



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Estudo da dinâmica de Langevin para um potencial quártico com
composição harmônica

José Leonardo Tavares de Albuquerque

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

23 de Dezembro de 2019

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

José Leonardo Tavares de Albuquerque

**Estudo da dinâmica de Langevin para um potencial quártico com
composição harmônica**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Dr. Pedro Hugo de Figueiredo

**Recife - PE
23 de Dezembro de 2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

—

José Leonardo Tavares de Albuquerque

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 23/12/2019 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Pedro Hugo de Figueiredo
DF - UFRPE

Banca Examinadora:

Dr. Adauto José Ferreira de Souza
DF - UFRPE

Dr. Ramón Enrique Ramayo González
DF - UFRPE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

j83e

Albuquerque, José Leonardo Tavares de

Estudo da dinâmica de Langevin para um potencial quártico com composição harmônica / José Leonardo Tavares de Albuquerque. - 2019.
69 f. : il.

Orientador: Pedro Hugo de Figueiredo.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Recife, 2020.

1. Equação de Langevin. 2. Processos estocásticos. 3. Transições dinâmicas. 4. Potencial rugoso. I. Figueiredo, Pedro Hugo de, orient. II. Título

CDD 621

"A exploração nunca cessa, e o fim de toda exploração será chegar ao ponto de partida e conhecer o lugar pela primeira vez."

(Thomas S. Elliot)

Dedico esta àquele momento onde se
ousou por si só, mesmo incipiente-
mente e sem anúncio, pensar.

Agradecimentos

Em eterno agradecimento a todos que participaram da construção deste momento. Aos familiares, amigos, companheiros de caminhada e ao orientador (que é todos ao mesmo tempo), de muitas maneiras, obrigado!

Em especial agradecimento a CAPES pelo suporte financeiro.

E agradeço a Deus pelo prazer da vida.

Resumo

O estudo dos mecanismos envolvidos em transições dinâmicas em sistemas biestáveis remonta ao início do século XX com os trabalhos pioneiros de Svante Arrhenius e Antoine Kramers. Devido ao largo espectro de aplicação destes modelos em áreas como a física do estado sólido, a química e em sistemas biológicos e a tentativa de compreensão da dependência dos mecanismos de transporte com a rugosidade da superfície de energia que os descreve, o interesse por estes fenômenos tem experimentado renovada atenção por parte da comunidade científica. Usualmente três abordagens são aplicadas na investigação deste problema: o método da Equação de Fokker-Planck, da Equação Master e da Equação de Langevin. Nesta dissertação desenvolvemos o estudo da dinâmica estocástica de partículas sob ação de um potencial quártico biestável decomposto em séries de Fourier. Em analogia a trabalhos anteriores esta estratégia permite investigar o papel da rugosidade da superfície de potencial sobre a dinâmica de transição. De modo a caracterizar o processo, determinamos por meio de simulações computacionais via dinâmica de Langevin e de cálculo numérico, o comportamento da posição média $\langle x \rangle$, do tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ e de suas respectivas flutuações Δx^2 e $\Delta \tau$ e da susceptibilidade χ como função da temperatura T e da rugosidade δ associada as deformações harmônicas da superfície de potencial. Os comportamentos das grandezas investigadas sugerem uma possível transição de fase de não equilíbrio.

Palavras-chave: Equação de Langevin, processos estocásticos, transições dinâmicas, potencial rugoso.

Abstract

The study of the mechanisms involved in dynamic transitions in bistable systems dates back to the early twentieth century with the pioneering work of Svante Arrhenius and Antoine Kramers. Due to the wide application spectrum of these models in areas such as solid state, chemistry and biological systems and the attempt to understand the dependence of transport mechanisms on the roughness of the energy surface that describes them, interest in these phenomena has experienced renewed attention from the scientific community. Usually three approaches are applied in the investigation of this problem: the Fokker-Planck Equation method, the Master Equation and the Langevin Equation. In this dissertation we developed the study of the stochastic dynamics of particles under the action of a bistable quartic potential decomposed in Fourier series. In analogy to previous works, this strategy allows us to investigate the role of potential surface roughness on the transition dynamics. In order to characterize the process, we determined by means of computational simulations via Langevin dynamics and numerical calculus, the behavior of the average position $\langle x \rangle$, the average first pass time $\langle \tau \rangle$ and their respective fluctuations Δx^2 and $\Delta \tau$ the susceptibility χ as a function of T temperature and roughness. associated to the harmonic deformations of the potential surface. The behaviors of the investigated quantities suggest a possible non-equilibrium phase transition.

Keywords: Langevin equation, stochastic processes, dynamic transitions, rough potential.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Dinâmica estocástica	4
2.1	A abordagem de Langevin	4
2.1.1	Simulação da Dinâmica de Langevin	6
2.2	Equação de Fokker-Planck	8
2.2.1	Solução estacionária	9
2.2.2	Operador de Evolução	11
2.3	Dinâmica estocástica em potenciais biestáveis rugosos	14
2.3.1	Biestabilidade	14
2.3.2	Metaestabilidade	18
2.3.3	Escape de um estado metaestável	20
3	Simulação e resultados	25
3.1	Decomposição em séries de Fourier do potencial quártico	26
3.2	Rugosidade e pontos de mínimo	28
3.3	Implementação computacional da Dinâmica de Langevin	33
3.3.1	Resultados e discussões	35
4	Conclusões	50
	Referências	57

Lista de Figuras

3.1	Gráfico do potencial biestável da Equação 3.1 com raízes $x_1 = \sqrt{2}$, $x_2 = -\sqrt{2}$ e $x_3 = 0$ e cuja intensidade mínima $V_0(x) = -1$ ocorre nos pontos $ x = 1$. . .	26
3.2	Gráficos para a expansão do potencial $V(x)$ (curva em preto) para diferentes valores de ordem m da expansão $\tilde{V}(x, m, l)$ (curvas em vermelho).	27
3.3	Comportamento em escala duplo logarítmica da rugosidade como função do número de termos m da expansão do potencial $\tilde{V}(x, m, l)$. A curva em vermelho representa a regressão em lei de potência para o intervalo $18 \leq m \leq 401$. 28	28
3.4	Localização do ponto de mínimo absoluto ($x \geq 0$) para o potencial $\tilde{V}(x, m, l)$ no intervalo $1 \leq m \leq 401$	29
3.5	Gráficos da força aproximada $\tilde{F}(x, m, 4)$ (curvas em vermelho) para 4 diferentes cenários rugosos sobrepostos ao gráfico apresentado da força $F(x)$ derivado do potencial apresentado na Equação 3.1 (curvas em preto).	30
3.6	Gráfico das distribuições de probabilidade estacionárias associadas ao potencial $V(x)$ para temperaturas $0.1 \leq T \leq 0.4$ em um intervalo $l = 4$. A permanência em torno dos pontos de mínimo $x = \pm 1$ diminui com o aumento da temperatura. Para fins práticos, observa-se que os extremos do intervalo $x = \pm 2$ não são visitados.	31

3.7	Distribuições de probabilidade estacionárias associadas ao potencial aproximado (Eq. 3.5) por meio da Equação 2.42 em dois cenários de rugosidade. Comparativamente a Figura 3.5, em (a) $m = 18$, a distribuição estacionária evidencia a presença do máximo absoluto na curva potencial em torno de $x = 0$, enquanto que em (b) $m = 85$, um máximo local está localizado no entorno de $x = -1$, separando dois estados metaestáveis com valores mínimos de energia próximos.	32
3.8	Séries temporais típicas de $N = 2^{24}$ passos e distribuições de probabilidade associadas produzidas pela dinâmica do potencial aproximado $\tilde{V}(x, m, l)$ com rugosidades (a) $\delta(18, 4) = 0.996$ e (b) $\delta(85, 4) = 0.100$ para temperaturas fixas escolhidas uniformemente no intervalo $0.1 \leq T \leq 0.4$	36
3.9	Justaposição entre as distribuições de probabilidade estacionárias (curvas em azul) obtidas pela equação (2.41) a partir do uso do potencial rugoso $\tilde{V}(x, m, l)$ e simuladas por meio da dinâmica (curvas cheias em preto) para quatro cenários rugosos sob a mesma temperatura $T = 0.40$	37
3.10	Gráfico da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondentes ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	38
3.11	Gráfico da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondentes ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referentes aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	39
3.12	Gráfico da variância da posição média Δx^2 em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	40
3.13	Gráfico da variância da posição média Δx^2 em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referentes aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	41

3.14	Comportamento do tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	42
3.15	Comportamento do tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	42
3.16	Desvio do tempo médio de primeira passagem $\Delta\tau$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referentes aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	44
3.17	Desvio do tempo médio de primeira passagem $\Delta\tau$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	44
3.18	Gráfico da susceptibilidade χ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade a $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	45
3.19	Gráfico da susceptibilidade χ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$	46
3.20	Comportamento do tempo médio de primeira passagem obtido numericamente (superfície superior) e por meio da dinâmica de Langevin (superfície inferior) em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ e rugosidade $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1$	47
3.21	Variância da posição calculada numericamente (superfície superior) e por meio da simulação da dinâmica de Langevin em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ e rugosidade $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1$	48

Capítulo 1

Introdução

A dinâmica de sistemas que podem exibir estados metaestáveis pode ser modelada a partir do uso de potenciais multi ou metaestáveis que de forma realística não são suaves. É amplamente conhecido que a rugosidade relacionada a superfícies potenciais controla os mecanismos de transporte. Entretanto, a análise da dinâmica de partículas em tais sistemas ainda se constitui num problema desafiador.

Deformações na superfície de energia são introduzidas de tal modo a criarem regiões metaestáveis no sistema. Como discutido por Hänggi *et al* [1], o problema de escape, na presença de ruídos, de estados metaestáveis é onipresente a quase todas as áreas científicas. A difusão de partículas em sistemas com muitas regiões de metaestabilidade, por exemplo, como exposto por Banerjee e colaboradores [2], pode servir como modelos efetivos para entender fenômenos complexos, em diferentes áreas, com exemplos que incluem desde conformação de proteínas a astrofísica.

Historicamente, de forma mais geral, esse tipo de modelagem tem sido frequentemente utilizada para descrever sistemas físicos e químicos que apresentam ao menos dois estados de estabilidade [3, 4]. Esses estudos possuem uma importância não apenas conceitual para o desenvolvimento da Mecânica Estatística de não-equilíbrio, como também experimental e tecnológica, revelando-se, assim, como uma área de pesquisa com forte demanda, especialmente pelo caráter interdisciplinar que oferece.

Diversos métodos e modelos fenomenológicos (analíticos e computacionais) têm sido

propostos para descrever e/ou simular sistemas utilizando potenciais biestáveis, em especial, que experimentam transições de fase e que têm atualizado, portanto, a importância teórica e experimental da dinâmica que estes potenciais desempenham em áreas interdisciplinares [5–11]. Diversos modelos analíticos solúveis para potenciais biestáveis foram sugeridos para potenciais simétricos simplificados [7], tendo em vista que não é conhecida uma solução analítica não-estacionária para a distribuição de probabilidade associada a este potencial via equação de Fokker-Planck, (tem-se desenvolvido métodos aproximativos, como a exemplo de Okopínska [12] e aplicados exitosamente a sistemas biestáveis [13]).

Este problema, que será o escopo do nosso trabalho, de acordo com Duncan *et al* [14], desempenha um grande interesse científico e tecnológico. As aplicações encontram-se em uma ampla gama de áreas diferentes: transporte coletivo de partículas em meios aleatórios [15, 16], motores moleculares [17, 18], dinâmica de reação de proteínas e conformação [19], matrizes vítreas e líquidos super-resfriados [20, 21], difusão de uma proteína ao longo do DNA em busca de sítios específicos [22], cinética enzimática [23, 24], dinâmica de moléculas marcadas com fluorescência dentro da célula [25, 26] para citar alguns exemplos.

O estudo do comportamento dinâmico de proteínas em cenários rugosos, por exemplo, pode ser rastreada até os esforços iniciais de Zwanzig [27]. De acordo com Duncan *et al* [14], proteínas são macromoléculas dinâmicas que exibem muitas escalas de movimento molecular que são governadas por um mecanismo de salto através dos mínimos locais da superfície de energia livre, os chamados substratos conformacionais ou microestados. A descrição de cenários como estes sugerem o uso de potenciais rugosos. As propriedades da rugosidade constituem um aspecto importante na abordagem dessas dinâmicas e dependente do sistema em análise, consistindo um problema interessante de ser investigado.

Num estudo recente Gomes [28], investigou os regimes de correlação em longas e curtas escalas de tempo, para séries temporais produzidas por meio da dinâmica de Langevin associada um potencial quártico biestável simétrico como função da temperatura, por meio do método de *Análise de Flutuação Destendenciada* (DFA). O estudo apontou que o expoente de Hurst H detectava a existência de uma temperatura característica que distinguia um regime descorrelacionado ($H \approx 1/2$) de um segundo persistente ($1/2 \leq H \leq 1$). Em face deste resultado e com a perspectiva de que tal método possa ser aplicado para sistemas

com diversas escalas de transição, nos sentimos encorajados em analisar modelos de energia simplificados que apresentem uma coleção de estados metaestáveis.

Nosso objetivo se constitui em simular computacionalmente a difusão de partículas sob a ação de uma função potencial quártica simétrica rugosa e analisar a dinâmica do escape na presença de um ruído térmico e a conseqüente influência da rugosidade nesta difusão por meio da abordagem da equação diferencial estocástica de Langevin através do cálculo dos parâmetros: posição média das partículas $\langle x \rangle$, tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$, susceptibilidade χ associada aos termos dos momentos da posição média e os desvios correlatos aos dois primeiros parâmetros $(\Delta x^2, \Delta \tau)$. Esperamos que este estudo possa servir como modelo simplificado para descrever sistemas com regimes de metaestabilidade e que experimentam transições de estado de não-equilíbrio, além de constituir-se como um estudo quantitativo da influência de perturbações em procesos difusivos.

Esta dissertação encontra-se dividida em 04 capítulos assim discriminados: no Capítulo 2 destacamos brevemente a abordagem de fenômenos estocásticos, em especial a abordagem de Langevin, a equação de Fokker-Planck, os regimes de bi e metaestabilidade ao mesmo tempo que discutimos os principais resultados em torno do tema; no Capítulo 3 apresentaremos o procedimento da implementação computacional e os parâmetros de interesse dela provenientes; no Capítulo 4, por fim, apresentamos as conclusões que chegamos ao longo da pesquisa e as possíveis perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2

Dinâmica estocástica

A abordagem de fenômenos estocásticos em sistemas físicos ou em áreas interdisciplinares como biologia, economia e engenharia, tem um longo histórico e representa uma grande área para aplicação de diferentes métodos matemáticos. Tradicionalmente a introdução desses elementos estocásticos dá-se via utilização do formalismo da Equação de Fokker-Planck ou da equação de Langevin. Recentemente muitas destas técnicas tem sido utilizadas em processos biológicos, no contexto do estudo de fenômenos de ressonância e de estados meta-estáveis. Especificamente no processo de enovelamento protéico a estocasticidade pode ser compreendida sob dois aspectos: o primeiro deve-se ao banho térmico com o qual a estrutura polimérica encontra-se em contato (flutuações térmicas - componente temporal) e o segundo está associado à rugosidade intrínseca da hiper-superfície de energia determinada por todas as coordenadas de reação, como as distâncias inter-moleculares e ângulos de torção entre os aminoácidos que compõem a estrutura (componente espacial).

2.1 A abordagem de Langevin

Historicamente, Langevin apresentou sua descrição para o movimento browniano através de uma equação diferencial que continha a resultante das forças sobre partículas em suspensão em um fluido, associando a esta equação a Força de Stokes (proveniente da mecânica dos fluidos) e uma força complementar, indiferentemente positiva e negativa, cuja atuação levaria as partículas a contínua agitação. Sua origem estaria relacionada aos choques aleatórios das

demais partículas que constituem o sistema. A solução desta equação diferencial para a posição leva aos mesmos resultados obtidos por Einstein.

Iremos apresentar neste trabalho, no entanto, uma outra formulação desta equação, que consideramos hoje a versão moderna da Equação de Langevin. Deste modo, a força complementar F_a , é dita ser uma variável aleatória, de média nula e covariância associada a função δ de Dirac [29], portanto, a equação do movimento da partícula se torna

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_a(t) \quad (2.1)$$

onde $\alpha = 6\pi\eta a$ é um parâmetro associado a força proveniente da lei de Stokes, $v = dx/dt$, é a velocidade e x a posição da partícula. Para a força aleatória,

$$\langle F_a(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

$$\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = B\delta(t - t'). \quad (2.3)$$

A Equação (2.1), associada as duas condições de contorno (2.2) e (2.3), constitui a chamada Equação de Langevin. Seguindo a abordagem descrita em Tomé [30], dividindo esta equação por m a obtemos sob a forma

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \zeta(t) \quad (2.4)$$

onde $\gamma = \alpha/m$ e $\zeta(t) = F_a(t)/m$. A variável estocástica $\zeta(t)$, chamada ruído, possui as propriedades

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 \quad (2.5)$$

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t') \quad (2.6)$$

onde $\Gamma = B/m^2$. Sabemos, pela teoria cinética dos gases que

$$\frac{1}{2}m\langle v \rangle^2 = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.7)$$

e resolvendo a Equação (2.4), encontramos, para a velocidade quadrática média,

$$\langle v \rangle^2 = \frac{\Gamma}{2\gamma}, \quad (2.8)$$

onde $\gamma = \alpha/m$, de forma que a relação entre Γ e T se estabelece por

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_B T}{m} \quad (2.9)$$

Como $B = \Gamma m^2$ e $\alpha = \gamma m$, logo,

$$B = 2\alpha k_B T. \quad (2.10)$$

Como discutido por Scherer [57], rigorosamente não existem ruídos brancos na natureza, espera-se uma boa aproximação a este tipo de ruído quando os tempos de correlação desse processo forem muito pequenos. De modo que a variável ζ pode ser tratada com boa aproximação como um ruído branco.

