



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Franciele Polotto

Equação de Fokker-Planck e Enovelamento de Proteínas

São José do Rio Preto

2015

Franciele Polotto

Equação de Fokker-Planck e Enovelamento de Proteínas

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em 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.

Orientador: Prof. Dr. Elso Drigo Filho

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Chahine

São José do Rio Preto

2015

Polotto, Franciele.

Equação de Fokker-Planck e enovelamento de proteínas / Franciele Polotto. -- São José do Rio Preto, 2015
73 f. : il., tabs.

Orientador: Elso Drigo Filho

Coorientador: Jorge Chahine

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Biologia molecular. 2. Biofísica. 3. Proteínas globulares. 4. Fokker-Planck, Equação de. 5. Dobramento de proteína. 6. Equações diferenciais estocásticas. I. Drigo Filho, Elso. II. Chahine, Jorge. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 577.12

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Franciele Polotto

Equação de Fokker-Planck e Enovelamento de Proteínas

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em 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. Marco Antonio Alves da Silva

FCFRP – USP – Ribeirão Preto

Prof. Dr. Ronaldo Junio de Oliveira

UFTM - Uberaba

Prof. Dr. Sidney Jurado de Carvalho

UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite

UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto

28 de maio de 2015

Agradecimentos

Agradeço a minha família, em particular aos meus pais, Celso e Ivone, pela paciência e disposição durante todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Elso Drigo Filho pela excelente orientação e ao Prof. Dr. Jorge Chahine pela importante coorientação. Também agradeço ao Prof. Dr. Ronaldo Junio de Oliveira pela importante colaboração durante o decorrer deste trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física que também são responsáveis por mais esta conquista. Em particular, ao Prof. Dr. Sidney Jurado de Carvalho e ao Prof. Dr. Leandro Cristante de Oliveira, pelas importantes sugestões apresentadas no Exame Geral de Qualificação.

A todos os amigos pelo companheirismo, incentivo e amizade sempre presente. Pelos momentos de descontração e por permitirem que eu fizesse parte de suas vidas.

A todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Ao IBILCE/UNESP pela oportunidade de estudar, pesquisar, aprender e crescer pessoal e profissionalmente.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Agradeço a Deus pela vida e por mais esta etapa realizada.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O presente trabalho objetiva explorar a relação entre a equação de Fokker-Planck e a equação de Schrödinger para estudar o processo de enovelamento de proteínas a partir de potenciais obtidos dos valores de energia livre que emergem de simulações computacionais. A dinâmica do processo de enovelamento de proteínas é estudada a partir da evolução temporal das equações analisadas. A partir do estudo da distribuição de probabilidade, obtida para diferentes perfis de energia livre, é possível analisar a evolução do sistema através da variação das condições iniciais e obtendo o tempo característico do processo.

Palavras-chave: equação de Fokker-Planck, equação tipo-Schrödinger, Supersimetria, Método Variacional, enovelamento de proteínas.

ABSTRACT

This work presents a study of the Fokker-Planck equation using a polynomial function to simulate the free energy which is obtained from a fit of the values that emerge from computer simulations. Through a semi-analytical description, the Fokker-Planck equation is solved using its relationship with an equation of Schrödinger-type. It is used the supersymmetric quantum mechanics and the variational method. From the study of the probability distribution obtained for different profiles of free energy, it is possible to analyze the evolution of the system by varying the initial conditions and obtaining the characteristic time of the process.

Keywords: Fokker-Planck equation, Schrödinger-type equation, Supersymmetry, Variational Method, protein folding.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Autofunções para todos os níveis de energia.....	20
Figura 2: Hierarquia de Hamiltonianos e a relação entre autofunções e autovalores de energia.....	21
Figura 3: Gráfico de ilustrativo de $F(x)$ versus x	26
Figura 4: Gráfico do potencial da equação tipo-Schrödinger $\frac{V_{ef}(x)}{D}$ versus x	27
Figura 5: Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ versus x para diferentes valores de tempo.....	31
Figura 6: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0	32
Figura 7: Gráfico de ilustrativo de $F(x)$ versus x para $a = 0,25$, $b = -0,2$ e $c = -0,5$	33
Figura 8: Gráfico ilustrativo do potencial efetivo da equação tipo-Schrödinger $\frac{V_{ef}(x)}{D}$ versus x	34
Figura 9: Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ versus x para $a = 0,25$, $b = -0,2$, $c = -0,5$, $x_0 = -1,5$ e $\beta = 1,2$	37
Figura 10: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0	39
Figura 11: Valores de energia livre obtidos de simulações computacionais e ajuste de parâmetros realizado versus a coordenada de reação.....	41
Figura 12: Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ versus x	43
Figura 13: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0	44
Figura 14: Valores de energia livre obtidos de simulações computacionais e ajustes de parâmetros realizados versus a coordenada de reação para diferentes valores de temperatura.....	48
Figura 15: ΔN versus t para $T = 1,080$	51
Figura 16: Tempo de primeira passagem versus T/T_c obtido de simulações computacionais e tempo de relaxação τ versus T/T_c	52
Figura C.1: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0 para diferentes valores de temperatura: (a) temperaturas mais baixas que a temperatura crítica, (b) temperaturas próximas à temperatura crítica.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros minimizados, α_n e k_n , e autovalores de energia obtidos através do formalismo supersimétrico e Método Variacional.....	30
Tabela 2: Parâmetros minimizados α_n , μ_n , k_n e η_n e autovalores de energia obtidos através do formalismo supersimétrico e Método Variacional para $a = 0,25$, $b = -0,2$, $c = -0,5$ e $\beta = 1,2$	37
Tabela 3: Parâmetros minimizados α_n , μ_n , k_n e η_n e autovalores de energia obtidos através do formalismo supersimétrico e Método Variacional para $a = 460$, $b = -48$, $c = -115$ e $\beta = \frac{1}{1,080}$	42
Tabela 4: Parâmetros ajustados, a , b e c , e valores de temperatura.....	46

SUMÁRIO

Introdução	01
Capítulo 1 – Equação de Fokker-Planck	03
Capítulo 2 – Método de Solução	07
2.1 – Solução Estacionária	07
2.2 – Solução Temporal	09
2.3 – Equação de Fokker-Planck associada à equação de Schrödinger	12
Capítulo 3 – Equação tipo-Schrödinger	16
3.1 – Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica	16
3.2 – Método Variacional	21
Capítulo 4 – Equação de Fokker-Planck e enovelamento de proteínas	23
Capítulo 5 – Potencial Biestável Simétrico	26
Capítulo 6 – Potencial Biestável Assimétrico	33
Capítulo 7 – Energia livre para o enovelamento de proteínas	40
Capítulo 8 – Parâmetros Dependentes da Temperatura	45
Capítulo 9 – Tempo de Relaxação	50
Conclusões	53
Referências Bibliográficas	55
Apêndice A	57
Apêndice B	59
Apêndice C	62

INTRODUÇÃO

Uma partícula macroscópica suficientemente pequena imersa em um líquido exhibe um tipo aleatório de movimento, devido ao choque com partículas vizinhas ou por estar interagindo com algum sistema externo. Assim como a partícula em um líquido, existem vários outros fenômenos similares, por exemplo, as flutuações de corrente existentes em um resistor elétrico [1]. Esse fenômeno é conhecido como movimento Browniano e revela claramente as flutuações estatísticas que ocorrem em um sistema.

A equação de Fokker-Planck foi inicialmente aplicada a problemas relacionados ao movimento Browniano. Esse movimento envolve flutuações originadas de vários pequenos distúrbios, que fazem as moléculas se chocarem com partículas ao seu redor. Devido a estas flutuações, torna-se impossível determinar a posição exata das partículas, sendo possível apenas determinar a probabilidade de achá-la em certa região.

A equação de Fokker-Planck pode ser obtida a partir da equação de Langevin e fornece a evolução temporal da distribuição de probabilidades. A dinâmica de muitos sistemas complexos em física, química e biologia podem ser descritas fenomenologicamente pela equação de Langevin [2].

Na literatura, há vários exemplos de aplicações da equação de Fokker-Planck (vide, por exemplo, ref. [1]). Em particular, o processo de enovelamento de proteínas pode ser descrito por essa equação considerando uma coordenada de reação apropriada que reflete o parâmetro global [3,4]. Esse processo pode ser representado como uma difusão unidimensional em um potencial de poço duplo, em que os poços individuais representam as espécies enovelada e desenovelada e a barreira se relaciona com a transição entre as espécies [5,6].

O enovelamento de proteínas é um processo de auto-organização coletivo convencionalmente descrito por interações de seus constituintes entre si e com o meio. Entretanto, esse processo geralmente ocorre por um caminho preferencial no chamado funil de enovelamento. Termodinamicamente esse funil é caracterizado por uma energia livre que é função da coordenada de reação. A partir de simulações computacionais é possível determinar os perfis de energia livre e coeficientes de difusão do processo para diferentes temperaturas [7,8].

Do mesmo modo que o processo de enovelamento de proteínas, o efeito do sal na transição adsorção e dessorção de macroíons esféricos opostamente carregados por cadeias de

polieletrólitos também é investigado pela simulação de Monte Carlo fornecendo o perfil de energia livre como uma função do raio de giro (parâmetro de ordem). Esse processo, também pode ser estudado usando a equação de Fokker-Planck. Nesse caso, a solução da equação de Fokker-Planck representa a probabilidade do sistema assumir determinada configuração [9].

Este trabalho tem por objetivo explorar a relação entre a equação de Fokker-Planck e a equação de Schrödinger para estudar a dinâmica do processo de enovelamento de proteínas. A partir da distribuição de probabilidade obtida para diferentes perfis de energia livre é possível analisar a evolução temporal do sistema através da variação das condições iniciais e obtendo o tempo característico do processo.

No primeiro capítulo deste trabalho, é apresentada uma introdução referente à equação de Fokker-Planck e distribuição de probabilidade. No capítulo 2 é apresentado o método de solução da equação de Fokker-Planck. Na abordagem adotada nesse capítulo, a equação de Fokker-Planck é modificada de forma a ser relacionada com a equação de Schrödinger. Um formalismo baseado na Supersimetria pode ser utilizado na resolução de equações diferenciais do tipo-Schrödinger. Nesse sentido, no capítulo 3 é introduzido o formalismo matemático da Mecânica Quântica Supersimétrica. Como a equação de Schrödinger possui solução analítica/exata para poucos potenciais, nesse capítulo também é sugerido um método de solução que permite obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger, o Método Variacional. No capítulo 4 é mostrada a equação de Fokker-Planck para o processo de enovelamento de proteínas. O potencial biestável simétrico e o potencial biestável assimétrico são estudados nos capítulos 5 e 6. Em seguida, nos capítulos 7 são apresentados os estudos realizados a partir do ajuste dos valores de energia livre que emergem de simulações computacionais em funções tipo polinomiais. No capítulo 8 é sugerida uma forma geral para energia livre com um dos parâmetros dependente da temperatura. No capítulo 9 são apresentados os tempos de relaxação do processo de enovelamento de proteínas para diferentes temperaturas. Por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 1

EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK

A equação de Fokker-Planck pode ser obtida a partir da equação de Langevin [10]. A equação de Langevin pode ser interpretada como uma equação de movimento e está associada à equação de Fokker-Planck. Assim, resolver a equação de Fokker-Planck, implica em resolver a equação de Langevin, ou seja, determinar a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ para o sistema estudado.

Considerando uma partícula movendo em uma dimensão num meio viscoso e sujeita a uma força aleatória, devido ao impacto com as moléculas do meio, o movimento dessa partícula pode ser descrito pela equação de Langevin em uma variável, que é dada por

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \xi(t), \quad (1.1)$$

em que $f(x)$ é uma função de x , e o ruído $\xi(t)$ é a variável estocástica, isto é, uma variável aleatória dependente do tempo, que possui as propriedades

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (1.2)$$

e

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t'), \quad (1.3)$$

sendo Γ uma constante relacionada com o coeficiente de difusão [10].

Discretizando o tempo em pequenos intervalos τ e denotando por x_n a posição no instante $t = n\tau$, a equação de Langevin (1.1) pode ser reescrita na forma discretizada da seguinte maneira:

$$x_{n+1} - x_n = \tau f(x_n) + \tau \xi_n, \quad (1.4)$$

em que ξ_n é uma variável aleatória dependente do tempo que possui as propriedades

$$\langle \xi_n \rangle = 0 \quad (1.5)$$

e

$$\langle \xi_n^2 \rangle = \Gamma/\tau. \quad (1.6)$$

As equações (1.5) e (1.6) correspondem à versão discretizada das equações (1.2) e (1.3).

Assumindo que $P_n(x_n)$ seja a distribuição de probabilidade da variável x_n , sua função característica $g_n(k)$ pode ser escrita como

$$g_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \int e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n, \quad (1.7)$$

então, é possível escrever,

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ikx_{n+1}} \rangle. \quad (1.8)$$

A partir da equação de Langevin discretizada (1.4) podemos reescrever a equação (1.8), de forma que a função característica é escrita

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n) + \tau \xi_n]} \rangle, \quad (1.9)$$

ou, tendo em vista que x_n e ξ_n são variáveis independentes,

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n)]} \rangle \langle e^{ik\tau \xi_n} \rangle. \quad (1.10)$$

Podemos expandir $g_{n+1}(k)$ em série de Taylor, até termos em primeira ordem de τ . A primeira média do lado direito da equação (1.10) fornece

$$\langle e^{ik[x_n + \tau f(x_n)]} \rangle = \langle e^{ikx_n} \{1 + ik\tau f(x_n)\} \rangle = \langle e^{ikx_n} \rangle + ik\tau \langle f(x_n) e^{ikx_n} \rangle, \quad (1.11)$$

enquanto a segunda média pode ser escrita como

$$\langle e^{ik\tau\xi_n} \rangle = 1 + ik\tau\langle\xi_n\rangle - \frac{1}{2}k^2\tau^2\langle\xi_n^2\rangle. \quad (1.12)$$

Aplicando as propriedades (1.5) e (1.6) na equação anterior, temos que:

$$\langle e^{ik\tau\xi_n} \rangle = 1 - \frac{1}{2}k^2\tau\Gamma. \quad (1.13)$$

Utilizando das equações (1.11) e (1.13), $g_{n+1}(k)$ é expresso da seguinte forma:

$$g_{n+1}(k) = g_n(k) + \tau \left\{ ik\langle f(x_n)e^{ikx_n} \rangle - \frac{\Gamma}{2}k^2\langle e^{ikx_n} \rangle \right\}. \quad (1.14)$$

Através da definição (1.7) os termos $ik\langle f(x_n)e^{ikx_n} \rangle$ e $-k^2\langle e^{ikx_n} \rangle$ podem ser escritos como:

$$ik\langle f(x_n)e^{ikx_n} \rangle = \langle f(x_n) \frac{d}{dx_n} e^{ikx_n} \rangle = - \int e^{ikx_n} \frac{d}{dx_n} [f(x_n)P_n(x_n)] dx_n \quad (1.15)$$

e,

$$-k^2\langle e^{ikx_n} \rangle = \langle \frac{d^2}{dx_n^2} e^{ikx_n} \rangle = \int e^{ikx_n} \frac{d^2}{dx_n^2} P_n(x_n) dx_n. \quad (1.16)$$

Substituindo as equações (1.15) e (1.16) na equação (1.14), obtemos:

$$g_{n+1}(k) = g_n(k) + \tau \left\{ - \int e^{ikx_n} \frac{d}{dx_n} [f(x_n)P_n(x_n)] dx_n + \frac{\Gamma}{2} \int e^{ikx_n} \frac{d^2}{dx_n^2} P_n(x_n) dx_n \right\}, \quad (1.17)$$

ou ainda,

$$g_{n+1}(k) - g_n(k) = \tau \left\{ - \int e^{ikx_n} \frac{d}{dx_n} [f(x_n)P_n(x_n)] dx_n + \frac{\Gamma}{2} \int e^{ikx_n} \frac{d^2}{dx_n^2} P_n(x_n) dx_n \right\}. \quad (1.18)$$

Sendo $g_n(k) = \int e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n$ e $g_{n+1}(k) = \int e^{ikx_n} P_{n+1}(x_n) dx_n$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} & \int e^{ikx_n} P_{n+1}(x_n) dx_n - \int e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n \\ &= \tau \left\{ - \int e^{ikx_n} \frac{d}{dx_n} [f(x_n) P_n(x_n)] dx_n + \frac{\Gamma}{2} \int e^{ikx_n} \frac{d^2}{dx_n^2} P_n(x_n) dx_n \right\}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Uma vez que as integrais são as mesmas, os integrandos devem ser iguais. Assim, as integrais em (1.19) nos conduzem a

$$P_{n+1}(x_n) - P_n(x_n) = \tau \left\{ - \frac{d}{dx_n} [f(x_n) P_n(x_n)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{d^2}{dx_n^2} P_n(x_n) \right\}. \quad (1.20)$$

Dividindo ambos os lados da equação (1.20) por τ e tomando o limite de $\tau \rightarrow 0$, temos

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x_n, t) = - \frac{\partial}{\partial x_n} [f(x_n) P(x_n, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} P(x_n, t), \quad (1.21)$$

que é denominada equação de Fokker-Planck e fornece a evolução temporal da distribuição de probabilidade $P(x_n, t)$. Portanto, resolver a equação de Langevin implica em determinar a distribuição de probabilidade, originária da equação de Fokker-Planck.

