



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Campus de São José do Rio Preto

Natália Fávaro Ribeiro

Modelos de Redes Unidimensionais Aplicados ao Estudo Termodinâmico do DNA

São José do Rio Preto

-2013-

Natália Favaro Ribeiro

Modelos de Redes Unidimensionais Aplicados ao Estudo Termodinâmico do DNA

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutorem Biofísica Molecular, área de
concentração Biofísica Molecular, junto ao
programa de Pós-Graduação em Biofísica
Molecular do Departamento de Física do Instituto
de Biociências, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, Campus de São José do Rio Preto, São
Paulo, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

São José do Rio Preto

-2013-

Natália Favaro Ribeiro

Modelos de Redes Unidimensionais Aplicados ao Estudo Termodinâmico do DNA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, Área de Concentração – Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Elso Drigo Filho

UNESP – São José do Rio Preto

Orientador

Prof. Dr. Álvaro de Souza Dutra

UNESP - Guaratinguetá

Prof. Dr. Gerald Weber

UFMG – Belo Horizonte

Prof^ª. Dr^ª. Carla Goldman

IFUSP – São Paulo

Prof. Dr. Jorge Chaine

UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto

18 de junho de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, João e Ivone, que não mediram esforços para me proporcionar uma boa educação e sempre estiveram ao meu lado, me aconselhando nos momentos de indecisões, me dando muito carinho e amor.

A minha irmã Daniele, pelo apoio que sempre me deu e por lutar muito para que eu me recuperasse e pudesse estar aqui hoje.

Ao meu namorado João Luis pelo carinho, amor, e pela força que me dá nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho, que desde a minha graduação tem me dado a oportunidade de aprender, me orientando sempre com muita paciência, dedicação e amizade.

A todos os meus amigos, pelo apoio, incentivo, ajudas e sugestões que deram para o meu trabalho e também pelos momentos de descontração e alegria.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação, passando um pouco de seus conhecimentos para o meu aprendizado. Agradeço, em especial, ao Prof. Dr. Jorge Chaine e à Prof. Dr^a. Regina Maria Ricotta, pelas importantes sugestões que me deram na banca de qualificação.

A secretária do Departamento de Física do Instituto, Ilva Bernardes, pela amizade e disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Ibilce/UNESP por me dar a oportunidade de estudar, pesquisar e crescer pessoal e profissionalmente.

A CAPES pelo importante apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo termodinâmico de modelos de redes unidimensionais, usados para simular o DNA. Primeiramente, o modelo de Peyrard-Bishop (PB) com o potencial “Corcunda” *on site* foi utilizado para analisar a termodinâmica da molécula. Com o método do operador integral de transferência foram obtidas as propriedades termodinâmicas do sistema e as soluções da equação tipo – Schrödinger que emerge desse formalismo foram determinadas pelo método variacional. Com os parâmetros do potencial normalmente utilizados na literatura o valor obtido para a temperatura de desnaturação foi extremamente alto. Por isso, são sugeridos diferentes parâmetros para descrever a termodinâmica da molécula de DNA com esse modelo. Além disso, também é estudada uma das extensões do modelo original de PB, na qual a interação de empilhamento puramente harmônica é modificada por um potencial não harmônico. São apresentados os passos e as aproximações necessárias para determinar a equação tipo – Schrödinger com massa dependente da posição que descreve as propriedades termodinâmicas desse modelo. As soluções dessa equação são determinadas a partir de uma adaptação do método variacional para o estudo desse problema. Para adquirir confiança na aplicação do método na solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição, alguns exemplos da literatura foram resolvidos. Por fim, a termodinâmica da extensão do modelo de PB foi determinada com a aplicação desse método semi - analítico. Os resultados mostraram que é possível utilizar o método variacional para solucionar esse tipo de problema e que a transição de fase da molécula ocorre em uma temperatura compatível com a apresentada na literatura.

PALAVRAS - CHAVE: Redes não lineares, termodinâmica, transição de fase, DNA, método variacional.

ABSTRACT

This work shows a thermodynamical study of one-dimensional lattice models, used to simulate the DNA. The Peyrard-Bishop (PB) model with the “Hump” potential on site was used to analyze the molecule thermodynamics. The thermodynamical properties of the system were obtained with the transfer integral operator method and the solutions of the type-Schrödinger equation that emerges from the formalism were determined with the variational method. With the potential parameters normally used in the literature the obtained value to the denaturation temperature was extremely high. Because of this, it is suggested different parameters to describe the thermodynamics of the DNA molecule. Besides, it is also studied an extension of the original PB model, in which the purely harmonic stacking interaction is modified to a non-harmonic potential. The steps and necessary approximations to determine the type-Schrödinger equation with position-dependent mass that describes the thermodynamical properties of this model are shown. The solutions of this equation are determined from an adaptation of the variational method to the study of this kind of problem. To gain confidence in the application of this method in the solution of the Schrödinger equation with position-dependent mass, some examples of the literature were solved. Finally, the thermodynamic of the extension of the PB model was determined with the application of this semi-analytical method. The results showed that it is possible to use the variational method to solve this kind of problem and that the phase transition of the molecule occurs in a temperature in agreement with the one present in the literature.

KEY – WORDS: non-linear lattices, thermodynamic, phase transition, DNA, variational method.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	9
1. O MODELO DE PEYRARD-BISHOP PARA A MOLÉCULA DE DNA.....	13
2. TERMODINÂMICA DO MODELO UNIDIMENSIONAL DE PEYRARD-BISHOP COM O POTENCIAL “CORCUNDA” <i>ON SITE</i>.....	16
2.1. Modelo de rede não linear.....	16
2.2. Cálculo das propriedades termodinâmicas do modelo.....	18
2.3. Método Variacional.....	19
2.4. Resultados para o potencial “Corcunda”.....	21
3. EQUAÇÃO TIPO - SCHRÖDINGER COM MASSA DEPENDENTE DA POSIÇÃO PARA O ESTUDO DO DNA.....	25
3.1. Modelo de Peyrard, Bishop e Dauxois (PBD).....	25
3.2. Aplicação do método do operador integral de transferência ao modelo de PBD.....	26
4.RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO TIPO – SCHRÖDINGER COM MASSA DEPENDENTE DA POSIÇÃO.....	31
4.1. A equação de Schrödinger com massa dependente da posição.....	31
4.2. Solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição por fatorizaçãoe supersimetria – Massa e potencial com dependência exponencial com a posição.....	33
4.3. Solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição pelo método variacional – Massa e potencial com dependência exponencial com a posição.....	38

4.4. Solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição pelo método variacional - $m(x) = m_0 x^2$ e $V(x) = -\frac{\gamma}{x^2} + x^2$	40
5. TERMODINÂMICA DA REDE UNIDIMENSIONAL DE PEYRARD – BISHOP – DAUXOIS (PBD).....	43
CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
APÊNDICE A.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema para o modelo de DNA proposto por Peyrard e Bishop.....	13
Figura 1.2: Esquema do Potencial de Morse.....	14
Figura 2.1.1: Esquema do Modelo de DNA.....	17
Figura 2.1.2: Gráfico do potencial “Corcunda”.....	17
Figura 2.3.1: Ajuste do Potencial de Morse ao Potencial “Corcunda”.....	21
Figura 2.4.1: Gráfico do estiramento médio dos pares de base em função da temperatura.....	22
Figura 2.4.2: Ajuste do Potencial “Corcunda” ao Potencial de Morse.....	23
Figura 2.4.3: Gráfico do estiramento médio dos pares de base em função da temperatura.....	24
Figura 4.2.1: Autofunções para todos os níveis de energia.....	36
Figura 4.2.2: Hierarquia dos Hamiltonianos e a relação entre autofunções e autovalores de energia.....	37
Figura 4.3.1: Gráfico do valor médio de H_{eff} , obtido com o método variacional, em função da energia E	40
Figura 4.4.1: Gráficos dos valores médios de H_{eff} , obtidos com o método variacional em função da energia E	42
Figura 5.1: Gráfico do potencial Efetivo.....	45
Figura 5.2: Gráfico do estiramento médio dos pares de base ($\langle y \rangle$) em função da temperatura T	46

INTRODUÇÃO

A molécula de DNA é de extrema importância para a vida já que ela carrega toda a informação genética dos seres vivos [1]. Sua estrutura em dupla hélice foi proposta por Watson e Crick [2] em 1953, o que impulsionou cientistas de diversas áreas a estudar o DNA e desenvolverem modelos a fim de entender aspectos estruturais e funcionais dessa molécula tão complexa. A separação da dupla hélice do DNA é um efeito importante nos processos de transcrição e replicação da molécula já que nesses casos é necessário expor as bases nitrogenadas para a solução. Isso implica na necessidade de movimentos de largas amplitudes e altamente localizados, indicando que a dinâmica da molécula deve ser não linear.

Diversos modelos foram propostos para descrever o DNA [3], dentre eles destaca-se o modelo de Peyrard – Bishop (PB), proposto em 1989 para estudar a desnaturação térmica da molécula através da mecânica estatística [4]. O modelo original consiste em duas cadeias de osciladores harmônicos unidimensionais e os osciladores adjacentes de cada fita são ligados pelo potencial de Morse que descreve a ligação de hidrogênio da molécula real. A característica principal desse modelo é descrever a separação da dupla fita do DNA em termos de um parâmetro de ordem que usualmente é o estiramento médio dos pares de base. Esse modelo foi utilizado para explorar diversos aspectos dinâmicos e termodinâmicos do DNA como formação de domínio de parede [5, 6], localização de energia [7] e formação e estabilidade de *breathers* [8-10].

O modelo original de PB fornece quantitativamente uma boa descrição da desnaturação térmica do DNA [11], entretanto a curva da transição de fase, que fornece o comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura, não é tão abrupta quanto os resultados experimentais indicam. Diversas modificações deste modelo foram propostas com o objetivo de melhorar a descrição da transição de fase da molécula de DNA. Uma das alterações sugeridas foi modificar a interação de empilhamento. Alguns trabalhos [12-14] introduzem um termo exponencial ao potencial puramente harmônico utilizado no modelo original [4]. Outra maneira de alterar o modelo original foi adicionar um novo termo ao potencial de Morse, interpretado como a interação da macromolécula com o solvente [15, 16]. Existem ainda outras adaptações desse tipo de modelo que objetivam torná-lo mais realístico [17, 18].

Em um trabalho recente [19], Peyrard *et al.* mostraram que, do ponto de vista termodinâmico, as alterações das interações de empilhamento feitas nas referências [12, 13] permitem uma ótima descrição dos dados experimentais do DNA. Entretanto, do ponto de vista dinâmico, os tempos de vida dos estados abertos dos pares de base não concordam com os resultados experimentais, indicando que o modelo não se ajusta qualitativamente à descrição das propriedades dinâmicas do DNA. Para obter uma melhor descrição da dinâmica da molécula, foi sugerido [19] que as ligações de hidrogênio, inicialmente simuladas pelo potencial de Morse, poderiam ser descritas por um potencial mais complexo, denominado potencial “Corcunda”. Também foi mostrado, numericamente, que quando utilizado o modelo de rede com o potencial “Corcunda” *on site* e o potencial não harmônico nas interações de empilhamento a transição de fase da molécula de DNA ocorre. Essa transição acontece em uma temperatura muito próxima à obtida para o potencial de Morse *on site*, pois os parâmetros do potencial “Corcunda” foram escolhidos com esse propósito.

Entretanto, os autores também analisaram um modelo não linear, inspirado no DNA, no qual o potencial harmônico foi utilizado nas interações de empilhamento e todas as análises dinâmicas realizadas em [19] utilizaram esse modelo com o potencial harmônico. Um dos objetivos desse estudo é calcular as propriedades termodinâmicas da rede composta pelo potencial “Corcunda” *on site* e o potencial harmônico descrevendo as interações de empilhamento [19]. Particularmente, pretende-se investigar se a temperatura de desnaturação obtida para essa rede concorda com os resultados experimentais para a desnaturação do DNA e com isso, verificar se a modificação do potencial não harmônico pelo potencial harmônico nas interações de empilhamento mantém a termodinâmica coerente com o esperado para a macromolécula. Para isso, foi utilizado o método do operador integral de transferência [20] e as soluções das autofunções e dos autovalores de energia, que emergem desse formalismo, foram obtidas com o uso de um método semi-analítico denominado método variacional [21]. Esses resultados são apresentados na referência [22].

Outro objetivo desse trabalho é estudar a rede unidimensional proposta por Peyrard, Bishop e Dauxois (PBD) [12]. As propriedades termodinâmicas da desnaturação tanto no modelo de PB quanto no de PBD, podem ser obtidas com o método do operador integral de transferência [20]. Essa técnica permite relacionar a função de partição do sistema com autovalores de energia de uma equação tipo – Schrödinger. No modelo original de PB, essa equação possui solução exata/analítica [4,11]. Outro potencial *on site* que permite soluções

exatas/analíticas desse tipo de equação é o potencial de Rosen-Morse [23]. No caso do modelo de PBD o formalismo do operador integral de transferência leva a uma equação tipo – Schrödinger com massa dependente da posição [24]. Nesse trabalho são demonstrados os passos e aproximações necessários para obter essa equação tipo – Schrödinger e o resultado é comparado com o encontrado na literatura [24].

Na literatura [24] a termodinâmica do DNA para o modelo de PBD é calculada através de métodos numéricos. Nesse trabalho, para determinar as soluções da equação tipo-Schrödinger com massa dependente da posição que descreve as propriedades termodinâmicas do modelo de PBD, foi feita uma adaptação do método variacional no estudo desse tipo de equação. Esse método semi-analítico foi muito testado na literatura e se mostrou eficiente nas soluções da equação de Schrödinger (vide, por exemplo, ref. [21]). Porém, em problemas com massa dependente da posição são necessárias adaptações na sua aplicação, que são demonstradas e testadas nesse trabalho.

Para testar a aplicação desse método nas soluções de equações de Schrödinger com massa dependente da posição, é resolvido um exemplo para um potencial exponencial e com dependência exponencial na massa, com solução bem estabelecida na literatura [25], utilizando um formalismo algébrico [26] e também o método variacional [21] para comparação dos resultados. Essa comparação mostrou que esse método semi-analítico é eficaz para solucionar esse tipo de problema. Além disso, também foi resolvido um segundo caso baseado no potencial apresentado na referência [27]. Esse problema não possui solução exata/analítica e mais uma vez foi possível obter os autovalores de energia utilizando como ferramenta de solução o método variacional.

Por fim, uma vez testado o método variacional nas soluções da equação de Schrödinger com massa dependente da posição, ele foi aplicado para determinar a termodinâmica do modelo de PBD. A transição de fase da molécula de DNA foi obtida para uma temperatura compatível com a apresentada na literatura para a macromolécula [1].

A tese foi organizada da seguinte maneira: no capítulo 1 são apresentadas as principais características do modelo original de Peyrard-Bishop (PB) para que posteriormente sejam realizadas as modificações. No capítulo 2, é realizado o estudo termodinâmico do modelo de PB com o potencial “Corcunda *on site*. No capítulo 3, é estudado o modelo de Peyrard, Bishop e Dauxois (PBD). Em particular, são apresentados os passos e aproximações

necessários para obter a equação tipo-Schrödinger com massa dependente da posição que descreve as propriedades termodinâmicas desse modelo. No capítulo 4, são realizadas as adaptações no método variacional para solucionar a equação de Schrödinger com massa dependente da posição. Além disso, são solucionados dois problemas diferentes como um teste para o método. Por fim, no capítulo 5, o método variacional é aplicado para estudar a termodinâmica do modelo de PBD.

