eq.(4.17). Iremos monitorar a influência separadamente dos dois parâmetros: N e p na dinâmica de polímeros.

6.2 Dinâmica de polímeros com topologia de redes de mundo pequeno

Para a dinâmica de relaxamento das TSWPN e calculamos os módulos de armazenamento e de perda. Como é evidente a partir de Eqs. (4.32) e (4.33), o que parece ser ne-

cessário é o espectro de todos autovalores da matriz de conectividade A . Na primeira parte, consideramos TSWPNs com o mesmo parâmetro p , mas um número variável de monômeros, N , enquanto que na segunda parte, p pode variar, mantendo N constante. Para cada conjunto de parâmetros $(N; p)$ tomamos uma média superior as realizações de S do algoritmo, de modo que a produto $N \cdot S$ é igual a 10^5 .

Na Figura 6.2 temos em dupla escala logarítmica o módulo de armazenamento G' , Eq. (4.32), com $\nu k_B N / T = 1$ e $\sigma = 1$, para TSWPNs com $p = 0, 1$, e um número variável de monômeros: $N = 100, 200, 500, 1000, 5000$. Imediatamente o que resulta a partir desta figura são os comportamentos limitados para frequências muito baixas e muito altas, ou seja, uma lei de potência com duas inclinações e um relevo, respectivamente. Na faixa intermediária pode-se ver a influência da topologia da rede. Para melhor visualização dos resultados inserimos na figura 6.2 a derivada $\alpha' = \frac{d(\log_{10} G')}{d(\log_{10} \omega)}$ de todas as curvas da figura principal. Para o caso estudado, $p = 0.1$, pode-se notar em todos os valores de N uma região com declive constante $\alpha' \approx 0.5$ por quase duas ordens de magnitude, que é uma reminiscência dos segmentos do tipo lineares. No entanto, para redes grandes $N \geq 1000$, observa-se uma região com um decaimento de inclinação suave. Esta descoberta está relacionada com um aumento dos segmentos ramificados quando o tamanho da rede cresce.

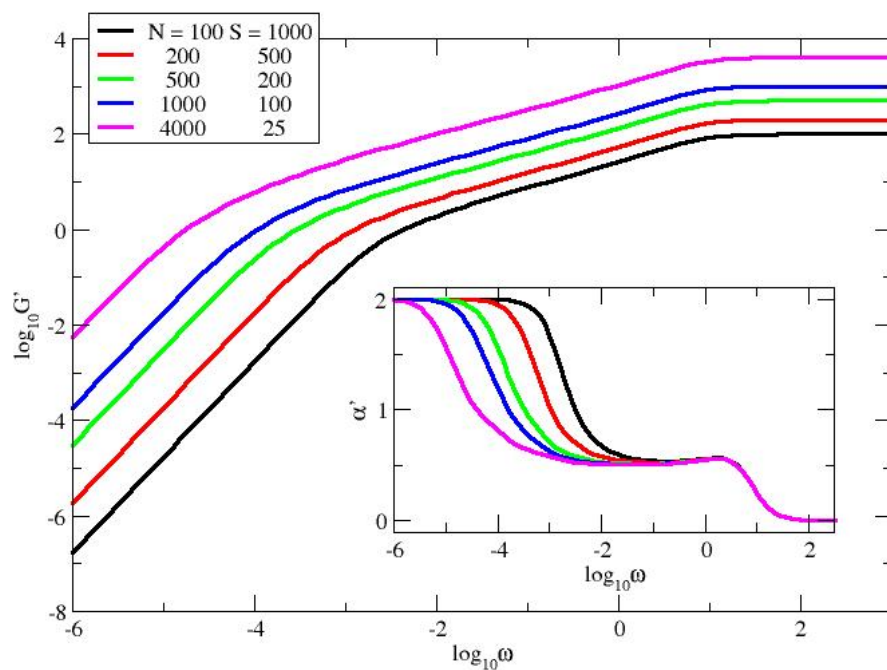


Figura 6.2: Módulo de armazenamento para TSWPNs com $p = 0.1$ e vários tamanhos de rede.

