UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E
BIOLOGIA

*Dinâmica crítica de modelos de
spin, autômatos celulares e
polipeptídeos*

Everaldo Arashiro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências. Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

RIBEIRÃO PRETO - SP
2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E
BIOLOGIA

*Dinâmica crítica de modelos de
spin, autômatos celulares e
polipeptídeos*

Everaldo Arashiro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de Concentração:
Física Aplicada à Medicina e Biologia

Orientador:
José Roberto Drugowich de Felício

RIBEIRÃO PRETO - SP
2005

*À minha mãe e ao meu avô pela
confiança em todos esses anos.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Roberto Drugowich de Felício, sob cuja orientação iniciei a minha vida acadêmica ainda no milênio passado, quando ainda fazia a minha graduação no curso de química. Agradeço a dedicação, a paciência, experiência passada tornando possível a elaboração e conclusão desta tese e principalmente a amizade durante todo esse período.

À “tia” Cláudia, uma grande amigona que me ajudou muito desde o início da minha iniciação científica.

À “dona dos resíduos químicos” Tânia Lassali.

Às minhas “mães” de plantão, “tia” Marlene (Maria Eduarda, Maria Isabela), Andréa (Beatriz e Carlos Eduardo) e Eliana (Henrique).

À “enérgica” Inês.

Ao companheiro de sala Henrique e ao amigo Leandro.

Aos técnicos do Departamento de Física e Matemática que por inúmeras vezes aborreci.

Às secretárias do Departamento de Física e Matemática, e ao pessoal da Seção de Graduação e da Pós-Graduação da FFCLRP que me agüentaram durante anos.

Aos meus parentes de Campo Grande.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Os ousados começam,
mas só os determinados terminam.

George Bernard Shaw

Resumo

ARASHIRO, E. **Dinâmica crítica de modelos de spin, autômatos celulares e polipeptídeos**, 2005. 98 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.

Nesse trabalho, são investigadas as propriedades dinâmicas de modelos da mecânica estatística na criticalidade. Inicialmente, trabalhando com modelos de spin e utilizando os conceitos de persistência global e de dimensão anômala da magnetização inicial, mostramos que o modelo de Baxter-Wu não está na mesma classe de universalidade dos modelos de Potts com quatro estados e de Ising com interação de três spins em uma direção, todos bidimensionais.

Na segunda parte da tese, estudamos o fenômeno de crescimento da superfície gerada pela deposição segundo as regras que definem os autômatos celulares probabilísticos propostos por Grassberger (modelos A e B). Esses dois autômatos não pertencem à classe de universalidade de Domany-Kinzel e apresentam novos expoentes críticos, cuja origem se deve à conservação de paridade. Determinamos o expoente de crescimento β_w , válido em tempos curtos, assim como os outros expoentes críticos associados ao crescimento de superfície (α e z). Nossas estimativas se comparam bem com os resultados obtidos a partir de razões de inteiros propostas por Jensen para os expoentes β , $\nu_{\parallel}$ e $\nu_{\perp}$.

Finalmente, investigamos a transição de fase entre o estado helicoidal e o estado desordenado (*random coil*) da polialanina e do fragmento peptídico PTH(1-34), que corresponde aos resíduos 1 a 34 da região aminoterminal do hormônio das paratireóides. Nosso cálculo, que leva em conta as interações entre todos os átomos da molécula, está baseado em uma abordagem de tempos curtos. Os resultados dessa análise indicam que a transição *helix-coil* das polialaninas e do PTH(1-34) é de segunda ordem e apontam para uma classe de universalidade para a transição *helix-coil* em homopolímeros e proteínas (partindo de um estado helicoidal).

Palavras-chave: Simulação Monte Carlo, dinâmica fora do equilíbrio, persistência global, modelo de crescimento, transição *helix-coil*.

Abstract

ARASHIRO, E. **Critical dynamics of spin models, cellular automata and polypeptides**, 2005. 98 p. Thesis (Doctoral) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.

In this work we investigated dynamic properties of statistical mechanical models at criticality. At first, using the concepts of global persistence and anomalous dimension of initial magnetization, we showed that the Baxter-Wu model does not belong to the same universality class as 4-state Potts model and Ising with multispin interaction in one direction.

In the sequence, we studied the roughening behavior generated by deposition governed by rules defined by probabilistic cellular automata proposed by Grassberger (A and B models). Those models are known do not belong to the Domany-Kinzel universality class. They are characterized by different exponents which are related to the parity conserving (PC). We estimated the growth exponent β_w , in short-time regimen, such as, other critical exponents associated to the surface growth (α and z). Our results are in good agreement with those expected for parity conserving universality class.

At last we studied the phase transition between the completely helical state and the random coil of the polyalanine, such as, for the 34-residue human parathyroid fragment PTH(1-34). Our short-time simulations of the helix-coil transition are based on a detailed all-atom representation of proteins. The results indicate that helix-coil transition in polyalanine and PTH(1-34) is a second-order phase transition and suggest a universality class to the helix-coil transition in homopolymer and (helical) proteins.

Keywords: Monte Carlo simulation, nonequilibrium dynamics, surface growth process, helix-coil transition.