CAPÍTULO 1

O MODELO DE PEYRARD-BISHOP (PB) PARA A MOLÉCULA DE DNA

Em 1989, Peyrard e Bishop introduziram um modelo muito simplificado para descrever a desnaturação térmica da molécula de DNA [4]. Apesar de simples, esse modelo tem sido muito utilizado para descrever algumas propriedades dinâmicas e termodinâmicas do DNA [5-10], pois fornece resultados condizentes com dados experimentais para essa molécula tão complexa.

O modelo de Peyrard-Bishop é composto basicamente por duas cadeias lineares de osciladores, que representam as duas fitas do DNA, confinadas em um plano. São permitidos dois graus de liberdade para cada par de bases, u_n e v_n . Essas coordenadas descrevem o deslocamento das bases com relação à posição de equilíbrio ao longo da direção das ligações de hidrogênio, que são responsáveis por manter as duas fitas da molécula unidas. Um esquema desse modelo é apresentado na figura 1.1.

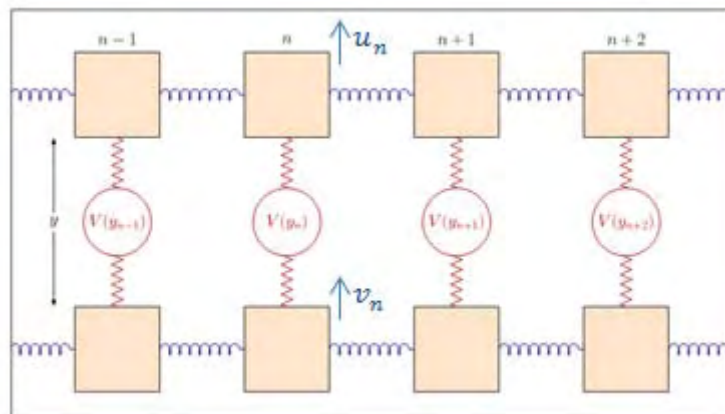


Figura 1.1: Esquema do modelo para o DNA proposto por Peyrard e Bishop.

Um dos potenciais inseridos no modelo é o potencial harmônico. Ele é um potencial efetivo que pode ser considerado como uma média de várias interações do DNA como as repulsões entre as bases e a interação entre bases adjacentes na molécula, ou seja, as

interações de empilhamento. Existe também outro potencial, $V\left(\frac{u_n - v_n}{\sqrt{2}}\right)$, que simula as ligações de hidrogênio da molécula de DNA. No modelo original de PB, $V\left(\frac{u_n - v_n}{\sqrt{2}}\right)$ é o potencial de Morse, que é definido pela seguinte expressão:

$$V(y) = D(e^{-ay} - 1)^2, \quad (1.1)$$

onde D e a são parâmetros relacionados, respectivamente, com a profundidade e largura do poço de potencial. Um esquema desse potencial é apresentado na figura 1.2.

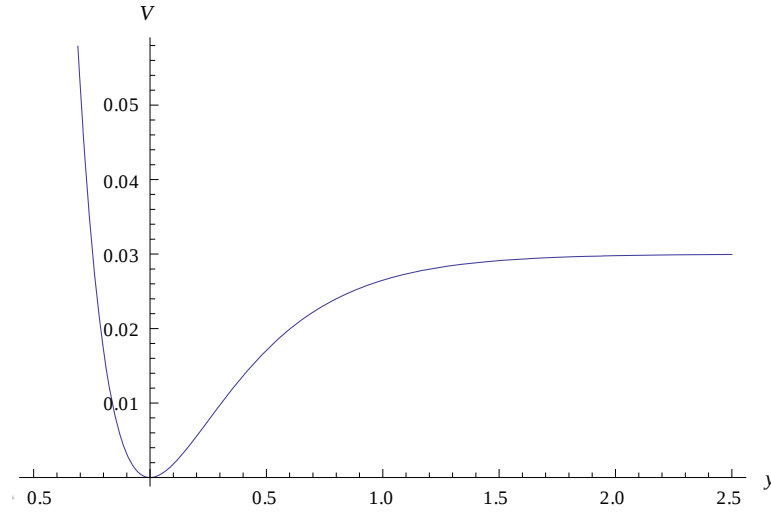


Figura 1.2: Esquema do potencial de Morse (1.1), com $D = 0.03\text{eV}$ $a = 2.81\text{\AA}^{-1}$.

Nesse modelo inicial, o potencial de Morse foi escolhido devido a sua aplicação na descrição de ligações químicas. Além disso, ele possui características interessantes para o estudo desse tipo de sistema. Como mostrado na figura 1.2, esse potencial possui uma parte altamente repulsiva quando $y < 0$. Essa característica corresponde ao impedimento estérico que ocorre quando dois pares de bases sofrem compressão e se aproximam demais. No caso oposto, para altos valores de y , o potencial se torna constante possibilitando grande separação entre os pares de bases quando o sistema adquire energia suficiente para superar a barreira de potencial, o que causa a dissociação completa desses pares. Por fim, em $y = 0$, esse potencial apresenta um mínimo que representa a posição de equilíbrio das bases.

A hamiltoniana do modelo é dada por:

$$H = \sum_n \left[\frac{p_{u,n}^2}{2m} + \frac{p_{v,n}^2}{2m} \right] + \sum_n \left[\frac{k}{2} (u_n - u_{n-1})^2 + \frac{k}{2} (v_n - v_{n-1})^2 \right] + \sum_n V\left(\frac{u_n - v_n}{\sqrt{2}}\right), \quad (1.2)$$

onde a primeira somatória indica a energia cinética do sistema, a segunda representa a energia potencial das interações ao longo do eixo da hélice (potencial harmônico) e a última somatória corresponde a energia potencial das ligações de hidrogênio, que depende somente do deslocamento relativo, $(u_n - v_n)$, k é a constante de força das molas que simula a resistência da cadeia ao movimento nas direções de u_n e v_n . Na expressão (1.2), $p_{u,n} = mu_n$ e $p_{v,n} = mv_n$ são os momentos relacionados às coordenadas e m é a massa das partículas que, para simplificação do problema, foram consideradas iguais.

O movimento da dupla fita da molécula pode ser estudado em termos das novas variáveis:

$$x_n = \frac{u_n + v_n}{\sqrt{2}} \text{ e } y_n = \frac{u_n - v_n}{\sqrt{2}}. \quad (1.3)$$

A variável x_n representa o movimento em fase da rede, enquanto que y_n descreve o movimento fora de fase da molécula. Portanto, é a variável y_n que fornece o estiramento dos pares de base.

Substituindo essas novas variáveis na equação (1.2), obtêm-se $H = H_x + H_y$, onde:

$$H_x = \sum_n \left[\frac{p_{x,n}^2}{2m} + \frac{k}{2} (x_n - x_{n-1})^2 \right], \quad (1.4)$$

$$H_y = \sum_n \left[\frac{p_{y,n}^2}{2m} + \frac{k}{2} (y_n - y_{n-1})^2 + V(y_n) \right], \quad (1.5)$$

A equação (1.4) é a hamiltoniana correspondente a uma cadeia linear de osciladores. A termodinâmica desse sistema já é bem conhecida. A função de partição que descreve esse tipo de rede é dada, por exemplo, na referência [28]. A hamiltoniana H_x não caracteriza uma transição de fase, pois a variável x_n representar o movimento em fase da dupla fita e o potencial harmônico é confinante.

Assim, o enfoque desse trabalho será dado à H_y , já que se deseja obter a termodinâmica da molécula de DNA. A hamiltoniana (1.4) pode caracterizar a desnaturação térmica, pois é dependente da variável que representa o estiramento das bases, além de conter o potencial $V(y_n)$ que é não confiante e também depende desse estiramento das bases.

CAPÍTULO 2

TERMODINÂMICA DA REDE UNIDIMENSIONAL DE PEYRARD-BISHOP COM O POTENCIAL “CORCUNDA” *ON SITE*

Neste capítulo é apresentado o estudo termodinâmico do modelo unidimensional de Peyrard - Bishop com o potencial “Corcunda” *on site*, introduzido na referência [19] com o propósito de melhorar a descrição dinâmica do modelo original de Peyrard, Bishop e Dauxois (PBD) [12]. Apesar de a referência [19] mostrar que a termodinâmica da rede com o potencial não harmônico no empilhamento leva a uma transição de fase em temperaturas que concordam com os dados experimentais do DNA, a análise dinâmica do modelo utiliza o potencial harmônico no empilhamento. O objetivo desse estudo é analisar se o uso do potencial “Corcunda” em conjunto com o potencial harmônico nas interações de empilhamento mantém a termodinâmica da rede coerente com o esperado para descrever a molécula de DNA. O método do operador integral de transferência [20] foi utilizado para obter as propriedades termodinâmicas do sistema e as soluções da equação tipo – Schrödinger que emerge desse formalismo foram determinadas pelo método variacional [21].

2.1. Modelo de rede não – linear

No modelo de rede não linear estudado nesse capítulo, as interações de empilhamento do DNA são descritas pelo potencial harmônico e as ligações de hidrogênio são simuladas pelo potencial “Corcunda”. As propriedades termodinâmicas da rede são dadas em função da variável y_n que representa o estiramento entre o n -ésimo par de bases. Um esquema desse modelo é apresentado na figura 2.1.1.

O potencial “Corcunda” é definido pela seguinte expressão [19]:

$$V(y) = \begin{cases} A[e^{-\alpha y} - 1]^2 & \text{if } y < 0 \\ ay^2 + by^3 + cy^4 & \text{if } 0 \leq y \leq 1 \\ D + Fe^{-\beta y} \left(y + \frac{1}{\beta} \right) & \text{if } y > 1 \end{cases} \quad (2.1.1)$$

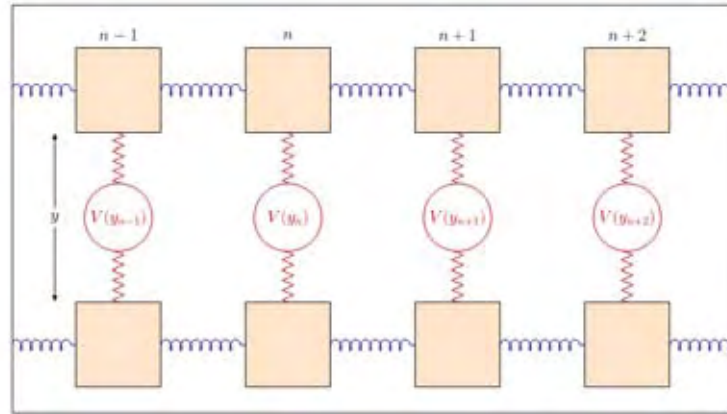


Figura 2.1.1: Esquema do modelo de DNA

O potencial (2.1.1) é determinado pela escolha dos parâmetros D , F , α e β . Os outros parâmetros são encontrados pelas condições de continuidade do potencial e de suas primeira e segunda derivadas. Foram utilizados para esse estudo os mesmos parâmetros encontrados na referência [19], ou seja, $D = 0,085\text{eV}$, $\alpha = \beta = 4 \text{ \AA}^{-1}$ e $F = 4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. O gráfico do potencial com os parâmetros utilizados é mostrado na figura 2.1.2.

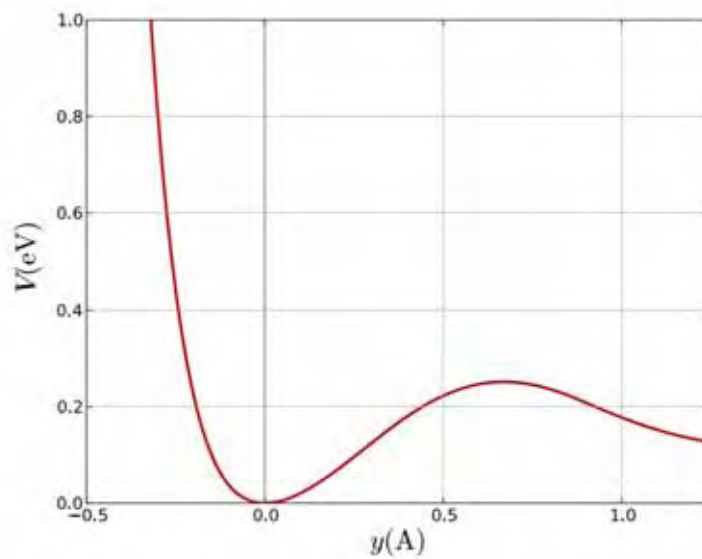


Figura 2.1.2: Gráfico do potencial “Corcunda” (2.1.1), com $D = 0,0857 \text{ eV}$, $\alpha = \beta = 4 \text{ \AA}^{-1}$ e $F = 4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

A Hamiltoniana de interesse é dada pela soma da energia cinética dos pares de base com o potencial harmônico e o potencial “Corcunda”, como indicado na expressão (1.4), ou seja,

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2}k(y_n - y_{n-1})^2 + V(y_n), \quad (2.1.2)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos pares de base, $m = 300$ u.m.a. é a massa média dos nucleotídeos, $p_n = m \frac{dy_n}{dt}$ é o momento linear, o segundo termo é o potencial harmônico que simula as interações de empilhamento e $V(y_n)$ é o potencial “Corcunda” (2.1.1).

2.2. Cálculo das propriedades termodinâmicas do modelo

As propriedades termodinâmicas do modelo são descritas pela função de partição Z , escrita em termos da variável que representa o estiramento médio dos pares de base da cadeia. Para calcular a função de partição foi utilizado o método do operador integral de transferência [20], conforme indicado no Apêndice A. Essa técnica relaciona a função de partição com autofunções ψ_n e autovalores, ε_n , obtidos a partir de uma equação tipo – Schrödinger. Assim, o problema pode ser sintetizado em encontrar as autofunções e autovalores da seguinte equação:

$$\left[-\frac{1}{2\beta^2 k} \frac{d^2}{dy_i^2} + V(y_i) \right] \psi_n(y_i) = \left[\varepsilon_n + \frac{1}{2\beta} \ln \left(\frac{2\pi}{\beta k} \right) \right] \psi_n(y_i), \quad (2.2.1)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $k_B = 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $k = 0,01$ eV.Å⁻² é a constante elástica da interação ao longo da cadeia e $V(y_i)$, no caso, é o potencial “Corcunda” expresso na equação (2.1.1). As variáveis y_i representam, como usual, o estiramento médio dos pares de base, ou seja, a distância em relação à posição de equilíbrio do i -ésimo par de bases.