Na figura 6.3 em, uma dupla escala logarítmica o módulo de perda, eq. (4.20), com p fixo de 0.5, e variando o número de monômeros N . Com $\nu k_B N/T = 1$ e $\sigma = 1$. Podemos também variar o número de realizações, de TSWPNs, de tal forma que o produto $N \cdot S$ continua o mesmo. 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} . Na região intermediária não encontramos nenhum comportamento de escala, que se torna mais evidente, aumentando o tamanho das redes. Este resultado se tornam mais visíveis onde mostramos as derivadas $\alpha'' = \frac{d(\log_{10} G'')}{d(\log_{10} \omega)}$.

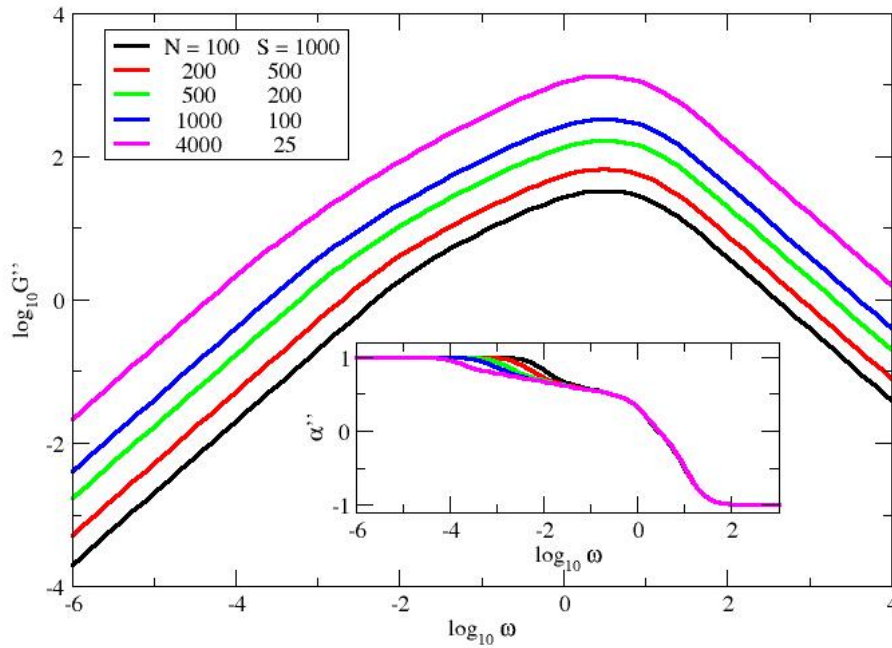


Figura 6.3: Módulo de perda para TSWPNs com $p = 0.5$ e vários tamanhos de rede.

E no deslocamento médio dos monômeros, dados por $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle$, definido na Eq. (4.17), onde se considera $F/\zeta = 1$. A Figura 6.4 mostra os resultados obtidos, com o número de variando de $N = 100, 200, 500, 1000, 5000$, com o p fixo em 0.8. Como antes de mantendo constante o produto $N \cdot S$, o que nos permite ter o mesmo número de valores próprios para todos os casos estudados. O que aparece imediatamente da Figura 6.4, usando uma dupla escala logarítmica, é que em tempos muito curtos $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle \simeq Ft/\zeta$ para todos N , enquanto que em tempos muito longos chega-se ao domínio de $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle \simeq (Ft)/(N\zeta)$. O comportamento em tempos curtos e longos são óbvios: um comportamento em lei de potência com declives iguais a 1. Para tempos muito curtos apenas um monômero está em movimento, assim, todas as curvas não mostram uma dependência N . Contrário disto, para tempos muito longos, as curvas mostram uma dependência de N . Todas os monômeros estão

se movendo. Quanto maior é o valor de N , mais lento será o comportamento limite para tempo longo. No domínio do tempo intermediário nos deparamos com uma região com uma inclinação constante, o que se torna maior, aumentando o valor de N .