Como pode ser demonstrado [30], a solução da equação diferencial (2.4) para a velocidade da partícula é

$$v = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt' \quad (2.11)$$

e a consequente obtenção (por integração) da solução para a posição da partícula é,

$$x = x_0 + v_0 \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma} \int_0^t \zeta(t'' (1 - e^{\gamma(t''-t)})) dt'', \quad (2.12)$$

possibilitando, a partir destas funções, o estudo do comportamento das flutuações de grandezas relacionadas aos constituintes microscópicos como, por exemplo, distribuições de velocidades e posições,

$$\rho(v, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b(t)}} \exp \left[-\frac{v^2}{2b(t)} \right] \quad (2.13)$$

$$\rho_1(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi d(t)}} \exp \left[-\frac{x^2}{2d(t)} \right]. \quad (2.14)$$

Em cujos limites, $t \rightarrow \infty$, $b(t) \rightarrow k_b T/m$ e $t \rightarrow \infty$, $d(t) \rightarrow D(t)$, respectivamente, levam à distribuição de velocidades (em uma dimensão) obtidas por Maxwell e ao deslocamento quadrático médio obtido por Einstein na abordagem do movimento Browniano [29, 30].

2.1.1 Simulação da Dinâmica de Langevin

A simulação de uma dinâmica estocástica a partir da abordagem desenvolvida por Langevin pode ser implementada em um sistema simulado computacionalmente, sucintamente, da forma como segue [30]. Começamos por escrever a Equação de Langevin para uma partícula sujeita a esta dinâmica e a uma força externa $F_e(x)$,

$$m \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = F_e(x) - \alpha \frac{dx}{dt} + F_a(t), \quad (2.15)$$

onde esta, se a massa da partícula for desprezível, se reduz a

$$\alpha \frac{dx}{dt} = F_e(x) + F_a(t), \quad (2.16)$$

que consiste na equação de Langevin em uma variável

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \zeta(t) \quad (2.17)$$

para $f(x) = F_e(x)/\alpha$ e $\zeta(t) = F_a(t)/\alpha$, onde a variável aleatória $\zeta(t)$ possui as propriedades (2.5) e (2.6).

A equação (2.17) pode ser aproximada por

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{x(t + \tau) - x(t)}{\tau} = f(x) + \zeta(t) \quad (2.18)$$

e escrevendo o tempo na forma discretizada $t = n\tau$, a equação (2.17) assume a forma

$$x(n\tau + \tau) = x(n\tau) + \tau f(x) + \tau \zeta(n\tau). \quad (2.19)$$

Analisando a Equação (2.6) através da análise dimensional e resolvendo numericamente a equação (2.19) (utilizando resultados gerais sobre equações diferenciais estocásticas com ruído aditivo (ver Scherer [57])), o n -ésimo passo de integração numérica será

$$x_{n+1} = x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau \Gamma} \xi_n \quad (2.20)$$

A variável Γ está associada à temperatura por meio do Teorema Flutuação-Dissipação e a variável aleatória ξ_n possui as propriedades

$$\langle \xi_n \rangle = 0 \quad (2.21)$$

$$\langle \xi_n \xi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}. \quad (2.22)$$

Desta forma, tendo gerado uma sequência de números aleatórios (utilizando um gerador de números aleatórios computacional) e dada a posição inicial da partícula, x_0 , é obtido as demais posições $x_1, x_2, x_3 \dots$ discretizadas (aleatórias) da partícula. A Equação (2.20) é, portanto, a Equação de Langevin discretizada para a posição da partícula.

As N trajetórias simuladas podem ser entendidas como sendo as trajetórias de N partículas (não interagentes) que se movem sob determinada região, todas elas partindo do

mesmo ponto x_0 no instante $t = 0$. Para cada intervalo de tempo τ , cada partícula se move para um novo ponto de acordo com a equação de Langevin discretizada para a posição.

Uma vez que a equação (2.20) foi obtida sob a consideração de uma força externa, é este processo de análise que iremos realizar em nossa proposta ao lidar com as variáveis estatísticas, como os momentos e as distribuições de probabilidades da posição, velocidade etc., das séries temporais obtidas para a posição das partículas simuladas submetidas a um potencial (biestável-rugoso).

2.2 Equação de Fokker-Planck

A distribuição de probabilidade da variável x_n pode ser obtida, por um lado, por meio da geração de histogramas das séries temporais das partículas por meio da equação 2.20 (cuja obtenção é de nosso interesse), e/ou, por outro lado, pela chamada Equação de Fokker-Planck,

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x)P(x, t)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x, t), \quad (2.23)$$

que dá a evolução temporal da distribuição de probabilidade da posição de uma partícula submetida a forças aleatórias e viscosas. Segundo Andrade (In Moura [31]), o primeiro uso desta equação diferencial se realizou no âmbito do movimento Browniano e leva o nome de seus desenvolvedores, Adriaan Fokker e Max Planck. Formalmente, esta equação pode ser obtida como segue [30].

Considere $P_n(x_n)$ a distribuição de probabilidade da variável x_n e a sua correspondente função característica $g_n(k)$ dada por

$$g_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n. \quad (2.24)$$

Então, de acordo com (2.20)

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle e^{ik[x_n + \tau f_n + \tau \zeta(t)]} \rangle \quad (2.25)$$

e, sabendo que x_n e ζ_n são independentes,

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ikx_n} e^{ik\tau f(x_n)} \rangle \langle e^{ik\tau \zeta(t)} \rangle, \quad (2.26)$$

Seguidamente a isto, obtemos a expansão de $g_{n+1}(k)$ até termos em primeira ordem em τ , com $\langle \zeta' \rangle = 0$ e $\langle \zeta'^2 \rangle = \Gamma/\tau$, obtemos,

$$g_{n+1}(k) = g_n(k) + \tau [ik \langle e^{ikx_n} f(x_n) \rangle - \frac{\Gamma}{2} k^2 \langle e^{ikx_n} \rangle]. \quad (2.27)$$

Usando as seguintes propriedades

$$ik \langle f(x) e^{ikx} \rangle = \langle f(x) \frac{d}{dx} e^{ikx} \rangle = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{d}{dx} [f(x) P_n(x)] dx \quad (2.28)$$

e

$$-k^2 \langle e^{ikx} \rangle = \langle \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{d^2}{dx^2} P(x) dx \quad (2.29)$$

Para concluir que

$$P_{n+1}(x) - P_n(x) = -\tau \frac{d}{dx} [f(x) P(x)] + \tau \frac{\Gamma}{2} \frac{d^2}{dx^2} P_n(x). \quad (2.30)$$

Dividindo ambos os membros por τ e tomando o limite em que $\tau \rightarrow 0$, obtemos, finalmente

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t), \quad (2.31)$$

a Equação de Fokker-Planck. A evolução temporal de nosso sistema é, assim, descrita pelas leis da Mecânica Clássica e é incrementada por integração numérica conforme mostraremos no capítulo posterior.

2.2.1 Solução estacionária

Uma solução da Equação de Fokker-Planck é a solução dita estacionária, isto é, onde a distribuição de probabilidade da posição da partícula não depende do tempo. Esta solução é obtida da maneira como segue [30]. Escrevemos a equação para a taxa de variação da distribuição de probabilidades na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t) \quad (2.32)$$

onde $J(x, t)$ é dada por

$$J(x, t) = f(x) P(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t). \quad (2.33)$$

Sob a forma da equação (2.32) a equação de Fokker-Planck pode ser entendida como uma equação de continuidade, sendo $J(x, t)$ a corrente de probabilidade.

Integrando ambos os lados da equação (2.32) em x , em um intervalo qualquer α e β , obtemos

$$\frac{d}{dt} \int_{\alpha}^{\beta} P(x, t) dx = J(\alpha, t) - J(\beta, t). \quad (2.34)$$

Sabendo que

$$\int_a^b P(x, t) dx = 1 \quad (2.35)$$

ou seja, que a densidade de probabilidade está normalizada, podemos concluir que o lado esquerdo da equação (2.34) deve se anular, de onde conclui-se que as condições de contorno devem ser tais que $J(a, t) = J(b, t)$. No caso em que $J(a, t) = J(b, t) = 0$, as condições de contorno, em que a corrente de probabilidade se anule nos extremos para qualquer instante de tempo, são ditas refletoras.

No regime estacionário, visto que o lado esquerdo da equação 2.32 se anula, então a corrente de probabilidade também deve ser independente de x , possuindo o mesmo valor ao longo de todo o intervalo. Porém, como seu valor é nulo nos extremos $[a, b]$ ela deve ser nula ao longo de todo o intervalo, ou seja,

$$J(x) = 0, \quad (2.36)$$

que é entendida como *condição de reversibilidade microscópica*. Sob as considerações acima mencionadas para a densidade e a corrente de probabilidade, a distribuição estacionária $P(x)$ deve satisfazer a equação

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} P(x) = 0, \quad (2.37)$$

ou ainda,

$$\frac{d}{dx} \ln P(x) = \frac{2}{\Gamma} f(x). \quad (2.38)$$

Intitulando por $V(x)$ o potencial devido a força $f(x)$, ou seja,

$$f(x) = -\frac{dV}{dx}, \quad (2.39)$$

logo

$$\ln P(x) = -\frac{2}{\Gamma} V(x) + const. \quad (2.40)$$

Portanto, obtemos

$$P_{est}(x) = Ae^{-\frac{2V(x)}{\Gamma}}, \quad (2.41)$$

onde A é uma constante de normalização.

Se denotarmos por $U(x)$ a energia potencial associada a $F_e(x)$, podemos obter $U(x) = \alpha V(x)$ e, sabendo que $\Gamma = 2\alpha k_B T$, podemos reescrever a equação (2.41) sob a forma

$$P_{est}(x) = Ae^{-\frac{U(x)}{k_B T}}, \quad (2.42)$$

onde k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura. Resolver a equação de Fokker-Planck implica resolver a Equação de Langevin. Portanto, a equação 2.42 é a solução estacionária da Equação de Fokker-Planck e é, portanto, uma solução para a evolução temporal da distribuição de probabilidade da posição para uma partícula sujeita a dinâmica de Langevin (para tempos muito longos), ou seja, sujeita a forças aleatórias e viscosas.

2.2.2 Operador de Evolução

A solução estacionária da equação de Fokker-Planck é válida para tempos longos em um processo de difusão. Assim, por exemplo, uma partícula em um regime de estabilidade inicial, após ser conduzida a instabilidade por meio de ruídos (e.g., térmico) após certo tempo deverá atingir um novo regime de estabilidade a determinada temperatura, pois, sua dinâmica está sujeita ao que está prescrito na equação de Fokker-Planck, e esta prever que para tempos longos sua distribuição é independente do tempo e sua dependência com a temperatura é totalmente conhecida (é isto que atesta a solução estacionária 2.42).

Entretanto, a dinâmica da partícula entre os regimes de estabilidade não pode ser obtido analiticamente, como pode ser entendido em Okipinska [12]. Neste mesmo trabalho, também, é desenvolvido um método aproximativo analítico bem sucedido com resultados de simulações em sistemas biestáveis acionados por ruídos em potenciais de poço duplo (entretanto, potenciais suaves, não rugosos), como aqui nos dirigimos a estudar.

Apesar disso, podemos visualizar analiticamente como a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ evolui para a solução estacionária $P(x)$ da equação 2.42 quando $t \rightarrow \infty$ e que pode desempenhar um papel importante para analisar a convergência da simulação de tais sistemas

para a sua distribuição para tempos longos (demonstrando o que “quão” longo significa em seu sistema) e, portanto, a qualidade descritiva da simulação. Esta demonstração é feita a partir do formalismo de operadores matemáticos como segue [30].

A equação de Fokker-Planck 2.23 em uma variável

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

onde $f(x)$ é uma função real, pode ser reescrita sob a forma

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = WP(x, t), \quad (2.43)$$

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

$$W\phi(x) = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x)\phi(x)] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x). \quad (2.44)$$

A solução estacionária $P(x)$ satisfaz a equação

$$WP(x) = 0. \quad (2.45)$$

O operador W atua em funções $\phi(x)$ tais que $-f(x)\phi(x) + \frac{\Gamma}{2}\phi'(x)$ possui o mesmo valor nos extremos $x = a$ e $x = b$. Para tais funções, vale a propriedade

$$\int_a^b W\phi(x)dx = 0. \quad (2.46)$$

Essa propriedade nos garante a normalização futura da distribuição de probabilidade $P(x, t)$ se garantirmos sua normalização em $t = 0$. Para comprovar isto, é suficiente integrar ambos os lados da equação 2.43 e concluir que

$$\frac{d}{dt}\int_a^b P(x, t)dx = 0. \quad (2.47)$$

O uso do operador evolução W nos possibilita escrever a solução da equação de Fokker-Planck sob a seguinte forma

$$P(x, t) = e^{tW}P(x, 0) \quad (2.48)$$

em que e^{tW} é o operador definido por

$$e^{tW} = 1 + tW + \frac{t^2}{2!}W^2 + \frac{t^3}{3!}W^3 + \dots \quad (2.49)$$

Supondo que W possui um espectro discreto, ou seja,

$$W\phi_l(x) = \Lambda_l\phi_l(x) \quad (2.50)$$

para $l = 0, 1, 2, \dots$, em que $\phi_l(x)$ são as autofunções e λ_l são os autovalores de W , e que $P(x, 0)$ admita a expansão

$$P(x, 0) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l\phi_l(x). \quad (2.51)$$

Então, a equação 2.48 resulta em

$$P(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x) \quad (2.52)$$

onde as autofunções são da classe citada acima, que respeitam as condições de contorno em $x = a$ e $x = b$ e satisfazem a equação (obtida usando as equações 2.46 e 2.50)

$$\Lambda_l \int_a^b \phi_l(x) dx = 0. \quad (2.53)$$

Podemos ver que uma das autofunções do operador de evolução W deve ser a distribuição estacionária $P(x)$ (2.41), com autovalor nulo, $\phi_0 = P(x)$, e $\Lambda_0 = 0$. Podemos, assim, escrever

$$P(x, t) = P(x) + \sum_{l=1}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x) \quad (2.54)$$

em que $a_0 = 1$ quando da integração da equação 2.51 e do uso da equação 2.53.

Através da teoria das matrizes estocásticas, podemos afirmar ainda que o autovetor dominante (e que corresponde ao maior autovalor) é estritamente positivo e não degenerado. Portanto, podemos identificá-lo com a distribuição estacionária $P(x)$ (autovalor $\Lambda_0 = 0$ e $\phi_0 = 0$). Logo, os demais autovalores associados a autofunções do operador evolução são exclusivamente negativos e degenerados (W não é sempre hermitiano) ([30]), de forma que todas as parcelas do somatório se anulam à medida que $t \rightarrow \infty$. Logo, nesse limite, $P(x, t) \rightarrow P(x)$. A convergência de $P(x, t)$ para tempos longos é determinado exponencialmente e caracterizado pelo segundo autovalor dominante Λ_1 , ou o autovalor mais próximo não-nulo

$$P(x, t) = P(x) + a_1\phi_1(x)e^{-t|\Lambda_1|} \quad (2.55)$$

onde a grandeza $\gamma = 1/|\Lambda_1|$ é o tempo de relaxação para a solução estacionária. Há casos em que a probabilidade se anula quando $t \rightarrow \infty$, caso em que a distribuição estacionária

não existe e casos em que o tempo de relaxação é infinito (passa a um regime descrito algebricamente, não exponencialmente).

A solução estacionária é, portanto, um parâmetro importante na análise da evolução da distribuição de probabilidade de sistemas regidos pela Equação de Fokker-Planck, especialmente pela forma como propomos a rugosidade da curva da função potencial, como discutimos no Capítulo 3.

2.3 Dinâmica estocástica em potenciais biestáveis rugosos

A investigação dos mecanismos de transição entre regiões de metaestabilidade possui um largo histórico de pesquisa como aponta P. Hänggi *et al* [1] em seu importante artigo de revisão, onde muitos dos desenvolvimentos da teoria clássica para transição entre estados foi largamente produzida por físicos e químicos ao longo de todo o século XX. Nesse trabalho, Hänggi e colaboradores voltam-se a uma análise histórica sobre o desenvolvimento da disciplina chamada hoje de Teoria de Taxa de Reação passados 50 anos da seminal contribuição de Kramers nesta linha de pesquisa. Discutimos a seguir tópicos relativos a esses desenvolvimentos que implicam diretamente em nosso trabalho.

2.3.1 Biestabilidade

É possível encontrar na literatura diversas propostas e soluções para poços de potencial simétricos, compostos por segmentos parabólicos [6, 32–34], constantes por partes [2, 7, 35, 36] e exponenciais [5]. No entanto, em diversas situações, a biestabilidade pode ser modelada a partir de potenciais quárticos unidimensionais da forma

$$V(x) = \frac{ax^2}{2} + \frac{bx^4}{4}. \quad (2.56)$$

Para $b > 0$ e $a < 0$, o potencial 2.56 tem dois mínimos em $x_{1,2} = \pm\sqrt{-a/b}$ separados por um máximo em $x_0 = 0$ [37]. Potenciais de poço duplo também podem ser usados para descrever sistemas que possuem dois estados de estabilidade [38], porém, com ao menos

um estado metaestável, ou seja, um estado de equilíbrio diferente do fundamental, porém impedido de transitar para ele por alguma barreira potencial. Metaestabilidade também pode ser introduzida por meio de perturbações na forma da superfície potencial, podendo ser inclusive em potenciais biestáveis (como será nosso caso) ou em outras curvas potenciais.

De acordo com Gardiner [39], alguns dos problemas gerais de interesse em sistemas que podem exibir dois (ou mais) estados (meta)estáveis fora do equilíbrio são: quão estável o(s) estado(s) é (são) em relação ao(s) outro(s)? Quanto tempo leva para um sistema alternar espontaneamente de um estado para outro? Como um sistema relaxa de um estado instável? Na busca pela resolução destes, surgem análises relativas a distribuição de probabilidades e como se dá sua evolução temporal em cada estado, além do tempo médio de permanência nesses sistemas e a analogia com transições de fases nestes. A difusão em tais sistemas se traduz, portanto, na análise desses e de outros parâmetros e são objeto de pesquisa constante, especialmente pelo caráter interdisciplinar que oferecem.