Determinando os autovalores pela equação (2.2.1), a função de partição do sistema pode ser obtida pela soma $Z = \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n}$, onde N é o número total de partículas do sistema. Entretanto, no limite termodinâmico, onde o número de partículas é muito grande ($N \rightarrow \infty$), o resultado da função de partição é dominado pelo estado fundamental e os outros termos do

somatório podem ser desprezados. Essa aproximação tem sido utilizada desde a introdução do modelo de Peyrard-Bishop, como nas referências [4,11-13]. Uma discussão a respeito de quão grande deve ser o tamanho da rede para que possa ser considerado o limite termodinâmico é apresentada na referência [29]. Essa referência mostra que, uma cadeia de 21 osciladores já é grande o suficiente para que essas considerações possam ser satisfeitas, já que o erro na função de partição é da ordem de 10^{-5} . Dessa forma, para os propósitos desse trabalho, nos limitamos ao cálculo da autofunção e do autovalor de energia da equação (2.2.1) somente para o estado fundamental. A equação tipo – Schrödinger (2.2.1) tem solução analítica somente para alguns potenciais, como Morse [4,11] e Rosen – Morse [23] (trabalho anexado no final desse texto). No caso do potencial “Corcunda”, as soluções podem ser encontradas com o uso de métodos numéricos. Entretanto, nesse estudo, a solução da equação (2.2.1) será encontrada com o uso de um método semi-analítico conhecido como método variacional [21].

Para estudar a transição de fase do DNA, o estiramento médio dos pares de base, $\langle y \rangle$, será usado como um parâmetro de ordem. No limite termodinâmico, quando o estado fundamental é dominante e os estados excitados podem ser desprezados, $\langle y \rangle$ pode ser calculado pela equação (A-21):

$$\langle y \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y \psi^2 dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dy}. \quad (2.2.2)$$

2.3. Método Variacional

O método variacional [21] é um método aproximativo, usado para resolver a equação de Schrödinger, que consiste na escolha de uma autofunção arbitrária (ψ_{μ}) utilizada para calcular o autovalor de energia. O princípio variacional garante que a energia obtida é sempre um limite superior da energia real do sistema (E_0). Para refinar o resultado, a autofunção escolhida é escrita em termos de um conjunto de parâmetros, conhecidos como parâmetros variacionais $\{\mu\}$. Os parâmetros variacionais escolhidos são aqueles que minimizam a energia. Assim, de acordo com o princípio variacional, temos:

$$E_0 \leq \langle H \rangle = \frac{\int_V \psi_\mu^* H \psi_\mu dV}{\int_V \psi_\mu^* \psi_\mu dV}, \quad (2.3.1)$$

sendo V o volume total do sistema. Usando somente um parâmetro variacional (μ), o autovalor de energia pode ser estimado pela minimização do lado direito da equação (2.3.1) com respeito a esse parâmetro.

A autofunção teste escolhida para solucionar a equação (2.2.1) com o potencial (2.1.1) é a função de onda que é solução para o potencial de Morse [4,11], com os parâmetros ajustados de tal forma que a profundidade e a largura do poço do potencial de Morse sejam o mais próximo possível do potencial “Corcunda”. Essa escolha foi feita, pois o objetivo desse trabalho é estudar a transição de fase da molécula. Essa transição é caracterizada quando o sistema deixa de ter estados ligados, ou seja, quando sua energia é suficiente para vencer a barreira de potencial. Esse fenômeno é fortemente dependente da forma do poço de potencial e supõe-se que a função de onda dentro do poço de potencial tem características semelhantes às da autofunção real do potencial “Corcunda”, já que nessa região o potencial “Corcunda” tem a forma similar à do potencial de Morse. Essa escolha não deve ser boa na região depois do poço de potencial, mas essa parte do potencial não é o foco desse trabalho, apesar de ser importante para a descrição da dinâmica da rede [19]. Seguindo essas justificativas, a autofunção teste escolhida com apenas um parâmetro variacional foi:

$$\psi_{0\mu} \propto \exp(-de^{-\mu y}) \exp\left[-\left(d - \frac{1}{2}\right)\mu y\right], \quad (2.3.2)$$

onde $d \equiv \left(\frac{\beta}{a}\right)(kD_M)^{1/2} > \frac{1}{2}$ para que a função de onda (2.3.2) seja normalizável. Quando $d \leq \frac{1}{2}$ a função de onda deixa de ter estados ligados o que caracteriza a transição de fase da cadeia. $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, $k = 0,01 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ é a constante elástica da interação ao longo da cadeia [19], y é a variável que representa o estiramento dos pares de base, μ é o parâmetro variacional, D_M e a são os parâmetros do potencial de Morse ($V(y) = D_M(e^{-ay} - 1)^2$) que estão relacionados, respectivamente, com a profundidade e a largura do poço de potencial. Os valores usados para D_M e a , os quais foram obtidos de um ajuste entre os potenciais de Morse e “Corcunda”, apresentado na figura 2.3.1, são $D_M = 0,33028 \text{ eV}$ e $a = 0,77848 \text{ \AA}^{-1}$.

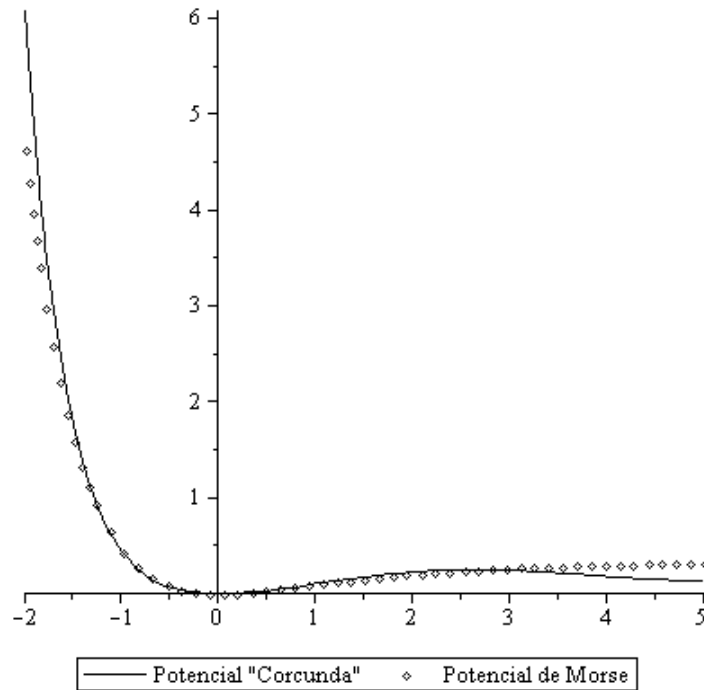


Figura 2.3.1: Ajuste do Potencial de Morse ao potencial “Corcunda”. Os parâmetros do Potencial de Morse obtidos com o ajuste são $D_M = 0,33028$ eV e $a = 0,77848 \text{ \AA}^{-1}$.

As soluções da eq. (2.2.1) são dependentes da temperatura T do sistema. Assim, conhecendo a função de onda teste (2.3.2) e os parâmetros D_M e a , podemos calcular a energia do sistema em função do parâmetro variacional para diversas temperaturas pela equação (2.3.1). Depois disso, podemos minimizar a energia com relação ao parâmetro variacional para obter o valor de μ e assim conhecer a forma da função de onda teste. Esse processo foi realizado para diversas temperaturas; logo, é possível conhecer o comportamento do estiramento médio dos pares de base, dado pela eq. (2.2.2), com a variação da temperatura.

2.4. Resultados para o potencial “Corcunda”

Para encontrar as soluções aproximadas da equação (2.2.1) pelo método variacional, foi necessário resolver a integral em (2.3.1) com a autofunção teste (2.3.2). Essa integração foi feita numericamente, utilizando um programa específico para esse fim. O valor do parâmetro variacional foi obtido através de um gráfico do autovalor de energia em função do parâmetro variacional. O valor de μ que fornece a melhor solução é aquele que minimiza a

energia e, portanto, é o valor encontrado no mínimo global do gráfico de $\langle H \rangle$ versus μ . O mínimo global do gráfico também foi determinado utilizando ferramentas do programa utilizado para resolver a integral numérica. Esse procedimento foi realizado para várias temperaturas.

Depois de obtido o parâmetro variacional, todos os parâmetros da autofunção teste (2.3.2) ficam conhecidos, então, podemos obter o estiramento médio dos pares de base dado pela equação (2.2.2). Os valores de $\langle y \rangle$ em função da temperatura são encontrados na figura 2.4.1.

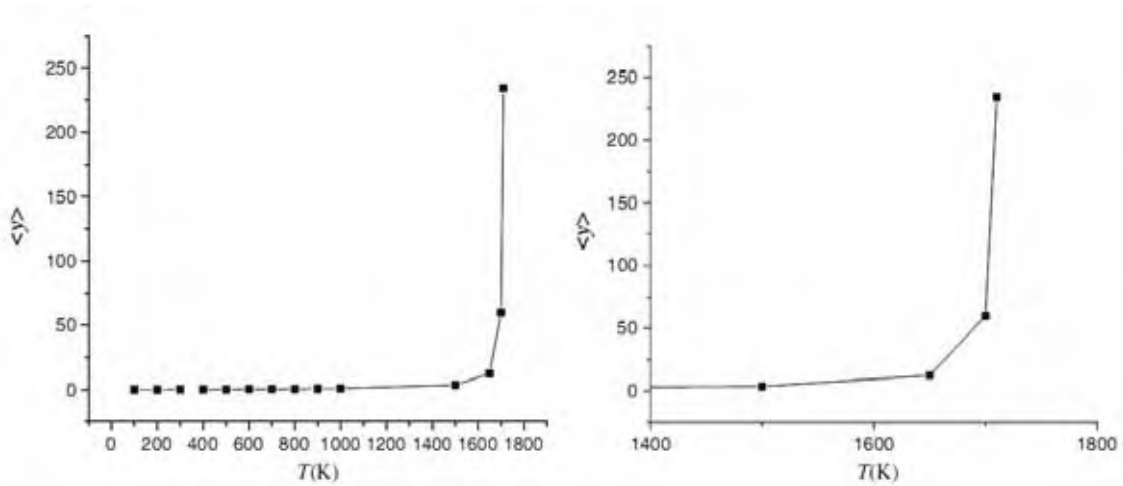


Figura 2.4.1: Gráfico do estiramento médio dos pares de base ($\langle y \rangle$), em Å, em função da temperatura. Os parâmetros do potencial “Corcunda” são $D = 0,0857$ eV, $\alpha = \beta = 4 \text{ Å}^{-1}$ e $F = 4 \text{ eV. Å}^{-1}$; os parâmetros da autofunção teste são: $D_M = 0,33028$ eV e $a = 0,77848 \text{ Å}^{-1}$ e a constante de mola é $k = 0,01 \text{ eV. Å}^{-2}$. O parâmetro variacional foi ajustado de forma a minimizar a energia como indicado no texto. No lado direito da figura o intervalo da curva foi restringido para enfatizar o crescimento do estiramento médio dos pares de base.

A figura 2.4.1 indica que o estiramento médio dos pares de base permanece sempre muito pequeno em relação às temperaturas fisicamente aceitáveis para estudar a termodinâmica do DNA. De acordo com a referência [1], a temperatura de desnaturação do DNA é por volta de 318 K a 372 K, dependendo dos nucleotídeos existentes na cadeia. A figura 2.4.1 mostra que, com os parâmetros indicados na referência [19], nada acontece com o estiramento médio dos pares de base nesse intervalo de temperatura. Uma temperatura de desnaturação maior era esperada, pois ela depende da profundidade do poço de potencial. A referência [19] apresenta uma figura comparativa entre o potencial de Morse, usado

inicialmente no modelo de DNA, e o potencial “Corcunda”. Essa figura mostra um poço de potencial muito mais pronunciado no potencial “Corcunda”, o que sugere que a temperatura crítica para o potencial “Corcunda” deva ser muito maior que a de 350 K obtida para o potencial de Morse usual [4].

Como a temperatura crítica obtida com o potencial “Corcunda” com os parâmetros usados em [19] não é fisicamente aceitável para estudar o DNA, é necessário procurar melhores parâmetros para o potencial a fim de melhorar a descrição da termodinâmica dessa macromolécula quando o potencial harmônico é usado para simular as interações de empilhamento.

Devido à dependência da temperatura de desnaturação com a profundidade e a largura do poço de potencial, é esperado que uma temperatura crítica aceitável para o potencial “Corcunda” poderia ser obtida se essas características do poço de potencial fossem similares às do potencial de Morse. Assim, foi feito um ajuste entre esses dois potenciais para encontrar os parâmetros do potencial “Corcunda” utilizados nos cálculos termodinâmicos. Neste caso, os parâmetros usados para o potencial de Morse foram retirados da referência [18], assim como a constante elástica k ; são eles $D_M = 0,03 \text{ eV}$, $\alpha = 2,81 \text{ \AA}^{-1}$ e $k = 0,06 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. Os parâmetros encontrados para o potencial “Corcunda”, a partir do ajuste da figura 2.4.2, foram $D = 0,03 \text{ eV}$, $\alpha = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta = 4 \text{ \AA}^{-1}$ e $F = 0,1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

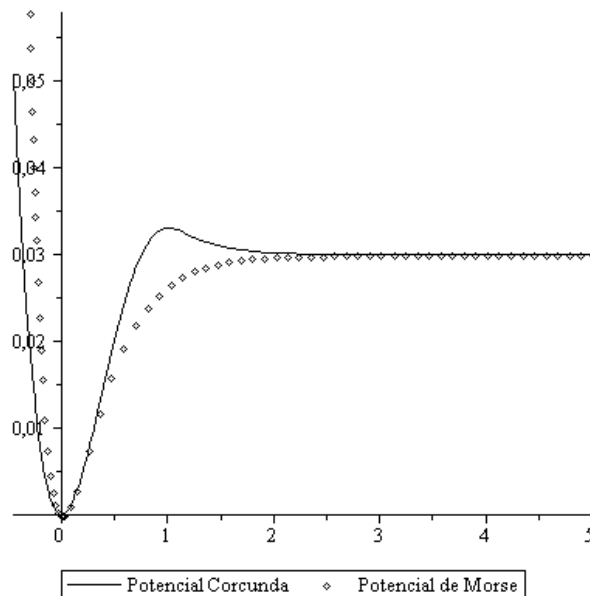


Figura 2.4.2: Ajuste do Potencial “Corcunda” ao Potencial de Morse. Os parâmetros obtidos para o potencial “Corcunda” com o ajuste foram $D = 0,03 \text{ eV}$, $\alpha = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$, $\beta = 4 \text{ \AA}^{-1}$ e $F = 0,1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$.

Para calcular as propriedades termodinâmicas da rede com os parâmetros ajustados, foram usados os mesmos procedimentos já apresentados, envolvendo o método variacional com a função teste dada pela solução do Potencial de Morse. O comportamento do estiramento médio dos pares de base, $\langle y \rangle$, em função da variação da temperatura é mostrado na figura 2.4.3.

A figura 2.4.3 indica que, com os novos parâmetros para o potencial “Corcunda”, a temperatura crítica na qual a desnaturação térmica da molécula de DNA ocorre diminui para, aproximadamente, 350 K, já que por volta dessa temperatura ocorre um aumento significativo no estiramento médio dos pares de base. Esse resultado concorda com os resultados experimentais encontrados na literatura [1] para o DNA.

