



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

Pós-Graduação em Física Aplicada

Análise de flutuação destendenciada para dinâmica estocástica
num potencial quártico

Harrison Douglas de Souza Gomes

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

Outubro - 2016

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

Harrison Douglas de Souza Gomes

**Análise de flutuação destendenciada para dinâmica estocástica
num potencial quártico**

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: Pedro Hugo de Figueirêdo

Recife - PE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

G633a Gomes, Harrison Douglas de Souza
Análise de flutuação destendenciada para dinâmica estocástica
num potencial quártico / Harrison Douglas de Souza Gomes . –
2016.
65 f. : il.

Orientador: Pedro Hugo de Figueirêdo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de
Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada,
Recife, BR-PE, 2016.

Inclui referências e anexo(s).

1. Equação de Langevin 2. DFA 3. Processos Estocásticos
4. Transição de fases I. Figueirêdo, Pedro Hugo de, orient.
II. Título

CDD 621

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

Análise de flutuação destendenciada para dinâmica estocástica num potencial
quártico

Harrison Douglas de Souza Gomes

Orientador:

Prof. Pedro Hugo de Figueirêdo
DF-UFRPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edvaldo Nogueira Junior
DF-UFPB

Prof^a Dr^a Tatijana Stosic
DEINFO-UFRPE

Dedico esta conquista, a Deus, familiares, amigos e orientador pelo apoio, força, incentivo, companheirismo. Sem eles nada disso seria possível.

Agradecimentos

Há um provérbio que diz: Há males que vêm para o bem. Apesar de ter mudado de orientador e área de pesquisa involutariamente após 4 meses perdidos de pesquisa, hoje entendo que esse contratempo causou um bem maior. É por isso, que começo agradecendo a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar as trajetórias nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Agradeço ao meu orientador, pela grande paciência, determinação, ensinamentos tanto na carreira profissional como pessoal e por me mostrar que sabedoria, competência e humildade podem coexistir.

Aos meus pais e irmã pela grande ajuda e por terem paciência comigo mesmo sem compreender as vezes o que eu tanto fazia.

A minha linda esposa e sogra por cuidar da minha filha na minha ausência, por ter tanta paciência nesse longo tempo de abdições.

Aos meus amigos do curso de graduação, destacadamente: Wellington Moreira, Emerson Freitas, Felipe Octavio, Wellington Pedro, que me ajudaram a perseverar nos estudos e a compreender um pouco mais a física durante os dias, noites e madrugadas no DF.

Aos meus amigos Geimson Ayrceton, Carlos Henrique, Felipe Cesar, Aldo Mendonça, Gilberto Soares, a competente Lidiane Cibele e Angela Mesquita pelas descontrações, ajudas e motivações.

Aos colegas de sala Tiago Verçosa, David Roberto, Sara Lucia, João Paulo, José Ilberto, Felipe Assis, Issac Antão pelas conversas, ajudas e motivações.

Em suma, todas as dificuldades superadas para resultar nessa conquista, não conseguiria sem a ajudas das pessoas citadas acima, e é por isso que continuarão em minha memória com muito carinho.

Resumo

Nesta dissertação, aplicamos o método da Análise de Flutuação destendenciada DFA (*Detrended Fluctuation Analysis*) a séries temporais obtidas por meio do formalismo da equação de Langevin associada à dinâmica de uma partícula sob ação de um potencial biestável quártico. Numa primeira aproximação, quadrática, obtemos a escala de energia térmica característica necessária para a transição entre os mínimos do potencial. Nosso estudo revela que os regimes de correlação para tempos longos e curtos, indicados pela alteração do expoente de escala entre processos descorrelacionados ($\alpha \approx 1/2$) e correlacionados ($\alpha \approx 1$) podem ser associados a intensidade do ruído térmico. Estes resultados aliados à análise dos tempos de permanência τ_p e de primeira passagem τ_{fp} , bem como ao comportamento divergente das flutuações associados a estas quantidades sugerem uma possível transição de fase de segunda ordem cujo parâmetro de ordem corresponderia a posição média da partícula $\langle x \rangle$.

Palavras-chave: Equação de Langevin, DFA, Processos Estocásticos, Transição de Fases

Abstract

In this work we apply the *Detrended Fluctuation Analysis* approach on time series obtained by Langevin equation for a quartic potential. Initially we employ a quadratic approximation that allows us to establish the thermic energy scale necessary to produce dynamical transitions between the two potential minima. Computational simulations reveals three correlation regimes governed by the thermic noisy strength. A first one associated to short times scales corresponds to a correlated regime, with scale exponent $\alpha \approx 1$, a second one at intermediate scales with a temperature dependent behavior of scale exponent $1/2 < \alpha < 1$ and finally a third one at long time scales. This result associated with divergent growth of first passage and permanence time fluctuations suggests a possible second order phase transition whose order parameter corresponds to the average particle position $\langle x \rangle$.

Keywords: Langevin Equation, DFA, Stochastic Process, Phase transitions

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 2 | Elementos de Processos Estocásticos | 5 |
| 2.1 | Equação de Langevin | 6 |
| 2.2 | Solução analítica da Equação de Langevin | 8 |
| 2.3 | Deslocamento quadrático médio | 10 |
| 2.4 | Posição da partícula no movimento aleatório | 13 |
| 2.5 | Equação de Fokker-Planck | 15 |
| 2.5.1 | Solução Estacionária | 18 |
| 3 | Dinâmica de Langevin num Potencial Quártico | 20 |
| 3.1 | Potencial quártico | 20 |
| 3.2 | Estimativa da temperatura de transição | 23 |
| 3.3 | Resultados computacionais da dinâmica de Langevin | 28 |
| 4 | Análise de Flutuação Destedenciada | 36 |
| 4.1 | Método DFA (Detrended Fluctuation Analysis) | 36 |
| 4.2 | Resultados computacionais do método DFA | 40 |
| 5 | Conclusão e Perspectiva | 46 |
| | Referências Bibliográficas | 52 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Gráfico do potencial quártico associado a equação (3.1) com raízes em $x = \pm\sqrt{2}$ e $x = 0$, para $\lambda = 1$. Os valores da variável x onde o potencial tem sua intensidade mínima são $x = \pm 1$, obtendo o valor do potencial mínimo em $U_0(x) = -1$ | 22 |
| 3.2 | Representação da força $F(x)$ descrita pela equação (3.2) com $\lambda = 1$. Quando a variável x apresenta valores $x = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}$ a força $F(x)$ apresenta sua amplitude máxima em módulo, representada por F_0 | 22 |
| 3.3 | Gráfico da distribuição de probabilidade estacionária associada ao potencial quártico apresentado na equação (3.1) para $\lambda = 1$, para valores diferentes de temperaturas, a saber $T = 0,05$ (curva preta) , $T = 0,20$ (curva vermelha), $T = 0,25$ (curva verde) e $T = 0,50$ (curva azul). | 23 |
| 3.4 | Comportamento da velocidade $v(x)$ para diferentes valores da velocidade efetiva exemplificando o número de raízes da equação (3.6); $v_{ef} = 0$ raíz positiva $x_o = 1$ (linha contínua preta); $v_{ef} = 0.5$, duas raízes positivas (linha contínua vermelha); $v_{ef} = v_c$, uma raíz positiva (linha contínua verde) e $v_{ef} = 2.0$, nenhuma raíz positiva (curva azul). | 25 |
| 3.5 | Comparação entre o potencial quártico expresso pela Equação (3.1)(linha preta contínua) e de sua expansão dada pela Equação (3.10) (linha vermelha tracejada) em torno da posição $x = 1$ | 26 |
| 3.6 | Densidade de probabilidade $P(x, T)$ para diferentes valores de temperatura $T = 0.10$ (linha preta), $T = 0.20$ (linha vermelha) e $T = 0.40$ (linha verde). | 27 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.7 | Séries temporais típicas em (A) com tamanho $N = 2^{24}$ e distribuição de probabilidade em (B), associadas a posição da partícula descrita pela equação (2.47) confinada inicialmente na posição $x_0 = 1$ do poço de potencial $U(x)$ dado pela equação (3.1). | 30 |
| 3.8 | Comparação entre as distribuições de Langevin (gráfico preto) produzida pelo código computacional e as distribuições associadas aos potenciais $U(x)$ (linha verde) e $\bar{U}(x)$ (linha azul) para $T = 0,05, 0,20, 0,25,$ e, $0,50$ | 31 |
| 3.9 | Gráfico do tempo médio de permanência τ_p , associado aos patamares apresentados na Figura (3.7) para $2^{20} \leq N \leq 2^{25}$ e $0,07 \leq T \leq 0,38$ | 32 |
| 3.10 | Tempo de primeira passagem τ_{fp} em função da temperatura e do tamanho da série. Em $N = 2^{25}$ observa-se uma diminuição sutil para valor de temperatura na região de $T = 0,14$ (linha tracejada). | 32 |
| 3.11 | Comportamento da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura e do tamanho da série, descrita pela equação da posição (2.47) com posição inicial em $x = 1$ | 33 |
| 3.12 | Desvio padrão do tempo de primeira passagem $\Delta\tau_{fp}$ e do tempo de permanência $\Delta\tau_p$. Em $N = 2^{25}$ o desvio é da ordem do tamanho da série indicando uma temperatura crítica com valor próximo de $T = 0.16$ (linha tracejada azul). | 34 |
| 3.13 | Desvio padrão médio da posição média, Δx , em função da temperatura e do tamanho da série. | 35 |
| 4.1 | Série temporal típica da posição $x(i)$ com $N = 2^{22}$ passos e temperatura $T = 0.10$ obtida pela integração numérica da Equação (2.47) bem como seu perfil associado. | 38 |
| 4.2 | Série integrada dividida em $N_l = 8$ caixas de intervalos iguais não sobrepostos com tamanho l e ajuste polinomial linear em cada caixa. | 39 |
| 4.3 | Comportamento da função flutuação descrita pela Equação (4.5) para série temporal $N = 2^{20}$ numa escala $\log_2 - \log_2$ com tamanhos de caixas l variando em múltiplos de 2 no intervalo $2 \leq l < 2^{18}$ | 41 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.4 | Flutuação em função do tamanho de caixa l , para alguns valores de temperatura. | 42 |
| 4.5 | Comportamento da função flutuação para série temporal com $N = 2^{25}$ em escala $\log_2 - \log_2$, para diferentes valores de temperatura $0,07 \leq T \leq 0,38$. | 43 |
| 4.6 | Expoentes de escala em função da temperatura para séries de tamanho $N = 2^{20}$, associados a Figura (4.3) nas regiões $l \leq 2^8$, e $l > 2^8$. | 43 |
| 4.7 | Expoente de escala para todos os valores de tamanho N considerando tamanho de caixa entre $2^8 < l \leq 2^{16}$. | 44 |
| 4.8 | Coefficiente de escala em função da temperatura para tamanho de série $N = 2^{25}$ para escalas $2^{16} \leq l \leq 2^{22}$. | 45 |

Capítulo 1

Introdução

A compreensão e caracterização dos diversos fenômenos envolvendo a matéria condensada passa invariavelmente por um tratamento estatístico dos elementos constituintes do sistema em questão. Sob esse ponto de vista a Mecânica Estatística pode ser entendida como o ramo da Física que partindo de uma teoria microscópica da matéria, se utiliza de métodos estatísticos para descrever as propriedades e os efeitos coletivos das partículas. Dependendo do nível de descrição adotada para o problema podemos ter uma grande variedade de abordagens e métodos, os quais podem ir desde aqueles totalmente analíticos e formulados a partir de primeiros princípios, como aqueles ditos fenomenológicos e fortemente apoiados em técnicas computacionais. Uma destas técnicas que tem um longo histórico de utilização tanto em Física quanto em suas aplicações interdisciplinares como a Química e a Biologia é a da Equação de Langevin.

Originalmente esta equação consiste de uma espécie de segunda Lei de Newton que possui um termo estocástico (aleatório) e uma de suas primeiras aplicações está relacionada ao problema do chamado Movimento Browniano, ou seja, ao problema de difusão de partículas num meio. Tal movimento fora observado e descrito pela primeira vez pelo biólogo Robert Brown em 1827. Embora não tenha sido o primeiro a observar este padrão Brown, contrariamente a ideia da época, de que tal movimento era desempenhado por seres vivos, observou que tal movimento possuía um caráter aleatório bem como analisou a relação entre o tamanho da partícula e a intensidade da agitação que era demandada sobre a mesma, sendo que

quanto menor o tamanho da partícula maior seria o grau de agitação que ela sofreria.

Em 1900 o matemático, economista Louis Bachelier [1] em sua tese de doutorado forneceu a solução do da caminhada aleatória como um modelo das flutuações nos preços das ações. Neste trabalho ele deduziu que os incrementos do processo são independentes e normalmente distribuídos, argumentando que as pequenas flutuações no preço observadas ao longo de um curto intervalo de tempo devem ser independentes do valor atual do preço, correspondendo a “falta de memória” do sistema.

Albert Einstein em 1905, sem conhecimento do trabalho de Bachelier, publicou um artigo sobre o relacionamento entre o mundo microscópico das partículas em perene movimento e as leis visíveis do universo macroscópico da termodinâmica. Neste trabalho, uma das contribuições apresentadas foi modelo matemático para o movimento browniano, apresentando uma equação diferencial relacionada a distribuição de partículas por unidade de comprimento, conhecida por equação de difusão. O seu artigo também contribuiu na determinação da distribuição de probabilidade associando o deslocamento quadrático médio à temperatura, pelo que ficaria conhecida como relação de Einstein, permitindo uma estimativa do número de Avogadro.

Três anos após o tratamento do movimento browniano por Einstein, Paul Langevin criou uma descrição moderna, diferente, e segundo o próprio Langevin “infinitamente mais simples” que o modelo de Einstein [2]. Este modelo moderno exigiu criar novas ferramentas matemáticas com propriedades incomuns, devido aos processos estocásticos. Langevin abordou o movimento browniano utilizando a segunda lei de Newton, partindo do princípio que existem duas forças de caráter distintas atuando sobre uma partícula que se move com velocidade v submersa num fluido. A primeira força aplicada tem caráter dissipativo devido a fricção dinâmica entre a partícula e as moléculas do meio, a segunda força tem caráter estocástico devido aos choques aleatórios.

Desta forma vê-se que 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 [3, 4].

Potenciais biestáveis consistem num dos mais simples modelos de potenciais para descrição de dinâmicas meta-estáveis. Como apontado por Goryainov [5] potenciais de poço duplo podem ser construídos de diversas formas. Historicamente estes vem sendo estudados desde o início da década de 1940 com as contribuições seminais de Arrhenius e Kramers [6], com diversas contribuições importantes destacando-se os modelos exatamente solúveis propostos por van Kampen [7], com a utilização de um potencial constante por partes e Brand e Schenzle [8] com um potencial quadrático por partes, no final da década de 1970. Estes dois modelos serviram de base para a discussão quanto a natureza das transições de fase descritas por sistemas físicos de não equilíbrio. Duas décadas mais tarde surgiram generalizações nas quais a curvatura da região que conecta os mínimos de energia poderia variar no tempo como proposto por Madureira e Hänggi [9]. Mais recentemente Drigo Filho e colaboradores [10] apresentaram uma solução aproximada para potenciais quadráticos por partes oferecendo um estudo do tempo de primeira passagem τ_{fp} entre os mínimos do potencial [11]

No caso em particular dos potenciais quárticos sua contínua atenção por parte da comunidade está simultaneamente relacionada a sua grande aplicabilidade intuitiva a diversos tipos de modelagem [12] e do ponto de vista analítico ele consiste num desafio uma vez que não são conhecidos métodos exatos para obtenção da solução não estacionária da equação de Fokker-Planck associadas a este potencial [13, 14].