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE SOLUÇÃO

A solução da equação de Fokker-Planck em uma variável pode ser encontrada em duas etapas. A primeira é a determinação da solução estacionária, independente do tempo. A segunda consiste em encontrar a solução temporal que descreve o movimento de uma partícula com relação à posição de acordo com a variação do tempo. A abordagem adotada, para analisar a equação de Fokker-Planck, pode ser encontrada em alguns livros (veja, por exemplo, ref. [10,11]), uma revisão sobre o assunto é feita na ref. [12,13].

2.1. Solução Estacionária

A equação de Fokker-Planck unidimensional conforme deduzida no capítulo anterior pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x)P(x, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t), \quad (2.1.1)$$

sendo que $f(x)$ é a função usualmente chamada de “força” (entretanto, esse termo é correto somente quando x representa velocidade) e Γ é uma constante relacionada com o coeficiente de difusão [10].

Para obter a solução estacionária no caso geral essa equação é escrita através de uma corrente de probabilidade $J(x, t)$, definida pela equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t), \quad (2.1.2)$$

sendo $J(x, t)$ dada por

$$J(x, t) = f(x)P(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t). \quad (2.1.3)$$

Na forma (2.1.2) a equação de Fokker-Planck pode ser escrita como uma equação de continuidade. Integrando ambos os lados da equação (2.1.2) em relação à x , supondo que esta variável tome valores no intervalo $[a,b]$, obtemos que

$$\frac{d}{dt} \int_a^b P(x, t) dx = J(a, t) - J(b, t). \quad (2.1.4)$$

Como a densidade de probabilidade $P(x, t)$ deve ser normalizada em qualquer instante, isto é,

$$\int_a^b P(x, t) dx = 1, \quad (2.1.5)$$

o lado esquerdo da equação (2.1.4) deve se anular. Portanto, as condições de contorno são

$$J(a, t) = J(b, t). \quad (2.1.6)$$

No regime estacionário a distribuição de probabilidade independe de t , o que implica que a corrente de probabilidade também é independente do tempo. Como o lado esquerdo da equação (2.1.2) se anula, a corrente de probabilidade também é independente de x , isto é, deve ter o mesmo valor para qualquer x . De acordo com a condição de contorno denominada refletora, a corrente de probabilidade se anula para qualquer instante t , ou seja, $J(a, t) = J(b, t) = 0$. Assim, como ela é nula nos extremos do intervalo, ela também é nula em todo o intervalo. Então,

$$J(x, t) = f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) = 0. \quad (2.1.7)$$

A equação (2.1.7) é uma equação diferencial de primeira ordem, em que a solução pode ser encontrada isolando a derivada em relação à x :

$$\frac{1}{P(x)} \frac{d}{dx} P(x) = \frac{2}{\Gamma} f(x), \quad (2.1.8)$$

ou ainda,

$$\frac{d}{dx} \ln P(x) = \frac{2}{\Gamma} f(x). \quad (2.1.9)$$

Lembrando que $V(x)$ é o potencial correspondente à força $f(x)$, isto é,

$$f(x) = -\frac{d}{dx} V(x), \quad (2.1.10)$$

substituindo a equação (2.1.10) em (2.1.9) e integrando ambos os membros, encontramos que

$$\ln P(x) = -\frac{2}{\Gamma} V(x) + \text{const.} \quad (2.1.11)$$

Portanto, a solução estacionária $P(x)$ é dada por

$$P(x) = N \exp\left\{-\frac{2}{\Gamma} V(x)\right\}, \quad (2.1.12)$$

em que N corresponde a constante de normalização.

2.2. Solução Temporal

Na seção anterior vimos como obter a solução estacionária da equação de Fokker-Planck em uma variável. Nesta seção vamos resolver a equação de Fokker-Planck a fim de obter a evolução temporal da distribuição de probabilidade $P(x,t)$ e estudar seu comportamento para tempos longos [10,11].

Da mesma forma feita anteriormente, vamos partir da equação de Fokker-Planck em uma variável (2.1.1). Essa equação pode ser escrita em termos de um operador ω , tal que,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = \omega P(x,t), \quad (2.2.1)$$

em que ω é o operador de evolução que age sobre funções $\phi(x)$, definido por:

$$\omega\phi(x) = -\frac{\partial}{\partial x}f(x)\phi(x) + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x). \quad (2.2.2)$$

Para as funções $\phi(x)$ sobre as quais atua o operador ω , vale a seguinte propriedade:

$$\int_a^b \omega\phi(x)dx = 0. \quad (2.2.3)$$

A partir dessa propriedade concluímos que a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ está normalizada em qualquer instante $t > 0$, uma vez que esteja normalizada em $t = 0$.

Da equação (2.2.1) temos que, em $t = 0$, a distribuição de probabilidade satisfaz a equação

$$\omega P(x, 0) = 0, \quad (2.2.4)$$

sendo $P(x, 0)$ a distribuição de probabilidade estacionária.

A introdução do operador ω permite escrever a solução da equação de Fokker-Planck:

$$P(x, t) = P(x, 0)e^{t\omega}. \quad (2.2.5)$$

Derivando ambos os membros da equação (2.2.5) com relação ao tempo, temos que a equação (2.2.1) fica satisfeita.

Supondo que ω possui um espectro discreto, isto é,

$$\omega\phi_l(x) = \Lambda_l\phi_l(x), \quad (2.2.6)$$

em que $\phi_l(x)$ são as autofunções e Λ_l são os autovalores do operador ω , e que $P(x, 0)$ admita a expansão

$$P(x, 0) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \phi_l(x), \quad (2.2.7)$$

então, a solução final da equação (2.1.1) é obtida através da combinação das equações (2.2.5) e (2.2.7) acima, que nos fornecem a seguinte distribuição de probabilidade:

$$P(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \phi_l(x) e^{t\Lambda_l}. \quad (2.2.8)$$

Escrevendo o primeiro termo da série acima separadamente, a distribuição de probabilidade é escrita como

$$P(x, t) = a_0 \phi_0(x) e^{t\Lambda_0} + \sum_{l=1}^{\infty} a_l \phi_l(x) e^{t\Lambda_l}. \quad (2.2.9)$$

Examinando a equação (2.2.4) relacionada com a equação (2.2.6), temos que o autovalor Λ_0 da equação (2.2.9) é nulo. Sendo o primeiro autovalor nulo, então todos os outros autovalores Λ_l devem ser negativos, como mostrado no apêndice A. Isso porque quando $t \rightarrow \infty$, a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ torna-se a solução estacionária $P(x) = \phi_0(x)$ que corresponde ao estado fundamental da equação (2.2.7), uma vez que $a_0 = 1$. Para enfatizar o fato dos autovalores serem negativos, adotou-se a notação $\Lambda_l = -|\Lambda_l|$, ou seja,

$$P(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \phi_l(x) e^{-t|\Lambda_l|}. \quad (2.2.10)$$

Essa equação fornece a distribuição de probabilidade dependente do tempo.

2.3. Equação de Fokker-Planck associada à equação de Schrödinger

O Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica [14,15] pode ser utilizado na resolução de equações diferenciais do tipo-Schrödinger. Nesse sentido, é possível escrever a equação de Fokker-Planck (1.1) em termos de uma equação desse tipo.

À equação de Fokker-Planck escrita na forma (2.2.1) associamos a equação adjunta

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(x, t) = \omega^\dagger Q(x, t), \quad (2.3.1)$$

onde ω^\dagger é o operador adjunto de ω , definido pela propriedade dos operadores hermitianos:

$$\int \phi(\omega^\dagger \eta)^* dx = \int \eta^*(\omega \phi) dx, \quad (2.3.2)$$

para quaisquer funções $\phi(x)$ e $\eta(x)$ que pertençam à classe de funções sobre a qual atua o operador ω .

A partir das definições de ω e da propriedade (2.3.2), concluímos que

$$\omega^\dagger \eta(x) = f(x) \frac{\partial}{\partial x} \eta(x) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \eta(x). \quad (2.3.3)$$

Portanto, ω não é hermitiano (auto-adjunto). É possível fazer uma transformação sobre ω e obter um operador hermitiano κ , definido por:

$$\kappa \psi_l(x) = \frac{\omega[\psi_0(x)\psi_l(x)]}{\psi_0(x)}. \quad (2.3.4)$$

As autofunções de κ são $\psi_l(x)$, dadas por

$$\psi_l(x) = \frac{\phi_l(x)}{\psi_0(x)}. \quad (2.3.5)$$

Substituindo $\psi_l(x)$ na definição (2.3.4), temos que

$$\kappa\psi_l(x) = \frac{\omega\phi_l(x)}{\psi_0(x)} = \omega\psi_l(x) = \Lambda_l\psi_l(x), \quad (2.3.6)$$

portanto, conclui-se que os autovalores do operador κ são Λ_l , os mesmos do operador ω .

A forma explícita de κ é obtida usando a definição do operador ω (2.2.2) em (2.3.4), para uma função qualquer $\psi_l(x)$, de onde obtemos que

$$\kappa\psi_l(x) = \frac{1}{\psi_0(x)} \left\{ -\frac{\partial}{\partial x} [f(x)\psi_0(x)\psi_l(x)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi_0(x)\psi_l(x)] \right\}, \quad (2.3.7)$$

que possui os mesmos autovalores de ω , Λ_l .

Desenvolvendo a equação acima e usando a relação

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \psi_0(x) = \frac{f(x)}{\Gamma}, \quad (2.3.8)$$

é possível escrever,

$$\kappa\psi_l(x) = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{f(x)^2}{\Gamma} + \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right\} \psi_l(x) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \psi_l(x)}{\partial x^2}, \quad (2.3.9)$$

onde κ é um operador hermitiano escrito da forma: $\kappa = \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - V_{ef}(x)$. O desenvolvimento da equação (2.3.7) para a equação (2.3.9) encontra-se detalhado no apêndice B.

Obtida a forma desejada para κ , a equação (2.3.9) revela que o operador $-\kappa$ pode ser comparado com o operador Hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (2.3.10)$$

Observa-se que ambos são muito semelhantes. Fazendo $\Gamma \rightarrow \hbar^2/m$, o operador $-\kappa$ corresponde ao operador Hamiltoniano e o termo referente ao potencial da equação (2.3.10) corresponde ao potencial efetivo da equação (2.3.9), dado por

$$V_{ef}(x) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{f(x)^2}{\Gamma} + \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right\}. \quad (2.3.11)$$

A relação entre a equação de Fokker-Planck e a equação de Schrödinger indica que a solução da equação de Fokker-Planck para diferentes potenciais pode ser obtida da equação tipo-Schrödinger associada à Fokker-Planck. Assim, uma vez obtida as autofunções $\psi_l(x)$ e autovalor Λ_l da equação tipo-Schrödinger, basta utilizar a relação (2.3.5) para escrever a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ (2.2.10). Dessa forma, a solução da equação de Fokker-Planck é dada por [16]:

$$P(x, t) = \psi_0(x) \sum_{l=0}^{\infty} a_l \psi_l(x) e^{-t|\Lambda_l|}. \quad (2.3.12)$$

Os valores dos coeficientes a_l da somatória são obtidos, multiplicando ambos os lados da equação (2.3.12) por $\psi_n(x)/\psi_0(x)$, integrando em relação a x e fazendo $t = 0$, da forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, 0) \frac{\psi_n(x)}{\psi_0(x)} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{l=0}^{\infty} a_l \psi_0(x) \psi_l(x) \frac{\psi_n(x)}{\psi_0(x)} dx, \quad (2.3.13)$$

ou,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, 0) \frac{\psi_n(x)}{\psi_0(x)} dx = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_l(x) \psi_n(x) dx. \quad (2.3.14)$$

A integral do lado direito é determinada usando a propriedade de ortogonalidade das funções $\psi_n(x)$, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_l(x)\psi_n(x)dx = \begin{cases} 1 & \text{se } l = n \\ 0 & \text{se } l \neq n \end{cases} \quad (2.3.15)$$

assim os valores para os coeficientes a_l são:

$$a_l = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, 0) \frac{\psi_l(x)}{\psi_0(x)} dx. \quad (2.3.16)$$

Considerando como condição inicial $P(x, 0) = \delta(x - x_0)$, podemos escrever

$$a_l = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) \frac{\psi_l(x)}{\psi_0(x)} dx. \quad (2.3.17)$$

Pela propriedade de filtragem da função delta, temos que os coeficientes a_l são dados por [16,17]:

$$a_l = \frac{\psi_l(x_0)}{\psi_0(x_0)}, \quad (2.3.18)$$

que dependem da condição inicial x_0 adotada.

Portanto, a solução geral da equação de Fokker-Planck dependente do tempo associada à equação de tipo-Schrödinger torna-se

$$P(x, t) = \frac{\psi_0(x)}{\psi_0(x_0)} \sum_{l=0}^{\infty} \psi_l(x_0)\psi_l(x)e^{-t|\Lambda_l|}. \quad (2.3.19)$$

CAPÍTULO 3

EQUAÇÃO TIPO-SCHRÖDINGER

A Supersimetria surgiu no contexto da Física de Partículas e Campos permitindo relacionar bósons e férmions. A aplicação desse conceito em Mecânica Quântica deu origem à chamada Mecânica Quântica Supersimétrica, que foi introduzida em 1981 por Witten [18]. Uma aplicação bastante interessante é seu uso para obter soluções da equação de Schrödinger [19,20].

A equação de Schrödinger possui solução analítica/exata para poucos potenciais. Uma tentativa de contornar esse problema é fazer uso de alguns métodos aproximativos ou numéricos como o Método Variacional [21].

3.1. Formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica

No formalismo usual da Mecânica Quântica Supersimétrica têm-se dois geradores Q^- e Q^+ , que satisfazem as seguintes relações de anticomutação

$$\{Q^-, Q^+\} = Q^- Q^+ + Q^+ Q^- = H_{ss} \quad (3.1.1)$$

e

$$\{Q^-, Q^-\} = \{Q^+, Q^+\} = 0. \quad (3.1.2)$$

Essas relações são parte de uma álgebra que contém operadores bosônicos e fermiônicos e relações de comutação e anticomutação.

Esta álgebra supersimétrica pode ser realizada considerando os operadores

$$Q^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ a^- & 0 \end{pmatrix}, \quad Q^+ = \begin{pmatrix} 0 & a^+ \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

e, dessa forma

$$H_{ss} = \begin{pmatrix} a^+ a^- & 0 \\ 0 & a^- a^+ \end{pmatrix}, \quad (3.1.4)$$

em que a^+ e a^- são os operadores bosônicos. Neste caso, vale ressaltar as seguintes relações de comutação:

$$[a^-, a^+] = a^- a^+ - a^+ a^- = 1 \quad (3.1.5)$$

e

$$[a^-, a^-] = [a^+, a^+] = 0. \quad (3.1.6)$$

O Hamiltoniano supersimétrico, equação (3.1.4), pode ser escrito em termos de dois Hamiltonianos H^+ e H^- que são chamados companheiros supersimétricos, da forma

$$H_{ss} = \begin{pmatrix} H^+ & 0 \\ 0 & H^- \end{pmatrix}. \quad (3.1.7)$$

Partindo dessa estrutura é possível construir novos Hamiltonianos com relações simples entre suas autofunções e autovalores.

Através do formalismo de Supersimetria em Mecânica Quântica pode-se desenvolver um método para resolver a equação de Schrödinger. Através dessa abordagem a solução pode ser obtida estado por estado através da chamada hierarquia de Hamiltonianos.