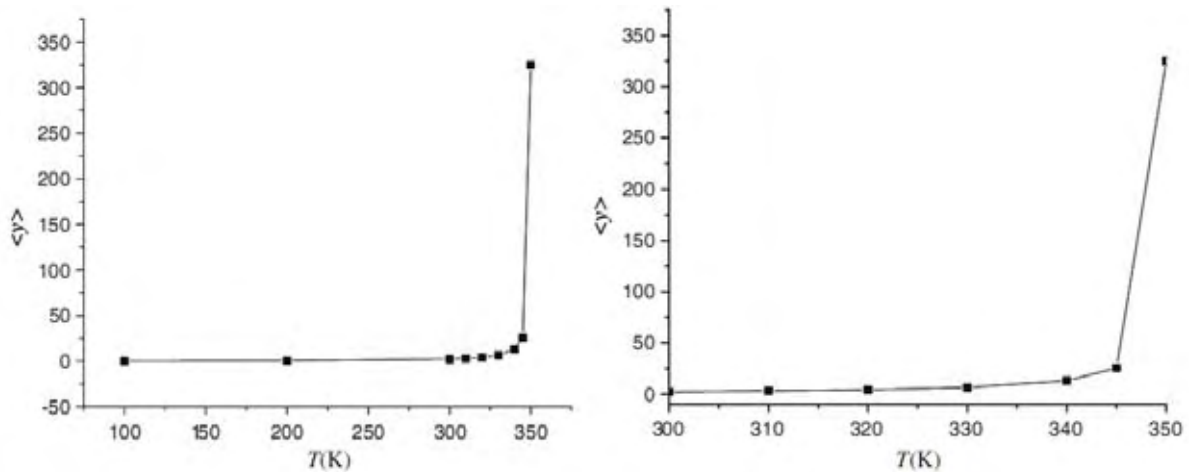


Figura 2.4.3: Gráfico do estiramento médio dos pares de base ($\langle y \rangle$), em Å, em função da temperatura. Os parâmetros do potencial “Corcunda” são: $D = 0,03$ eV, $\alpha = 1,2 \text{ Å}^{-1}$, $\beta = 4 \text{ Å}^{-1}$ e $F = 0,1 \text{ eV. Å}^{-1}$; os parâmetros da autofunção teste são: $D_M = 0,03$ eV e $a = 2,81 \text{ Å}^{-1}$ e a constante de mola é $k = 0,06 \text{ eV. Å}^{-2}$. No lado direito da figura o intervalo da curva foi restringido para enfatizar o crescimento do estiramento médio dos pares de base.

A curva de desnaturação (2.4.3) sugere que a escolha de parâmetros feita considerando a profundidade e a largura do poço do potencial “Corcunda” com o potencial de Morse original foi bem feita já que, com a modificação dos parâmetros realizada com base no ajuste entre os potenciais, foi possível obter uma transição de fase do sistema em uma temperatura condizente com o esperado para a molécula de DNA.

CAPÍTULO 3

EQUAÇÃO TIPO – SCHRÖDINGER COM MASSA DEPENDENTE DA POSIÇÃO PARA O ESTUDO DO DNA

Neste capítulo é estudado o modelo de rede unidimensional proposto por Peyrard, Bishop e Dauxois (PBD) [12] para estudar a molécula de DNA. Em particular, é aplicado o método do operador integral de transferência [20] para determinar a equação tipo – Schrödinger com massa dependente da posição que possibilita o estudo da termodinâmica da molécula [24].

3. 1 Modelo de Peyrard, Bishop e Dauxois (PBD)

O modelo de Peyrard, Bishop e Dauxois [12] foi proposto em 1993 como uma extensão do modelo original de Peyrard e Bishop [4] com o propósito de melhorar a descrição da transição de fase da molécula de DNA. Para isso, foi introduzido um termo exponencial ao termo puramente harmônico das interações de empilhamento originais. Segundo os autores [12], esse termo foi acrescentado devido à observação de que a energia de empilhamento é uma propriedade dos pares de base e não das bases individuais. Essa mudança da interação de empilhamento levou a uma curva de transição de fase mais abrupta, o que concorda qualitativamente com as propriedades da desnaturação da molécula de DNA. A Hamiltoniana do modelo é dada por:

$$H = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + V(y_n) + W(y_n, y_{n-1}). \quad (3.1.1)$$

O primeiro termo da equação (3.1.1) é a energia cinética dos pares de base, $m = 300$ u.m.a. é a massa média dos nucleotídeos, $p_n = m \frac{dy_n}{dt}$ é o momento linear; o segundo termo é o potencial de Morse que representa as ligações de hidrogênio da molécula, assim como as

interações repulsivas dos grupos fosfatos e efeitos de solvente [12] e $W(y_n, y_{n-1})$ representa as interações de empilhamento do DNA, e é descrito pela equação:

$$W(y_n, y_{n-1}) = \frac{k}{2} (1 + \rho e^{-\alpha(y_n + y_{n-1})}) (y_n - y_{n-1})^2, \quad (3.1.2)$$

onde y_n representa, como usual, o estiramento do n -ésimo par de bases e o termo que multiplica $(y_n - y_{n-1})^2$ varia entre $\frac{k}{2} (1 + \rho)$ e $\frac{k}{2}$. Esse termo multiplicando a parte harmônica do potencial é sempre maior que um. Por esse motivo, as interações de empilhamento devem ser enrijecidas quando ocorre a troca do potencial harmônico do modelo original de PB por esse potencial (3.1.2).

3.2. Aplicação do método do operador integral de transferência ao modelo de PBD.

A técnica do operador integral de transferência permite relacionar o problema da mecânica estatística de encontrar a função de partição do sistema com autofunções e autovalores de energia dados por uma equação tipo - Schrödinger [20].

A função de partição do sistema é dada por:

$$Z = \int \prod_{n=1}^N dy_n e^{-\beta K(y_n, y_{n-1})}, \quad (3.2.1)$$

onde $K(y_n, y_{n-1}) = W(y_n, y_{n-1}) + V(y_n)$ é a energia potencial do sistema. A parte cinética não é calculada aqui, pois além de ser bem conhecida [30], ela não influencia na transição de fase que é o objetivo principal desse trabalho.

É preciso acrescentar ao problema condições periódicas de contorno para eliminar os efeitos de borda. Isso pode ser feito introduzindo uma nova variável $\tilde{y}_1$. Com isso, a função de partição pode ser escrita como,

$$Z = \int d\tilde{y}_1 dy_1 dy_2 \dots dy_N \delta(y_1 - \tilde{y}_1) e^{-\beta K(\tilde{y}_1, y_N)} e^{-\beta K(y_N, y_{N-1})} \dots e^{-\beta K(y_2, y_1)}. \quad (3.2.2)$$

A função delta pode ser definida em termos de funções ψ_n tomadas como um conjunto de auto-estados normalizados (vide, por exemplo, ref. [21]), ou seja,

$$\delta(y_1 - \tilde{y}_1) = \sum_n \psi_n^*(\tilde{y}_1) \psi_n(y_1). \quad (3.2.3)$$

Se a função ψ_n for tomada como um conjunto de auto-estados do operador integral de transferência, então a seguinte equação deve ser satisfeita:

$$a \int dy_{i-1} e^{-\beta K(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i). \quad (3.2.4)$$

O problema de encontrar a função de partição se resume a encontrar os possíveis autovalores ε_n e autofunções ψ_n que satisfazem a equação (3.2.4).

Substituindo a equação (3.2.3) em (3.2.2) temos,

$$Z = \sum_n \int d\tilde{y}_1 dy_2 dy_3 \dots dy_N \psi_n^*(\tilde{y}_1) \times \quad (3.2.5)$$

$$\times e^{-\beta K(\tilde{y}_1, y_N)} \dots e^{-\beta K(y_3, y_2)} \int dy_1 e^{-\beta K(y_2, y_1)} \psi_n(y_1).$$

Aplicando o operador integral de transferência (3.2.4) na equação (3.2.5) tem-se que $\int dy_1 e^{-\beta K(y_2, y_1)} \psi_n(y_1) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_2)$. Com isso, a função de partição é escrita como,

$$Z = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \int d\tilde{y}_1 dy_3 \dots dy_N \psi_n^*(\tilde{y}_1) \times \quad (3.2.6)$$

$$\times e^{-\beta K(\tilde{y}_1, y_N)} \dots e^{-\beta K(y_4, y_3)} \int dy_2 e^{-\beta K(y_3, y_2)} \psi_n(y_2).$$

O operador integral de transferência pode ser aplicado novamente na equação (3.2.5) e assim sucessivamente. Aplicando o operador N vezes, obtém-se:

$$Z = \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n} \int \psi_n(\tilde{y}_1) \psi_n^*(\tilde{y}_1) d\tilde{y}_1. \quad (3.2.7)$$

Pela condição de ortonormalidade, $\int \psi_n(\tilde{y}_1) \psi_n^*(\tilde{y}_1) d\tilde{y}_1 = 1$ e, portanto, a função de partição do sistema é dada por:

$$Z = \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n}. \quad (3.2.8)$$

Para completar o resultado, é necessário determinar os autovalores ε_n e as autofunções ψ_n . Isso é feito expandindo as funções $\psi_n(y_{i-1})$ em torno de $\psi_n(y_i)$ dentro do operador de transferência. Com isso, tem-se:

$$\int dy_{i-1} e^{-\beta K(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = \quad (3.2.9)$$

$$e^{-\beta V(y_i)} \int_{-\infty}^{\infty} dy_{i-1} e^{-\beta \frac{k}{2} (1 + \rho e^{-\alpha(y_i + y_{i-1})}) (y_i - y_{i-1})^2} \left\{ \psi_n(y_i) + (y_{i-1} - y_i) \psi_n'(y_i) + \frac{1}{2} (y_{i-1} - y_i)^2 \psi_n''(y_i) + \dots \right\}.$$

A série da equação (3.2.9) será truncada no termo de segunda ordem. Logo, há três integrais para serem resolvidas. Para resolvê-las foi feita a mudança de variável, $z = y_i - y_{i-1}$. Assim, a equação (3.2.9) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \int dy_{i-1} e^{-\beta K(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = \\ e^{-\beta V(y_i)} \left[\psi_n(y_i) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-\alpha(2y_i-z)})z^2} dz + \right. \\ \left. \psi'_n(y_i) \int_{-\infty}^{\infty} z e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-\alpha(2y_i-z)})z^2} dz + \frac{\psi''_n(y_i)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-\alpha(2y_i-z)})z^2} dz \right]. \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

As integrais na equação (3.2.10) são bastante complexas para serem resolvidas analiticamente na forma em que estão. Assim, é usada a aproximação $e^{\alpha z} \cong 1$ para obter o resultado. Essa aproximação é válida para pequenos valores de z , ou seja, o resultado obtido fornece uma boa aproximação quando a diferença entre os estiramentos de pares de base adjacentes for pequena. Nesse caso, os pares de base podem ter grandes estiramentos desde que o par de base que é primeiro vizinho esteja estirado de tal forma que, a diferença $y_i - y_{i-1}$ seja pequena. Essa condição deve ser verificada pelo sistema para valores de temperatura baixa, até próximo à temperatura de desnaturação. Com isso, a solução da equação (3.2.10) fica bem simplificada.

A primeira integral a ser resolvida, é a integral da gaussiana [31], e tem como resultado:

$$\psi_n(y_i) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-2\alpha y_i})z^2} dz = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}} \psi_n(y_i), \quad (3.2.11)$$

sendo a função $g(y_i) \equiv 1 + \rho e^{-2\alpha y_i}$.

A segunda integral na equação (3.2.10), com as aproximações, é:

$$\psi'_n(y_i) \int_{-\infty}^{\infty} z e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-\alpha(2y_i-z)})z^2} dz = 0. \quad (3.2.12)$$

Essa integral é nula, pois se trata de uma função ímpar integrada em extremos simétricos [31].

Por fim, para resolver a última integral, $\frac{\psi''_n(y_i)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-\alpha(2y_i-z)})z^2} dz$, podemos lançar mão de um artifício matemático e reescrevê-la na forma:

$$\frac{\psi''_n(y_i)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-\beta \frac{k}{2}(1+\rho e^{-2\alpha y_i})z^2} dz = -\frac{\psi''_n(y_i)}{2} \frac{d}{dc} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-cz^2} dz, \quad (3.2.13)$$

onde $c \equiv \beta \frac{k}{2} (1 + \rho e^{-2\alpha y_i}) \equiv \beta \frac{k}{2} g(y_i)$. Para obter o resultado, novamente temos que resolver uma integral da gaussiana e, portanto, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\psi''_n(y_i)}{2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 e^{-\beta \frac{k}{2} (1 + \rho e^{-2\alpha y_i}) z^2} dz &= -\frac{\psi''_n(y_i)}{2} \frac{d}{dc} \left(\sqrt{\frac{\pi}{c}} \right) = \\ &= \frac{1}{2\beta k g(y_i)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}} \psi''_n(y_i). \end{aligned} \quad (3.2.14)$$

Substituindo os resultados das integrais (3.2.11), (3.2.12) e (3.2.14) podemos determinar a solução da equação (3.2.10), ou seja,

$$a \int dy_{i-1} e^{-\beta K(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = a e^{-\beta V(y_i)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}} \left\{ 1 + \frac{1}{2\beta k g(y_i)} \frac{d^2}{dy_i^2} \right\} \psi_n(y_i). \quad (3.2.15)$$

De acordo com a equação (3.2.4), a integral de transferência em (3.2.15) deve ser igual a $e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i)$, o que leva a seguinte igualdade:

$$a e^{-\beta V(y_i)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}} \left\{ 1 + \frac{1}{2\beta k g(y_i)} \frac{d^2}{dy_i^2} \right\} \psi_n(y_i) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i). \quad (3.2.16)$$

Vamos agora reescrever a equação (3.2.16) para determinar a equação tipo-Schrödinger. Assim, vamos escrever $a \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}}$ na forma $e^{\ln a \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}}}$, ou seja,

$$e^{\left\{ -\beta V(y_i) + \ln a \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}} + \frac{1}{2\beta k g(y_i)} \frac{d^2}{dy_i^2} \right\}} \psi_n(y_i) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i). \quad (3.2.17)$$

Expandindo as exponenciais até a primeira ordem temos,

$$\left\{ 1 - \beta V(y_i) + \ln a \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}} + \frac{1}{2\beta k g(y_i)} \frac{d^2}{dy_i^2} \right\} \psi_n(y_i) = \{1 - \beta \varepsilon_n\} \psi_n(y_i). \quad (3.2.18)$$

Multiplicando a equação (3.2.18) por $-\frac{1}{\beta}$ e reescrevendo $\ln a \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k g(y_i)}}$ na forma $\frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\pi a^2}{\beta k} \right) - \frac{1}{2} \ln g(y_i)$ obtemos,

$$\left\{ -\frac{1}{2\beta^2 k D g(y_i)} \frac{d^2}{dy_i^2} + U(y_i) \right\} \psi_n(y_i) = \tilde{\varepsilon}_n \psi_n(y_i), \quad (3.2.19)$$

onde $D \tilde{\varepsilon}_n = \varepsilon_n + \frac{1}{2\beta} \ln \left(\frac{2\pi a^2}{\beta k} \right)$ e $D U(y_i) = V(y_i) + \frac{1}{2\beta} \ln g(y_i)$.

A equação (3.2.19) é a equação tipo - Schrödinger com massa dependente da posição ($m(x) \equiv g(y_i)$) que pode descrever as propriedades termodinâmicas da rede de PBD, ou seja, determinando as autofunções e os autovalores de energia da equação (3.2.19) podemos obter a curva de transição de fase para o modelo em questão.