Sumário

Resumo	i
<i>Abstract</i>	ii
Lista de figuras	vi
Lista de tabelas	xiii
Lista de siglas	xv
 Capítulo 1:	
Introdução	01
 Capítulo 2:	
Simulação em tempos curtos	
2.1 O método Monte Carlo	08
2.2 Dinâmica de tempos curtos	11

Capítulo 3:

Dinâmica crítica dos modelos de Baxter-Wu, Ising com interação de três spins e de Potts com 4 estados

3.1 Os modelos	19
3.2 Resultados	23
3.2.1 Determinação do expoente dinâmico θ_g	23
3.2.2 Determinação do expoente dinâmico z para os modelos de Potts com 4 estados e de Ising com interação de três spins ...	28
3.2.3 Determinação do expoente dinâmico θ para os modelos de Potts com 4 estados e de Ising com interação de três spins	32
3.2.4 Determinação da dimensão anômala x_0	35
3.3 Conclusões	36

Capítulo 4:

Crescimento de superfícies geradas por autômatos celulares de Grassberger

4.1 Autômatos celulares	37
4.2 Modelos A e B de Grassberger	44
4.3 Representação de interfaces	46
4.4 Resultados	52
4.5 Conclusões	60

Capítulo 5:

Dinâmica de tempos curtos em polipeptídeos

5.1	Polímeros e as proteínas	61
5.2	A estrutura das proteínas	68
5.3	Enovelamento de proteínas	73
5.4	Transição <i>helix-coil</i> em polipeptídeos	75
5.4.1	O modelo	77
5.4.2	Resultados	79
5.5	Conclusões	86

Capítulo 6:

Conclusões	87
-------------------------	----

Bibliografia	90
---------------------------	----

Lista de figuras

- Fig. 2.1:** Comportamento qualitativo da evolução temporal da magnetização partindo de um valor não nulo na criticalidade. 13
- Fig. 3.1:** Estados fundamentais dos modelos de BW, IMSTI e do Potts com 4 estados. 21
- Fig. 3.2:** Evolução temporal da probabilidade de persistência global com $m_0 = 0.000625$ para os modelos de BW, IMSTI e Potts com 4 estados. As barras de erro foram calculadas através da média de 5 séries de 20000 amostras. 25
- Fig. 3.3:** Valores de θ_g para diferentes valores da magnetização inicial, assim como o seu valor extrapolado para os modelos de Potts com 4 estados, BW e IMSTI. 26
- Fig. 3.4:** Gráfico da razão $F_2(t)$ em função do tempo para o modelo de Potts com 4 estados com o novo parâmetro de ordem e para o IMSTI, considerando-se o crescimento do segundo momento da magnetização a partir do estado desordenado ($m_0 = 0$) e o decaimento da magnetização a partir do estado ordenado ($m_0 = 1$). As barras de erro foram calculadas a partir de 5 séries de 20000 amostras e são menores que os símbolos. 29

Fig. 3.5: Comportamento temporal de $R(t)$ para as redes $L = 20, 30, 40, 50, 60$ e 90 (as linhas cheias de baixo para cima). As curvas $L = 30, 40, 50, 60$ e 90 (círculos) estão reescalada no tempo. O sistema partiu do estado ordenado, ou seja, $m_0 = 1$. As barras de erro, calculadas sobre 5 conjuntos de 500000 amostras, são menores do que os símbolos. O expoente z obtido para o modelo de Potts com 4 estados para o parâmetro de ordem proposto para cada colapso está mostrado na Tabela 3.4. **31**

Fig. 3.6: Estudo da correlação temporal da magnetização para o modelo de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem proposto e para IMTSI para a rede $L = 240$. A magnetização inicial do sistema é tomada aleatoriamente e as barras de erro foram calculadas sobre 5 conjuntos de 100000 amostras. **34**

Fig. 4.1: Ilustração de como o número da regra de um AC é obtido a partir de suas regras de atualização. **38**

Fig. 4.2: A evolução de um autômato celular partindo de um estado inicial todo zero, com exceção de um spin central na primeira linha. O spin 0 está sendo representado pela cor branca e o spin 1 pela cor preta. O exemplo da figura é do autômato celular da regra 30, cujas regras estão apresentadas logo após as 16 atualizações do autômato. **39**

Fig. 4.3: Classes de autômatos celulares determinísticos. Em A, temos a evolução para um estado homogêneo; em B evolução para estados simples ou configurações periódicas, em C formação de padrões caóticos e em D, estruturas complexas localizadas. **40**

Fig. 4.4: Diagrama de fases do autômato de Domany-Kinzel. **42**

Fig. 4.5: Os números (0 e 1) representam as variáveis de trabalho, para as quais se aplicam as regras de atualização do autômato. Os *kinks* são variáveis binárias que indicam a existência de paredes de domínios (passando de 0 para 1 ou o contrário). 44

Fig. 4.6: Padrão criado a partir de uma configuração inicial aleatória para um valor de p pequeno. (a) Corresponde ao modelo A com $p = 0.05$, e (b) ao modelo B com $p = 0.20$ 45