Como apresentado na literatura, as soluções obtidas para estes e outros parâmetros de interesse de tais sistemas não são de fácil obtenção analítica (tanto unidimensional quanto multidimensionalmente) e têm sido utilizadas abordagens que fazem uso de simulações computacionais. A dependência temporal da distribuição de probabilidade, por exemplo, em sistemas biestáveis não é obtida analiticamente por meio do formalismo da Equação de Fokker-Planck (a menos, é claro da distribuição estacionária como já apresentamos). Conforme discutido por Okopínska [12], a equação de FP em uma variável por meio do formalismo do operador de evolução pode ser expressa como

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = WP(x, t) = \frac{\partial}{\partial x}[U'(x, t)P(x, t)] + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x, t), \quad (2.57)$$

onde $U'(x, t)$ é a derivada da interação potencial determinística em relação a x e D é o coeficiente de difusão, representando a intensidade do ruído. A função de Green da equação de FP, $K(x, t; x', t')$, e que obedece a condição $K(x, t; x', t') = \delta(x - x')$, é chamada de probabilidade condicional (ou de transição como será discutida na próxima seção) uma vez que descreve a evolução temporal de t a t' , ou seja,

$$P(x, t) = \int K(x, t, x', t')P(x', t')dx'. \quad (2.58)$$

Para um potencial independente do tempo $U(x)$, a separação de variáveis

$$W(x, t) = \Phi(x)e^{-\kappa t} \quad (2.59)$$

reduz a equação de FP dependente do tempo a uma equação de autofunção estacionária

$$W\Phi(x) = \frac{\partial}{\partial x}[U'(x, t)\Phi(x)] + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Phi(x) = -\kappa\Phi(x). \quad (2.60)$$

O autovalor mais baixo associada ao operador da equação de FP é $\kappa = 0$ e corresponde a autofunção $\Phi_0(x)$, produzindo a distribuição de probabilidades estacionária da forma

$$W(x) = \Phi_0(x) = Ne^{-U(x)/D}, \quad (2.61)$$

onde,

$$N = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(x)/D} dx \right]^{-1}. \quad (2.62)$$

Para um potencial arbitrário $U(x)$, as autofunções mais altas e a distribuição de probabilidade não-estacionária não podem ser encontradas exatamente, portanto, é necessário desenvolver métodos de aproximação.

Para isto, é conveniente transformar a equação de Fokker-Planck na equação de Schrödinger, reobter um novo operador e utilizar métodos perturbativos, como demonstrado por Liu *et al* [11], para trabalhar com potenciais não-harmônicos, como o nosso caso. Porém, o método é não aplicável para todos os casos desses potenciais, sendo, portanto, necessário outros métodos aproximativos. Okopínska [12] propõe um método de expansão otimizada [13], a potenciais biestáveis com resultados precisos para várias intensidades de ruído.

Kalmykov *et al* [10] obtêm uma solução analítica exata para o tempo de correlação de uma partícula browniana em um potencial de poço duplo por meio da abordagem de Langevin, cujo resultado contribui especialmente para o entendimento da dinâmica de relaxação desse tipo de sistema no limite de alto atrito, onde a inércia da partícula pode ser negligenciada, extensivamente estudada pela teoria de taxa de Kramers citada acima.

Felderhof desenvolve um método aproximativo para a análise dessa dependência temporal da distribuição de probabilidade para difusão de partículas em poços unidimensionais, desde potenciais de um único poço, onde é possível desenvolver uma equação de taxa única com termos de memória e um termo fonte com coeficientes obtidos a partir da solução da

equação de Smoluchowski [40], a potenciais com poço duplo, cuja solução exigiu o uso de duas equações de taxas generalizadas, com termos de memória e com coeficientes obtidos a partir da solução analítica da equação de Smoluchowski [41] até potenciais similares em forma a este último caso, mostrando que o método aproximativo de Padé, aplicado à solução numérica da transformada de Laplace da equação de Smoluchowski, é eficaz na busca por essa dependência aplicado a potenciais cúbicos e quárticos [42].

Van Kampen [7] ao investigar e propor um modelo solúvel analiticamente para a difusão em um potencial biestável, com base em linearizações e no método de autofunções e autovalores aplicadas ao tratamento de Kramers de fuga através de barreira potencial, expõe resumidamente a importância da análise de sistemas sob essas considerações, já que sistemas de muitos corpos em uma situação instável tem seu comportamento futuro determinado pelas flutuações iniciais, mesmo que pequenas, diferentemente de um sistema estável descrito por leis macroscópicas que possuem flutuações associadas e que tendem a zero com o tempo.

Brand *et al* [6] propõe um modelo difusivo solúvel por meio da aplicação de métodos analíticos na equação de Fokker-Planck, citando o similar trabalho de Kampen *et al* [7], mas devotado a utilização do modelo desenvolvido para caracterização de transições de fase de primeira ordem. A construção dos potenciais de poço duplo em ambos os trabalhos são simplificadas, o primeiro construído por partes, duas parábolas unidas em um ponto não-diferenciável, e o segundo é um potencial biestável não simétrico obtido a partir de um análogo mecânico - movimento de um pêndulo em um meio viscoso.

Nessa mesma direção, Drigo *et al* [9] analisam a equação de Fokker-Planck em um potencial biestável associado a um oscilador duplo, onde a distribuição de probabilidade foi obtida por meio da relação entre a equação de Fokker-Planck e a equação de Schrödinger. O potencial duplo é construído de forma similar a Brand *et al* [6], servindo assim, também, como modelo simplificado para escapes dirigidos termicamente.

Sistemas biestáveis se apresentam como alternativa natural para o estudo de transições de fase devido a forma da curva potencial (com o intervalo do domínio caracterizando facilmente, quando centrado na origem, os dois estados possíveis do sistema sob consideração). A literatura apresenta algumas tentativas de análise deste fenômeno utilizando potenciais biestáveis [43–45].

Algumas técnicas analíticas ou o estudo do comportamento termodinâmico de parâmetros são utilizadas para calcular a temperatura correspondente ao ponto de transição. Moncef e colaboradores [46] apresentam três grandezas para determinar a temperatura de transição no caso de cadeias de spin que possuem interações de longo alcance: capacidade calorífica, susceptibilidade magnética, cumulante Binder de quarta ordem e uma análise do tamanho de escala finita do parâmetro de ordem. Em nosso trabalho utilizamos o cálculo da susceptibilidade em termos dos momentos para posição para estimar a temperatura de transições de regime.

2.3.2 Metaestabilidade

O entendimento da dinâmica em sistemas metaestáveis (com um ou mais estados metaestáveis) também tem despertado interesses variados em áreas diversas, partilhando de problemas comuns a pesquisa em torno da dinâmica de sistemas biestáveis, como a não-trivial busca por soluções analíticas e de métodos aproximativos e o ainda atual espaço para propor novos modelos descritivos de tais sistemas.

Num trabalho seminal, Zwanzig [27], propõe a utilização de curvas potencias perturbadas para estudar o comportamento dinâmico de proteínas através da difusão em um potencial rugoso espacialmente. Nesse contexto, a superfície potencial de uma proteína possui uma estrutura hierárquica, com mínimos potenciais, ou seja, a superfície potencial possuía um aspecto áspero, rugoso.

Em sua análise, Zwanzig introduz uma “rugosidade” através da sobreposição de um potencial “suave” $U_0(x)$ de forma geral parabólica e dois possíveis tipos de perturbação $U_1(x)$, a primeira harmônica de amplitude ε e uma segunda aleatória com distribuição gaussiana,

$$U(x) = U_0(x) + U_1(x). \quad (2.63)$$

A abordagem utilizada por Zwanzig no estudo dessa difusão parte de uma expressão analítica para o tempo médio de primeira passagem (discutida na seção 2.3.3) da difusão regida pelo formalismo da equação de Smoluchowki (Equação de Fokker-Planck para um potencial harmônico) e cuja solução, como mostra seus resultados, em um potencial rugoso já requer métodos aproximativos. O resultado principal desse esforço inicial é que o coeficiente

de difusão original D é substituído um coeficiente de difusão efetivo D^* e o potencial original rugoso $U(x)$ é substituído por um potencial efetivo $U^*(x)$, onde $U^*(x)$ e D^* dependem fortemente da temperatura e D^* pode ser muito menor que D . Para a situação de rugosidade harmônica, o coeficiente de difusão efetivo tem a forma

$$D^* = D \exp[-\varepsilon/k_B T]. \quad (2.64)$$

Enquanto que para o caso de rugosidade gaussiana

$$D^* = D \exp[-(\varepsilon/k_B T)^2]. \quad (2.65)$$

O autor finaliza o seu trabalho ressaltando o caráter conjectural dos resultados obtidos e suas implicações para o tempo médio de primeira passagem (MFPT). As distribuições de tempo de primeira passagem (FPT) tem inúmeras aplicações em matemática aplicada, física, biologia e finanças [47–49]. O tempo de primeira passagem pode caracterizar o tempo de uma enzima localizar uma sequência específica de DNA, o tempo necessário para um animal procurar comida, o tempo para comprar ou vender uma ação quando seu preço se desvia da média excedido um limite pré-determinado etc. Essas distribuições tem sido estudadas por diversas abordagens difusivas ([33]).

Banerjee e colaboradores [2] revisitaram a difusão de partículas em potenciais rugosos (*'random energy landscape'*) apontando e exemplificando seu uso como modelo efetivo para entender diferentes problemas e reobtendo a dependência do coeficiente de difusão D^* a partir de uma abordagem entrópica para a situação de rugosidade gaussianamente distribuída, reforçando a relação entre esta quantidade e o formalismo obtido pelo MFPT.

Com esta revisão, os autores montam um quadro da literatura sobre esses estudos, apresentando alguns modelos que tem-se desenvolvido para entender dinâmicas complexas, *e.g.*, modelo de armadilha aleatória [50], modelo de barreira aleatória [51, 52], caminhada aleatória de tempo contínuo [21] etc. Alguns problemas são apresentados nesse quadro de pesquisa: a existência de poucos estudos numéricos e simulacionais desse tipo de sistema (e a conseqüente pouca informação em um nível quantitativo da influência da rugosidade nesses sistemas difusivos) e as inadequadas construções destes, pois ora são propostos modelos de barreiras aleatórias, ora de armadilhas aleatórias, quando na verdade o verdadeiro signifi-

cado de rugosidade requer ambas e o pouco conhecimento sobre a correlação em sistemas metaestáveis, apesar da necessidade de compreensão desta análise em alguns campos.

Corroborando a importância desta discussão, Duncan *et al* [15] atentam para o fato de que um cenário potencial rugoso pode introduzir metaestabilidade em um sistema e que o grau desta pode aumentar a complexidade, invalidando previsões baseadas em argumentos termodinâmicos. Em uma reflexão sobre essas considerações, Duncan *et al* [14] introduzem rugosidade em um sistema com a difusão de uma partícula browniana utilizando o formalismo estocástico de Langevin em um potencial chamado de “múltiplas escalas ou potencial periódico N – *escalar*”. Nesse análise, foi mostrado que a dinâmica desses potenciais pôde ser entendida pelo formalismo de Langevin e que a estrutura em múltiplas escalas no potencial leva a efeitos de histerese e a transições induzidas por ruído além de outros resultados de interesse prático a diversas áreas.

Mais recentemente, Hu e colaboradores [53], investigaram a dependência da taxa de escape em potenciais metaestáveis rugosos como função da forma do ponto de cúspide que separa o mínimo local da região não confinada por meio da implementação da equação de Langevin ressaltando o papel das correlações espaciais de longo alcance.

Em nossa análise, lançaremos mão de abordagens analíticas, de simulação computacional e de cálculo numérico para investigar o papel da rugosidade na dinâmica de Langevin. A maneira pela qual introduziremos a rugosidade em nosso sistema, assim como os parâmetros de interesse analisados em nossa simulação serão expostos no capítulo 3.

2.3.3 Escape de um estado metaestável

Um dos parâmetros que serão analisados em nossa simulação será, assim como amplamente utilizado neste tipo de análise, o tempo médio de primeira passagem (MFPT). Considerando uma superfície potencial biestável suave, o tempo médio de primeira passagem pode ser comodamente utilizado para indicar a fuga de uma regime estável a outro, refletindo um análogo matemático de uma transição de fase a que o sistema está sujeito.

Voltando-se a configuração rugosa da nossa superfície potencial, devemos manter, a exemplo da construção de Zwanzig [27], a contribuição dominante dessa configuração po-

tencial como sendo a relacionada a biestabilidade, porém não superpondo uma perturbação (conforme será mostrado). Ainda sim, esperamos que a abordagem do MFPT possa realizar a indicação da possível transição de fase mais geral do sistema metaestável, similarmente a situação suavizada, apesar dos resultados diferentes devido a rugosidade imposta. Uma abordagem formal e analítica para obtenção desse tempo é feita a seguir, conforme consta em Tomé e Oliveira [30].

Ao operador de evolução W está associado o seu adjunto W^\dagger , definido por

$$\int_a^b \phi^*(W^\dagger \chi) dx = \int_a^b \chi(W \phi)^* dx, \quad (2.66)$$

cuja equação de Fokker-Planck em uma variável

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = W P(x, t), \quad (2.67)$$

torna-se,

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(x, t) = W^\dagger Q(x, t). \quad (2.68)$$

Onde, a partir da definição 2.66, o operador W^\dagger atua em funções $\chi(x)$ de modo que

$$W^\dagger \chi(x) = f(x) \frac{\partial}{\partial x} \chi(x) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi(x) \quad (2.69)$$

e as funções $\chi(x)$ obedecem as condições de contorno $\chi'(a) = \chi'(b)$. A equação de Fokker-Planck adjunta em uma variável é, portanto,

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(x, t) = f(x) \frac{\partial}{\partial x} Q(x, t) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} Q(x, t). \quad (2.70)$$

Onde, comparando (2.44) e (2.69), em geral, $W \neq W^\dagger$, exceto se $f(x) = 0$ (W não é hermitiano, autoadjunto). Se atribuímos $\chi_l(x)$ as autofunções de W^\dagger , podemos escrever

$$W^\dagger \chi_l = \Lambda_l \chi_l. \quad (2.71)$$

Ou seja, o operador adjunto W^\dagger possui os mesmos autovalores que W conforme pode ser demonstrado utilizando a propriedade $(W \phi)^* = W \phi^*$ em 2.69.

Apesar de W não ser hermitiano, quando ocorre a condição de reversibilidade microscópica, 2.36, é possível uma transformação sobre W e obter um operador hermitiano, possuindo

os mesmos autovalores, como demonstrado em Tomé *et al* [30]. Desta maneira, é possível admitir que W e W^\dagger constituem um conjunto biortonormal, tendo as seguintes propriedades,

$$\int_a^b \chi_{l'}(x)\phi_l(x)dx = \delta_{ll'} \quad (2.72)$$

$$\sum_l \phi_l(x)\chi_l(x') = \delta(x - x'). \quad (2.73)$$

Recordando a expansão da distribuição de probabilidades $P(x, t)$ nas autofunções $\phi_l(x)$, (2.52), onde a_l são os coeficientes da expansão (2.51). Multiplicando ambos os membros da equação (2.51) por χ_l e integrando em x , obtemos para a_l

$$a_l = \int_a^b \chi_l(x)P(x, 0)dx. \quad (2.74)$$

Inserindo tal resultado 2.52, chegamos a distribuição de probabilidades para um instante qualquer t ,

$$P(x, t) = \int_a^b K(x, t, x', 0)P(x', 0)dx', \quad (2.75)$$

em que

$$K(x, t, x', 0) = \sum_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x)\chi_l(x') \quad (2.76)$$

é chamado de *probabilidade de transição*, $K(x, t, x', t')$. Onde, caso $P(x, 0) = \delta(x - x_0)$, $P(x, t)$ se reduz à expressão

$$P(x, t) = K(x, t, x_0, 0) = \sum_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x)\chi_l(x_0). \quad (2.77)$$

A probabilidade de transição é definida mais formalmente a partir da equação de Fokker-Planck em uma variável no formalismo do operador de evolução W , a equação 2.43. Pode-se mostrar que $K(x, t, x', t')$ é também uma solução dessa equação difusiva (adjunta ou não). Essa probabilidade também pode ser descrita pelo formalismo da equação adjunta de Fokker-Planck associada ao operador W^\dagger , e, através da identidade $W^\dagger \delta(x - x') = W \delta(x - x')$, pode ser demonstrado mais formalmente o resultado 2.76.

Uma conseqüente interpretação resultante da solução da Equação adjunta de Fokker-Planck é a obtenção de uma equação para o tempo médio de escape de uma região metaestável. Como dissemos acima, a probabilidade de transição satisfaz a Equação de Fokker-Planck

adjunta em uma variável, 2.70, então, podemos identificá-la com $Q(y, t)$, da forma

$$Q(y, t) = \int_{x_1}^{x_2} K(x, t, y, 0) dx. \quad (2.78)$$

Podemos interpretar $Q(y, t)$ como a probabilidade de que no instante t a partícula difusiva esteja dentro do intervalo $[x_1, x_2]$, sendo que ela esteja em y no instante inicial $t = 0$, com as condições de contorno: se $K(x, 0; y, 0) = \delta(x - y)$ em $t = 0$, então $Q(y, 0) = 1$, para y dentro do intervalo (x_1, x_2) e $Q(y, 0) = 0$ para y fora desse intervalo; Supondo que inicialmente a partícula browniana esteja dentro do intervalo, ao atingir $[x_1, x_2]$, queremos que a partícula não retorne para dentro do intervalo (para que seja possível calcular o tempo do primeiro escape), logo, $Q(x_1, t) = Q(x_2, t) = 0$ para qualquer $t > 0$. Nessas condições, chamamos tais fronteiras de absorventes; se $\frac{\partial}{\partial y} Q(y, t) = 0$ na fronteira, chamamo-nas de refletoras.