Para desenvolver o método de solução tomemos o Hamiltoniano de partida para um dado problema unidimensional dado por:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x). \quad (3.1.8)$$

Por simplicidade, a estrutura descrita implica em $\hbar = 2m = 1$. Essa suposição simplifica bastante a notação, sem afetar a generalidade do formalismo. O Hamiltoniano (3.1.8) pode ser escrito em termos dos operadores bosônicos,

$$a_1^\pm = \mp \frac{d}{dx} + W_1(x), \quad (3.1.9)$$

sendo que $W_1(x)$ é chamado de superpotencial.

Usando as ideias do formalismo supersimétrico, o Hamiltoniano $H_{+,1}$, é escrito:

$$H_{+,1} = a_1^+ a_1^- + E_0^{(1)} = -\frac{d^2}{dx^2} + W_1^2(x) - \frac{d}{dx} W_1(x) + E_0^{(1)}. \quad (3.1.10)$$

Dessa forma, o Hamiltoniano escrito através de operadores a_1^+ e a_1^- está fatorizado.

Para que o Hamiltoniano fatorizado (3.1.10) seja igual ao Hamiltoniano original (3.1.8), considerando $\hbar = 2m = 1$, a seguinte condição deve ser verdadeira:

$$W_1^2 - W_1' + E_0^{(1)} = V(x), \quad (3.1.11)$$

em que $V(x)$ é o potencial estudado. A partir da equação acima, observa-se que o valor de $E_0^{(1)}$, o autovalor do nível mais baixo de energia, é dado pelos termos que não dependem de x na equação (3.1.11).

A equação (3.1.11) é um equação diferencial não-linear conhecida como equação de Riccati, cuja solução fornece o superpotencial $W_1(x)$. Uma vez determinado o superpotencial é possível chegar à função de onda para o estado fundamental, aplicando o operador bosônico a_1^- na função de onda do estado fundamental:

$$a_1^- \psi_0^{(1)} = 0. \quad (3.1.12)$$

Portanto,

$$\psi_0^{(1)}(x) \propto e^{-\int W_1(x) dx}. \quad (3.1.13)$$

O companheiro supersimétrico de $H_{+,1}$ é construído invertendo-se a ordem dos operadores bosônicos:

$$H_{-,1} = a_1^- a_1^+ + E_0^{(1)}, \quad (3.1.14)$$

em que

$$a_1^- a_1^+ = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d}{dx} W_1(x) + W_1^2(x). \quad (3.1.15)$$

Da mesma forma que $H_{+,1}$, $H_{+,2}$ pode ser fatorizado novamente em termos de novos operadores bosônicos e de $E_0^{(2)}$, de acordo com a seguinte relação:

$$H_{+,2} = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)}, \quad (3.1.16)$$

sendo os operadores a_2^+ e a_2^- dados por:

$$a_2^\pm = \mp \frac{d}{dx} + W_2(x). \quad (3.1.17)$$

Fazendo a multiplicação dos operadores bosônicos (3.1.17), temos que o Hamiltoniano $H_{+,2}$ é escrito:

$$H_{+,2} = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d}{dx} W_2(x) + W_2^2(x) + E_0^{(2)}, \quad (3.1.18)$$

então $W_2(x)$ deve satisfazer uma nova equação de Riccati:

$$W_2^2(x) - W_2'(x) + E_0^{(2)} = W_1^2(x) + W_1'(x) + E_0^{(1)}. \quad (3.1.19)$$

A equação (3.1.19) fornece como solução o superpotencial $W_2(x)$. Este está ligado à autofunção do estado fundamental para o Hamiltoniano $H_{+,2}$. Assim, a função de onda $\psi_0^{(2)}$ pode ser obtida, e é dada por:

$$\psi_0^{(2)}(x) \propto e^{-\int W_2(x) dx}. \quad (3.1.20)$$

Este processo pode ser repetido n vezes, desde que os Hamiltonianos sucessivos possam ser fatorizados, gerando toda uma família de Hamiltonianos cujos membros estão relacionados via Supersimetria. Tem-se, então, a seguinte forma geral:

$$H_{+,n} = a_n^+ a_n^- + E_0^{(n)}, \quad (3.1.21)$$

onde

$$a_n^\pm = \mp \frac{d}{dx} + W_n(x). \quad (3.1.22)$$

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

$$\psi_0^{(n)}(x) \propto e^{-\int W_n(x) dx}. \quad (3.1.23)$$

Para obter a autofunção do primeiro estado excitado $\psi_1^{(1)}$, basta aplicar o operador bosônico a_1^+ em $\psi_0^{(2)}$ (função de onda do estado fundamental para o segundo membro da família de Hamiltonianos). Aplicando sucessivas vezes os operadores, é possível encontrar as autofunções de todos os níveis de energia do problema original, conforme indicado na figura 1.

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

Figura 1: Autofunções para todos os níveis de energia.

Assim, o formalismo supersimétrico permite encontrarmos a solução do problema original H_0 através das relações entre os estados fundamentais de cada membro da superfamília, como mostra a figura 1. A igualdade, neste caso, deve ser entendida a menos de constantes de normalização.

Tendo construído toda a família de Hamiltonianos, é possível obter os autovalores de energia e as autofunções para todos os níveis de energia. A figura 2 representa a relação entre as autofunções e os autovalores obtidos na construção da superfamília de Hamiltonianos via Supersimetria. Esta construção só é possível para potenciais exatamente solúveis.

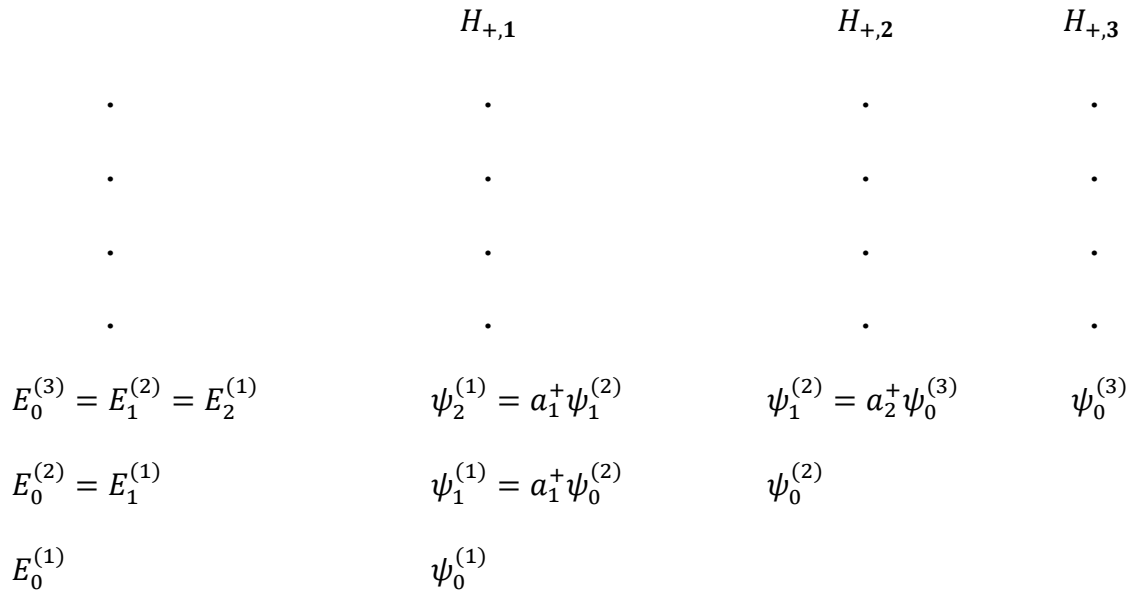


Figura 2: Hierarquia de Hamiltonianos e a relação entre autofunções e autovalores de energia.

3.2. Método Variacional

O Método Variacional tem sido muito explorado em processos quânticos onde não é possível obter soluções fechadas [22,23]. Essa abordagem tem sido enriquecida nos últimos anos pelo uso do formalismo supersimético [24,25].

Esse método permite obter soluções aproximadas para a equação de Schrödinger e utiliza como critério o valor mínimo de energia. O Método Variacional consiste em encontrar uma boa função teste, escrita em termos do conjunto de parâmetros e minimizar

o valor encontrado para a energia em termos desses parâmetros. O princípio variacional garante que este valor nunca será menor que o valor verdadeiro. Assim, podemos escrever:

$$\frac{\int \psi_{\mu}^*(x) H \psi_{\mu}(x) dx}{\int |\psi_{\mu}(x)|^2 dx} \geq E, \quad (3.2.1)$$

em que H representa o operador Hamiltoniano do problema, E é o autovalor de energia do estado estudado e $\psi_{\mu}(x)$ é chamada de função teste e é escrita em termos do conjunto de parâmetros μ . Quanto mais próximo a função teste estiver da solução real do problema, mais próximo a relação (3.2.1) se aproxima da igualdade. Dessa forma, o grande desafio do Método Variacional é encontrar uma função $\psi_{\mu}(x)$ adequada para o problema em estudo. Mesmo que não seja possível determinar a solução analítica/exata da equação de Schrödinger, autofunções aproximadas podem ser introduzidas através do uso de um superpotencial aproximado. Assim, autofunções teste podem ser obtidas pelo método sugerido na seção anterior através de um superpotencial conveniente. Quanto mais próxima a função teste estiver da função de onda real do problema, melhores são os resultados obtidos para E .

CAPÍTULO 4

EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK E ENOVELAMENTO DE PROTEÍNAS

O método de solução da equação de Fokker-Planck apresentado anteriormente para estudar, por exemplo, o processo de difusão de uma partícula em um meio com constante de difusão $\frac{\Gamma}{2}$, pode ser aplicado para estudar o processo de enovelamento de proteínas em que a solução da equação de Fokker-Planck representa perfil de energia livre de enovelamento mais provável [26].

No caso do processo de enovelamento de proteínas, a função $f(x)$ na equação de Fokker-Planck (2.1.1) é escrita:

$$f(x) = \frac{g(x)}{\gamma}, \quad (4.1)$$

em que $g(x)$ está relacionada com a energia livre do sistema da seguinte forma:

$$g(x) = -\frac{\partial}{\partial x} F(x), \quad (4.2)$$

sendo $F(x)$ a energia livre.

Desse modo, a equação de Fokker-Planck é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{g(x)}{\gamma} P(x, t) \right] + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (4.3)$$

Nessa equação, a constante $\frac{\Gamma}{2}$ está relacionada com a constante de difusão D e a variável x representa a coordenada de reação. Assim, substituindo $f(x)$, equação (4.1), na equação (2.1.9), esta nos fornece que

$$\frac{d}{dx} \ln P(x) = -\frac{1}{\gamma D} \frac{d}{dx} F(x). \quad (4.4)$$

Integrando ambos os membros da equação acima, temos que

$$\ln P(x) = -\frac{F(x)}{\gamma D} + \text{const.} \quad (4.5)$$

Portanto, a solução estacionária $P(x)$ é dada por

$$P(x) = N \exp\left\{-\frac{F(x)}{\gamma D}\right\}, \quad (4.6)$$

em que N corresponde a constante de normalização. Utilizando a relação de Einstein [27], ou seja, fazendo $\gamma D \sim kT$, temos que

$$P(x) = N \exp\{-\beta F(x)\}, \quad (4.7)$$

em que $\beta = \frac{1}{kT}$, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A equação (2.3.9) mostra que o operador $-\kappa$ pode ser identificado como um operador Hamiltoniano. Naquela equação, a função $f(x)$ está relacionada com um potencial efetivo (2.3.11). No caso de interesse, esse potencial efetivo está relacionado com a energia livre e é escrito como:

$$V_{ef}(x) = \frac{D}{2} \left\{ \frac{\beta^2}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial x} F(x) \right)^2 - \beta \frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x) \right\}. \quad (4.8)$$

A relação entre a equação de Fokker-Planck e a equação de Schrödinger indica que a solução da equação de Fokker-Planck pode ser obtida da equação tipo-Schrödinger associada à Fokker-Planck. Assim, para descrever o processo de enovelamento de proteínas, potenciais efetivos do tipo apresentado, equação (4.8), serão utilizados na equação tipo-Schrödinger (2.3.9) para obter as autofunções $\psi_l(x)$ e os autovalores Λ_l que

compõem a distribuição de probabilidade $P(x, t)$, equação (2.3.19), que é solução da equação de Fokker-Planck. A equação tipo-Schrödinger a ser utilizada é da forma:

$$-D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_l(x) + V_{ef}(x) \psi_l(x) = \Lambda_l \psi_l(x) \quad (4.9)$$

Para obter a solução da equação acima, é utilizado o formalismo da Mecânica Quântica Supersimétrica. Através do formalismo de Supersimetria em Mecânica Quântica pode-se desenvolver um método para resolver a equação tipo-Schrödinger (4.9), em que a solução pode ser obtida estado por estado através da chamada hierarquia de Hamiltonianos [14,15].

CAPÍTULO 5

POTENCIAL BIESTÁVEL SIMÉTRICO

No método de solução da equação de Fokker-Planck apresentado o formalismo supersimétrico e o Método Variacional são usados para determinar as funções de onda aproximadas e os autovalores de energia. Para introduzir o formalismo, estudamos inicialmente o caso em que o sistema é descrito pela energia livre dada por:

$$F(x) = ax^4 + cx^2, \quad (5.1)$$

sendo a e c constantes. A figura 3 mostra $F(x)$ versus x para $a = 0,25$ e $c = -0,5$.

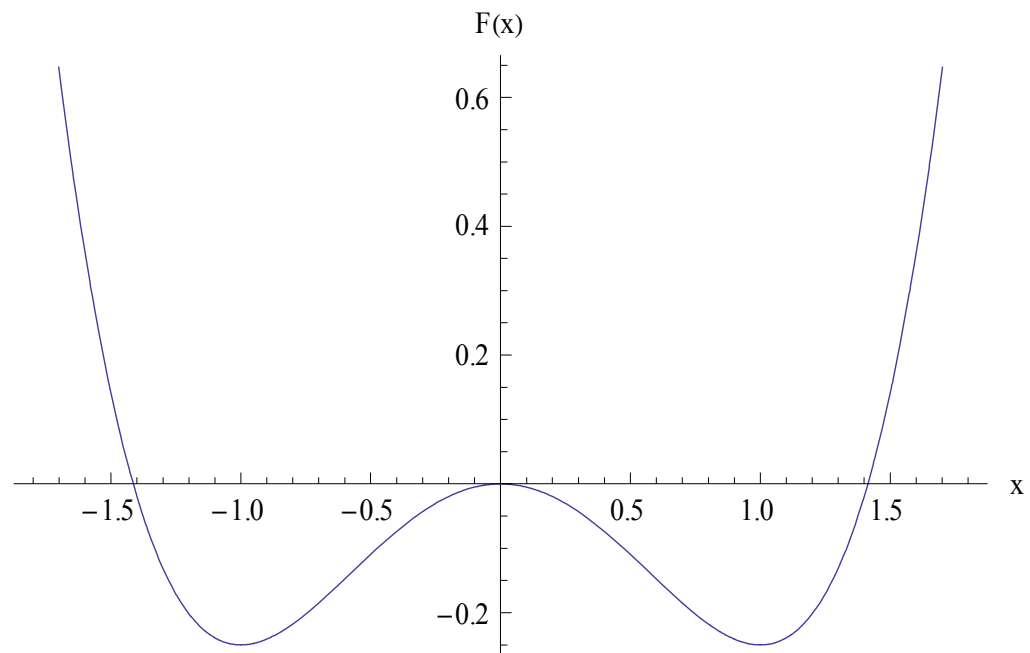


Figura 3: Gráfico de ilustrativo de $F(x)$ versus x .

A equação que relaciona a energia livre com o potencial efetivo a ser usado na equação tipo-Schrödinger é

$$V_{ef}(x) = \frac{D}{2} \left\{ \frac{\beta^2}{2} \left(-\frac{\partial}{\partial x} F(x) \right)^2 - \beta \frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x) \right\}, \quad (5.2)$$

em que $\beta = \frac{1}{kT}$, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Substituindo a energia livre, equação (5.1), obtemos que:

$$\frac{V_{ef}(x)}{D} = \beta^2 \left\{ 4a^2 x^6 + 4acx^4 + \left(c^2 - \frac{6a}{\beta} \right) x^2 - \frac{c}{\beta} \right\}. \quad (5.3)$$

A figura 4 ilustra $\frac{V_{ef}(x)}{D}$ para $a = 0,25$, $c = -0,5$ e $\beta = 1$.