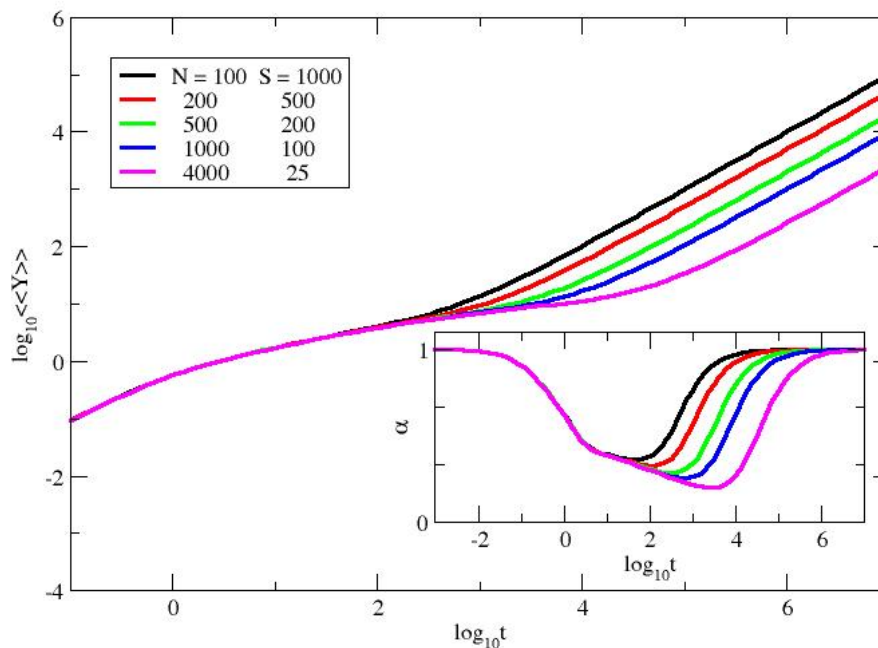


Figura 6.4: Deslocamento médio para TSWPNs com $p = 0.8$ e vários tamanhos de rede.

Agora para os polímeros de tipo árvore com a topologia das redes de mundo pequeno estudamos a influência do parâmetro p sobre as mesmas grandezas físicas: o módulo de armazenamento, o módulo de perdas e o deslocamento médio. Para valores muito baixas de p a probabilidade de ter um nó com alta funcionalidade é baixa, veja Eq. (6.1). Neste caso, a rede terá mais segmentos do tipo cadeia do que nós com maior funcionalidade, portanto, esperamos um comportamento de cadeia linear. Para elevados valores de p a probabilidade de ter dois monômeros com funcionalidade é menor do que a probabilidade de ter monômeros com funcionalidades mais elevadas. Na Figura 6.5 representamos uma dupla escala logarítmica o módulo de armazenamento G' para TSWPNs com $N = 1000$, $S = 1000$, 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 a derivada α' , para o mesmo conjunto de parâmetros (N, S) como na figura 6.2. O comportamento nos casos extremos para o modelo são óbvios: uma inclinação de 2 para baixas frequências e uma inclinação de 0 para altas 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.