Outra interpretação para a solução de equação adjunta de Fokker-Planck é ainda a probabilidade de que o tempo de permanência da partícula no intervalo $[x_1, x_2]$ seja maior do que t . Portanto, o tempo de permanência nessa região esteja entre $[t_1, t_2]$ será, integrando 2.70,

$$Q(y, t_1) - Q(y, t_2) = - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial}{\partial t} Q(y, t) dt, \quad (2.79)$$

onde admitimos $Q(y, t) \rightarrow 0$ quanto $t \rightarrow \infty$, ou seja, a partícula sairá da região para tempos longos.

O tempo médio de permanência no intervalo $[x_1, x_2]$ é, portanto,

$$\Theta(y) = - \int_0^{\infty} t \frac{\partial}{\partial t} Q(y, t) dt = \int_0^{\infty} Q(y, t) dt \quad (2.80)$$

onde foi feita uma integração por partes e usando a propriedade $Q(y, \infty) = 0$ e sabendo que $-\frac{\partial}{\partial t} Q(y, t)$ é interpretada como a densidade de probabilidade condizente ao tempo de permanência nessa região. Integrando 2.70 de zero a infinito, e sabendo que $Q(y, \infty) - Q(y, 0) = -1$, alcançamos, para $\Theta(y)$, a equação

$$f(y) \frac{\partial}{\partial y} \Theta(y) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Theta(y) = -1 \quad (2.81)$$

válida para $x_1 < y < x_2$, sendo que nas fronteiras devemos ter $\Theta(x_1) = \Theta(x_2) = 0$ (fronteiras absorventes).

Considerando a difusão de uma partícula submetida a uma força (derivada de um potencial biestável) externa, como mostra a figura abaixo, com o poço mais raso representando

um estado metaestável e o poço mais profundo um estado estável, calcularemos o tempo médio de permanência dessa partícula dentro do poço metaestável.

Através da figura, podemos observar que $V(x) \rightarrow \infty$ quando $x \rightarrow x_1$ e $V(x_2) = V(a)$. O tempo de permanência nessa região deve obedecer a equação 2.81, onde $f(x) = -V'(x)$, e as condições de contorno são tais que $\Theta(x_2) = 0$ e $\Theta'(x_1) = 0$. A solução da Equação 2.81 assume a forma

$$\Theta'(x) = -\Phi(x)e^{\frac{2V(x)}{\Gamma}} \quad (2.82)$$

onde $\Phi(x)$ é uma função introduzida a ser obtida. Substituindo na equação 2.70, obtemos o resultado

$$\Phi'(x) = \frac{2}{\Gamma}e^{-\frac{2V(x)}{\Gamma}} \quad (2.83)$$

no qual se segue por integração que

$$\Phi(x) = \frac{2}{\Gamma} \int_{x_1}^{x_2} e^{-2V(x')/\Gamma} dx'. \quad (2.84)$$

Assim, substituindo esse resultado em

$$\Theta(x) = \int_x^{x_2} \Phi(x')e^{2V(x')/\Gamma} dx', \quad (2.85)$$

onde absorvendo as constantes de integração para obedecer as condições de contorno em $x = x_1$ e $x = x_2$, obtemos

$$\Theta(x) = \frac{2}{\Gamma} \int_x^{x_2} \int_{x_1}^{x'} e^{2[V(x')-V(x'')]/\Gamma} dx'' dx'. \quad (2.86)$$

Podemos aproximar esse resultado para $\Theta(a)$, o tempo médio que a partícula leva para sair do estado metaestável. O máximo absoluto da função $[V(x') - V(x'')]$ ocorre em $x' = b$ e $x'' = a$. A contribuição relevante para a integral é fornecida por uma pequena região em torno do máximo da função. Expandindo essa função em torno do máximo até termos quadráticos, a integral se torna equivalente ao produto de duas integrais gaussianas que podem ser integradas e conduzidas ao resultado

$$\Theta(a) = \frac{4\pi}{\Gamma \sqrt{|V''(b)|V''(a)}} e^{2[V(b)-V(a)]/\Gamma} \quad (2.87)$$

conhecida como fórmula de Arrhenius. Como demonstrado anteriormente, Γ é proporcional à T e assim $\Theta \sim e^{\Delta E/k_B T}$, onde ΔE é a diferença de energia potencial entre o mínimo e o máximo metaestável e k_B é a constante de Boltzman.

Capítulo 3

Simulação e resultados

Nos capítulos anteriores introduzimos os aspectos formais que fundamentam o objeto da nossa dissertação. Neste capítulo, apresentaremos uma implementação da Equação de Langevin para dinâmica de partículas que se difundem sob ação de um potencial biestável simétrico, constituído por deformações harmônicas que produzem diversos regimes de metaestabilidade. Nosso objetivo é explicar o procedimento computacional da dinâmica difusiva utilizada. Inicialmente, discutiremos a decomposição em séries de Fourier do potencial. Logo após, apresentamos os resultados computacionais da simulação.

Conforme discutimos, um sistema sob tais considerações pode servir como um modelo simplificado para o comportamento dinâmico (conformacional) de proteínas e/ou para sistemas que experimentam transições de estado de não-equilíbrio em cenários rugosos. Além, é claro, de oferecer uma análise da influência quantitativa da rugosidade na difusão de sistemas com vários regimes de metaestabilidade construídos a partir de um potencial biestável simétrico expandido harmonicamente.

3.1 Decomposição em séries de Fourier do potencial quártico

Em nosso trabalho, utilizamos como ponto de partida uma curva potencial quártica (biestável), simétrica e infinitamente diferenciável, descrita por,

$$V(x) = x^4 - 2x^2, \quad (3.1)$$

para construirmos as regiões de metaestabilidade, ou seja, introduziremos rugosidades na curva da função potencial mostrada na Figura 3.1 por meio de uma decomposição em séries de Fourier.

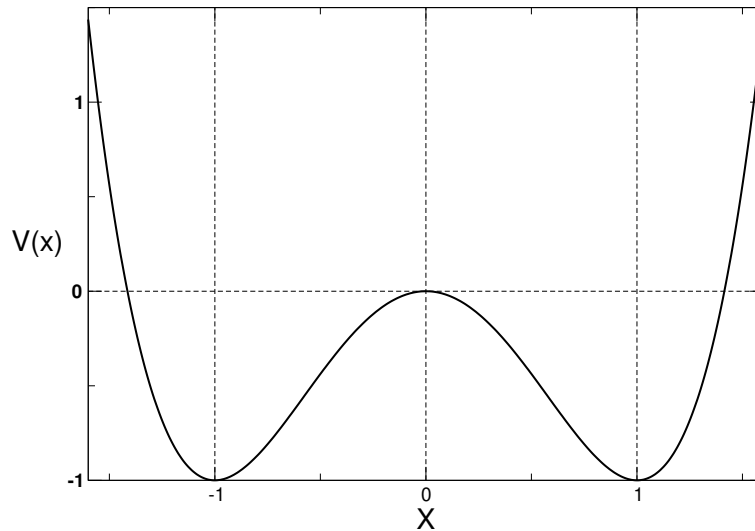


Figura 3.1: Gráfico do potencial biestável da Equação 3.1 com raízes $x_1 = \sqrt{2}$, $x_2 = -\sqrt{2}$ e $x_3 = 0$ e cuja intensidade mínima $V_0(x) = -1$ ocorre nos pontos $|x| = 1$.

De modo alternativo à abordagem utilizada por Zwanzig, ou seja, a sobreposição entre um potencial “suave” e uma perturbação escalar [27], iremos construir a rugosidade através de uma expansão da Equação 3.1 em termos de séries de Fourier, ou seja, uma expansão cujos termos são funções harmônicas em um intervalo de largura $l = 4$. Obtemos tal construção através do formalismo

$$V(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \left[a_k \cos\left(\frac{k\pi x}{l}\right) + b_k \text{sen}\left(\frac{k\pi x}{l}\right) \right] \quad (3.2)$$

onde os coeficientes a_k e b_k são, de forma geral, obtidos por

$$a_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^l V(x) \cos\left(\frac{k\pi x}{l}\right) dx \quad (3.3)$$

$$b_k = \frac{1}{l} \int_{-l}^l V(x) \text{sen}\left(\frac{k\pi x}{l}\right) dx \quad (3.4)$$

Especificamente para o potencial simétrico $V(x)$ (Eq. 3.1), os coeficientes b_m são nulos e a expansão contendo um número m de termos assume a forma

$$\tilde{V}(x, m, l) = \frac{1216}{15} + \sum_{k=1}^m \frac{2l^2(4k\pi(-6l^2 + k^2(-1 + l^2)\pi^2) \cos k\pi)}{k^5\pi^5} \cos\left[\frac{k\pi x}{l}\right]. \quad (3.5)$$

Uma vez que o potencial é contínuo e infinitamente diferenciável dentro do intervalo $x \in [-l, l]$, a convergência uniforme da expansão é garantida ([54], pág. 356). Na Figura 3.2 apresentamos comparações entre a curva potencial $V(x)$ e quatro casos da expansão $\tilde{V}(x, m, l)$ para o intervalo $l = 4$ e $m = \{18, 23, 33, 85\}$.

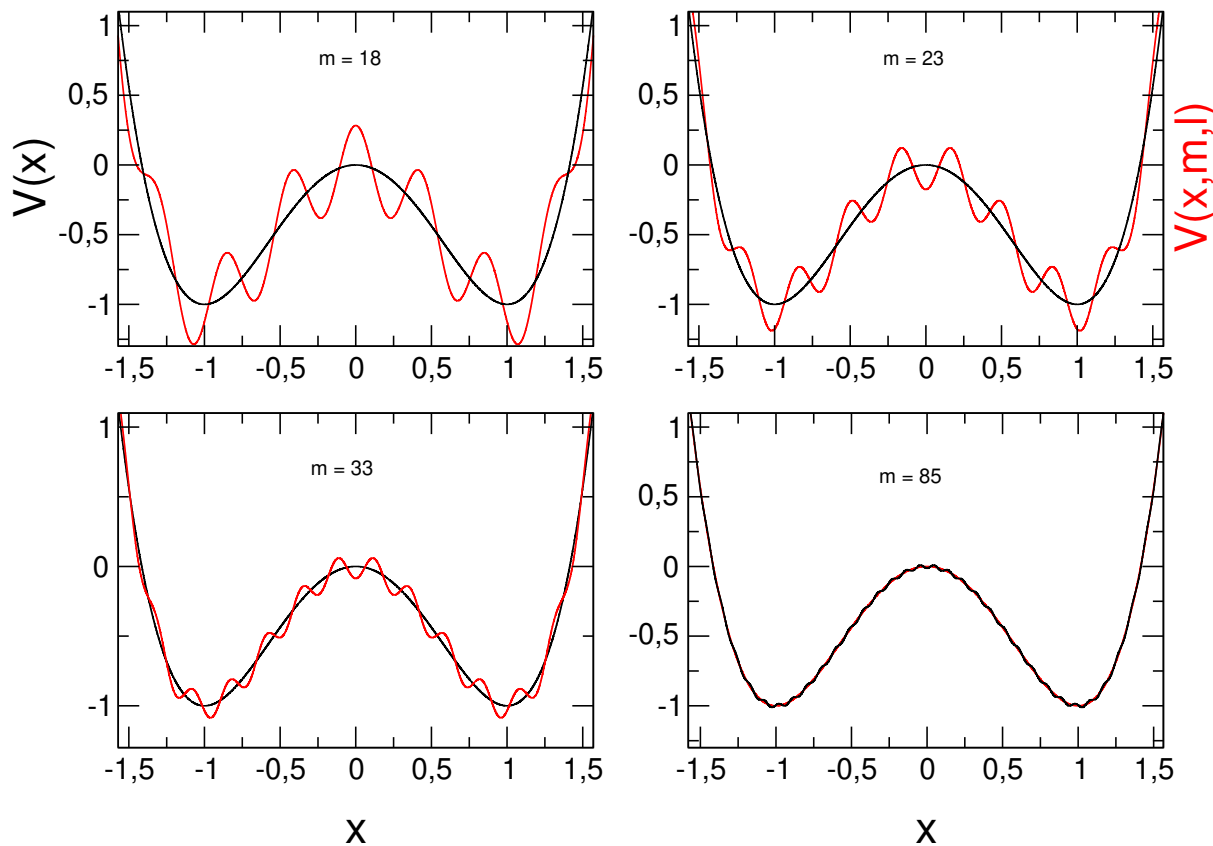


Figura 3.2: Gráficos para a expansão do potencial $V(x)$ (curva em preto) para diferentes valores de ordem m da expansão $\tilde{V}(x, m, l)$ (curvas em vermelho).

3.2 Rugosidade e pontos de mínimo

De modo a investigarmos a dinâmica de Langevin para o potencial deformado, utilizamos a Equação 3.5 na simulação em detrimento da Equação 3.1 que tomamos como base para expandir. Para quantificarmos a rugosidade do potencial aproximado, definimos o parâmetro global $\delta(m, l)$ por meio da expressão

$$\delta(m, l) = \sqrt{\frac{1}{2l} \int_{-l}^l (\tilde{V}(x, m, l) - V(x))^2 dx} \quad (3.6)$$

que se constitui em uma medida da flutuação do potencial aproximado em torno do potencial exato. Conforme apresentado na Figura 3.2, cada nova ordem da expansão 3.5 caracteriza uma nova superfície potencial de rugosidade específica. A dependência da rugosidade em relação ao número de termos da expansão, definida por meio da Equação 3.6, é apresentada na Figura 3.3. É possível observar um comportamento tipo lei de potência para o regime $m \gg 1$. Em particular, o intervalo $18 \leq m \leq 85$, corresponde a valores de rugosidade $10^{-1} \leq \delta \leq 1$, que será alvo de nossas investigações subsequentes.

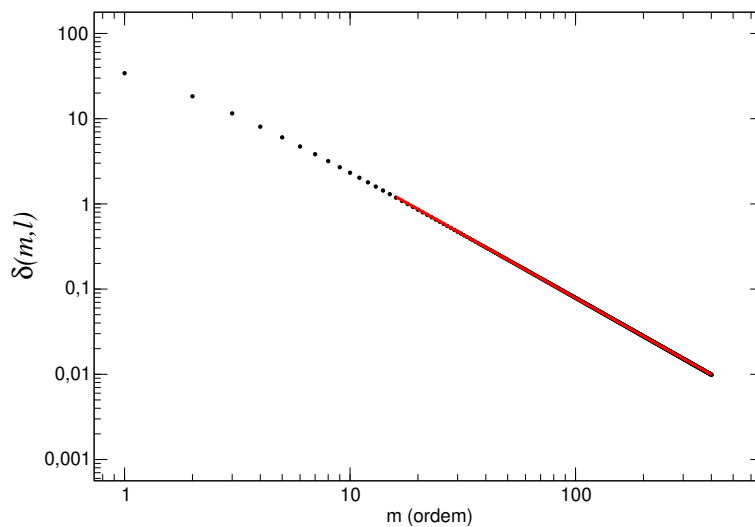


Figura 3.3: Comportamento em escala duplo logarítmica da rugosidade como função do número de termos m da expansão do potencial $\tilde{V}(x, m, l)$. A curva em vermelho representa a regressão em lei de potência para o intervalo $18 \leq m \leq 401$.

Para caracterizar a dependência do parâmetro $\delta(m, l)$ com o número de termos da expansão, apresentamos na Figura 3.3 uma regressão em lei de potência (curva vermelha contínua) em torno do intervalo de rugosidade que iremos investigar por meio da expressão

$$\delta(m) = 76.628m^{-1.4917} \quad (3.7)$$

A Tabela 3.1 apresenta 10 valores de rugosidade relacionados por meio da utilização da Equação 3.7 distribuídos de forma aproximadamente uniforme no intervalo $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1.0$.

m	18	19	21	23	25	28	33	40	53	85
$\delta(m, 4)$	0.996	0.920	0.854	0.696	0.616	0.521	0.409	0.308	0.202	0.100

Tabela 3.1: Relação de 10 valores de rugosidade distribuídos de maneira aproximadamente uniforme ao longo do intervalo $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1.0$

É importante destacar que a localização do ponto de mínimo absoluto ($x \geq 0$) depende da ordem da expansão, conforme exibido na Figura 3.2. Na Figura 3.4 é possível observar que as posições de mínimo para diferentes ordens da expansão flutuam em torno da posição de mínimo associada ao potencial $V(x)$ no intervalo $1 \leq m \leq 401$. Em nossa dinâmica, esses pontos de mínimo serão utilizados como condições iniciais para resolução numérica da equação diferencial estocástica.

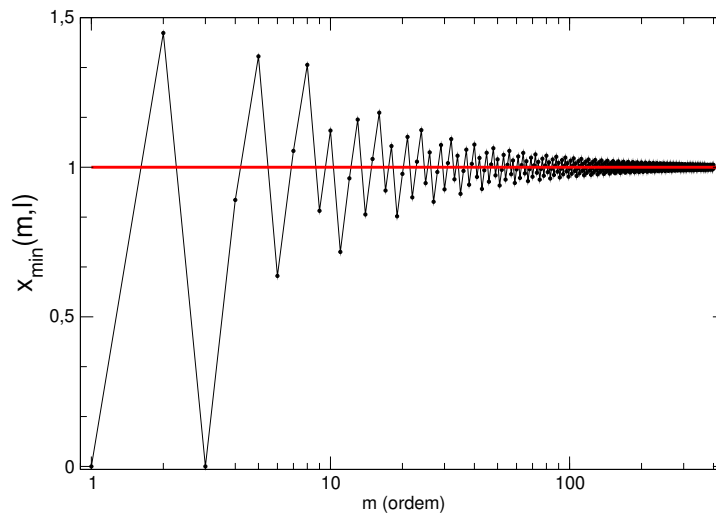


Figura 3.4: Localização do ponto de mínimo absoluto ($x \geq 0$) para o potencial $\tilde{V}(x, m, l)$ no intervalo $1 \leq m \leq 401$.

