

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE FÍSICA**

DIEGO FRANKIN DE SOUZA VERAS

**Sólitons em Macromoléculas Poliméricas
Helicoidais**

FORTALEZA

2012

DIEGO FRANKIN DE SOUZA VERAS

Sólitons em Macromoléculas Poliméricas Helicoidais

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Alberto Santos Almeida

FORTALEZA

2012

Agradecimentos

À minha noiva Soraya pelo grande encorajamento e apoio.

Ao professor Carlos Alberto pela orientação, amizade e principalmente, pela paciência.

Aos professores do Departamento de Física pelos seus ensinamentos e aos funcionários do curso, que durante esses anos, contribuíram de algum modo para o nosso enriquecimento pessoal e profissional.

À Luciana Angélica e ao Aristeu pelas revisões, sugestões e auxílios nos capítulos desta dissertação.

Devo agradecimentos especiais ao Victor Santos pela grande ajuda computacional. Meus eternos agradecimentos. Te devo um caixa de Heineken!

A todos os demais colegas do LASSCO pela amizade companheirismo e discussões sobre Física e vários outros assuntos: Brother, Hudson, Luiz José, Pikachu, Euclides (Ôôôôôcrídis), Samuel, Júlio César (Xxxxxúlio) e Davi).

Aos demais colegas do departamento pelas diversas discussões sobre Física e vários outros assuntos (Saulo, Heitor, Rilder, Diego Rabelo, Josias, Jorge Roberto, Baixinho, Cristiano Balbino, Anselmo e mais um bocado que não me recordo no momento)

Não podia deixar de agradecer ao Reginaldo (Broooooooooooooou...) pelo fornecimento de café.

Devo agradecimentos especiais ao Google, pois sem ele este trabalho não teria se iniciado, e mais do que especiais ao Black Sabbath por ter lançado seu Debut em 1970. Impossível fazer tantas contas e tantas linhas de códigos de programação sem um bom Heavy Metal no mp3 player.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, bem como a Universidade Federal do Ceará.

A todos, uma breve saudação: “Uhuu”

*Shout it out
And play it loud
Cause this is what it's all about
Heavy Metal
Heavy Metal never dies!*

Resumo

Um dos desafios da Física Teórica é a tentativa de explorar como seus conceitos e técnicas podem ser aplicados à Biologia para descrever a dinâmica da matéria viva. A complexidade da estrutura e organização dos sistemas biológicos conduz a efeitos não-lineares onde é possível a manifestação de mecanismos solitônicos. Uma forma atrativa de se estudar a propagação de energia vibracional em biopolímeros, tais como proteínas, é baseada em modelos de redes não-lineares. Na década de 1970, Davidov sugeriu que os modos de vibrações intramoleculares de uma proteína estão relacionados às interações presentes nas deformações de sua estrutura e propagam ao longo da cadeia polipeptídica com velocidade constante. Este é um comportamento de ondas solitárias (soluções de certas classes de equações de onda não-lineares). Os modelos básicos utilizados para se estudar a dinâmica não linear de macromoléculas poliméricas trabalham com redes anarmônicas unidimensionais. No entanto, tais moléculas são tridimensionais e é necessário levar em conta não apenas deslocamentos longitudinais mas também deslocamentos transversais à cadeia. Com base no fato de que, no estado fundamental, uma macromolécula polimérica assume a forma de uma hélice, estudamos um modelo físico que descreve a dinâmica não linear de polímeros, em particular, para uma proteína alfa-hélice, tratando com interações entre monômeros de diferentes ciclos da hélice, responsáveis por estabilizar a geometria espiral da molécula. As soluções numéricas das equações dinâmicas obtidas para esta cadeia mostram que o modelo suporta soluções do tipo sóliton. Analizamos ainda quais os valores aceitáveis dos parâmetros livres para que estas soluções existam. Mostramos de que forma os sólitons representam uma torção na molécula e como suas dinâmicas descrevem a propagação desta torção ao longo da cadeia protéica.

Abstract

One of the challenges of Theoretical Physics is the attempt of exploring how its concepts and techniques can be applied to Biology to describe the dynamics of living matter. The complexity of the structure and organization of biological systems leads to nonlinear effects where manifestations of solitonic mechanisms are possible. An attractive way to study the propagation of vibrational energy in biopolymers such as proteins, is based on nonlinear lattices models. In the decade 1970, Davidov suggested that intramolecular vibrations modes in protein are related with interactions in the deformation of its structure and propagate along the polypeptide chain with constant velocity. This is a behavior of solitary waves (solutions of certain classes of non-linear wave equations). The basic models used to study the nonlinear dynamics of macromolecular polymer works with one-dimensional anharmonic lattices. However, these molecules are three dimensional and is necessary to take into account not only longitudinal displacements but also transverse displacements of the chain. Based on the fact that, on the ground state, a macromolecular polymer takes a helical shape, we study a physical model that describes the nonlinear dynamics of polymers, in particular for a alpha-helical protein, treating with interactions between monomers of different helix, which is responsible for stabilizing the molecule's spiral geometry. The numerical solutions of the dynamical equations obtained for this chain show that the model supports soliton solutions. We yet analyze the acceptable values of the free parameters for these solutions to exist. We show how the solutions represent a twist in the molecule and how their dynamics describes the propagation of twist along the protein chain.

Sumário

1	Introdução	p. 8
2	Polímeros	p. 11
2.1	Estrutura de cadeias poliméricas	p. 11
2.2	Proteínas Alfa-Hélices	p. 14
2.3	Polímeros como uma cadeia aleatória	p. 16
2.4	Interações	p. 17
3	Ondas Solitárias e Sólitons	p. 19
3.1	A equação de Korteweg-de Vries (KdV)	p. 19
3.2	A equação de sine-Gordon	p. 21
3.3	O modelo $\lambda\phi^4$	p. 22
3.4	Equação de Schroedinger não-linear	p. 24
3.5	Carga Topológica	p. 26
3.6	Aplicações	p. 26
3.6.1	Junções Josephson	p. 27
3.6.2	DNA	p. 27
3.6.3	Grafeno	p. 27
3.6.4	Nanotubos de Carbono	p. 28
3.6.5	Plasma	p. 28
4	Métodos Numéricos	p. 30
4.1	Diferenças Finitas	p. 30

4.2	Métodos de Runge-Kutta	p. 31
4.2.1	O Método de Euler	p. 32
4.2.2	Métodos de Taylor de Ordem Superior	p. 33
4.2.3	Métodos de Runge-Kutta de Ordem Dois e Quatro	p. 34
4.3	Métodos de Solução de Sistemas Não-Lineares	p. 38
4.3.1	Análise de Convergência para Técnicas Iterativas	p. 38
4.3.2	O Método de Newton	p. 41
4.3.3	O Método de Broyden	p. 42
4.3.4	O Método do Gradiente Conjugado	p. 43
4.3.5	Método das Estimativas Descendentes	p. 46
4.4	Programas e Sub-rotinas	p. 47
5	Modelo Helicoidal de Macromoléculas Poliméricas	p. 49
5.1	Auto-organização e formação de estruturas helicoidais em polímeros . .	p. 49
5.1.1	Modelo discreto para a formação de estruturas helicoidais de polímeros	p. 50
5.2	O Modelo de Cadeia Anarmônica	p. 52
5.2.1	As equações de movimento	p. 54
5.3	Aproximação de baixas amplitudes. Relações de Dispersão	p. 59
6	Soluções Solitônicas em Proteínas Alfa-Hélice	p. 66
6.1	Obtenção dos perfis das soluções	p. 66
6.2	Parâmetro de anarmonicidade	p. 72
6.3	Faixa de valores para a velocidade do sóliton	p. 72
6.4	Perfil das soluções	p. 72
7	Conclusões e Perspectivas	p. 75
	Referências	p. 77

1 Introdução

A dinâmica não-linear trata sistemas que mudam com o tempo, regidos por equações diferenciais envolvendo altas ordens de potência e/ou formas funcionais complexas. Surge da necessidade de se descrever um determinado problema de forma mais realista. Uma característica fundamental da dinâmica não-linear é de que o princípio de superposição não é mais satisfeito e as variáveis não podem ser escritas como combinações lineares de componentes independentes. Geralmente, suas equações são difíceis de se resolver e, frequentemente, necessitam de métodos de soluções numéricas. Ao contrário disso temos a dinâmica linear, em que as taxas de variações das incógnitas são proporcionais às mesmas, resultando em comportamentos exponenciais ou senoidais e admitindo superposição.

Equações não-lineares podem ter como soluções *ondas solitárias*. Tais ondas caracterizam-se por serem localizadas e se propagarem com velocidade constante, sem dissipação de energia e sem alteração na sua forma. Há casos bem particular em que após emergirem de uma colisão, os pacotes de onda mantêm suas formas originais assintoticamente no tempo, a não ser por uma mudança de fase. Ondas Solitárias com essa característica adicional são chamadas de *Sólitons*.

O desenvolvimento da Física não-linear tem conduzido à descoberta de mecanismos solitônicos, capazes de determinar, a nível molecular eventos elementares para muitos processos físicos em sistemas moleculares ordenados, tais como os cristais [1]. Estes estudos foram iniciados em modelos básicos de cadeias anarmônicas unidimensionais [2]. Com isso, tornou-se possível observar que em sistemas com essas características as ondas solitárias representam um campo de deformação local que se propaga pela molécula.

Na década de 1970, Davydov e co-autores demonstraram que os sistemas de equações dinâmicas de um estado de excitação intramolecular em uma cadeia molecular unidimensional admite, na aproximação contínua, soluções solitônicas que descrevem uma quasi-partícula aprisionada (uma porção de energia vibracional do amido-1) que se propaga com

velocidade constante acompanhada por uma deformação local da cadeia [3]. Pouco depois Davidov propôs um mecanismo não-linear para o armazenamento e a transferência de energia vibracional (vibrações intrapeptídicas dos amidos-1) em proteínas alfa-hélices [4]. Um estudo numérico mais completo do problema foi feito por Scott [5], onde a formação de um sóliton em uma cadeia linear de comprimento finito foi investigada usando a excitação inicial como uma determinada deformação nos grupos peptídicos nos extremos da cadeia. Mostrou-se que, sob certas condições, um sóliton pode ser formado e se propagar ao longo da proteína com uma velocidade constante.

Em uma outra frente, foi proposto por Yomosa, em meados de 1985, uma teoria de redes não-lineares que modelava proteínas contidas nos músculos a fim de estudar mecanismos moleculares de contração muscular [6]. A partir daí foi possível observar que as fibras musculares possuem superestruturas de moléculas de miosina que contém duas alfa-hélices polipeptídicas. Além disso, viu-se que as equações dinâmicas obtidas são do tipo KdV¹ cujas soluções são ondas solitárias da forma secante hiperbólica.

Outra contribuição de Yomosa foi o pioneirismo em estudar moléculas de DNA no contexto dos sólitons [7]. A partir de suas observações, foi possível um tratamento completamente analítico, com soluções do tipo *kink* (funções da forma tangente hiperbólica). Com o objetivo de se ter uma descrição mais realista foram feitas extensões desse modelo, inclusive considerando soluções numéricas mais precisas [8]. Esses trabalhos foram fundamentais para se compreender o processo de transcrição da molécula de DNA, em que uma fita de RNA-mensageiro é produzida.

Contudo, nenhum dos modelos citados incluem a helicidade das macromoléculas em questão. Encontramos na literatura que Davidov considera a proteína alfa-hélice como três cadeias lineares arranjas de tal forma a imitarem a hélice. Já Yomosa e Yakushevich trabalham com uma aproximação linear da molécula de DNA. Assim, prosseguiremos com os estudos feitos na monografia [9] estudando sólitons em uma proteína alfa-hélice trabalhando diretamente com sua helicidade. Investigamos suas propriedades, estabilidades e valores aceitáveis dos parâmetros livres.

No capítulo 2, discutiremos um pouco a respeito de polímeros, mas apenas o necessário para a compreensão do trabalho. Falaremos de suas estruturas e dos tipos de interações existentes em um sistema de polímeros. Encerraremos o capítulo apresentando as principais características e propriedades de uma proteína alfa-hélice de modo a termos todos os valores dos parâmetros necessários para modelarmos a molécula por sistema físico.

¹Discutiremos a respeito desta equação mais adiante, na seção 3.1

Já no capítulo 3, abordaremos a teoria dos sólitons apresentando as principais equações e soluções, bem como suas aplicações em algumas áreas da Física.

Logo em seguida, no capítulo 4, estudaremos os métodos numéricos necessários para se resolver as equações que regem os movimentos internos da macromolécula. Basicamente, nos depararemos com dois tipos de problemas. O primeiro é um sistema de equações algébricas não-linear que será resolvido por métodos de minimização funcional. Este sistema surgirá ao procurarmos o perfil da onda solitária. O segundo é um problema de valor inicial resolvido pelos métodos de Runge-Kutta.

Em seguida, no capítulo 5, apresentaremos um modelo de cadeia anarmônica tridimensional de uma proteína alfa-hélice. Deduziremos as equações gerais de movimento e calcularemos as relações de dispersão de modo a obtermos a velocidade do som na macromolécula.

No capítulo 6, buscaremos numericamente por soluções sólitons deste modelo mostrando que elas representam uma leve torção na hélice. Através do procedimento numérico para a obtenção dessas soluções encontraremos a faixa de valores possíveis da velocidade dos sólitons e do parâmetro de anarmonicidade do potencial de Morse utilizado para modelar as interações de hidrogênio da molécula.

Finalmente, encerraremos o trabalho apresentando as conclusões e as perspectivas.

2 Polímeros

Neste capítulo apresentaremos os principais conceitos acerca dos polímeros, discutindo suas características e propriedades. Trataremos também a respeito da estrutura das proteínas, em particular uma proteína alfa-hélice.

2.1 Estrutura de cadeias poliméricas

O termo polímero, do grego *poly* (muitos) e *meros* (partes) designa uma grande molécula composta de repetições de unidades mais simples chamadas monômeros, do grego *mono* (um), conectadas por ligações covalentes, formando uma estrutura de cadeia ou rede. Tais moléculas resultam de um processo da química de polímeros conhecido como polimerização [10]. Devido a riqueza de informações que podem ser retiradas dessas estruturas elas constituíram uma nova área de estudo, a ciência de polímeros. Uma característica que os diferenciam bem são seus elevados pesos moleculares. Se tal macromolécula for formada por apenas uma espécie de monômero, chamamos esse produto de *homopolímero*. Por outro lado, quando é composta por mais de uma espécie de monômero fica denominado como *copolímero*. copolímero aleatório.

A estrutura física de um polímero é um fator importante que determina suas propriedades macroscópicas. A coluna vertebral é formada por carbonos com ligações covalentes que podem se duplas ou simples. Se duplas, existem dois tipos diferentes de estrutura: a *cis* e a *trans*. O primeiro termo é utilizado quando grupos constituintes iguais estão do mesmo lado da ligação dupla carbono-carbono, enquanto que o segundo aplica-se quando os mesmos constituintes estão posicionados de forma oposta (Fig. 1). Estas estruturas não podem ser alteradas por ações físicas, como rotações por exemplo, sem que haja uma quebra da ligação dupla. Quando as ligações forem simples, rotações dos monômeros são permitidas e para esses deslocamentos age um potencial de rotação interna (Fig. 2).

Polímeros podem ser classificados com base em suas formas estruturais macroscópicas

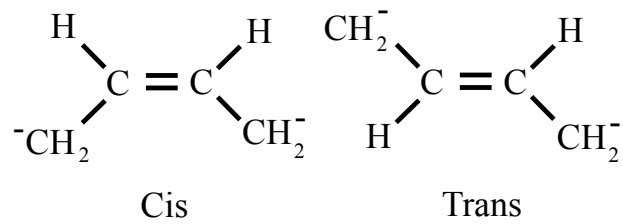


Figura 1: Estrutura *cis* e *trans* de um monômero.

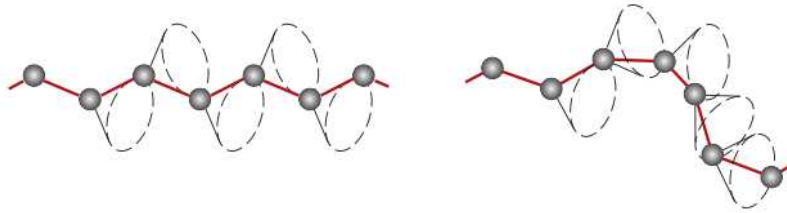


Figura 2: Ilustração da possibilidade de rotação dos monômeros (representados por esferas) em torno das ligações simples de carbono (representados pelas hastes).

como lineares, com ramos ou rede (Fig. 3). Os lineares possuem as unidades ligadas em um comprimento contínuo com cada monômero possuído apenas duas ligações (Fig. 3a). Quando ramos sobressaem da cadeia principal em intervalos irregulares tem-se um polímero com ramos (Fig. 3b). São polímeros onde as unidades não são ligadas de forma linear. Duas cadeias paralelas ligadas por pequenos ramos transversalmente formam o que chamamos de polímeros em escada (Fig. 3c). Interconexões de polímeros com ramos, podem resultar em uma estrutura de rede (Fig. 3d) capaz de formar um cristal (Fig. 4).

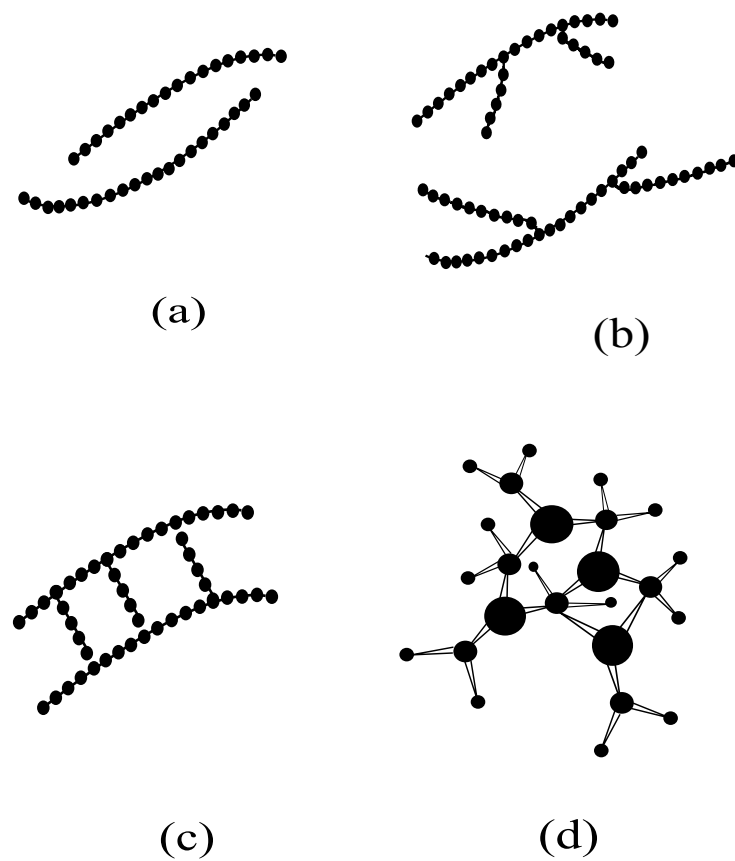


Figura 3: Representação esquemática de alguns tipos de cadeias poliméricas. (a) cadeia linear, (b) cadeia com longos ramos, (c) estrutura em escada, (d) estrutura em rede tridimensional.

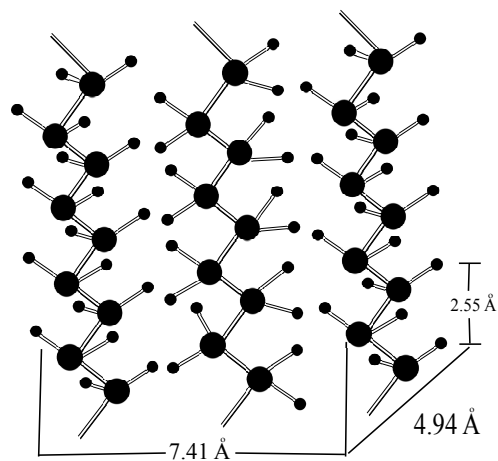


Figura 4: Modelo do arranjo de cadeias poliméricas em uma estrutura cristalina. Os dados mostrados pertencem ao polietileno.

2.2 Proteínas Alfa-Hélices

Proteínas são longas cadeias poliméricas sem ramos formadas a partir do processo de polimerização de aminoácidos (Fig. 5). Quando dois aminoácidos estão próximos, o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio une-se aos átomos de hidrogênio e oxigênio do outro aminoácido formando uma molécula de água que se dispersa na solução. Os átomos de nitrogênio e carbono juntam-se formando uma *ligação peptídica* (Fig. 6).

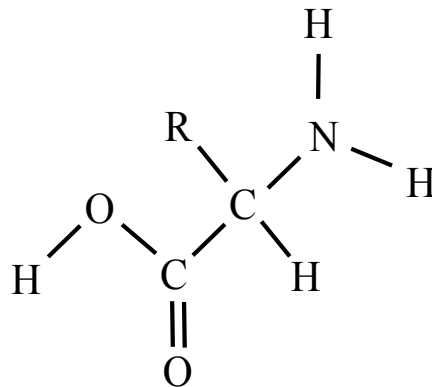


Figura 5: Estrutura química de um aminoácido. R , chamado de radical, é um grupo de átomos que distingue um aminoácido do outro.