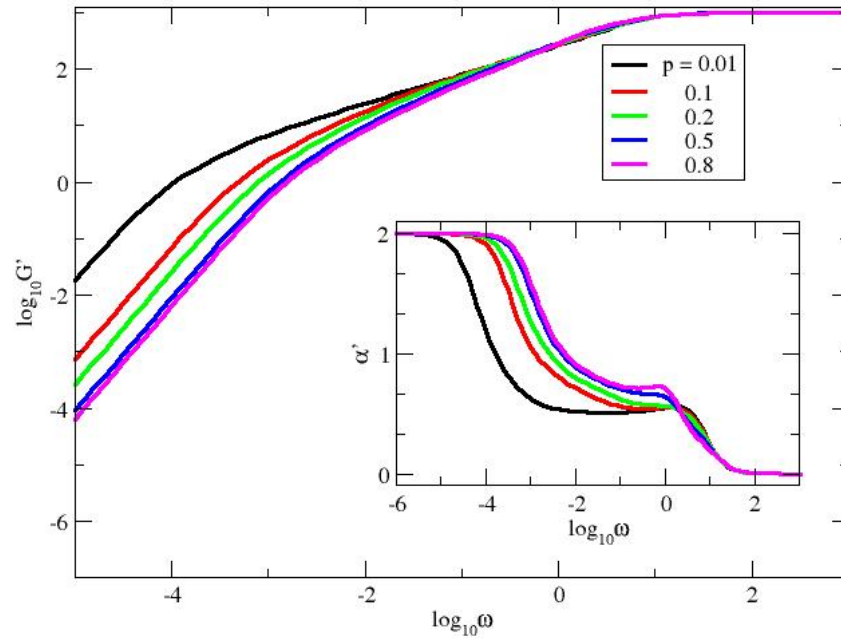


Figura 6.5: Módulo de armazenamento para TSWPNs com $N = 1000$ e p variável.

Na figura 6.6, em uma dupla escala logarítmica representamos o módulo de perda G'' , para $N = 1000$ e p variando de 0,1 à 0,8. Inserimos as derivadas do módulo de perda, α'' , para TSWPNs com os mesmos valores de p , como na figura 6.3. 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 uma estrutura aleatória (alto valor de p , $p > 0,2$) o que pode ser facilmente previsto.

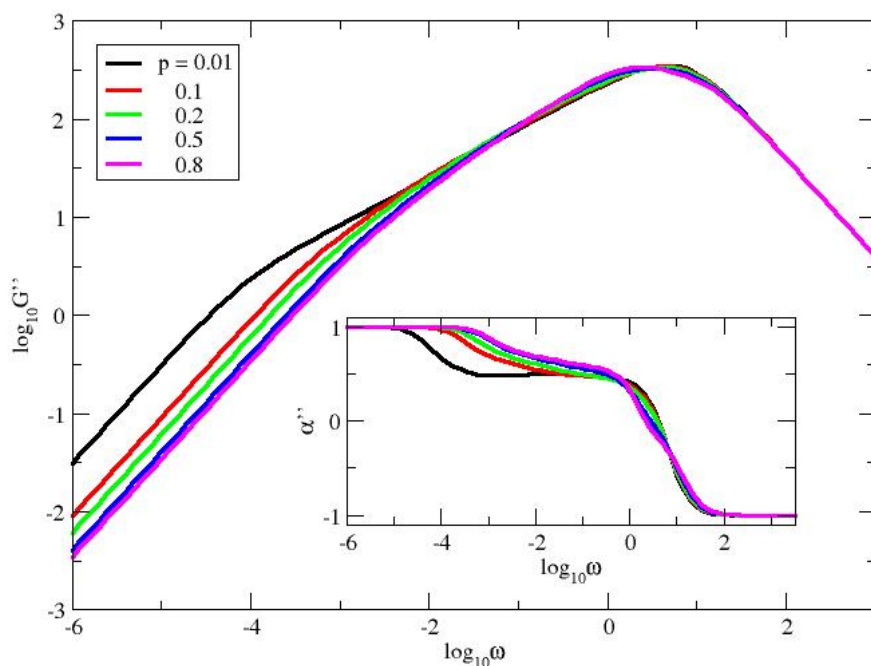


Figura 6.6: Módulo de armazenamento para TSWPNs com $N = 1000$ e p variável

Na figura 6.7, o temos também uma dupla escala logarítmica para o deslocamento médio, mantemos os mesmos valores dos parâmetros utilizado nas figuras 6.5 e 6.6. Mais uma vez o 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 p mais baixos e mais lento para valores de p mais altos. Para tornar melhor o entendimento plotamos os valores da inclinação. 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.