Uma equação semelhante a (3.2.19) pode ser encontrada na referência [24], porém existe uma diferença nas constantes que acompanham a derivada segunda da função de onda. A equação da ref. [24] é dada por:

$$-\frac{1}{\delta g(x)a^2} \frac{d^2 \phi_i}{dx_i^2} + U(x)\phi_i = \tilde{\epsilon}_i \phi_i, \quad (3.2.20)$$

sendo $\delta = \frac{\sqrt{\frac{2kD}{a^2}}}{k_B T}$. Para que a equação (3.2.20) fosse idêntica a determinada nesse trabalho (3.2.19), o fator δ que divide a segunda derivada da função de onda deveria ser elevado ao quadrado.

Um teste de consistência para a equação (3.2.19) pode ser realizado lembrando que, quando $\rho = 0$, a interação de empilhamento do modelo volta a ser puramente harmônica, como no modelo original de PB [4]. Nesse caso, a equação tipo – Schrödinger (3.2.19) deve voltar à forma apresentada em (2.2.1) com $V(y_i)$ sendo o potencial de Morse. Isso realmente acontece, já que quando $\rho = 0$, $g(y_i) = 1$ e $U(y_i) = \frac{V(y_i)}{D}$. Esse resultado leva a crer que a equação (3.2.20) apresentada em [24] deve apresentar um erro de digitação, pois no caso $\rho = 0$, ela não volta à equação tipo – Schrödinger original [4].

O objetivo final desse trabalho é determinar a curva de transição de fase para o modelo de PBD, determinando as soluções da equação (3.2.19) com uso do método variacional [21], já que não é possível determinar analiticamente as soluções devido a complexidade da equação. Antes disso é necessário adaptar e obter confiança na aplicação do método variacional nesse tipo de equação. Por isso, no capítulo seguinte são resolvidas duas equações de Schrödinger com massa dependente da posição utilizando o método. Um dos casos apresenta solução já conhecida na literatura [25], o que permite uma comparação com os resultados obtidos com o método variacional. O segundo caso não apresenta solução exata/analítica e por isso é necessário lançar mão de métodos aproximativos para obter as soluções da equação, no caso, o método variacional.

CAPÍTULO 4

RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER COM MASSA DEPENDENTE DA POSIÇÃO

Neste capítulo são resolvidas as equações de Schrödinger com massa dependente da posição [25] para dois sistemas distintos. O primeiro caso é solucionado tanto por um método algébrico [26] quanto pelo método variacional [21]. Os resultados são comparados para validar o tratamento sugerido para o uso do método variacional nesse tipo de problema. O segundo caso é solucionado apenas pelo método variacional, já que o problema proposto não apresenta solução exata/analítica.

4.1. A equação de Schrödinger com massa dependente da posição.

A equação de Schrödinger com massa dependente da posição pode ser escrita, de forma geral, da seguinte maneira,

$$-\frac{\hbar^2}{2m(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (4.1.1)$$

onde $m(x)$ é a massa com dependência da posição, $V(x)$ é o potencial e E é o autovalor de energia do sistema.

A equação (4.1.1) pode ser reescrita multiplicando-se todos os termos da equação por $\frac{2}{\hbar^2} m(x)$. Esse procedimento leva a equação,

$$-\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m(x)}{\hbar^2} [V(x) - E]\psi(x) = 0. \quad (4.1.2)$$

O termo $\frac{2m(x)}{\hbar^2} [V(x) - E]\psi(x)$ pode ser separado em um termo dependente da posição e outro constante, denominado $-\varepsilon_f$. Esse termo constante é obtido quando a dependência da massa com a posição é inversa à dependência do potencial com x . Caso não sobre nenhum

termo constante nessa multiplicação, a constante fixa do lado direito da equação é igual a zero.

Feito isso, é determinada uma equação de Schrödinger efetiva, na forma

$$H_{eff}\psi(x) = \varepsilon_f\psi(x), \quad (4.1.3)$$

onde H_{eff} é o Hamiltoniano efetivo, dado por:

$$H_{eff} = -\frac{d^2}{dx^2} + V_{eff}, \quad (4.1.4)$$

e V_{eff} é o potencial efetivo. Esse potencial efetivo se torna dependente do autovalor de energia E e é o termo que depende da variável x na expressão $\frac{2m(x)}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x)$.

O método variacional deve ser adaptado para solucionar a equação (4.1.2) devido ao fato de o autovalor de energia da equação de Schrödinger original (4.1.1) estar inserido no potencial efetivo, e o termo que originalmente é interpretado como o autovalor de energia é agora uma constante fixa, ε_f . Assim, o procedimento adotado é variar o autovalor de energia E , conseqüentemente, variar o potencial efetivo para calcular a energia média pelo método variacional da seguinte maneira,

$$\langle H_{eff} \rangle = \frac{\int_V \psi_\mu^* H_{eff} \psi_\mu dV}{\int_V \psi_\mu^* \psi_\mu dV} = \varepsilon(E), \quad (4.1.5)$$

sendo H_{eff} o Hamiltoniano efetivo da equação (4.1.4), ψ_μ é a função teste e μ é o parâmetro variacional. O tratamento foi restringido para um parâmetro variacional, entretanto, ele pode ser estendido para um número maior de parâmetros. Como indicado na equação (4.1.5), o valor esperado da energia média, ε , é dependente do autovalor de energia E . Depois da integração (4.1.5), o parâmetro variacional é determinado com a minimização de ε com relação a esse parâmetro.

O autovalor de energia é determinado quando o $\varepsilon(E)$ é calculado depois do processo de minimização e se torna igual a constante fixa, ε_f . Esse valor pode ser determinado por meio de um gráfico de $\varepsilon(E)$ em função de E . O autovalor de energia correto é obtido pelo ponto do gráfico onde ε é igual ao autovalor fixo ε_f .

4.2. Solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição por fatorização e supersimetria - Massa e potencial com dependência exponencial com a posição.

Nesse primeiro caso utilizado como teste da aplicação do método variacional nas soluções da equação de Schrödinger com massa dependente da posição, o potencial e a massa da equação de Schrödinger (4.1.1) possuem dependência exponencial com a posição, na forma, $m(x) = m_0 e^{-cx}$ e $V(x) = V_0 e^{-cx} - \gamma e^{cx}$.

Substituindo a massa e o potencial na equação (4.1.1) e rearranjando os termos, é determinada a equação de Schrödinger efetiva a ser solucionada:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + (V_0 e^{-2cx} - E_n e^{-cx}) \psi(x) = \gamma \psi(x). \quad (4.2.1)$$

Para simplificar a notação foi adotado $\hbar^2 = 2m_0 = 1$ e os parâmetros do potencial foram fixados em $c = 1$, $V_0 = 1$ e $\gamma = -0.25$.

A equação (4.2.1) permite solução exata/analítica [25]. Essa equação é similar a equação de Schrödinger para uma partícula sujeita ao potencial de Morse, entretanto, possui um formato diferente, já que os autovalores de energia (E_n) do sistema estão inseridos no potencial. Além disso, a expressão resultante é uma equação de autofunções com autovalor constante (γ).

Devido à equação (4.2.1) possuir a forma da equação de Schrödinger para uma partícula sujeita ao potencial de Morse, o espectro dessa equação deve ser o mesmo da equação de Schrödinger com massa constante com o mesmo potencial. Assim, os autovalores de energia (E_n) da equação (4.2.1) podem ser determinados encontrando-se a energia (ϵ_n) da equação,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + (V_0 e^{-2cx} - V_1 e^{-cx}) \psi(x) = \epsilon_n \psi(x), \quad (4.2.2)$$

e depois substituir V_1 por E_n e igualar os autovalores ϵ_n da equação (4.2.2) com o autovalor γ da equação (4.2.1). Um processo semelhante foi sugerido para tratar problemas específicos envolvendo soluções analíticas/exatas na referência [32].

Para obter as soluções da equação (4.2.2), foi utilizado o método de fatorização e supersimetria [26]. Com esse formalismo pode-se desenvolver um método para resolver a equação de Schrödinger, em que a solução pode ser obtida estado por estado através da chamada hierarquia de Hamiltonianos.

Com esse método, o Hamiltoniano de partida do sistema é fatorizado pelos chamados operadores bosônicos, que são escritos pela relação:

$$a^{\pm} = \mp \frac{d}{dx} + W(x), \quad (4.2.3)$$

onde $W(x)$ é chamado de superpotencial, a^+ e a^- são conhecidos como operadores bosônicos e, por simplicidade, vamos fazer $\bar{V}_0 = \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right) V_0$, $\bar{V}_1 = \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right) V_1$ e $\bar{\epsilon}_n = \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right) \epsilon_n$. Assim, de acordo com o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica, o Hamiltoniano $H = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ para um dado problema unidimensional pode ser escrito como:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) = a_1^+ a_1^- + \epsilon_0^{(1)}, \quad (4.2.4)$$

onde $\epsilon_0^{(1)}$ é o autovalor de energia do estado fundamental.

Substituindo os operadores bosônicos, dados pela equação (4.2.3), na equação (4.2.4) é encontrada a seguinte equação diferencial para $W_1(x)$, para que o Hamiltoniano fatorizado seja igual ao Hamiltoniano de partida,

$$W_1^2 - W_1' + \epsilon_0^{(1)} = V(x), \quad (4.2.5)$$

sendo $V(x)$ o potencial estudado que, no caso, é o potencial de Morse e W_1' é a derivada primeira do superpotencial em relação a x . A equação (4.2.5) é conhecida na literatura como equação de Ricatti. A solução dessa equação normalmente é feita através de um *ansatz* para o superpotencial onde os termos dependentes de x devem ser iguais ao potencial $V(x)$ e o termo constante igual à energia $\epsilon_0^{(1)}$.

Com o superpotencial determinado pela equação (4.2.5) é possível encontrar a autofunção do estado fundamental aplicando o operador bosônico a^- na função de onda do estado fundamental ($a_1^- \psi_0^{(1)} = 0$). Isso implica em $W_1(x) = -\frac{\psi_0^{(1)'}}{\psi_0^{(1)}}$. Integrando ambos os lados dessa equação em relação a x , obtém-se que a função de onda do estado fundamental está relacionada com o superpotencial da seguinte forma:

$$\psi_0^{(1)} \propto e^{-\int w_1(x) dx}. \quad (4.2.6)$$

Com o método de supersimetria é possível construir uma hierarquia de Hamiltonianos para obter as funções de onda dos estados excitados [26], lembrando que, ao aplicar os operadores bosônicos em um estado inicial, um novo estado é gerado. O primeiro Hamiltoniano companheiro supersimétrico a ser construído é:

$$H_1^+ = H_0 - \epsilon_0^{(1)} = a_1^+ a_1^-. \quad (4.2.7)$$

O companheiro supersimétrico de H_1 pode ser obtido invertendo-se a ordem dos operadores bosônicos:

$$H_1^- = -\frac{d^2}{dx^2} + V_2(x) = a_1^- a_1^+ \equiv H_2^+. \quad (4.2.8)$$

Da mesma forma que H_1^+ , H_2^+ também pode ser fatorizado em termos de novos operadores bosônicos e de $\epsilon_0^{(2)}$, de acordo com a relação:

$$H_2^+ = a_2^+ a_2^- + \epsilon_0^{(2)}. \quad (4.2.9)$$

Em alguns casos de interesse, os operadores bosônicos a_2^+ e a_2^- têm a mesma forma anterior e podem ser escritos em termos de um novo superpotencial $W_2(x)$:

$$a_2^\pm = \mp \frac{d}{dx} + W_2(x). \quad (4.2.10)$$

Multiplicando os operadores (4.2.10) na equação (4.2.9), o Hamiltoniano H_2^+ pode ser escrito como:

$$H_2^+ = -\frac{d^2}{dx^2} + W_2^2(x) - W_2'(x) + \epsilon_0^{(2)}. \quad (4.2.11)$$

Na hierarquia de Hamiltonianos [26], H_2^+ deve ser igual a H_1^- , com isso, o superpotencial $W_2(x)$ deve satisfazer a equação de Ricatti:

$$W_2^2 - W_2' + \epsilon_0^{(2)} = W_1^2 + W_1' + \epsilon_0^{(1)}. \quad (4.2.12)$$

Além disso, o superpotencial $W_2(x)$ está relacionado com a autofunção do estado fundamental para o Hamiltoniano H_2^+ . Assim, a autofunção $\psi_0^{(2)}$ pode ser determinada pela seguinte igualdade:

$$\psi_0^{(2)} \propto e^{-\int W_2(x) dx}. \quad (4.2.13)$$

Esse processo pode ser realizado n vezes desde que os Hamiltonianos sucessivos possam ser fatorizados em termos dos operadores bosônicos, gerando uma família de

Hamiltonianos cujos membros estão relacionados via supersimetria. Logo, tem-se a generalização:

$$H_n^+ = a_n^+ a_n^- + \epsilon_0^{(n)}, \quad (4.2.14)$$

sendo os operadores a_n^+ e a_n^- escritos como:

$$a_n^\pm = \mp \frac{d}{dx} + W_n(x). \quad (4.2.15)$$

Para encontrar a função de onda do estado fundamental para cada membro da hierarquia de Hamiltonianos, basta determinar o superpotencial $W_n(x)$,

$$\psi_0^{(n)} \propto e^{-\int W_n(x) dx}. \quad (4.2.16)$$

Para encontrar a função de onda do primeiro estado excitado, $\psi_1^{(1)}$, a menos da constante de normalização, deve-se aplicar o operador bosônico a_1^+ em $\psi_0^{(2)}$ (função de onda do estado fundamental para o segundo membro da família de Hamiltonianos). É possível encontrar as funções de onda de todos os estados do problema original aplicando sucessivas vezes os operadores conforme indicado na figura 4.2.1.

$$\begin{aligned} & \psi_0^{(1)} \\ & \psi_1^{(1)} = a_1^+ \psi_0^{(2)} \\ & \psi_2^{(1)} = a_1^+ \psi_1^{(2)} = a_1^+ a_2^+ \psi_0^{(3)} \\ & \psi_3^{(1)} = a_1^+ \psi_2^{(2)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \psi_0^{(4)} \\ & \cdot \\ & \cdot \\ & \cdot \\ & \psi_n^{(1)} = a_1^+ a_2^+ a_3^+ \dots a_n^+ \psi_0^{(n+1)} \end{aligned}$$

Figura 4.2.1: Autofunções para todos os níveis de energia

Também é possível determinar os autovalores de energia para todos os níveis, depois de construída a superfamília de Hamiltonianos. O esquema de todas as autofunções e dos autovalores de energia pode ser visto na figura 4.2.2.

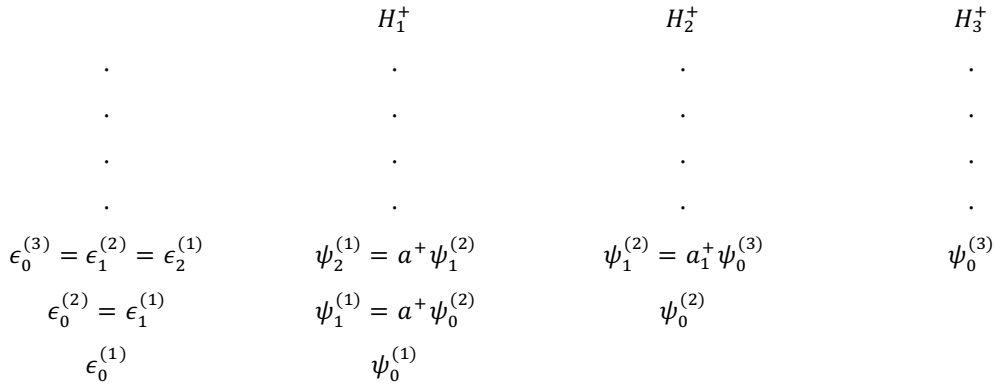


Figura 4.2.2: Hierarquia dos Hamiltonianos e a relação entre autofunções e autovalores de energia.