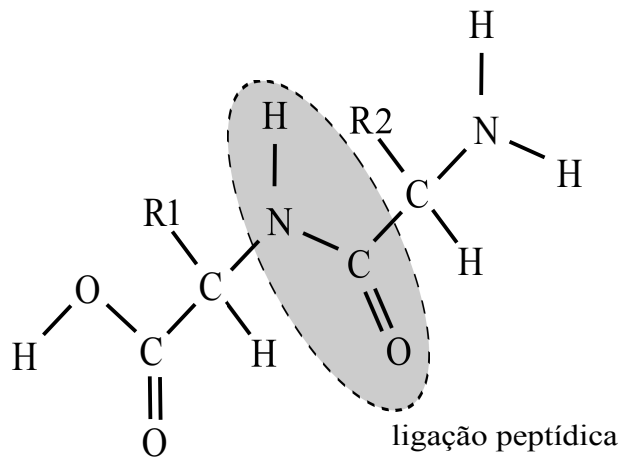


Figura 6: Um dímero (dois monômeros) formados a partir de dois aminoácidos.

O monômero planar $HNCO$, é chamado de *grupo peptídico*. Este processo pode se repetir formando uma longa *cadeia peptídica*. Como estes grupos são ligados aos *grupos metilenos* ($-CHR-$) por ligações covalentes simples, rotações livres dos planos peptídicos em torno destas ligações são permitidas. Devido à essas rotações, e ao conjunto de interações intermoleculares com o meio, a cadeia pode possuir diversas configurações espaciais diferentes, correspondendo ao que se conhece por *estrutura secundária* de proteínas. Em particular, esta pode assumir a forma de uma hélice estabilizada por ligações de hidrogênio

entre um átomo de H de um grupo peptídico e um átomo de O de outro grupo peptídico da cadeia.

Dentre as estruturas secundárias de proteínas, as mais importantes são a alfa-hélice e a folha-beta, previstas pelo químico Linus Pauling no início da década de 1950. A primeira (Fig. 7) possui uma estrutura espiral dextrógira¹ estabilizada por ligações de hidrogênio entre aminoácidos não consecutivos. Já a segunda (Fig. 8) envolve ligações de hidrogênio entre colunas verticais de cadeias adjacentes. Nosso interesse reside nas alfa-hélices e direcionaremos nosso estudo à proteínas nesta estrutura.

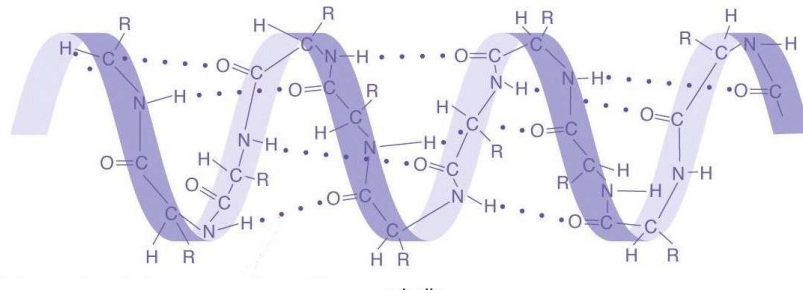


Figura 7: Ilustração da estrutura de uma proteína alfa-hélice. As linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio. Fonte: <http://www.mun.ca/biology/scarr/MGA203-18b.html>.

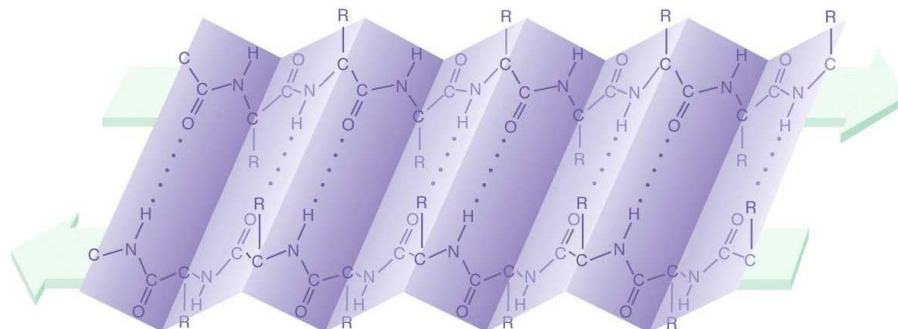


Figura 8: Ilustração da estrutura folha-beta. Novamente, as linhas pontilhadas representam as ligações de hidrogênio. Fonte: <http://www.mun.ca/biology/scarr/MGA203-18b.html>.

Em uma alfa-hélice, cada aminoácido (posicionado onde chamamos de resíduo) corresponde a uma volta de 100° ao longo da hélice e uma translação de $1,5\text{\AA}$ ao longo de seu eixo. O número de resíduos por volta de uma alfa-hélice é de 3,6. Ou seja, temos 36 resíduos num intervalo de dez voltas. Portanto, seu passo (distância vertical entre dois ciclos consecutivos) é de $5,4\text{\AA}$, que corresponde ao produto entre 1,5 e 3,6. A característica mais proeminente de uma alfa-hélice é a repetição da ligação formada entre o

¹helicidade positiva, respeita à "regra da mão direita"

grupo $N - H$ de um aminoácido e o grupo $C - O$ do aminoácido a quatro resíduos atrás. Estes dados são conhecidos na literatura e são obtidos tanto experimentalmente quanto teoricamente [11, 12].

Deformações axiais resultam em três comportamentos distintos. Fase I: corresponde a pequenas deformações que não comprometem a estrutura da proteína. Fase II: ciclos da hélice são desfeitos devido a quebra das ligações de hidrogênio. Fase III: tipicamente associada a grandes deformações. É no regime da Fase I que nosso trabalho está voltado, enquanto que estudos de sólitons na molécula de DNA encontram-se no regime da Fase II.

2.3 Polímeros como uma cadeia aleatória

A Física de polímeros é uma área bastante vasta e duas das aproximações mais estudadas são as cadeias aleatórias e as cadeias anarmônicas.

Um polímero é uma longa cadeia com muitas moléculas idênticas conectadas por articulações que permitem rotações espaciais. Uma grande classe de polímeros possui comportamento próximo ao de cadeias aleatórias ideais, cadeias com N elos de comprimentos fixos cujos ângulos de rotações são todos equiprováveis, como mostra a figura (9):

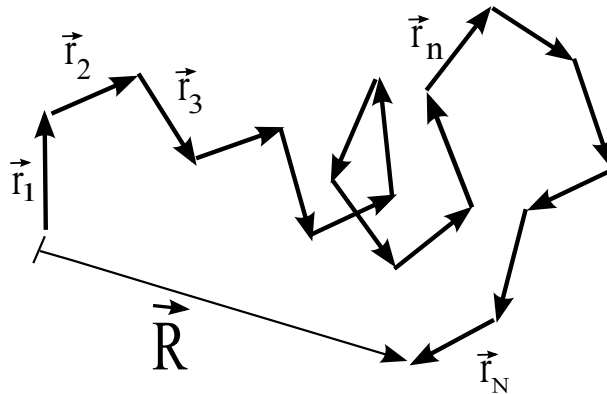


Figura 9: Cadeia aleatória consistindo de N elos.

A variável \vec{R} , chamada de vetor distância ponta-a-ponta, é de fundamental importância nesta descrição pois muitos cálculos de probabilidades e momentos são efetuados com respeito à esta variável. Polímeros reais encontrados na natureza, geralmente não se comportam como cadeias aleatórias ideais. Normalmente os elos não permitem equiprobabilidade para todos os ângulos esféricos. Desse modo, ângulos para frente são frequentemente

preferenciados e o polímero é rígido a pequenas distâncias. Porém, se feita uma média sobre muitos elos, a rigidez se torna cada vez menor [13].

A Física de polímeros é um ótima ferramenta para o estudo de flutuações estatísticas de objetos do tipo linha, com o auxílio das integrais de caminho de Feynman. Em [13] é abordado o estudo de integrais de caminho em polímeros. Este assunto é bastante complicado, uma vez que transita por regras de quantização e cálculos de ‘loops’ da *Teoria Quântica de Campos*. Com tais ferramentas é possível estudar efeitos de volume excluído, que trata com interações entre elementos de cadeias (quando dois ou mais elementos se aproximam uns dos outros, as forças moleculares previnem que eles ocupem o mesmo lugar) e de emaranhamento.

2.4 Interações

Quando se tem interesse em estudar dinâmica e propriedades de relaxação de polímeros, os potenciais devem respeitar a geometria da molécula, as interações entre átomos ligados e não-ligados e as energias de interações intermoleculares. As forças são obtidas a partir da energia potencial total de um conjunto de átomos $V(\vec{r})$ com posições dadas pelo vetor \vec{r} e a distribuição de energia devido à todas as ligações, ângulos de valência θ e torções diédricas ψ . As várias interações estão ilustradas na figura (10).

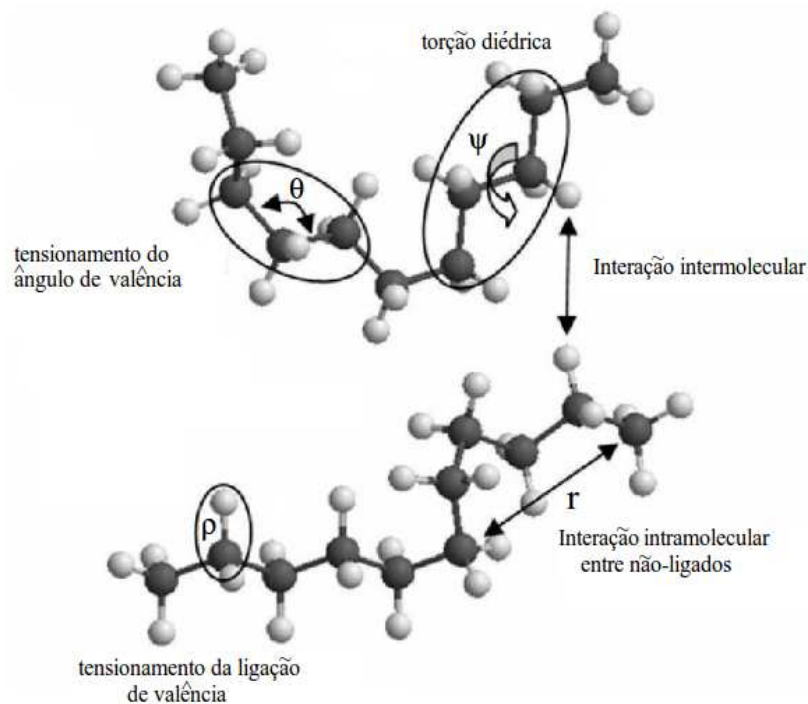


Figura 10: Interações em um sistema de polímeros.

Normalmente, as interações entre não-ligados, V_{NL} , consistem de repulsão entre dois corpos. São incluídas entre todos os átomos de diferentes moléculas e entre átomos da mesma molécula separados por mais de duas ligações. Os parâmetros de repulsão são de curto alcance.

De maneira geral, a energia potencial total de um sistema polimérico deve ser escrita como a soma de todas as interações citadas:

$$V(\vec{r}) = V_{NL} + \sum_{\text{ligações}} V_L(r_{ij}) + \sum_{\text{angulos de valência}} V_R(\theta_{ijk}) + \sum_{\text{angulos diédricos}} V_T(\psi_{ijkl}), \quad (2.1)$$

onde V_L , V_R e V_T são os potenciais devido a átomos ligados e tensionamentos dos ângulos de valência e diédricos, respectivamente.

Como se pode notar, a energia total de um sistema polimérico consiste de muitos termos. As contribuições primárias vêm das energias das ligações covalentes entre átomos mais próximos (primeiros vizinhos) que formam a coluna vertebral da cadeia. O próximo termo provém da energia de interação de ligações vizinhas que formam o ângulo de valência (segundos vizinhos). Esta interação é uma ordem de magnitude menor do que a energia das ligações covalentes. As interações restantes são de terceiros vizinhos ou de ordens mais altas e em geral são duas ou mais ordens de grandezas mais fracas do que as ligações covalentes. Em geral, têm-se basicamente, duas escalas de energia: uma para ligações covalentes (interações fortes entre primeiros vizinhos) e outra para todas as outras possíveis ligações restantes (interações fracas, normalmente ligações de hidrogênio). Estas interações fracas são responsáveis pela estabilidade de estruturas tridimensionais e pela não-linearidade da dinâmica da molécula.

3 Ondas Solitárias e Sólitons

Neste capítulo discutiremos a respeito de Sólitons e Ondas Solitárias, mostrando onde se manifestam mais fortemente e citando suas algumas de suas diversas aplicações. Para não sermos prolixos, atentaremos apenas em apresentar suas equações e soluções. Para sistemas com invariância relativística, uma vez que se conhece uma solução estática, como as que serão apresentadas nas seções seguintes, soluções dinâmicas são obtidas fazendo-se uma transformação de Lorentz.

3.1 A equação de Korteweg-de Vries (KdV)

Ondas Solitárias, definidas na introdução, foram observadas pela primeira vez em 1834 pelo engenheiro naval escocês John Scott Russel ao acompanhar o movimento das águas de um canal profundo, no entanto só ganhou significância como estado estável de sistemas não-lineares na metade da década de 1960. Russel tentou reproduzir suas observações no laboratório em menor escala com um tanque profundo com o intuito de estudar o fenômeno mais cuidadosamente. Seus resultados (um de seus diagramas originais) são mostrados na figura (11)

Todos os estudos de Russel foram empíricos e qualitativos. Houve um espaço de mais de sessenta anos entre suas observações e tratamentos teóricos do fenômeno. Em 1895, dois cientistas holandeses, Korteweg e de Vries derivaram uma equação para a propagação de ondas em uma dimensão na superfície de um canal profundo de profundidade l . Seja $l + \eta$ (η pequeno) a elevação da superfície acima do topo. A equação diferencial parcial que governa este movimento é [15]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{g}{\eta}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2}{3} \alpha \eta + \frac{1}{2} \eta^2 + \frac{1}{3} \sigma \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \right], \quad (3.1)$$

onde

$$\sigma = \frac{l^3}{3} - \frac{Tl}{\rho g},$$

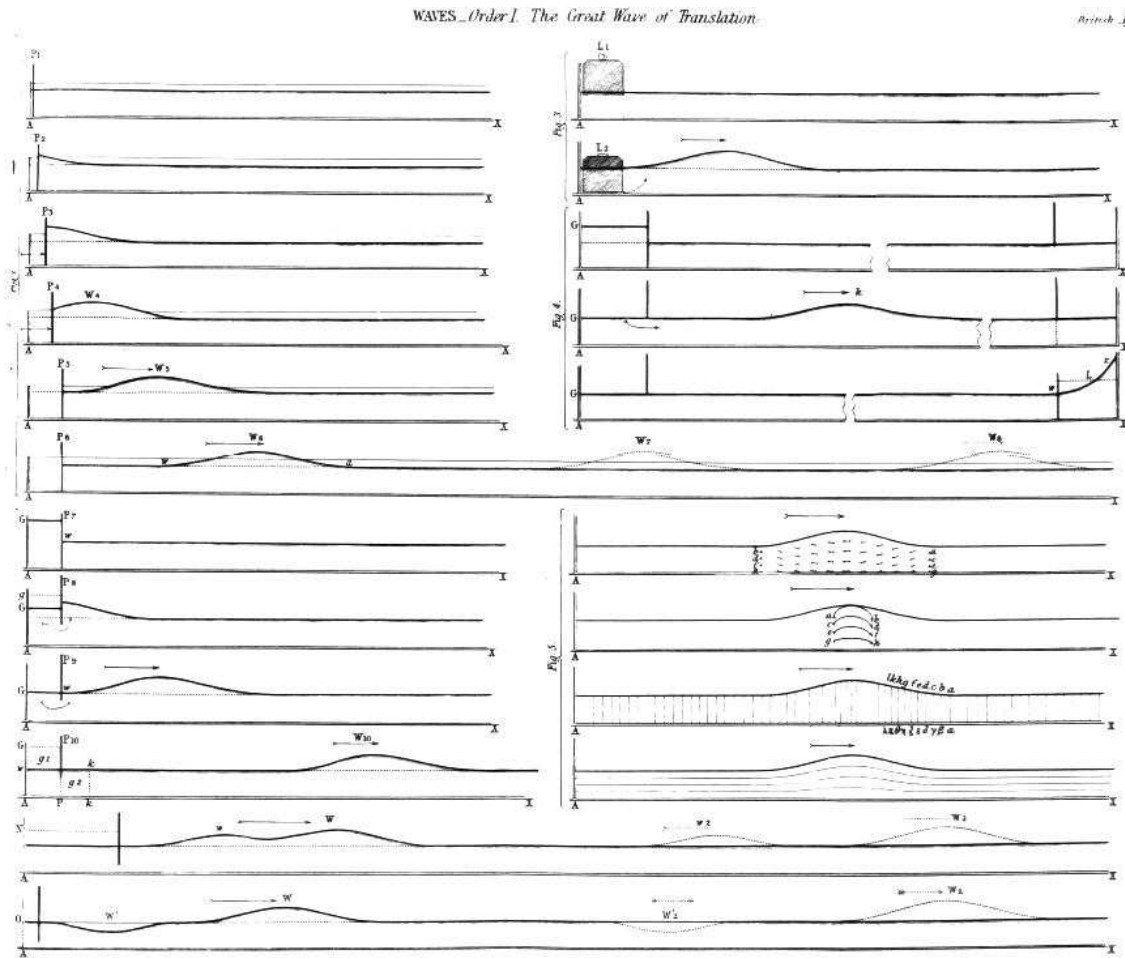


Figura 11: Diagramas originais do trabalho "Report On Waves" de John Scott Russell [14] mostrando como as ondas solitárias se formam e se propagam.

com T e ρ sendo, respectivamente, a tensão superficial e a densidade do fluido.

A demonstração desta equação a partir de primeiros princípios não é simples mas pode ser conferida em qualquer livro de teoria dos sólitons. Veja por exemplo, o capítulo 5 de [15].

Atravéz das seguintes transformações de escala:

$$\eta = 8\alpha u, \quad \xi = \left(\frac{2\alpha}{\sigma}\right)^{1/2} x, \quad \tau = \left(\frac{2\alpha^3\delta}{\sigma l}\right) t,$$

a equação (3.1) assume a forma mais manipulável:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + \frac{\partial u}{\partial \xi} + 12u \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial^3 u}{\partial \xi^3} = 0. \quad (3.2)$$

A solução desta equação é [15]:

$$u(\xi, \tau) = \frac{1}{4}a^2 \operatorname{sech}^2 \left[\frac{b}{2}(a\xi - (a - a^3)\tau + \delta) \right], \quad (3.3)$$

onde δ é uma fase e a e b são constantes arbitrárias.

Esta é uma onda suave com forma de sino (Fig. 12), exatamente como observada por Scott Russell, que se move com velocidade $1 + a^2$ constante e sem mudança de forma. Esta velocidade depende da amplitude, mostrando que ondas altas e agudas movem-se mais rapidamente do que ondas menores e largas. Esta é uma característica crucial, forçando atenção redobrada nas velocidades dos sólitons quando aplicados à uma determinada situação.

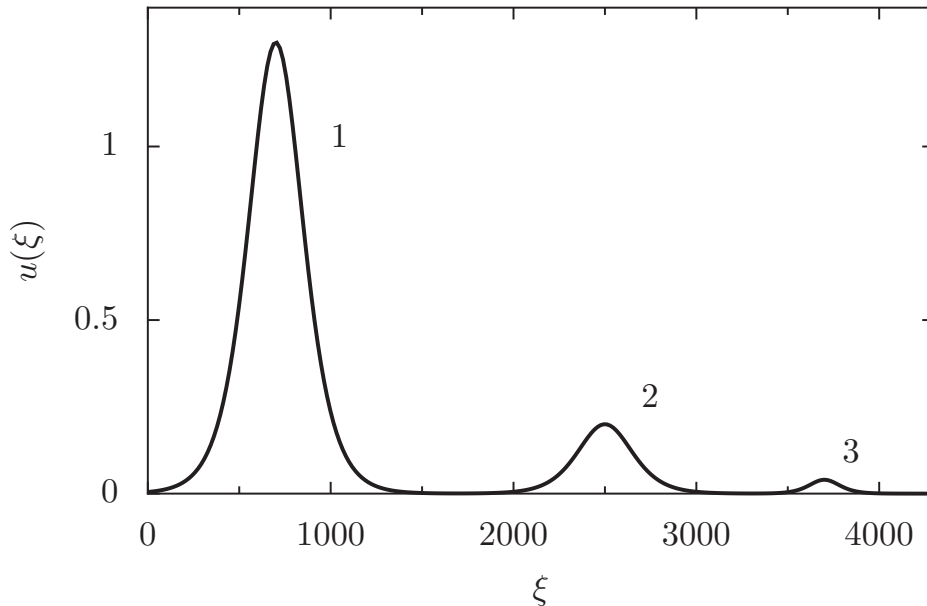


Figura 12: Três soluções diferentes (3.3) para (1) $a = 2,28$ e $b = 0,01$; (2) $a = 0,89$ e $b = 0,01$; (3) $a = 0,4$ e $b = 0,18$.

3.2 A equação de sine-Gordon

Um dos primeiros modelos em Teoria de Campos é a equação de Klein-Gordon para um campo escalar $\phi(x, t)$ [16]:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = m^2 \phi, \quad (3.4)$$

que provém diretamente da densidade Lagrangeana

$$\mathcal{L} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{2}m^2\phi^2. \quad (3.5)$$

Suas soluções são ondas planas e, quando quantizada, esta teoria dá origem à partículas escalares. Uma primeira extensão não-linear a se pensar é fazer diretamente a substituição

$$\frac{1}{2}m^2\phi^2 \rightarrow \frac{1}{2}m^2(1 - \cos\phi).$$

Note que o primeiro membro é exatamente o primeiro termo da expansão em série do segundo membro. Com isto, (3.5) passa a ser:

$$\mathcal{L} = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial\phi}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{2}m^2(1 - \cos\phi) \quad (3.6)$$

e a equação de campo resultante é:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} = m^2 \sin\phi, \quad (3.7)$$

conhecida como *equação de sine-Gordon*.