Fig. 4.7: Em (a) está apresentada a regra de atualização do modelo B de Grassberger, que atualiza a rede unidimensional de spins como mostrada em (b). A cada atualização do CA, a representação de spins é transformada em uma representação de *kinks* (c), e esses *kinks* correspondem às partículas que serão depositadas sobre a superfície. Em (d) mostramos o perfil obtido utilizando o mapeamento SOS e a altura média em $t = 5$. As flutuações em torno da altura média fornecem uma medida da rugosidade. 47

Fig. 4.8: Evolução da rugosidade com o tempo para uma simulação do modelo A de Grassberger com $L = 300$ e $p_c = 0.125$ 48

Fig. 4.9: Dependência da rugosidade de saturação e do tempo limite em função do tamanho da rede para o modelo A de Grassberger, $p_c = 0.125$ 49

Fig. 4.10: (a) Curvas obtidas para a rugosidade antes das transformações. (b) Curvas obtidas após a divisão por w_s de cada curva. (c) Após a segunda transformação, em que se faz uma transformação de escala no tempo (passando a trabalhar com t/t_x no eixo temporal) teremos um colapso das curvas em uma única curva. 51

Fig. 4.11: Gráfico log-log da evolução temporal da densidade de *kinks* ocupados nos modelo A e B para vários valores de p . O expoente crítico para o modelo A foi de $\delta = 0.276(8)$ e para o modelo B de $\delta = 0.271(5)$ 53

Fig. 4.12: Evolução da rugosidade com o tempo para uma simulação com $L = 15000$ para $t < t_x$ e 500 amostras do modelo A em $p_c = 0.125$ e outra para o modelo B em $p_c = 0.542$ 54

Fig. 4.13: Expoente de rugosidade α para o modelo A e para o modelo B de Grassberger. As linhas correspondem a regressão linear considerando uma lei de potência e fornecem os valores do expoente de rugosidade α 55

Fig. 4.14: Expoente dinâmico z para a representação de interfaces para o modelo A de Grassberger. É mostrada a evolução temporal da densidade $\rho(t)$ de amostras ativas, em sistemas de diversos tamanhos. A linha horizontal ressalta o valor $\rho = 0.5$ que corresponde ao tempo limite t_x . No detalhe é mostrado o tempo limite t_x em função do tamanho dos sistemas. 56

Fig. 4.15: Expoente dinâmico z para a representação de interfaces para o modelo B de Grassberger. É mostrada a evolução temporal da densidade $\rho(t)$ de amostras ativas, em sistemas de diversos tamanhos. A linha horizontal ressalta o valor $\rho = 0.5$ que corresponde ao tempo limite. No detalhe é mostrado o tempo limite t_x em função do tamanho dos sistemas. 57

Fig. 4.16: Colapso das curvas $w(L,t) \times t$ para o modelo A de Grassberger. Em (a) observamos várias curvas para diferentes tamanhos de sistema; em (b), realizamos a normalização das rugosidades de saturação; em (c), normalizamos o tempo, obtendo uma única curva colapsada. 58

Fig. 4.17: Colapso das curvas $w(L,t) \times t$ para o modelo B de Grassberger.	59
Fig. 5.1: As unidades (moléculas) que se ligam são chamadas de monômeros e a macromolécula que eles originam são os polímeros (do grego <i>poly</i> = muitos e <i>meros</i> = partes).	62
Fig. 5.2: Estrutura geral dos α -aminoácidos, com exceção da prolina que é um aminoácido cíclico. O grupo R (vermelho), ou cadeia lateral, ligado ao carbono α (azul) é diferente para cada aminoácido.	63
Fig. 5.3: Formação de uma ligação peptídica (sombreada em azul) em um dipeptídeo.	66
Fig. 5.4: A estrutura do pentapeptídeo alanileucilglicilcisteilserina, ou Ala-Leu-Gly-Cys-Ser. Os peptídeos são nomeados começando pelo resíduo aminoterminal, este, por convenção, é colocado na extremidade esquerda do peptídeo. As ligações peptídicas estão sombreadas em azul e os grupos R em vermelho.	67
Fig. 5.5: Estrutura da proteína descrita em quatro níveis. (Figura adaptada de <i>Lehninger Principles of Biochemistry</i> ¹⁰⁵).	68
Fig. 5.6: Desnaturação protéica de uma proteína nativa.	69
Fig. 5.7: Representação da estrutura de uma cadeia polipeptídica em hélice- α orientada à direita. (a) As linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio. (b) Representação em fita. (Figura adaptada de <i>Biochemistry</i> de Reginald H. Garrett and Charles M. Grisham) ¹⁰⁶	70

Fig. 5.8: A forma- β é uma proteína alongada que, diferentemente da hélice- α , não tem ponte de hidrogênio entre os membros da mesma cadeia. Ela pode ser de dois tipos: a paralela (as duas seqüências de aminoácidos têm orientações iguais) e a anti-paralela (as duas seqüências de aminoácidos têm orientações opostas). (Figura adaptada de *Lehninger Principles of Biochemistry*¹⁰⁵). **70**