Seja por seu interesse fundamental ou por seu apelo aplicado, o estudo de dinâmicas simplificadas que possam descrever transições de fase de não equilíbrio dependem de uma compreensão satisfatória das correlações que se manifestam nas séries temporais produzidas por estes processos.

Nos últimos anos, a análise estatística de séries temporais auto-afins tem se consolidado como uma importante ferramenta na investigação de diversos fenômenos naturais. Em geral, a maioria dos estudos se dedicam a caracterizar a complexidade das flutuações estatísticas presentes nas séries. Tais flutuações estão associadas a correlações de longo-alcance entre as variáveis dinâmicas da série, que obedecem a um comportamento descrito por leis de potências fractais [15]. Neste contexto, tem crescido o número de trabalhos voltados para a caracterização de fractalidade em séries temporais não estacionárias constituídas, principalmente, de dados experimentais [16].

Neste cenário a técnica DFA denominada *Detrended Fluctuation Analysis* (DFA), proposta por Peng e colaboradores [15] bem como sua generalização MF-DFA (*Multifractal Detrended Fluctuation Analysis*) são metodologias utilizadas em diferentes problemas relacionadas a séries temporais, tais como: dinâmica molecular [17], sequências de DNA [18], proteínas [19], meteorologia [20], sismologia [21], entre outros, tem se mostrado como uma importante ferramenta no estudo de correlações de curto e longo alcance em séries temporais não estacionárias.

Nosso objetivo consiste em estudar os regimes de longas e curtas escalas de tempo para séries temporais produzidas a partir da dinâmica de Langevin para um potencial quártico, nossa expectativa é a de que sob um determinado nível de ruído térmico tal processo apresente características comuns a sistemas próximos a criticalidade servindo portanto como modelo simplificado para a investigação de propriedades estruturais poliméricas.

Esta Dissertação encontra-se organizada da seguinte forma no Capítulo 2 introduzimos os fundamentos da teoria de processos estocásticos necessários para a discussão da dinâmica de interesse, mais precisamente discutimos as escalas de tempo obtidas a partir da equação de Langevin e a solução estacionária da equação de Fokker-Planck associada. No Capítulo 3 definimos a Dinâmica de Langevin propriamente dita, obtemos uma estimativa para a escala de temperatura necessária para a transição de um estado de mínima energia potencial para outro e apresentamos os resultados da simulação computacional implementada. No Capítulo 4 aplicamos o método do DFA as séries temporais obtidas e discutimos os regimes de correlação oriundos das flutuações. Por fim no Capítulo 5 apresentamos as conclusões e perspectivas de nossas investigações.

Capítulo 2

Elementos de Processos Estocásticos

Em 1905, seu ano miraculoso, Albert Einstein além da teoria da relatividade, da hipótese do quantum de luz e de sua tese do doutorado, apresentou em seu artigo, uma das primeiras abordagens para o movimento de partículas suspensas em fluidos, que posteriormente foi utilizada para a explicação do movimento browniano [22, 23]. Este trabalho revelou-se de grande impacto, pois constituía uma dedução probabilística para a evolução temporal da densidade de partículas (Número de partículas por unidade de comprimento) $\eta(x, t)$, descritas pela equação da difusão,

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}, \quad (2.1)$$

e através da sua solução provou que $\eta(x, t)$, tem um comportamento gaussiano difusivo, com densidade de probabilidade

$$\frac{\eta(x, t)}{N} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (2.2)$$

Comparando esse resultado com a distribuição de probabilidade gaussiana, observa-se que as grandezas fisicamente relevantes no movimento browniano estão diretamente relacionadas com os primeiros e os segundos momentos da distribuição, que podem ser determinados pela relação

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x, t) dx. \quad (2.3)$$

Portanto, utilizando a expressão 2.2 obtemos o primeiro e o segundo momento dados por:

$$\langle x \rangle = 0 \quad (2.4)$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (2.5)$$

onde o deslocamento quadrático médio das partículas em suspensão, (2.5), na teoria do movimento browniano é conhecida como relação de Einstein. A função D conhecida como coeficiente de difusão, é um parâmetro dependente da temperatura e da geometria das partículas associada a sua mobilidade. Considerando μ como coeficiente de viscosidade, a o raio de partículas esféricas e se utilizando da lei de Stokes, podemos escrever D na forma

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\mu a}. \quad (2.6)$$

É importante ressaltar que através do tratamento do movimento browniano sugerido por Einstein percebemos que as partículas apresentam um comportamento difusivo, $\langle x^2 \rangle \sim t$, como descrito pela Equação (2.5). Ainda por meio dessa abordagem Einstein conseguiu estimar o número de Avogrado, o raio da partícula e a flutuação quadrática média da posição das moléculas do fluido. Estas observações junto com a concordância com os resultados experimentais de Jean Perrin contribuíram significativamente para aceitação geral da teoria atômico-molecular [23].

2.1 Equação de Langevin

Em 1908 Paul Langevin apresentou um novo modelo para o movimento browniano. Em sua abordagem a dinâmica da partícula está associada a uma equação diferencial estocástica na ausência de um campo conservativo. Em sua versão unidimensional, esta equação pode ser construída a partir da segunda lei de Newton com uma força de caráter aleatória atuando sobre uma partícula de massa m e uma força dissipativa proporcional a sua velocidade. Desta

forma, a segunda lei de Newton pode ser escrita na forma

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_a(t), \quad (2.7)$$

onde $-\alpha v$ é a força dissipativa que varia lentamente devido a fricção entre as partículas, α a viscosidade, v a velocidade da partícula e $F_a(t)$ a força estocástica relacionada aos choques entre a partícula de massa m e as partículas do fluido que possui duas propriedades:

(i) Valor médio da força

A média amostral da força devido as colisões com as moléculas do meio deve ser nula, visto que, a probabilidade de passos para direita é igual a probabilidade de passos para esquerda.

$$\langle F_a(t) \rangle = 0. \quad (2.8)$$

(ii) Correlação temporal

Para descrever a segunda propriedade, consideremos uma partícula imersa no líquido. Esta partícula é submetida a incessantes choques, adquirindo um impulso que varia aleatoriamente em módulo e direção característicos de um movimento browniano. Para uma escala de tempo de observação muito maior do que o tempo médio entre duas colisões consecutivas, as observações da partícula nos instantes t e t' podem ser consideradas independentes, ou seja, decorrelacionadas. Portanto, para colisões em tempos distintos t e t' , podemos escrever a função de correlação na forma

$$\langle F_a(t) F_a(t') \rangle = B \delta(t - t') \quad (2.9)$$

onde B é uma constante indicando a independência das colisões.

Desta forma a (2.7) junto com as propriedades (2.8) e (2.9) constitui a denominada equação de Langevin. Dividindo a Equação 2.7 por α , pode-se definir uma escala de tempo dependente da viscosidade definida por $\gamma^{-1} = \frac{m}{\alpha}$. Sendo assim, a equação de Langevin pode

ser escrita na forma

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \zeta'(t), \quad (2.10)$$

onde $\zeta'(t) = \frac{F_a(t)}{m}$ é a variável aleatória denominada ruído branco¹ que varia rapidamente em relação ao tempo de observação, sendo responsável pelo caráter estocástico da Equação (2.10).

Produzindo de forma análoga às Equações (2.8) e (2.9), $\zeta'(t)$ possui as seguintes propriedades:

$$\langle \zeta'(t) \rangle = 0 \quad (2.11)$$

$$\langle \zeta'(t)\zeta'(t') \rangle = \Gamma' \delta(t - t'), \quad (2.12)$$

onde $\Gamma' = \frac{B}{m^2}$ é uma constante com dimensão $[\Gamma'] = \frac{L^2}{T^3}$.

2.2 Solução analítica da Equação de Langevin

Para determinar a solução da Equação (2.10), utilizando o método dos coeficientes a determinar com múltiplo de uma função exponencial podemos escrever a velocidade na forma $v(t) = u(t)e^{-\gamma t}$ e substituir na Equação (2.10) [24],

$$\frac{d}{dt}ue^{-\gamma t} = -\gamma ue^{-\gamma t} + \zeta'(t) \quad (2.13)$$

cuja solução

$$u = u_0 + \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta'(t') dt'. \quad (2.14)$$

Portanto a solução geral da equação de Langevin considerando v_0 a velocidade da partícula no instante $t = 0$, é dada por

$$v = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta'(t') dt'. \quad (2.15)$$

¹Uma variável aleatória é denominada ruído branco quando a transformada de Fourier da função de correlação independe da frequência, ou seja, a probabilidade é a mesma para todas as frequências, $\int e^{i\omega t} \langle \zeta'(0)\zeta'(t) \rangle dt = \Gamma'$.

Analicamente a Equação (2.15) não tem solução, visto que, $\zeta'(t)$ é uma variável estocástica. Entretanto, utilizando as propriedades do ruído, é possível determinar a média e a variância da velocidade.

A media é dada por

$$\langle v \rangle = \langle v_0 e^{-\gamma t} \rangle + \langle e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta'(t') dt' \rangle. \quad (2.16)$$

usando a propriedade (2.11), o segundo termo do lado direito da Equação (2.16) se anula, logo a média da velocidade é escrita na forma

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}. \quad (2.17)$$

Podemos obter a variância a partir da subtração da velocidade por sua média,

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta'(t') dt'$$

$$(v - \langle v \rangle)^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\gamma t'} e^{\gamma t''} \zeta'(t') \zeta'(t'') dt' dt''. \quad (2.18)$$

Calculando a média novamente

$$\langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle = \langle e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\gamma(t'+t'')} \zeta'(t') \zeta'(t'') dt' dt'' \rangle \quad (2.19)$$

e utilizando a propriedade (2.12), obtemos a variância da velocidade,

$$\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\gamma(t'+t'')} \Gamma' \delta(t' - t'') dt' dt'' = e^{-2\gamma t} \Gamma' \int_0^t e^{2\gamma t'} dt'$$

$$\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{\Gamma'}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \quad (2.20)$$

Analisando a Equação (2.20) para um tempo muito longo ($t \rightarrow \infty$) no regime estacionário ($\langle v \rangle = 0$), obtemos a velocidade quadrática média,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\Gamma'}{2\gamma}. \quad (2.21)$$

A necessidade de calcular a velocidade quadrática média (2.21), se deve ao fato de poder comparar com o teorema da equipartição,

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.22)$$

Sendo assim, pode-se encontrar os valores das constantes Γ' e B , e conseqüentemente o valor da velocidade quadrática média de uma partícula em um meio de viscosidade α em termos da temperatura T , assim obtemos

$$\Gamma' = \frac{2\gamma k_B T}{m} \quad (2.23)$$

$$B = 2\alpha k_B T \quad (2.24)$$

2.3 Deslocamento quadrático médio

De forma análoga ao cálculo da velocidade quadrática média, podemos obter o deslocamento quadrático médio e conseqüentemente obter a constante de difusão D , Equação (2.5). Seguindo uma abordagem mais simples [2, 3], Langevin obteve o mesmo resultado, inclusive a equação de difusão obtida anteriormente por Einstein [25] através da utilização da Equação (2.7). Desta forma, multiplicando a equação de Langevin (2.7) por x , podemos escreve-la na forma

$$mx \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = -\alpha x \frac{dx}{dt} + x F_a(t), \quad (2.25)$$

utilizando as relações

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt} \quad (2.26)$$

$$x \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt} \right) - v^2, \quad (2.27)$$

obtemos

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - mv^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{dx^2}{dt} + x F_a(t). \quad (2.28)$$

Calculando a média da equação acima o último termo se anula $\langle x F_a(t) \rangle = 0$, além disso, podemos relacionar a expressão com o teorema de equipartição de energia $mv^2 = \frac{R}{N_a} T$.

Portanto considerando a viscosidade $\alpha = 6\pi\mu a$, onde μ é o coeficiente de viscosidade e a o raio da partícula, a solução pode ser escrita na forma

$$\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\mu a} + ce^{-\gamma t} \quad (2.29)$$

onde $\gamma = \frac{6\pi\mu a}{m}$.

Considerando o estado estacionário da Equação (2.29), observa-se que no regime $t \gg 1/\gamma$, obtemos:

$$\langle x^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = \left(\frac{k_B T}{3\pi\mu a} \right) t. \quad (2.30)$$

Nota-se que a constante da Equação (2.30) corresponde a constante de difusão a menos de um fator $\frac{1}{2}$. Portanto, podemos reescrever a Equação (2.30) na forma

$$\langle x^2 \rangle - \langle x_0^2 \rangle = 2Dt \quad (2.31)$$

onde

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu a}. \quad (2.32)$$

A expressão (2.32) define o coeficiente de difusão ou relação de Sutherland-Einstein que representa o transporte da partícula devido a agitação das moléculas. É importante observar que a Equação (2.31) obtida por Langevin, é equivalente àquela descrita por Albert Einstein em 1905 expressa na Equação (2.5) [25, 26].

Desta forma, a dinâmica da partícula no regime $t \gg 1/\gamma$, é descrita pela relação $\Delta x \sim t^{1/2}$, caracterizando um processo difusivo. A Equação (2.29) não fornece o comportamento da dinâmica para o regime $t \ll 1/\gamma$, para esta situação podemos proceder da seguinte forma

$$x = x_0 + \int_0^t v(t') dt'. \quad (2.33)$$

Utilizando a expressão da velocidade da Equação (2.15), obtemos

$$x = x_0 + \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) + \int_0^t e^{-\gamma s} d\zeta \int_0^s e^{\gamma t'} \zeta(t') dt' \quad (2.34)$$

onde, definindo $\langle s \rangle = \langle x - x_0 \rangle$, as soluções para $\langle s \rangle$ e $\langle s^2 \rangle$ discutidas na referência [27] corresponde a

$$\langle s \rangle = \langle x - x_0 \rangle = \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \quad (2.35)$$

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\Gamma' t}{\gamma^2} + \frac{v_0^2}{\gamma^2}(1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{\Gamma'}{2\gamma^3}(-3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \quad (2.36)$$

No regime $t \ll 1/\gamma$, temos

$$\langle s \rangle = v_0 t \quad (2.37)$$

$$\langle s^2 \rangle = \frac{2v_0^2}{\gamma^2}(\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}) = v_0^2 t^2 \quad (2.38)$$

Calculando a média novamente em relação a v_0 , obtemos a média $\langle s \rangle = 0$ e desvio quadrático médio $\langle \Delta s \rangle^2$

$$\langle \Delta s \rangle^2 = \langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2 = \frac{2k_B T}{m\gamma^2}(\gamma t - 1 + e^{-\gamma t}) \quad (2.39)$$

onde pela expressão (2.22), $\langle v_0^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$.

A Equação (2.39) representa ambos os limites do tempo característico descrevendo a diferença entre dinâmica balística e difusora. Desta forma, para escala de tempo $t \gg 1/\gamma$ a equação descreve o comportamento difusivo obtido anteriormente e no regime $t \ll 1/\gamma$ reescrevendo a Equação (2.39) na forma

$$\langle \Delta s \rangle^2 = \frac{k_B T}{m} t^2, \quad (2.40)$$

obtemos $\langle \Delta s^2 \rangle \sim t^2$, representando dinâmica balística.