A hierarquia de Hamiltonianos pode ser construída para potenciais exatamente solúveis, dentre eles está o potencial de Morse. Dessa forma, o Hamiltoniano da equação (4.2.2), $H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + (\bar{V}_0 e^{-2cx} - \bar{V}_1 e^{-cx})$, pode ser fatorizado em termos dos operadores bosônicos (4.2.3), com o superpotencial,

$$W_1 = a_1 e^{-cx} + b_1, \quad (4.2.17)$$

onde os parâmetros a_1 e b_1 são encontrados pela equação de Ricatti (4.2.5), assim como o autovalor de energia, ϵ_0 . Portanto, temos que $a_1 = -\sqrt{\bar{V}_0}$ e $b_1 = -\frac{c}{2} + \frac{\bar{V}_1}{2\sqrt{\bar{V}_0}}$, sendo que o sinal negativo do parâmetro a foi escolhido de forma que a função de onda ($\psi_0^{(1)} \propto e^{-\int W_1(x) dx}$) possa ser normalizada. O autovalor de energia para o estado fundamental do potencial de Morse é,

$$\epsilon_0^{(1)} = -\frac{c^2}{4} + \frac{V_1 c}{2\sqrt{V_0}} - \frac{V_1^2}{4V_0}. \quad (4.2.18)$$

Seguindo a construção da hierarquia, o autovalor de energia do primeiro estado excitado pode ser determinado pela igualdade $\epsilon_1^{(1)} = \epsilon_0^{(2)}$, onde o autovalor $\epsilon_0^{(2)}$ é encontrado pela equação de Ricatti (4.2.12). O superpotencial $W_2(x)$ que satisfaz a equação (4.2.12) tem a mesma forma anterior, ou seja, $W_2 = a_2 e^{-cx} + b_2$, com $a_2 = a_1 = -\sqrt{\bar{V}_0}$ e $b_2 = -\frac{3c}{2} + \frac{\bar{V}_1}{2\sqrt{\bar{V}_0}}$. A solução do autovalor de energia para o primeiro estado excitado é, portanto:

$$\epsilon_1^{(1)} = -\frac{9c^2}{4} + \frac{3\bar{V}_1 c}{2\sqrt{\bar{V}_0}} - \frac{\bar{V}_1^2}{4\bar{V}_0}. \quad (4.2.19)$$

Esse procedimento pode ser realizado n vezes. No caso do potencial de Morse o espectro pode ser generalizado [26], de tal forma que o autovalor de energia para o n -ésimo estado é:

$$\epsilon_n^{(1)} = -\frac{\hbar^2 c^2}{2m_0} \left[\frac{1}{\hbar c} \sqrt{\frac{m_0}{2V_0}} V_1 - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2. \quad (4.2.20)$$

Como as equações (4.2.1) e (4.2.2) têm a mesma forma, os espectros devem ser iguais, ou seja, $\epsilon_n^{(1)} = \gamma$ quando $V_1 = E_n$. Portanto,

$$-\frac{\hbar^2 c^2}{2m_0} \left[\frac{1}{\hbar c} \sqrt{\frac{m_0}{2V_0}} E_n - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 = \gamma. \quad (4.2.21)$$

Rearranjando a equação (4.2.21), podemos encontrar os autovalores de energia da equação (4.2.1) para n estados,

$$E_n = \hbar c \sqrt{\frac{V_0}{2m_0}} \left(2n + 1 + 2 \sqrt{-\frac{2m_0}{\hbar^2 c^2} \gamma} \right). \quad (4.2.22)$$

De acordo com a equação (4.2.22), a equação de Schrödinger (4.2.1) só permite autovalores de energia reais para valores negativos da constante fixa γ . Fazendo a adaptação dos parâmetros utilizados percebe-se que o resultado (4.2.22) é equivalente ao encontrado na referência [25].

4.3. Solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição pelo método variacional - Massa e potencial com dependência exponencial com a posição.

O método variacional aplicado na seção 2.3 para resolver a equação tipo – Schrödinger com o potencial “Corcunda” pode ser utilizado para resolver a equação de Schrödinger com massa dependente da posição, porém com uma estrutura um pouco diferente, já que a equação resultante (4.2.1) apresenta a energia do sistema inserida dentro do potencial e o autovalor da equação é constante (γ). Nesse caso, vamos aplicar o método somente para o estado fundamental, já que o enfoque final desse trabalho é estudar as propriedades termodinâmicas da molécula de DNA.

A essência do método continua a mesma, ou seja, escolhe-se uma autofunção teste que é utilizada para calcular a energia do sistema e essa, de acordo com o princípio variacional, deve ser um limite superior da energia real do sistema. A autofunção teste também é escrita em termos de um conjunto de parâmetros variacionais que são escolhidos de forma a minimizar o autovalor de energia.

Para solucionar o problema, deve-se encontrar a energia, E , inserida no potencial (4.2.1), que fornece como solução o autovalor γ . Assim, para cada valor de energia, determina-se a integração (2.3.1) que, depois de minimizar o resultado em relação ao parâmetro variacional, vai fornecer um autovalor para a equação de Schrödinger. Com isso, pode-se fazer uma curva de E em função dos autovalores e determinar pela curva qual valor da energia fornece como resultado o autovalor correto, que é a constante fixa γ .

Para testar esse método de solução, esses procedimentos foram realizados para a equação de Schrödinger com massa dependente da posição (4.2.1). Como essa equação é semelhante à equação de Schrödinger com massa constante para uma partícula sob a influência do potencial de Morse, a função teste escolhida é a própria função de onda do potencial de Morse:

$$\psi_\mu \propto e^{-\int w_1(x) dx} \propto \exp\left(\frac{a_1}{c} e^{-cx}\right) \exp(-b_1 x), \quad (4.3.1)$$

com $a_1 = -\sqrt{V_0}$, $b_1 = -\frac{c}{2} + \frac{\mu}{2\sqrt{V_0}}$ e μ é o parâmetro variacional. Nesse caso, a função de onda (4.3.1) está escrita de forma diferente da apresentada em (2.3.2), pois o problema a ser resolvido é quântico. No capítulo 2, o problema solucionado é uma equação tipo-Schrödinger, ou seja, apesar da equação ser formalmente igual à de Schrödinger, o problema é clássico e dependente da temperatura do sistema.

Utilizando a função teste (4.3.1), o valor médio de H_{eff} ($H_{eff} = -\frac{d^2}{dx^2} + (V_0 e^{-2cx} - E_n e^{-cx})$) é determinado pela integração (4.1.5), respeitando a minimização do valor médio com relação ao parâmetro variacional. A integração foi feita numericamente e a minimização foi realizada por meio de um gráfico do valor médio em função do parâmetro variacional μ . O parâmetro variacional que minimiza a energia é encontrado no mínimo global da curva. O resultado obtido para os valores esperados, depois do processo de minimização, com a variação da energia é apresentado na figura 4.3.1.

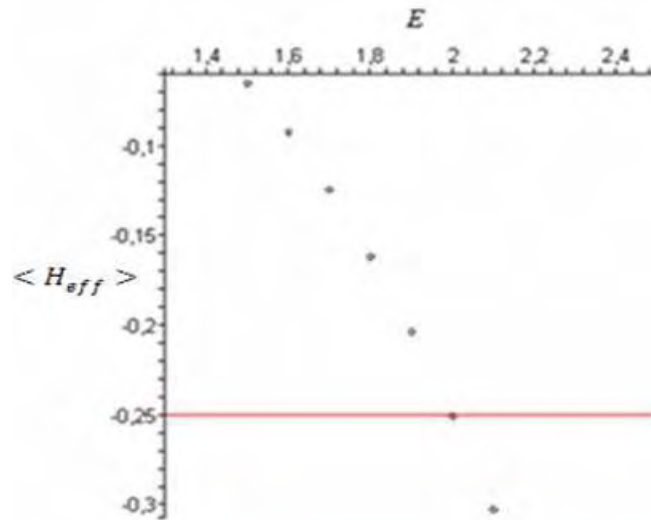


Figura 4.3.1: Gráfico do valor médio de H_{eff} , obtido com o método variacional, em função da energia E . A linha vermelha representa o valor da constante fixa γ . No ponto onde $\langle H_{eff} \rangle$ é igual a γ determina-se a energia que é solução para a equação de Schrödinger com massa dependente da posição.

Pela figura 4.3.1, é observado que o valor médio da energia é igual a constante fixa $\gamma = -0.25$ quando $E = 2$. Dessa forma, essa energia é o autovalor do estado fundamental para o problema original.

Quando os parâmetros adotados ($\hbar^2 = 2m_0 = 1$, $c = 1$, $V_0 = 1$ e $\gamma = -0.25$) são substituídos na equação (4.2.22), que é a solução exata do problema em questão, o autovalor de energia do estado fundamental ($n = 0$) obtido é $E_0 = 2$.

Os resultados mostram que o autovalor de energia obtido pelo método variacional concorda com o calculado de forma exata/analítica e, portanto, o método variacional pode ser aplicado de forma eficaz para obter soluções da equação de Schrödinger com massa dependente da posição.

4.4. Solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição pelo método variacional - $m(x) = m_0 x^2$ e $V(x) = -\frac{\gamma}{x^2} + x^2$.

Como um segundo teste do método variacional para solução da equação de Schrödinger com massa dependente da posição, é resolvido o problema em que a massa é dada por $m(x) = m_0 x^2$ e o potencial é escrito como $V(x) = -\frac{\gamma}{x^2} + x^2$. Nesse caso, a equação (4.1.2) pode ser reescrita na forma:

$$-\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + (-Ex^2 + x^4)\psi(x) = \gamma\psi(x), \quad (4.4.1)$$

onde foi adotado $\hbar^2 = 2m_0 = 1$ para simplificar a notação. Como mencionado anteriormente, a equação de Schrödinger com massa dependente da posição (4.1.2) leva a uma equação com a energia inserida no potencial efetivo $(-Ex^2 + x^4)$ e o autovalor dado por uma constante fixa (γ).

A equação (4.4.1) não apresenta solução analítica e, portanto, é necessário lançar mão de métodos aproximativos para obter as soluções dos autovalores de energia. Novamente, o método variacional foi aplicado neste problema.

A autofunção teste para o problema foi baseada na sugestão apresentada na referência [27]. Essa referência mostra a solução da equação de Schrödinger para um potencial similar ao usado na equação (4.4.1) e o *ansatz* da função teste é feito com base na técnica de fatorização e supersimetria. Assim, a função teste sugerida para o problema é:

$$\psi_\mu \propto \exp\left(-\frac{\gamma x^2}{2} - \frac{\mu x^4}{4}\right), \quad (4.4.2)$$

sendo μ o parâmetro variacional.

Com a escolha da função de onda teste, é possível realizar os mesmos procedimentos da seção 4.3 para solucionar a equação (4.4.1) com o método variacional. Primeiramente, é variado o valor da energia (E) inserida no potencial até que seja obtido o valor médio de H_{eff} , utilizando a integração (4.1.5) e realizando a minimização em relação a μ , igual a constante fixa γ . Para exemplificar os resultados obtidos, foram determinadas as energias para três diferentes valores de γ ($\gamma = 0,5$, $\gamma = 0,87$ e $\gamma = 1$). A integração e a minimização foram realizadas de acordo com o descrito na seção 4.3. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.4.1.

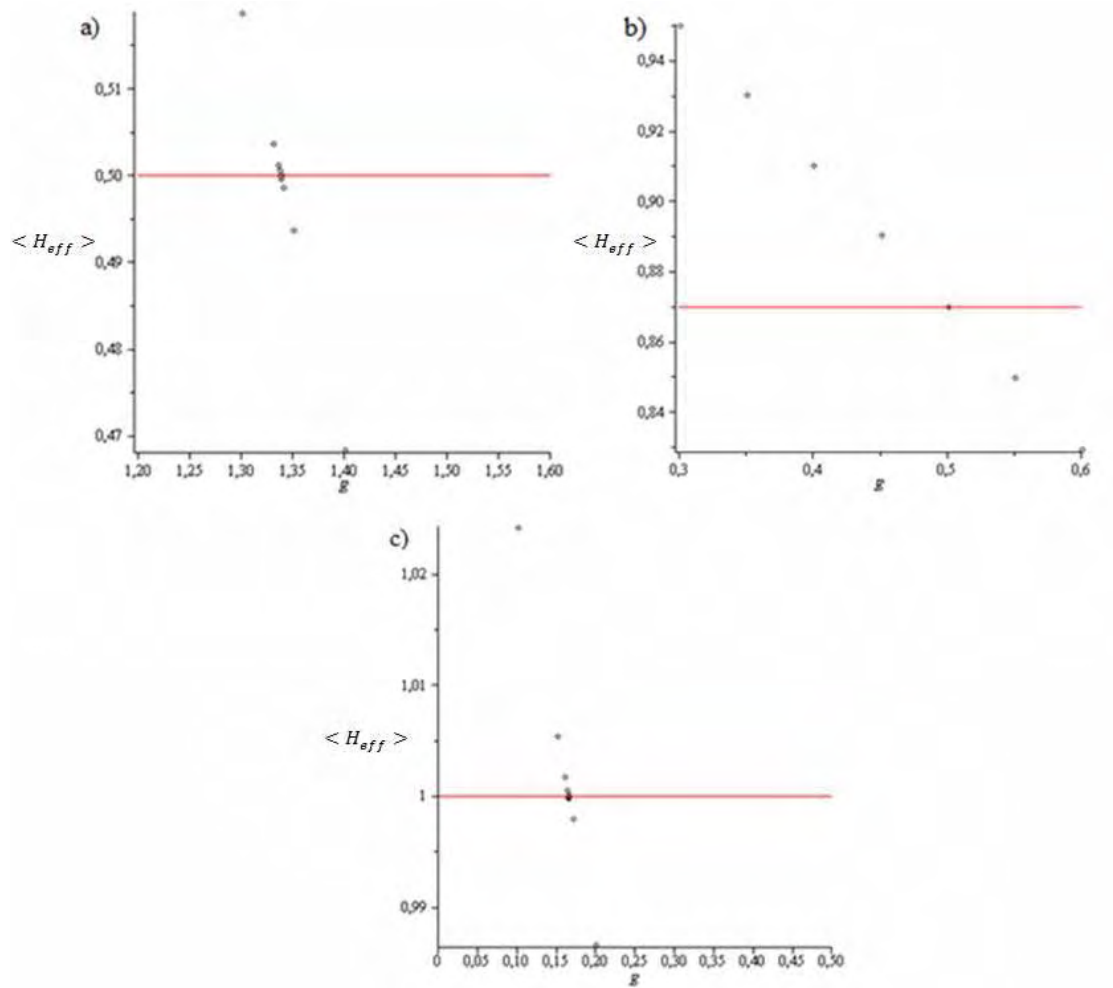


Figura 4.4.1: Gráficos dos valores médios de H_{eff} , obtidos com o método variacional, em função da energia E , para a) $\gamma = 0,5$, b) $\gamma = 0,87$ e c) $\gamma = 1$. A linha vermelha representa o valor da constante fixa γ . No ponto onde $\langle H_{eff} \rangle$ é igual a γ determina-se a energia que é solução para a equação de Schrödinger com massa dependente da posição.