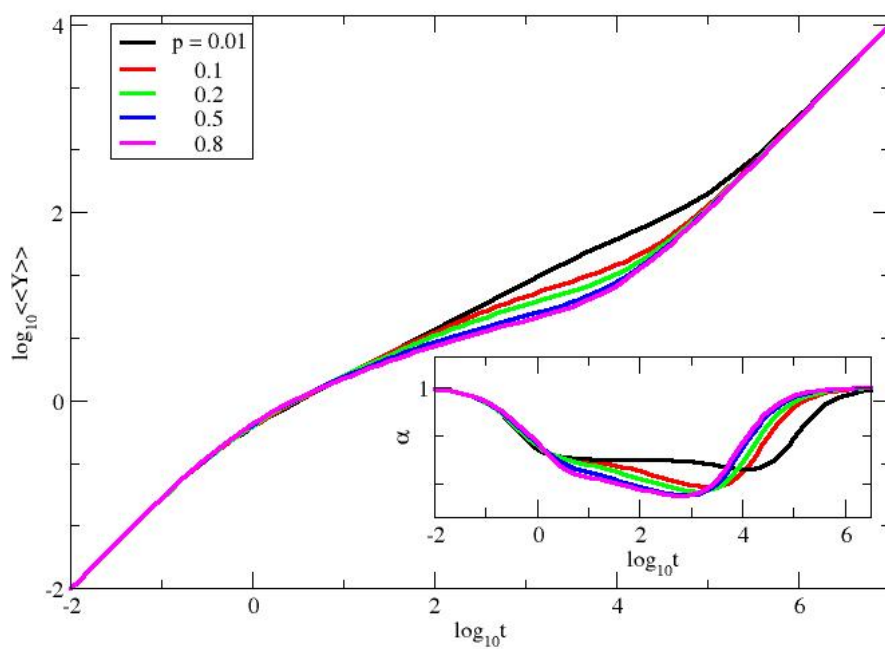


Figura 6.7: Deslocamento médio para TSWPNs com $N = 1000$ e p variável

Conclusão

Neste trabalho, tratamos de um modo a analisarmos o comportamento de escala das redes poliméricas para mostrar uma topologia de pequeno mundo do tipo árvore. Nossas redes poliméricas de mundo pequeno do tipo árvore, os cálculos teóricos foram realizadas no âmbito das estruturas Gaussianas Generalizadas [12], que são extensões para topologias complexas do modelo Rouse [1], que foi desenvolvido para cadeias lineares. O modelo não leva em conta os efeitos de emaranhamento, de volume excluído e efeitos hidrodinâmicos, e determinados os autovalores da matriz de conectividade A a dinâmica é resolvida. O parâmetro p mede a aleatoriedade de uma rede de pequeno mundo que varia entre 0 (estrutura completamente regular) e 1 (rede completamente aleatória). Considerando os valores de $p = 0.1$, $p = 0.5$ e $p = 0.8$ e verificou-se a influência na construção da rede devido a aleatoriedade. De forma a se manter constante o produto de número de monômeros na rede N e o número de estruturas construídas S , o que garante o mesmo número de autovalores. Conhecendo o espectro de autovalores, determinamos o módulo complexo dinâmico. No limite para frequências muito pequenas e grandes, obtivemos comportamentos bem conhecidos: para o módulo de armazenamento $G''(\omega)$ uma dependência de ω^2 e um relevo e para o módulo de perda uma dependência de ω^1 e ω^{-1} e para Y , tempos muito curtos $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle \simeq Ft/\zeta$ para todos N , enquanto que em tempos muito longos chega-se ao domínio de $\langle\langle Y(t) \rangle\rangle \simeq (Ft)/(N\zeta)$. Para valores intermediários de tempo ou frequência observamos um comportamento de escala para valores de p até 0,2.

Referências Bibliográficas

- [1] Prince E. Rouse, *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*, J. Chem. Phys. 21, 1272 (1953).
- [2] M. Doi e S. R. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, (Clarendon, Oxford) (1986).
- [3] Barabási, A.-L., R. Albert e H. Jeong, *Mean-field theory for scale-free random networks*, Science 286, 509 (1999).
- [4] Watts, D. J. e Strogatz S. H., *Collective dynamics of small-world networks*. Nature, 393, 440 (1998).
- [5] Torres, A., *Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo*. Dissertação de Mestrado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ (2006).
- [6] Oréfice, R., *Conceitos sobre polímeros*. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/r3.htm>>. Acesso em: <4 de outubro de 2012>.
- [7] Mano, Eloisa Biasotto e Mendes, Luís Cláudio. *Introdução a Polímeros* 2 edição, São paulo: Blucher (1999).
- [8] Rodrigues, E., *Estudo da Estabilidade das Propriedades Mecânicas e Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizados com Enxofre após Envelhecimento Térmico e Oxidativo*. Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2010.
- [9] Lopes, Léa., *Polímeros*, Primeira semana de polímeros do IMA-2007, disponível em <www.ima.ufrj.br/uploads/2010>. Acesso em: <13 de junho de 2012>.
- [10] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., *Organic chemistry*. Oxford University Press, (2001).