2.4 Posição da partícula no movimento aleatório

Considere uma partícula num meio viscoso em movimento browniano na presença de um campo de força conservativo, $F(x) = \frac{-dV}{dx}$. Nesta condição a equação de movimento é dada por

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F(x) - \alpha \frac{dx}{dt} + F_a(t). \quad (2.41)$$

Considerando o regime sobreamortecido $t \gg 1/\gamma$ e definindo $f(x) = \frac{F(x)}{\alpha}$ e $\zeta(t) = \frac{F_a(t)}{\alpha}$, a Equação (2.41) assume a forma

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \zeta(t), \quad (2.42)$$

onde o ruído $\zeta(t)$ tem as mesmas propriedades discutidas anteriormente, portanto,

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad (2.43)$$

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'). \quad (2.44)$$

Por fim, para determinar a forma discretizada da equação da posição, que será implementada computacionalmente, consideramos intervalos de tempo iguais a τ de modo que este seja pequeno em comparação ao tempo t de observação, porém suficientemente longo entre os movimentos executados pelas partículas de maneira a obedecer a Equação (2.44), ou seja, que os movimentos possam ser considerados eventos independentes.

Portanto, escrevendo a Equação (2.42) na forma discretizada, temos

$$\frac{x(t + \tau) - x(t)}{\tau} = f(x) + \zeta(t). \quad (2.45)$$

Escrevendo o tempo discretizado na forma $t = n\tau$, a Equação (2.45) adquire a forma

$$x(n\tau + \tau) = x(n\tau) + f(x)\tau + \tau\zeta(n\tau)$$

$$x_{n+1} = x_n + \tau f_n + \tau \zeta(t). \quad (2.46)$$

Analisando as Equação (2.44) através de análise dimensional, a Equação (2.46) pode ser escrita na forma

$$x_{n+1} = x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau \Gamma} \xi_n \quad (2.47)$$

onde $f_n = f(x_n)$ e ξ_n possui as propriedades

$$\langle \xi_n \rangle = 0 \quad (2.48)$$

$$\langle \xi_n \xi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}. \quad (2.49)$$

A Equação (2.47) é chamada equação de Langevin discretizada da posição e pode ser entendida como uma equação de recorrência [24].

O último termo da expressão (2.47) pode ser obtido do ponto de vista formal por meio da análise de Winer, $W(t)$. Para isso, consideremos novamente a Equação (2.42) na forma

$$dx = f(x)dt + \zeta(t)dt \quad (2.50)$$

$$\int_0^t dx = \int_0^t f(x)dt' + \int_0^t \zeta(t')dt' \quad (2.51)$$

O último termo da Equação (2.51) denominado variável estocástica de Winer, $W(t)$ é definida por:

$$W(t) = \int_0^t \zeta(t')dt'. \quad (2.52)$$

Onde $\zeta(t)$ possui as propriedades vistas nas equações (2.43) (2.44) e $W(t)$ tem as seguintes propriedades

$$\langle W(t) \rangle = 0 \quad (2.53)$$

$$\langle W(t)W(t') \rangle = \Gamma \cdot \min(t, t') \quad (2.54)$$

Além dessas propriedades $W(t)$ é Markoviano pois o tempo de correlação é zero e pelo teorema central de limite observa-se que também é gaussiano.

Para obter uma expressão análoga a Equação (2.47) integramos a Equação (2.50) de t a $t + \Delta t$ e depois consideramos o limite $\Delta t \rightarrow dt$,

$$\int_t^{t+\Delta t} dx = \int_t^{t+\Delta t} f(x)dt' + \int_t^{t+\Delta t} \zeta dt'$$

$$x(t + \Delta t) - x(t) = f(x)\Delta t + W(t + \Delta t) - W(t). \quad (2.55)$$

Calculando a variância do último termo da Equação (2.55), $\Delta W = W(t + \Delta t) - W(t)$, temos

$$\sigma_{\Delta W} = \sqrt{\langle \Delta W^2 \rangle - \langle \Delta W \rangle^2} = \sqrt{\langle W^2(t + \Delta t) \rangle - 2\langle W(t + \Delta t)W(t) \rangle + \langle W^2(t) \rangle}. \quad (2.56)$$

Utilizando a propriedade (2.54), a Equação (2.56) pode ser escrita na forma

$$\sigma_{\Delta W} = \sqrt{\Gamma(t + \Delta t) - 2\Gamma t + \Gamma t} = \sqrt{\Gamma \Delta t} \quad (2.57)$$

Portanto, substituindo a Equação (2.57) na Equação (2.55), obtemos novamente a equação de recorrência dada pela expressão (2.47). Do ponto de vista computacional este será o processo iterativo utilizado no Capítulo 3 por uma força $f(x)$ específica.

2.5 Equação de Fokker-Planck

A equação de Langevin na forma discretizada, Equação (2.47), nos fornece a posição da partícula em cada instante de tempo $n\tau$. Com os valores da posição para um certo ruído térmico, podemos produzir uma série temporal e a partir desta construir um histograma

da distribuição de probabilidade, portanto, indiretamente a equação de Langevin fornece a distribuição de probabilidade associada a cada série gerada. Uma abordagem formal para obtenção da evolução temporal da distribuição de probabilidade, esta alternativa está representada pela Equação (2.58) denominada equação de Fokker-Planck,

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x)P(x, t)] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x, t). \quad (2.58)$$

A Equação (2.58) determina a dinâmica para a evolução temporal da distribuição de probabilidade e é obtida a partir da equação de Langevin, como será discutida a seguir. É interessante observar que para uma série contínua $P(x, t)$ representa a densidade de probabilidade de encontrar a partícula no ponto x , no tempo t , esta dinâmica é portanto semelhante a interpretação da função de onda na física quântica para a equação de Schrödinger [14]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi, \quad (2.59)$$

com $|\Psi(x, t)|^2$ sendo a densidade de probabilidade de encontrar a partícula no ponto x , no tempo t . De fato, comparando as equações (2.58) e (2.59) nota-se que elas são análogas, sob as transformações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &\longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \\ \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &\longrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial}{\partial x}[f(x)] &\longrightarrow V(x). \end{aligned} \quad (2.60)$$

A determinação da distribuição de probabilidade associada a Equação de Langevin (2.42) pode ser obtida a partir da sua função característica, dada por

$$g_n(k) = \langle e^{ikx_n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx_n} P_n(x_n) dx_n. \quad (2.61)$$

Na seção (2.4) vimos que a posição da partícula pode ser escrita na forma

$$x_{n+1} = x_n + \tau f_n + \tau \zeta(t). \quad (2.62)$$

De onde decorre que a função característica num tempo posterior $(n+1)\tau$ corresponde a,

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle e^{ik[x_n + \tau f_n + \tau \zeta(t)]} \rangle \quad (2.63)$$

considerando que x_n e ζ_n são independentes,

$$g_{n+1}(k) = \langle e^{ikx_n} e^{ik\tau f(x_n)} \rangle \langle e^{ik\tau \zeta(t)} \rangle. \quad (2.64)$$

Expandindo g_{n+1} em primeira ordem em τ , com $\langle \zeta' \rangle = 0$ e $\langle \zeta'^2 \rangle = \frac{\Gamma}{\tau}$, temos

$$g_{n+1}(k) = g_n(k) + \tau [ik \langle e^{ikx_n} f(x_n) \rangle - \frac{\Gamma}{2} k^2 \langle e^{ikx_n} \rangle]. \quad (2.65)$$

Reescrevendo a média

$$ik \langle f(x) e^{ikx} \rangle = \langle f(x) \frac{d}{dx} e^{ikx} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P_n(x) f(x) \frac{d}{dx} e^{ikx} dx \quad (2.66)$$

podemos escrever a Equação (2.65) na forma

$$\frac{g_{n+1}(k) - g_n(k)}{\tau} = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{d}{dx} [f(x) P_n(x)] dx + \frac{\Gamma}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{d^2}{dx^2} P_n(x) dx. \quad (2.67)$$

Considerando

$$\frac{g_{n+1}(k) - g_n(k)}{\tau} \rightarrow \frac{d}{dt} g(k), \quad (2.68)$$

e usando a definição de $g_n(k)$ dada pela expressão (2.61), temos

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial}{\partial x} [f(x) P(x, t)] dx + \frac{\Gamma}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) dx \quad (2.69)$$

logo,

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

A Equação (2.70) é a equação de evolução temporal da distribuição de probabilidade $P(x, t)$, denominada equação de Fokker-Planck.

2.5.1 Solução Estacionária

No estado estacionário, a probabilidade $P(x, t)$ não deve ser função explícita do tempo, logo

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0. \quad (2.71)$$

A determinação da distribuição de probabilidade de uma variável estocástica x para solução estacionária da equação de Fokker-Planck, é obtida escrevendo inicialmente a Equação (2.70) numa forma de equação de continuidade para a conservação de probabilidade. Para isto, definimos a corrente de probabilidade por

$$J(x, t) = f(x)P(x, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial x} P(x, t). \quad (2.72)$$

onde a Equação (2.70) adquire a forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} J(x, t). \quad (2.73)$$

Integrando a expressão (2.73), entre intervalos quaisquer α e β temos:

$$\frac{d}{dt} \int_{\alpha}^{\beta} P(x, t) dx = J(\alpha, t) - J(\beta, t). \quad (2.74)$$

Em particular, se α e β coincidirem com as fronteiras de domínio da integração de $a \leq x \leq b$ e utilizando a propriedade de normalização da densidade de probabilidade

$$\int_a^b P(x, t) dx = 1 \quad (2.75)$$

obtemos a condição de contorno dada por

$$J(a, t) = J(b, t). \quad (2.76)$$

No caso em que a corrente de probabilidade se anula nas extremidades para qualquer instante, sua condição de contorno é chamada de refletora,

$$J(a, t) = J(b, t) = 0. \quad (2.77)$$

No regime estacionário, como visto na Equação (2.71), a densidade de probabilidade não depende do tempo, assim a Equação (2.73) é escrita na forma

$$\frac{\partial J}{\partial x} = 0. \quad (2.78)$$

Potanto a corrente de probabilidade não depende de x assumindo o mesmo valor $\forall x \in [a, b]$.

Como $J(a, t) = J(b, t) = 0$, então $J(x, t) = 0$ para todos os pontos no intervalo.

Desta forma, considerando que a força seja conservativa, $f(x) = -\frac{dV}{dx}$, pela Equação (2.72) obtemos a distribuição de probabilidade estacionária $P_{est}(x)$ dada por

$$P_{est}(x) = Ae^{-\frac{2V(x)}{\Gamma}} \quad (2.79)$$

onde A é uma constante de normalização.

Através da Equação (2.79), podemos obter uma expressão para a constante Γ , para isso, consideremos a distribuição de equilíbrio da mecânica estatística, dada por

$$P_{est}(x) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}, \quad (2.80)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e Z representa em analogia ao formalismo canônico da mecânica estatística, a função de partição, ou seja:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} dx. \quad (2.81)$$

Como na Equação (2.62) temos $f_n = \frac{F(x)}{\alpha}$, onde $F(x)$ consideramos conservativa, podemos definir $U(x) = \alpha V(x)$, como sendo a energia potencial associada a $F(x)$. Portanto, a partir da comparação entre as equações (2.79) e (2.80) obtemos uma expressão para a constante Γ introduzida na Equação (2.44) com função da temperatura

$$\Gamma = \frac{2k_B T}{\alpha}. \quad (2.82)$$

Capítulo 3

Dinâmica de Langevin num Potencial Quártico

Diversos sistemas físicos descritos por modelos fenomenológicos podem ser analisados através da dinâmica estocástica associada a um potencial biestável, como por exemplo, sólidos controlados por pontes de hidrogênio [5], fissão ou fusão nuclear, processo de isomerização [12], transições de fase ferroelétricas [28]. Em comum, todos esses sistemas exibem transições de fase associados a um parâmetro de controle. A natureza da transição está intimamente relacionada a forma específica do potencial, duas referências clássicas nesse sentido correspondem aos modelos exatamente solúveis apresentados por van Kampen [7] e Brand e Schenzle [8]. O primeiro caso corresponde a um potencial constante por partes que descreve uma transição de segunda ordem enquanto que no segundo temos um potencial harmônico por partes com transição de primeira ordem.

3.1 Potencial quártico

Neste capítulo, utilizamos um potencial quártico, biestável, simétrico e infinitamente diferenciável. A motivação de utilizar esta forma funcional está relacionada a uma possível analogia com as configurações estruturais associadas a proteínas globulares [29]. De maneira

geral, pode-se dizer que a proteína é formada por ligações entre aminoácidos que se arranjam em grupos peptídicos planares resultando numa cadeia linear com alta flexibilidade, as possíveis rotações entre os planos formados pelas ligações peptídicas são descritas por um par de ângulos (ϕ, ψ) denominados ângulos diedras. Portanto, um estado de configuração proteica pode ser obtido por meio de uma certa distribuição de valores de (ϕ) e (ψ) , podemos supor que cada mínimo de potencial está associado um estado de configuração com ângulos específicos (ϕ) e (ψ) de modo a poder estudar as transições conformacionais entre esses dois estados.

Cosideremos um potencial quártico descrito pela expressão

$$U(x) = \left(\frac{2}{\lambda^2}\right)^2 \left(\frac{x^4}{4} - \frac{(\lambda x)^2}{2}\right), \quad (3.1)$$

onde λ , é uma constante multiplicativa com dimensão de comprimento.

Para todos os cálculos a seguir consideraremos o caso em que $\lambda = 1$, assim as raízes da equação do potencial quártico são $x = \pm\sqrt{2}$ e $x = 0$. Além disso, os valores da variável x para os quais o potencial tem intensidade mínima $U_0(x) = -1$ corresponde a $x = \pm 1$, como pode ser observado no gráfico apresentado na Figura (3.1).

A força conservativa derivada do potencial quártico descrito pela equação (3.1), pode ser calculada através da relação $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$, assim $F(x)$ corresponde a expressão

$$F(x) = -\left(\frac{2}{\lambda^2}\right)^2 (x^3 - \lambda^2 x) \quad (3.2)$$

onde, extremizando a força $F(x)$ em relação a x , encontramos os pontos em que a força tem seu valor máximo, em módulo F_0 na região $|x| \leq \sqrt{2}$, obtemos

$$F_0 = \frac{8}{\sqrt{27}}. \quad (3.3)$$

A força $F(x)$ descrita pela equação (3.2) e sua amplitude máxima F_0 , estão representadas na Figura (3.2), cujas raízes corresponderam a $x = \pm 1$, $x = 0$ e os valores da variável x que descreve a amplitude máxima F_0 são $x = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}$.

Na seção (2.5.1) vimos que a densidade de probabilidade estacionária $P_{est}(x, T)$ asso-

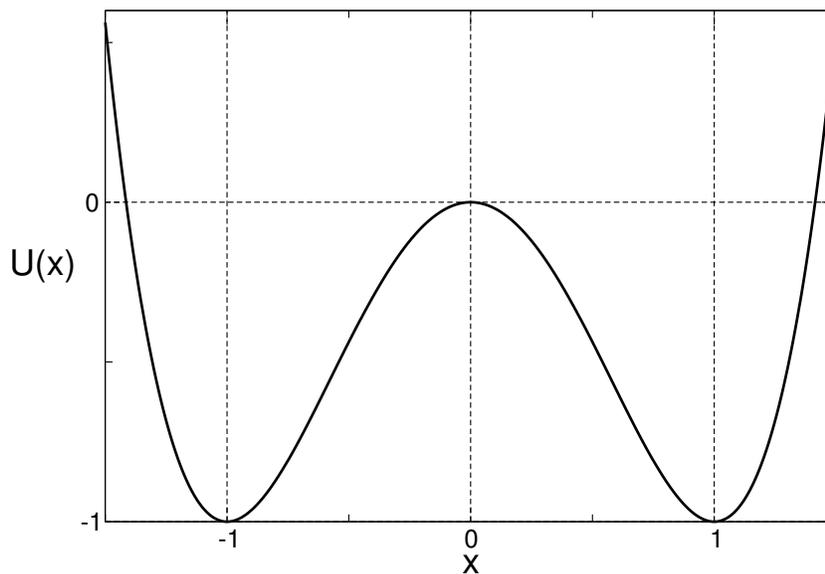


Figura 3.1: Gráfico do potencial quártico associado a equação (3.1) com raízes em $x = \pm\sqrt{2}$ e $x = 0$, para $\lambda = 1$. Os valores da variável x onde o potencial tem sua intensidade mínima são $x = \pm 1$, obtendo o valor do potencial mínimo em $U_0(x) = -1$.