A partir da condição de contorno

$$\phi \rightarrow 0 \quad (\text{mod } 2\pi),$$

duas integrações levam à solução [17]:

$$\phi(x, t) = \pm 4 \arctan \exp \left[m \frac{x - vt}{1 - v^2} + \delta \right]. \quad (3.8)$$

A solução com sinal positivo é conhecida como *kink* (Fig. 13), enquanto que a com sinal negativo *antikink* (Fig. 14). Representam uma "torção" na variável de campo ϕ^1 , que leva o sistema de um mínimo (chamado de vácuo em Teoria Quântica de Campos) para outro mínimo adjacente, no caso de 0 a 2π .

3.3 O modelo $\lambda\phi^4$

Outro modelo bastante estudado em Teoria de Campos é o chamado modelo $\lambda\phi^4$ (leia-se lambda phi quatro), regido pela seguinte densidade lagrangeana [16]:

¹Kink significa torção em inglês

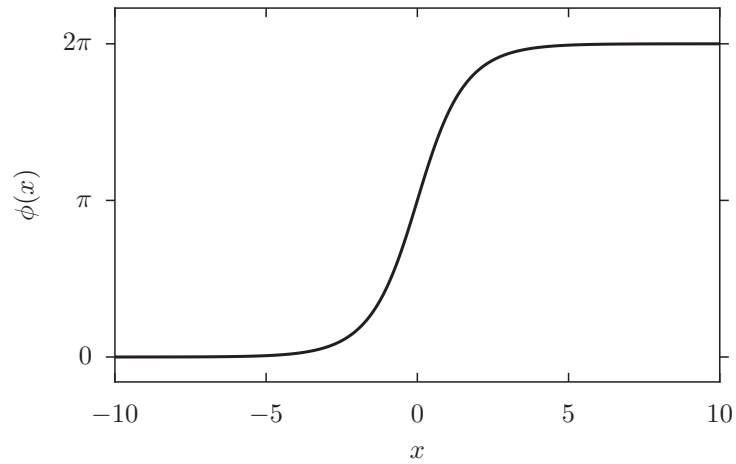


Figura 13: Solução do tipo Kink.

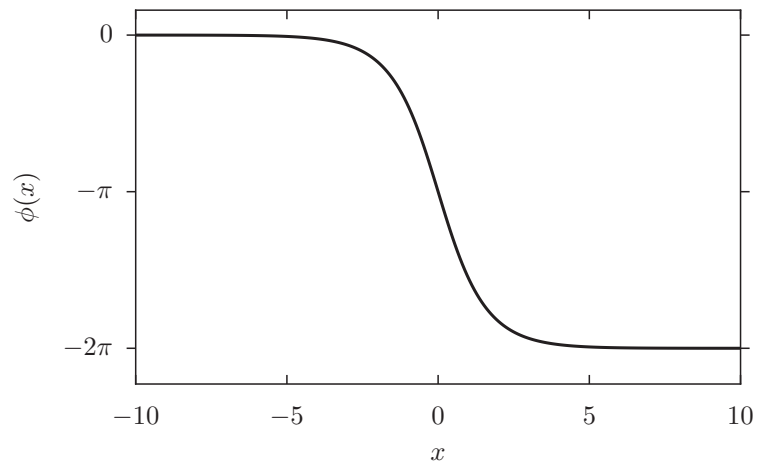


Figura 14: Solução do tipo anti-Kink.

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 - \frac{1}{2} V(\phi), \quad (3.9)$$

onde

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \lambda \left(\phi^2 - \frac{m^2}{\lambda} \right)^2. \quad (3.10)$$

Os mínimos de $V(\phi)$ ocorrem quando

$$\phi = \pm \frac{m}{\sqrt{\lambda}},$$

como pode ser conferido na figura (15).

Para se encontrar uma solução estática devemos resolver a seguinte equação não-linear:

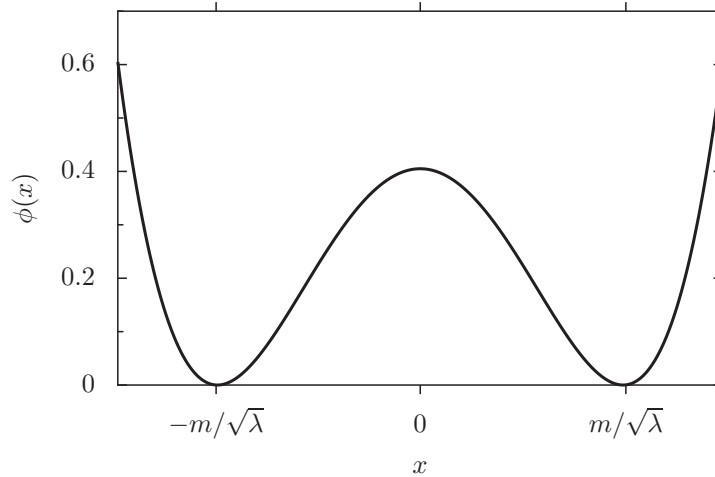


Figura 15: Gráfico do potencial (3.10) para $\lambda = 4 \times 10^{-4}$ e $m = 0,134$.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \frac{dV}{d\phi} = \lambda \phi^3 - m^2 \phi. \quad (3.11)$$

Através dos métodos apresentados em [17] chega-se a

$$\phi(x) = \pm \left(\frac{m}{\sqrt{\lambda}} \right) \tanh \left[\frac{m}{\sqrt{\lambda}} (x - x_0) \right], \quad (3.12)$$

que, semelhante ao modelo de sine-Gordon, é uma solução do tipo kink (para o sinal positivo) e antikink (para o sinal negativo) ligando os mínimos m/λ e $-m/\lambda$.

3.4 Equação de Schroedinger não-linear

A equação

$$i \frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \beta \phi |\phi|^2 = 0 \quad (3.13)$$

para uma função complexa escalar ϕ é chamada de *equação de Schroedinger não-linear* devido à semelhança de sua estrutura com a equação de Schroedinger da mecânica quântica com um potencial $\beta |\phi|^2$. A solução para a condição de contorno

$$\phi \rightarrow 0 \quad \text{quando} \quad |x| \rightarrow 0$$

é [15]:

$$\phi(x, t) = a\sqrt{\frac{2}{\beta}} \exp \left\{ i \left[\frac{1}{2}bx - \left(\frac{1}{4}b^2 - a^2 \right) \right] \right\} \operatorname{sech}[a(x - bt)], \quad (3.14)$$

onde a e b são constantes arbitrárias. A secante hiperbólica atua como um envelope da parte oscilatória (linha tracejada). A equação (3.13) possui um papel extremamente importante em teorias de evoluções de trens de onda que variam lentamente em sistemas não-lineares fracamente estáveis e ocorrem em várias situações físicas, como em Física do Plasma e Ótica não-linear [18, 19].

Esta solução possui as mesmas propriedades das equações KdV e sine-Gordon. Estes envelopes de onda viajantes comportam-se como sólitons.

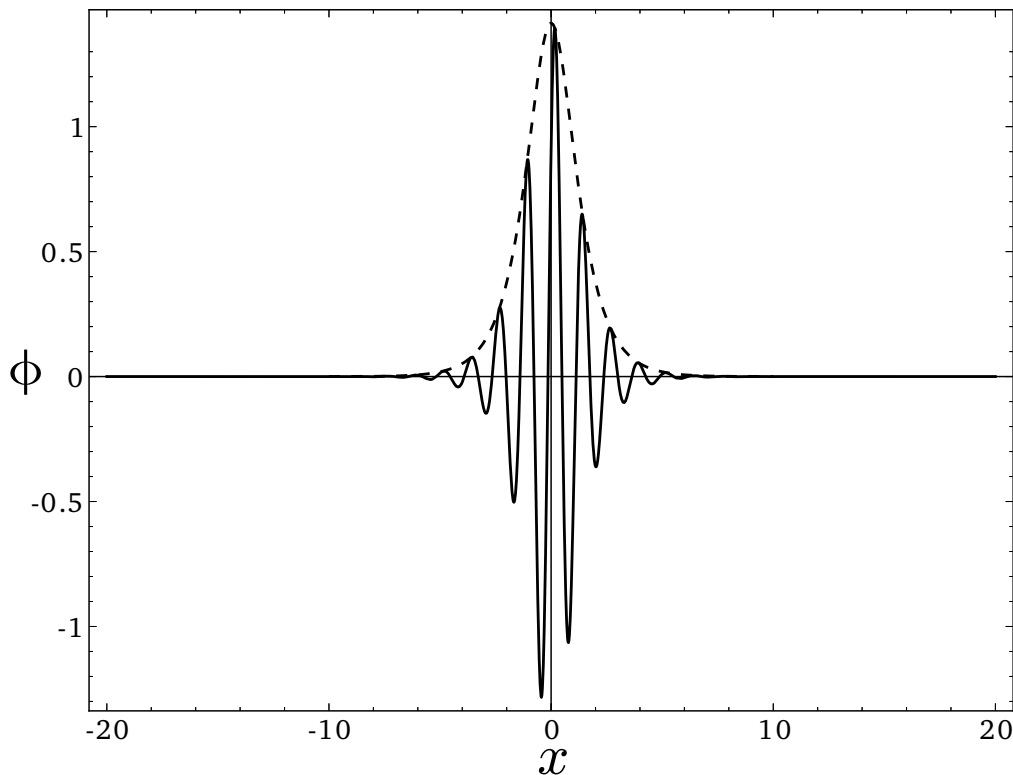


Figura 16: Solução da equação de Schroedinger não-linear (3.14) para $a = 1$, $\beta = 1$ e $b = 10$. Quanto maior o valor de b mais a solução oscila dentro do envelope.

3.5 Carga Topológica

A quantidade

$$Q = \lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) - \lim_{x \rightarrow -\infty} \phi(x) \quad (3.15)$$

é chamada de *carga topológica*. Quando $Q \neq 0$, diz-se que o sóliton (ou onda solitária) é *topológico*, enquanto que, quando $Q = 0$ o mesmo é dito *não topológico*.

Suponha que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) = a \quad \text{e} \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} \phi(x) = b.$$

Isto define o que se conhece por *setor topológico*, uma classe de funções em que uma função pode ser deformada continuamente (através de variações de parâmetros, por exemplo) em outra. Isto garante a estabilidade das soluções, pois uma solução não pode passar de um setor topológico para outro sem que viole a finitude da energia. Ou seja, para um sistema que possui vários mínimos $\phi_i, i = 1, 2, 3, \dots$, uma solução que interpola os mínimos ϕ_1 e ϕ_2 só poderá ser deformada em outra que liga ϕ_3 e ϕ_4 se possuir energia infinita.

Suponha, agora que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) = 0 \quad \text{e} \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} \phi(x) = 0,$$

como no caso da solução KdV. Esta solução pode ser continuamente deformada na solução trivial. Neste caso temos um defeito topologicamente trivial e não podemos garantir a estabilidade da solução por argumentos topológicos, pois a solução pode-se, sem problemas, reduzir à solução trivial

3.6 Aplicações

Sólitons possuem inúmeras aplicações nas mais diversas áreas, como matéria condensada, ótica não-linear, física de partículas elementares e dinâmica do DNA. Nesta seção apresentaremos algumas destas aplicações.

3.6.1 Junções Josephson

Quanta de fluxo magnético, chamados *fluxons*, em muitos casos se comportam como sólitons. Esta entidade é gerada por uma supercorrente circulante, chamado de vórtice de Josephson, localizadas entre dois filmes supercondutores separados por uma camada isolante de alguns poucos nanômetros. Matematicamente, o fluxon corresponde à um 2π -kink da diferença de fase quântica entre dois eletrodos supercondutores da junção. Para uma junção Josephson quasi-unidimensional ideal, os fluxons são bem descritos por um modelo de sine-Gordon perturbado [20].

3.6.2 DNA

Basicamente, uma molécula de DNA consiste de duas longas cadeias poliméricas cujos monômeros são bases nitrogenadas restritas a serem de quatro tipos diferentes: adenina (*A*), timina (*T*), citosina (*C*) e guanina (*G*). As duas cadeias unem-se assumindo uma estrutura de dupla-hélice estabilizada por ligações de hidrogênio entre os pares de bases $A - T$ e $C - G$. Um dos processos mais importantes da molécula de DNA é a transcrição, onde é produzida uma fita de RNA-mensageiro para a síntese de proteínas. Tal processo consiste na quebra das ligações de hidrogênio entre os pares de bases em uma região localizada na molécula formando o que se conhece por estado aberto. Daí então, a enzima RNA-polimerase entra nesta região de modo a fazer a “leitura” das bases nitrogenadas de uma das cadeias. A principal contribuição para a formação do estado aberto são as rotações das bases nitrogenadas em torno da cadeia a que pertencem.

Estudos sobre a dinâmica interna da molécula de DNA [7, 8] mostram a existência de soluções solitônicas que representam a formação do estado aberto. A não-linearidade das funções potenciais utilizadas para se modelar as interações de hidrogênio resultam em um sistema dinâmico do tipo duplo sine-Gordon e suas soluções são sólitons topológicos do tipo kink.

3.6.3 Grafeno

Com a intenção de se compreender propriedades térmicas não muito comuns do grafeno, pesquisadores procuraram verificar a existência de sólitons em folhas de grafeno com duas quiralidades diferentes motivados pelo fato de tal molécula possuir átomos de hidrogênio em suas terminações, que correspondem aos grupos *CH* [21]. Após algumas aproximações chega-se à uma equação cúbica de Shroedinger não-linear e, através de

simulações de dinâmica molecular, obtém-se soluções de ondas solitárias subsônicas longitudinais e transversais. Além disso, mostra-se por simulações das colisões dessas soluções que as ondas solitárias são sólitons.

Os chamados fônons de borda podem ser localizados transversalmente ao comprimento de uma fita de grafeno e se propagam ao longo das bordas. No entanto, ao se levar em conta anarmonicidade, comportamentos não-lineares da energia vibracional permitem que estas vibrações percorram a segunda dimensão criando sólitons coplanares e não-coplanares [22].

3.6.4 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono são objetos bastante intrigantes tanto do ponto de vista experimental quanto teórico por possuírem muitas propriedades incomuns. Sua potencial aplicabilidade reside na área da nanotecnologia. Basicamente, um nanotubo de carbono é uma fita de grafite (ou grafeno) com as bordas laterais unidas formando um “canudo”. As interações carbono-carbono são fortemente anarmônicas mas podem ser aproximadas por potenciais de muitos corpos que contenham termos exponenciais ou potências. O trabalho [23] utiliza um potencial de Brenner, bem conhecido na literatura para modelar ligações químicas em moléculas como grafites e diamantes [24],

$$E_{ij} = a_1 \exp[-b_1(r_{ij} - r_0)] + a_2 B_{ij} \exp[-b_2(r_{ij} - r_0)],$$

onde B_{ij} representa um acoplamento entre o i -ésimo e o j -ésimo átomo dependente do meio contendo informações geométricas associadas ao sistema. As equações newtonianas de movimento correspondentes resultam em uma equação KdV que descreve excitações longitudinais não-lineares (sólitons) ao longo do nanotubo de carbono.

3.6.5 Plasma

Um plasma é, basicamente, um estado de matéria semelhante a um gás em que certas porções de partículas são ionizadas. Se for introduzido partículas de poeira (diretamente ou quimicamente com uso de gases reativos) em um plasma, os elétrons interagirão e carregarão essas partículas inseridas. Com isso, a poeira levitará sobre um eletrodo de confinamento devido à um balanço entre forças elétricas e gravitacionais. Estas partículas podem ser visualizadas individualmente através de espalhamento de luz por um feixe de laser. Isto constitui um *plasma complexo*, um excelente sistema experimental para estru-

turas não-lineares do tipo ondas solitárias. A propagação das ondas solitárias observadas em nuvens de plasma complexo [25] são predominantemente relacionada à uma rarefação e são chamadas de *dark solitons*, com importantes aplicações em fibras óticas.

Normalmente, ondas sonoras de rarefação são instáveis. Todavia, existência estável e propagação de pulsos compactos de rarefação são possíveis em plasmas multicomponentes e não-isotermiais. Tem-se mostrado que sólitons longitudinais de rarefação em plasmas complexos podem ser descritos por uma equação estendida de KdV [26]. Sólitons dissipativos existindo em sistemas abertos são considerados como uma extensão natural do conceito de sólitons em sistemas conservativos.

4 Métodos Numéricos

Quando um problema não pode ser resolvido analiticamente, seja por questões de complexidade ou não-linearidade, deve-se procurar soluções aproximadas através de métodos numéricos. A necessidade de se utilizar este caminho está cada vez mais comum em numerosas áreas. O uso de simulações numéricas para solucionar problemas não-lineares tem sido indiscutivelmente uma ferramenta essencial para o estudo de problemas sem solução analítica. Apesar de seu sucesso, estas simulações têm de ser usadas com bastante cautela, pois são eficientes para determinados tipos de problemas e, por vezes, completamente instáveis para outros.

A análise numérica é uma área extremamente vasta, mas seremos aqui diretos e pragmáticos, discutindo apenas sobre os métodos necessários ao presente trabalho. Para se resolver as equações de movimento do modelo apresentado no capítulo 5 deve-se utilizar um método de solução de problemas de valores iniciais. Ao procurarmos por soluções solitônicas no capítulo 6 nos depararemos com um sistema de equações não-lineares que será resolvido utilizando um método de minimização. O livro [27] apresenta vários métodos para diversos tipos diferentes de problemas.

4.1 Diferenças Finitas

Diferenças finitas é o conceito mais básico da Análise Numérica, utilizado para aproximar derivadas. A derivada de uma função f num ponto x é definida como

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h},$$

o que nos permite aproximar $f'(x_0)$ simplesmente computando

$$\frac{f(x_0+h) - f(x_0)}{h}$$

para pequenos valores de h . Para aproximarmos a derivada de f utilizamos uma expansão em série de Taylor. Considere as expansões a seguir:

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{1}{2}h^2f''(x) + \frac{1}{6}h^3f'''(x) + \dots \quad (4.1)$$

$$f(x-h) = f(x) - hf'(x) + \frac{1}{2}h^2f''(x) - \frac{1}{6}h^3f'''(x) + \dots \quad (4.2)$$

Subtraindo (4.2) de (4.1), desprezando termos de ordem superior a dois e resolvendo para $f'(x)$ obtemos:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}. \quad (4.3)$$

Agora, somando (4.1) e (4.2), desprezando termos de ordem superior a dois e resolvendo para $f''(x)$ temos:

$$f''(x) = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}. \quad (4.4)$$

As equações (4.3) e (4.4), chamadas de diferenças finitas centradas, são vastamente utilizadas para aproximar as derivadas primeira e segunda, respectivamente.

4.2 Métodos de Runge-Kutta

A família de métodos de Runge-Kutta é um dos mais populares conjuntos de métodos para se resolver problemas de valor inicial, ou seja, equações diferenciais da forma

$$\frac{dy}{dt} = f(y, t) \quad (4.5)$$

no intervalo $(a \leq t \leq b)$, sujeito à condição

$$y(a) = \alpha.$$

Estes métodos podem ser estendidos para um sistema de equações diferenciais de

primeira ordem da forma

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{dt} &= f_1(y_1, y_2, \dots, y_n, t) \\ \frac{dy_2}{dt} &= f_2(y_1, y_2, \dots, y_n, t) \\ &\vdots \\ \frac{dy_n}{dt} &= f_n(y_1, y_2, \dots, y_n, t)\end{aligned}\tag{4.6}$$

com as condições iniciais

$$y_1(a) = \phi_1, \quad y_2(a) = \phi_2, \quad \dots, \quad y_n(a) = \phi_n.\tag{4.7}$$

4.2.1 O Método de Euler

O método de Euler tem por objetivo a obtenção de uma aproximação de um problema de valor inicial bem enunciado calculando a solução em diversos pontos de rede, ou pontos de malha (mesh points), no intervalo $[a, b]$. De posse da aproximação em um ponto, podemos obter, por interpolação, a solução aproximada em pontos seguintes.

Dividimos o intervalo $[a, b]$ uniformemente em N partes

$$t_j = a + jh, \quad j = 0, 1, 2, \dots, N$$

onde

$$h = \frac{b - a}{N}$$

é o *tamanho de passo*. Estes são os pontos de rede.

Suponha que a solução $y(t)$ de (4.5) é única e que tenha duas derivadas contínuas em $[a, b]$, de modo que, para $j = 0, 1, 2, \dots, N - 1$, a partir da série de Taylor, temos:

$$\begin{aligned}y(t_{j+1}) &= y(t_j) + (t_{j+1} - t_j)y'(t_j) + \frac{(t_{j+1} - t_j)^2}{2}y''(t_j) + \dots \\ &= y(t_j) + hf(y(t_j), t_j) + \frac{h^2}{2}y''(t_j) + \dots\end{aligned}$$

Ou seja, o método de Euler utiliza uma simples aproximação de diferenças finitas. É pouco utilizado pelo fato de possuir erro muito grande, porém a simplicidade de sua

derivação serve para exemplificar as técnicas envolvidas na construção de métodos mais avançados. Além disso, esta técnica pode ser melhorada considerando expansões em série de Taylor para ordens maiores.