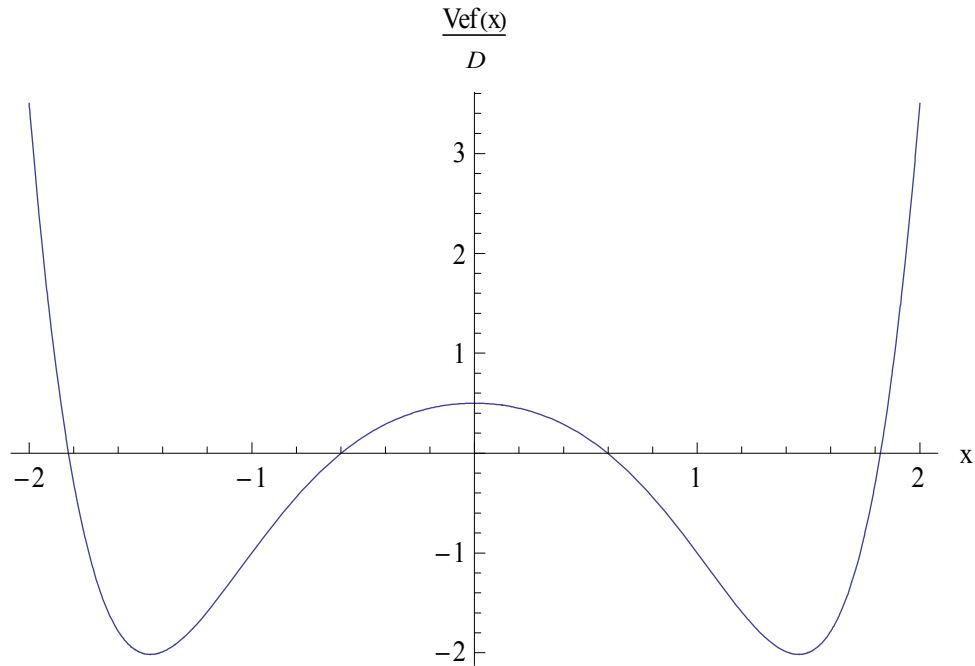


Figura 4: Gráfico do potencial da equação tipo-Schrödinger $\frac{V_{ef}(x)}{D}$ versus x .

Este potencial permite determinar a solução analítica apenas para o estado fundamental. A solução para os outros estados é obtida de forma aproximada através do Método Variacional.

A equação de tipo-Schrödinger a ser resolvida é escrita como:

$$-\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_l(x) + \frac{V_{ef}(x)}{D} \psi_l(x) = -\frac{\Lambda_l}{D} \psi_l(x). \quad (5.4)$$

A partir da equação acima, podemos escrever que: $H\psi_l(x) = E_l\psi_l(x)$, em que o Hamiltoniano é $H = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{V_{ef}(x)}{D}$ e o autovalor é $E_l = -\frac{\Lambda_l}{D}$.

Para o potencial dado em (5.3), o Hamiltoniano de partida é:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + \beta^2 \left\{ 4a^2x^6 + 4acx^4 + \left(c^2 - \frac{6a}{\beta} \right) x^2 - \frac{c}{\beta} \right\}. \quad (5.5)$$

Este Hamiltoniano pode ser fatorizado em termos dos operadores bosônicos de forma que:

$$H_{+,1} = -\frac{d^2}{dx^2} + W_1^2(x) - W_1'(x) + E_0^{(1)}. \quad (5.6)$$

Para que (5.5) seja igual a (5.6) a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$W_1^2(x) - W_1'(x) + E_0^{(1)} = \beta^2 \left\{ 4a^2x^6 + 4acx^4 + \left(c^2 - \frac{6a}{\beta} \right) x^2 - \frac{c}{\beta} \right\}. \quad (5.7)$$

A solução da equação acima, para que a igualdade seja verdadeira, é do tipo:

$$W_1(x) = 2\beta ax^3 + \beta cx, \quad (5.8)$$

sendo o autovalor de energia dado por

$$E_0^{(1)} = 0. \quad (5.9)$$

O superpotencial dado em (5.8) fornece a função de onda do estado fundamental:

$$\psi_0^{(1)}(x) = e^{-\int W_1(x)dx} = \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} (ax^4 + cx^2) \right\}. \quad (5.10)$$

Para obter a autofunção e o autovalor para o primeiro estado excitado, é preciso determinar o companheiro supersimétrico de $H_{+,1}$. Este é obtido invertendo os operadores bosônicos, o que conduz a

$$H_{-,1} = -\frac{d^2}{dx^2} + W_1'(x) + W_1^2(x) + E_0^{(1)}, \quad (5.11)$$

ou em termos de novos operadores:

$$H_{+,2} = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dx^2} - W_2'(x) + W_2^2(x) + E_0^{(2)}. \quad (5.12)$$

A igualdade entre as equações (5.11) e (5.12) nos conduz a uma equação de Riccati, da forma:

$$W_1^2(x) + W_1'(x) + E_0^{(1)} = W_2^2(x) - W_2'(x) + E_0^{(2)}, \quad (5.13)$$

sendo

$$\beta^2 \left\{ 4a^2 x^6 + 4acx^4 + \left(c^2 + \frac{6a}{\beta} \right) x^2 + \frac{c}{\beta} \right\} = W_2^2(x) - W_2'(x) + E_0^{(2)}. \quad (5.14)$$

Neste caso, como não é possível encontrar a solução para a equação (5.14), é sugerido um superpotencial do tipo:

$$W_2(x) = \alpha_1 x^3 + k_1 x. \quad (5.15)$$

A partir do superpotencial (5.15), encontramos a função de onda:

$$\psi_0^{(2)}(x) = \exp \left\{ -\alpha_1 \frac{x^4}{4} - k_1 \frac{x^2}{2} \right\}. \quad (5.16)$$

Aplicando o operador bosônico a_1^+ em $\psi_0^{(2)}$ obtemos a autofunção do primeiro estado excitado $\psi_1^{(1)}$. Esta autofunção e o Hamiltoniano original H_0 é usada no Método Variacional, equação (3.2.1), para calcular o autovalor de energia para o primeiro estado excitado, $E_0^{(2)} = E_1^{(1)}$, com dois parâmetros variacionais α_1 e k_1 .

Para determinar os autovalores para os demais estados excitados é preciso repetir o processo para construir a hierarquia de Hamiltonianos, ou seja, sugerir superpotenciais que geram funções de onda para cada estado excitado através da relação entre as autofunções (figura 1). Superpotenciais sugeridos seguem a mesma forma da equação dada em (5.15), alterando apenas os parâmetros (α_n, k_n) . As funções de onda são geradas pela hierarquia de Hamiltonianos da forma indicada na figura 1. Estas funções de onda são utilizadas no Método Variacional para a obtenção dos autovalores de energia. Os resultados obtidos, utilizando o procedimento descrito estão apresentados na tabela 1. Nesta tabela estão apresentados os parâmetros minimizados e os autovalores de energia obtidos através do Método Variacional.

Tabela 1: Parâmetros minimizados, α_n e k_n , e autovalores de energia obtidos através do formalismo supersimétrico e Método Variacional.

n	α_n	k_n	$E_n = \Lambda_n$
1	0,197881	1,18991	0,81781
2	0,214876	1,4933	3,56748
3	0,21372	1,81876	6,86512
4	0,211068	2,11051	10,8524
5	0,208813	2,37194	15,4459

As autofunções e os autovalores encontrados foram utilizados para obter a distribuição de probabilidade $P(x, t)$, dada pela equação:

$$P(x, t) = \frac{\psi_0(x)}{\psi_0(x_0)} \sum_{l=0}^N \psi_l(x_0) \psi_l(x) e^{-t|\Lambda_l|}. \quad (5.17)$$

O critério de truncamento do número de termos utilizados na somatória foi a comparação das curvas de distribuição de probabilidade para $t = 2$ para $N = 5$ e $N = 4$. Como as curvas praticamente coincidem, a série foi truncada para $N = 5$. O tempo escolhido, $t = 2$, corresponde a um tempo intermediário entre o instante inicial ($t = 0$) e o tempo em que o sistema já se encontra no estado estacionário ($t \sim 10$). A figura 5 apresenta a distribuição de probabilidade obtida para diferentes valores de tempo quando $x_0 = -1$.

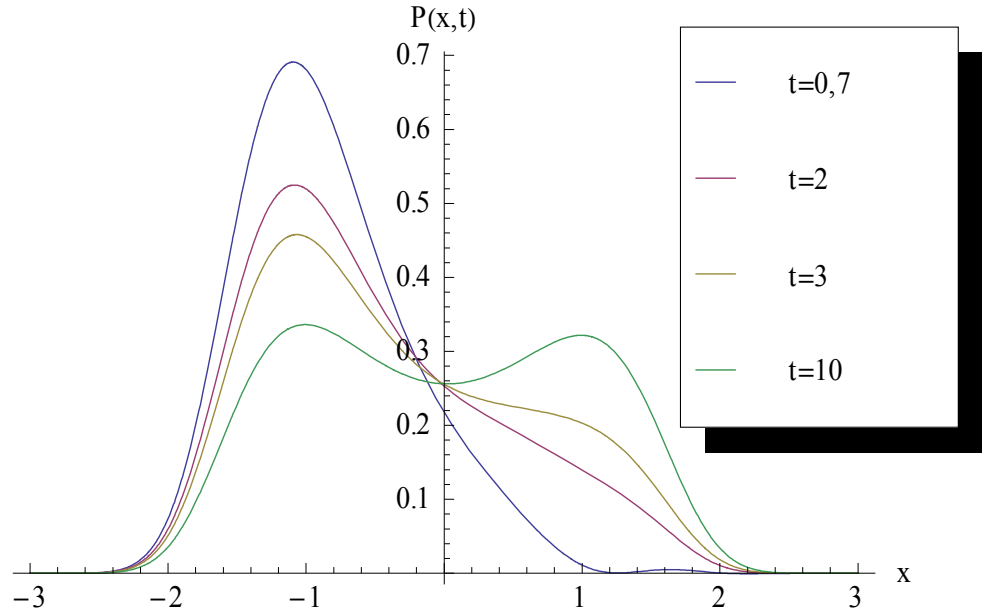


Figura 5: Distribuição de probabilidade $P(x,t)$ versus x para diferentes valores de tempo.

Observando a figura 5, nota-se que para pequenos valores de tempo, a curva de distribuição de probabilidade apresenta-se concentrada na região que corresponde ao primeiro mínimo do potencial (figura 3). Isso mostra um resultado direto da condição inicial utilizada $P(x,0) = \delta(x - x_0)$, para $x_0 = -1$. Com o aumento do tempo, a curva de distribuição de probabilidade torna-se distribuída entre os dois mínimos de $F(x)$. Para valores de tempo maiores que 10, as curvas de distribuição de probabilidade apresentadas coincidem, ou seja, chega-se no estado estacionário.

A fim de observar a evolução temporal do sistema foram calculadas as probabilidades totais em função do tempo através das integrais do lado esquerdo ($x < 0$), N_1 , e do lado direito ($x > 0$), N_2 , da distribuição de probabilidade (5.17) [28]. Assim, temos que

$$N_1(t) = \int_{-10}^0 P(x,t) dx \quad (6.18)$$

e

$$N_2(t) = \int_0^{10} P(x,t) dx. \quad (6.19)$$

Em termos numéricos, é adotado como critério para o estado estacionário quando $\Delta N(t) = N_1(t) - N_2(t)$ for da ordem de 10^{-6} . O tempo característico, t_c , para atingir o equilíbrio define a condição de que metade do sistema está antes da barreira de energia e a outra metade está depois da barreira de energia, ou seja, é o tempo necessário para o sistema atingir o seu estado de equilíbrio. Esse resultado é esperado, uma vez que se trata de um potencial biestável simétrico, em que no estado estacionário a curva de distribuição de probabilidade está igualmente distribuída entre os mínimos do potencial. A partir do estudo de t_c é possível analisar o comportamento da distribuição de probabilidade em diferentes condições iniciais x_0 , quando o estado estacionário é atingido. Em outras palavras, é possível observar a evolução temporal do sistema para diferentes valores da condição inicial x_0 . A figura 6 mostra o comportamento de t_c versus a condição inicial adotada x_0 .

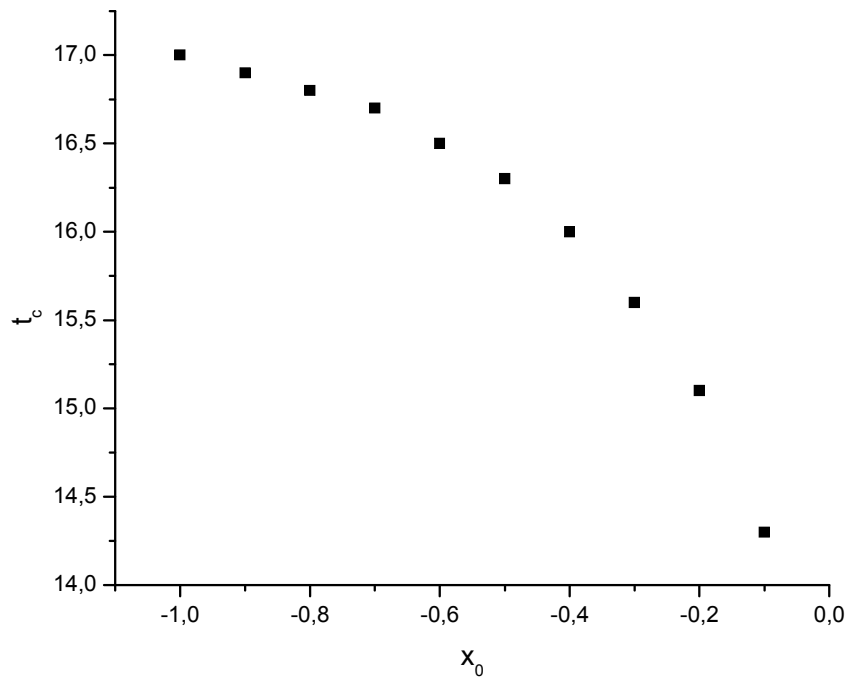


Figura 6: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0 .

Analisando a curva apresentada na figura 6 observa-se que o tempo característico t_c decresce acentuadamente com a condição inicial x_0 , ou seja, quanto mais próximo a distribuição inicial estiver do pico da barreira de potencial, menor é o tempo de primeira passagem.

CAPÍTULO 6

POTENCIAL BIESTÁVEL ASSIMÉTRICO

O método desenvolvido para o potencial biestável simétrico pode ser estendido no estudo de potenciais assimétricos. Nesse caso, um exemplo seria o sistema descrito por uma energia livre da forma:

$$F(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2, \quad (6.1)$$

em que a , b e c são constantes. A figura 7 mostra $F(x)$ versus x para o caso em que $a = 0,25$, $b = -0,2$ e $c = -0,5$. A assimetria do sistema depende dos valores escolhidos para as constantes. O valor da constante c altera a profundidade do poço mais raso. Se $b > 0$, o mínimo mais profundo aparece para valores de x negativo. Quando $b < 0$, a assimetria aparece com mínimo mais pronunciado para valores de x positivo.

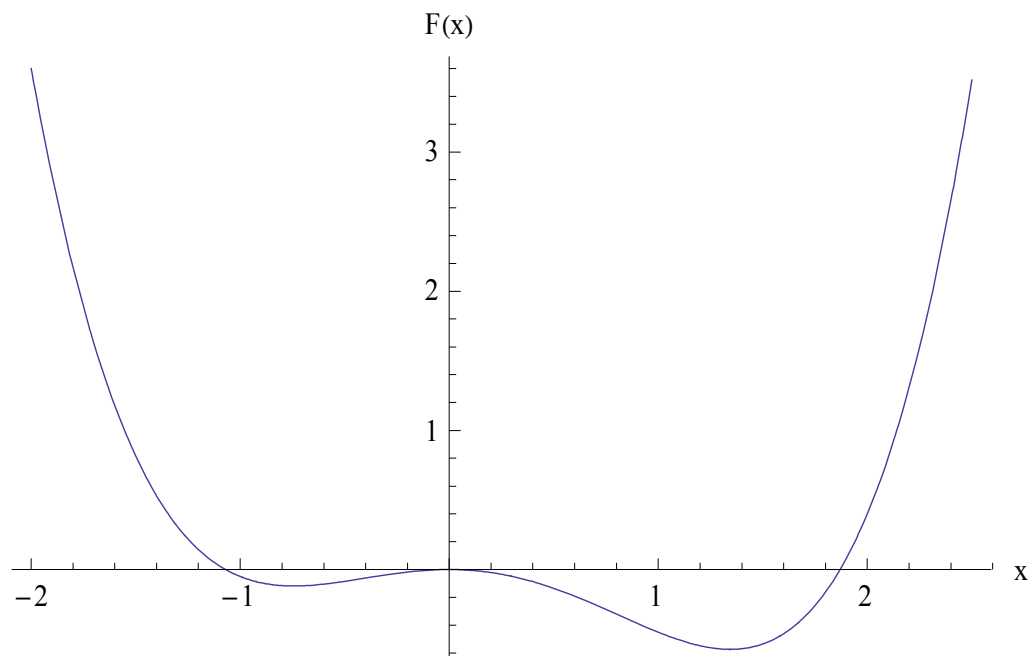


Figura 7: Gráfico de ilustrativo de $F(x)$ versus x para $a = 0,25$, $b = -0,2$ e $c = -0,5$.