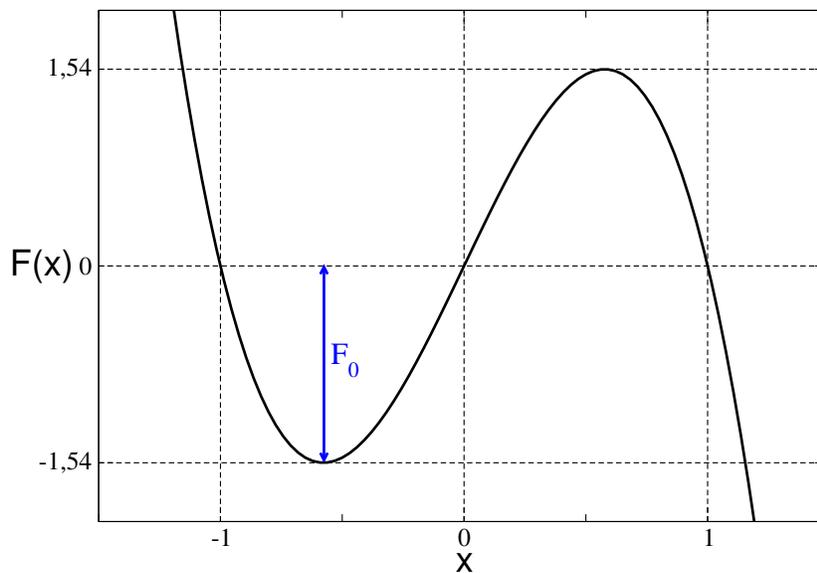


Figura 3.2: Representação da força $F(x)$ descrita pela equação (3.2) com $\lambda = 1$. Quando a variável x apresenta valores $x = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}$ a força $F(x)$ apresenta sua amplitude máxima em módulo, representada por F_0 .

ciada ao um dado potencial $U(x)$ pode ser escrita na forma

$$P_{est}(x, T) = Ae^{\frac{-2U(x)}{T}}. \tag{3.4}$$

O gráfico que representa a densidade de probabilidade estacionária normalizada em função da temperatura, $P_{est}(x, T)$, do potencial quártico $U(x)$, está descrito na Figura (3.3), com quatro valores diferentes de temperaturas, a saber $T = 0,05$ (curva preta), $T = 0,20$ (curva vermelha), $T = 0,25$ (curva verde) e $T = 0,50$ (curva azul). Observa-se que a medida que a temperatura aumenta a distribuição continua centrada em $x = 1$ e $x = -1$, entretanto a frequência de vezes nestas posições diminui, além disso, na temperatura $T = 0,50$ estados próximos a posição $x = 0$ passam a ser populados. Mais adiante, quando obtermos as séries temporais da dinâmica de Langevin, voltaremos a discutir com mais detalhes os significados físicos associados as distribuições de probabilidade.

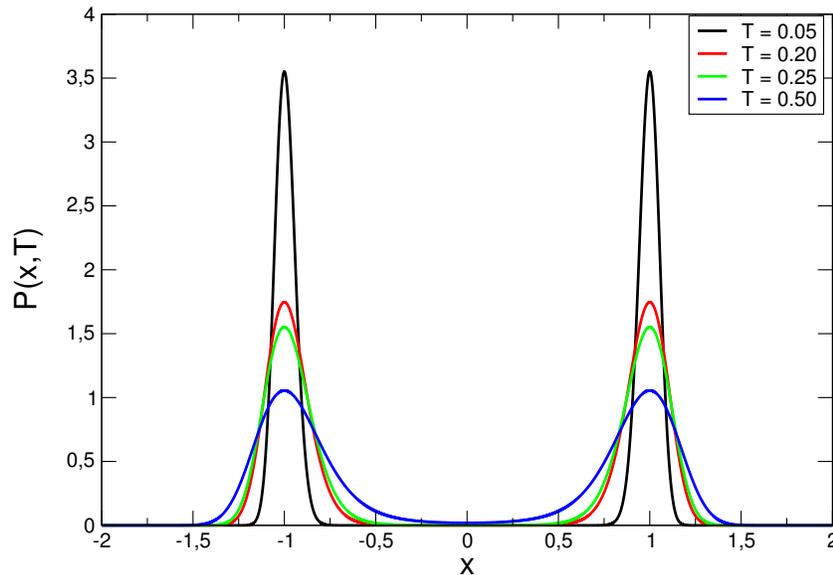


Figura 3.3: Gráfico da distribuição de probabilidade estacionária associada ao potencial quártico apresentado na equação (3.1) para $\lambda = 1$, para valores diferentes de temperaturas, a saber $T = 0,05$ (curva preta), $T = 0,20$ (curva vermelha), $T = 0,25$ (curva verde) e $T = 0,50$ (curva azul).

3.2 Estimativa da temperatura de transição

Como exposto na seção (2.4)-Equação (2.42), a força efetiva no limite sobreamortecido

é dada por $\frac{F(x)}{\alpha}$, considerando $\lambda = 1$ e $\alpha = 1$, e utilizando a equação (3.2), obtemos

$$v(x) = \frac{dx}{dt} = -v_{ef} - 4x(x^2 - 1) \quad (3.5)$$

onde v_{ef} é a velocidade efetiva que substitui o termo associado ao ruído térmico da equação de Langevin (2.47).

Neste caso se a partícula parte da posição $x = 1$, anteriormente de equilíbrio, ela passa a se deslocar no sentido negativo até atingir uma nova posição de equilíbrio x_{eq} , solução da equação polinomial cúbica:

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0. \quad (3.6)$$

onde $a = 1$, $b = 0$, $c = -1$ e $d = \frac{v_{ef}}{4}$.

Na Figura (3.4) apresentamos o comportamento típico da velocidade $v(x)$, para diferentes valores da velocidade efetiva v_{ef} , as raízes se deslocam de modo que podemos ter uma (linha contínua verde), duas (linha contínua vermelha) ou nenhuma solução (linha contínua azul) real positiva, dependendo da condição para os discriminantes da equação:

$$\Delta_o = b^2 - 3ac, \quad \Delta_1 = 2b^3 - 9abc + 27a^2d \quad \text{e} \quad \Delta = \frac{\Delta_1^2 - 4\Delta_o^3}{-27a^2}. \quad (3.7)$$

Para o caso em que:

$$\Delta = 4 - \frac{27v_{ef}^2}{16} = 0 \quad \Rightarrow \quad v_{ef} = v_c = \frac{8}{\sqrt{27}}, \quad (3.8)$$

teremos uma única solução positiva o que marca a transição para uma nova posição de equilíbrio localizada na região $x < -1$. Desta forma o valor crítico de velocidade efetiva v_c estabelece uma escala de velocidade acima da qual a partícula pode classicamente transitar entre os dois poços.

Partindo desta idéia podemos estimar a temperatura de transição na presença do ruído térmico, associando a velocidade quadrática média da partícula

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2} \quad (3.9)$$

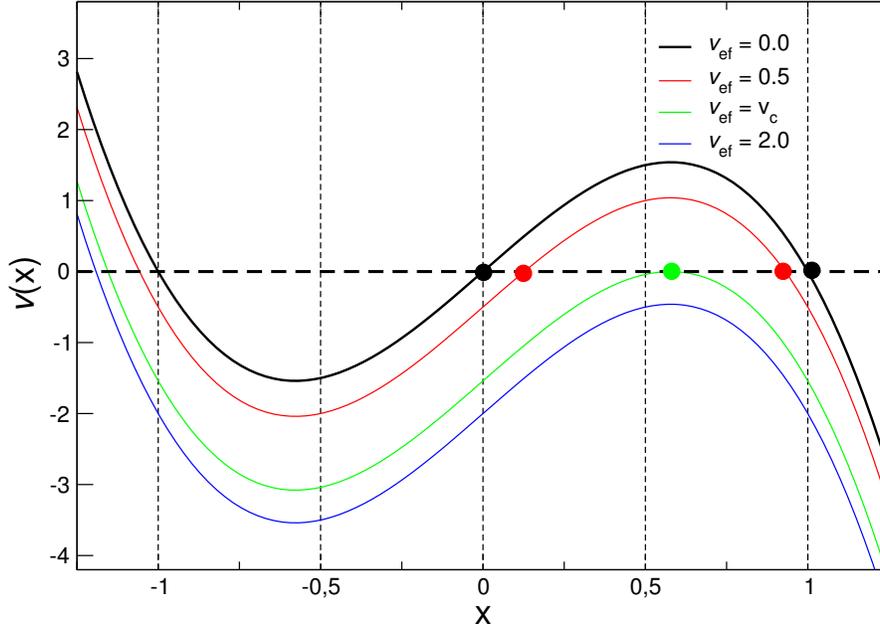


Figura 3.4: Comportamento da velocidade $v(x)$ para diferentes valores da velocidade efetiva exemplificando o número de raízes da equação (3.6); $v_{ef} = 0$ raíz positiva $x_o = 1$ (linha contínua preta); $v_{ef} = 0.5$, duas raízes positivas (linha contínua vermelha); $v_{ef} = v_c$, uma raíz positiva (linha contínua verde) e $v_{ef} = 2.0$, nenhuma raíz positiva (curva azul).

à velocidade característica v_c .

Contudo não podemos utilizar a densidade de probabilidade estacionária $P_{est}(x, T)$ associada ao potencial $U(x)$ uma vez que este considera o movimento não confinado ao lado direito. De modo a contornar este vínculo podemos expandir $U(x)$ em séries de potência em torno da posição $x_o = 1$ obtendo:

$$\bar{U}(x) \simeq -1 + 4(x - 1)^2 \quad (3.10)$$

A Figura (3.5), representa o gráfico do potencial quártico, Equação (3.1), e da sua expansão (3.10). Nota-se que em torno da posição $x = 1$ o comportamento da partícula é aproximadamente idêntica para os dois potenciais e a medida que nos afastamos desta posição o potencial $\bar{U}(x)$ cresce rapidamente antes de atingir a posição $x = 0$.

Utilizando a equação (2.79) podemos obter a distribuição estacionária normalizada

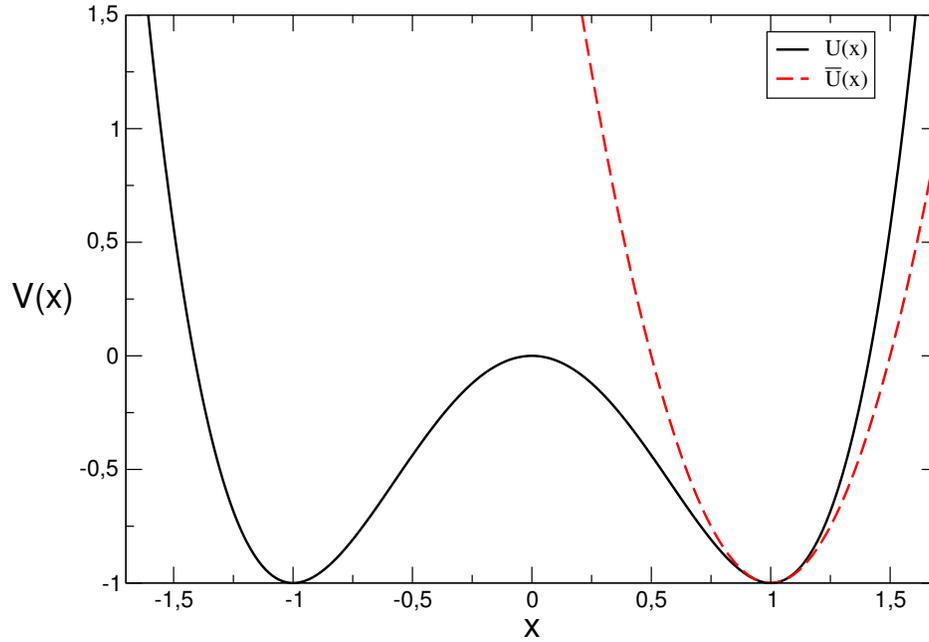


Figura 3.5: Comparação entre o potencial quártico expresso pela Equação (3.1) (linha preta contínua) e de sua expansão dada pela Equação (3.10) (linha vermelha tracejada) em torno da posição $x = 1$.

associada ao potencial $\bar{U}(x)$:

$$P(x, T) = \sqrt{\frac{8\pi}{T}} e^{-\frac{x}{T}} e^{-\frac{2\bar{U}(x)}{T}}, \quad (3.11)$$

cujo comportamento para diferentes valores de temperatura pode ser observado na Figura (3.6). Notadamente com o aumento da temperatura o alargamento da distribuição leva a uma maior probabilidade de que a partícula possa ser encontrada em $x < 0$.

De posse da distribuição de probabilidade podemos obter expressões para os momentos da velocidade:

$$\langle v^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^n(x) P(x, T) dx, \quad (3.12)$$

em particular estamos interessados na quantidade:

$$v_{rms}^2 = \langle [-4(x^3 - x)]^2 \rangle - [\langle -4(x^3 - x) \rangle]^2$$

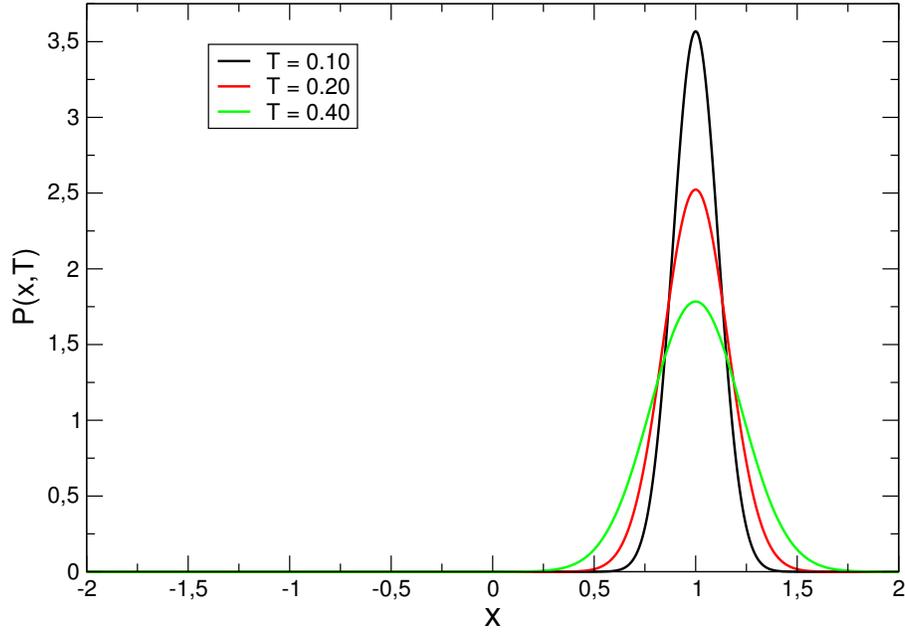


Figura 3.6: Densidade de probabilidade $P(x, T)$ para diferentes valores de temperatura $T = 0.10$ (linha preta), $T = 0.20$ (linha vermelha) e $T = 0.40$ (linha verde).

$$v_{rms}^2 = 16\langle x^6 \rangle - 32\langle x^4 \rangle + 16\langle x^2 \rangle - 16[\langle (x^3 - x) \rangle]^2$$

$$v_{rms}^2 = 16\{\langle x^6 \rangle - 2\langle x^4 \rangle + \langle x^2 \rangle - (\langle x^3 \rangle - \langle x \rangle)^2\}. \quad (3.13)$$

Podemos obter os momentos $\langle x^n \rangle$ da Equação (3.13) a partir da expressão

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x, t) dx. \quad (3.14)$$

Desse modo, utilizando a distribuição de probabilidade $P(x, t)$ apresentada na Equação (3.11), a solução da Equação (3.13) pode ser escrita na forma

$$v_{rms}^2 = 16\left\{\frac{15}{512} \left(\frac{T}{2}\right)^3 + \frac{15}{32} \left(\frac{T}{2}\right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{T}{2}\right)\right\}. \quad (3.15)$$

Para o caso $v_{rms}^2 = v_c^2 = \frac{64}{27}$, a solução positiva da Equação (3.15) fornece a temperatura crítica:

$$T_c \simeq 0.191751 \quad (3.16)$$

Uma vez que o potencial $\bar{U}(x)$ considerado anteriormente cresce mais rapidamente que o potencial real $U(x)$ na região $0 < x < 1$, o valor obtido para a temperatura crítica corresponde a uma sobre-estimativa.