4.2.2 Métodos de Taylor de Ordem Superior

A expansão de ordem n em Taylor de f é:

$$y(t_{j+1}) = y(t_j) + hy'(t_j) + \frac{h^2}{2}y''(t_j) + \cdots + \frac{h^n}{n!}y^{(n)}(t_j) + \frac{h^{n+1}}{(n+1)!}y^{(n+1)}(t_j)$$

Mas, de (4.5),

$$y^k(t_j) = f^{k-1}(y(t_j), t_j),$$

então:

$$\begin{aligned} y(t_{j+1}) = y(t_j) + hf(y(t_j), t_j) + \frac{h^2}{2}f'(y(t_j), t_j) + \cdots + \\ + \frac{h^n}{n!}f^{(n-1)}(y(t_j), t_j) + \frac{h^{n+1}}{(n+1)!}f^{(n)}(y(t_j), t_j). \end{aligned} \quad (4.8)$$

Com isso, o método de Taylor de ordem n segue o seguinte processo de iteração ($y_j \equiv y(t_j)$)

$$\begin{aligned} y_0 &= \alpha, \\ y_{j+1} &= y_j + hT^{(n)}(y_j, t_j), \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde

$$T^{(n)}(y_j, t_j) = f(y_j, t_j) + \frac{h}{2}f'(y_j, t_j) + \cdots + \frac{h^{n-1}}{n!}f^{(n-1)}(y_j, t_j). \quad (4.10)$$

Observe que o método de Euler é o método de Taylor de ordem um. O método de Taylor possui um erro de alta ordem, mas requer o cálculo e a avaliação das derivadas de f . Este é um procedimento lento e, por vezes, complicado na maior parte dos problemas. Os métodos de Runge-Kutta possuem erro local de truncamento de alta ordem, como os

métodos de Taylor, mas não necessitam do cálculo e da avaliação das derivadas de f . Para apresentar as idéias por trás de sua derivação precisamos do ***Teorema de Taylor para duas variáveis***, cuja demonstração pode ser verificada em [28].

A expansão em Taylor de uma função $f(y, t)$ em torno de (y_0, t_0) , supondo que ela e todas as suas $n + 1$ derivadas sejam contínuas é:

$$f(y, t) = P_n(y, t) + R_n(y, t), \quad (4.11)$$

onde

$$\begin{aligned} P_n(y, t) = & f(y_0, t_0) + \left[(t - t_0) \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{(y_0, t_0)} + (y - y_0) \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_{(y_0, t_0)} \right] + \\ & + \left[\frac{(t - t_0)^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_{(y_0, t_0)} + (t - t_0)(y - y_0) \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial t} \Big|_{(y_0, t_0)} + \frac{(y - y_0)^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \Big|_{(y_0, t_0)} \right] + \\ & + \cdots + \frac{1}{n!} \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} (t - t_0)^{n-j} (y - y_0)^j \frac{\partial^n f}{\partial t^{n-j} \partial y^j} \Big|_{(y_0, t_0)} \end{aligned} \quad (4.12)$$

é chamado *enésimo polinômio de Taylor em duas variáveis* e

$$R_n(y, t) = \frac{1}{(n+1)!} \sum_{j=0}^{n+1} \binom{n+j}{j} (t - t_0)^{n+1-j} (y - y_0)^j \frac{\partial^{n+1} f}{\partial t^{n+1-j} \partial y^j} \Big|_{(y_0, t_0)} \quad (4.13)$$

é o *termo residual* associado a $P_n(y, t)$.

4.2.3 Métodos de Runge-Kutta de Ordem Dois e Quatro

O primeiro passo na derivação do método de Runge-Kutta é determinar os valores de a_1, α_1 e β_1 , com a propriedade de que

$$a_1 f(t + \alpha_1, y + \beta_1) \quad (4.14)$$

aproxima

$$T^{(2)}(y, t) = f(y, t) + \frac{h}{2} f'(y, t) \quad (4.15)$$

com erro não maior do que $O(h^2)$. Note que, de acordo com a equação (4.10), temos

$$\begin{aligned}
T^{(2)}(y, t) &= f(y, t) + \frac{h}{2} \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial y} y' \right) \\
&= f(y, t) + \frac{h}{2} \frac{\partial f(y, t)}{\partial t} + \frac{h}{2} \frac{\partial f(y, t)}{\partial y} f(y, t).
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Expandindo (4.14) em seu polinômio de Taylor de grau um na vizinhança de (y, t) obtemos:

$$a_1 f(t + \alpha_1, y + \beta_1) = a_1 f(y, t) + a_1 \alpha_1 \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{(y,t)} + a_1 \beta_1 \frac{\partial f}{\partial y} \Big|_{(y,t)} + a_1 R_1(y + \beta_1, t + \alpha_1), \tag{4.17}$$

onde

$$R_1(y + \beta_1, t + \alpha_1) = \frac{\alpha_1^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \Big|_{(y,t)} + \alpha_1 \beta_1 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial t} \Big|_{(y,t)} + \frac{\beta_1^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \Big|_{(y,t)}.$$

Igualando os coeficientes de f e suas derivadas nas equações (4.16) e (4.17) determinamos unicamente os parâmetros a_1, α_1 e β_1 :

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1, \\
a_1 \alpha_1 &= \frac{h}{2}, \\
a_1 \beta_1 &= \frac{h}{2} f(y, t).
\end{aligned}$$

Portanto,

$$T^{(2)}(y, t) = f\left(t + \frac{h}{2}, y + \frac{h}{2} f(y, t)\right) - R_1\left(t + \frac{h}{2}, y + \frac{h}{2} f(y, t)\right),$$

com

$$R_1\left(t + \frac{h}{2}, y + \frac{h}{2} f(y, t)\right) = \frac{h^2}{8} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \frac{h^2}{4} f(t, y) \frac{\partial^2 f}{\partial t \partial y} + \frac{h^2}{4} [f(t, y)]^2 \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \tag{4.18}$$

Se todas as derivadas parciais de segunda ordem de f estão limitadas, então (4.18) possui erro local de truncamento do método de Taylor de ordem dois, $O(h^2)$, conseqüentemente, ao se utilizar este novo método poderemos agregar algum erro, mas isso não au-

menará a ordem do mesmo.

O método das equações de diferenças, que resulta da substituição de $T^{(2)}(t, y)$ por $f(t + h/2, y + (h/2)f(t, y))$ no método de Taylor de ordem dois é um método específico de Runge-Kutta, conhecido como **método do Ponto Médio**:

$$\begin{aligned} y_0 &= \alpha; \\ y_{j+1} &= y_j + hf(t_j + \frac{h}{2}, y_j + \frac{h}{2}f(t_j, y_j)); \\ j &= 0, 1, 2, \dots, N - 1. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Para satisfazer as condições requeridas por qualquer dos métodos de Taylor de ordem superior necessitamos de uma forma mais complexa e a mais apropriada para a aproximação

$$T^{(3)}(y, t) = f(y, t) + \frac{h}{2}f'(y, t) + \frac{h^2}{6}f''(y, t)$$

é [27]

$$a_1f(y, t) + a_2f(t + \alpha_2, y + \delta_2f(y, t)).$$

O fato de termos agora quatro parâmetros dá flexibilidade à escolhas, assim vários métodos $O(h^2)$ podem ser desenvolvidos. Um dos mais importantes é o **método Modificado de Euler**, que corresponde a selecionar

$$a_1 = a_2 = \frac{1}{2} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \delta_2 = h :$$

$$\begin{aligned} y_0 &= \alpha; \\ y_{j+1} &= y_j + \frac{h}{2} \left[f(t_j, y_j) + f(t_{j+1}, y_j + hf(t_j, y_j)) \right]; \\ j &= 0, 1, 2, \dots, N - 1. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Outro método importante é o **método de Heun**, que corresponde a

$$a_1 = \frac{1}{4}, \quad a_2 = \frac{3}{4} \quad \text{e} \quad \alpha_2 = \delta_2 = \frac{2}{3}h :$$

$$\begin{aligned}
y_0 &= \alpha; \\
y_{j+1} &= y_j + \frac{h}{4} \left[f(t_j, y_j) + 3f\left(t_j + \frac{2}{3}h, y_j + \frac{2}{3}hf(t_j, y_j)\right) \right]; \\
j &= 0, 1, 2, \dots, N-1.
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Estes foram alguns dos métodos de Runge-Kutta de ordem dois, que é a ordem de seu erro local de truncamento. Apesar de podermos aproximar $T^{(3)}$ com erro $O(h^3)$ mediante uma expressão da forma

$$f(t + \alpha_1, y + \delta_1 f(t + \alpha_2, y + \delta_2 f(t, y))),$$

que contém quatro parâmetros, a álgebra usada para determiná-los é bastante complicada e métodos de ordem três geralmente não são utilizados. O método de Runge-Kutta de maior utilização é o de ordem quatro, que na forma de equações de diferenças é dado a seguir:

$$\begin{aligned}
y_0 &= \alpha; \\
k_1 &= hf(t_j, y_j); \\
k_2 &= hf\left(t_j + \frac{h}{2}, y_j + \frac{k_1}{2}\right); \\
k_3 &= hf\left(t_j + \frac{h}{2}, y_j + \frac{k_2}{2}\right); \\
k_4 &= hf(t_{j+1}, y_j + k_3); \\
y_{j+1} &= y_j + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4); \\
j &= 0, 1, 2, \dots, N-1.
\end{aligned}$$

Este método possui erro local de truncamento $O(h^4)$, sempre que a solução $y(y)$ possuir cinco derivadas contínuas. O maior esforço de cálculo é a avaliação de f . Nos métodos de ordem dois o erro é $O(h^2)$ e o custo é de duas avaliações por passo. Já o de ordem quatro requer quatro avaliações por passo e seu erro é $O(h^4)$, portanto ele deverá gerar respostas mais precisas que as do método de Euler com um quarto do tamanho do passo.

Os métodos de Runge-Kutta são desenvolvidos para solucionar equações diferenciais de primeira ordem, porém muitos dos problemas em Física são descritos por equações de segunda ordem. Felizmente uma equação diferencial de segunda ordem pode ser reduzida à

duas equações diferenciais de primeira ordem mediante apenas a uma mudança de variável. A partir daí, podemos resolver tal problema numericamente aplicando métodos de Runge-Kutta duas vezes para ordem n

4.3 Métodos de Solução de Sistemas Não-Lineares

Resolver um sistema de equações não-lineares é um problema que é evitado quando possível, normalmente por meio de uma aproximação por um sistema de equações lineares. Quando esta solução é insatisfatória, o problema deve ser atacado diretamente. Existem numerosos métodos iterativos, cada um com suas vantagens e desvantagens. Nesta seção mostraremos apenas alguns métodos necessários para para o presente trabalho.

4.3.1 Análise de Convergência para Técnicas Iterativas

Definição: Considere que a sequência $\{p_n\}_{n=0}^{\infty}$ converge para p com $p_n \neq p$ para todo n . Se existem as constantes positivas λ e μ com

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|p_{n+1} - p|}{|p_n - p|^\mu} = \lambda, \quad (4.22)$$

então $\{p_n\}_{n=0}^{\infty}$ converge para p com ordem μ e com erro assintótico constante λ .

Com isso, uma técnica iterativa da forma $p_n = g(p_{n-1})$ referente à sequência $\{p_n\}_{n=0}^{\infty}$ converge para a solução $p = g(p)$ com ordem μ .

Em geral, uma sequência com uma ordem de convergência maior converge mais rapidamente e a constante assintótica também afeta a velocidade de convergência, porém de modo menos significativo. As ordens mais comuns são $\mu = 1$ (linearmente convergente) e $\mu = 2$ (quadraticamente convergente). É sempre recomendável que se procure por métodos com ordem de convergência mais elevados.

Daremos a seguir um exemplo simples que compara as ordens de convergência linear e quadrática. Suponha que $\{p_n\}_{n=0}^{\infty}$ seja linearmente convergente para zero com

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|p_{n+1}|}{|p_n|} = 0,5 \quad (4.23)$$

e que $\{q_n\}_{n=0}^{\infty}$ seja quadraticamente convergente para zero com o mesmo erro assintótico

constante:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{|q_{n+1}|}{|q_n|^2} = 0,5. \quad (4.24)$$

Para um método que possua convergência linear temos:

$$\frac{|p_{n+1}|}{|p_n|} \approx 0,5 \quad \Rightarrow \quad |p_n| \approx 0,5|p_{n-1}| \approx (0,5)^2|p_{n-2}| \approx \dots \approx (0,5)^n|p_0|,$$

enquanto que para um método quadraticamente convergente vale:

$$\frac{|q_{n+1}|}{|q_n|^2} \approx 0,5 \quad \Rightarrow \quad |q_n| \approx 0,5|q_{n-1}|^2 \approx (0,5)^3|q_{n-2}|^4 \approx \dots \approx (0,5)^{2^n-1}|q_0|^{2^n}.$$

Veja na tabela a seguir a velocidade relativa de convergência para as duas sequências, quando $|p_0| = |q_0| = 1$.

n	$\{p_n\}_0^\infty (0,5)^n$	$\{q_n\}_0^\infty (0,5)^{2^n-1}$
1	$5,0000 \times 10^{-1}$	$5,0000 \times 10^{-1}$
2	$2,5000 \times 10^{-1}$	$1,2500 \times 10^{-1}$
3	$1,2500 \times 10^{-1}$	$7,8125 \times 10^{-3}$
4	$6,2500 \times 10^{-2}$	$3,0518 \times 10^{-5}$
5	$3,1250 \times 10^{-2}$	$4,6566 \times 10^{-10}$
6	$1,5625 \times 10^{-2}$	$1,0842 \times 10^{-19}$
7	$7,8125 \times 10^{-3}$	$5,8775 \times 10^{-39}$

Tabela 1: Comparativo da convergência entre as sequências linear e quadrática.

A sequência que possui convergência quadrática se aproxima de zero com precisão de 10^{-39} no sétimo termo. Para assegurar essa precisão na sequência com convergência linear seriam necessários pelo menos 126 termos! As sequências quadraticamente convergentes em geral convergem muito mais rapidamente que aquelas que o fazem apenas linearmente. Entretanto, muitas técnicas geram sequências apenas linearmente convergentes.

A seguir enunciaremos alguns teoremas importantes para o entendimento dos métodos que descreveremos mais a frente. As provas encontram-se em [27].

Teorema 1¹: Seja $g \in C[a, b]$, tal que $g(x) \in [a, b]$ para todo $x \in [a, b]$. Suponha adicionalmente que g' seja contínua em (a, b) e que exista uma constante positiva $k < 1$ tal que

$$|g'(x)| \leq k \quad \text{para todo } x \in (a, b).$$

Se $g'(p) \neq 0$, então para qualquer número p_0 em $[a, b]$, a sequência

$$p_n = g(p_{n-1}) \quad n \geq 1$$

converge apenas linearmente para o único ponto fixo p em $[a, b]$.

Teorema 2²: Seja p uma solução da equação $x = g(x)$. Suponha que $g'(p) = 0$ e g'' seja contínua e rigorosamente delimitada por M em um intervalo aberto I . Então existe um $\delta > 0$, tal que, para $p_0 \in [p - \delta, p + \delta]$, a sequência definida por

$$p_n = g(p_{n-1}) \quad n \geq 1$$

converge no mínimo de forma quadrática para p . Mais ainda: para valores de n suficientemente grandes,

$$|p_{n-1} - p| < \frac{M}{2}|p_n - p|^2.$$

Estes teoremas dizem que nossa busca por métodos de ponto fixo quadraticamente convergentes deve apontar na direção de funções cujas derivadas são iguais a zero no ponto fixo.

O caminho mais fácil para traçar um problema de ponto fixo associado a um problema de se encontrar as raízes para a função $f(x) = 0$ é subtrair um múltiplo de $f(x)$ de x . Assim sendo, vamos considerar

$$p_n = g(p_{n-1}) \quad n \geq 1,$$

com g na forma

$$g(x) = x - \phi(x)f(x), \tag{4.25}$$

¹Teorema 2.7 de [27]

²Teorema 2.8 de [27]

onde ϕ é uma função diferenciável a se escolher. Para que o procedimento iterativo derivado de g seja quadraticamente convergente, devemos ter $g'(p) = 0$ quando $f(p) = 0$. De (4.25):

$$g'(p) = 1 - f'(p)\phi(p)$$

e $g'(p) = 0$ se, e somente se,

$$\phi(p) = \frac{1}{f'(p)}. \quad (4.26)$$

Se fizermos

$$\phi(x) = \frac{1}{f'(x)}$$

poderemos assegurar que (4.26) é satisfeita, o que produz o procedimento de convergência quadrático

$$p_n = g(p_{n-1}) = p_{n-1} - \frac{f(p_{n-1})}{f'(p_{n-1})}. \quad (4.27)$$

Isto, na realidade, é o método de Newton (ou Newton-Raphson).

4.3.2 O Método de Newton

O método de Newton desenvolve-se pela escolha de $\phi(x) = 1/f'(x)$, assumindo que $f'(x) \neq 0$. Para um caso n -dimensional temos a matriz

$$\hat{A}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} a_{11}(\vec{x}) & \cdots & a_{1n}(\vec{x}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}(\vec{x}) & \cdots & a_{nn}(\vec{x}) \end{pmatrix},$$

onde a entrada $a_{ij}(\vec{x})$ é uma função $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$. Isso requer que $\hat{A}(\vec{x})$ seja encontrada, para

$$\hat{G}(\vec{x}) = \vec{x} - \hat{A}(\vec{x})^{-1}\hat{F}(\vec{x})$$

dar convergência quadrática para a solução de $\hat{F}(\vec{x}) = 0$, assumindo que $A(\vec{x})$ é não singular no ponto fixo \vec{p} de \hat{G} .

Basicamente o método de Newton requer que ³

³detalhes do porquê desta escolha podem ser encontrados no capítulo 10 de [27]

$$\hat{A}(\vec{p}) = \hat{J}(\vec{p}),$$

onde

$$\hat{J}(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

é a matriz Jacobiana.

Com isso define-se a função $\hat{G}(\vec{x})$ por

$$\hat{G}(\vec{x}) = \vec{x} - \hat{J}(\vec{x})^{-1} \hat{F}(\vec{x})$$

e o método de iteração funcional desenvolve-se selecionando \vec{x}^0 e gerando, para $k \geq 1$,

$$\vec{x}^k = \hat{G}(\vec{x}^{k-1}) = \hat{J}(\vec{x}^{k-1})^{-1} \hat{F}(\vec{x}^{k-1}). \quad (4.28)$$

Este método é chamado de *Método de Newton para Sistemas Não Lineares* e, geralmente, é esperado que gere a convergência quadrática, contanto que um valor inicial suficientemente correto é conhecido e que $\hat{J}(\vec{p})^{-1}$ existe.

4.3.3 O Método de Broyden

Uma fraqueza significativa do método de Newton na resolução de sistemas não lineares de equações é que, para cada iteração, uma matriz jacobiana deve ser calculada e um sistema linear $n \times n$ que envolve essa matriz deve ser resolvido. Isto envolve um custo computacional elevado, por exemplo, para apenas uma iteração do método de Newton são efetuados, pelo menos, $n^2 + n$ cálculos de funções escalares (n^2 para os cálculos da matriz jacobiana e n para o cálculo de \hat{F}) juntamente com $O(n^3)$ operações aritméticas para resolver o sistema linear. Essa quantidade de esforço computacional é extensa, exceto para valores relativamente pequenos de n e funções escalares fáceis de serem calculadas. Quando o cálculo exato não é prático, pode-se utilizar aproximações de diferenças finitas para as derivadas parciais.

Uma técnica conhecida como *Método de Broyden* [29], que é uma generalização do método da secante para sistemas de equações não lineares requer apenas o cálculo de

n funções escalares por iteração e também reduz o número de cálculos aritméticos para $O(n^2)$. Este método pertence à classe dos chamados *Métodos quasi-Newton*, que substituem a matriz jacobiana no método de Newton por uma matriz de aproximação que é atualizada a cada iteração. A desvantagem é que a convergência quadrática do método de Newton é perdida, sendo substituída, em geral, por uma convergência chamada *super-linear*, que implica que:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{|x^{i+1} - p|}{|x^i - p|} = 0,$$

onde p indica a solução de $\hat{F}(\vec{x})$ e x^i e x^{i+1} são aproximações consecutivas de p .

Na maioria das aplicações, a troca da redução à convergência superlinear pelo decréscimo na quantidade de cálculos é mais aceitável. Uma desvantagem adicional dos métodos quasi-Newton é que, diferentemente do método de Newton, geralmente eles não se autocorrigem. O método de Newton geralmente se corrigirá em relação aos erros de arredondamento com sucessivas iterações, mas a menos que precauções especiais sejam incorporadas, isso não ocorrerá com o método de Broyden.

4.3.4 O Método do Gradiente Conjugado

O gradiente conjugado é um método numérico utilizado para solucionar grandes sistemas de equações lineares. É útil para sistemas da forma

$$\hat{A}\vec{x} = \vec{b} \tag{4.29}$$

onde \vec{x} é um vetor desconhecido, \vec{b} é um vetor conhecido e \hat{A} é uma matriz quadrada simétrica. Tais sistemas surgem em numerosas áreas que utilizam métodos de diferenças finitas e elementos finitos para solução de equações diferenciais.