Uma vez que a implementação da dinâmica de Langevin envolve a força e não diretamente o potencial, derivamos a força à qual as partículas difundidas estarão sujeitas por meio da relação $\tilde{F} = -d\tilde{V}(x, m, l)/dx$, ou ainda,

$$\tilde{F}(x, m, l) = \sum_{k=1}^m \frac{8l(-6l^2 + k^2(-1 + l^2)\pi^2)\cos k\pi}{k^3\pi^3} \sin\left[\frac{k\pi x}{l}\right]. \quad (3.8)$$

Na Figura 3.5 apresentamos o comportamento da força associada ao potencial aproximado $\tilde{V}(x, m, l)$ para alguns valores de rugosidade.

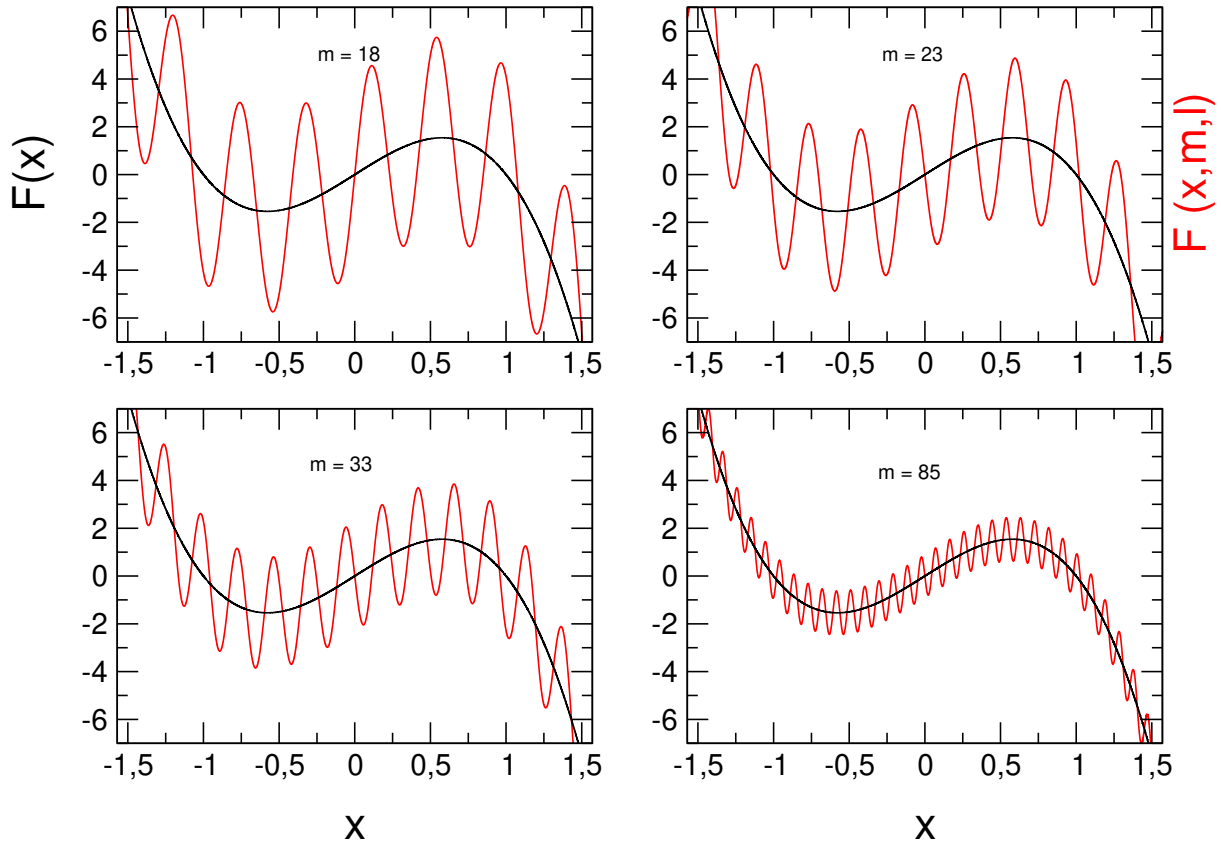


Figura 3.5: Gráficos da força aproximada $\tilde{F}(x, m, 4)$ (curvas em vermelho) para 4 diferentes cenários rugosos sobrepostos ao gráfico apresentado da força $F(x)$ derivado do potencial apresentado na Equação 3.1 (curvas em preto).

Conforme discutido na Seção 2.2.1, a distribuição de probabilidade estacionária, $P_{est}(x)$, associada a solução da equação de Fokker-Planck (Eq. (2.23)), possui a forma

$$P_{est}(x) = Ae^{\frac{-2V(x)}{T}}.$$

Na Figura 3.6 exibimos o gráfico das distribuições de probabilidade estacionárias associadas ao potencial biestável simétrico $V(x)$ para diferentes valores de temperatura. Pode-se observar que a posição da partícula possui uma dispersão pequena em torno dos pontos $x = \pm 1$ para valores iniciais de temperatura. Uma flutuação maior e uma menor amplitude são registradas conforme a temperatura aumenta, indicando um maior tempo de permanência da partícula em outras regiões do intervalo. Para o intervalo de temperatura indicado, $0.1 \leq T \leq 0.4$, praticamente não registra-se distribuições nos extremos do intervalo $l = 4$ considerado.

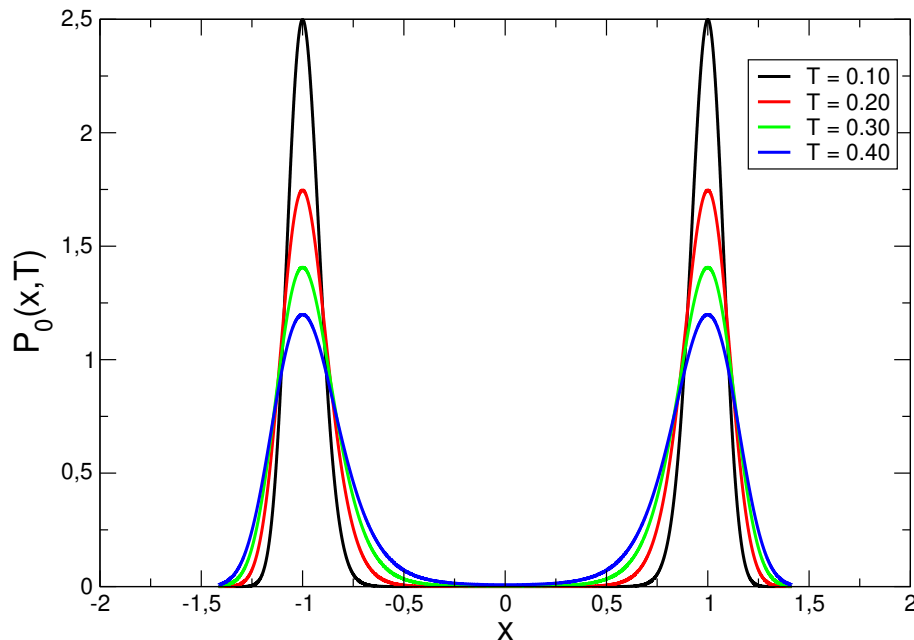
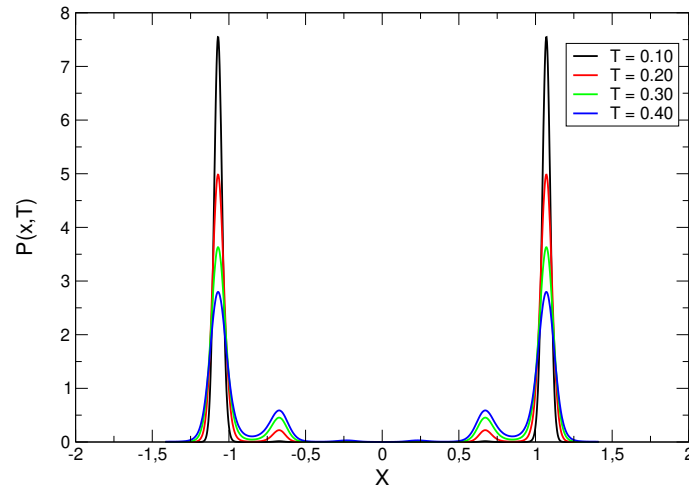


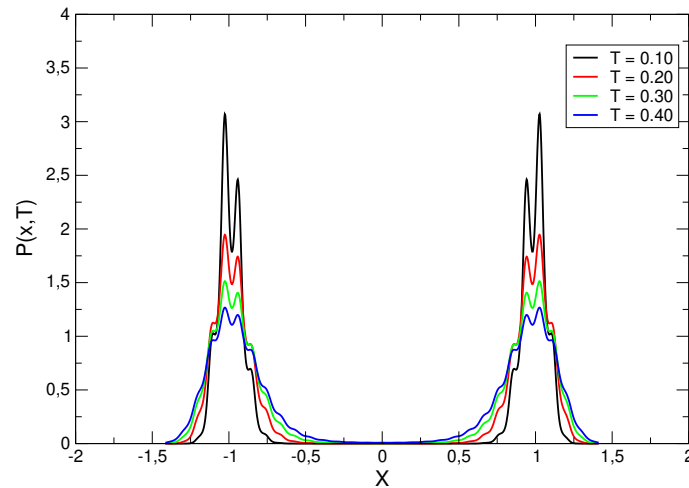
Figura 3.6: Gráfico das distribuições de probabilidade estacionárias associadas ao potencial $V(x)$ para temperaturas $0.1 \leq T \leq 0.4$ em um intervalo $l = 4$. A permanência em torno dos pontos de mínimo $x = \pm 1$ diminui com o aumento da temperatura. Para fins práticos, observa-se que os extremos do intervalo $x = \pm 2$ não são visitados.

Obtemos, de maneira análoga, através da equação (2.41), a distribuição de probabilidade estacionária associada ao potencial rugoso $\tilde{V}(x, m, l)$, conforme exemplificado pelas Figuras 3.7(a) e 3.7(b) para as rugosidades $m = 18$ e $m = 85$ e de temperatura. Analogamente ao caso do potencial $V(x)$, podemos notar que a partícula visita outras regiões além da região de mínimo absoluto com o aumento da temperatura. Podemos constatar a influência da rugosidade na mudança dos pontos com maiores tempos de permanência comparativamente

ao potencial original.



(a)



(b)

Figura 3.7: Distribuições de probabilidade estacionárias associadas ao potencial aproximado (Eq. 3.5) por meio da Equação 2.42 em dois cenários de rugosidade. Comparativamente a Figura 3.5, em (a) $m = 18$, a distribuição estacionária evidencia a presença do máximo absoluto na curva potencial em torno de $x = 0$, enquanto que em (b) $m = 85$, um máximo local está localizado no entorno de $x = -1$, separando dois estados metaestáveis com valores mínimos de energia próximos.

Em virtude da presença de um máximo local em torno da região $x = 0$, para $m = 18$ (ver Fig. 3.2), a partícula visita fracamente esse ponto, mesmo para o limite do intervalo de temperatura considerado, enquanto que a região em torno de $|x| = 1$ possui distribuições fortemente assimétricas. Para $m = 85$, apesar da proximidade entre os gráficos dos potenci-

ais, como mostrado na Figura 3.7(b), a distribuição de probabilidade estacionária evidencia a presença de um máximo local próximo ao ponto $|x| = 1$, separando dois estados metaestáveis cuja diferença entre os mínimos de energia é pequena, o que justifica a proximidade do registro de posições da partícula na distribuição próximo aos mínimos.

Na próxima seção discutimos a implementação do código computacional e exemplificamos alguns resultados típicos de distribuições de probabilidade simuladas para alguns valores de rugosidade e as comparamos com as distribuições estacionárias correspondentes.

3.3 Implementação computacional da Dinâmica de Langevin

Realizamos a simulação computacional por meio de um código escrito em linguagem de programação Fortran 95. Estabelecemos o intervalo $-4 \leq x \leq 4$, $l = 4$ para investigar a dinâmica do processo. E, como vimos, as partículas estarão sujeitas a influência do potencial rugoso através da implementação da Equação (3.8) de sua força correspondente. Por razões computacionais, optamos pela discretização da força dentro do intervalo escolhido por

$$\Delta x = \frac{2l}{Ncaixas}. \quad (3.9)$$

Consideramos, por razões computacionais e com base em testes anteriores, a variável $Ncaixas = 10^5$. A separação típica entre os pontos de mínimo associados ao potencial decomposto é da ordem de

$$\Delta \tilde{x} = \frac{2l}{m}. \quad (3.10)$$

Dessa forma, o valor da binarização Δx difere do valor $\Delta \tilde{x}$ por

$$\frac{\Delta x}{\Delta \tilde{x}} = \left(\frac{2l}{Ncaixas} \right) \left(\frac{m}{2l} \right) = \frac{m}{Ncaixas} \sim \frac{10^2}{10^5} = 10^{-3}. \quad (3.11)$$

Onde podemos averiguar em testes anteriores que tal valor de binarização não interfere significativamente nas análises subsequentes.

Por meio da implementação da força como discutimos, e introduzindo o primeiro valor de rugosidade através de um ciclo finito por meio da regressão, Equação (3.7), a difusão das

partículas, como já discutimos na subseção 2.1.1, foi implementada por meio do processo difusivo através da equação estocástica,

$$x_{n+1} = x_n + \Delta t f_n + \sqrt{\Delta t T} \xi_n.$$

O termo aleatório ξ_n foi implementado computacionalmente a partir de uma distribuição gaussiana de média nula e largura unitária. Utilizamos o intervalo de temperatura $0.1 \leq T \leq 0.4$, com incrementos $\Delta T = 0.01$, gerando assim 31 pontos para cada valor de rugosidade. A escala de tempo da simulação, associada ao passo da integração numérica, introduzida foi $\Delta t = 2^{-8}$, de modo que uma unidade temporal corresponderia a 2^8 passos executados.

Investigamos o comportamento do sistema para diferentes tempos de simulação. Para tanto foram produzidas séries temporais entre $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$. Simulamos a difusão de 10^3 partículas (amostras) a partir do ponto de mínimo localizado na região $x > 0$ de cada superfície específica para uma mesma temperatura e rugosidade. Ao final do ciclo das amostras, a temperatura era acrescida em $\Delta T = 0.01$. Finalizado todo o intervalo da temperatura, a dinâmica era reiniciada de acordo com a próxima escolha de rugosidade por meio da entrada da ordem m dada pela regressão, Equação (3.7). Dessa forma, simulamos k partículas brownianas não interagentes submetidas a potenciais com diferentes intensidades de rugosidade sob a mesma variação de temperatura.

Após a obtenção da j -ésima série temporal, calculamos a posição média da j -ésima partícula

$$\bar{x}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_j(t_i) \quad (3.12)$$

bem como o segundo momento da posição média

$$\overline{x_j^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_j^2(t_i) \quad (3.13)$$

a partir dos quais determinamos variância da j -ésima série

$$\Delta \overline{x_j^2} = \overline{x_j^2} - \bar{x}_j^2. \quad (3.14)$$

Posteriormente a execução de todas as amostras, calculamos a posição média das k partículas a partir do resultado da Equação 3.12

$$\langle x \rangle = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \bar{x}_j \quad (3.15)$$

e a respectiva variância

$$\Delta x^2 = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \Delta \overline{x_j^2}. \quad (3.16)$$

Durante a execução da dinâmica, as partículas transicionam entre os mínimos locais das regiões metaestáveis e entre os mínimos globais. Dispomos do cálculo do tempo médio de primeira passagem para analisar essa transição global na presença de rugosidades. Calculamos o tempo médio de primeira passagem da j -ésima partícula através da condição

$$\tau_j = \begin{cases} N, & x_j(t_i) \geq 0 \forall i \\ \min(\{t_i\}), & \text{tal que } x_j(t_i) < 0, \end{cases} \quad (3.17)$$

ou seja, caso $x(t_i) < 0$, regista-se o tempo de simulação τ_i para marcar a transição e para os casos em que $x(t_i) > 0, \forall i$, o tempo de simulação total N é atribuído ao tempo de primeira passagem. Obtemos o tempo médio de primeira passagem para as k partículas através da expressão

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \overline{\tau_j} \quad (3.18)$$

e utilizando

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k \overline{\tau_j^2} \quad (3.19)$$

calculamos o desvio do tempo médio de primeira passagem

$$\Delta \tau = \sqrt{\langle \tau^2 \rangle - \langle \tau \rangle^2}. \quad (3.20)$$

Em analogia a abordagem apresentada no trabalho de Moncef e colaboradores [46], implementamos a susceptibilidade χ para caracterizar a transição de regime por meio da equação

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \quad (3.21)$$

aqui definida em termos dos momentos da posição média e não em termos da magnetização (susceptibilidade magnética) como realizado pelos autores.

3.3.1 Resultados e discussões

O comportamento típico das séries temporais produzidas pela dinâmica associada ao potencial aproximado $\tilde{V}(x, m, l)$ e as correspondentes distribuições de probabilidades para

rugosidades (a) $\delta(18, 4) = 0.996$ e (b) $\delta(85, 4) = 0.100$, são apresentadas nas Figuras 3.8(a) e 3.8(b) para $N = 2^{24}$ passos sob temperaturas escolhidas uniformemente no intervalo $0.1 \leq T \leq 0.4$ e mantidas fixas durante toda a dinâmica.