A figura (4.4.1) mostra que é possível determinar as energias do estado fundamental para o problema realizando os procedimentos propostos. As energias obtidas para $\gamma = 0,5$, $\gamma = 0,87$ e $\gamma = 1$ são, respectivamente, $E = 1,3376$, $E = 0,5$ e $E = 0,1647$.

CAPÍTULO 5

TERMODINÂMICA DA REDE UNIDIMENSIONAL DE PEYRARD – BISHOP – DAUXOIS (PBD) COM O USO DO MÉTODO VARIACIONAL.

No capítulo 3, são apresentadas as características gerais do modelo de PBD e, além disso, se mostra que as propriedades termodinâmicas desse modelo podem ser calculadas por uma equação tipo - Schrödinger com massa dependente da posição. Essa equação foi determinada com a aplicação da técnica do operador integral de transferência [20] (vide capítulo 3). Dessa forma, a termodinâmica do modelo para molécula de DNA pode ser determinada através das soluções da equação,

$$\left\{ -\frac{1}{2\beta^2 k_B D g(y_i)} \frac{d^2}{dy_i^2} + U(y_i) \right\} \psi_n(y_i) = \tilde{\varepsilon}_n \psi_n(y_i), \quad (5.1)$$

onde $D\tilde{\varepsilon}_n = \varepsilon_n + \frac{1}{2\beta} \ln\left(\frac{2\pi a^2}{\beta k_B}\right)$, $U(y_i) = V(y_i) + \frac{1}{2\beta} \ln g(y_i)$, $g(y_i) = (1 + \rho e^{-2\alpha y_i})$, D e a são parâmetros do potencial de Morse ($V(y_i)$), que é utilizado no modelo. ε_n são os autovalores de energia, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $k_B = 8,617 \times 10^{-5} J/K$ é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, k e ρ são parâmetros do potencial que representa as interações de empilhamento (3.1.2) e y_i representa o estiramento do i -ésimo par de base da cadeia de osciladores.

Para determinar a termodinâmica do modelo, é preciso conhecer a função de onda do estado fundamental que é solução da equação (5.1) e efetuar a integração (2.2.2) para diversas temperaturas. Com isso, é obtido o comportamento do estiramento médio dos pares de base em função da temperatura. De acordo com a discussão feita no capítulo 2, na termodinâmica do potencial “Corcunda”, somente é encontrada a solução do estado fundamental, pois no limite termodinâmico a contribuição dos estados excitados pode ser desprezada.

Para solucionar a equação (5.1), foi utilizado o método variacional, já que no capítulo anterior, foram obtidos resultados que indicaram que esse método semi-analítico pode ser aplicado de forma eficaz nas soluções desse tipo de problema. O primeiro passo, então, é multiplicar todos os termos da equação (5.1) por $g(y_i)$, o que leva a equação que deve ser efetivamente solucionada:

$$\left\{ -\frac{1}{2\beta^2 k D} \frac{d^2}{dy_i^2} + g(y_i)[U(y_i) - \tilde{\epsilon}_n] \right\} \psi_n(y_i) = 0. \quad (5.2)$$

O produto $g(y_i)[U(y_i) - \tilde{\epsilon}_n]$ apresenta termos que são dependentes de y_i e um termo independente que é a constante fixa, associada com o autovalor da equação efetiva. Rearranjando os termos, obtemos:

$$\left\{ -\frac{1}{2\beta^2 k} \frac{d^2}{dy_i^2} + U_{eff} \right\} \psi_n(y_i) = -D \psi_n(y_i), \quad (5.3)$$

onde o potencial efetivo é dado por,

$$U_{eff} = D(e^{-2\alpha y} - 2e^{-\alpha y}) + \rho V(y)e^{-2\alpha y} + \frac{1}{2\beta} g(y) \ln g(y) - D \tilde{\epsilon}_n g(y). \quad (5.4)$$

Os parâmetros utilizados no potencial (5.4) foram os mesmos encontrados na referência [24], que calcula as propriedades termodinâmicas do modelo de PBD utilizando métodos numéricos. São eles, $\rho = 1$, $\alpha = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 0,06 \text{ eV \AA}^{-2}$, $a = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ e $D = 0,03 \text{ eV}$. Além disso, o potencial ainda é dependente da temperatura e do autovalor de energia $\tilde{\epsilon}_n$.

Novamente, obtivemos uma equação de autofunções onde o autovalor é uma constante fixa ($-D$) e o potencial efetivo é dependente do autovalor de energia do problema original, $\tilde{\epsilon}_n$. Por essa razão, os mesmos procedimentos adotados para resolver as equações de Schrödinger com massa dependente da posição do capítulo 3 podem ser aplicados para solucionar a equação (5.3).

Para escolher a autofunção teste é necessário conhecer as características gerais do potencial efetivo. Na figura 5.1 é apresentado um esquema desse potencial para um conjunto específico de parâmetros ($\rho = 1$, $\alpha = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 0,06 \text{ eV \AA}^{-2}$, $a = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ e $D = 0,03 \text{ eV}$, $T = 200 \text{ K}$ e $\tilde{\epsilon}_n = 0,02660309 \text{ eV}$). Pela figura 5.1, pode ser observado que o potencial efetivo possui características semelhantes à do potencial de Morse, por isso, foi colocado na mesma figura um gráfico do potencial de Morse com os parâmetros ajustados de forma que fique próximo de U_{eff} . Nesse ajuste os parâmetros do potencial de Morse ($V(y) = D_M(e^{-a_M y} - 1)^2$) foram: $D_M = 0,053 \text{ eV}$ e $a_M = 3,6 \text{ \AA}^{-1}$.

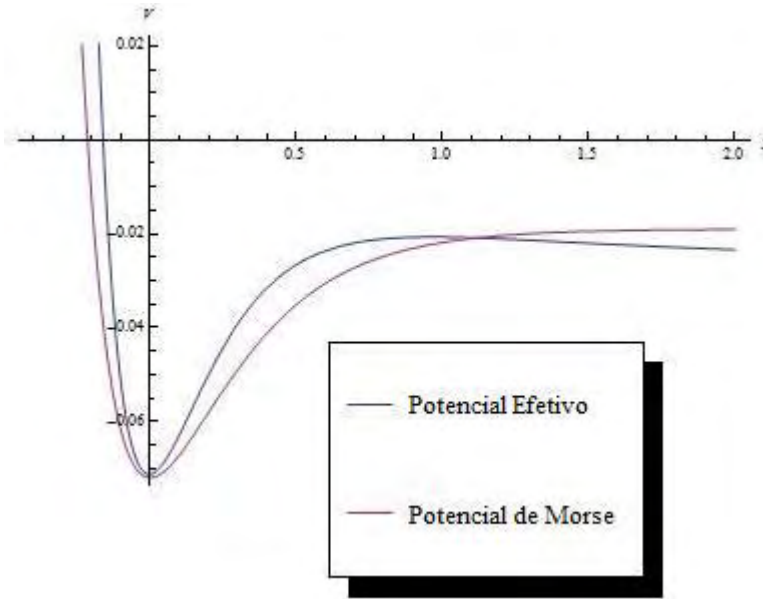


Figura 5.1: Gráfico do potencial Efetivo com $\rho = 1$, $\alpha = 0,35 \text{ \AA}^{-1}$, $k = 0,06 \text{ eV \AA}^{-2}$, $a = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$ e $D = 0,03 \text{ eV}$, $T = 200\text{K}$ e $\tilde{\epsilon}_n = 0,0270993 \text{ eV}$ e do Potencial de Morse com $D_M = 0,053 \text{ eV}$ e $a_M = 3,6 \text{ \AA}^{-1}$.

Como o potencial efetivo (U_{eff}) possui uma forma muito semelhante à do potencial de Morse, principalmente no poço de potencial que é a região mais importante no estudo da transição de fase, a função teste escolhida para o método variacional foi a solução do potencial de Morse, com os parâmetros ajustados de forma que os dois potenciais fiquem o mais próximos possível. Assim, a função teste utilizada foi:

$$\psi_{0\mu} \propto \exp(-de^{-\mu y}) \exp\left[-\left(d - \frac{1}{2}\right)\mu y\right], \quad (5.5)$$

onde $d \equiv \left(\frac{\beta}{a_M}\right)(kD_M)^{1/2} > \frac{1}{2}$ e μ é o parâmetro variacional.

Uma vez escolhida a função teste (5.5), pode-se aplicar o método variacional. Portanto, variando a energia ($\tilde{\epsilon}_n$), a integração (4.1.5) e a minimização em relação a μ são feitas para encontrar o valor médio do Hamiltoniano efetivo (H_{eff}), até que o valor médio seja numericamente igual a constante fixa ($-D$). Quando isso ocorre o valor de $\tilde{\epsilon}_n$ é o autovalor de energia correto do problema original. Além disso, determina-se a forma aproximada para a função de onda, já que o parâmetro variacional é fixado com o processo de minimização. Essa função de onda é utilizada para calcular o estiramento médio dos pares ($\langle y \rangle$) de base pela equação (2.2.2). Esse procedimento pode ser repetido para diversas

temperaturas, e o comportamento de $\langle y \rangle$ com a variação da temperatura é apresentado na figura 5.2.

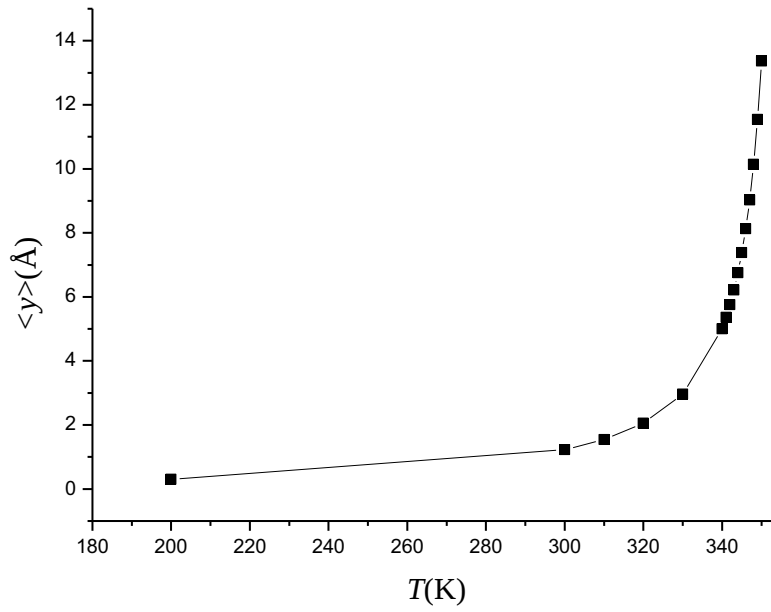


Figura 5.2:Gráfico do estiramento médio dos pares de base ($\langle y \rangle$) em função da temperatura T .

A figura 5.2 mostra que para uma temperatura por volta de 340K, o valor do estiramento médio aumenta bastante. Esse resultado indica que nessa faixa de temperatura ocorre a transição de fase da cadeia. Essa temperatura coincide com o esperado para a desnaturação térmica da molécula de DNA [1]. Além disso, esse resultado mostra que é possível aplicar o método variacional no estudo desse tipo de problema.

CONCLUSÃO

Nesse trabalho é utilizado o método variacional para discutir os aspectos termodinâmicos da molécula de DNA utilizando o modelo de rede não linear proposto por Peyrard *et al.* [19], em particular pretende-se determinar a temperatura de desnaturação da molécula. Apesar do fato de que, no trabalho original [19], há resultados da termodinâmica da rede com o potencial “Corcunda” *on site* e o potencial não harmônico descrevendo as interações de empilhamento, um modelo não linear inspirado na molécula DNA também é estudado, para o qual o potencial harmônico é usado nas interações de empilhamento. Este trabalho demonstra que a mudança do potencial não harmônico pelo potencial harmônico torna os resultados termodinâmicos do modelo completamente diferentes daqueles esperados para uma rede que objetiva simular as propriedades termodinâmicas da molécula de DNA.

Os resultados mostram que, com a mudança do potencial de empilhamento, a temperatura de desnaturação da rede cresce muito. Isto indica que os parâmetros utilizados em [19] para o potencial “Corcunda” não são bons para estudar as propriedades dinâmicas e termodinâmicas do DNA simultaneamente, quando a interação de empilhamento é simulada pelo potencial harmônico, já que esses parâmetros não permitem que a transição de fase da molécula ocorra em uma temperatura fisicamente aceitável.

Uma sugestão de novos parâmetros para o potencial “Corcunda” também é apresentada nesse estudo. Esses novos parâmetros permitem uma melhor descrição das propriedades termodinâmicas do DNA para a rede com o potencial harmônico nas interações de empilhamento. Com os novos parâmetros é possível obter uma temperatura de desnaturação para a molécula de DNA que concorda com os valores experimentais presentes na literatura [1].

Além disso, também foi feito um estudo sobre uma das variações do modelo de PB [12]. As propriedades termodinâmicas desse modelo podem ser calculadas utilizando o método do operador integral de transferência [20]. Os resultados mostram que, utilizando algumas

aproximações, esse método leva a uma equação tipo – Schrödinger com massa dependente da posição, como mostrado na referência [24]. Porém a equação obtida aqui difere da encontrada na literatura [24] apenas nos termos que multiplicam a derivada segunda da função de onda. O teste de consistência desse resultado mostrou que se o termo que torna o potencial de empilhamento não harmônico for tomado igual a zero, a equação tipo – Schrödinger encontrada volta ao formato original [4], cujo empilhamento é puramente harmônico. Esse resultado indica que a equação obtida deve ser boa para descrever as propriedades termodinâmicas do DNA quando o empilhamento é não harmônico.

Para estudar a termodinâmica desse modelo, foi aplicado o método variacional [21]. Por isso, primeiramente, foi realizado um teste desse método para solucionar duas equações de Schrödinger com massa dependente da posição. Nesse tipo de problema o método variacional tem uma aplicação diferente, já que a energia do sistema fica inserida dentro do potencial e a equação de Schrödinger resultante possui autovalor constante. No primeiro caso, o resultado mostrou que é possível determinar a autofunção e o autovalor de energia utilizando esse método semi-analítico e os resultados concordam com a solução exata [25,32]. O segundo caso não apresenta solução exata/analítica, entretanto, mais uma vez foi possível obter as soluções aproximadas para o problema.