Partimos da função escalar de um vetor da forma

$$f(x) = \frac{1}{2}\vec{x}^T \hat{A}\vec{x} - \vec{b}^T \vec{x} + c, \tag{4.30}$$

onde c é uma constante escalar. $f(x)$ nada mais é do que uma forma quadrática e seu gráfico é um parabolóide. As figuras (17) e (18) mostram seu gráfico e suas linhas de contorno, respectivamente, para

$$A = \begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 6 \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} 2 \\ -8 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad c = 0. \quad (4.31)$$

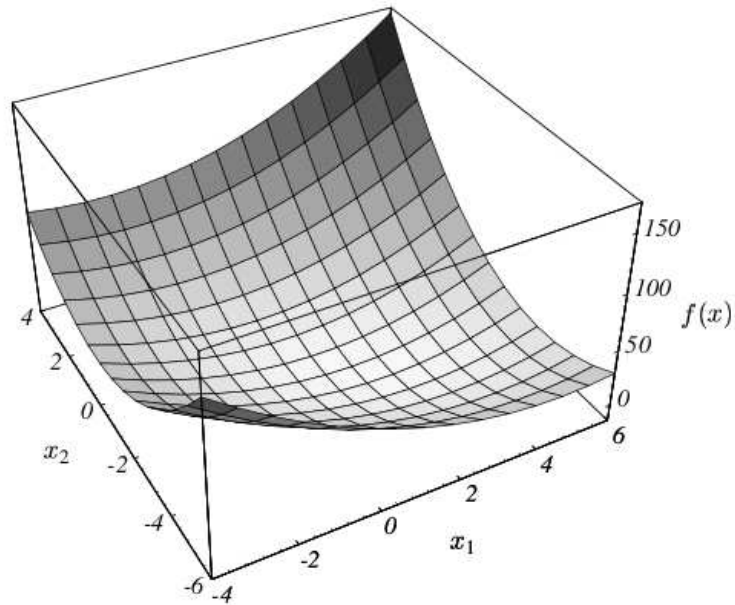


Figura 17: Gráfico da forma quadrática $f(x)$ para os coeficientes (4.31). O ponto de mínimo desta superfície é a solução de $\hat{A}\vec{x} = \vec{b}$. Fonte: [30].

O gradiente de $f(x)$ é definido como:

$$\nabla f(x) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} f(x) \\ \frac{\partial}{\partial x_2} f(x) \\ \vdots \\ \frac{\partial}{\partial x_n} f(x) \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

A função $f(x)$ pode ser extremizada fazendo $\nabla f(x) = 0$. Aplicando (4.32) em (4.30) obtemos

$$\nabla f(x) = \frac{1}{2}\hat{A}^T \vec{x} + \frac{1}{2}\hat{A}\vec{x} - \vec{b}.$$

Se \hat{A} for simétrica, esta equação se reduz a

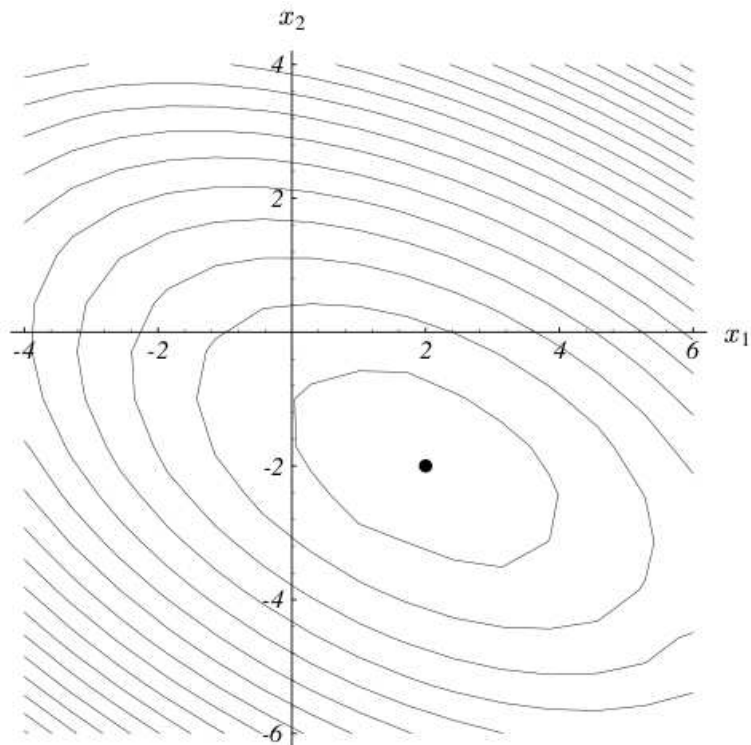


Figura 18: Linhas de contorno da mesma forma quadrática. Cada curva elipsoidal possui $f(x)$ constante. Fonte: [30].

$$\nabla f(x) = \hat{A}\vec{x} - \vec{b}. \quad (4.33)$$

Fazendo o gradiente igual a zero obtemos diretamente (4.29), o sistema linear que se quer resolver. A solução de (4.29) é um ponto crítico de $f(x)$. Se \hat{A} for positivamente definida e simétrica então a solução é um mínimo de $f(x)$; se \hat{A} for negativamente definida e simétrica então a solução é um máximo de $f(x)$, já se \hat{A} for uma matriz indefinida, a solução será um ponto de sela e os métodos que serão descritos neste capítulo falharão.

Resumindo, a equação (4.29) pode ser resolvida encontrando-se um valor de \vec{x} que extremiza $f(x)$. O método do Gradiente Conjugado pode ser utilizado não apenas para se encontrar pontos de mínimos de uma forma quadrática, mas também para minimizar qualquer função contínua $f(x)$ não-linear cujo gradiente pode ser computado. Serão necessárias poucas mudanças no algoritmo linear. A seguir descreveremos um método numérico de minimização da forma quadrática $f(x)$.

4.3.5 Método das Estimativas Descendentes

Como visto nas seções anteriores, os métodos de Newton e quasi-Newton possuem a vantagem de serem rapidamente convergentes, porém a necessidade de uma aproximação inicial suficientemente precisa para assegurar esta convergência leva à tona um ponto fraco destes métodos.

O método das estimativas descendentes (do inglês *steepest descent*), pertencente à classe dos métodos do gradiente conjugado, converge apenas linearmente para a solução, mas ele, em geral, terá essa convergência mesmo quando as aproximações iniciais não forem boas. Este método determina um mínimo local para uma função multivariável da forma $g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$. A conexão entre a minimização de uma função de \mathbb{R}^n para \mathbb{R} e a solução de um sistema de equações não-linear deve-se ao fato de que o sistema da forma

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \tag{4.34}$$

apresenta solução em $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ precisamente quando g , definido por

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left[f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \right]^2, \tag{4.35}$$

tem valor mínimo 0. O método pode ser intuitivamente descrito como se segue:

- Calcular g com uma aproximação inicial $\vec{x}^0 = (x_1, x_2, \dots, x_n)$;
- Determinar uma direção de \vec{x}^0 que resulte em um decréscimo no valor de g ;
- Mover um valor apropriado nessa direção e chamar o novo valor de \vec{x}^1 ;
- Repetir os passos anteriores iterativamente (substituindo \vec{x}^0 por \vec{x}^1).

Como a direção de decréscimo máximo é a direção paralela ao negativo do gradiente de g , escolhemos

$$\vec{x}^1 = \vec{x}^0 - \alpha \nabla g(\vec{x}^0) \quad \alpha > 0. \quad (4.36)$$

O problema agora se reduz a escolher um valor de α , tal que $g(\vec{x}^1)$ seja significativamente menor que $g(\vec{x}^0)$. Para um problema do tipo (4.34), o gradiente da função g dada por (4.35) fornece

$$\begin{aligned} \nabla g(\vec{x}) = & \left(2f_1(\vec{x}) \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_1} + 2f_2(\vec{x}) \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_1} + \dots + 2f_n(\vec{x}) \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_1}, \right. \\ & 2f_1(\vec{x}) \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_2} + 2f_2(\vec{x}) \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_2} + \dots + 2f_n(\vec{x}) \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_2}, \\ & \dots \\ & \left. 2f_1(\vec{x}) \frac{\partial f_1(\vec{x})}{\partial x_n} + 2f_2(\vec{x}) \frac{\partial f_2(\vec{x})}{\partial x_n} + \dots + 2f_n(\vec{x}) \frac{\partial f_n(\vec{x})}{\partial x_n} \right), \end{aligned} \quad (4.37)$$

ou seja,

$$\nabla g(\vec{x}) = 2\hat{J}(\vec{x})^T \hat{F}(\vec{x}), \quad (4.38)$$

onde \hat{J} é a matriz Jacobiana.

Há muitas variações de métodos do Gradiente Conjugado, algumas das quais envolvendo técnicas mais intrincadas para determinar o valor de α . As notas [30], encontradas no *website* '<http://www.cs.cmu.edu/quake-papers/painless-conjugate-gradient.pdf>' tratam detalhadamente de vários métodos. Ainda que hajam vantagens em alguns desses métodos, todos são, em geral, linearmente convergentes e convergem independentemente da aproximação inicial.

É importante ressaltar que os métodos do gradiente conjugado convergem para o mínimo mais próximo do ponto de partida, logo muitas vezes um mínimo local será alcançado. Portanto, durante uma análise numérica de um dado problema, é recomendado que o algoritmo seja executado para vários pontos iniciais diferentes.

4.4 Programas e Sub-rotinas

A implementação dos algoritmos apresentados neste capítulo não é simples e exige um certa experiência computacional. Felizmente, existem subrotinas em várias linguagens de programação, o que facilita consideravelmente o trabalho. Mesmo assim, ainda requer um entendimento de sua construção e um domínio da linguagem em que está escrito.

Para resolver o problema de minimização que encontraremos no capítulo 5, utilizamos

duas subrotinas diferentes: a HYBRD, contida no pacote de domínio público MINPACK⁴ e o *minimize-constrained* do *sagemath*⁵, também de domínio público.

HYBDR é uma modificação do método híbrido de Powell (A Hybrid Method for Nonlinear Equations, M. J. D. Powell de [31]). Utiliza uma média ponderada do método de Newton e do método das Estimativas Descendentes. O peso é inclinado em direção ao método das Estimativas Descendentes até que a convergência seja detectada, quando então o peso é alterado para o método de Newton, que é mais rapidamente convergente. Além disso, utiliza uma aproximação de diferenças finitas para a matriz Jacobiana. Outra principal característica é a atualização da matriz jacobiana pelo método de Broyden.

O tempo gasto pelos programas para resolver um dado problema de minimização depende do número de equações, N , o comportamento das funções, da precisão requerida e do ponto inicial.

⁴encontrado em <http://devernay.free.fr/hacks/cminpack/index.html>

⁵encontrado em <http://www.sagemath.org/>

5 Modelo Helicoidal de Macromoléculas Poliméricas

Nosso interesse está na busca por soluções solitônicas em macromoléculas poliméricas com geometria em espiral, mais especificamente, em uma proteína alfa-hélice. Neste capítulo apresentaremos um modelo de cadeia anarmônica capaz de suportar tais soluções. Antes disso, na primeira seção, discutiremos um pouco a formação de uma estrutura helicoidal em polímeros [32].

5.1 Auto-organização e formação de estruturas helicoidais em polímeros

Um dos problemas fundamentais da natureza é a auto-organização, um fenômeno que ocorre em contextos físicos, químicos, biológicos e até sociais. Em todos os casos, uma estrutura surge a partir de um grande número de elementos de maneira e forma determinada por suas interações mútuas. Na ciência de polímeros, propriedades mecânicas e funções biológicas dependem fortemente da estrutura da molécula. O problema de auto-organização é bastante difícil, não apenas para proteínas ou DNA reais, cujas construções extremamente complicadas conduzem à muitas ligações químicas e interações físicas, mas também para homopolímeros simples, uma vez que para uma descrição mais realista das interações físicas básicas, necessita-se de potenciais cujas formas funcionais carregam não-linearidades.

Do ponto de vista topológico, não há diferença fundamental entre linhas retas e hélices, isto é, ambas as famílias são espaços topologicamente homeomórficos [33]. No mesmo contexto, a forma *zig-zag* é uma hélice degenerada com passo angular constante igual a π . Além disso, qualquer hélice discreta que possua periodicidade translacional pode ser representada como uma superposição de vários *zig-zags* sobre planos diferentes.

Estudos sobre auto-organização de cadeias anarmônicas bidimensionais de átomos

foram feitos em [32]. Mostra-se que cadeias inicialmente retilíneas convertem-se primeiro em uma estrutura *zig-zag* e depois em um glóbulo planar. Este fenômeno ocorre devido à formação de modos simétricos e anti-simétricos de instabilidade sob a ação de forças atrativas interatômicas entre segundos vizinhos.

Para se estudar a auto-organização e a formação de estruturas helicoidais de polímeros, o trabalho [32] utiliza métodos de dinâmica molecular em cadeias anarmônicas tridimensionais de átomos com interações fortes entre vizinhos mais próximos e interações fracas entre vizinhos não-próximos. Descreveremos a seguir tal modelo.

5.1.1 Modelo discreto para a formação de estruturas helicoidais de polímeros

Considera-se uma cadeia linear reta e assume-se que todos os átomos nas posições de índices ímpares estão fixos, enquanto que os das posições de índices pares podem transladar (Fig. 19). De acordo com a Ref. [34], o mínimo de energia pode ser obtido deslocando os átomos móveis vizinhos em direções opostas resultando em uma cadeia *zig-zag*. Em seguida permite-se aos átomos nas posições de índices pares o mesmo movimento, porém não coplanar. Com isso, o vetor deslocamento ao longo da nova estrutura rotacionará ao longo do eixo em que a cadeia retilínea repousava formando uma hélice. É óbvio que uma hélice regular se formará somente quando todos os movimentos forem correlacionados. Essa correlação é causada pela ligações de hidrogênio.

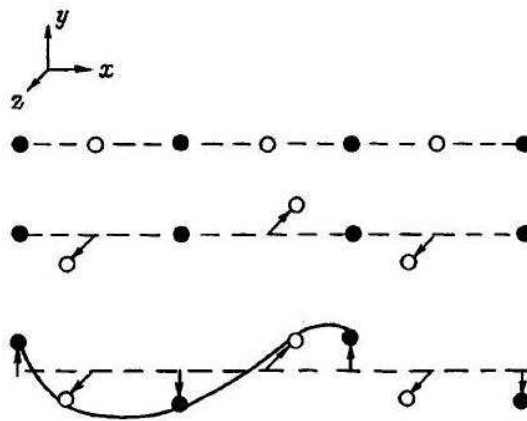


Figura 19: Modelo discreto da formação de uma hélice em uma cadeia linear.

Para as interações entre vizinhos mais próximos, usa-se uma combinação entre um potencial de Morse e uma função Gaussiana, enquanto que as interações fracas entre terceiros vizinhos são modeladas por potenciais de Morse apenas. Esta função Gaussiana

contribui de forma que o poço do potencial de Morse fique mais acentuado. É importante ressaltarmos que a forma analítica básica do potencial de interação, não é um assunto crítico, uma vez que o empacotamento de moléculas e as configurações moleculares não dependem da forma exata do potencial de interação. Em simulações computacionais, pode-se utilizar qualquer potencial da forma “*hardcore*” (Mie, Morse, Lennard-Jones, Buckingham, etc.) para se modelar as interações citadas. Os únicos fatores que possuem contribuição global são os espaçamentos interatômicos de equilíbrio e a profundidade do poço de potencial. Se estes parâmetros coincidirem para dois potenciais diferentes os resultados de simulações computacionais serão iguais. Na figura 20, temos o gráfico de um potencial de Morse, cuja forma funcional é:

$$U(x) = D(1 - e^{-a(x-x_0)})^2. \quad (5.1)$$

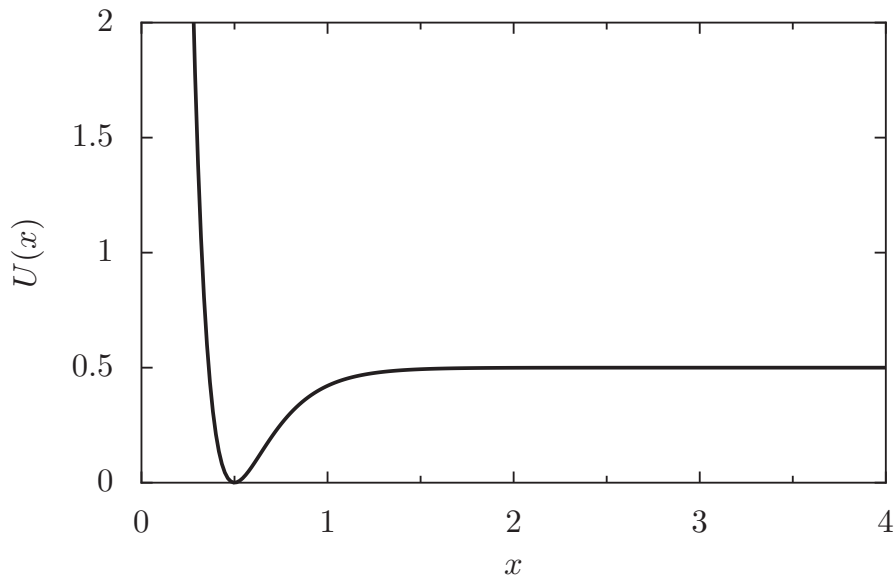


Figura 20: Gráfico de um potencial do tipo Morse para $D = 0.5$, $a = 5$ e $x_0 = 0.5$.

A figura (21) mostra a evolução de uma cadeia inicialmente reta contendo doze átomos. De início, surgem vibrações irregulares dos átomos e então uma onda regular se forma espontaneamente. Gradualmente, surge um ciclo de uma hélice no meio da cadeia. Na figura (22), o número de átomos foi aumentado para quarenta e tais ciclos são formados ao longo de toda a cadeia que é convertida em uma hélice. Já a figura (23) mostra uma cadeia contendo cem átomos. Como um todo, a estrutura consiste de um conjunto desordenado de ciclos dextrógiros e levógiros. Esta estrutura é instável e logo se colapsa em um glóbulo tridimensional que lembra a estrutura quaternária de proteínas.

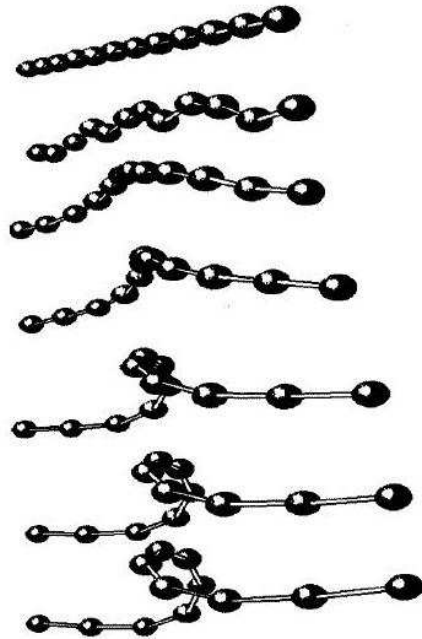


Figura 21: Formação de um simples "loop" em uma cadeia com doze átomos.



Figura 22: Formação de uma estrutura helicoidal ordenada em uma cadeia com quarenta átomos.

5.2 O Modelo de Cadeia Anarmônica

A partir desta seção apresentaremos o modelo estudado nesta dissertação. Trataremos a molécula como uma cadeia semelhante ao modelo de Ising [35] e representaremos os monômeros por unidades rígidas de massa m . Por simplicidade, consideraremos todas essas unidades como sendo idênticas, o que equivale a se estudar um homopolímero.

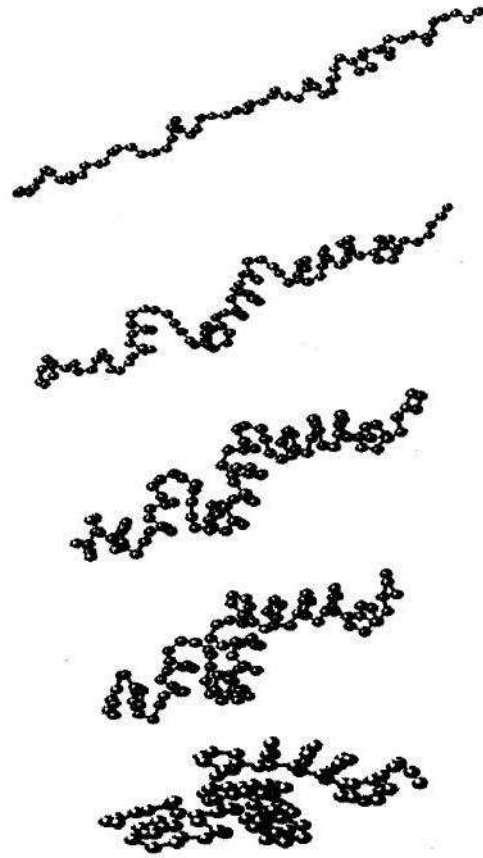


Figura 23: Formação de segmentos helicoidais em uma cadeia com cem átomos (estrutura desordenada).

O n -ésimo monômero será localizado ao longo de uma hélice (Fig.24) pelo vetor posição

$$\vec{R}_n = (R_0 \cos n\phi, R_0 \sin n\phi, nh), \quad (5.2)$$

onde R_0 é o raio da hélice, ϕ é o ângulo constante de rotação em torno do eixo da mesma (este ângulo é a projeção do ângulo de valência entre as ligações de valência mais próximas no plano XY) e h é o passo longitudinal.

O vetor que conecta o n -ésimo ao $(n + j)$ -ésimo sítio da cadeia é escrito como

$$\begin{aligned} \vec{r}_{jn} &= (\vec{R}_{n+j} - \vec{R}_n) \\ &= (R_0 \cos(n + j)\phi - R_0 \cos n\phi, R_0 \sin(n + j)\phi - R_0 \sin n\phi, jh) \end{aligned} \quad (5.3)$$

e seu módulo

$$|\vec{r}_{jn}| = \sqrt{2R_0^2(1 + \cos j\phi) + j^2h^2} \equiv a_j \quad (5.4)$$

independe do sítio n .