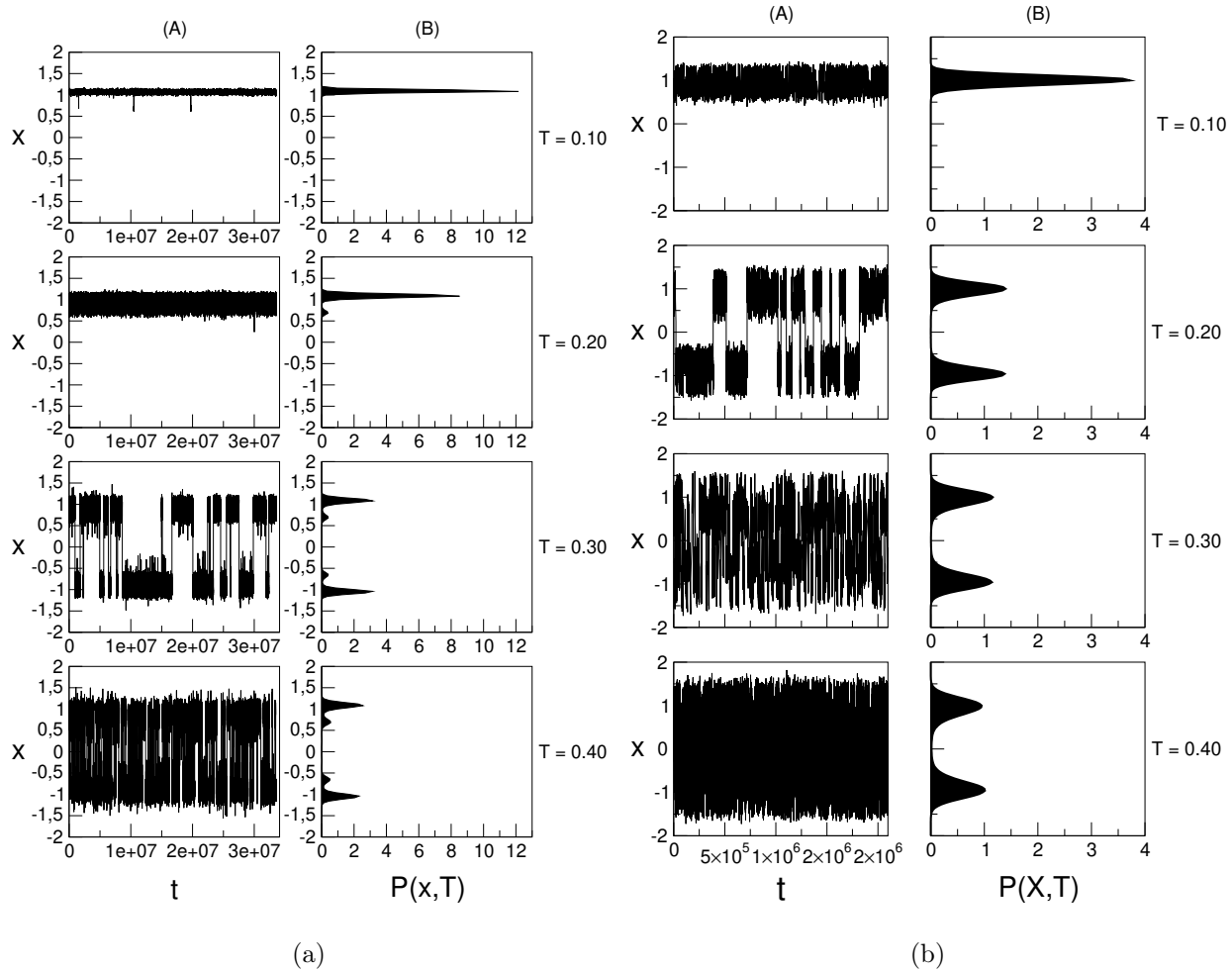


Figura 3.8: Séries temporais típicas de $N = 2^{24}$ passos e distribuições de probabilidade associadas produzidas pela dinâmica do potencial aproximado $\tilde{V}(x, m, l)$ com rugosidades (a) $\delta(18, 4) = 0.996$ e (b) $\delta(85, 4) = 0.100$ para temperaturas fixas escolhidas uniformemente no intervalo $0.1 \leq T \leq 0.4$.

Para $T = 0.10$, observa-se uma maior dispersão em torno da posição de mínimo para o caso $m = 85$ em relação ao cenário rugoso $m = 18$ devido a presença de um mínimo absoluto mais proeminente como observado através da Figura 3.7(b).

Em $T = 0.20$ ainda não se registra transições para a região $x < 0$ para o cenário rugoso $m = 18$, diferentemente do que ocorre no cenário em que $m = 85$. Nota-se, no entanto, que no primeiro caso, as partículas passam a ocupar um estado de metaestabilidade a direita do

mínimo.

Para $T = 0.30$ transições entre mínimos absolutos são registradas para o cenário rugoso $m = 18$. Um tamanho de série muito maior que o proposto é necessário para observarmos uma mudança de regime em ambos os cenários apresentados a baixas temperaturas como sugerido nas distribuições presentes nas Figuras 3.7(a) e 3.7(b). Porém, para temperaturas mais altas as distribuições começam a convergir para as distribuições estacionárias conforme estão apresentadas justapostas na Figura 3.9 para $T = 0.40$ para os cenários rugosos investigados.

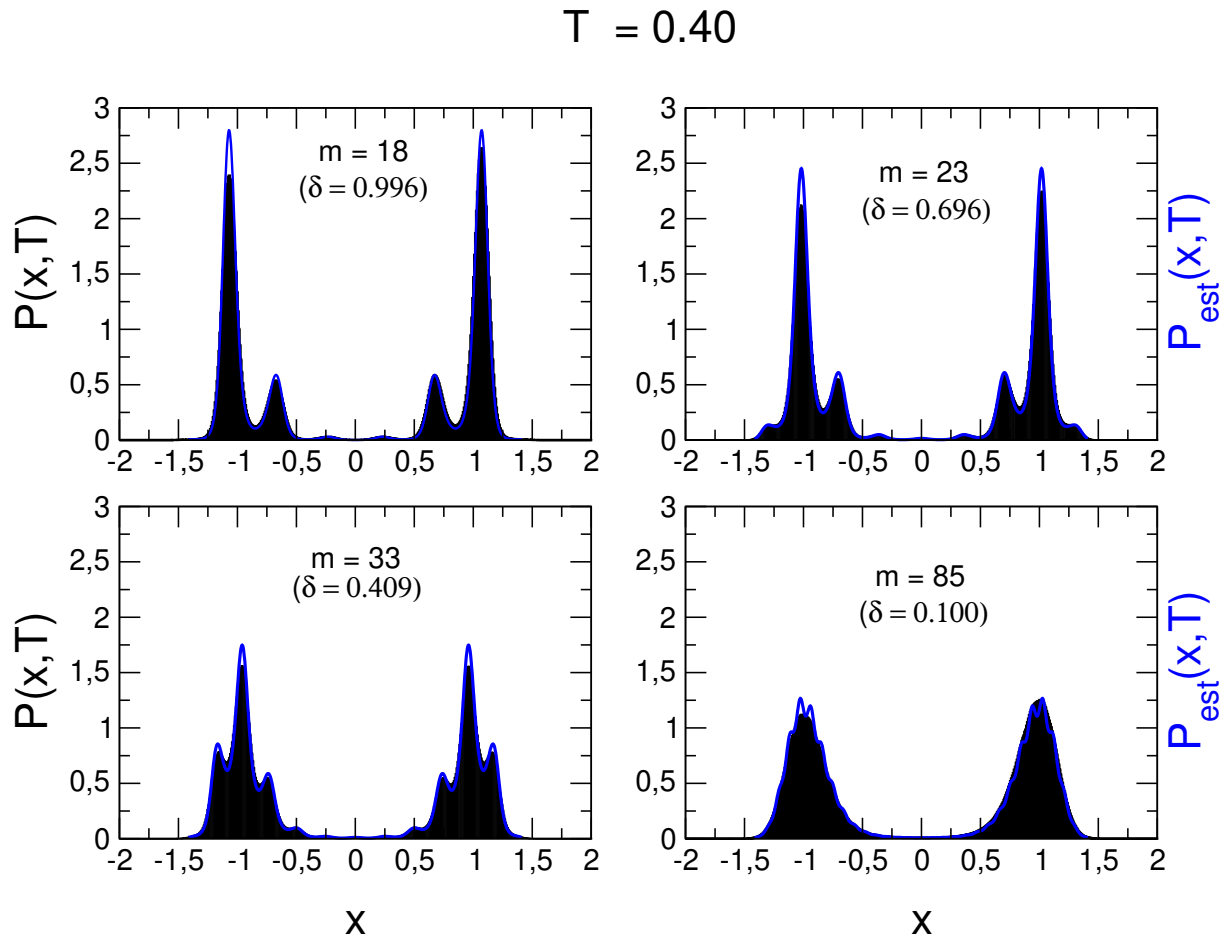


Figura 3.9: Justaposição entre as distribuições de probabilidade estacionárias (curvas em azul) obtidas pela equação (2.41) a partir do uso do potencial rugoso $\tilde{V}(x, m, l)$ e simuladas por meio da dinâmica (curvas cheias em preto) para quatro cenários rugosos sob a mesma temperatura $T = 0.40$.

Podemos observar que as distribuições de probabilidades obtidas pela simulação esto-

cástica (curvas pretas cheias) estão qualitativamente em acordo com as distribuições de probabilidade estacionárias no limite de temperatura indicado. É possível notar o aparecimento de regiões de metaestabilidade e a influência da rugosidade sobre as posições registradas das partículas. De modo geral, para fins práticos, o sistema atinge a distribuição estacionária (o estado de equilíbrio), para o tamanho de série $N = 2^{24}$ para a temperatura $T = 0.40$.

A fim de compreendermos a influência da nossa proposta de rugosidade imposta a dinâmica difusiva, apresentamos o gráfico da posição média $\langle x \rangle$ para os tamanhos de série entre $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$ para dois distintos cenários rugosos, $m = 18$ e $m = 85$, respectivamente Figuras 3.10 e 3.11 para o intervalo de temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ com incrementos $\Delta T = 0.01$.

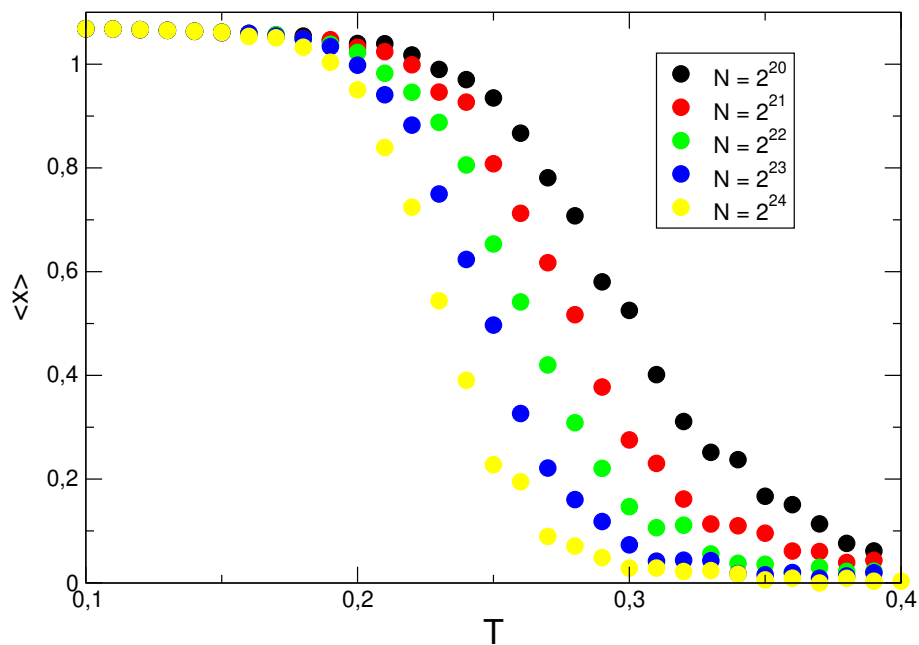


Figura 3.10: Gráfico da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondentes ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

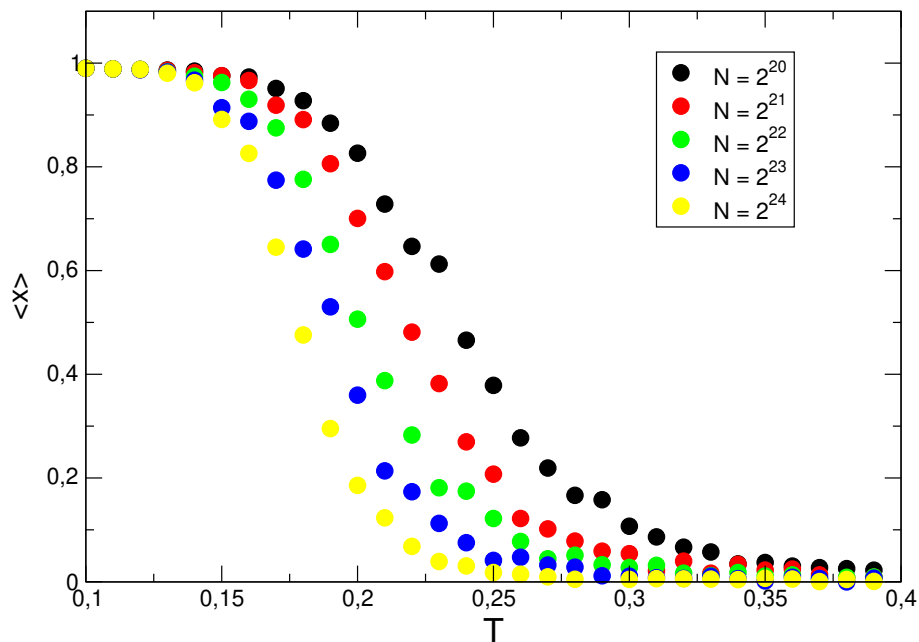


Figura 3.11: Gráfico da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondentes ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referentes aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

Como observado para o tamanho de série $N = 2^{24}$ na Figura 3.8(a), para esse cenário rugoso, em média as partículas não transicionam para $T \leq 0.20$. De acordo com a Figura 3.10, vemos que $\langle x \rangle > 1$ para temperaturas $T \lesssim 0.20$ para a maior parte dos tamanhos da série, como podemos observar na Figura 3.7(a). Podemos analisar esse comportamento para outras realizações e tamanhos de série por meio da Figura 3.10 e observar que as transições começam a ocorrer a essa temperatura nesse cenário rugoso apenas fracamente a partir do tamanho de série $N = 2^{24}$. Para $N \leq 2^{24}$ é exigido um maior tempo de observação e maiores temperaturas para que as partículas visitem igualmente ambos os mínimos absolutos, implicando em $\langle x \rangle \rightarrow 0$.

No comportamento exibido para o tamanho de série utilizado na Figura 3.8(b), vê-se a ocorrência de transições de regime a temperaturas $T \leq 0.20$ e podemos observar melhor tal comportamento para o mesmo tamanho de série por meio da Figura 3.11 e notar que a ocorrência de transições começam a partir de temperaturas $T \gtrsim 0.10$, ou seja, entre os extremos do intervalo $0.10 \lesssim T \lesssim 0.20$ exibidos na Figura 3.8(b). Para esse cenário, a posição média inicia-se com valor $\langle x \rangle = 1$ próximo a ordem do ponto de mínimo, o que sugere uma

maior proximidade entre os níveis de energia dos estados metaestáveis introduzidos. De forma geral, com o aumento do tempo de observação (tamanho das séries) e a diminuição da rugosidade, a posição média anula-se mais rapidamente com a temperatura.

Para caracterizar esse comportamento geral, apresentamos o gráfico da variância da posição Δx^2 em função dos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$ e da temperatura no intervalo $0.10 \leq T \leq 0.40$ para os cenários rugosos $m = 18$ e $m = 85$ ilustrados nas Figuras 3.12 e 3.13.

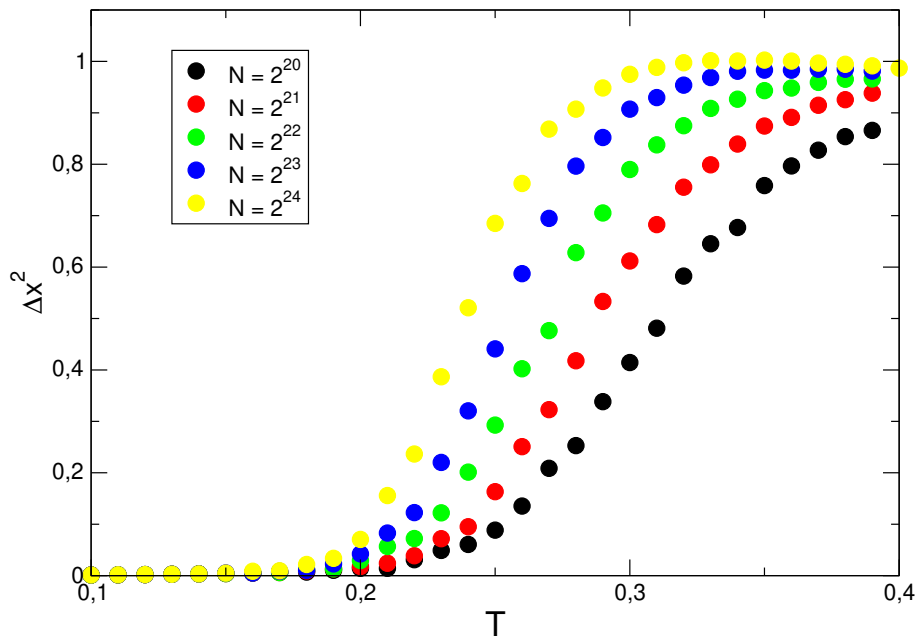


Figura 3.12: Gráfico da variância da posição média Δx^2 em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

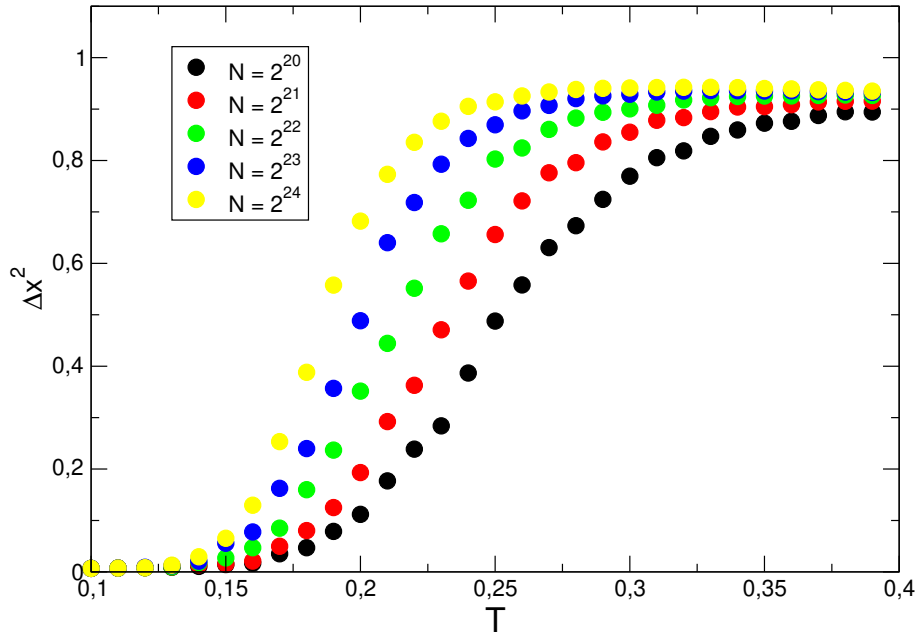


Figura 3.13: Gráfico da variância da posição média Δx^2 em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referentes aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

Para o cenário $m = 18$ apresentado pela 3.12, nota-se que a partícula leva tempos de simulação cada vez maiores para atingir uma dispersão da ordem $\Delta x^2 = 1$, sendo que para o tamanho de série $N = 2^{20}$ (curva em preto) a variância desvia-se consideravelmente desse valor.