Fig. 5.9: (a) O grupo peptídico planar. Cada ligação peptídica tem um caráter de dupla-ligação devido à ressonância e não pode girar. O oxigênio carbonila tem uma carga parcial negativa e o nitrogênio amida uma carga parcial positiva, perfazendo um pequeno dipolo elétrico. Note que os átomos de oxigênio e o hidrogênio no plano estão de lados opostos da ligação C – N, ou seja, uma configuração trans. (b) Em uma cadeia polipeptídica, três ligações separam os carbonos α . As ligações N – C $_{\alpha}$ e C $_{\alpha}$ – C podem girar, com ângulos de ligação designados por ϕ e ψ respectivamente. Uma rotação limitada pode ocorrer ao redor de dois dos três tipos de ligação em uma cadeia polipeptídica. As ligações C – N nos grupos peptídicos planares (sombreados em azul), que perfazem um terço de todas as ligações do esqueleto, não são livres para girar. Outras ligações simples no esqueleto também podem ter a sua rotação diminuída dependendo do tamanho e da carga dos grupos R. (c) Por convenção, ϕ e ψ são, ambos, definidos como 0° quando as duas ligações peptídicas que flanqueiam um carbono α estão no mesmo plano. Em uma proteína esta conformação é proibida pela sobreposição estérica entre um oxigênio carbonila e um átomo de hidrogênio α -amino. (Figura adaptada de *Lehninger Principles of Biochemistry*¹⁰⁵). **72**

Fig. 5.10: Um gráfico de Ramachandran. Estão mostradas as conformações teoricamente permitidas dos peptídeos (hélice- α e folhas- β), definidas pelos valores de ϕ e ψ **73**

Fig. 5.11: Representação bidimensional do enovelamento tipo funil. A largura do funil representa a entropia da cadeia. A energia e a fração de contatos nativos são representadas pela profundidade do funil. A rugosidade revela as barreiras de energia decorrentes da formação de estado metaestáveis¹⁰⁹. O estado *molten globule* é o estado intermediário compacto que precede a forma enovelada. (Figura adaptada de *Lehninger Principles of Biochemistry*¹⁰⁵). **74**

Fig. 5.12: A seqüência dos aminoácidos do PTH(1-34). 76

Fig. 5.13: Gráfico log-log do decaimento do parâmetro de ordem em função do tempo para diferentes temperaturas. (a) Polilalanina com 10 resíduos, (b) polialanina com 20 resíduos, (c) polialanina com 40 resíduos e (d) para PTH(1-34). 80

Fig. 5.14: Gráfico log-log do decaimento de q_H na temperatura crítica. (a) Comportamento do parâmetro de ordem para os três tamanhos da polialanina e (b) comportamento para o PTH(1-34). 83

Fig. 5.15: Comportamento da derivada temporal do logaritmo de q_H em função do tempo em gráfico log-log. (a) Polialanina com 10 resíduos; (b) polialanina com 20 resíduos; (c) polialanina com 40 resíduos e (d) PTH(1-34). Relações de escala indicam que a inclinação da curva é dada por $1/v_z$ 84

Fig. 5.16: Gráfico log-log do segundo cumulante para polialaninas de comprimento de 10, 20 e 40 resíduos e PTH(1-34) nas suas respectivas temperaturas críticas. A região mostrada foi a que melhor apresentou o comportamento linear. 85

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Expoente da persistência global θ_g para os modelos bidimensionais de BW, IMTSI e Potts com 4 estados.	27
Tabela 3.2: Expoentes θ e z para os modelos bidimensionais de BW, IMTSI e Potts com 4 estados.	27
Tabela 3.3: Expoente dinâmico z para os modelos bidimensionais de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem alternativo e do IMTSI.	29
Tabela 3.4: Valores do expoente dinâmico z obtido pelo melhor colapso de $R(t)$ para o modelo de Potts com 4 estados para o parâmetro de ordem proposto.	32
Tabela 3.5: Expoente dinâmico θ para os modelos bidimensionais de Potts com 4 com o novo parâmetro de ordem e do IMTSI.	34
Tabela 3.6: Dimensão anômala x_0 para os modelos BW, IMTSI e Potts com 4 estados.	35
Tabela 4.1: Valores dos expoentes β , α e z para os modelos A e B de Grassberger.	60

Tabela 5.1: Grupos R alifáticos, não polares.	64
Tabela 5.2: Grupos R aromáticos.	64
Tabela 5.3: Grupos R polares mas não carregados.	65
Tabela 5.4: Grupos R carregados positivamente.	65
Tabela 5.5: Grupos R carregados negativamente.	66
Tabela 5.6: Temperatura crítica para a polialanina com 10, 20 e 40 monômeros e para o PTH(1-34).	81
Tabela 5.7: Expoentes obtidos para as polialanina e para PTH(1-34) das equações (5.9) (5.10) (5.11). Nas duas últimas colunas estão os valores de β e d_v obtidos a partir das quantidades anteriores.	85

Lista de siglas

Ala	Alanina
BW	Baxter-Wu
CA	Autômato Celular
DKCA	Autômato Celular de Domany-Kinzel
DP	Percolação Direcionada
IMTSI	Modelo de Ising com Interação de Três Spins
PC	Conservação de Paridade
PTH	Hormônio das paratiróides
PTH(1-34)	Fragmento peptídico que corresponde aos resíduos 1 a 34 da região aminoterminal do hormônio das paratiróides
SOS	Sólido-sobre-sólido

Capítulo 1

Introdução

As transformações entre os vários estados da matéria são um dos eventos mais interessantes observados na natureza. Em tais transformações, conhecidas como transições de fase, foram descobertas regularidades¹ que desafiaram os estudiosos do campo por quase um século. Em contrapartida, o avanço conseguido nessa área foi tão importante que suas aplicações nos dias atuais são diversificadas e incluem desde terremotos^{2,3,4} até ecologia^{5,6,7}, passando por economia^{8,9,10} saúde^{11,12,13,14,15} e bioquímica^{16,17,18,19}.