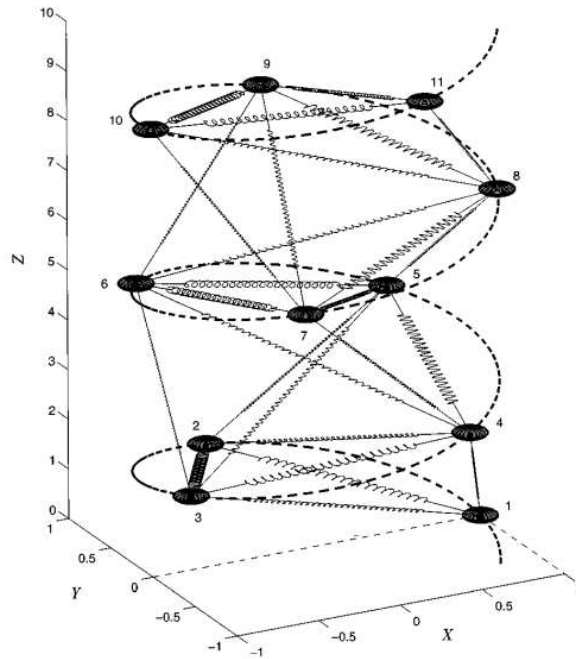


Figura 24: Ilustração do arranjo dos monômeros em uma estrutura de hélice para 11 monômeros, $R_0 = 1$ e $\phi = 100^\circ$. As molas representam as interações e suas distensões e espessuras enfatizam a intensidade dessas interações. Fonte: [36].

5.2.1 As equações de movimento

O Hamiltoniano total para uma molécula com N sítios é escrito como

$$H = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} m (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2) + \sum_{j=1}^p U_j(r_{jn}) \right], \quad (5.5)$$

onde m é a massa de um monômero, x_n , y_n e z_n são os deslocamentos da n -ésima molécula da sua posição de equilíbrio (5.2) no sistema cartesiano e os pontos denotam derivadas com respeito ao tempo. U_j são os potenciais de interação entre primeiros vizinhos ($j = 1$), segundos vizinhos ($j = 2$) até p -ésimos vizinhos ($j = p$). Estes potenciais obedecem:

$$U_j(a_j) = 0,$$

$$U'_j(a_j) = 0,$$

e possuem a forma padrão do tipo *hardcore*.

Consideraremos interações de primeiros e segundos vizinhos ao longo da hélice e adicionalmente entre vizinhos mais próximos na direção longitudinal. Particularmente, para uma alfa-hélice esta última é de terceiros vizinhos ao longo da hélice. Como bem se sabe, o n -ésimo e o $(n+1)$ -ésimo monômeros são ligados covalentemente e ligações covalentes

são fortes, sendo bem aceitável de serem modeladas por funções harmônicas.

Devido a helicidade da molécula, devemos considerar mais interações, que são as responsáveis por manterem a molécula estável em uma estrutura de hélice tridimensional. Primeiramente, assumiremos que há p monômeros por ciclo da hélice. Em um cristal de polímeros helicoidais, esse número é um parâmetro muito importante para as interações intermoleculares que estão fortemente conectados aos movimentos da hélice. Assumiremos que esse número seja constante, ou seja, os movimentos longitudinais e de torção da molécula são suficientemente pequenos de modo que o número de monômeros por ciclo da hélice não se altere. Este parâmetro p pode ser ajustado para uma molécula específica com base em observações experimentais, como por exemplo, o politetrafluoretileno (PTFE) no estado fundamental tem a forma de uma espiral tridimensional 13/6, indicando que há treze unidades monoméricas a cada seis ciclos [37].

Todas as interações serão assumidas como funções de ponto provenientes de forças centrais esfericamente simétricas. Trabalharemos com uma molécula isolada, ou seja, não há nenhum potencial de interação externo proveniente de uma estrutura cristalina ou de uma solução em que o polímero poderia estar imerso.

Para um passo longitudinal suficientemente pequeno, a proximidade entre os ciclos da hélice (mais especificamente, entre o n -ésimo e o $(n + p)$ -ésimo monômeros) gera uma interação. Como esta interação deve ser de curto alcance e fraca, se comparada a ligações covalentes e iônicas, por se tratarem de ligações de hidrogênio, utilizamos um potencial do tipo Morse na distância relativa:

$$U_j(r_{jn}) = \frac{1}{2} \frac{k_j}{\gamma_j^2} [1 - e^{-\gamma_j(r_{jn}-a_j)}]^2, \quad (5.6)$$

onde $k_j = U_j''(a_j)$ é a constante elástica que conecta a n -ésima e a $(n + j)$ -ésima molécula, enquanto que γ_j é o parâmetro de anarmonicidade desta ligação.

No limite em que $\gamma_j \rightarrow 0$ este potencial se reduz ao caso harmônico. Com o desejo de lidarmos tanto com aproximações harmônicas quanto com potenciais mais realistas e para termos um controle sobre o parâmetro de não-linearidade, expandimos (5.6) para pequenos valores de γ_j :

$$U_j(r_{jn}) = \frac{1}{2} k_j (a_j - r_{jn})^2 + \frac{1}{2} k_j (a_j - r_{jn})^3 \gamma_j + \frac{7}{24} k_j (a_j - r_{jn})^4 \gamma_j^2 + \frac{1}{8} k_j (a_j - r_{jn})^5 \gamma_j^3 + \dots \quad (5.7)$$

Uma descrição alternativa do modelo poderia ser feita utilizando, em vez destes acoplamentos, uma força de três corpos que fixa o ângulo de valência, porém, para este caso, o Hamiltoniano se torna muito mais complicado. O trabalho [38] utiliza esta abordagem para estudar sólitons no politetrafluoretileno (PTFE).

Para um caso geral tridimensional, precisamos de pelo menos três interações para que a molécula se mantenha estabilizada em uma estrutura de hélice, enquanto que para um caso bidimensional duas interações são suficientes para manter uma estrutura *zig-zag* estável, como pode ser conferido em [39].

Nossa descrição será em termos do vetor $\vec{q}_n = (q_{1n}, q_{2n}, q_{3n})$ definido como

$$\vec{q}_n = \vec{R}_n + \vec{v}_n, \quad (5.8)$$

onde $\vec{v}_n = (x_n, y_n, z_n)$. Com isso, o Hamiltoniano (5.5) fica:

$$H = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{d\vec{q}_n}{dt} \right)^2 + \sum_{j=1}^p U_j (|\vec{q}_{n+j} - \vec{q}_n|) \right]. \quad (5.9)$$

Das equações de Hamilton [40], temos que as equações de movimento são da forma

$$m \frac{d^2 \vec{q}_n}{dt^2} = - \sum_{j=1}^p \frac{\partial U_j}{\partial q_n} \hat{q}_n. \quad (5.10)$$

Note que devido a soma em n , a variável \vec{q}_n está presente no seguintes dois termos:

$$U_j (|\vec{q}_{n+j} - \vec{q}_n|) \equiv U_j(r_{jn})$$

e

$$U_j (|\vec{q}_n - \vec{q}_{n-j}|) \equiv U_j(r_{j,n-j}).$$

Então, de (5.10), temos:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 \vec{q}_n}{dt^2} &= - \sum_{j=1}^p \left[\frac{\partial U_j(r_{jn})}{\partial q_n} \hat{r}_{jn} + \frac{\partial U_j(r_{j,n-j})}{\partial q_n} \hat{r}_{j,n-j} \right] \\ &= - \sum_{j=1}^p \left[\frac{\partial U_j(r_{jn})}{\partial r_{jn}} \frac{\partial r_{jn}}{\partial q_n} \hat{r}_{jn} + \frac{\partial U_j(r_{j,n-j})}{\partial r_{j,n-j}} \frac{\partial r_{j,n-j}}{\partial q_n} \hat{r}_{j,n-j} \right]. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Utilizando algumas manipulações, a (5.11) se reduz a

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 \vec{q}_n}{dt^2} &= - \sum_{j=1}^p \left[- \frac{U'_j(r_{jn})}{r_{jn}} (\vec{q}_{n+j} - \vec{q}_n) + \frac{U'_j(r_{j,n-j})}{r_{j,n-j}} (\vec{q}_n - \vec{q}_{n-j}) \right] \\ &= \sum_{j=1}^p \left[W_j(r_{jn}) (\vec{q}_{n+j} - \vec{q}_n) - W_j(r_{j,n-j}) (\vec{q}_n - \vec{q}_{n-j}) \right], \end{aligned} \quad (5.12)$$

onde introduzimos a abreviação

$$W_j(r_{jn}) = \frac{U'_j(r_{jn})}{r_{jn}}. \quad (5.13)$$

Devido a geometria do sistema, é mais conveniente trabalharmos em coordenadas cilíndricas. Com isso, as componentes do vetor \vec{q}_n passam a ser escritas como:

$$\begin{aligned} q_{1n} &= (R_0 + \rho_n) \cos(\theta_n + n\phi); \\ q_{2n} &= (R_0 + \rho_n) \sin(\theta_n + n\phi); \\ q_{3n} &= z_n + nh. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Para o n -ésimo monômero, ρ_n representa o seu deslocamento radial à superfície do cilindro de raio R_0 que gera a hélice quando no equilíbrio, θ_n descreve o desvio azimutal de sua posição de equilíbrio e z_n é sua coordenada longitudinal.

Como a descrição de um sistema é simples em termos das coordenadas generalizadas [40] deduziremos as equações de movimento nas coordenadas cilíndricas através do formalismo lagrangeano. Portanto, a densidade Lagrangeana

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{L} \left\{ q_{n1}, \dot{q}_{n1}; q_{n2}, \dot{q}_{n2}; q_{n3}, \dot{q}_{n3} \right\} \\ &= \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{2} m \left[\dot{q}_{n1}^2 + \dot{q}_{n2}^2 + \dot{q}_{n3}^2 \right] - \sum_{j=1}^p U_j(r_{jn}) \right\}, \end{aligned} \quad (5.15)$$

quando escritas em termos das coordenadas (5.14), assume a forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \mathcal{L} \left\{ \rho_n, \frac{\partial \rho_n}{\partial t}; \theta_n, \frac{\partial \theta_n}{\partial t}; z_n, \frac{\partial z_n}{\partial t} \right\} \\ &= \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{\partial \rho_n}{\partial t} \right)^2 + (R_0 + \rho_n)^2 \left(\frac{\partial \theta_n}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial z_n}{\partial t} \right)^2 \right] - \sum_{j=1}^p U_j(r_{jn}) \right\}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Nas novas coordenadas (5.14), r_{jn} é dado por

$$\begin{aligned}
r_{jn}^2 &= |\vec{q}_{n+j} - \vec{q}_n|^2 \\
&= (R_0 + \rho_{n+j})^2 + (R_0 + \rho_n)^2 - 2(R_0 + \rho_n)(R_0 + \rho_{n+j}) \cos(\theta_{n+j} - \theta_n + j\phi) + (z_{n+j} - z_n + jh)^2.
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Agora devemos trabalhar as equações de Euler-Lagrange [40]:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\rho}_n} \right) &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \rho_n}; \\
\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}_n} \right) &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \theta_n}; \\
\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{z}_n} \right) &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z_n}.
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Dessa forma, ficamos com equações para as variáveis radial, angular e axial. A equação para deslocamentos radiais é:

$$\begin{aligned}
m \frac{d^2 \rho_n}{dt^2} &= (R_0 + \rho_n) \left(\frac{d\theta_n}{dt} \right)^2 - \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn}) \left[R_0 + \rho_n - (R_0 + \rho_{n+j}) \cos(\theta_{n+j} - \theta_n + j\phi) \right] + \right. \\
&\quad \left. + W_j(r_{j,n-j}) \left[R_0 + \rho_n - (R_0 + \rho_{n-j}) \cos(\theta_n - \theta_{n-j} + j\phi) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{5.19}$$

Já os deslocamentos angulares são regidos pela equação:

$$\begin{aligned}
m \frac{d^2 \theta_n}{dt^2} &= \frac{1}{(R_0 + \rho_n)} \left\{ -2 \frac{d\rho_n}{dt} \frac{d\theta_n}{dt} + \sum_{j=1}^p \left[W_j(r_{jn}) (R_0 + \rho_{n+j}) \operatorname{sen}(\theta_{n+j} - \theta_n + j\phi) - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - W_j(r_{j,n-j}) (R_0 + \rho_{n-j}) \operatorname{sen}(\theta_n - \theta_{n-j} + j\phi) \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Finalmente, para a coordenada z_n , as derivadas do lagrangeano dão a seguinte equação para deslocamentos longitudinais na molécula:

$$m \frac{d^2 z_n}{dt^2} = \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn}) (z_{n+j} - z_n + jh) - W_j(r_{j,n-j}) (z_n - z_{n-j} + jh) \right\}. \tag{5.21}$$

Tais equações são bastante complicadas de se resolver analiticamente, sendo necessário utilizar um tratamento numérico. Antes de resolvê-las, vamos estudar as relações de dispersão do modelo a fim de analisarmos os modos de vibrações assintóticos. Isto nos dará a dispersão dos fônons na macromolécula, o que nos permitirá estimar a velocidade dos sólitons.

5.3 Aproximação de baixas amplitudes. Relações de Dispersão

Vamos analisar o presente modelo no regime de baixas amplitudes através de uma aproximação harmônica, fazendo $\gamma_j \rightarrow 0$, para todo j , com o objetivo de obtermos as leis de dispersão, que relacionam o vetor de onda e a frequência angular dos modos de vibrações do sistema em estudo. Como resultado tem-se *fônons*, excitações coletivas com um comportamento de uma quasi-partícula. A importância desta análise vem da possibilidade de se determinar a velocidade do som na macromolécula. A partir disso, podemos expressar as velocidades dos sólitons em termos dessas velocidades.

O estudo das relações de dispersão se torna bem mais fácil se trabalharmos com um sistema de coordenadas local. Cada monômero terá seu movimento descrito pelo seguinte vetor:

$$\vec{u}_n = (u_{1n}, u_{2n}, u_{3n}), \quad (5.22)$$

onde u_{1n} , u_{2n} e u_{3n} são, respectivamente, as projeções normal, tangencial e binormal ao círculo no plano XY , como ilustrado na Figura (25).

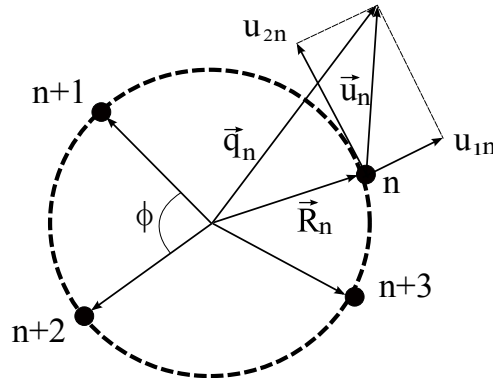


Figura 25: Sistema de coordenadas locais.

Note que u_{3n} coincide com a coordenada longitudinal. Com isso, ambos os sistemas

de coordenadas são relacionados por uma transformação de rotação \hat{T}_n definida por:

$$\hat{T}_n \vec{r}_n = \vec{u}_n, \quad (5.23)$$

com

$$\hat{T}_n = \begin{pmatrix} \cos(n\phi) & \text{sen}(n\phi) & 0 \\ -\text{sen}(n\phi) & \cos(n\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.24)$$

Portanto, o vetor posição (5.8) passa a ser escrito como:

$$\vec{q}_n = \vec{R}_n + \hat{T}_n^{-1} \vec{u}_n. \quad (5.25)$$

Substituindo esta relação nas equações de movimento (5.12) e lembrando da seguinte propriedade das matrizes de rotação:

$$\hat{T}_n \hat{T}_m = \hat{T}_{n+m},$$

obtemos:

$$m \frac{d^2 \vec{u}_n}{dt^2} = \sum_{j=1}^p \left[W_j(r_{jn}) \left(\hat{T}_n \vec{R}_{n+j} + \hat{T}_j^{-1} \vec{u}_{n+j} - \hat{T}_n \vec{R}_n - \vec{u}_n \right) - W_j(r_{j,n-j}) \left(\hat{T}_n \vec{R}_n + \vec{u}_n - \hat{T}_n \vec{R}_{n-j} - \hat{T}_j \vec{u}_{n-j} \right) \right]. \quad (5.26)$$

Esta equação ainda pode ser escrita como

$$m \frac{d^2 \vec{u}_n}{dt^2} = \sum_{j=1}^p \left[W_j(r_{jn}) \hat{T}_j^{-1} \left(\hat{T}_j \hat{T}_n \left(\vec{R}_{n+j} - \vec{R}_n \right) + \vec{u}_{n-j} - \hat{T}_j \vec{u}_n \right) - W_j(r_{j,n-j}) \left(\hat{T}_n \left(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-j} \right) + \vec{u}_n - \hat{T}_j \vec{u}_{n-j} \right) \right]. \quad (5.27)$$

Mas

$$\begin{aligned} \hat{T}_j \hat{T}_n \left(\vec{R}_{n+j} - \vec{R}_n \right) &= \begin{pmatrix} R_0 \cos(n+j)\phi & R_0 \text{sen}(n+j)\phi & 0 \\ -R_0 \text{sen}(n+j)\phi & R_0 \cos(n+j)\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_0 \cos(n+j)\phi - R_0 \cos(n\phi) \\ R_0 \text{sen}(n+j)\phi - R_0 \text{sen}(n\phi) \\ jh \end{pmatrix} \\ &= (R_0 - R_0 \cos(j\phi), R_0 \text{sen}(j\phi), jh) \\ &\equiv \vec{c}_j. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Analogamente,

$$\begin{aligned}\hat{T}_n(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-j}) &= (R_0 - R_0 \cos(j\phi), R_0 \sin(j\phi), jh) \\ &\equiv \vec{c}_j.\end{aligned}\quad (5.29)$$

Finalmente,

$$m \frac{d^2 \vec{u}_n}{dt^2} = \sum_{j=1}^p \left[\hat{T}_j^{-1} \hat{F}_j(\vec{u}_n, \vec{u}_{n+j}) - \hat{F}_j(\vec{u}_{n-j}, \vec{u}_n) \right], \quad (5.30)$$

onde

$$\hat{F}_j(\vec{u}_n, \vec{u}_{n+j}) = W_j(r_{jn})(\vec{c}_j + \vec{u}_{n+j} - \hat{T}_j \vec{u}_n) \quad (5.31)$$

são forças intermoleculares.

Nesta nova descrição, a distância $|\vec{r}_{jn}|$ passa a ser expressa como

$$|\vec{r}_{jn}| = |\vec{a}_{jn} + \hat{T}_{n+j}^{-1} \vec{u}_{n+j} - \hat{T}_n^{-1} \vec{u}_n|, \quad (5.32)$$

onde

$$\vec{a}_{jn} = (\vec{R}_{n+j} - \vec{R}_n).$$

Como pode ser visto pelas equações (5.30) e (5.32), as forças não são expressas em termos das diferenças dos vetores \vec{u}_n e \vec{u}_{n+j} devido à presença dos operadores \hat{T}_j nessas expressões.

Na aproximação harmônica, fazemos para todas as forças intermoleculares $\gamma_j \rightarrow 0$, $j = 1, 2, \dots, p$. Com isso obtemos a expansão linear:

$$\hat{F}_j(\vec{u}_n, \vec{u}_{n+j}) = \alpha_j \langle \vec{u}_{n+j} - \hat{T}_j \vec{u}_n, \vec{c}_j \rangle \vec{c}_j + \dots \quad (5.33)$$

onde $\alpha_j = k_j/a_j^2$ e $\langle \rangle$ simboliza produto interno. Consequentemente, as equações de movimento linearizadas tomam a forma

$$m \frac{d^2 \vec{u}_n}{dt^2} = \sum_{j=1}^p \alpha_j [\langle \vec{u}_{n+j} - \hat{T}_j \vec{u}_n, \vec{c}_j \rangle \hat{T}_j^{-1} \vec{c}_j - \langle \vec{u}_n - \hat{T}_j \vec{u}_{n-j}, \vec{c}_j \rangle \vec{c}_j]. \quad (5.34)$$

Utilizando as formas explícitas (5.24) e (5.29), lembrando também que $\vec{u}_n = (u_n^1, u_n^2, u_n^3)$ e desprezando termos de ordens superiores a 2 temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned}m \ddot{u}_n^1 &= \sum_{j=1}^p \alpha_j [R_0^2 (1 - \cos j\phi)^2 (X_{n+j} + X_n) + R_0^2 (1 - \cos j\phi) \sin(j\phi) (Y_{n+j} + Y_n) + \\ &\quad + jh R_0 (1 - \cos j\phi) (Z_{n+j} + Z_j)],\end{aligned}\quad (5.35)$$

$$m\ddot{u}_n^2 = - \sum_{j=1}^p \alpha_j [R_0^2(1 - \cos j\phi) \text{sen}(j\phi)(X_{n+j} - X_n) + R_0^2 \text{sen}^2(j\phi)(Y_{n+j} - Y_n) + jhR_0 \text{sen}(j\phi)(Z_{n+j} - Z_n)], \quad (5.36)$$

$$m\ddot{u}_n^3 = - \sum_{j=1}^p \alpha_j [jhR_0(1 - \cos j\phi)(X_{n+j} - X_n) + jhR_0 \text{sen}(j\phi)(Y_{n+j} - Y_n) + j^2h^2(Z_{n+j} - Z_n)], \quad (5.37)$$

onde introduzimos as abreviações:

$$\begin{aligned} X_n &= u_n^1 - u_{n-j}^1 \cos j\phi - u_{n-j}^2 \text{sen } j\phi; \\ Y_n &= u_n^2 + u_{n-j}^1 \text{sen } j\phi - u_{n-j}^2 \cos j\phi; \\ Z_n &= u_n^3 - u_{n-j}^3. \end{aligned} \quad (5.38)$$

Agora supomos uma solução do tipo onda plana:

$$\vec{u}_n = \vec{A} e^{i(kn - \omega t)}, \quad (5.39)$$

onde $\vec{A} = (A^1, A^2, A^3)$ é a amplitude, k é o número de onda e ω é a frequência angular. Substituiremos (5.39) nas equações de movimento linearizadas (5.35), (5.36) e (5.37) a fim de obtermos uma relação entre k e ω , que é conhecido como *relação de dispersão*. Com esta substituição, (5.38) fornece:

$$\begin{aligned} X_n &= e^{i(kn - \omega t)} \left[(1 - e^{-ijk} \cos j\phi) A^1 - e^{-ijk} \text{sen}(j\phi) A^2 \right], \\ Y_n &= e^{i(kn - \omega t)} \left[e^{-ijk} \text{sen}(j\phi) A^1 + (1 - e^{-ijk} \cos j\phi) A^2 \right], \\ Z_n &= e^{i(kn - \omega t)} \left[1 - e^{-ijk} \right] A^3, \end{aligned} \quad (5.40)$$

o que também nos fornece as expressões

$$\begin{aligned} X_{n+j} &= e^{i(kn - \omega t)} \left[(e^{ijk} - \cos j\phi) A^1 - \text{sen}(j\phi) A^2 \right], \\ Y_{n+j} &= e^{i(kn - \omega t)} \left[\text{sen}(j\phi) A^1 + (e^{ijk} - \cos j\phi) A^2 \right], \\ Z_{n+j} &= e^{i(kn - \omega t)} \left[e^{ijk} - 1 \right] A^3, \end{aligned} \quad (5.41)$$

para as coordenadas dos j -ésimos vizinhos do n -ésimo sítio.