Por fim, a termodinâmica da molécula de DNA calculada com o método variacional mostrou que com os parâmetros utilizados, a transição de fase da molécula de DNA ocorre para uma temperatura condizente com o apresentado na literatura [1] para essa macromolécula. Esse resultado indica mais uma vez que a equação tipo – Schrödinger encontrada nesse trabalho fornece uma boa descrição da termodinâmica do DNA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAENGER W., Principles of Nucleic Acid Structure, New York, Springer-Verlag Press (1984).
- [2] WATSON G. B., CRICK F. H., Molecular structure of nucleic acids – A structure for deoxyribose nucleic acid, *Nature*, **171** (1953), 737-738.
- [3] YAKUSHEVICH L., Nonlinear Physics of DNA, Chichester, Wiley series in nonlinear science, (1998), chapter 1, 1-19.
- [4] PEYRARD M., BISHOP A. R., Statistical mechanics of a nonlinear model for DNA denaturation, *Phys. Rev. Lett.*, **62** (1989), 2755-2758.
- [5] QASMI H., BARRÉ J., DAUXOIS T., Links between nonlinear dynamics and statistical mechanics in a simple one-dimensional model, *arXiv:cond-mat/0407662v1* (2004).
- [6] THEODORAKOPOULOS N., Phase transitions in one dimension: Are they all driven by domain walls?, *Phys.D*, **216** (2006), 185-190.
- [7] DELUCA J., DRIGOFILHO E., PONNO A., RUGGIERO J.R., Energy localization in the Peyrard-Bishop DNA model, *Phys. Rev. E*, **70** (2004), 026213 1-9.
- [8] CUEVAS J., ARCHILLA J. F. R., GAIDIDEI Y. B., ROMERO F. R., Moving breathers in a DNA model with competing short- and long-range dispersive interactions, *Physica D*, **163**(2002),106-126.
- [9] CUEVAS J., STARIKOV E. B., ARCHILLA J. F. R., HENNIG D., Moving breathers in bent DNA with realistic parameters, *Modern Phys. Lett. B*, **18** (2004),1319-1326.
- [10] ALVAREZ A., ROMERO F. R., ARCHILLA J. F. R., CUEVAS J., LARSEN P.V., Breather trapping and breather transmission in a DNA model with an interface, *European Phys. J. B*, **51** (2006), 119-130.
- [11] PEYRARD M., Nonlinear dynamics and statistical physics of DNA, *Nonlinearity*, **17** (2004) R1-R40.

- [12] DAUXOIS T., PEYRARD M., BISHOP A. R., Entropy-driven DNA denaturation, *Phys. Rev. E*, **47** (1993), R44-R47.
- [13] DAUXOIS T., PEYRARD M., Entropy-driven transition in a one-dimensional system, *Phys. Rev. E*, **51** (1995), 4027-4040.
- [14] JOYEUX M., BUYUKDAGLI S., Dynamical model based on finite stacking enthalpies for homogeneous and inhomogeneous DNA thermal denaturation, *Phys. Rev. E*, **72** (2005), 0519021-5.
- [15] WEBER G., Sharp DNA denaturation due to solvent interaction, *Europhys. Lett.*, **73** (2006), 806-811.
- [16] MACHADO R. F., WEBER G., Wavelet coefficients as a guide to DNA phase transitions, *Europhys. Lett.*, **87** (2009), 38005 1-6.
- [17] SILVA R. A. S., DRIGO FILHO E., RUGGIERO J. R., Thermodynamic analysis of a nonlinear lattice, *Braz. J. Phys.*, **38** (2008), 362-366.
- [18] SILVA R. A. S., DRIGO FILHO E., RUGGIERO J. R., A Model Coupling Vibrational and Rotational Motion for DNA Molecule, *J. Biol. Phys.*, **34** (2008), 511.
- [19] PEYRARD M., CUESTA-LÓPEZ S., JAMES G., Modelling DNA at the mesoscale: a challenge for nonlinear science, *Nonlinearity*, **21** (2008), T91-T100.
- [20] SCALAPINO D. J., SEARS M., FERREL R. A., Statistical Mechanics of One-Dimensional Ginzburg-Landau Fields, *Phys. Rev. B*, **6** (1972), 3409-3416.
- [21] SCHIFF L. I., Quantum Mechanics, NewYork, McGraw-Hill (1968).
- [22] RIBEIRO N. F., DRIGO FILHO E., Thermodynamics of a Peyrard-Bishop One-Dimensional Lattice with On-site “Hump” Potential, *Braz. J. Phys.*, **41** (2011), 195-200.
- [23] RIBEIRO N. F., DRIGO FILHO E., Using a one dimensional lattice applied to the thermodynamic study of DNA, *J. Phys.: Conference Series*, **246** (2010), 012037 1-6.
- [24] THEODORAKOPOULOS N., DAUXOIS T., PEYRARD M., Order of the phase transition in models of DNA thermal denaturation, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 6-9.
- [25] SOUZA DUTRA A., ALMEIDA C. A. S., Exact solvability of potentials with spatially dependent effective masses, *Phys. Lett. A*, **275** (2000) 25-30.

- [26] DRIGO FILHO E., *Supersimetria Aplicada à Mecânica Quântica: estudo da equação de Schrödinger*, São Paulo, Ed. UNESP, (2009).
- [27] BORGES G. R. P., DRIGO FILHO E., RICOTTA R. M., *Phys. A*, **389**, (2010) 3892.
- [28] AUGUSTO P. S. P., DRIGO FILHO E., RUGGIERO J. R., Statistical Model to DNA Melting, *Eclet. Quím.*, **26** (2001).
- [29] SLADE G. G., RIBEIRO N. F., DRIGO FILHO E., RUGGIERO J. R., Analysis of Lattice Size, Energy Density and Denaturation for a One –Dimensional DNA Model, *W. J. M.*, **2** (2012) 84-89.
- [30] GOLDSTEIN H., *Classical Mechanics*, San Francisco, Addison – Wesley, (1922)
- [31] BUTKOV E., *Física Matemática*, Rio de Janeiro, LTC, (1988).
- [32] GÖNÜL B., GÖNÜL B., TUTCU D., ÖZER O., Supersymmetric approach to exactly solvable systems with position – dependent effective masses, *Mod. Phys. Lett. A*, **17** (2002) 2057-2066.

APÊNDICE A

TÉCNICA DO OPERADOR INTEGRAL DE TRANSFERÊNCIA

A técnica da matriz de transferência permite relacionar o problema da mecânica estatística de encontrar a função de partição do sistema com autofunções e autovalores de energia dados por uma equação tipo Schrödinger [20].

A hamiltoniana do modelo foi desacoplada e a técnica do operador integral de transferência será aplicada para a parte de H_y dada pela equação (2.4). Assim, o funcional da energia pode ser escrito como,

$$F(y) = \sum_n \frac{1}{2} k(y_n - y_{n-1})^2 + V(y_n). \quad (\text{A-1})$$

A função de partição do sistema é dada por:

$$Z = \int \delta y e^{-\beta F(y)} = \int \prod_{n=1}^N dy_n e^{-\beta f(y_n, y_{n-1})}. \quad (\text{A-2})$$

É preciso acrescentar ao problema condições periódicas de contorno para eliminar os efeitos de borda. Isso pode ser feito introduzindo uma nova variável $\tilde{y}_1$. Com isso, a função de partição é,

$$Z = \int d\tilde{y}_1 dy_1 dy_2 \dots dy_N \delta(y_1 - \tilde{y}_1) e^{-\beta f(\tilde{y}_1, y_N)} e^{-\beta f(y_N, y_{N-1})} \dots e^{-\beta f(y_2, y_1)}. \quad (\text{A-3})$$

A função delta pode ser escrita em termos de funções ψ_n que podem ser tomadas como um conjunto de auto-estados normalizados (vide, por exemplo, ref. [21]), ou seja,

$$\delta(y_1 - \tilde{y}_1) = \sum_n \psi_n^*(\tilde{y}_1) \psi_n(y_1). \quad (\text{A-4})$$

Se ψ_n for tomada com auto-estados do operador integral de transferência, então a seguinte equação deve ser satisfeita:

$$a \int dy_{i-1} e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i). \quad (\text{A-5})$$

Na equação (A-5) o parâmetro a é adicionado para corrigir o lado esquerdo e ambos os lados fiquem adimensionais. Porém, ao aplicar o operador integral de transferência na

APÊNDICE A. TÉCNICA DO OPERADOR INTEGRAL DE TRANSFERÊNCIA

função de partição do sistema, as referências encontradas não carregam esse parâmetro []. Para poder comparar os resultados com a literatura, nos cálculos efetuados esse parâmetro não foi considerado. Se a equação (A-5) for satisfeita, então o problema de encontrar a função de partição se resume a encontrar os possíveis autovalores ε_n e autofunções ψ_n .

Substituindo a equação (A-4) em (A-3) temos,

$$Z = \sum_n \int d\tilde{y}_1 dy_2 dy_3 \dots dy_N \psi_n^*(\tilde{y}_1) e^{-\beta f(\tilde{y}_1, y_N)} \dots e^{-\beta f(y_3, y_2)} \times \int dy_1 e^{-\beta f(y_2, y_1)} \psi_n(y_1). \quad (\text{A-6})$$

Aplicando o operador integral de transferência (A-5) na equação (A-6) tem-se que $\int dy_1 e^{-\beta f(y_2, y_1)} \psi_n(y_1) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_2)$. Com isso, a função de partição é escrita como,

$$Z = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \int d\tilde{y}_1 dy_3 \dots dy_N \psi_n^*(\tilde{y}_1) e^{-\beta f(\tilde{y}_1, y_N)} \dots e^{-\beta f(y_4, y_3)} \times \int dy_2 e^{-\beta f(y_3, y_2)} \psi_n(y_2). \quad (\text{A-7})$$

O operador integral de transferência pode ser aplicado novamente na equação (A-7) e assim sucessivamente. Aplicando o operador N vezes, obtém-se:

$$Z = \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n} \int \psi_n(\tilde{y}_1) \psi_n^* d\tilde{y}_1. \quad (\text{A-8})$$

Pela condição de ortonormalidade, $\int \psi_n(\tilde{y}_1) \psi_n^* d\tilde{y}_1 = 1$ e, portanto, a função de partição do sistema é dada por:

$$Z = \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n}. \quad (\text{A-9})$$

No limite termodinâmico em que N é muito grande ($N \rightarrow \infty$) o resultado da soma em (A-9) é dominado pelo estado fundamental. Por isso, neste trabalho foram determinadas somente as autofunções e autovalores de energia do estado fundamental.

Para completar o resultado, é necessário determinar os autovalores ε_n e as autofunções ψ_n . Isso é feito expandindo as funções $\psi_n(y_{i-1})$ em torno de $\psi_n(y_i)$ dentro do operador de transferência. Com isso, tem-se:

$$\int dy_{i-1} e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = e^{-\beta V(y_i)} \int_{-\infty}^{\infty} dy_{i-1} e^{-\beta \frac{k}{2}(y_i - y_{i-1})^2} \left\{ \psi_n(y_i) + (y_i - y_{i-1}) \psi_n'(y_i) + \frac{1}{2} (y_i - y_{i-1})^2 \psi_n''(y_i) + \dots \right\}. \quad (\text{A-10})$$

A série da equação (A-10) será truncada no termo de segunda ordem. Logo, há três integrais para serem resolvidas. A primeira integral é uma gaussiana e o seu resultado é:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{k}{2}(y_i - y_{i-1})^2} dy_{i-1} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}}. \quad (\text{A-11})$$

A segunda integral é uma função ímpar integrada em extremos simétricos e, portanto, o resultado é zero, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} (y_i - y_{i-1}) e^{-\beta \frac{k}{2}(y_i - y_{i-1})^2} dy_{i-1} = 0. \quad (\text{A-12})$$

Por fim, a última integral pode ser resolvida fazendo-se a mudança de variável $y_{i-1} - y_i = u \Rightarrow dy_{i-1} = du$, o que leva a seguinte equação:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} (y_i - y_{i-1})^2 e^{-\beta \frac{k}{2}(y_i - y_{i-1})^2} dy_{i-1} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-pu^2} du = -\frac{1}{2} \frac{d}{dp} (e^{-pu^2} du). \quad (\text{A-13})$$

onde $p \equiv \frac{\beta k}{2}$. Novamente, tem-se uma integral gaussiana para ser resolvida e o resultado dessa terceira integral é:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} (y_i - y_{i-1})^2 e^{-\beta \frac{k}{2}(y_i - y_{i-1})^2} dy_{i-1} = \frac{1}{2\beta k} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}}. \quad (\text{A-14})$$

Substituindo os resultados das integrais (A-11), (A-12) e (A-14) na equação (A-10), obtém-se:

$$\int dy_{i-1} e^{-\beta f(y_i, y_{i-1})} \psi_n(y_{i-1}) = e^{-\beta V(y_i)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}} \left(1 + \frac{1}{2\beta k} \frac{d^2}{dy_i^2} + \dots \right) \psi_n(y_i) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i). \quad (\text{A-15})$$

A função exponencial $\exp\left(\frac{1}{2\beta k} \frac{d^2}{dy_i^2}\right)$ pode ser formalmente expandida em série de potências, levando a $\exp\left(\frac{1}{2\beta k} \frac{d^2}{dy_i^2}\right) = 1 + \frac{1}{2\beta k} \frac{d^2}{dy_i^2} + \dots$. Com isso, é possível reescrever a equação (A-15) como:

$$\exp\left(\frac{1}{2\beta k} \frac{d^2}{dy_i^2} - \beta V(y_i) + \frac{1}{2} \ln\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}}\right)\right) \psi_n(y_i) = e^{-\beta \varepsilon_n} \psi_n(y_i). \quad (\text{A-16})$$

Expandindo as exponenciais da equação (A-16), tem-se:

$$\left(1 + \frac{1}{2\beta k} \frac{d^2}{dy_i^2} - \beta V(y_i) + \frac{1}{2} \ln\left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}}\right) + \dots \right) \psi_n(y_i) = (1 - \beta \varepsilon_n + \dots) \psi_n(y_i). \quad (\text{A-17})$$

Rearranjando a equação anterior, as autofunções e os autovalores de energia podem ser determinados a partir da seguinte equação diferencial:

$$\left[-\frac{1}{2\beta^2 k} \frac{d^2}{dy_i^2} + V(y_i) \right] \psi_n(y_i) = \left[\varepsilon_n + \frac{1}{2} \ln \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta k}} \right) \right] \psi_n(y_i). \quad (\text{A-18})$$

A equação (A-18) é formalmente idêntica a equação de Schrödinger, porém se trata de uma equação clássica. Devido a essa semelhança ela é chamada de equação pseudo-Schrödinger ou equação tipo - Schrödinger.

Para determinar a termodinâmica do sistema, é calculado o parâmetro de ordem, que no caso, é o estiramento médio dos pares de base, $\langle y \rangle$. Essa média pode ser encontrada pela seguinte expressão:

$$\langle y \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n} \int y \psi_n(y) \psi_n^*(y) dy \equiv \frac{1}{Z} \sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n} [y] \psi_n. \quad (\text{A-19})$$

A função de partição Z pode ser escrita na forma apresentada na equação (A-9), portanto, reescrevendo a equação (A-19), temos:

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} [y] \psi_n}{\sum_n e^{-N\beta \varepsilon_n}}. \quad (\text{A-20})$$

No limite termodinâmico, o estado fundamental, ε_0 , é dominante e os estados excitados podem ser desprezados. Nesse limite, o estiramento médio pode ser escrito como:

$$\langle y \rangle = \frac{1}{e^{-N\beta \varepsilon_0}} e^{-N\beta \varepsilon_0 [y] \psi_0} = \int y \psi_0(y) \psi_0^*(y) dy. \quad (\text{A-21})$$

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa

São José do Rio Preto, 18/07/2013

Assinatura