O estudo sistemático de fenômenos críticos começou em 1869 com o trabalho experimental de Andrews²⁰, observando através de medidas do comportamento crítico de dióxido de carbono um forte espalhamento da luz nas proximidades do ponto crítico. Este fenômeno foi denominado de opalescência crítica. Quatro anos mais tarde as primeiras idéias consistentes a respeito de transições de fase foram estabelecidas por van der Waals²¹, em tese de doutorado. Ele apresentou uma teoria que descreve a continuidade dos estados líquido e gasoso. Os principais ingredientes daquela descrição estão presentes também na abordagem de Curie-Weiss²² para descrever a transição

ferromagnética, ou seja, o desaparecimento da magnetização no ponto crítico, ou temperatura de Curie, obedecendo uma lei de potência. Além disso, ao descrever a sua equação de estado em termos das variáveis reduzidas (lei dos estados correspondentes), van der Waals lançou as bases de uma teoria universal para as transições de fase. O significado dessa descoberta para a física de baixas temperaturas pode ser medido pelo prêmio Nobel concedido a Kamerlingh Onnes pela liquefação do Hélio (1913).

Em 1925, Ernst Ising²³ publicou o artigo que se tornaria a base para uma grande quantidade de pesquisas contemporâneas no campo das transições de fase. O modelo de Ising, proposto a ele por Wilhelm Lenz, consiste em um sistema de átomos arranjados numa rede cristalina regular, os quais são descritos apenas por suas variáveis de spin $\sigma_i = \pm 1$, interagindo entre si (primeiros vizinhos) de forma que a energia de spins paralelos seja diferente da energia de spins antiparalelos. A solução analítica encontrada por Ising para esse modelo no caso unidimensional não mostrava a existência de transição de fase, o que o levou a concluir que não existiria transição de fase também para dimensões maiores. Mas anos depois, Peierls²⁴ mostrou que em duas dimensões já ocorreria transição de fase e o modelo foi resolvido analiticamente em duas dimensões por Onsager²⁵. Apesar da simplicidade do modelo de Ising, a solução exata para o caso tridimensional, e mesmo para o caso bidimensional submetido à ação de um campo magnético externo, permanecem como desafios para a mecânica estatística. O modelo bidimensional é o primeiro caso não trivial, solúvel exatamente, em que a transição de fase é completamente explicada em termos das interações interatômicas, podendo-se afirmar que o comportamento singular observado é consequência de um fenômeno cooperativo intimamente relacionado com as interações microscópicas. O modelo de Ising apresenta uma multiplicidade de interpretações que o tornam uma ferramenta ainda mais poderosa e fascinante na investigação dos diversos tipos de transições de fase. Por exemplo, os estados do spin no modelo de Ising podem ser considerados como uma indicação de ocupação de diferentes tipos de átomos num dado sítio da rede

cristalina. Tal abordagem permite a simulação do comportamento de ligas magnéticas. Por sua vez, quando o estado do spin assinala a presença ou ausência de uma molécula numa determinada célula tem-se um modelo conhecido como gás de rede²⁶.

Nas últimas décadas o estudo dos fenômenos críticos tem se expandido bastante e atualmente compreende diversos tipos de abordagem. A abordagem analítica prima pela construção de métodos matemáticos que conduzam à solução exata de modelos teóricos. As propriedades físicas dos sistemas são obtidas através das relações estabelecidas pela mecânica estatística. As soluções exatas de modelos não triviais como Ising 2-D²⁵, Heisenberg unidimensional²⁷ e os modelos de seis e de oito vértices²⁸ são as maiores conquistas no capítulo dos modelos solúveis exatamente.

Um método que explora exclusivamente a simetria do modelo e a analiticidade das transformações no espaço de parâmetros (J, J', H) foi desenvolvido por Wilson e Fisher²⁹ – o grupo de renormalização (GR) – e se mostrou bastante eficiente na descrição dos fenômenos críticos. Esse tipo de abordagem não fornece soluções exatas, mas analisa como o sistema se comporta diante de certas transformações de escala, fornecendo informações relevantes acerca de suas propriedades universais³⁰. O grupo de renormalização^{29,31} pode ser considerado o responsável pelo importante avanço dentro do estudo de transições de fase e fenômenos críticos nas últimas décadas.