Para o caso $m = 85$ as partículas visitam as mesmas regiões em menores tempos de observação em relação ao cenário anterior e convergem mais rapidamente para a variância $\Delta x^2 \cong 0.9$, um valor menor do que o anterior uma vez que as partículas visitam regiões próximas a $|x| \approx 0$.

Desse modo, de forma geral, para os níveis de rugosidade investigados, podemos notar que o aumento do tamanho das séries e a diminuição da rugosidade fazem as curvas convergirem para um mesmo valor de variância em cada caso, onde a convergência é qualitativamente mais rápida para o cenário com menor rugosidade.

Em se tratando da mudança de regime (transição entre os mínimos globais), pudemos visualizar esse comportamento por meio do cálculo do tempo médio de primeira passagem

apresentado nas Figuras 3.14 e 3.15 dos dois cenários anteriormente discutidos sob as mesmas condições.

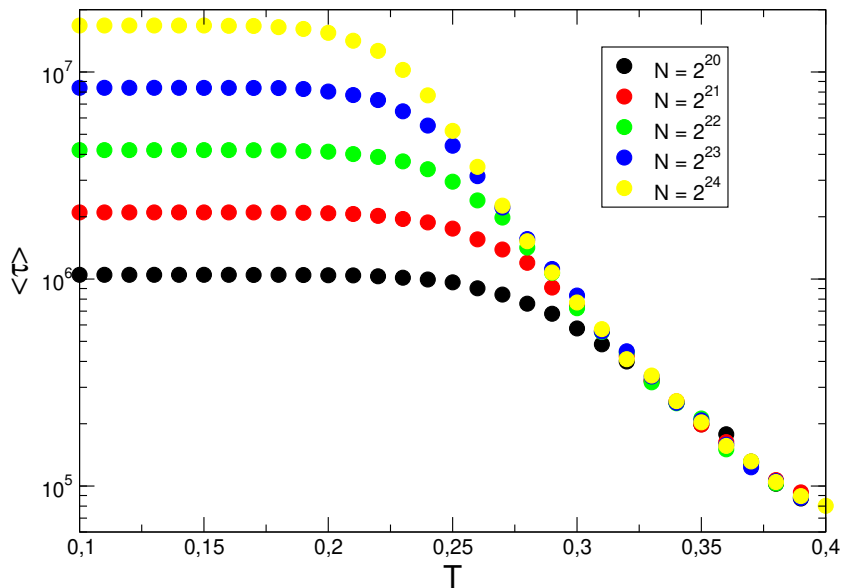


Figura 3.14: Comportamento do tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

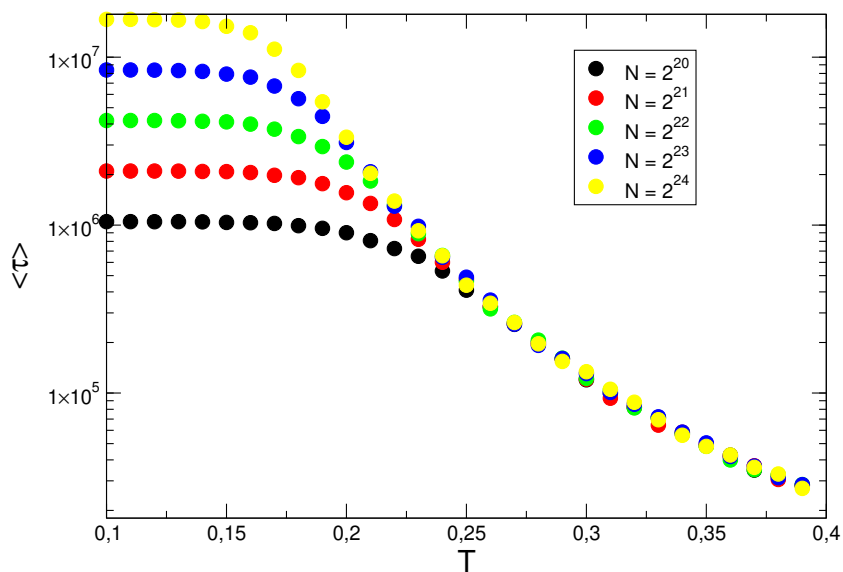


Figura 3.15: Comportamento do tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

Em ambos os cenários das Figuras 3.14 e 3.15 observa-se que as curvas convergem no limite de altas temperaturas, $T \approx 0.30$ para o caso $m = 18$ e em $T \approx 0.24$ para o caso $m = 85$. Tal convergência indica a temperatura em cada tamanho de série para a qual o tempo médio de primeira passagem correspondente converge para o tempo médio de primeira passagem para o caso de uma distribuição de probabilidade estacionária.

É importante ressaltar que os diferentes patamares atingidos no limite de baixas temperaturas correspondem aos tempos totais de simulação, conforme discutido na definição 3.17. Para o cenário representado na Figura 3.14, observa-se que a transição de regime ocorre apenas para valores $T \approx 0.25$ para a série de menor tamanho (curva em preto) e registra-se em média transições para valores $T \approx 0.20$ para a série de maior tamanho (curva em amarelo) (conforme sugerido na Figura 3.8(a)).

Uma diminuição nos tempos de primeira passagem é notada em cada uma das curvas na Figura 3.15 relativamente ao exibido na Figura 3.14, ilustrando os resultados discutidos para a maior taxa com que a posição média tende a anular-se no cenário com a menor rugosidade investigado. De forma inversa a presença de valores de rugosidade $m \rightarrow 1$ provoca um aumento do tempo médio de primeira passagem conforme exibido pela Fig. 3.14.

O comportamento dos desvios do tempo médio de primeira passagem $\Delta\tau$ para as situações exibidas nas figuras anteriores estão ilustrados nas Figuras 3.16 e 3.17.

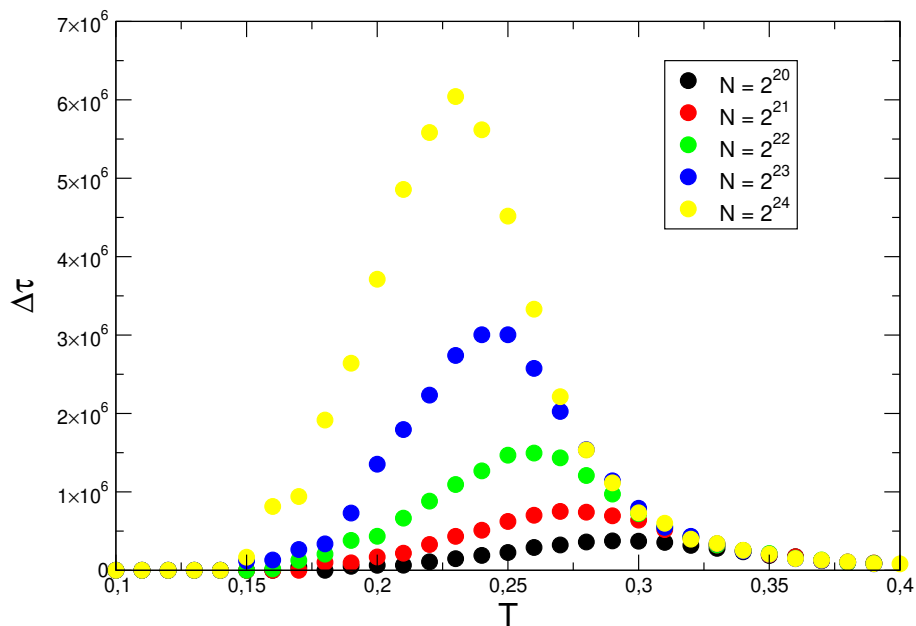


Figura 3.16: Desvio do tempo médio de primeira passagem $\Delta\tau$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(18, 4) = 0.996$ referentes aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

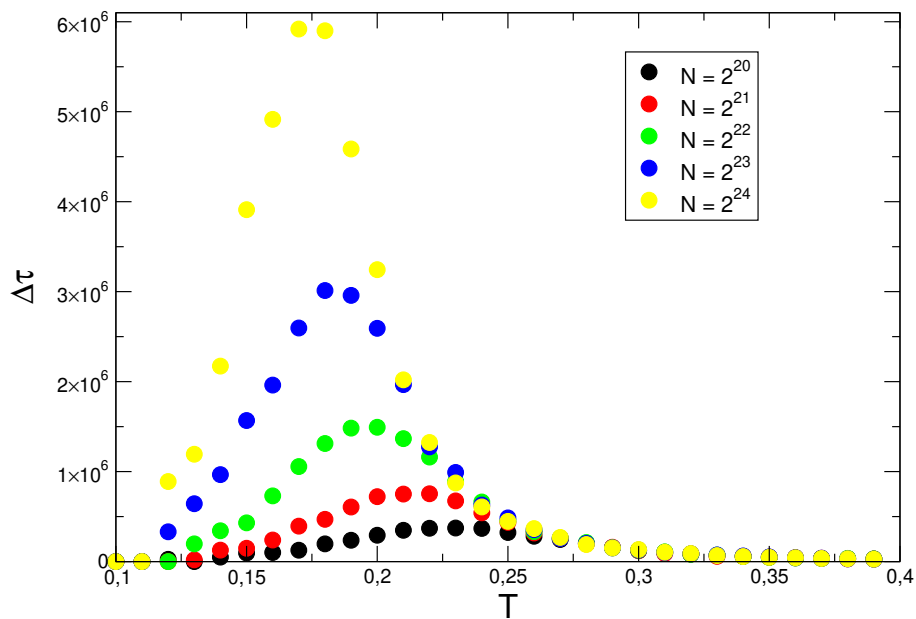


Figura 3.17: Desvio do tempo médio de primeira passagem $\Delta\tau$ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

Em ambos os cenários rugosos podemos observar um comportamento geral similar das curvas. No caso $m = 18$, até $T \cong 0.15$, o desvio $\Delta\tau \approx 0$ para todos os tamanhos de série. Para as demais temperaturas, os desvios registrados aumentam até um valor máximo, cuja localização desloca-se para a esquerda de acordo com o aumento do tamanho das séries.

Para a situação de menor rugosidade, $m = 85$, a localização dos desvios máximos correspondentes a cada tamanho de série desloca-se ainda mais para esquerda, sugerindo que, mantidas as mesmas condições (intervalos do tamanho das séries e de temperatura) a rugosidade provoca um deslocamento da temperatura para qual ocorre o máximo desvio do tempo médio de primeira passagem. Em torno da temperatura para a qual o desvio é máximo, tem-se uma variação mais abrupta do desvio, da ordem do tamanho da série. Para o tamanho de série $N = 2^{24}$, no cenário $m = 18$, $T_{max} \approx 0.22$ e para o cenário $m = 85$, $T_{max} \approx 0.17$.

Outra abordagem utilizada para análise desse comportamento é por meio da susceptibilidade. Apresentamos os resultados do cálculo desse parâmetro, nos mesmos cenários anteriormente descritos, nas Figuras 3.18 e 3.19.

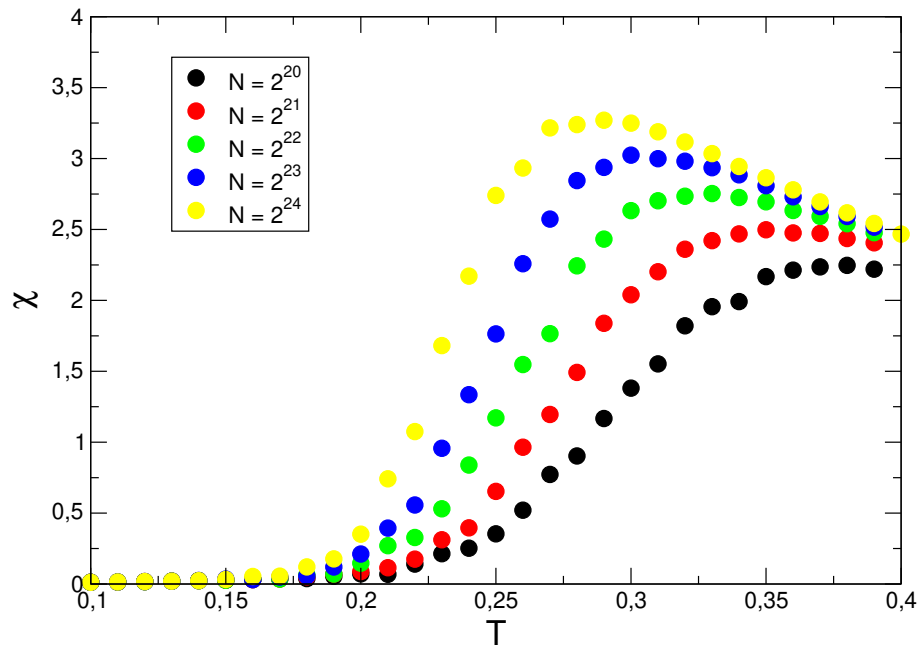


Figura 3.18: Gráfico da susceptibilidade χ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade a $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

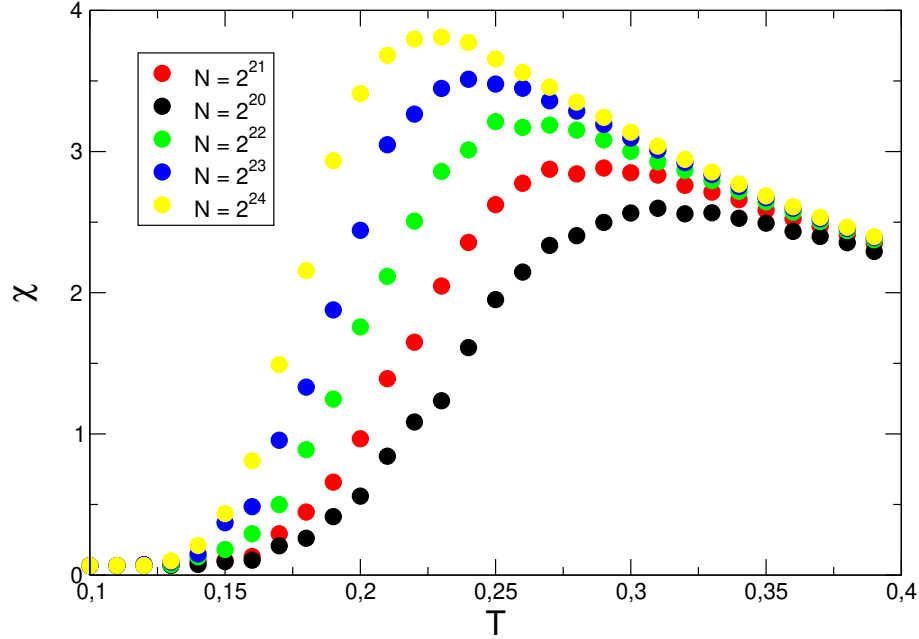


Figura 3.19: Gráfico da susceptibilidade χ em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ correspondente ao cenário de rugosidade $\delta(85, 4) = 0.100$ referente aos tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

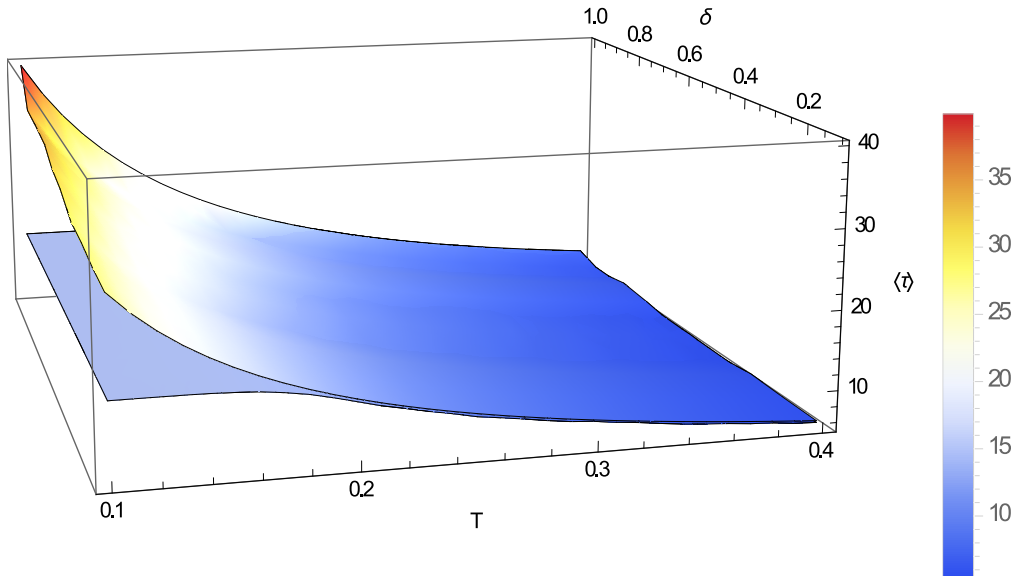
Conforme pode-se observar para os dois casos de rugosidade apresentados, a susceptibilidade aumenta de acordo com o tamanho da série, convergindo para os mesmos valores no limite de altas temperaturas. Os valores de temperatura para as quais a susceptibilidade é máxima são, para o cenário $m = 18$, $T \approx 0.28$ e, para o cenário $m = 85$, $T \approx 0.22$. Notadamente, os resultados obtidos pela abordagem do desvio do tempo médio de primeira passagem e por essa abordagem diferem para o tempo de observação simulado (para o maior tamanho de série em ambos os casos).