- [11] P. Kindt and W. J. Briels, *Scaling of mesoscale simulations of polymer melts with the bare friction coefficient*, The J. of Chem. Phys. 123, 224903 (2005).
- [12] Gurtovenko, A. A. e Blumen, A.: *Generalized Gaussian Structures: Models for Polymer Systems with Complex Topologies*. Vol. 182, pp. 171-182 (2005).
- [13] Chu, B. J., *Laser Light Scattering*. Academy Press, New York (1974).
- [14] Biswas, P., Kant, R. e Blumen, A., *Hydrodynamics effects on the extension of star and dendrimers in external fields*, *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 608-620, (2000).
- [15] A. Blumen, A. A. Gurtovenko e S. Jespersen, *Anomalous dynamics of model polymer systems*, *Journal of Luminescence*, **94 - 95**, 437 (2001).
- [16] A. Blumen, C. von Ferber, A. Jurjiu e T. Koslowski, *Generalized Vicsek Fractals: Regular Hyperbranched Polymers*, *Macromolecules*, **37**, 638 (2004).
- [17] Biswas, P., Kant, R. e Blumen, A., *Polymer dynamics and topology: Extension of stars and dendrimers in external fields*, *Macromol. Theory Simul.*, **9**, 56 (2000).
- [18] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. John Wiley and Sons, New York, (1980).
- [19] Yi Q, Dolgushev, M., Zhang, Z., *Dynamics of semiflexible recursive small-world polymer networks*, *Sci. Rep.* 4, 7576, (2014)
- [20] Dolgushev, M., Blumen, A., *Dynamics of semiflexible treelike polimeric network*, *J. Chem. Phys.* 131, 044905, (2009)
- [21] Xiao Fan Wang e Guanrong Chen, *Complex Networks: Small-Word, Scale-Free and Beyond*, *IEEE Circuits and System Magazine*, vol.3, pp 6-20, (2003).
- [22] M. Newman, *The structure and function of complex networks*. volume 45, 167-256 (2003).
- [23] P. Erdős and A. Rényi, *On the evolution of random graphs*, *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, vol. 5, pp. 17-60, (1959).
- [24] Estrada, E. *The Structure of Complex Networks: Theory and Applications*, Oxford University Press. 480 pages, Hardback, October 201
- [25] S. Boccaletti, V. Latora, Y. Moreno, M. Chavez e D.-U. Hwang, *Complex networks: Structure and dynamics*, *Phys. Rep.* **424**, 175-308 (2006).
- [26] Barabási, A. -L. e Albert, R., *Statistical mechanics of complex networks Review of Modern Physics*, Vol 4 (2002).

- [27] Travers, J., Milgram, S., *An Experimental Study of the Small World Problem Sociometry*, Vol. 32, No. 4., 425-443, (1969).
- [28] M. Galiceanu, *Relaxation dynamics of scale-free polymer networks* Phys. Rev. E, 86, 041803 (2012)
- [29] M. Galiceanu, *Hydrodynamic effects on scale-free polymer networks in external fields*, J. Chem. Phys. 140, 034901 (2014)
- [30] Broder, A., R. Kumar, F. Maghoul, P. Raghavan, S. Rajalopagan, R. Stata, A. Tomkins and J. Wiener, *Graph structure in web*, Comput. Netw. 33, 309, (2000).
- [31] S. Jespersen, I. M. Sokolov, and A. Blumen, *Anomalous dynamics of model polymer systems*, J. Chem. Phys. 113, 7652 (2000)
- [32] M. Newman. *Networks: An Introduction*, (Oxford University Press) (2010)
- [33] M. Galiceanu and A. Blumen. *Target decay on irregular networks*. J. Phys.: Condens. Matter 19, 065122 (2007)