Apesar do avanço de diversas técnicas analíticas hoje disponíveis, as simulações numéricas, por sua vez, manifestam-se como parceiras fundamentais no avanço das técnicas para investigação das transições de fase. Recentemente, a alta velocidade de processamento e o acesso fácil aos computadores permitiram que as simulações numéricas se tornassem ferramentas rotineiras da mecânica estatística. Para enfatizar a importância de cálculos numéricos, basta dizer que ainda não se sabe a solução analítica exata do modelo de Ising em três dimensões, mas de simulações numéricas todas as suas características são conhecidas. Ao contrário dos experimentos

reais, as simulações investigam sistemas bem definidos microscopicamente onde todos os parâmetros são controlados e observados durante o experimento. Assim, em alguns casos, as simulações fornecem a base para o entendimento de resultados conhecidos experimentalmente, ou seja, do ponto de vista macroscópico. Outras vezes geram os dados “experimentais”, dificilmente obtidos em condições reais, que podem ser comparados à teoria. Além da sua relativa simplicidade de aplicação, as simulações computacionais ainda dispõem de uma habilidade única para ilustrar e iluminar relações conceitualmente básicas. Em particular, no estudo de fenômenos críticos pode-se obter informações mais detalhadas e precisas do que as disponíveis por sistemas investigados em experimentos reais.

Desde os primeiros avanços na área computacional até os dias de hoje, tanto a dinâmica molecular^{32,33} quanto o método Monte Carlo^{34,35,36,37,38} têm contribuído de forma significativa para a compreensão dos fenômenos críticos. No caso das simulações Monte Carlo, por exemplo, para modelos reversíveis, qualquer uma das três formas de atualização dos spins (Metropolis³⁴, Glauber³⁹ ou banho térmico) conduz, após um número suficiente de passos de Monte Carlo, a uma situação em que a probabilidade de encontrar o sistema em uma configuração com uma dada energia depende da densidade de estados (uma propriedade intrínseca do sistema) e do fator de Boltzmann (*ensemble* canônico). A partir desse conhecimento, é possível gerar médias das grandezas físicas de interesse para qualquer temperatura⁴⁰. O problema com esses *updates* é que a atualização é feita em um spin de cada vez, significando portanto uma operação local. Quando o sistema está em uma temperatura próxima da temperatura crítica, o comprimento de correlação torna-se comparável ao tamanho do sistema e as configurações obtidas com essas alterações locais ficam muito correlacionadas (*critical slowing down*)⁴¹. Isso dificulta o movimento no espaço de fases e faz com que em alguns casos apenas uma parte daquele espaço seja visitada, conduzindo a uma quebra artificial da ergodicidade. Para superar essas limitações, abordagens mais sofisticadas têm sido propostas, sendo as principais a técnica do *cluster* de Swendsen e Wang⁴² e a do *ensemble* multicanônico⁴³.

Mais recentemente, porém, um novo método foi proposto para evitar os problemas do alentecimento crítico (*critical slowing down*). Trata-se das simulações em tempos curtos, que conseguem extrair informações acerca das propriedades críticas dinâmicas e estáticas das transições de fase quando o comprimento de correlação ainda é pequeno, comparado com o tamanho do sistema. Essa abordagem foi investigada depois que Janssen *et al.*⁴⁴, baseados na teoria do grupo de renormalização, mostraram a existência de universalidade e *scaling* muito antes do sistema atingir o equilíbrio termodinâmico. Esse comportamento foi também detectado em simulações feitas por Huse⁴⁵, que de forma independente também chegou a um novo expoente crítico dinâmico θ que caracteriza um comportamento anômalo da magnetização para tempos muito curtos. Esse comportamento ficou conhecido como o escorregão crítico inicial e decorre aparentemente da validade da teoria de campo médio para um intervalo muito curto de tempo no qual o comprimento de correlação ainda é pequeno, o que foi confirmado por Huse⁴⁵. Ocorre porém que a teoria de Janssen *et al.*⁴⁴ contém muito mais do que o expoente θ . Eles desenvolveram toda uma teoria de escala que estende para a região de tempos curtos os célebres expoentes críticos estáticos (β e ν) além do expoente crítico dinâmico z . Com isso, tornou-se possível investigar, trabalhando com o sistema fora do equilíbrio, tanto as propriedades críticas dinâmicas quanto as estáticas sem os incômodos do *critical slowing down*.

É importante ressaltar que a investigação de sistemas fora do equilíbrio ganhou força nos anos 80 quando os autômatos celulares (CA) passaram a ser largamente explorados pelos físicos estatísticos.

Nesse trabalho estudamos a persistência global⁴⁶ nos modelos de Baxter-Wu (BW)^{47,48}, Ising com interação de três spins (IMTSI) em uma direção^{49,50} e Potts com 4 estados^{51,52}. Estes modelos pertenceriam a mesma classe de universalidade, por apresentarem as mesmas características de simetria e expoentes estáticos β e ν . No entanto observamos que os expoentes da persistência global são os mesmos apenas para os modelos de Potts com 4 estados e de Ising com Interação de três spins. Para o modelo de Baxter-Wu, o

resultado é discrepante, fato que também ocorre com a dimensão anômala da magnetização inicial (x_0).

Na segunda parte da tese, estudamos o fenômeno de crescimento da superfície^{53,54} gerada pela deposição segundo as regras que definem os autômatos celulares probabilísticos propostos por Grassberger^{55,56} (modelos A e B). O interessante nesses dois autômatos celulares é que eles não pertencem à classe universalidade da percolação direcionada (DP). Eles são protótipos de uma nova classe de universalidade, conhecida como conservação de paridade (PC). Determinamos o expoente de crescimento β_w , válido em tempos curtos, assim como os outros expoentes críticos associados ao crescimento de superfície (α e z). Todos os valores encontrados são satisfatórios quando comparados com os resultados esperados para modelos pertencentes à classe de universalidade PC.