Na Subseção 2.3.3, demonstramos que a Equação (2.86) determina o tempo médio de primeira passagem de uma partícula. Em nossa análise, utilizamos o potencial aproximado $\tilde{V}(x, m, l)$ enquanto que a parede absorvedora encontra-se localizada na posição $x_2 = 0$ e parede refletora localiza-se em $x_1 = x_{min}(m, l)$. De modo que a expressão assume a forma

$$\tau = \frac{2}{T} \int_{x_{min}(m,l)}^0 \int_{x_{min}(m,l)}^{x'} e^{2[\tilde{V}(x',m,l) - \tilde{V}(x'',m,l)]/T} dx'' dx'. \quad (3.22)$$

Uma vez que a expressão acima não possui solução analítica foi necessário implementar um cálculo numérico para cada valor de temperatura e rugosidade. Os resultados assim obtidos para o tempo médio de primeira passagem estão exibidos no gráfico da Figura 3.20

juntamente com os resultados para o tempo médio de primeira passagem simulado ($N = 2^{24}$) no intervalo de temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ e para todo o intervalo de rugosidade $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1$, ou correspondentemente, $18 \leq m \leq 85$.



(a)

Figura 3.20: Comportamento do tempo médio de primeira passagem obtido numericamente (superfície superior) e por meio da dinâmica de Langevin (superfície inferior) em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ e rugosidade $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1$.

A superfície superior corresponde aos resultados obtidos numericamente, enquanto que a superfície inferior corresponde aos resultados simulados. Observa-se que a superfície superior (resolução numérica) está qualitativamente em acordo com a superfície inferior (proveniente da simulação) a partir de $T \approx 0.20$.

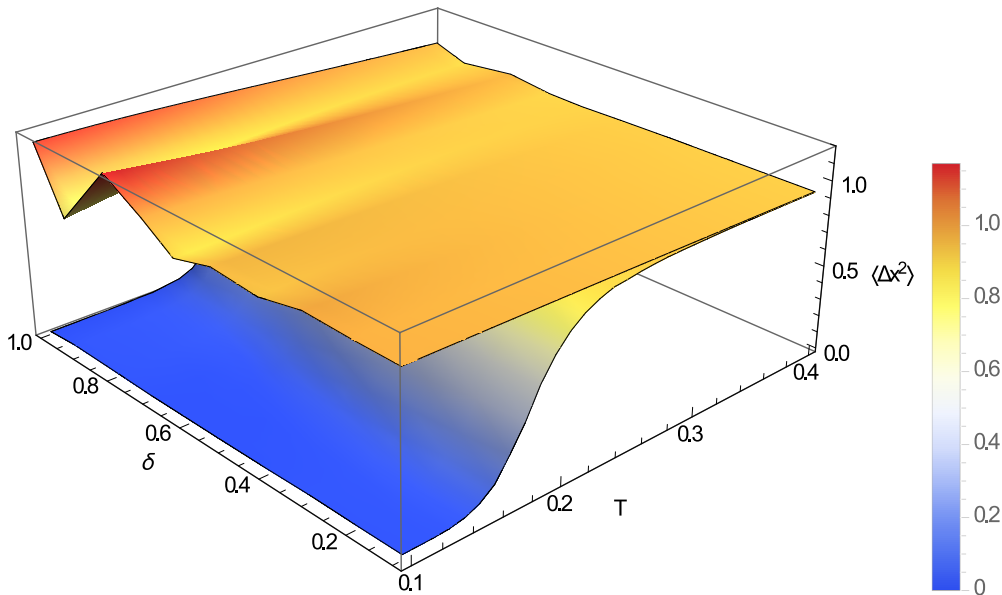
Para $T \lesssim 0.20$, intervalo para o qual há discordância acentuada entre os resultados, predominam valores intermediários de tempos médios de primeira passagem, seguidos por valores que variam de médios a altos e por fim valores de rugosidade baixos (quando as superfícies começam a convergir). De acordo com o resultado numérico, fixada uma temperatura, aumentando a rugosidade aumenta-se de forma geral o tempo médio de primeira passagem. Tais resultados não estão de acordo com os resultados obtidos pela dinâmica devido especi-

almente a definição 3.17 que atribuiu a $\langle \tau \rangle$ o mesmo valor N independente da rugosidade. Como podemos observar em destaque pela cor azul, quando a simulação converge para os resultados numéricos, os tempos médios de primeira passagem independem da rugosidade após a conversão e está em acordo qualitativo para os resultados desse parâmetro obtido numericamente.

Uma outra quantidade calculada através da simulação e que pode ser determinada numericamente a partir da distribuição estacionária de probabilidade $P_{est}(x)$ consiste na variância da posição através da expressão

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{est}(x) dx. \quad (3.23)$$

A Figura ?? apresenta o gráfico da variância da posição obtido por meio da simulação computacional e numericamente.



(a)

Figura 3.21: Variância da posição calculada numericamente (superfície superior) e por meio da simulação da dinâmica de Langevin em função da temperatura $0.10 \leq T \leq 0.40$ e rugosidade $0.1 \lesssim \delta \lesssim 1$.

A superfície superior corresponde aos resultados obtidos numericamente, enquanto que

a superfície inferior corresponde aos resultados simulados da variância. Enquanto que, para essa superfície, mantida fixada uma temperatura, o aumento da rugosidade não influi qualitativamente no valor da variância da posição (mantendo-se praticamente no mesmo valor), para a superfície inferior a variância é próxima a zero e independente da rugosidade a esse intervalo de temperatura. A superfície superior (resolução numérica) está qualitativamente em acordo com a superfície inferior (proveniente da simulação) a partir de $T \approx 0.24$.

Capítulo 4

Conclusões

Ao longo desta Dissertação discutimos a importância de sistemas com múltiplos pontos de metaestabilidade para modelagem de fenômenos complexos, revisamos alguns elementos fundamentais para abordagem de dinâmicas estocásticas e implementamos uma expansão em série de Fourier para um potencial quártico simétrico biestável. Associamos as flutuações entre o potencial original e aquele expandido à uma medida de rugosidade $\delta(m, l)$ da superfície de energia e utilizamos a equação de Langevin para investigar a influência desta rugosidade e da temperatura T sobre a evolução do sistema. Em analogia a diversos estudos na literatura, elegemos a posição média $\langle x \rangle$, o tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ e a suscetibilidade χ como observáveis para caracterização dos possíveis regimes da dinâmica. Obtivemos por meio de simulações computacionais as distribuições de probabilidade $P(x, T)$ para a posição da partícula para diferentes temperaturas e rugosidades e as confrontamos com aquelas determinadas pela solução estacionária $P_{est}(x, T)$ da Equação de Fokker-Planck, revelando bom acordo entre estas funções no limite de altas temperaturas.

O comportamento das quantidades investigadas através da execução da dinâmica sugerem um comportamento análogo ao observado em sistemas que apresentam transições de fase de não-equilíbrio, com amplitudes crescentes das flutuações da posição Δx^2 e do tempo médio de primeira passagem $\Delta \tau$ e deslocamento monotônico para menores valores de temperatura, de seus pontos de máximo com o tamanho das séries $2^{20} \leq N \leq 2^{24}$.

Após esta primeira abordagem do problema de metaestabilidade por meio da decom-

posição do potencial quártico numa série harmônica diferentes perspectivas se abrem. Uma primeira análise a ser implementada se constitui num estudo mais profundo da possível natureza da transição dinâmica observada, implementando-se um método de análise de tamanho finito das séries temporais e/ou do cumulante Binder da distribuição de posições de modo a revelar a temperatura de transição e os expoentes críticos a ela relacionados. Neste mesmo contexto pode-se retomar o trabalho original para análise de correlações de longo e curto alcance das séries temporais por meio do método DFA, discutido na introdução.

Num segundo momento pode-se explorar a relação funcional entre o tempo médio de primeira passagem $\langle \tau \rangle$ e a temperatura T para diversas intensidades de rugosidade, de modo a comparar-se tal comportamento com o resultado clássico de Zwanzig para ruídos harmônicos e gaussianos.

Bibliografia

- [1] Peter Hänggi, Peter Talkner, and Michal Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, 62(2):251, 1990.
- [2] Saikat Banerjee, Rajib Biswas, Kazuhiko Seki, and Biman Bagchi. Diffusion in a rough potential revisited. *ArXiv:1409.4581v1 [physics.chem-ph]*, 2014.
- [3] R. S. Larson and M. D. Kostin. Friction and velocity in kramers' theory of chemical kinetics. *The Journal of Chemical Physics*, 72(2):1392–1400, 1980.
- [4] H. A. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 7(4):284–304, Apr 1940.
- [5] S.V. Goryainov. A model of p se transitions in double-well morse potential: Application to hydrogen bond. *Physica B: Condensed Matter*, 407(21):4233–4237, 2012.
- [6] H. Brand and A Schenzle. A soluble stochastic model for first-order type nonequilibrium phase transitions. *Physics Letters A*, 68(5-6):427–429, 1978.
- [7] N.G. Van Kampen. A soluble model for diffusion in a bistable potential. *Journal of Statistical Physics*, 17(2):71–88, 1977.
- [8] Antonio Madureira, Peter Hänggi, Vincent Buonomano, and Waldyr A Rodrigues Jr. Escape from a fluctuating double well. *Physical Review E*, 51(5):3849, 1995.
- [9] Denise Caldas, Jorge Chahine, and Elso Drigo Filho. The fokker–planck equation for a bistable potential. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 412:92–100, 2014.

-
- [10] Yu. P. Kalmykov, W. T. Coffey, and J. T. Waldron. Exact analytic solution for the correlation time of a brownian particle in a double-well potential from the langevin equation. *J. Chem. Phys.*, 105(5):2112–2118, August 1996.
- [11] F. So and K.L. Liu. A study of the fokker–planck equation of bistable systems by the method of state-dependent diagonalization. *Physica A*, 277(2000):335–348, 1999.
- [12] Anna Okopińska. Fokker-planck equation for bistable potential in the optimized expansion. *Physical Review E*, 65(6):062101, 2002.
- [13] Anna Okopinska. Optimized perturbation method for the propagation in the anharmonic oscillator potential. *Physics Letters A*, 249(4):259 – 264, 1998.
- [14] Andrew Duncan, S. Kalliadasis, G. Pavliotis, and Marc Pradas. Noise-induced transitions in rugged energy landscapes. *Physical Review E*, 94, 04 2016.
- [15] A.B. Duncan. Homogenization of lateral diffusion on a random surface. *Multiscale Model. Simul.*, 13(4):1478–1506, 2015.
- [16] M. Hairer and G. A. Pavliotis. From ballistic to diffusive behavior in periodic potentials. *J. Stat. Phys.*, 131(1):175–202, 2008.
- [17] J. C. Latorre, G. A. Pavliotis, and P. R. Kramer. Corrections to einstein’s relation for brownian motion in a tilted periodic potential. *Journal of Statistical Physics*, 150(4):776–803, Jan 2013.
- [18] G. A. Pavliotis. A multiscale approach to brownian motors. *Physics Letters A*, 344(5):331 – 345, 2005.
- [19] E. Pollak, A. Auerbach, and P. Talkner. Observations on rate theory for rugged energy landscapes. *Biophys. J.*, 95(9):4258–4265, Nov 2008.
- [20] Frank H. Stillinger. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science*, 267(5206):1935–1939, 1995.
- [21] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267(5206):1924–1935, 1995.

- [22] Guobin Luo, Supeng Kou, Walter Mangel, Gregory Verdine, Biman Bagchi, and X Xie. Nonspecifically bound proteins spin while diffusing along dna. *Nature structural & molecular biology*, 16:1224–9, 11 2009.
- [23] Brian English, Wei Min, Antoine van Oijen, Kang Lee, Guobin Luo, Hongye Sun, Binny Cherayil, Supeng Kou, and X Xie. Ever-fluctuating single enzyme molecules: Michaelis-menten equation revisited. *Nature chemical biology*, 2:87–94, 03 2006.
- [24] Wei Min, Brian English, Guobin Luo, Binny Cherayil, Supeng Kou, and X Xie. Fluctuating enzymes: Lessons from single-molecule studies. *Accounts of chemical research*, 38:923–31, 04 2006.
- [25] Jae-Hyung Jeon, Vincent Tejedor, Stas Burov, Eli Barkai, Christine Selhuber-Unkel, Kirstine Berg-Sørensen, Lene Oddershede, and Ralf Metzler. In vivo anomalous diffusion and weak ergodicity breaking of lipid granules. *Phys. Rev. Lett.*, 106:048103, Jan 2011.
- [26] Ido Golding and Edward C. Cox. Physical nature of bacterial cytoplasm. *Phys. Rev. Lett.*, 96:098102, Mar 2006.
- [27] Robert Zwanzig. Diffusion in a rough potential. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 85:2029–2030, April 1987.
- [28] Harrison Douglas de Souza Gomes. Análise de flutuação destendenciada para dinâmica estocástica num potencial quártico. Master’s thesis, UFRPE, Recife, Brasil, 2016.
- [29] Silvio R.A. Salinas. Einstein e a teoria do movimento browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27(2):263–269, 2005.
- [30] Tânia Tomé and M J de Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. EDUSP, São Paulo, 2^o edition, 2014.
- [31] J.F.M Rocha. *Origem e evolução das ideias da Física*. EDUFBA, Salvador, 2002.
- [32] E. Merzbacher. *Quantum mechanics*. JWiley, New York, 1970.
- [33] Denis Grebenkov. First exit times of harmonically trapped particles: A didactic review. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 48, 11 2014.

-
- [34] Exactly soluble anharmonic potential models. *Physics Letters A*, 66(2):86 – 90, 1978.
- [35] Stanislav Denisov, Elena Denisova, and H Kantz. Biased diffusion in a piecewise linear random potential. *The European Physical Journal E*, 76:1–11, 06 2010.
- [36] Takuma Akimoto and Keiji Saito. Exact results for first-passage-time statistics in biased quenched trap models. *Physical Review E*, 99, 05 2019.
- [37] Paul Blaise, Yuri P Kalmykov, and Adina A Velcescu. Extended diffusion in a double well potential: Transition from classical to quantum regime. *The Journal of chemical physics*, 137(9):094105, 2012.
- [38] Mesfin Asfaw and Yohannes Shiferaw. Exploring the dynamics of dimer crossing over a kramers type potential. *The Journal of chemical physics*, 136:025–101, 01 2012.
- [39] C.W. Gardiner. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry, and the natural sciences*. Springer-Verlag, 1985.
- [40] B. U. Felderhof. Escape by diffusion from a parabolic well across a parabolic barrier. *Physica A Statistical Mechanics and its Applications*, 387(8-9):1767–1785, Mar 2008.
- [41] Ubbo Felderhof. Transitions between wells and escape by diffusion in a one-dimensional potential landscape. *Physica A-statistical Mechanics and Its Applications - Physica A*, 387:6725–6733, 12 2008.
- [42] B.U. Felderhof. Escape by diffusion from a double-well potential across a barrier. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 387(23):5752–5760, 2008.
- [43] D. L. Stein. Fluctuations, classical activation, quantum tunneling, and phase transitions. *Brazilian Journal of Physics*, 35:242 – 252, 06 2005.
- [44] Pulak Ghosh and Deb Ray. Characterizing dynamical transitions in bistable systems using a non-equilibrium measurement of work. *Physica A Statistical and Theoretical Physics*, 11 2008.

-
- [45] Rajul Ranjan Choudhury, R. Chitra, and M. Ramanadham. The role of the double-well potential seen by the amino group in the ferroelectric phase transition in triglycine sulfate. *Journal of Physics Condensed Matter*, 15(26):4641–4650, Jul 2003.
- [46] Moncef Ati, Cristian Enachescu, and Rachid Bouamrane. Langevin dynamics simulation of a one-dimensional linear spin chain with long-range interactions. *The European Physical Journal B*, 90, 07 2017.
- [47] S. Redner. *A guide to First Passage Process*. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- [48] R. Metzler, G. Oshanin, and S. Redner. *First-Passage Phenomena and Their Applications*. World Scientific, Singapore, 2014.
- [49] O. Bénichou and R. Voituriez. From first-passage times of random walks in confinement to geometry-controlled kinetics. *Physics Reports*, 539(4):225 – 284, 2014. From first-passage times of random walks in confinement to geometry-controlled kinetics.
- [50] J. W. Haus, K. W. Kehr, and J. W. Lyklema. Diffusion in a disordered medium. *Phys. Rev. B*, 25:2905–2907, Feb 1982.
- [51] J. Bernasconi, H. U. Beyeler, S. Strässler, and S. Alexander. Anomalous frequency-dependent conductivity in disordered one-dimensional systems. *Phys. Rev. Lett.*, 42:819–822, Mar 1979.
- [52] Robert L Jack and Peter Sollich. Duality symmetries and effective dynamics in disordered hopping models. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2009(11):P11011, nov 2009.
- [53] Meng Hu and Jing-Dong Bao. Diffusion crossing over a barrier in a random rough metastable potential. *Physical Review E*, 97, 06 2018.
- [54] Mary L. Boas. *Mathematical methods in the physical sciences*. John Wiley & Sons, Hoboken,, 2006.
- [55] T.S. Elliot. *Chorus from the rock*. Faber, London, 1947.

-
- [56] Don S. Lemons and Anthony Gythiel. Paul langevin’s 1908 paper “on the theory of brownian motion” [“sur la théorie du mouvement brownien,” c. r. acad. sci. (paris) 146,530–533 (1908)]. *Am. J. Phys.*, 65(11):1079–1081, 1997.
- [57] C. SCHERER. *Métodos computacionais da Física*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.