3.3 Resultados computacionais da dinâmica de Langevin

De modo a implementar a dinâmica de Langevin associado ao potencial quártico $U(x)$ discutido anteriormente, foi desenvolvido um código computacional em linguagem Fortran 95, onde a dinâmica da partícula corresponde àquela descrita pela equação estocástica (2.47). No código computacional, a escala de tempo associada ao passo de integração numérica corresponde a $\tau = \Delta t = 2^{-8}$, de modo que, teremos uma unidade de tempo após a partícula ter caminhado 2^8 passos. Nessas condições, produzimos séries temporais com tamanhos entre $2^{20} \leq N \leq 2^{25}$ com crescimento geométrico de fator 2 e valores de temperatura T no intervalo $0,07 \leq T \leq 0,38$ com incrementos $\Delta T = 0,01$. Em todos os resultados a condição inicial corresponde a $x_0 = 1$ (partícula localizada no poço do lado direito) e os valores médios das grandezas foram obtidos para um número $N_{amostras} = 10^3$.

Como exemplo, apresentamos na Figura (3.7) comportamentos típicos de séries temporais com número total de passos $N = 2^{24}$ para diferentes valores de temperatura T , bem como as respectivas distribuições de probabilidade $P(x, T)$ associadas a posição da partícula.

Para $T = 0,05$ a dinâmica da partícula se dá em torno da posição de equilíbrio estável localizado em $x = 1$, ou seja, encontra-se confinada de modo que sua distribuição de probabilidade é monomodal centrada em $x = 1$. Com o aumento do ruído térmico $T = 0,20$, a partícula tem energia suficiente para transitar de um poço para outro, tendo assim, dois patamares na série em $x = 1$ e $x = -1$. Além disso, observa-se que a distribuição de probabilidade passa a ser bimodal com dois picos centrados em $x = 1$ e $x = -1$ repre-

sentando os dois patamares. Na temperatura $T = 0,20$ também é possível analisar uma uniformidade no tempo médio que a partícula permanece em cada um dos poços indicando um comportamento de persistência na série.

A medida que a temperatura aumenta o número de patamares da série cresce, ou seja, a largura dos patamares diminui o que se reflete numa diminuição na amplitude da distribuição, como pode ser observado em $T = 0,25$. Para um regime de temperaturas da ordem de $T = 0,50$, observamos que a região $x = 0$ passa a ser populada, ou seja, a partícula não só transita de um poço para o outro como também passa a ocupar posições em torno de $x = 0$. Para o regime de altas temperaturas $T \gg 0,50$, esperamos que a dinâmica experimentada pela partícula não seja sensível a presença dos mínimos localizados em $x = \pm 1$, ou seja, a partícula se comporta como se estivesse em um único poço de potencial.

De posse das distribuições de probabilidade apresentadas na Figura (3.7), podemos compará-las com as expressões analíticas das distribuições do estado estacionário associadas aos potenciais $U(x)$ e $\bar{U}(x)$ e analisar as similaridades entre estas como função da temperatura. Sendo assim, apresentamos na Figura (3.8) a distribuição de probabilidade obtida através da dinâmica de Langevin (gráfico preto), do potencial $U(x)$ (linha verde) e da aproximação harmônica $\bar{U}(x)$ (linha azul) para diferentes valores de temperatura $T = 0,05, 0,20, 0,25, \text{ e } 0,50$.

Em temperaturas baixas, a distribuição descrita pela dinâmica de Langevin, é semelhante àquela associada ao potencial $\bar{U}(x)$ como pode ser observado na Figura (3.8a). Quando $T = 0,20$, na Figura (3.8b) observa-se que a distribuição de Langevin é semelhante a distribuição do potencial quártico $U(x)$. Com o incremento da temperatura aumenta a discordância entre a distribuição de Langevin e as distribuições associadas ao potencial $\bar{U}(x)$ como pode ser observado nas Figuras (3.8c) e (3.8d).

Para fornecer uma melhor análise da dinâmica, apresentamos na Figura (3.9) o gráfico do tempo médio de permanência (τ_p) num patamar para todos os tamanhos de série $2^{20} \leq N \leq 2^{25}$ e temperatura $0,07 \leq T \leq 0,38$. Observa-se nas regiões de baixas temperaturas, que o tamanho do patamar tem valores da ordem do tamanho da série, indicando permanência da partícula em torno da posição $x = 1$. Com o aumento da temperatura, observa-se no gráfico que o tempo de permanência em cada região diminui, ou seja,

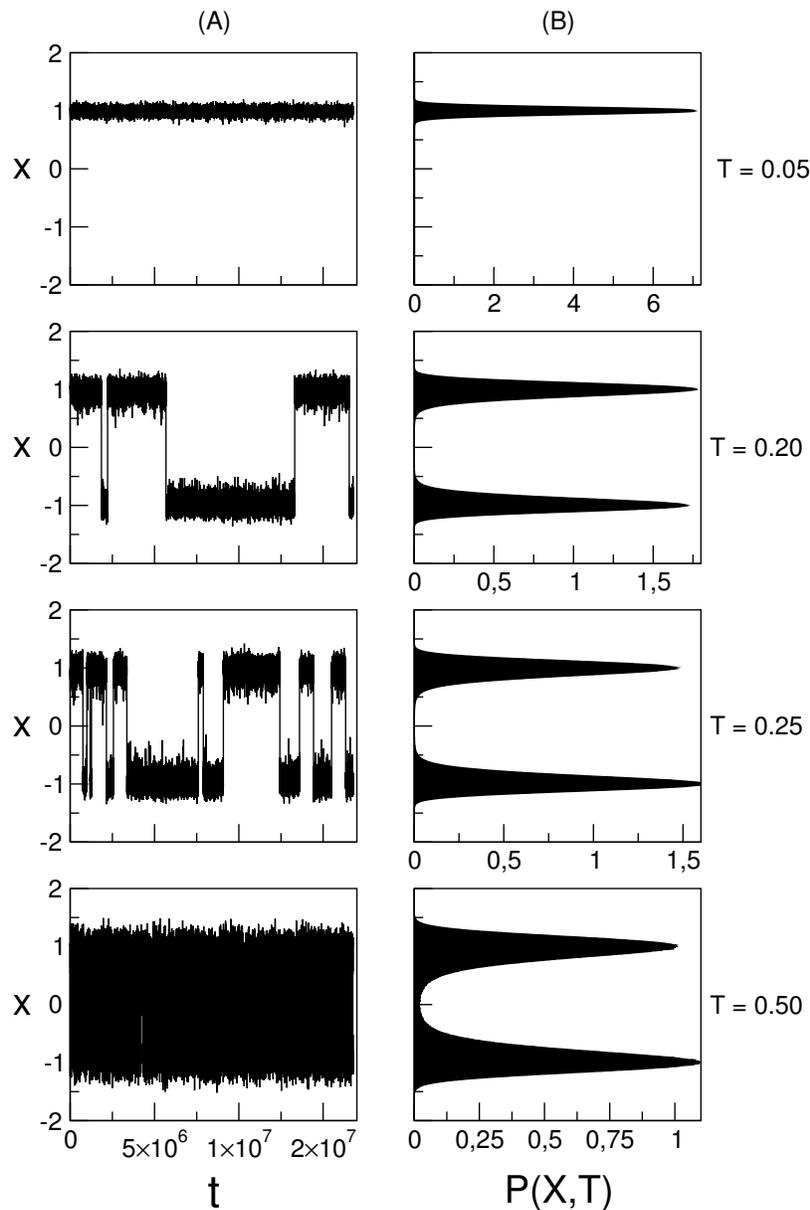


Figura 3.7: Séries temporais típicas em (A) com tamanho $N = 2^{24}$ e distribuição de probabilidade em (B), associadas a posição da partícula descrita pela equação (2.47) confinada inicialmente na posição $x_0 = 1$ do poço de potencial $U(x)$ dado pela equação (3.1).

o número de patamares cresce, esse padrão corresponde as séries analisadas na Figura (3.7) para $T = 0, 20$ e $0, 25$. É importante ressaltar, entretanto que a variabilidade dos tamanhos dos patamares não apresenta um comportamento monotônico com a temperatura. Estas características indicam a existência de uma possível transição de fase.

Semelhante ao tempo de permanência, podemos definir o tempo de primeira passagem

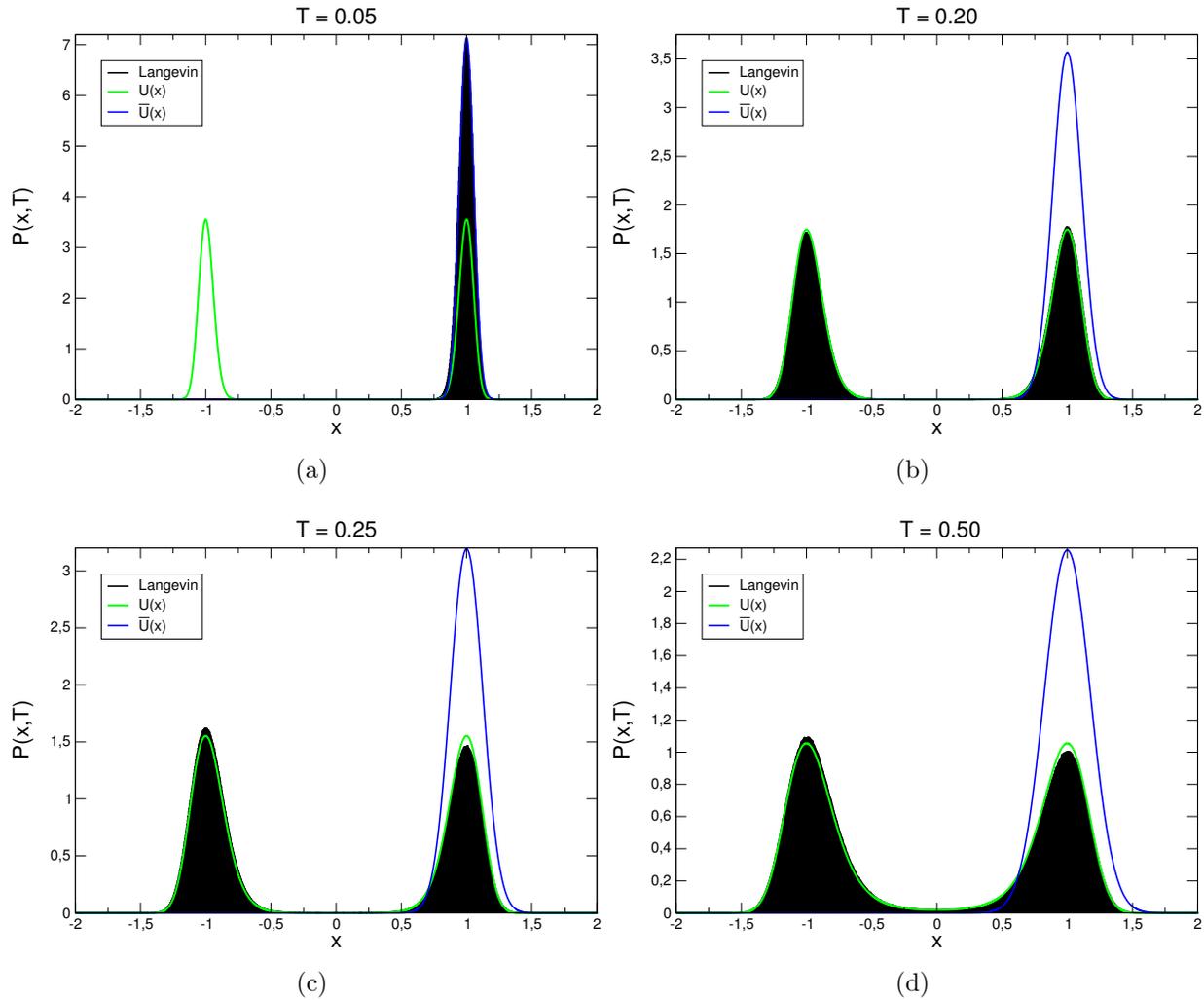


Figura 3.8: Comparação entre as distribuições de Langevin (gráfico preto) produzida pelo código computacional e as distribuições associadas aos potenciais $U(x)$ (linha verde) e $\bar{U}(x)$ (linha azul) para $T = 0,05, 0,20, 0,25,$ e, $0,50$.

τ_{fp} necessário para que a partícula transite pela primeira vez para a região $x < 0$. Este tipo de análise tem inúmeras aplicações em matemática, física, biologia e finanças, como por exemplo, o tempo necessário para iniciar uma reação química, o momento propício de compra ou venda de ações, entre outros [30]. Na figura (3.10) apresentamos o comportamento de τ_{fp} como função da temperatura para diversos tempos de observação. Observa-se que nos regimes de baixas temperaturas $\tau_{fp} \sim N$, indicando uma permanência da partícula em um único poço. Analisando o tamanho $N = 2^{25}$, nota-se um sutil decréscimo do tempo de

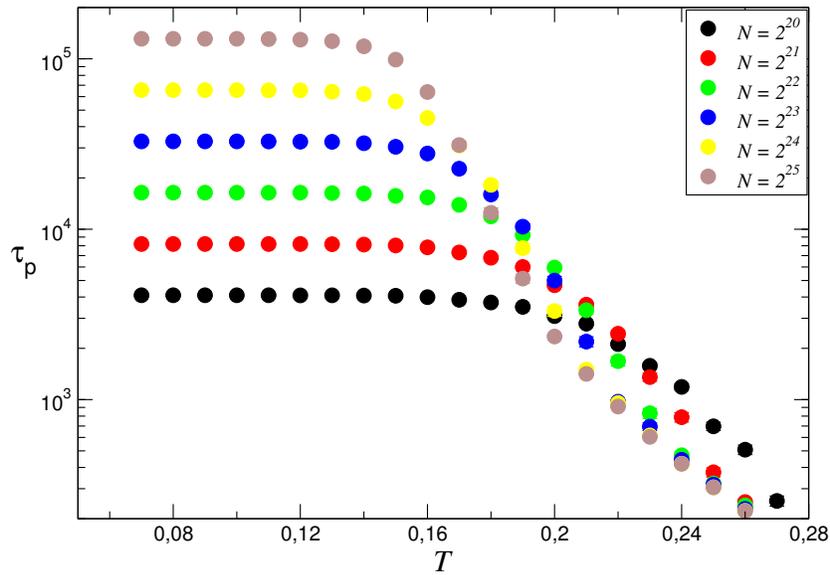


Figura 3.9: Gráfico do tempo médio de permanência τ_p , associado aos patamares apresentados na Figura (3.7) para $2^{20} \leq N \leq 2^{25}$ e $0,07 \leq T \leq 0,38$.

primeira passagem a partir de $T = 0,14$ (linha tracejada). O valor $T = 0,14$ apresenta uma estimativa qualitativa da temperatura crítica.