Por fim, utilizamos o comportamento crítico em tempos curtos para investigar a transição *helix-coil* em um modelo que leva em consideração todos os átomos de uma cadeia de polialanina. Mostramos que na temperatura crítica a evolução da conformação completamente helicoidal para o estado aleatório pode ser descrito por relações de escala que permitem estimar expoentes críticos pertinentes. Tendo em vista que os resultados dependem pouco do tamanho da cadeia, o presente estudo abre uma nova possibilidade para caracterizar a transição em proteínas. A aplicação da mesma técnica para o fragmento peptídico PTH(1-34) que corresponde aos resíduos 1-34 da região amino-terminal do hormônio das paratireóides suporta a universalidade da transição *helix-coil* em homopolímeros e proteínas hélicas.

O trabalho está organizado da seguinte forma: no Capítulo 2 são descritos o método Monte Carlo convencional e a abordagem que explora as propriedades críticas em tempos curtos. No Capítulo 3, estimamos o expoente de persistência global e a dimensão anômala da magnetização inicial para os modelos bidimensionais de Potts com 4 estados, Baxter-Wu e Ising com interação de três spins em uma direção. No Capítulo 4, investigamos os autômatos celulares de Grassberger (modelos A e B) utilizando um

mapeamento dos autômatos em um modelo de crescimento do tipo sólido-sobre-sólido (SOS). No Capítulo 5, apresentamos uma nova forma de investigar a transição *helix-coil* em polipeptídeos, utilizando simulações Monte Carlo em tempos curtos. Finalmente, no Capítulo 6, apresentamos as nossas conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Simulação em tempos curtos

Como as transições de fase, os conceitos de universalidade e as relações entre os expoentes críticos decorrentes da hipótese de homogeneidade para energia livre são temas amplamente discutidos em diversos textos^{1,26, 35,57}, nesta tese vamos partir do método de simulação Monte Carlo e a sua extensão para o estudo da dinâmica crítica em tempos curtos.

2.1 O método Monte Carlo

Tem sido de extrema importância em diversas áreas científicas a técnica de simulação de Monte Carlo (MC) para resolver problemas probabilísticos de sistemas complexos, que dificilmente são solúveis por meio de outras técnicas. O termo Monte Carlo foi introduzido por von Neumann e S. Ulan como um código secreto para referir-se a um trabalho que estavam desenvolvendo em Los Alamos durante a Segunda Guerra Mundial, para aplicar a problemas

relacionados a bomba atômica⁵⁸. A denominação do método faz alusão ao cassino de Monte Carlo, no principado de Mônaco, famosa por seus cassinos e jogos de roleta.

Mas foi depois que Metropolis e seus colaboradores³⁴ publicaram seu trabalho sobre discos duros em duas dimensões, o método de simulação Monte Carlo ganhou uma importância ímpar na investigação de sistemas em diversos campos da física, particularmente na física estatística.

A partir de uma configuração inicial o método gera recursivamente novas configurações de acordo com uma dinâmica pré-estabelecida que, no caso de sistemas em equilíbrio, conduz à distribuição de Gibbs. Em outras palavras, gera-se uma cadeia de Markov através do espaço de fases tal que a frequência em que uma dada configuração do sistema é amostrada corresponde à adequada probabilidade (dada pelo fator de Boltzmann no caso do ensemble canônico). A seqüência de estados construída por esse processo, segue uma trajetória no espaço das configurações. O tempo nesse caso refere-se ao “tempo de Monte Carlo”, o que significa o tempo necessário para que na média cada spin seja visitado e eventualmente atualizado uma vez. Pode-se escrever a equação mestra para $P_n(t)$ que é a probabilidade de o sistema ser encontrado no estado n num dado instante de tempo t como:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = \sum_{m \neq n} [P_m(t)W_{m \rightarrow n} - P_n(t)W_{n \rightarrow m}] , \quad (2.1)$$

onde $W_{n \rightarrow m}$ é a taxa de transição do estado n para o estado m ($n \rightarrow m$). No equilíbrio $\partial P_n(t)/\partial t = 0$, e para isso é suficiente (mas não necessário) que

$$P_n(t)W_{n \rightarrow m} = P_m(t)W_{m \rightarrow n} . \quad (2.2)$$

Qualquer taxa de transição que satisfaça o balanço detalhado, expresso na equação (2.2), pode ser considerada em uma simulação de Monte Carlo. É por isso que diferentes dinâmicas (Metropolis, Glauber, banho térmico) têm sido amplamente empregadas em mecânica estatística.

Os erros estatísticos são inerentes às simulações, uma vez que a simulação trata apenas um número finito e pequeno de amostras. Além disso, as transições de fase só ocorrem em sistemas infinitos, o que significa que há necessidade de uma teoria que transfira as informações dos sistemas finitos para o limite termodinâmico. Na verdade, sistemas finitos apresentam reminiscências da transição de fase e estudos sistemáticos em função do tamanho do sistema podem levar a resultados para a transição de fase que se deseja estudar.