Substituindo a equação (6.1) em (5.2), obtemos o potencial efetivo referente à energia livre em estudo, que é escrito como

$$\frac{V_{ef}(x)}{D} = \beta^2 \left\{ 4a^2 x^6 + 6abx^5 + \left(4ac + \frac{9b^2}{4} \right) x^4 + 3bcx^3 + \left(c^2 - \frac{6a}{\beta} \right) x^2 - \frac{3b}{\beta} x - \frac{c}{\beta} \right\}, \quad (6.2)$$

em que $\beta = \frac{1}{kT}$ e k é a constante de Boltzmann. A figura 8 mostra a forma gráfica para o potencial (6.2) para $a = 0,25$, $b = -0,2$, $c = -0,5$ e $\beta = 1,2$.

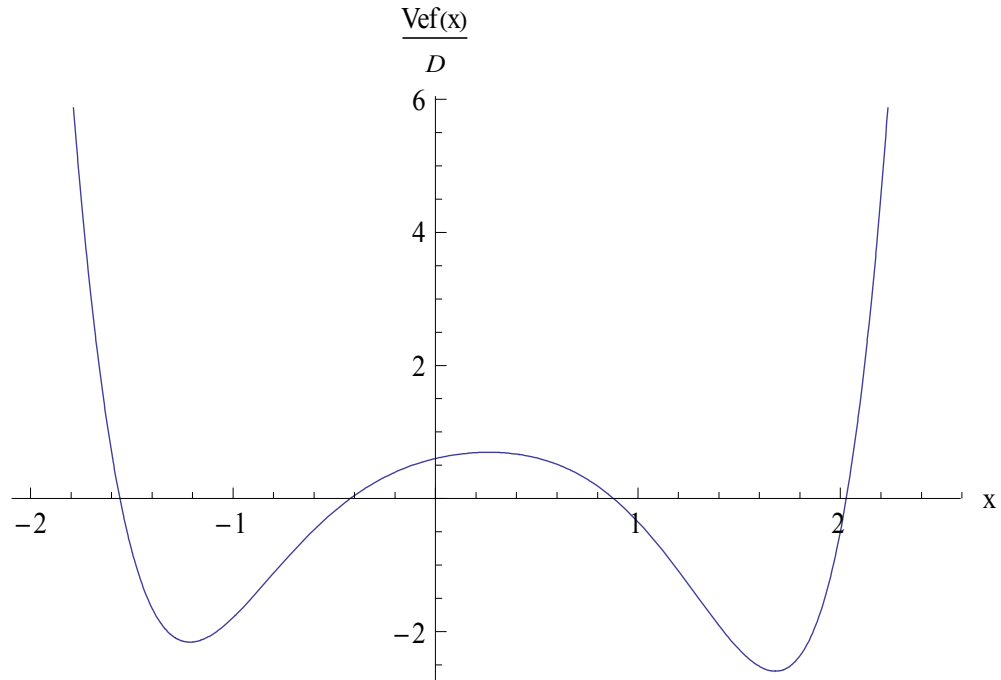


Figura 8: Gráfico ilustrativo do potencial efetivo da equação tipo-Schrödinger $\frac{V_{ef}(x)}{D}$ versus x .

A partir da equação tipo-Schrödinger (5.4), podemos escrever que o Hamiltoniano de partida para o potencial efetivo dado por (6.2) é:

$$H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + \beta^2 \left\{ 4a^2 x^6 + 6abx^5 + \left(4ac + \frac{9b^2}{4} \right) x^4 + 3bcx^3 + \left(c^2 - \frac{6a}{\beta} \right) x^2 - \frac{3b}{\beta} x - \frac{c}{\beta} \right\}. \quad (6.3)$$

Este Hamiltoniano pode ser fatorizado, de forma que

$$H_{+,1} = -\frac{d^2}{dx^2} + W_1^2(x) - W_1'(x) + E_0^{(1)}. \quad (6.4)$$

Para que (6.3) seja igual a (6.4) a seguinte condição deve ser satisfeita:

$$\begin{aligned} W_1^2(x) - W_1'(x) + E_0^{(1)} \\ = \beta^2 \left\{ 4a^2x^6 + 6abx^5 + \left(4ac + \frac{9b^2}{4} \right) x^4 + 3bcx^3 + \left(c^2 - \frac{6a}{\beta} \right) x^2 - \frac{3b}{\beta} x - \frac{c}{\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Como solução da equação acima, é sugerido um superpotencial do tipo:

$$W_1(x) = \beta \left(2ax^3 + \frac{3}{2}bx^2 + cx \right), \quad (6.6)$$

em que o autovalor de energia dado por

$$E_0^{(1)} = 0. \quad (6.7)$$

A partir do superpotencial (6.6) podemos escrever que a função de onda do estado fundamental é:

$$\psi_0^{(1)}(x) = \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} (ax^4 + bx^3 + cx^2) \right\}. \quad (6.8)$$

Da mesma forma apresentada anteriormente, para obter a solução da equação tipo-Schrödinger para o primeiro estado excitado, é preciso determinar o companheiro supersimétrico de $H_{+,1}$,

$$H_{-,1} = -\frac{d^2}{dx^2} + W_1'(x) + W_1^2(x) + E_0^{(1)}, \quad (6.9)$$

ou em termos de novos operadores:

$$H_{+,2} = a_2^+ a_2^- + E_0^{(2)} = -\frac{d^2}{dx^2} - W_2'(x) + W_2^2(x) + E_0^{(2)}. \quad (6.10)$$

Para que (6.9) e (6.10) sejam iguais, $W_2(x)$ deve satisfazer a seguinte equação:

$$W_1^2(x) + W_1'(x) + E_0^{(1)} = W_2^2(x) - W_2'(x) + E_0^{(2)}, \quad (6.11)$$

ou seja,

$$\beta^2 \left\{ 4a^2 x^6 + 6abx^5 + \left(4ac + \frac{9b^2}{4} \right) x^4 + 3bcx^3 + \left(c^2 + \frac{6a}{\beta} \right) x^2 + \frac{3b}{\beta} x + \frac{c}{\beta} \right\} = W_2^2(x) - W_2'(x) + E_0^{(2)}. \quad (6.12)$$

Não sendo possível determinar a solução exata para a equação (6.12), é sugerido um superpotencial aproximado do tipo:

$$W_2(x) = \alpha_2 x^3 + \mu_2 x^2 + k_2 x + \eta_2. \quad (6.13)$$

Este superpotencial fornece a função de onda:

$$\psi_0^{(2)}(x) = \exp \left\{ -\alpha_2 \frac{x^4}{4} - \mu_2 \frac{x^3}{3} - k_2 \frac{x^2}{2} - \eta_2 x \right\}. \quad (6.14)$$

Para obter a autofunção do primeiro estado excitado $\psi_1^{(1)}$, basta aplicar o operador bosônico a_1^+ em $\psi_0^{(2)}$. Esta autofunção e o Hamiltoniano original H_0 são usados no Método Variacional, equação (3.2.1), para calcular o autovalor de energia com quatro parâmetros variacionais α_n , μ_n , k_n e η_n .

Repetindo o processo é possível construir a hierarquia de Hamiltonianos, ou seja, obter os autovalores para os demais estados excitados. Para isso é preciso sugerir superpotenciais que geram funções de onda para cada estado excitado. Estas funções de onda são utilizadas no Método Variacional para a obtenção dos autovalores de energia.

O procedimento descrito utilizando o Método Variacional é o mesmo usado na seção anterior. Os parâmetros minimizados e os autovalores de energia obtidos para o caso estudado estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros minimizados α_n , μ_n , k_n e η_n e autovalores de energia obtidos através do formalismo supersimétrico e Método Variacional para $a = 0,25$, $b = -0,2$, $c = -0,5$ e $\beta = 1,2$.

n	α_n	μ_n	k_n	η_n	$E_n = \Lambda_n$
1	0,214762	-0,165438	1,33561	-0,239006	0,804623
2	0,246729	-0,170907	1,62	-0,345608	3,75514
3	0,248131	-0,164742	1,96533	-0,431332	7,24436
4	0,24594	-0,160239	2,28116	-0,499965	11,4886
5	0,24383	-0,157166	2,56541	-0,559561	16,3996

A partir da equação (5.17) foram obtidas as curvas de distribuição de probabilidade $P(x, t)$, como mostra a figura 9. O mesmo critério usado no potencial biestável simétrico foi utilizado para truncar a série. Nesse caso, a série foi truncada para $N = 5$.

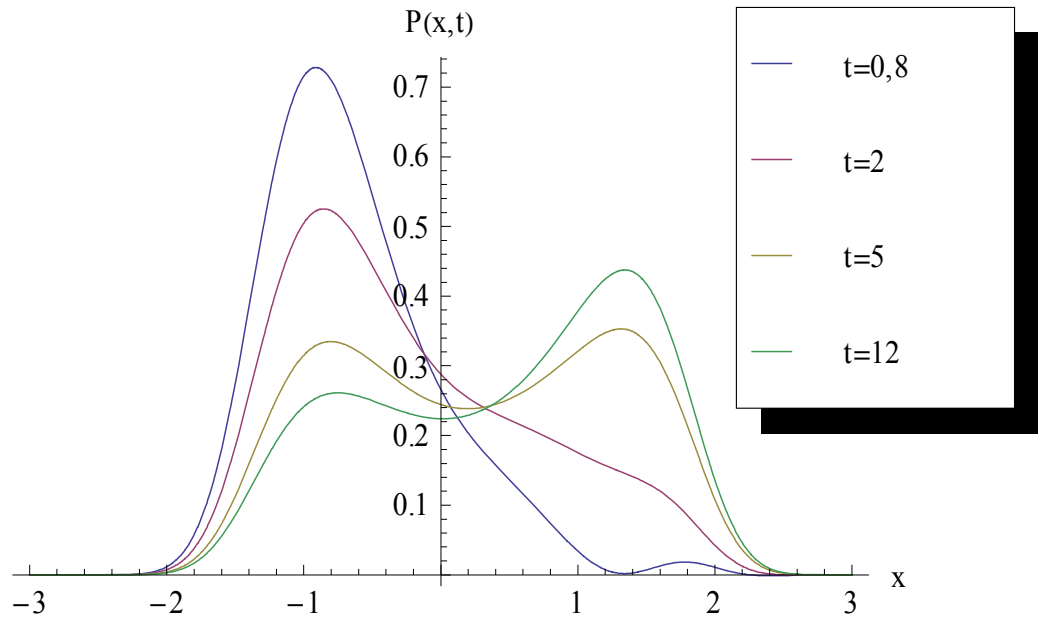


Figura 9: Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ versus x para $a = 0,25$, $b = -0,2$, $c = -0,5$, $x_0 = -1,5$ e $\beta = 1,2$.

Da análise da figura 9, observa-se que para pequenos valores de tempo, a curva de distribuição de probabilidade apresenta-se concentrada na região que corresponde ao mínimo mais raso de $F(x)$ (figura 7). Esse comportamento é consequência da condição inicial adotada ($P(x, 0) = \delta(x - x_0)$). Conforme o tempo aumenta, a curva de distribuição de probabilidade torna-se mais pronunciada na região correspondente ao mínimo mais profundo. Quando $t = 12$, o sistema pode ser considerado estacionário.

Percebe-se, como esperado, que para tempos longos a probabilidade de encontrar o sistema na região correspondente ao segundo mínimo do potencial (mínimo mais pronunciado) é maior do que encontrá-lo na região correspondente ao primeiro mínimo que é mais raso.

Assim como para o caso simétrico, o tempo característico t_c também foi calculado para o caso assimétrico. Porém, para o caso assimétrico, o critério estabelecido quando o estado estacionário é alcançado foi $\Delta N(t) \approx -0,3191$, uma vez que para esse caso a distribuição de probabilidade no estado estacionário não está igualmente distribuída entre os mínimos do potencial. Nesse caso, o critério adotado define a condição de que é mais provável encontrar o sistema depois da barreira de energia, ou seja, quando $x > 0$. A figura 10 mostra o comportamento de t_c versus a condição inicial adotada x_0 para o caso assimétrico.

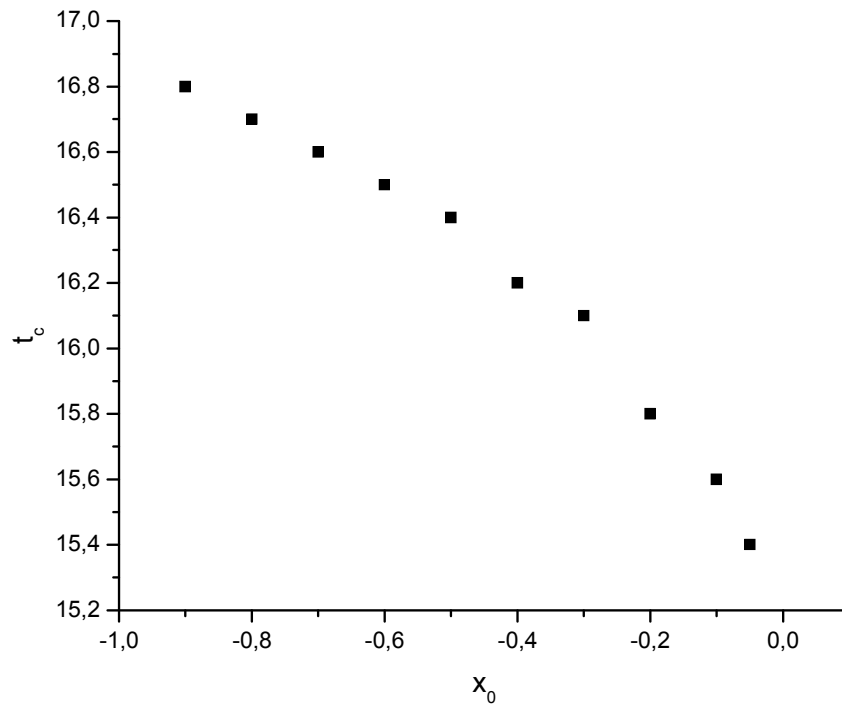


Figura 10: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0 .

Observando a figura 10, nota-se que t_c diminui com a condição inicial x_0 , conforme os valores de x_0 se aproximam da barreira de energia.

CAPÍTULO 7

ENERGIA LIVRE PARA O ENOVELAMENTO DE PROTEÍNAS

O método de solução da equação de Fokker-Planck apresentado anteriormente pode ser utilizado para estudar o processo de enovelamento de proteínas [8]. A partir de um ajuste dos valores de energia livre que emergem de simulações computacionais em uma função do tipo polinomial foi possível mapear o potencial relacionado ao processo de enovelamento em potenciais biestáveis e, assim obter os tempos característicos do processo.

O método desenvolvido para o potencial biestável assimétrico também pode ser aplicado no estudo de potenciais assimétricos utilizados para descrever o processo de enovelamento de proteínas [29].

A partir da metodologia apresentada e dos resultados de energia livre que emergem de simulações computacionais, para $T = 1,080$, realizou-se um ajuste dos valores de energia livre fornecidos em uma função do tipo polinomial, da forma: $F(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2$. A figura 11 mostra a curva obtida e os parâmetros ajustados.