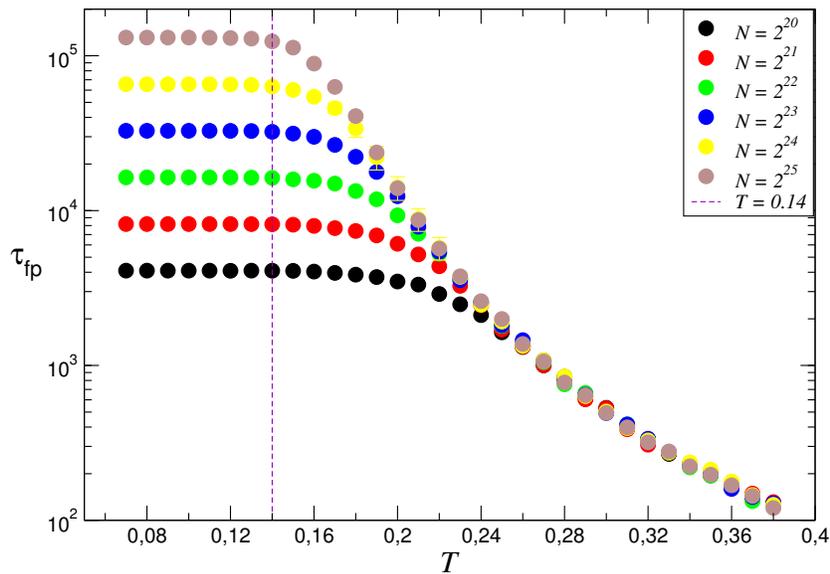


Figura 3.10: Tempo de primeira passagem τ_{fp} em função da temperatura e do tamanho da série. Em $N = 2^{25}$ observa-se uma diminuição sutil para valor de temperatura na região de $T = 0,14$ (linha tracejada).

Como observado anteriormente o processo estocástico descrito pela equação de Lan-

gevin fornece as séries temporais associadas a posição da partícula. Para compreender esta dinâmica apresentamos na Figura (3.11) o comportamento da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura. Como discutido nos gráficos das séries temporais na Figura (3.7), a partícula inicialmente se encontra na posição $x = 1$, a medida que a temperatura aumenta a largura da distribuição cresce, de tal sorte que para uma dada temperatura característica (T_c) esta passa a transitar esporadicamente de um poço de potencial para o outro de modo que, no regime $T \gg T_c$, $\langle x \rangle \approx 0$.

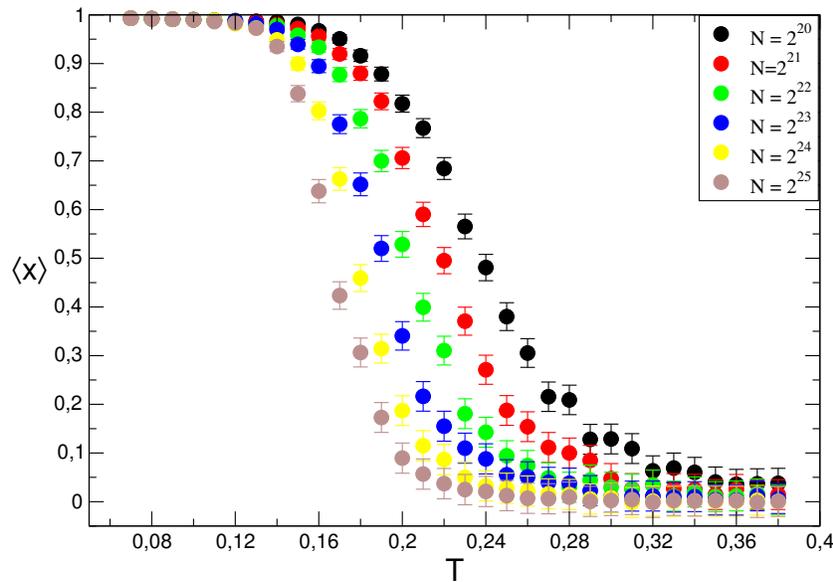


Figura 3.11: Comportamento da posição média $\langle x \rangle$ em função da temperatura e do tamanho da série, descrita pela equação da posição (2.47) com posição inicial em $x = 1$.

Este comportamento é semelhante ao de parâmetros de ordem associados a diversos sistemas próximos a criticalidade, nos quais a grandeza fundamental que caracteriza o sistema assume valor nulo na fase desordenada (maior simetria) e não nulo na fase ordenada (menor simetria). Por exemplo num sistema ferromagnético, o parâmetro de ordem corresponde a magnetização, que se anula acima de uma temperatura bem definida tornando-se paramagnético [24, 31]. Em nossa situação, a posição média em regimes de baixas temperaturas possui comportamento assimétrico com valor não nulo e simétrico com valor nulo acima de T_c .

De forma geral nas proximidades de um estado crítico, o sistema se torna altamente correlacionado de modo que as flutuações associadas as grandezas apresentam proprieda-

des incomuns, tipicamente da ordem do tamanho do mesmo. Desta forma uma possível abordagem para obtermos uma estimativa da temperatura crítica, é por meio dos desvios associados aos tempos de primeira passagem $\Delta\tau_{fp}$ e de permanência $\Delta\tau_p$, apresentados na Figura (3.12). Nos dois gráficos, é possível observar que o desvio é da ordem do tamanho da série e apresenta seu valor máximo na temperatura crítica $T = 0.16$.

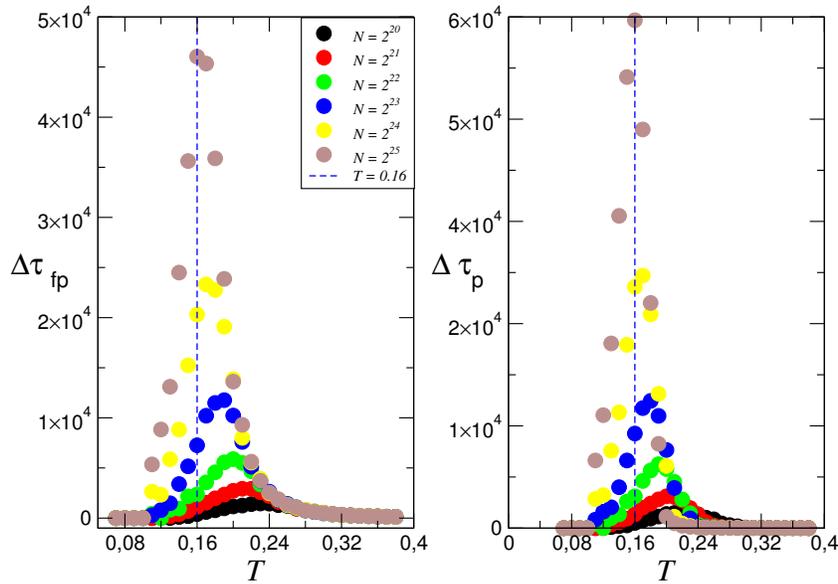


Figura 3.12: Desvio padrão do tempo de primeira passagem $\Delta\tau_{fp}$ e do tempo de permanência $\Delta\tau_p$. Em $N = 2^{25}$ o desvio é da ordem do tamanho da série indicando uma temperatura crítica com valor próximo de $T = 0.16$ (linha tracejada azul).

De maneira análoga, obtemos o gráfico do desvio padrão associado a posição média, Δx , em função da temperatura e do tamanho da série, apresentado na Figura (3.13). Para temperaturas $T \gtrsim T_c$ a partícula oscila entre os dois poços cruzando o ponto de instabilidade, $U(x) = 0$, tendo assim um desvio da ordem do tamanho da largura do poço, ou seja, $\Delta x = 1$.

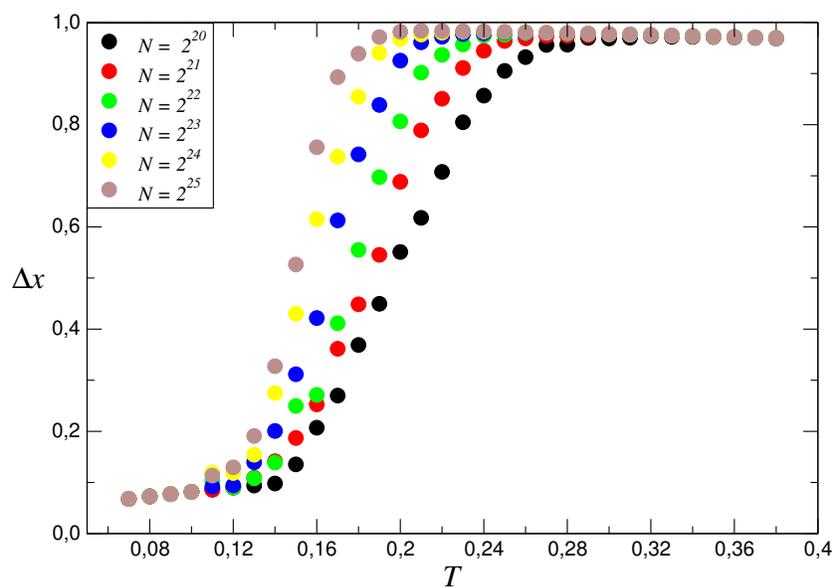


Figura 3.13: Desvio padrão médio da posição média, Δx , em função da temperatura e do tamanho da série.

Capítulo 4

Análise de Flutuação Destedenciada

Sobre determinadas circunstâncias diversos sistemas físicos e biológicos não apresentam escalas de comprimento ou tempo característico, possuindo correlações espaciais ou temporais de longo alcance, isto é, há um efeito de memória de longo alcance que pode ser descrito por leis de potências [32, 33]. No caso de séries temporais associadas a processos de não equilíbrio flutuações locais, próprias ou induzidas, introduzem tendências nas mesmas, produzindo propriedades estatísticas heterogêneas que podem ser caracterizadas por mudanças no comportamento das correlações presentes na séries. Neste capítulo aplicaremos o método da Análise de Flutuação Destedenciada (DFA) as séries temporais obtidas por meio da dinâmica de Langevin discutida no capítulo anterior.

4.1 Método DFA (Detrended Fluctuation Analysis)

Nos últimos anos, umas das principais técnicas que vem sendo utilizada para eliminar tendências em séries temporais é a denominada *Análise de Flutuação Destedenciada* DFA (*Detrended Fluctuation Analysis*) [34] na qual ajustes polinomiais locais são utilizados para tratar adequadamente tendências em diferentes segmentos da série. Desde sua publicação em 1994 esta técnica vem sendo utilizada em vários campos como sequências de DNA [18], meteorologia [35], séries temporais econômicas [36], espectro de raio-x em estrelas binárias

[37], incêndio florestal [20], entre outros, contando com total de 1266 citações¹.

De uma maneira geral, esta técnica estima a média das flutuações $F(l)$ na série em escalas de tempo variáveis de tamanho l e verifica a dependência de $F(l)$ com l . Devemos salientar que a relação entre $F(l)$ e l obedece uma lei de potência na forma $F(l) \sim l^\alpha$ quando a série tem correlação de longo alcance, onde o expoente de escala denominado expoente de escala α é o parâmetro que quantifica o tipo de correlação. Quando $\alpha = 0,5$ o sinal é descorrelacionado (ruído branco, Gaussiano), enquanto para $\alpha < 0,5$ temos anti-correlação (anti-persistência) e para $\alpha > 0,5$ existe correlação (persistência) [38].

Para explanar esse método, considere uma partícula em movimento aleatório unidimensional descrita pela Equação das posições (2.47). Uma série típica da posição $x(i)$ com $i = 1, \dots, N$, onde N é o tamanho da série ($N = 2^{22}$), obtida utilizando o código computacional da dinâmica de Langevin para valor de temperatura $T = 0.10$, está representada na Figura (4.1a). No gráfico é possível perceber que a partícula tem seu movimento confinado à região $x > 0$, com posição média $\langle x \rangle \simeq 1$.

O método DFA pode ser apresentado no seguinte algoritmo:

1. Obtenção da série integrada a partir da série original;

O primeiro passo consiste na obtenção da série integrada também chamada de perfil que tem a função de “suavizar” a série original para aplicação dos ajustes polinomiais. Na Figura (4.1b) apresentamos o perfil associado a série considerada anteriormente, calculado pela diferença entre a série temporal e sua média, segundo a equação

$$Y(i) = \sum_{i=1}^N (x(i) - \langle x \rangle), \quad (4.1)$$

onde $\langle x \rangle$ é a média da série, dada por

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x(i). \quad (4.2)$$

2. Dividir a série integrada em N_l caixas de igual tamanho l ;

¹<http://www.adsabs.harvard.edu> - acessado em 20/08/2016

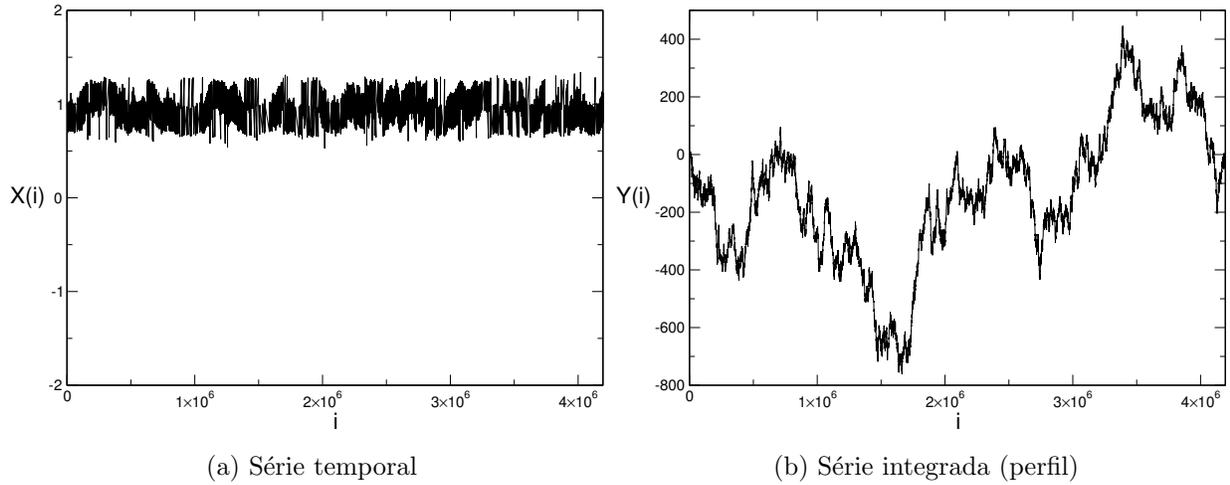


Figura 4.1: Série temporal típica da posição $x(i)$ com $N = 2^{22}$ passos e temperatura $T = 0.10$ obtida pela integração numérica da Equação (2.47) bem como seu perfil associado.

Divida a série integrada em caixas de iguais intervalos de tempo não sobrepostos de tamanho l e índice ν com $\nu = 0, 1, 2, \dots, N_l$, onde N_l é a parte inteira da fração $\frac{N}{l}$. A partição da série é feita duas vezes: do início ao final da série e em seu sentido inverso, produzindo um total de $2N_l$ segmentos. Vale salientar, que neste trabalho não será necessário fazer a partição duas vezes, visto que, todas as séries geradas pelo código computacional são múltiplas de 2. A Figura (4.2) apresenta tal procedimento com $N_l = 8$ caixas.