Substituindo estas relações nas equações de movimento (5.35) (5.36) e (5.37) e continuando a desprezar termos de ordens superiores a dois, obtemos o seguinte sistema de equações algébricas:

$$\begin{aligned} m\omega^2 A^1 &= c_1 A^1 + c_2 A^2 + c_3 A^3, \\ -m\omega^2 A^2 &= c_4 A^1 + c_5 A^2 + c_6 A^3, \\ -m\omega^2 A^3 &= c_7 A^1 + c_8 A^2 + c_9 A^3, \end{aligned} \quad (5.42)$$

onde

$$\begin{aligned} c_1 &= 2R_0^2 \sum_{j=1}^p \alpha_j (1 - \cos j\phi)^2 (1 + \cos jk), \\ c_2 = c_4 &= 2iR_0^2 \sum_{j=1}^p \alpha_j (1 - \cos j\phi) \operatorname{sen}(j\phi) \operatorname{sen}(jk), \\ c_3 = c_7 &= 2ihR_0 \sum_{j=1}^p j\alpha_j (1 - \cos j\phi) \operatorname{sen}(jk), \\ c_5 &= -2R_0^2 \sum_{j=1}^p \alpha_j \operatorname{sen}^2(j\phi) (1 - \cos jk), \\ c_6 = c_8 &= -2hR_0 \sum_{j=1}^p j\alpha_j \operatorname{sen}(j\phi) (1 - \cos jk), \\ c_9 &= -2h^2 \sum_{j=1}^p j^2 \alpha_j (1 - \cos jk). \end{aligned}$$

Este sistema admite solução única se

$$\begin{vmatrix} c_1 - m\omega^2 & c_2 & c_3 \\ c_4 & c_5 + m\omega^2 & c_6 \\ c_7 & c_8 & c_9 + m\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (5.43)$$

cuja forma explícita é uma equação de sexta ordem em ω :

$$m^3 \omega^6 - a m^2 \omega^4 - b m \omega^2 - c = 0, \quad (5.44)$$

onde

$$\begin{aligned} a &= c_1 - c_5 - c_9, \\ b &= c_1 c_5 + c_1 c_9 - c_5 c_9 - c_2^2 - c_3^2 + c_6^2, \\ c &= c_1 c_5 c_9 + 2c_2 c_3 c_6 - c_1 c_6^2 - c_5 c_3^2 - c_9 c_2^2. \end{aligned}$$

Para encontrarmos numericamente as raízes da equação cúbica (5.44) com respeito à variável ω^2 utilizamos o seguinte conjunto de parâmetros que correspondem à uma proteína alfa-hélice (seção 2.1):

$$\phi = 100^\circ, \quad h = 1,5\text{\AA}, \quad p = 3 \quad (5.45)$$

$$a_1 = 3,829\text{\AA}, \quad a_2 = 5,433\text{\AA}, \quad a_3 = 5,053\text{\AA} \quad (5.46)$$

$$k_1 = 10kJ/mol, \quad k_2 = 5kJ/mol, \quad k_3 = 1kJ/mol \quad (5.47)$$

$$R_0 = 2.3\text{\AA} \quad m = 45Da \quad . \quad (5.48)$$

As distâncias de equilíbrio a_1 , a_2 e a_3 , foram determinadas a partir da equação (5.4) e as constantes elásticas concordam com [36] e estão relacionadas, aproximadamente, à ligação de valência, ao ângulo de valência e a ligação de hidrogênio, respectivamente. As massas dos aminoácidos variam de $57,0519Da^1$ (para a Glicina) a $186,2132Da$ (para o Triptofano).

Na figura (26) temos a solução numérica de 0 a π . Como se pode ver, há três raízes não negativas e não degeneradas para todo $0 < k < \pi$. De maneira geral, a maioria dos sistemas apresentam dois ramos separados, onde os fônons se manifestam. Os que cruzam a origem são conhecidos como *fônons acústicos* e os demais como *fônons óticos* [41]. Portanto, duas das raízes obtidas são ramos acústicos, que correspondem à oscilações longitudinais (curva 2) e de torção (curva 3) na molécula. A outra raiz é um ramo ótico (curva 3), correspondendo à oscilações transversais da molécula na direção radial da hélice.

No limite para grandes comprimentos de onda, quando $k \rightarrow 0$, o termo livre e o coeficiente de ω^2 na equação de dispersão (5.44) tendem à zero. Explicitamente em $k = 0$ temos ($\Omega \equiv \omega^2$):

$$\Omega = 4 \sum_{j=1}^3 \alpha_j [(1 - \cos j\phi)^2].$$

Este é um ramo ótico.

A velocidade de propagação de um fônon acústico, que é também a velocidade do som na rede [41] é dada pela inclinação da curva acústica:

$$v_a = \frac{d\Omega(k)}{dk}.$$

¹Dalton: unidade de massa atômica, equivalente a $1,660538921(73) \times 10^{-27}$.

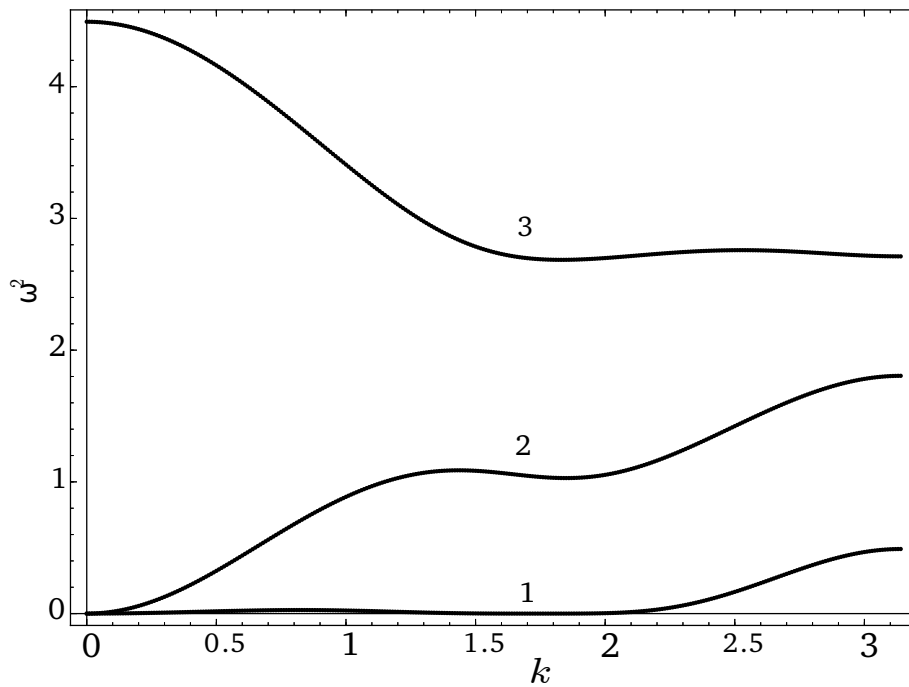


Figura 26: Relações de Dispersão para a proteína alfa-hélice, como solução numérica da equação (5.44) para o conjunto de parâmetros (5.46)-(5.48). As curvas que passam pela origem quando $k = 0$ (curvas 1 e 2) são conhecidos como ramos acústicos e permitem calcular a velocidade de grupo (velocidade do som) na molécula. A curva 3, que não passa pela origem, é um ramo ótico e corresponde à vibrações transversais à cadeia molecular.

A presença de dois ramos acústicos resultam na existência de duas velocidades do som: uma longitudinal, v_l , e outra de torção, v_t , definidas como

$$s_l = \frac{v_l}{v_0} = h \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Omega_l(k)}{k}$$

e

$$s_t = \frac{v_t}{v_0} = h \lim_{k \rightarrow 0} \frac{\Omega_t(k)}{k},$$

onde $v_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} R_0$ é a velocidade característica de ondas de baixas amplitudes na hélice.

Em $k = 0$ as frequências são

$$\Omega_l = \Omega_t = 0, \quad \Omega_o = 4, 49.$$

A velocidade longitudinal é $s_l = 2.97$, enquanto que a velocidade de torção é $s_t = 0, 65$.

6 Soluções Solitônicas em Proteínas Alfa-Hélice

Neste capítulo mostraremos que as soluções do modelo de cadeia anarmônica do capítulo anterior suportam soluções solitônicas que representam uma leve torção na macromolécula.

6.1 Obtenção dos perfis das soluções

Uma das condições necessárias para se ter sólitons em um determinado sistema é a sua não-linearidade. O modelo aqui estudado suporta soluções solitônicas já em sua essência, apenas devido à sua estrutura em hélice. Para demonstrar como a não-linearidade emerge facilmente apenas pela mudança de geometria do problema, consideremos uma cadeia linear onde as partículas interagem apenas com seus primeiros vizinhos através de potenciais harmônicos com constante elástica k . Basicamente um modelo de cristal, muito estudado em Física do Estado Sólido [41]:

$$V = \sum_n \frac{1}{2} k |\vec{r}_{n+1} - \vec{r}_n|^2, \quad (6.1)$$

onde \vec{r}_n é a posição da n -ésima partícula.

Suponha que agora esta mesma cadeia encontra-se sobre uma hélice de raio a e passo longitudinal $2\pi b$, ou seja, a cadeia estará sobre a curva

$$\vec{r} = (a \cos \phi, a \sin \phi, b\phi), \quad (6.2)$$

onde ϕ é o ângulo de rotação em torno do eixo da hélice.

Com base nisto, a n -ésima partícula será localizada pelo vetor posição

$$\vec{r}_n = (a \cos \phi_n, a \sin \phi_n, b\phi_n). \quad (6.3)$$

Com isso, o potencial deverá ser reescrito como

$$V = \sum_n \frac{1}{2} k \left\{ 2a^2 [1 - \cos(\phi_{n+1} - \phi_n)] + b^2 (\phi_{n+1} - \phi_n)^2 \right\}. \quad (6.4)$$

É notável a não-linearidade de (6.4). O primeiro termo dentro do somatório é um potencial do tipo *sine-Gordon* (seção 3.2), enquanto que o segundo permanece harmônico.

A complexidade das equações de movimento (5.19), (5.20) e (5.21) não permite um estudo analítico, no entanto, para análise das soluções sólitons, utilizaremos os métodos numéricos estudados no capítulo 4.

Com o interesse em obter soluções solitônicas, supomos que as soluções de (5.19), (5.20) e (5.21) possuem um perfil de onda progressiva suave e que se propagam com perfil constante. Para este propósito tomamos a aproximação

$$\begin{aligned} \rho_n(t) &\rightarrow \rho(\xi_n), \\ \theta_n(t) &\rightarrow \theta(\xi_n), \\ z_n(t) &\rightarrow z(\xi_n), \end{aligned} \quad (6.5)$$

onde $\xi_n = nh - st$, com $s = v/v_0$ sendo v_0 a velocidade característica do som definida na seção 5.3. Assumimos que os campos escalares reais clássicos ρ_n , θ_n e z_n dependem suavemente de ξ_n e possuem zeros assintóticos nas extremidades da cadeia.

Para um tratamento numérico vamos aproximar as derivadas temporais por diferenças finitas. Como se pode ver da figura 26 temos um modo ótico, correspondendo à vibrações transversais à cadeia, que associamos aos deslocamentos radiais ρ_n e dois modos acústicos dos quais estão associados aos deslocamento de torção ϕ_n e longitudinal z_n . Não há necessidade de se levar em conta a dispersão do modo ótico. Logo, podemos utilizar a aproximação em diferenças finitas mais simples para ρ_n :

$$\frac{d\rho_n}{dt} = -s\rho'(nh - st) \simeq -s \frac{\rho_{n+1} - \rho_{n-1}}{2h}, \quad (6.6)$$

$$\frac{d^2\rho_n}{dt^2} = s^2\rho''(nh - st) \simeq -s^2 \frac{\rho_{n+1} - 2\rho_n + \rho_{n-1}}{h^2}, \quad (6.7)$$

No entanto, devemos considerar a dispersão dos modos acústicos. Para isto consideramos termos de mais alta ordem para aproximar as duas primeiras derivadas dos deslocamentos de θ_n e z_n :

$$\begin{aligned}
\frac{d\theta_n}{dt} &= -s\theta'(nh - st) \simeq -s \left(\frac{\theta_{n+1} - \theta_{n-1}}{2h} - \frac{\theta_{n+2} - 3\theta_{n+1} + 3\theta_n - 2\theta_{n-1}}{6h} \right) \\
&\simeq \frac{s}{6h} \left(\theta_{n+2} - 6\theta_{n+1} + 3\theta_n + 2\theta_{n-1} \right) \\
&\simeq \frac{s}{6h} \left(\varphi_{n+1} - 5\varphi_n - 2\varphi_{n-1} \right),
\end{aligned} \tag{6.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\theta_n}{dt^2} &= s^2\theta''(nh - st) \simeq s^2 \left(\frac{\theta_{n+1} - 2\theta_n + \theta_{n-1}}{h^2} - \frac{\theta_{n+2} - 4\theta_{n+1} + 6\theta_n - 4\theta_{n-1} + \theta_{n-2}}{12h^2} \right) \\
&\simeq -\frac{s^2}{12h^2} (\varphi_{n+1} - 15\varphi_n + 15\varphi_{n-1} - \varphi_{n-2}),
\end{aligned} \tag{6.9}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dz_n}{dt} &= -sz'(nh - st) \simeq -\frac{s}{6h} (z_{n+2} - 6z_{n+1} + 3z_n + 2z_{n-1}) \\
&\simeq -\frac{s}{6h} (\beta_{n+1} - 5\beta_n - 2\beta_{n-1}),
\end{aligned} \tag{6.10}$$

$$\frac{d^2z_n}{dt^2} = s^2z''(nh - st) \simeq -\frac{s^2}{12h^2} (\beta_{n+1} - 15\beta_n + 15\beta_{n-1} + \beta_{n-2}), \tag{6.11}$$

onde $\varphi_n = \theta_{n+1} - \theta_n$ e $\beta_n = z_{n+1} - z_n$ são deslocamentos relativos angular e longitudinal, respectivamente.

Substituindo estas relações nas equações de movimento (5.19), (5.20) e (5.21) obtemos:

$$\begin{aligned}
m(\rho_{n+1} - 2\rho_n + \rho_{n-1}) &+ \frac{1}{36}(R_0 + \rho_n)(\varphi_{n+1} - 5\varphi_n - 2\varphi_{n-1})^2 = \\
&= -\frac{h^2}{s^2} \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn}) \left[R_0 + \rho_n - (R_0 + \rho_{n+j}) \cos(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n+i-1}) \right] + \right. \\
&\quad \left. + W_j(r_{jn}) \left[R_0 + \rho_n - (R_0 + \rho_{n-j}) \cos(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n-j+i-1}) \right] \right\},
\end{aligned} \tag{6.12}$$

$$\begin{aligned}
m(R_0 + \rho_n)(\varphi_{n+1} - 15\varphi_n + 15\varphi_{n-1} - \varphi_{n-2}) + 2(\rho_{n+1} - \rho_{n-1})(\varphi_{n+1} - 5\varphi_n - 2\varphi_{n-1}) = \\
= \frac{h^2}{s^2} \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn})(R_0 + \rho_{n+j}) \operatorname{sen}(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n+i-1}) - \right. \\
\left. - W_j(r_{j,n-j})(R_0 + \rho_{n-j}) \operatorname{sen}(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n-j+i-1}) \right\}, \tag{6.13}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m(\beta_{n+1} - 15\beta_n + 15\beta_{n-1} + \beta_{n-2}) = -\frac{12h^2}{s^2} \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn})(jh + \sum_{i=1}^j \beta_{n+i-1}) - \right. \\
\left. W_j(r_{n-j})(jh + \sum_{i=1}^j \beta_{n-j+i-1}) \right\}. \tag{6.14}
\end{aligned}$$

Perceba que passamos de um sistema de equações diferenciais não-lineares para um sistema de equações algébricas não-lineares da forma

$$\begin{aligned}
f_{1n}(\rho_n, \varphi_n, \beta_n) &= 0; \\
f_{2n}(\rho_n, \varphi_n, \beta_n) &= 0; \\
f_{3n}(\rho_n, \varphi_n, \beta_n) &= 0; \tag{6.15}
\end{aligned}$$

com f_{1n} , f_{2n} e f_{3n} dados por

$$\begin{aligned}
f_{1n} = \frac{s^2}{h^2} \left[m(\rho_{n+1} - 2\rho_n + \rho_{n-1}) + \frac{1}{36}(R_0 + \rho_n)(\varphi_{n+1} - 5\varphi_n - 2\varphi_{n-1})^2 \right] + \\
+ \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn}) \left[R_0 + \rho_n - (R_0 + \rho_{n+j}) \cos(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n+i-1}) \right] + \right. \\
\left. + W_j(r_{j,n-j}) \left[R_0 + \rho_n - (R_0 + \rho_{n-j}) \cos(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n-j+i-1}) \right] \right\}, \tag{6.16}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{2n} = \frac{s^2}{h^2} & \left[m(R_0 + \rho_n)(\varphi_{n+1} - 15\varphi_n + 15\varphi_{n-1} - \varphi_{n-2}) + \right. \\
& \left. + 2(\rho_{n+1} - \rho_{n-1})(\varphi_{n+1} - 5\varphi_n - 2\varphi_{n-1}) \right] + \\
& + \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_n)(R_0 + \rho_{n+j}) \operatorname{sen}(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n+i-1}) - \right. \\
& \left. - W_j(r_{j,n-j})(R_0 + \rho_{n-j}) \operatorname{sen}(j\phi + \sum_{i=1}^j \varphi_{n-j+i-1}) \right\}, \tag{6.17}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
f_{3n} = m \frac{s^2}{h^2} & (\beta_{n+1} - 15\beta_n + 15\beta_{n-1} + \beta_{n-2}) - \sum_{j=1}^p \left\{ W_j(r_{jn})(jh + \sum_{i=1}^j \beta_{n+i-1}) - \right. \\
& \left. - W_j(r_{n-j})(jh + \sum_{i=1}^j \beta_{n-j+i-1}) \right\}. \tag{6.18}
\end{aligned}$$

Como vimos na seção 4.3, o sistema de equações não lineares (6.16), (6.17) e (6.18) é idêntico a um problema de minimização do funcional

$$F = \frac{1}{2} \sum_{n=4}^{N-3} (f_{1n}^2 + f_{2n}^2 + f_{3n}^2), \tag{6.19}$$

que pode ser resolvido através do método do gradiente conjugado.

Voltando para o caso particular de uma proteína alfa-hélice finita, consideramos que o primeiro e o último ciclo da hélice estão fixos:

$$\rho_n = \varphi_n = \beta_n = 0, \quad n = 1, 2, 3, N-1, N-1, N. \tag{6.20}$$

Esta condição também tem efeito nas equações discretas evitando o aparecimento de índices negativos explicando também o porquê dos índices no somatório de (6.19). Utilizamos duas subrotinas para resolver este problema: o programa HYBRD do pacote de subrotinas MINPACK, que utiliza o método do gradiente conjugado e a subrotina *minimize-constrained* da biblioteca *scipy* que utiliza o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno. Devido à superfície F ser bastante complicada, a busca por solução solitônicas como um mínimo do funcional (6.19) conduziu à um procedimento numérico vagarosamente convergente. A condição necessária para utilizarmos tal método na procura por soluções solitônicas é a dependência suave em n . Nesta classe de soluções o método

permite que se encontre seus perfis e a região de valores dos parâmetros onde as soluções sólitons existem. A ausência de soluções para um dado conjunto de valores implica na impossibilidade de haver sólitons. As soluções angulares mostraram-se extremamente sensíveis à variações dos parâmetros. Consideramos anarmonicidade apenas para os terceiros vizinhos, onde atuam as ligações de hidrogênio:

$$\gamma_1 = 0, \quad \gamma_2 = 0, \quad \gamma_3 > 0 \quad (6.21)$$

Como ponto de partida exigido pelo algoritmo, utilizamos um pulso de onda em forma de sino, com dependência suave com o sítio n localizado no centro da cadeia:

$$\begin{aligned} \rho_n &= A_\rho \operatorname{sech}^2[\mu(n - N/2)], \\ \theta_n &= A_\theta \operatorname{sech}^2[\mu(n - N/2)], \\ \beta_n &= A_\beta \operatorname{sech}^2[\mu(n - N/2)], \end{aligned} \quad (6.22)$$

onde μ é um parâmetro ajustável que determina a largura do pulso e A_ρ , A_θ e A_β são as amplitudes correspondentes.