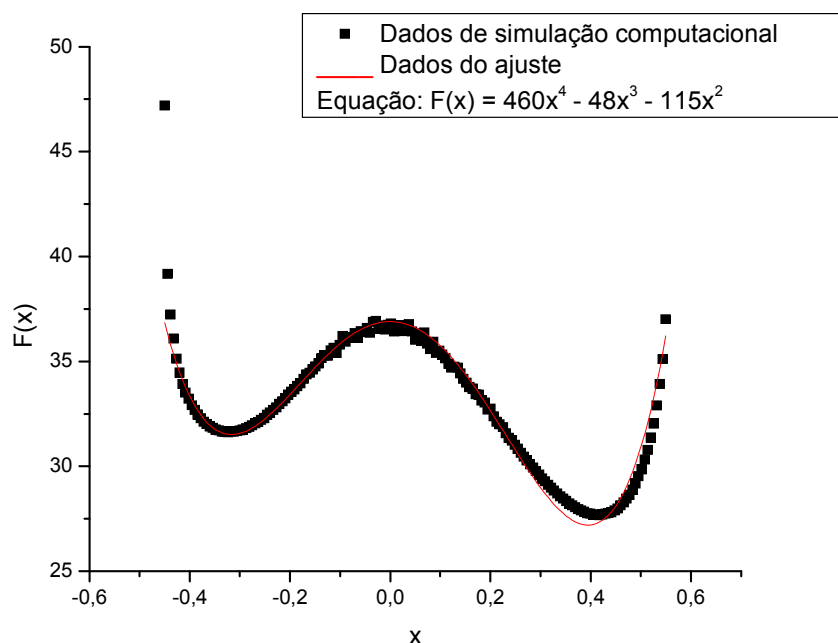


Figura 11: Valores de energia livre obtidos de simulações computacionais e ajuste de parâmetros realizado versus a coordenada de reação.

Para potenciais do tipo polinomiais, como ajustado, a equação tipo-Schrödinger possui solução analítica apenas para o estado fundamental. Assim, a solução mais completa da equação de Fokker-Planck deve ser obtida usando o formalismo supersimétrico e o Método Variacional.

Utilizando a abordagem sugerida, podemos escrever a energia livre do sistema na forma:

$$F(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2, \quad (7.2.1)$$

em que a , b e c são constantes. A figura 11 mostra $F(x)$ versus x para o caso em que $a = 460$, $b = -48$ e $c = -115$. A assimetria do sistema depende dos valores escolhidos para as constantes. Nesse caso, $b < 0$ e, a assimetria aparece com mínimo mais pronunciado para valores de x positivo.

Seguindo o mesmo procedimento apresentado para o potencial biestável assimétrico foi possível obter a solução para a equação tipo-Schrödinger, equação (5.4),

em que o potencial efetivo (5.3) é escrito em termos da energia livre dada pela equação (7.2.1).

As autofunções para este caso possuem a mesma forma apresentada para o caso do potencial biestável assimétrico, sendo que para o estado fundamental, equação (6.8), as constantes valem: $a = 460$, $b = -48$ e $c = -115$. As demais autofunções são dadas em termos dos parâmetros variacionais α_n , μ_n , k_n e η_n . Como descrito, os autovalores para os estados excitados foram obtidos repetindo o processo, ou seja, sugerindo superpotenciais que geram funções de onda para cada estado excitado através da relação entre as autofunções (figura 1). Os resultados encontrados utilizando o procedimento descrito estão apresentados na tabela abaixo. Nesta tabela estão apresentados os parâmetros minimizados e os autovalores de energia obtidos através do Método Variacional.

Tabela 3: Parâmetros minimizados α_n , μ_n , k_n e η_n e autovalores de energia obtidos através do formalismo supersimétrico e Método Variacional para $a = 460$, $b = -48$, $c = -115$ e $\beta = \frac{1}{1,080}$.

n	α_n	μ_n	k_n	η_n	Λ_n
1	889,308	511,96	140,363	6,55981	188,159
2	-40,689	15,0036	84,7965	3,84468	190,815
3	-4,7722	-45,6839	69,8482	5,03949	297,025
4	866,976	-377,05	78,0321	-1,26092	368,834
5	386,904	-83,9753	53,774	-1,83139	404,222

A partir das autofunções e dos autovalores encontrados é possível obter a distribuição de probabilidade $P(x, t)$, equação (5.17), para o caso estudado. A série foi truncada para $N = 5$, uma vez que para $t = 0,08$, quando $N = 4$, as curvas praticamente coincidem. A figura 12 mostra as curvas de distribuição de probabilidade obtidas para diferentes valores de tempo para $x_0 = -0,35$.

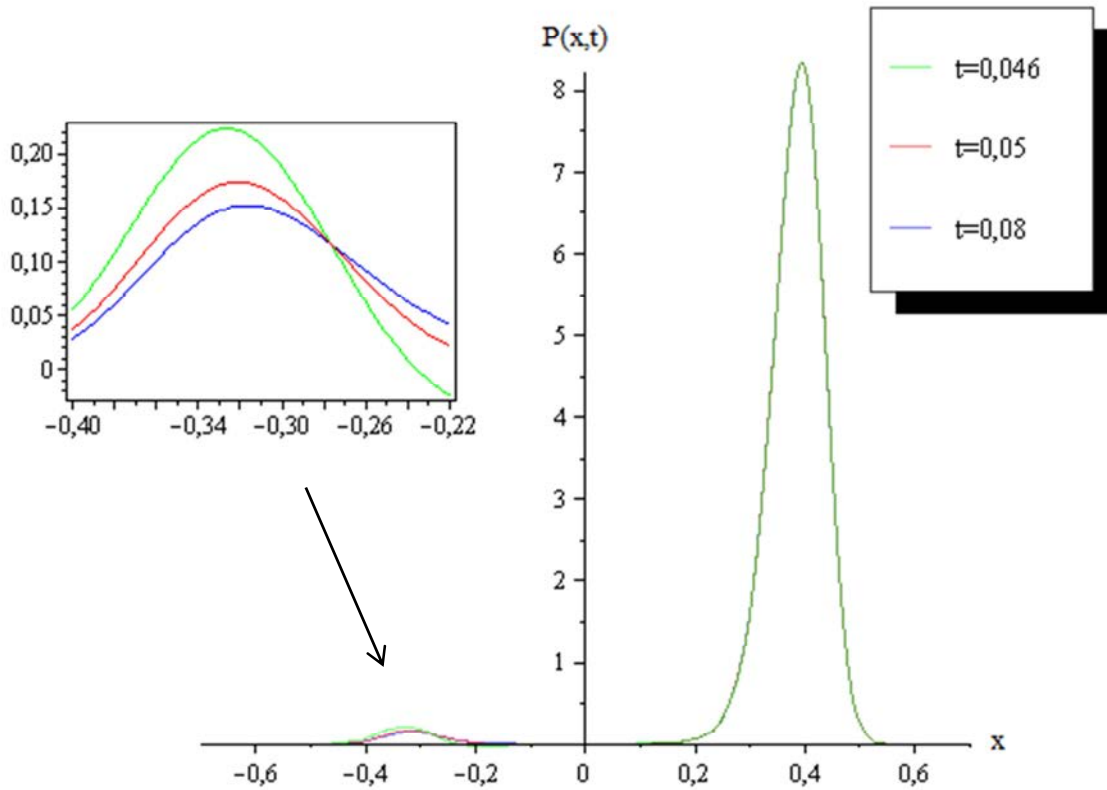


Figura 12: Distribuição de probabilidade $P(x, t)$ versus x .

Da análise da figura 12, observa-se que a curva de distribuição de probabilidade apresenta-se concentrada na região que corresponde ao segundo mínimo (figura 11). Para valores de tempo maiores que 0,08, as curvas de distribuição de probabilidade apresentadas coincidem, ou seja, chega-se no estado estacionário. Assim, como esperado, a probabilidade de encontrar o sistema na região correspondente ao segundo mínimo do potencial ($x > 0$) é maior do que encontrá-lo na região correspondente ao primeiro mínimo ($x < 0$).

Da mesma forma que para o potencial biestável assimétrico, o tempo característico t_c foi calculado para o ajuste assimétrico. Nesse caso, o critério estabelecido quando o estado estacionário é alcançado foi $\Delta N(t) \approx -0,95896$, pois a distribuição de probabilidade no estado estacionário não está igualmente distribuída entre os mínimos do potencial e, é mais provável encontrar o sistema depois da barreira de energia quando $x > 0$. Na figura 13 estão apresentados os valores de t_c versus a condição inicial x_0 para o ajuste assimétrico.

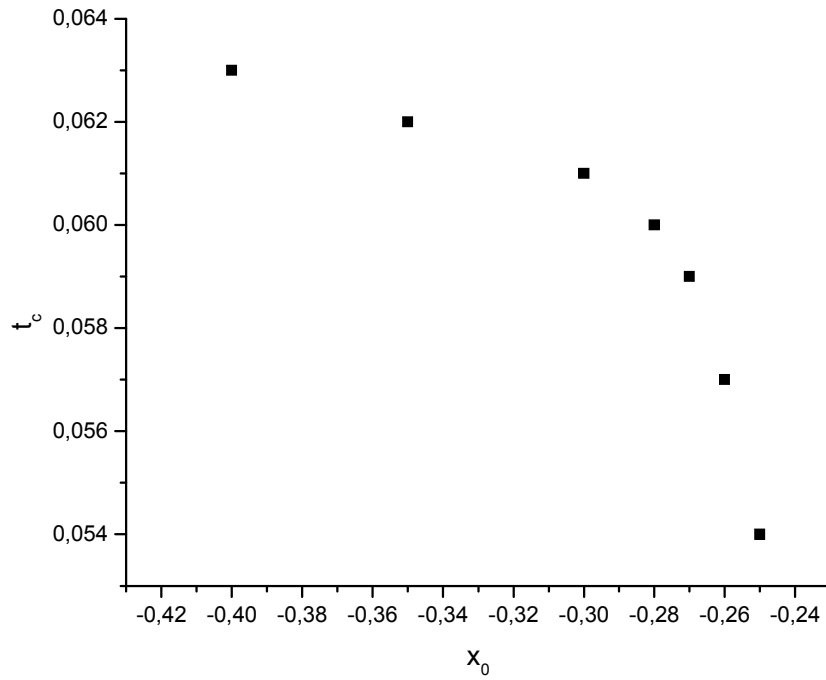


Figura 13: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0 .

Analisando a figura 13, nota-se que t_c decresce com o aumento dos valores da condição inicial x_0 , ou seja, quando x_0 se aproxima da barreira de energia. Cálculos adicionais de tempos característicos para diferentes temperaturas foram realizados objetivando confirmar o comportamento geral mostrado nessa figura. Esses resultados estão apresentados no apêndice C.

CAPÍTULO 8

PARÂMETROS DEPENDENTES DA TEMPERATURA

Nas seções anteriores foram apresentados estudos realizados para diferentes perfis de energia livre $F(x)$. As funções analisadas mostram ser uma boa alternativa para modelar o processo de enovelamento de proteínas a partir do ajuste de parâmetros dos valores de energia livre que emergem de simulações computacionais. A partir das expressões sugeridas para $F(x)$ e os resultados encontrados, tanto para o caso em que os mínimos são simétricos quanto para o caso em que os mínimos são assimétricos, é possível mapear a energia livre $F(x)$ em uma função fazendo um dos parâmetros dependentes da temperatura.

Nesse sentido, a energia livre é dada por:

$$F(x) = ax^4 + b(T/T_c)x^3 + cx^2, \quad (8.1)$$

em que $a > 0$, $c < 0$ e $b(T/T_c)$ é uma função que depende da temperatura, ou seja,

$$b(T/T_c) = \begin{cases} 0 & T = T_c \\ > 0 & T > T_c \\ < 0 & T < T_c \end{cases}. \quad (8.2)$$

Assim, uma forma simples para $b(T/T_c)$ é a função degrau. Entretanto, para suavizar a curva, evitando descontinuidades no modelo, a sugestão é escrever:

$$b(T/T_c) = C \tanh\left(\frac{T}{T_c} - 1\right), \quad (8.3)$$

em que C é uma constante. A função acima incorpora as propriedades desejadas, equação (8.2), e fornece elementos para que a energia livre varie suavemente com T/T_c .

Utilizando o modelo descrito, foram realizados alguns ajustes dos valores de energia livre obtidos de simulações computacionais em uma função polinomial da forma: $F(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2$. A figura 14 ilustra os ajustes realizados para diferentes valores

de temperatura, sendo a temperatura de transição $T_c = 1,112$. Quando $b = 0$ este tipo de ajuste parece descrever melhor o processo estudado na temperatura de transição, em que os mínimos da curva de energia livre são simétricos.

Os valores das constantes dos novos ajustes realizados, para diferentes valores de T , estão apresentados na tabela abaixo.

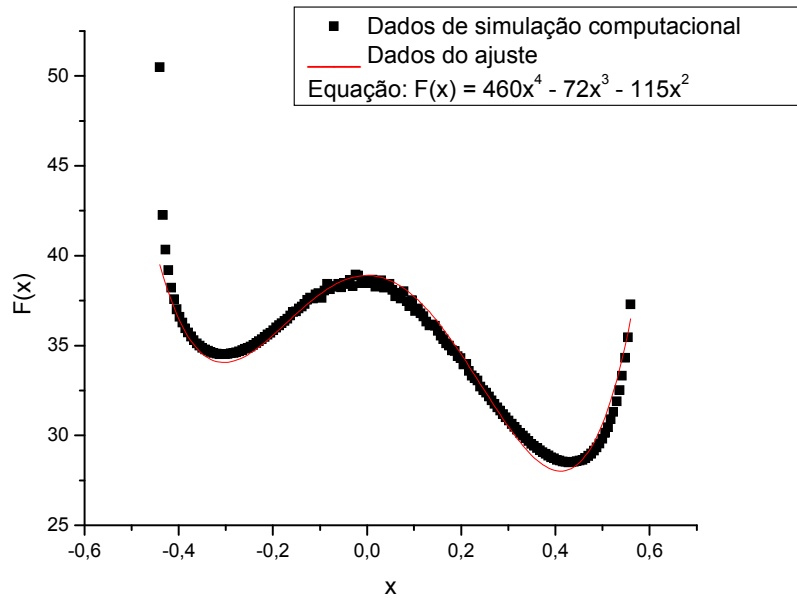
Tabela 4: Parâmetros ajustados, a , b e c , e valores de temperatura.

T	a	b	c
1,064	460	-72	-115
1,080	460	-48	-115
1,112	460	0	-115
1,130	460	27	-115

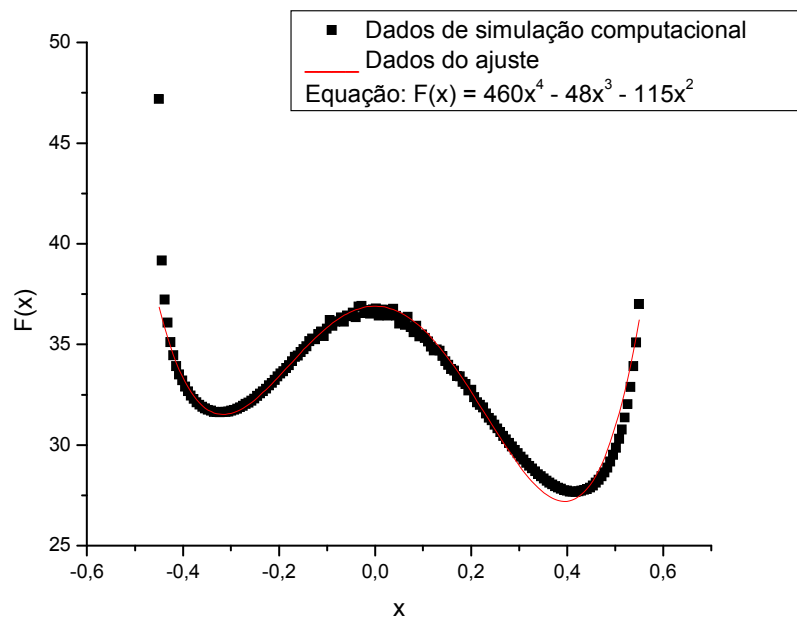
Considerando a temperatura de transição $T_c = 1,112$, em que $b = 0$, temos que:

$$b(T/T_c) \cong 1669 \tanh\left(\frac{T}{1,112} - 1\right). \quad (8.4)$$

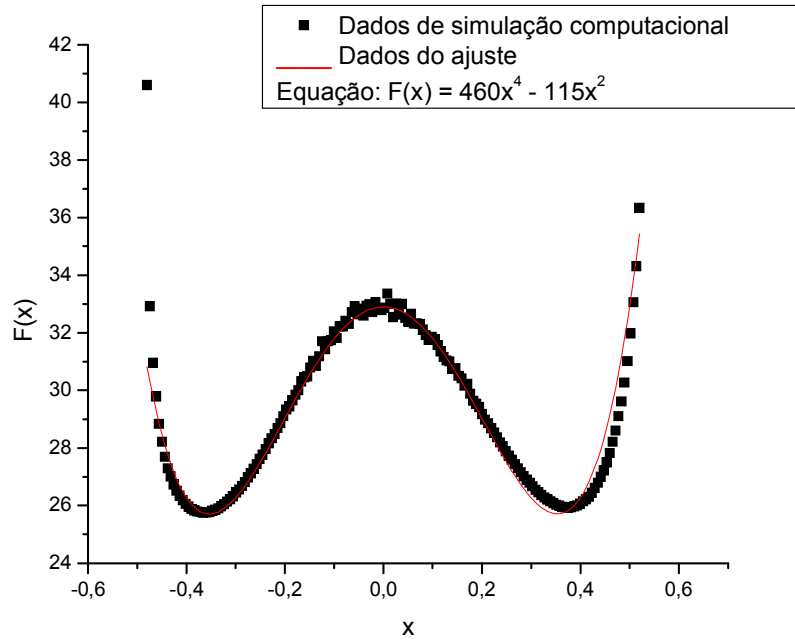
Para $T = 1,064$:



Para $T = 1,080$:



Para $T = 1,112$:



Para $T = 1,130$:

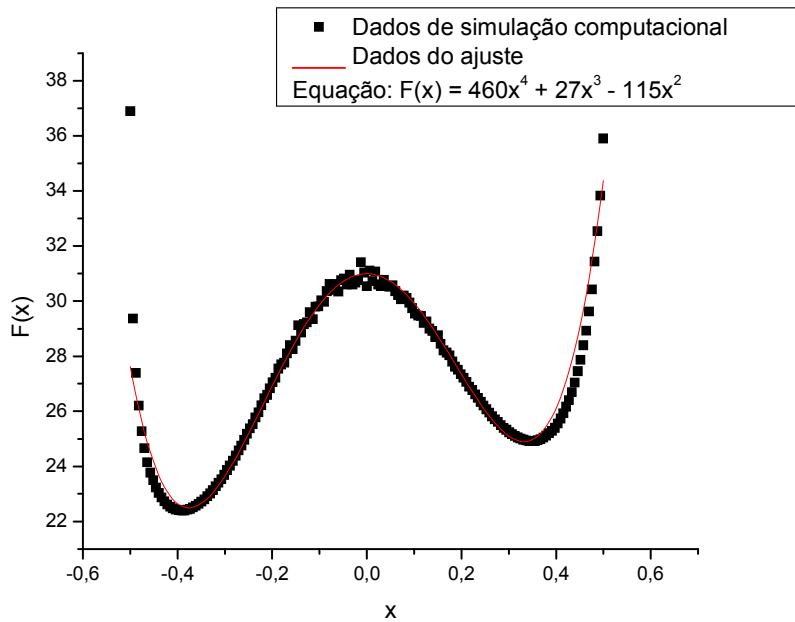


Figura 14: Valores de energia livre obtidos de simulações computacionais e ajustes de parâmetros realizados versus a coordenada de reação para diferentes valores de temperatura.

Assim, podemos descrever o processo de envelhecimento em termos de uma função $F(x)$ com um dos parâmetros dependente da temperatura. Dessa forma, o modelo apresentado permite estudar a dinâmica de envelhecimento não somente na temperatura de transição, mas também antes e depois da temperatura de transição, casos em que os mínimos são assimétricos com respeito à profundidade dos poços.

CAPÍTULO 9

TEMPO DE RELAXAÇÃO

A partir da descrição apresentada no capítulo anterior, foram calculados os valores do tempo de relaxação do processo de envelhecimento para diferentes valores de temperatura. Os perfis de energia livre estudados permitiram encontrar a solução da equação de Fokker-Planck para diferentes valores de temperatura que caracterizam o processo [30].

Através das curvas de distribuição de probabilidade, foi possível obter os valores de ΔN para diversos valores de tempo t . Os valores de ΔN variam com o tempo até que o estado estacionário seja alcançado. O procedimento utilizado para calcular ΔN é o mesmo apresentado no capítulo 6. Os valores de ΔN obtidos foram utilizados para traçar uma curva de ΔN versus t , cujo perfil é de uma exponencial decrescente. Nessa curva, realizou-se um ajuste exponencial do tipo: $\Delta N = A e^{-t/\tau} + C$, em que A e C são constantes e τ o tempo de relaxação do processo de envelhecimento. Para cada temperatura escolhida, os valores de τ foram obtidos para $x_0 = -0,3$ quando $T < T_c$ e $x_0 = 0,3$ quando $T > T_c$. Os valores da condição inicial x_0 foram escolhidos, a fim de manter a simetria no cálculo realizado, ou seja, a distribuição de probabilidade inicial encontra-se sempre no mínimo mais raso do potencial sob análise.

Na figura 15 estão apresentados os valores de ΔN versus o tempo t , calculados a partir das curvas de distribuição de probabilidade obtidas, para o caso em que $T = 1,080$. Essa figura exemplifica os cálculos realizados para obter o valor de τ para os diferentes valores de temperatura.

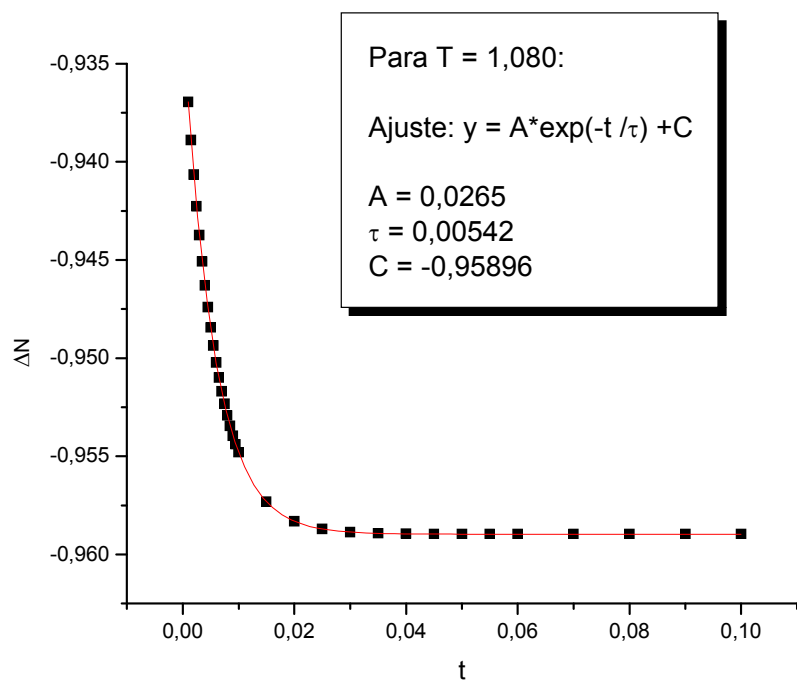
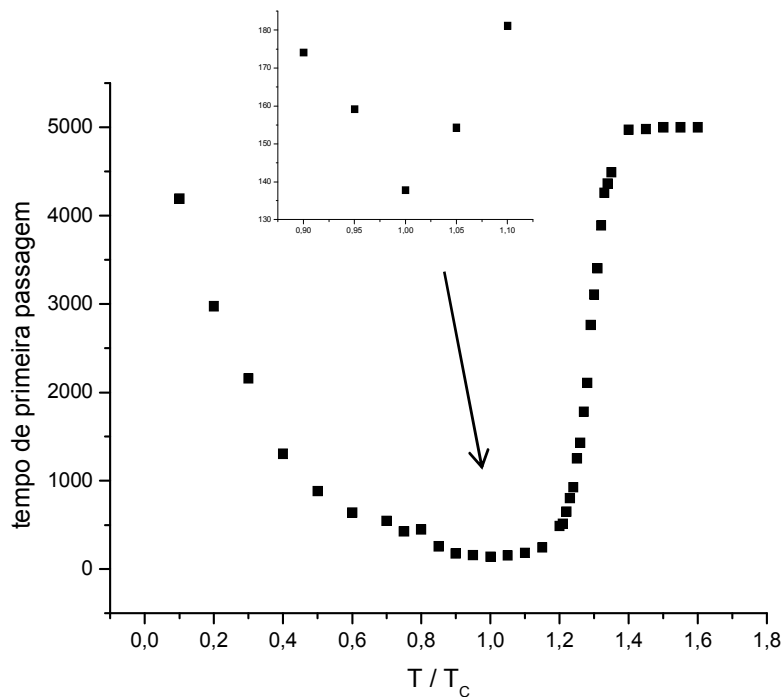


Figura 15: ΔN versus t para $T = 1,080$.

Os valores de τ obtidos para alguns valores de temperatura estão apresentados na figura 16. Da análise dessa figura, observa-se que o tempo de relaxação τ decresce com o aumento da temperatura para valores de $T < T_c$. Para valores de $T > T_c$, os valores de τ aumentam com o aumento da temperatura T .



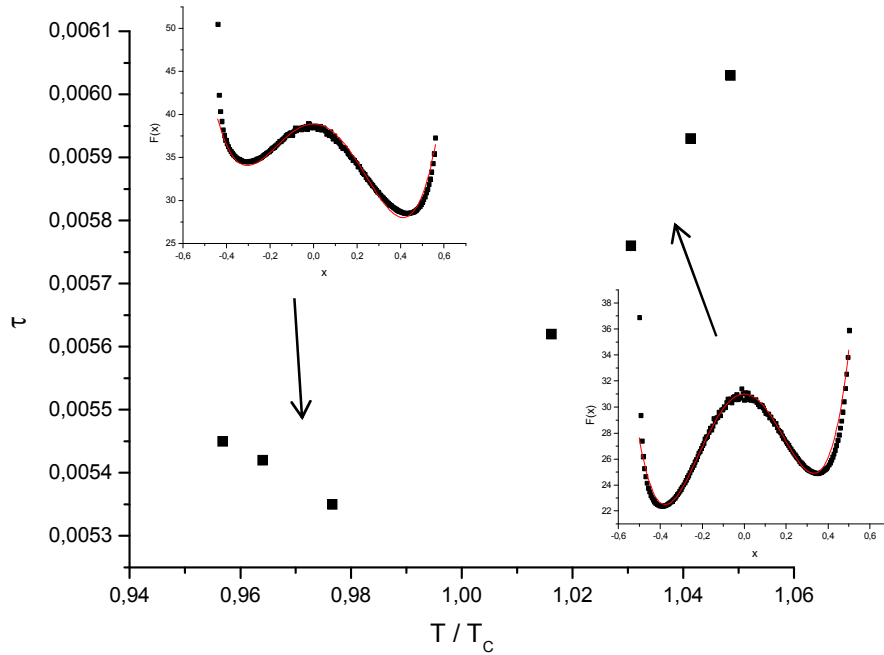


Figura 16: Tempo de primeira passagem versus T/T_c obtido de simulações computacionais e tempo de relaxação τ versus T/T_c .

O procedimento desenvolvido não permite obter o tempo de relaxação do processo para temperaturas próximas a crítica, $T_c = 1,112$. Isso ocorre devido à abordagem utilizada estar centrada na migração do sistema do estado desenovelado para o estado enovelado ou vice-versa. Entretanto, na temperatura crítica o potencial é simétrico e não há migração total da distribuição de probabilidade de um mínimo para o outro o que invalida o critério adotado para ΔN no estado estacionário (vide capítulo 7).

O perfil da curva de tempo de relaxação τ versus T/T_c (figura 16), obtida através do método proposto, é parecido com o perfil apresentado a partir do método de simulação computacional [31]. A abordagem utilizada para calcular o tempo de relaxação nos métodos é diferente, porém as curvas apresentam o mesmo comportamento qualitativo.

Assim, o resultado obtido através do método proposto correlaciona com os resultados do método utilizado na simulação computacional.

Dessa forma, podemos concluir que os resultados obtidos a partir do método proposto neste trabalho reproduzem os mecanismos de enovelamento, sendo que o perfil encontrado é confiável, uma vez que as barreiras de energia utilizadas coincidem com as barreiras de energia fornecidas pelo método experimental de simulação computacional.

CONCLUSÕES

No início deste trabalho é apresentado um estudo referente ao método de solução da equação de Fokker-Planck, bem como sua conexão com o processo de envelhecimento de proteínas. Dessa forma, é possível determinar a forma geral do potencial efetivo usado para descrever o processo de envelhecimento de proteínas a ser usado no estudo da solução da equação de Fokker-Planck. A relação entre essa equação com a equação de Schrödinger permite escrever as soluções de forma analítica, embora aproximada pelo uso do Método Variacional. A partir dos resultados fornecidos por simulações computacionais observou-se que é possível ajustar os dados de energia livre em funções tipo polinomiais e tratar o processo de envelhecimento de proteínas analiticamente para diferentes valores da temperatura.

Em seguida, é feita uma extensão dos resultados anteriores sobre o perfil de energia livre. Dessa forma, é possível determinar a forma geral para $F(x)$ com apenas um dos parâmetros dependentes da temperatura. Identificando $F(x)$, o potencial efetivo pode ser escrito e uma solução geral da equação de Fokker-Planck pode ser encontrada. Assim, a abordagem sugerida mostrou que o processo pode ser tratado analiticamente e que é possível obter a solução geral da equação de Fokker-Planck e descrever o envelhecimento em diferentes temperaturas.

No uso do superpotencial como artifício para obter as funções de onda teste junto ao Método Variacional é possível também comparar os potenciais envolvidos, originais e aproximados. Esse processo, embora não explícito aqui, foi realizado a cada passo na construção da hierarquia aproximada de Hamiltonianos e serviu de teste adicional para balizar o superpotencial sugerido e, conseqüentemente, a função teste usada.

A abordagem desenvolvida anteriormente permitiu determinar a solução geral da equação de Fokker-Planck para o processo de envelhecimento de proteínas. A partir da distribuição de probabilidade obtida é possível calcular o tempo característico do processo de envelhecimento para diferentes valores da condição inicial, assim como se obtêm novos resultados de tempos característicos para o envelhecimento proteico para diferentes valores de temperatura. Além disso, também se identifica os tempos de relaxação desse processo.

Dessa maneira, podemos concluir que o método de solução da equação de Fokker-Planck apresentado pode ser utilizado para estudar o processo de envelhecimento de proteínas. A partir de um ajuste dos valores de energia livre por uma função tipo

polinomial é possível mapear o potencial relacionado ao processo de envelhecimento em potenciais biestáveis e, assim obter os tempos característicos do processo. Também é possível mapear a energia livre do processo de envelhecimento em uma função polinomial com um dos parâmetros dependentes da temperatura, o que permite analisar o processo de envelhecimento de forma mais ampla e estudar o comportamento do sistema em diferentes temperaturas e sua dependência temporal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Reif, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill (1985).
- [2] Junker, G., *Supersymmetric Methods in Quantum and Statistical Physics*, Springer (1996).
- [3] Bryngelson, J. D., Wolynes, P. G., Intermediates and barrier crossing in a random energy model (with applications to protein folding), *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 6902.
- [4] Onuchic, J. N., Luthey-Schulten, Z., Wolynes, P. G., Theory of Protein Folding: The Energy Landscape Perspective, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 48 (1997) 545.
- [5] Schulten, K., Schulten, Z., Szabo, A., Dynamics of Reactions Involving Diffusive Barrier Crossing, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 4426.
- [6] Jun, B., Weaver, D. L., One-dimensional potential barrier model of protein folding with intermediates, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 418.
- [7] Hinczewski, M., von Hansen, Y., Dzubiella, J., Netz, R. R., How the diffusivity profile reduces the arbitrariness of protein folding free energies, *J. Chem. Phys.*, 132 (2010) 245103.
- [8] Socci, N. D., Onuchic, J. N., Wolynes, P. G., Diffusive dynamics of the reaction coordinate for protein folding funnels, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 5860.
- [9] Carvalho, S. J., First-order-like transition in salt-induced macroion-polyelectrolyte desorption, *EPL*, 92 (2010) 18001.
- [10] Tomé, T., Oliveira, M. J., *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, São Paulo, Edusp (2001).
- [11] Risken H., *The Fokker-Planck Equation: Method of Solution and Applications*, Berlin, Springer (1989).
- [12] Ho, C. L., Sasaki, R., Quasi-exactly solvable Fokker-Planck equations, *Ann. Phys.*, 323 (2008) 883.
- [13] Araujo, M. T., Drigo Filho, E., A general solution of the Fokker-Planck equation, *Journal of Statistical Physics*, 146 (2012) 610.
- [14] Cooper, F., Khare, A., Sukhatme, U., *Supersymmetry in Quantum Mechanics*, Singapore, World Scientific (2001).
- [15] Drigo Filho, E., *Supersimetria aplicada à Mecânica Quântica*, São Paulo, ed. unesp (2009).
- [16] Lage, E. J. S., *Física Estatística*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian (1995).