3. Ajuste polinomial $p_\nu(i)$ em cada caixa ν para remover as tendências locais;

Em cada caixa de índice ν aplica-se a função de tendência local, ou seja, ajusta-se os dados por um polinômio $p_\nu^k(i)$ de ordem k através do método dos mínimos quadrados, Figura (4.2). Para cada caixa ν de tamanho l , calcula-se a série “destendenciada” $Y_l(i)$ através da diferença entre a função integrada $Y(i)$ e o polinômio $p_\nu^k(i)$, dada pela Equação (4.3). É importante acentuar que o destendenciamento $Y_l(i)$ depende da ordem do polinômio, quando $k = 1$ temos o DFA de primeira ordem (DFA1) que retira tendências lineares da função integrada $Y(i)$, para $k = 2$ o DFA2 retira tendências quadráticas da função integrada $Y(i)$ e assim sucessivamente.

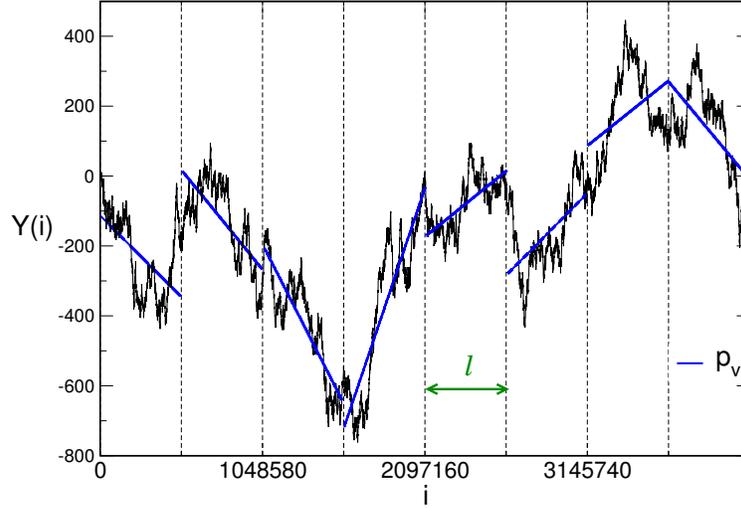


Figura 4.2: Série integrada dividida em $N_l = 8$ caixas de intervalos iguais não sobrepostos com tamanho l e ajuste polinomial linear em cada caixa.

$$Y_l(i) = Y(i) - p_\nu(i) \quad (4.3)$$

4. Calcular a função de flutuação $F(l)$;

Para calcular a função de flutuação é necessário obter antes a flutuação local, isto é, a variância para cada caixa ν

$$F_l(\nu) = \sqrt{\frac{1}{l} \sum_{i=1}^l Y_l^2[(\nu - 1)l + i]}, \quad (4.4)$$

e assim, calcular a função de flutuação média da série $F(l)$ dada por:

$$F(l) = \frac{1}{2N_l} \sum_{\nu=1}^{2N_l} F_l(\nu). \quad (4.5)$$

5. Obter a dimensão da escala α da série temporal;

A flutuação aumenta com o tamanho l da caixa, neste caso a função flutuação será crescente.

$$F(l) \sim l^\alpha, \quad (4.6)$$

podemos analisar o gráfico $\log -\log$ de $F(l)$ em função de l e a partir de um ajuste linear obter o coeficiente de escala α .

O método DFA é utilizado para séries e figuras monofractais, onde o valor da dimensão fractal, associado ao expoente permanece fixo em suas diferentes escalas. Cabe entretanto resaltar a existência de séries ou formatos geométricos que sob ampliação ou redução em sua escala de observação, possuem dimensões fractais diferentes, neste caso utiliza-se a generalização do método DFA denominado *Análise Multifractal de Flutuação Destedenciada* MF-DFA (*Multifractal Detrended Fluctuation Analysis*) [39], que não será objeto de investigação desta dissertação.

4.2 Resultados computacionais do método DFA

Para aplicar o método DFA a dinâmica de Langevin apresentada na seção (2.4), produzimos séries temporais com tamanhos entre $2^{20} \leq N \leq 2^{25}$ com crescimento geométrico de fator 2 e valores de temperatura T no intervalo $0,07 \leq T \leq 0,38$ com incrementos $\Delta T = 0,01$. Em todos os resultados a condição inicial corresponde a $x_0 = 1$.

Inicialmente apresentamos na Figura (4.3) em escala $\log_2 - \log_2$, a flutuação $F(l)$ descrita pela Equação (4.5) em função do tamanho da caixa l , no intervalo $2^2 \leq l < 2^{18}$ com crescimento geométrico de fator 2 para uma série de tamanho $N = 2^{20}$. Como discutido na seção (2.3), para escalas de tempo $t \ll 1/\gamma$ devemos esperar um comportamento balístico, ou seja, uma dinâmica correlacionada. Na Figura (4.3), este regime corresponde a região $l \leq 2^8$ com menores flutuações, uma vez que, neste regime existem poucos pontos por caixa de modo a produzir uma regressão mais precisa. Entretanto, esta flutuação cresce com o aumento do ruído térmico, como pode ser observado na mesma figura.

De forma geral a flutuação possui diferentes taxas de crescimento com a escala (l) observada, dependentes da temperatura. Em particular para região $l \leq 2^8$ o coeficiente de escala apresenta valores próximos de $\alpha = 1$, indicando uma dinâmica correlacionada. Este resultado interessante, é compatível com o comportamento da partícula, visto que, em $l = 2^8$ temos exatamente uma unidade de tempo, ou seja, $t = 2^8 \Delta t$. Para baixas temperaturas este cenário representa o confinamento da partícula na região $x > 0$.

Para o regime em que $l > 2^8$ a medida que a temperatura aumenta, a partícula começa a transitar de um poço para outro, quando a temperatura for $T \gtrsim T_c^{20} = 0,23$ os tempos médios de permanência em cada poço serão aproximadamente iguais. Neste caso, a dinâmica é positivamente correlacionada o que pode ser observado no gráfico da Figura (4.3), onde o coeficiente de escala aproxima-se assintoticamente de 1, com o aumento da temperatura.

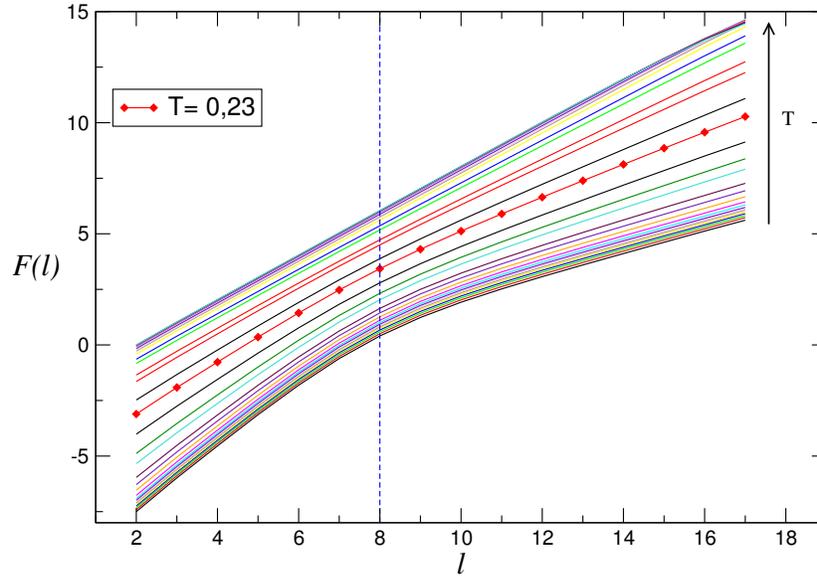


Figura 4.3: Comportamento da função flutuação descrita pela Equação (4.5) para série temporal $N = 2^{20}$ numa escala $\log_2 - \log_2$ com tamanhos de caixas l variando em múltiplos de 2 no intervalo $2 \leq l < 2^{18}$.

Na Figura (4.3) vimos valores de flutuações apenas para um tamanho de série, entretanto sabe-se que quanto maior for a quantidade de passos executados, melhores são os resultados das médias, variâncias, entre outros momentos associados a distribuição de probabilidade da posição da partícula. Desta forma, apresentamos na Figura (4.4) o comportamento de $F(l)$ para todos os tamanhos de série definidos anteriormente e cinco valores específicos de temperatura.

Observa-se que a medida que N cresce para o mesmo valor do tamanho da caixa l e temperatura T na região de $l > 2^8$, a taxa de crescimento da flutuação aumenta, todavia, observa-se que para as duas últimas séries $N = 2^{24}$ e $N = 2^{25}$ para temperaturas $T = 0,28$ e $T = 0,38$ a taxa de crescimento da flutuação volta a diminuir. Esta nova diminuição na taxa da flutuação pode ser vista com mais detalhes na Figura (4.5) onde as linhas tracejadas

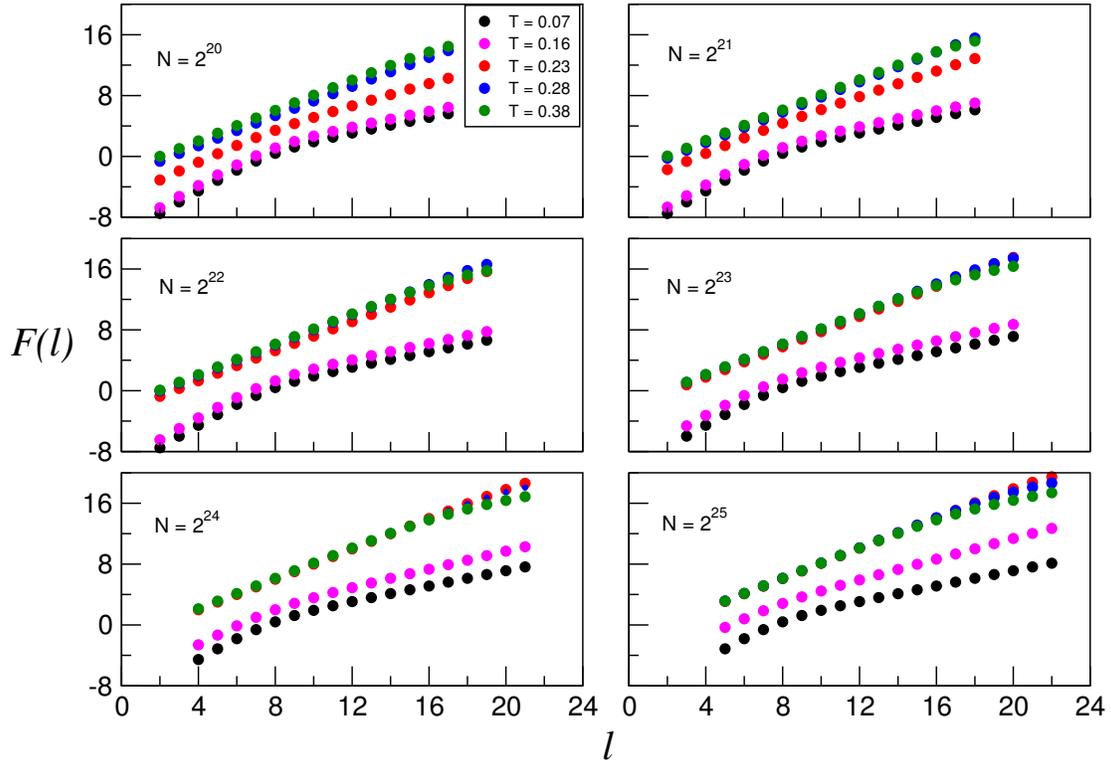


Figura 4.4: Flutuação em função do tamanho de caixa l , para alguns valores de temperatura.

azuis indicam os três regimes característicos para a situação em que $N = 2^{25}$ e todos os valores de temperatura considerados.

Para $l \geq 2^{16}$ e as maiores temperaturas, o expoente de escala exibe valores próximos a 0,5 indicando novamente um movimento browniano descorrelacionado. Esse fato ocorre, quando a partícula está a uma temperatura $T \gg T_c^{25}$, pois com essas temperaturas ela pode se movimentar acima da barreira de potencial que separa os dois mínimos de energia, de maneira a se comportar como se existisse um único poço, analogamente ao que acontece quando $T < T_c$.

Como vimos na seção anterior, o expoente de escala é utilizado para detectar se há persistência ($\alpha > 0,5$), anti-persistência ($\alpha < 0,5$) ou descorrelação ($\alpha = 0,5$) em séries temporais de sistemas próximos à criticalidade. Desta forma, apresentamos na Figura (4.6) o expoente de escala em função da temperatura para $N = 2^{20}$ especificamente para as regiões $l \leq 2^8$ e $l > 2^8$. Como discutido anteriormente, para caixas de tamanho $l \ll 2^8$ a partícula tem um comportamento balístico e a medida que o tamanho da caixa aumenta o

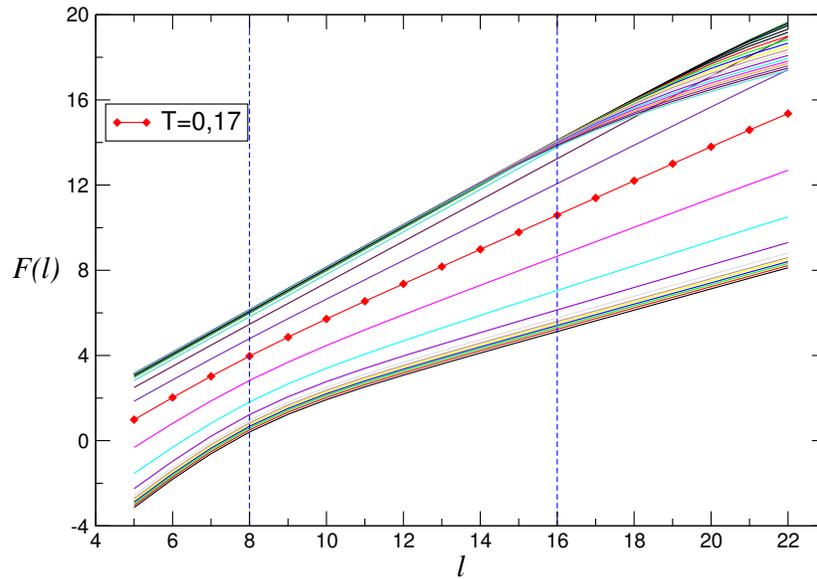
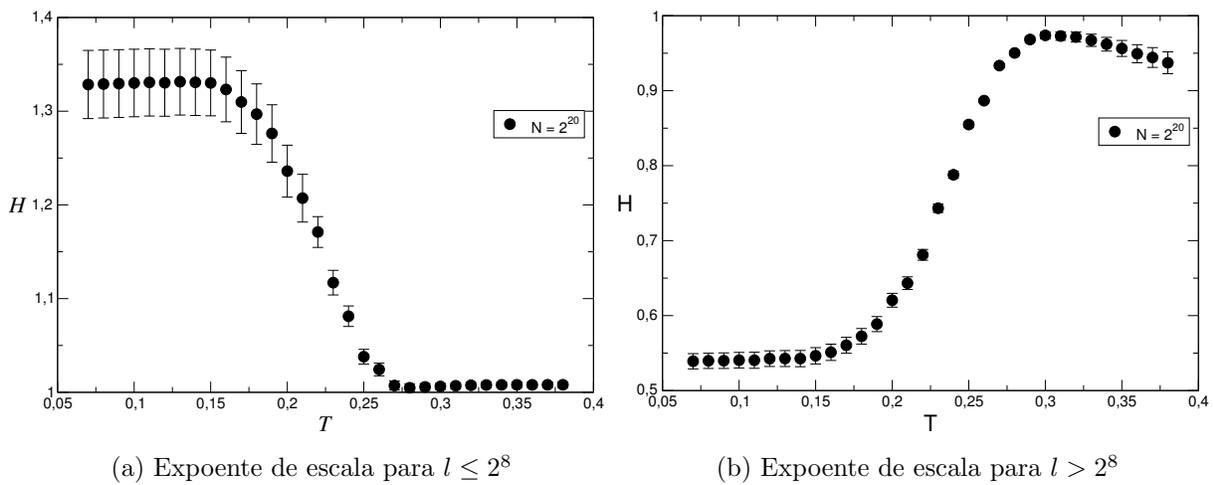


Figura 4.5: Comportamento da função flutuação para série temporal com $N = 2^{25}$ em escala $\log_2 - \log_2$, para diferentes valores de temperatura $0,07 \leq T \leq 0,38$.

comportamento continuamente passa para um movimento browniano, este comportamento pode ser apreciado de uma maneira mais plausível pela variação do expoente de escala em função da temperatura na Figura (4.6a). Do mesmo modo, para $l > 2^8$ a Figura (4.6b) indica a mudança de um movimento descorrelacionado para um movimento com persistência.