Essencialmente, essas funções são ondas solitárias do tipo KdV (seção 3.1) e **não são sólitons topológicos** de modo que não podemos garantir a estabilidade destas soluções por argumentos topológicos. No nosso caso, garantimos a estabilidade das soluções sólitons por argumentos numéricos. Este modelo não suportaria um *kink* como solução, pois infringiria diretamente as condições (6.20).

Este procedimento nos faz encontrar as configurações de equilíbrio do sistema. Como vimos na seção 4.3.4, estes métodos conduzem à um mínimo local do funcional 6.19, de modo que a solução numérica obtida nos fornece um estado metastável da molécula. De modo a obter a solução trivial, que corresponde à todos os monômeros localizados uniformemente sobre a hélice (forte candidato à mínimo absoluto deste funcional) inserimos o ponto de partida

$$\rho_n = \phi_n = \beta_n = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N,$$

porém não obtivemos soluções aceitáveis. Normalmente, chutes iniciais iguais à zero não são bons.

Concordando com a Ref. [36], utilizamos seguintes valores para as amplitudes dos

pulsos:

$$\mu = 0,1, \quad A_\rho = 0,02576, \quad A_\varphi = 0,02327, \quad A_\beta = -0,04417. \quad (6.23)$$

6.2 Parâmetro de anarmonicidade

O procedimento numérico convergiu bem para valores do parâmetro de anarmonicidade próximos de 1. Em baixas anarmonicidades, com γ_3 em torno de 0,1 não houve convergência, caracterizando ausência de soluções sólitons, o que é esperado, pois para este valor de γ_3 estamos em um regime harmônico e a cadeia torna-se suficientemente rígida para não suportar soluções solitônicas. Para grandes anarmonicidades, com γ_3 próximo de 10 também não houve convergência do algoritmo, que também é esperado, pois neste limite as ligações de hidrogênio são muito facilmente quebradas.

6.3 Faixa de valores para a velocidade do sólton

A velocidade s do sólton também mostrou-se ter valores aceitáveis em uma faixa bastante restrita. Com base nos resultados obtidos ao calcularmos as relações de dispersão do modelo tomamos velocidades próximas à velocidade do som na molécula. Encontramos sólitons supersônicos, com velocidades variando de v_l à $1.05v_l$.

6.4 Perfil das soluções

Nas figuras (27), (28) e (29) temos as soluções (em linha cheia) para as formas iniciais (6.22), mostradas pelos pontos. O conjunto dessas funções representam uma leve torção na molécula, que pode ser conferido na figura (30). Neste ponto percebemos claramente a importância de se trabalhar com os deslocamento relativos angulares φ_n e longitudinais β_n . Ao impormos as funções secante hiperbólica ao quadrado nas variáveis θ_n e z_n não encontramos deformação na cadeia.

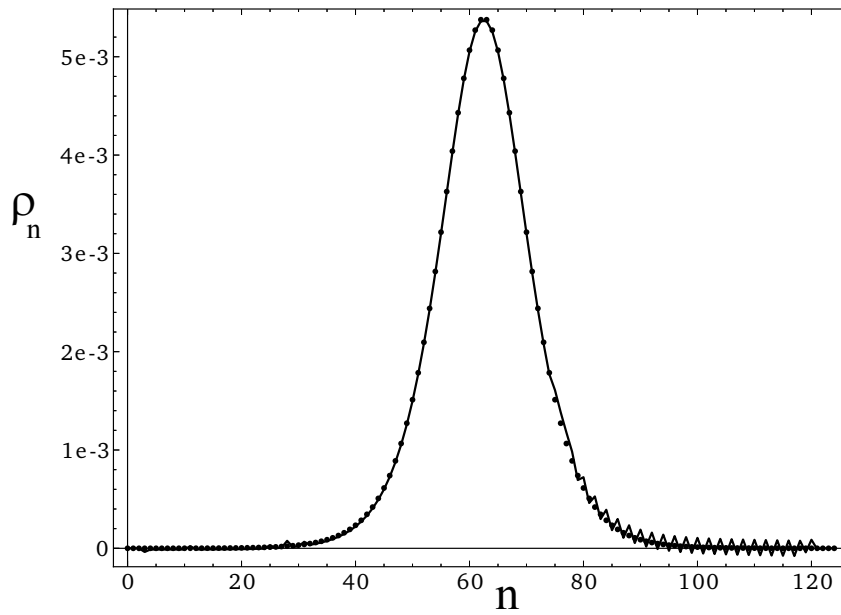


Figura 27: Forma inicial (pontos) e solução numérica aproximada (linha cheia) da variável ρ_n para $\gamma_3 = 1$ e $s = 1.05v_l$

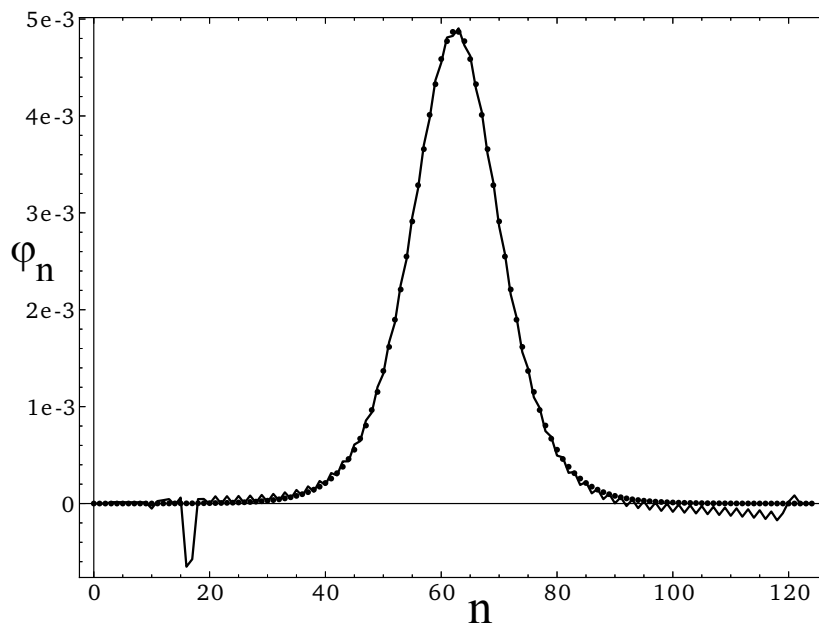


Figura 28: Forma inicial (pontos) e solução numérica aproximada (linha cheia) da variável φ_n para $\gamma_3 = 1$ e $s = 1.05v_l$

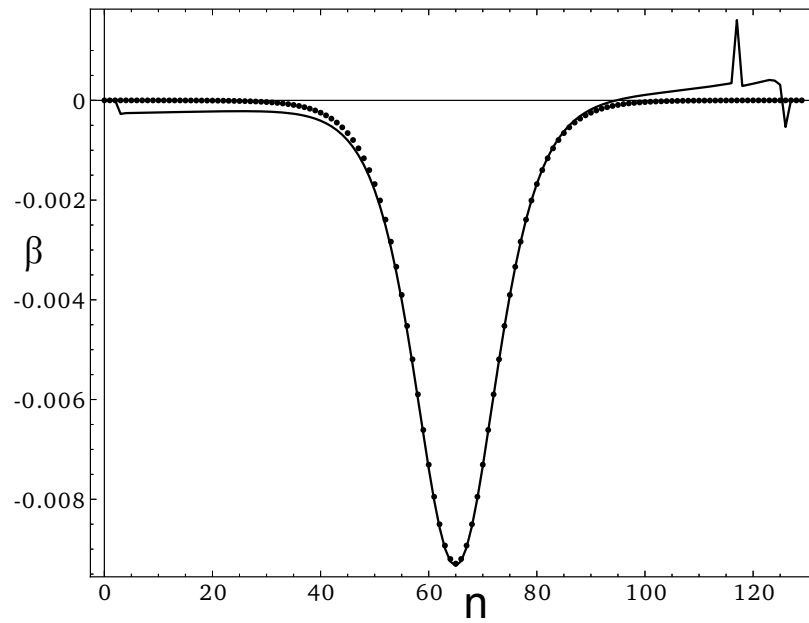


Figura 29: Forma inicial (pontos) e solução numérica aproximada (linha cheia) da variável β_n para $\gamma_3 = 1$ e $s = 1.05v_l$

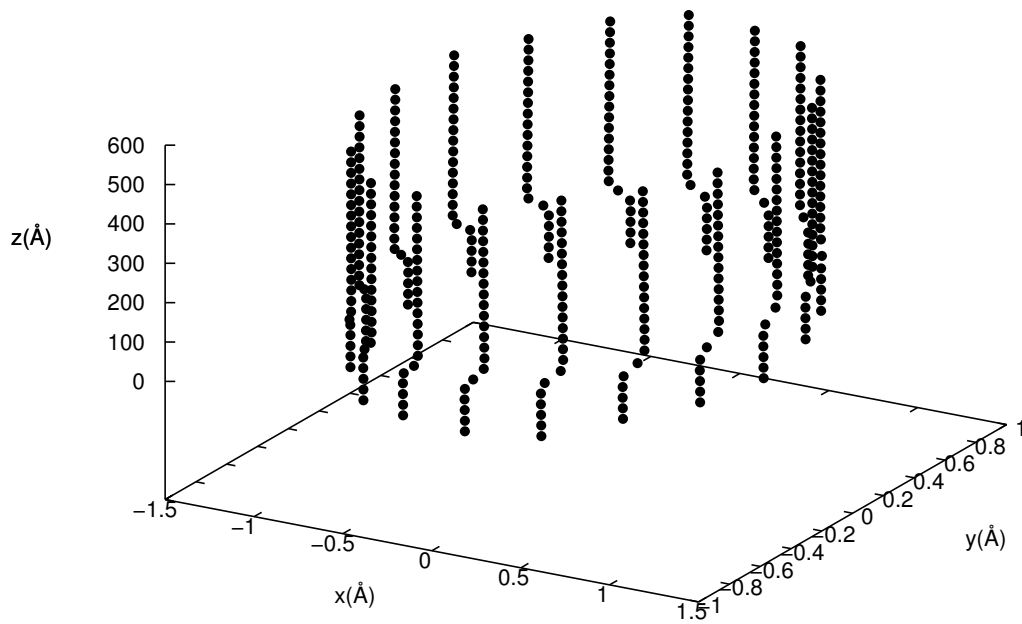


Figura 30: Gráfico tridimensional em coordenadas cartesianas do conjunto de soluções numéricas obtidas a partir do processo de minimização.

7 Conclusões e Perspectivas

A aplicação de teoria de campos em matéria condensada é um tema bastante rico, principalmente do ponto de vista de formação, pois abrange por várias áreas da ciência. No presente trabalho, passamos por ciências de polímeros, métodos numéricos de problemas não-lineares, teoria clássica de campos e física do estado sólido. Dissertamos a respeito de sólitons em sistemas poliméricos, em particular, numa proteína alfa-hélice.

Aproximamos a macromolécula por um modelo de cadeia anarmônica levando em conta interações entre terceiros vizinhos. Utilizamos um potencial do tipo Morse (eq. 5.6) para modelar as interações de hidrogênio, que são responsáveis por manterem a macromolécula em uma estrutura de hélice. Mostamos que as equações de movimento obtidas suportam soluções do tipo sóliton e devido às suas complexidades tivemos de utilizar alguns métodos computacionais. Encontramos a forma desta onda utilizando métodos de minimização funcional e vimos que as soluções são ondas solitária do tipo KdV (eq. 6.22);

Tivemos de tomar um cuidado especial com relação às escolhas dos parâmetros do modelo. Os parâmetros geométricos são facilmente encontrados na literatura (veja por exemplo [10]) e discutimos sobre eles na seção 2.2. As constantes elásticas das interações harmônicas que descrevem as ligações covalentes foram retiradas de [36]. Já os parâmetros livres, como a velocidade do sóliton s e a constante de anarmonicidade γ do potencial de Morse foram encontrados durante o processo de minimização do funcional (6.19). O cálculo das relações de dispersão da macromolécula mostrou que a mesma possui um modo ótico, que associamos aos deslocamentos radiais ρ_n à hélice e dois modos acústicos, associados aos deslocamentos longitudinais z_n e azimultais θ_n da cadeia. Isto foi de grande ajuda para estimarmos as velocidades dos sólitons (tomadas em termos da velocidade do som na cadeia). Houve convergência do algoritmo para valores de velocidade entre s_l e $1.05s_l$, onde s_l é a velocidade do som na molécula. Este resultado concorda com o obtido na referência [36].

Mostramos que as ondas solitárias do tipo KdV, representam uma leve torção na hélice (Fig. 30). Os sólitons neste modelo, não são topológico de forma que a estabilidade das soluções são garantidas por argumentos numéricos: como o método do gradiente conjugado conduz à um mínimo local do funcional (6.19), estas soluções representam um estado metaestável da cadeia. De acordo com a teoria dos sólitons essas soluções se propagam suavemente sem alteração de suas formas. Com base nos resultados obtidos para os perfis das soluções solitônicas na proteína alfa-hélice, espera-se que a dinâmica desses objetos descreva a propagação desta torção ao longo da cadeia protéica. Para verificar isto, deve-se atacar diretamente as equações de movimento (5.19)-(5.21) utilizando os métodos de Runge-Kutta estudados na seção 4.2. Isto já se está sendo feito por nós.

De posse de todo este estudo, o passo subsequente é estudar a estabilidade destas soluções solitônicas sob oscilações térmicas da cadeia. O trabalho [38] de 2000, utiliza idéias e técnicas semelhantes às apresentadas aqui para o politetrafluoretileno (PTFE). Posteriormente, em 2001, os mesmos autores incluíram temperatura neste modelo [42]. Os estudos de proteínas alfa-hélices imersas em banho térmico, no escopo da teoria dos sólitons, encontram-se envolvendo os sóliton de Davidov e mostram que tais soluções não são adequadas, pois seu tempo de vida a $300K$ (temperatura relevante para processos biológicos) é da ordem de $10^{-12}s$ [43].

A idéia é utilizar os formalismos de [42] no modelo aqui apresentado e comparar com os trabalhos que envolvem os sólitons de Davidov. Para isto devemos incluir termos de ruído branco nas equações de movimento (5.19)-(5.21) e resolver numericamente um sistema de equações de Langevin. de forma que será necessário se utilizar métodos numéricos de soluções de equações diferenciais estocásticas [44]:

Referências

- [1] ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid state physics*. [S.l.]: Saunders College, 1976. (Science: Physics). ISBN 9780030839931.
- [2] VENTURA, A. M. S. E.; BAZEIA, D. Exact topological twistons in crystalline polyethylene. *Chem.Phys.Lett.*, v. 320, p. 587–593, 2000.
- [3] DAVYDOV, A. S.; KISLUKHA, N. I. Solitary excitons in one dimensional molecular chains. *Physica Status Solidi (b)*, v. 59, p. 465–470, 1973.
- [4] DAVYDOV, A. Solitons in molecular systems. *Physica Scripta*, v. 20, p. 387–394, 1979.
- [5] SCOTT, A. C. Dynamics of davydov solitons. *Phys. Rev. A*, v. 26, p. 578–595, 1982.
- [6] YOMOSA, S. Solitary excitations in muscle proteins. *Phys.Rev.A*, v. 32, n. 3, p. 1752–1758, 1985.
- [7] YOMOSA, S. Soliton excitations in deoxyribonucleic acid (dna) double helices. *Phys. Rev. A*, v. 27, p. 2120 – 2125, 1983.
- [8] YAKUSHEVICH, L. V.; SAVIN, A. V.; I., M. L. Nonlinear dynamics of topological solitons in dna. *Phys. Rev. E*, v. 66, p. 016614, 2002.
- [9] VERAS, D. *Uma abordagem de Sólitos para a dinâmica não linear da molécula de DNA*. Monografia, UFC, 2010.
- [10] DAVIS, F. *Polymer Chemistry: A Practical Approach*. [S.l.]: Oxford University Press, 2004. (The Practical Approach in Chemistry Series). ISBN 9780198503095.
- [11] BUSSON, B.; DOUCET, J. Modeling alpha-helical coiled coils: Analytic relations between parameters. *Journal of Structural Biology*, v. 127, p. 16–21, 1999.
- [12] PACE, C. N.; SCHOLTZ, J. M. A helix propensity scale based on experimental studies of peptides and proteins. *Biophysical Journal*, v. 75, p. 422 – 427, 1998.
- [13] KLEINERT, H. *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets*. [S.l.]: World Scientific, 2009. ISBN 9789814273558.
- [14] SCOTT-RUSSEL, J. *Report on Waves*. Report of the fourteenth meeting of the British Association for the Advancement of Science, York, September 1844. John Murray.
- [15] DODD, R. *Solitons and nonlinear wave equations*. [S.l.]: Academic Press, 1982. ISBN 9780122191206.

- [16] RYDER, L. *Quantum Field Theory*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1996. ISBN 9780521478144.
- [17] RAJARAMAN, R. *Solitons and Instantons: An Introduction to Solitons and Instantons in Quantum Field Theory*. [S.l.]: North-Holland, 1987. (North-Holland Personal Library). ISBN 9780444870476.
- [18] ELIASSON, B.; SHUKLA, P. K. Nonlinear aspects of quantum plasma physics: Nanoplasmonics and nanostructures in dense plasmas. *Plasma and Fusion Research*, v. 4, n. 32, 2009.
- [19] MAIMISTOV, A. Solitons in non-linear optics. *Quantum Electronics*, v. 40, n. 9, p. 756 – 781, 2010.
- [20] USTINOV, A. Solitons in josephson junctions. *Physica D*, v. 123, p. 315 – 329, 1998.
- [21] CHEH, J.; ZHAO, H. Solitons in graphene. *arXiv:1107.3696v2*, [cond-mat.mtrl-sci].
- [22] SAVIN, A. V.; KIVSHAR, Y. S. Surface solitons at the edges of graphene nanoribbons. *Euro Phys. Lett.*, v. 89, n. 4.
- [23] ASTAKHOVA, T. Y. et al. Longitudinal solitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 035418, 2001.
- [24] BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, v. 42, p. 9458–9471, 1990.
- [25] HEIDEMANN, R. et al. Dissipative dark soliton in a complex plasma. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 135002, 2009.
- [26] KOURAKIS, I.; SHUKLA, P. Nonlinear theory of solitary waves associated with longitudinal particle motion in lattices. application to longitudinal grain oscillations in a dust crystal. *Eur. Phys. J. D*, v. 29, p. 247–263, 2004.
- [27] BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D. *Análise Numérica*. [S.l.]: Pioneira Thomson Learning, 2003. ISBN 9788522102976.
- [28] KAPLAN, W. *Advanced calculus*. [S.l.]: Addison-Wesley Pub. Co., 1973. (World student series).
- [29] BROYDEN, C. G. A class os methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Mathematics Of Computation*, v. 19, p. 577–593, 1965.
- [30] SHEWCHUK, J. R. *An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain*. 1994. School of Computer Science Carnegie Mellon University Pittsburgh PA 15213. Disponível em: <<http://www.cs.cmu.edu/quake-papers/painless-conjugate-gradient.pdf>>.
- [31] RABINOWITZ, P. *Numerical methods for nonlinear algebraic equations*. [S.l.]: Gordon and Breach Science Publishers, 1970.
- [32] MEL'KER, A.; VOROB'EVA, T. Self-organization and the formation of helicoidal polymer structures. *Phys. Solid State*, v. 39, n. 10, 1997.

- [33] CARMO, M. do; ROITMAN, P. *Geometria diferencial de curvas e superficies*. [S.l.]: Sociedade Brasileira de Matematica, 2006. (Textos Universitarios). ISBN 9788585818265.
- [34] MELKER, A. I.; VOROBYEVA, T. V. Computer simulation and molecular theory of self-organization and mechanical properties of polymers. *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 2, 1996.
- [35] PATHRIA, R. *Statistical Mechanics*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1996. (International series in natural philosophy). ISBN 9780750624695.
- [36] CHRISTIANSEN, A. V. Z. P. L.; SAVIN, A. V. Solitons in a isolated helix chain. *Phys. Rev. E*, v. 56, n. 1, p. 877 – 889, 1997.
- [37] CLARK, E. The molecular conformations of polytetrafluoroethylene: forms ii and iv. *Polymer*, v. 40, p. 4659 – 4665, 1999.
- [38] SAVIN, L. I. M. A. V. Solitons in spiral polymeric macromolecules. *Phys. Rev. E*, v. 61, n. 6, p. 7065 – 7075, 2000.
- [39] SAVIN L I MANEVICH, P. L. C. A. V. Z. A. V. Nonlinear dynamics of zigzag molecular chains. *Physics Uspekhi*, v. 42, p. 245–260, 1999.
- [40] CLASSICAL Mechanics. [S.l.]: Pearson Education, 2002. ISBN 9788177582833.
- [41] KITTEL, C. *Introduction To Solid State Physics*. [S.l.]: Wiley, 2005. ISBN 9780471415268.
- [42] SAVIN, A.; MANEVITCH, L. Topological solitons in spiral polymeric macromolecules: A chain surrounded by immovable neighbors. *Physical Review B*, v. 63, n. 224303, 2001.
- [43] COTTINGHAM, J. P.; SCHWEITZER, J. W. Calculation of the lifetime of a davydov soliton at finite temperature. *Phys. Rev. Lett.*, v. 62, p. 1792–1795, Apr 1989.
- [44] HERSHKOVITZ, E. A fourth-order numerical integrator for stochastic langevin equations. *Journa Chem. Phys*, v. 108, n. 22, p. 9253 – 9258, June 1998.