- [17] Reichl, L. E., *A Modern Course in Statistical Physics*, New York, J. Wiley (1998).
- [18] Witten, E., Dynamical Breaking of Supersymmetry, *Nucl. Phys. B*, 185 (1981) 513.
- [19] Cooper, F., Khare, A., Sukhatme, U., *Supersymmetry in Quantum Mechanics*, Singapore, World Scientific (2001).
- [20] Drigo Filho, E., *Supersimetria Aplicada à Mecânica Quântica*, ed. unesp (2009).
- [21] Drigo Filho, E., Ricotta, R. M., Morse potential energy spectra through the variational method and supersymmetry, *Phys. Lett. A*, 269 (2000) 269.
- [22] Schiff, L. I., *Quantum Mechanics*, Singapore, McGraw-Hill (1968).
- [23] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, Englewood Cliffs, Prentice Hall (1991).
- [24] Drigo Filho, E., Ricotta, R. M., *Mod. Phys. Lett. A*, 15 (2000) 1253.
- [25] Drigo Filho, E., Ricotta, R. M., *Phys. Lett. A*, 320 (2003) 95.
- [26] Faccioli, P., Sega, M., Pederiva, F., Orland, H., Dominant Pathways in Protein Folding, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 108101.
- [27] Murphy, T. J., Aguirre, J. L., Brownian Motion of N Interacting Particles. I. Extension of the Einstein Diffusion Relation to the N-Particle Case, *The Journal of Chemical Physics*, 57 (1972) 2098.
- [28] Jun, B., Weaver, D. L., One-dimensional potential barrier model of protein folding with intermediates, *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 418.
- [29] Polotto, F. Araujo, M. T., Drigo Filho, E. Solutions of the Fokker-Planck equation for a Morse isospectral potential, *J. Phys. A: Math. Theor.*, 43 (2010) 015207.
- [30] Caldas, D., Chahine, J., Drigo Filho, E., The Fokker-Planck equation for a bistable potential, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 412 (2014) 92.
- [31] Oliveira, R. J., Whitford, P. C., Chahine, J., Leite, V. B. P., Wang, J., Coordinate and time-dependent diffusion dynamics in protein folding, *Methods*, 52 (2010) 91.

APÊNDICE A

AUTOVALORES NEGATIVOS

Como mostrado na seção 2.2, a equação de Fokker-Planck pode ser escrita em termos de um operador ω . Na seção 2.3 é mostrado que este operador não é hermitiano e que através de uma transformação específica é possível obter a partir dele um operador κ que é hermitiano.

Os operadores hermitianos possuem três propriedades: os autovalores são reais, as autofunções são ortogonais e formam um conjunto completo de funções. Esta última propriedade justifica a expansão feita em (2.2.7). Nesse sentido, a partir da forma encontrada para o operador hermitiano κ (2.3.7), é possível demonstrar que os autovalores da somatória (2.2.8) são negativos. Para isso basta mostrar que

$$\int \psi(x)\kappa\psi(x)dx \leq 0. \quad (A.1)$$

Inicialmente reescrevemos a equação (2.3.9) utilizando a relação (2.3.8), de onde obtemos que

$$f(x) = \frac{\Gamma}{\psi_0} \frac{\partial \psi_0}{\partial x} \quad (A.2)$$

e

$$\frac{f^2}{\Gamma} = \Gamma \left(\frac{\psi_0'}{\psi_0} \right)^2. \quad (A.3)$$

A derivada da equação (A.2) em relação à x é

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \Gamma \left\{ -\frac{\psi_0'}{\psi_0^2} + \frac{\psi_0''}{\psi_0} \right\}, \quad (A.4)$$

em que $\psi_0' = \frac{\partial \psi_0}{\partial x}$ e $\psi_0'' = \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x^2}$.

Substituindo (A.3) e (A.4) em (2.3.9) é possível eliminar $f(x)$ e escrever a equação (2.3.9) na forma

$$\kappa\psi = \frac{\Gamma}{2} \left(\psi'' - \frac{\psi}{\psi_0} \psi_0'' \right). \quad (\text{A.5})$$

Rearranjando os termos, obtemos

$$\kappa\psi = \frac{\Gamma}{2} \frac{1}{\psi_0} (\psi'' \psi_0 - \psi \psi_0'') = \frac{\Gamma}{2} \frac{1}{\psi_0} \left(\psi_0^2 \left(\frac{\psi}{\psi_0} \right)' \right)'. \quad (\text{A.6})$$

Assim, substituindo $\kappa\psi$ na integral (A.1) chegamos à relação

$$\int \psi \kappa \psi dx = \frac{\Gamma}{2} \int \left(\frac{\psi}{\psi_0} \right) \left(\psi_0^2 \left(\frac{\psi}{\psi_0} \right)' \right)' dx \quad (\text{A.7})$$

e, integrando uma vez por partes, temos

$$\int \psi \kappa \psi dx = -\frac{\Gamma}{2} \int \psi_0^2 \left(\left(\frac{\psi}{\psi_0} \right)' \right)^2 dx \leq 0. \quad (\text{A.8})$$

O termo de superfície $\frac{\Gamma}{2} \psi \psi_0 \left(\frac{\psi}{\psi_0} \right)'$ se anula tendo em vista as condições de contorno $J(a, t) = J(b, t) = 0$, como apresentada na seção 2.1.

Em conclusão, a equação (A.8) indica que o valor esperado de κ é sempre negativo ou nulo como esperávamos.

APÊNDICE B

OBTENÇÃO DO OPERADOR κ DE FORMA SEMELHANTE AO OPERADOR HAMILTONIANO

A equação (2.3.9) é obtida desenvolvendo a equação (2.3.7). Para mostrar esse desenvolvimento, primeiro desenvolvemos o termo correspondente a primeira derivada da equação (2.3.7), aplicando a regra da cadeia, temos

$$\kappa\psi_l = \frac{1}{\psi_0} \left\{ -f\psi_0 \frac{\partial\psi_l}{\partial x} - f\psi_l \frac{\partial\psi_0}{\partial x} - \psi_0\psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\psi_0\psi_l) \right\}. \quad (B.1)$$

Abrindo a segunda derivada da equação (B.1) em duas derivadas de primeira ordem, encontramos

$$\kappa\psi_l = \frac{1}{\psi_0} \left\{ -f\psi_0 \frac{\partial\psi_l}{\partial x} - f\psi_l \frac{\partial\psi_0}{\partial x} - \psi_0\psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial}{\partial x} (\psi_0\psi_l) \right] \right\}, \quad (B.2)$$

ou melhor,

$$\kappa\psi_l = \frac{1}{\psi_0} \left\{ -f\psi_0 \frac{\partial\psi_l}{\partial x} - f\psi_l \frac{\partial\psi_0}{\partial x} - \psi_0\psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi_0 \frac{\partial\psi_l}{\partial x} + \psi_l \frac{\partial\psi_0}{\partial x} \right] \right\}. \quad (B.3)$$

Desenvolvendo a derivada e dividindo a equação (B.3) por ψ_0 , obtemos

$$\kappa\psi_l = -f \frac{\partial\psi_l}{\partial x} - \frac{f\psi_l}{\psi_0} \frac{\partial\psi_0}{\partial x} - \psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{2}{\psi_0} \frac{\partial\psi_0}{\partial x} \frac{\partial\psi_l}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi_l}{\partial x^2} + \frac{\psi_l}{\psi_0} \frac{\partial^2\psi_0}{\partial x^2} \right]. \quad (B.4)$$

Rearranjando os termos da equação acima, podemos escrever que

$$\begin{aligned} \kappa\psi_l = & \\ & -f \frac{\partial\psi_l}{\partial x} - f\psi_l \frac{\partial(\ln\psi_0)}{\partial x} - \psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \left[2 \frac{\partial(\ln\psi_0)}{\partial x} \frac{\partial\psi_l}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi_l}{\partial x^2} + \frac{\psi_l}{\psi_0} \frac{\partial^2\psi_0}{\partial x^2} \right]. \end{aligned} \quad (B.5)$$

Para simplificar a equação (B.5), basta lembrar que $P(x) = \phi_0(x) = \psi_0(x)^2$, isto é, $\psi_0(x) = \sqrt{P(x)}$. Aplicando o logaritmo em ambos os lados, temos que

$$\ln \psi_0(x) = \frac{1}{2} \ln P(x). \quad (B.6)$$

Derivando essa igualdade em relação à x ,

$$\frac{\partial}{\partial x} (\ln \psi_0(x)) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (\ln P(x)). \quad (B.7)$$

Usando a equação (2.1.9) referente à solução estacionária da equação de Fokker-Planck, apresentada na seção 2.1, a equação acima pode ser reescrita como, equação (2.3.8),

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln \psi_0(x) = \frac{f(x)}{\Gamma}, \quad (B.8)$$

ou ainda,

$$\frac{\partial\psi_0(x)}{\partial x} = \frac{f(x)\psi_0(x)}{\Gamma}. \quad (B.9)$$

Substituindo a relação (B.8) na equação (B.5), chegamos a

$$\kappa\psi_l = -f \frac{\partial\psi_l}{\partial x} - f\psi_l \frac{f}{\Gamma} - \psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \left[2 \frac{f}{\Gamma} \frac{\partial\psi_l}{\partial x} + \frac{\partial^2\psi_l}{\partial x^2} + \frac{\psi_l}{\psi_0} \frac{\partial^2\psi_0}{\partial x^2} \right]. \quad (B.10)$$

Simplificando os termos, esta torna-se

$$\kappa\psi_l = -\frac{f^2\psi_l}{\Gamma} - \psi_l \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \psi_l}{\partial x^2} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\psi_l}{\psi_0} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x^2}. \quad (B.11)$$

Para finalizar, o termo $\frac{1}{\psi_0} \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x^2}$ da equação (B.11) pode ser reescrito utilizando a equação (B.9), de forma que:

$$\frac{1}{\psi_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial x} \right) = \frac{1}{\psi_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{f\psi_0}{\Gamma} \right) = \frac{f^2}{\Gamma} + \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial f}{\partial x}. \quad (B.12)$$

Portanto, aplicando a relação acima na equação (B.11), temos que

$$\kappa\psi_l = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{f^2\psi_l}{\Gamma} - \psi_l \frac{\partial f}{\partial x} \right\} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \psi_l}{\partial x^2}. \quad (B.13)$$

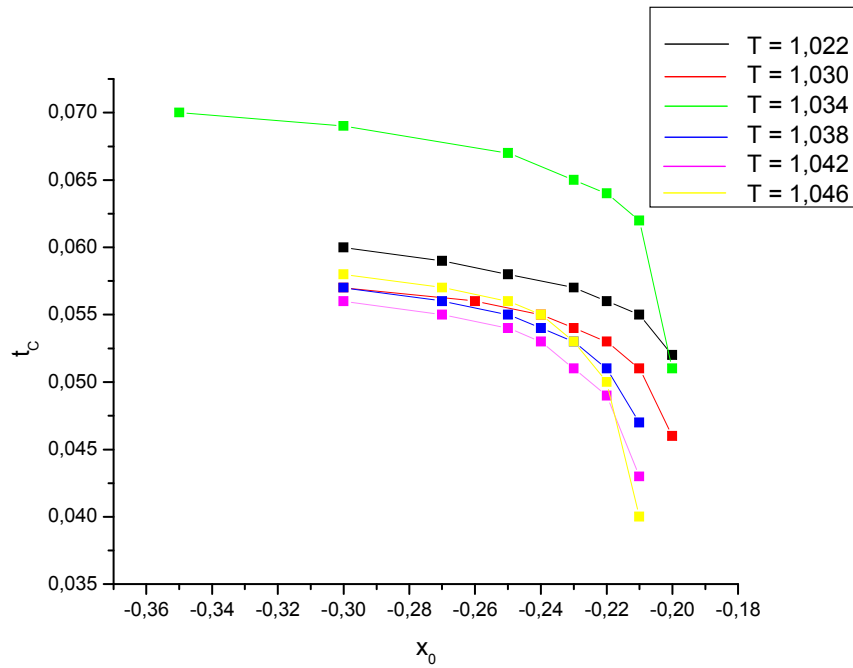
Esta equação corresponde à equação (2.3.9), que é a forma desejada para o operador hermitiano κ , usado para escrever a forma hermitiana da equação de Fokker-Planck, através da relação: $\kappa\psi_l(x) = \Lambda_l\psi_l(x)$, e que se assemelha à equação de Schrödinger.

APÊNDICE C

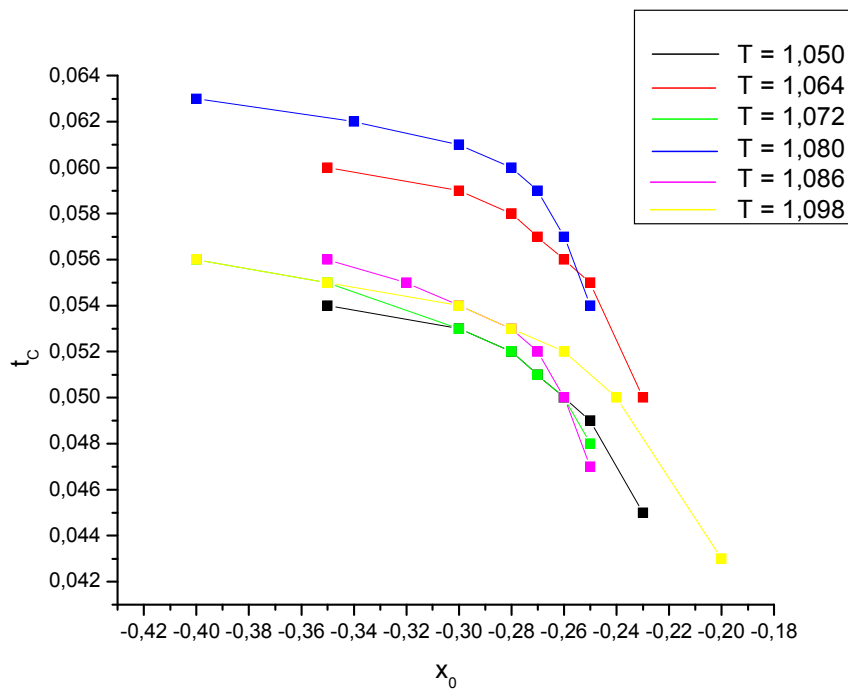
TEMPO CARACTERÍSTICO

Como apresentado no capítulo 7, a fim de observar a evolução temporal do sistema para diferentes temperaturas foram calculadas as probabilidades totais em função do tempo através das integrais do lado esquerdo ($x < 0$), N_1 , e do lado direito ($x > 0$), N_2 , da distribuição de probabilidade (equação (6.17) [28]), conforme indicado pelas equações (6.18) e (6.19). O critério adotado para se determinar o estado estacionário nos cálculos realizados é observar que $\Delta N(t) = N_1(t) - N_2(t)$ não variar com o tempo. Nos casos estudados, a probabilidade não está igualmente distribuída entre os mínimos e o tempo característico, t_c , define a condição para o sistema atingir o equilíbrio. A partir do estudo de t_c é possível analisar o comportamento da distribuição de probabilidade em diferentes condições iniciais x_0 , quando o estado estacionário é atingido. Em outras palavras, é possível observar a evolução temporal do sistema para diferentes valores da condição inicial x_0 .

Os resultados obtidos usando o procedimento descrito acima estão apresentados na figura C.1 onde as curvas mostram os valores de t_c versus a condição inicial adotada x_0 para diferentes valores de temperatura. Notam-se resultados para um conjunto de valores de temperatura mais baixos que a temperatura crítica (figura C.1a) e para valores próximos à temperatura crítica (figura C.1b), em que $T_c = 1,112$.



(a)



(b)

Figura C.1: Tempo característico t_c versus a condição inicial x_0 para diferentes valores de temperatura: (a) temperaturas mais baixas que a temperatura crítica, (b) temperaturas próximas à temperatura crítica.

Analisando as curvas apresentadas na figura C.1 observa-se que o tempo característico t_c decresce acentuadamente com a condição inicial x_0 , ou seja, quanto mais próximo a distribuição inicial estiver do pico da barreira de potencial, menor é o tempo de passagem. Esse comportamento é observado para todos os resultados encontrados, ou seja, t_c diminui com a condição inicial x_0 , conforme os valores de x_0 se aproximam da barreira de energia.