(a) Expoente de escala para $l \leq 2^8$

(b) Expoente de escala para $l > 2^8$

Figura 4.6: Expoentes de escala em função da temperatura para séries de tamanho $N = 2^{20}$, associados a Figura (4.3) nas regiões $l \leq 2^8$, e $l > 2^8$.

Na Figura (4.7) apresetamos a variação do expoente de escala em função da temperatura para todos os valores de N discutidos anteriormente com regressão calculada na região $2^8 < l \leq 2^{16}$. Do ponto de vista da temperatura, quando $T \ll T_c$ observa-se que os valores do expoente α são próximo de 0,5 indicando que o movimento da partícula é descorrelacionado independentemente do tamanho da série. A medida que aumenta o ruído térmico a partícula começa a transitar esporadicamente entre os poços, desde modo, o movimento deixa de ser descorrelacionado e passa a ter persistência. Quando $T \sim T_c$ os valores de α se aproximam de $\alpha \sim 1$, indicando um comportamento de persistência máxima, neste momento a dinâmica se encontra próximo da transição de fase.

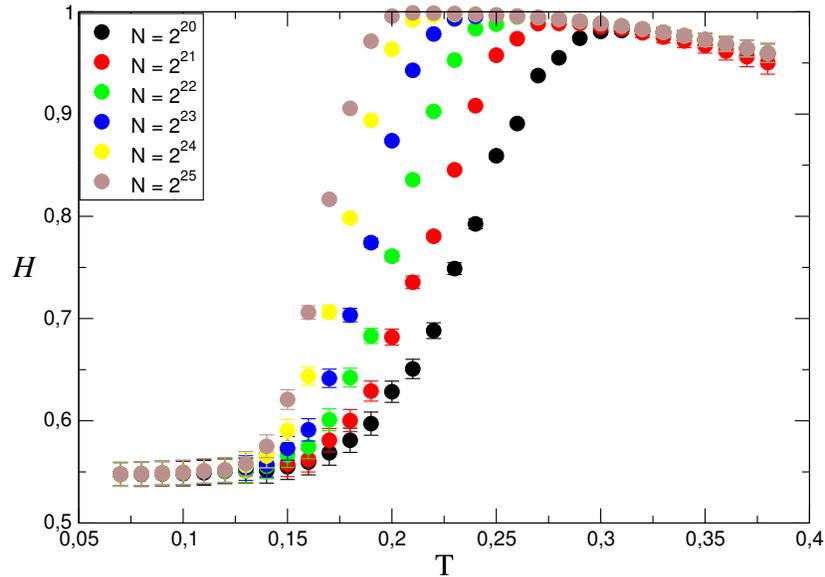


Figura 4.7: Expoente de escala para todos os valores de tamanho N considerando tamanho de caixa entre $2^8 < l \leq 2^{16}$.

Na Figura (4.7) pode-se também observar que com o aumento do tamanho da série a temperatura em que ocorre o valor máximo de α desloca-se para esquerda, de modo que no limite $N \rightarrow \infty$ esperaríamos obter a temperatura crítica que caracteriza a transição. É importante apontar que esta mudança de regime de correlação quantificada pelo expoente de escala é análoga a observada em outros sistemas físicos próximos a transição de fase, como por exemplo, na transição líquido-vapor da água [40], na formação de pontes de hidrogênio em polipeptídeos [17], na determinação do tempo de maturação de peixes [41] e na análise de transição de fase do modelo de Ising em duas dimensões [42].

Para longos tempos de correlação $l > 2^{16}$ podemos observar um comportamento não monotônico de α com a temperatura apresentado na Figura (4.8). Para esta situação saímos de um regime descorrelacionado ($\alpha = 0,5$) a baixas temperaturas para um regime correlacionado ($\alpha \sim 1$) retornando a um estado não correlacionado em altas temperaturas. Como enfatizado anteriormente nesta última situação a partícula se comporta como se existisse um único poço.

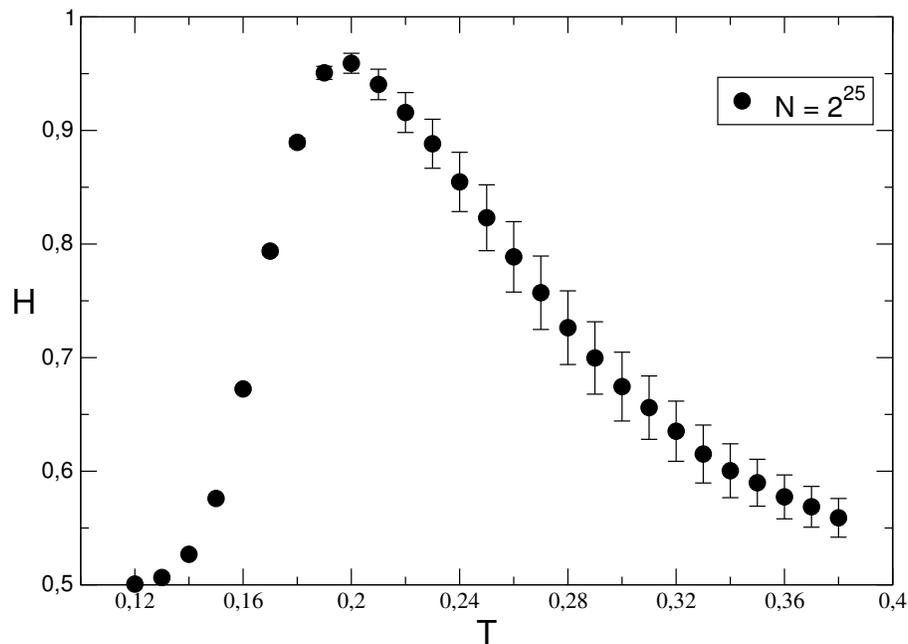


Figura 4.8: Coeficiente de escala em função da temperatura para tamanho de série $N = 2^{25}$ para escalas $2^{16} \leq l \leq 2^{22}$.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectiva

Em nosso estudo consideramos séries temporais associadas a implementação da equação de Langevin para um potencial quártico para diferentes intensidades de ruído térmico. As distribuições do estado estacionário para o regime de baixas temperaturas se mostraram compatíveis com aquelas provenientes de uma aproximação quadrática proposta, enquanto que no regime de altas temperaturas recuperamos a distribuição de equilíbrio associada ao potencial real.

A aproximação quadrática ainda permitiu a determinação da máxima escala de energia necessária para a transição entre estados meta-estáveis.

Próximo a temperatura $T_c \approx 0,16$ as flutuações dos tempos médios de permanência na região $x > 0$ ($x < 0$) e dos tempos de primeira passagem τ_{fp} , apresentaram comportamento divergente apontando para uma natureza crítica da dinâmica com comprimentos de correlação da ordem do tamanho do sistema, o que sugeriria uma transição de fase de 2 ordem.

A aplicação do método DFA permitiu a distinção entre três regimes de correlação: um primeiro indicando uma dinâmica balística ($\alpha \approx 1$) fracamente dependente da temperatura para curtas escalas de tempo, um segundo em escalas intermediárias de tempo com expoente ($1/2 < \alpha < 1$) monotonicamente crescente com a temperatura e por fim uma transição entre um regime balístico e difusivo, dependente da temperatura para grandes escalas de tempo

e temperatura. Estas características do expoente de escala se mostram compatíveis com aquelas apresentadas por sistemas próximos a transição de fase.

Estes resultados preliminares indicam que a dinâmica associada a este tipo de potencial possui propriedades semelhantes às aquelas observadas em sistemas proteicos reais sugerindo sua possível utilização como um modelo simples para investigar transições conformacionais destes sistemas.

Para a completa caracterização da natureza da possível transição de fase, incluindo os expoentes críticos, precisamos aplicar a metodologia da análise de escala e de tamanho finito, etapas que devem se seguir a estas desenvolvidas até aqui.

Por fim uma investigação das propriedades de complexidade associadas a dinâmica, como a entropia e o estudo da fractalidade em diferentes escalas por meio do método MF-DFA, podem revelar a existência de características próprias deste sistema.

Referências Bibliográficas

- [1] Louis Bachelier. *Louis Bachelier's theory of speculation: the origins of modern finance*. Princeton University Press, 2011.
- [2] D. S. Lemons and A. Gythiel. Paul langevin 1908 paper “on the theory of brownian motion” [“sur la théorie du mouvement brownien,” c. r. acad. sci. (paris) 146, 530-533 (1908)]. *American Journal of Physics*, 65:1079–1081, November 1997.
- [3] C.W. Gardiner. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry, and the natural sciences*. Springer-Verlag, 1985.
- [4] Hannes Risken. Fokker-planck equation. In *The Fokker-Planck Equation*, pages 63–95. Springer, 1984.
- [5] SV Goryainov. A model of phase transitions in double-well morse potential: Application to hydrogen bond. *Physica B: Condensed Matter*, 407(21):4233–4237, 2012.
- [6] Peter Hänggi and Michal Talkner, Peter e Borkovec. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, 62(2):251, 1990.
- [7] NG Van Kampen. A soluble model for diffusion in a bistable potential. *Journal of Statistical Physics*, 17(2):71–88, 1977.
- [8] 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.
- [9] Antonio Madureira, Peter Hänggi, Vincent Buonomano, and Waldyr A Rodrigues Jr. Escape from a fluctuating double well. *Physical Review E*, 51(5):3849, 1995.

-
- [10] 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.
- [11] MT Araujo et al. Approximate solution for fokker-planck equation. *arXiv preprint arXiv:1512.07787*, 2015.
- [12] 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.
- [13] Anna Okopińska. Fokker-planck equation for bistable potential in the optimized expansion. *Physical Review E*, 65(6):062101, 2002.
- [14] F So and KL Liu. A study of the fokker–planck equation of bistable systems by the method of state-dependent diagonalization. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 277(3):335–348, 2000.
- [15] HE Stanley, LA Nunes Amaral, AL Goldberger, S Havlin, P Ch Ivanov, and C-K Peng. Statistical physics and physiology: monofractal and multifractal approaches. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 270(1):309–324, 1999.
- [16] Paweł Oświecimka, Jarosław Kwapien, and Stanisław Drożdż. Wavelet versus detrended fluctuation analysis of multifractal structures. *Physical Review E*, 74(1):016103, 2006.
- [17] PH Figueirêdo, MA Moret, PG Pascutti, E Nogueira, and S Coutinho. Self-affine analysis of protein energy. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 389(13):2682–2686, 2010.
- [18] CK Peng, SV Buldyrev, AL Goldberger, S Havlin, Francesco Sciortino, M Simons, HE Stanley, et al. Long-range correlations in nucleotide sequences. *Nature*, 356, 1992.
- [19] PH Figueirêdo, E Nogueira, MA Moret, and Sérgio Coutinho. Multifractal analysis of polyalanines time series. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 389(10):2090–2095, 2010.

-
- [20] Tatijana Stosic, Luciano Telesca, Simara Lúcia Lemos da Costa, and Borko Stosic. Identifying drought-induced correlations in the satellite time series of hot pixels recorded in the brazilian amazon by means of the detrended fluctuation analysis. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 444:660–666, 2016.
- [21] Luciano Telesca, Vincenzo Lapenna, and Maria Macchiato. Mono- e multi-fractal investigation of scaling properties in temporal patterns of seismic sequences. *Chaos, Solitons & Fractals*, 19(1):1–15, 2004.
- [22] A Einstein. Un the movement of small particles suspended in statiunary liquids required by the molecular-kinetic theory Of heat. *Ann. Phys*, 17:549–560, 1905.
- [23] Silvio RA Salinas. Einstein, o atomismo e a teoria do movimento browniano. *Revista USP*, (66):38–43, 2005.
- [24] M.J. de Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade Vol. 35*. EDUSP, 2001.
- [25] Albert Einstein. *Investigations on the theory of the Brownian movement*. pub-DOVER, 1956.
- [26] J.M. Silva and J.A.S. Lima. Quatro abordagens para o movimento browniano. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 29:25 – 35, 2007.
- [27] George E Uhlenbeck and Leonard S Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Physical review*, 36(5):823, 1930.
- [28] 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, 2003.
- [29] Vikas Varshney and Gustavo A Carri. Coupling between helix-coil and coil-globule transitions in helical polymers. *Physical review letters*, 95(16):168304, 2005.
- [30] Denis S Grebenkov. First exit times of harmonically trapped particles: a didactic review. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 48(1):013001, 2014.

-
- [31] H Eugene Stanley. Introduction to phase transitions and critical phenomena. 1, 1987.
- [32] CV Chianca, A Ticona, and TJP Penna. Fourier-detrended fluctuation analysis. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 357:447–454, 2005.
- [33] Shlomo Havlin, SV Buldyrev, Armin Bunde, AL Goldberger, P Ch Ivanov, C-K Peng, and H Eugene Stanley. Scaling in nature: from dna through heartbeats to weather. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 273:46–69, 1999.
- [34] C-K Peng, Sergey V Buldyrev, Shlomo Havlin, Michael Simons, H Eugene Stanley, and Ary L Goldberger. Mosaic organization of dna nucleotides. *Physical review e*, 49(2):1685, 1994.
- [35] Jagadish Shukla. Predictability in the midst of chaos: A scientific basis for climate forecasting. *Science*, 282(5389):728–731, 1998.
- [36] N. Vandewalle M. Ausloos, P. Boverous. The moving averages demystified. *Physica A*, 269, 1999.
- [37] Marcelo A Moret, GF Zebende, E Nogueira Jr, and MG Pereira. Fluctuation analysis of stellar x-ray binary systems. *Physical Review E*, 68(4):041104, 2003.
- [38] Jens Feder. *Fractals*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [39] Jan W Kantelhardt, Stephan A Zschiegner, Eva Koscielny-Bunde, Shlomo Havlin, Armin Bunde, and H Eugene Stanley. Multifractal detrended fluctuation analysis of nonstationary time series. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 316(1):87–114, 2002.
- [40] GF Zebende, MVS Da Silva, ACP Rosa, AS Alves, JCO De Jesus, and MA Moret. Studying long-range correlations in a liquid–vapor-phase transition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 342(1):322–328, 2004.
- [41] Paulo Duarte-Neto, Borko Stojić, Tatijana Stojić, Rosangela Lessa, Milorad V Milošević, and H Eugene Stanley. Multifractal properties of a closed contour: A peek beyond the shape analysis. *PLOS ONE*, 9(12):e115262, 2014.

-
- [42] Longfeng Zhao, Wei Li, Chunbin Yang, Jihui Han, Zhu Su, Yijiang Zou, and Xu Cai. Multifractal and network analysis of phase transition. 2016.