Na década de 70, Fisher⁵⁹ e colaboradores desenvolveram uma teoria de escala para sistemas finitos. Tal teoria é muito útil para guiar a extrapolação para o limite termodinâmico dos resultados obtidos por simulações de Monte Carlo ou através da diagonalização da matriz de transferência⁶⁰ de sistemas finitos. De acordo com essa teoria, a energia livre em função das variáveis T e H de um sistema finito é dada pela função homogênea:

$$F(L, T) = L^{-(2-\alpha)/\nu} F(\tau L^{1/\nu}), \quad (2.3)$$

onde α e ν e F é uma função universal que envolve apenas a combinação $\tau L^{1/\nu}$ com $\tau = (T - T_c)/T_c$. A escolha para a variável de escala é motivada pela observação de que a divergência do comprimento de correlação, à medida que o sistema aproxima-se da transição de fase, é limitada pelo tamanho da rede L . Derivando-se apropriadamente a energia livre tem-se a forma de escala para várias funções termodinâmicas:

$$\begin{aligned} M &= L^{-\beta/\nu} M(\tau L^{1/\nu}) \\ \chi &= L^{\gamma/\nu} \chi(\tau L^{1/\nu}) \\ C &= L^{\alpha/\nu} C(\tau L^{1/\nu}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Esse é um resultado importante, porque permite obter os expoentes críticos a partir de simulações em sistemas finitos, realizadas na temperatura crítica ($\tau = 0$).

2.2 Dinâmica de tempos curtos

Durante muito tempo acreditou-se não haver um comportamento universal nos sistemas críticos dinâmicos não termalizados, ou seja, quando as configurações do sistema ainda não obedecem à distribuição de Boltzmann. E por isso os expoentes críticos eram calculados numericamente somente a partir da geração de configurações no equilíbrio. O problema é que, nas vizinhanças da temperatura crítica, as correlações são de longo alcance o que torna cada vez mais oneroso obter as configurações descorrelacionadas para fazer as médias termodinâmicas. Esse foi um dos principais motivos para o interesse pelos trabalhos de Huse⁴⁵ e Janssen *et al*⁴⁴ que descobriram um comportamento universal muito antes que o sistema pudesse atingir o equilíbrio. Tudo se passa como se o tempo funcionasse como o comprimento, na teoria de escala para sistemas finitos. Esse novo enfoque, que tem sido chamado na literatura de simulação em tempos curtos, abriu um leque de alternativas antes não disponíveis para o estudo das propriedades dinâmicas. Um exemplo é a determinação do expoente crítico dinâmico z , tão difícil de obter por outros métodos que, no caso do modelo de Potts com 4 estados, tem estimativas publicadas⁶¹ variando entre 2 e 4. Entretanto, as informações contidas nos primeiros passos das simulações têm revelado outras particularidades. Esse é o caso do expoente θ , associado ao crescimento anômalo da magnetização remanescente, no caso de sistemas bruscamente resfriados para a temperatura crítica.

Pode-se dizer que o sistema sofre um efeito de memória da magnetização inicial e por isso mesmo os primeiros autores de trabalhos nessa área julgavam que a preparação das amostras era indispensável para a observação desse fenômeno. Mais tarde, Tomé e de Oliveira⁶² mostraram que o efeito de memória também pode ser acompanhado estudando-se a correlação temporal da magnetização das amostras sem fixar a magnetização inicial, a única restrição residindo no valor médio (nulo) da magnetização das

amostras. Isso tornou a obtenção numérica do expoente associado a esse fenômeno menos custosa e mais eficiente.

O crescimento anômalo da magnetização é descrito por uma lei de potências universal dada por:

$$M(t) \propto m_0 t^\theta, \quad (2.5)$$

onde m_0 é a magnetização inicial e θ é o novo expoente crítico dinâmico.

O crescimento acontece devido ao pequeno comprimento de correlação espacial verificado no início da observação (longe do equilíbrio). Existe no sistema uma competição entre o crescimento de domínios e a flutuação. O tamanho médio do domínio representa o comprimento de correlação inicial. No estágio inicial da evolução temporal, o tamanho do domínio é pequeno e irá crescer, enquanto que o efeito da flutuação é pequeno. Uma magnetização inicial nula não altera essa situação, mas uma magnetização inicial não nula faz com que existam mais sementes para domínios de determinado tipo de spin. Como consequência esses domínios crescem mais rapidamente originando então o crescimento inicial da magnetização.

Depois de algum tempo, esses domínios saturam e as flutuações tornam-se mais fortes. Assim, a magnetização atinge o seu valor máximo e passa a decrescer de acordo com o conhecido comportamento universal do regime de tempos longos. Primeiramente um decaimento tipo lei de potência,

$$M(t) \propto t^{-\beta/\nu z}, \quad (2.6)$$

onde β e ν são expoentes estáticos e z é o expoente crítico dinâmico; e em seguida um decaimento exponencial:

$$M(t) \propto \exp(-t/\xi_t), \quad (2.7)$$

onde ξ_t é o comprimento de correlação temporal. A Fig. 2.1 ilustra essa evolução temporal da magnetização.

Fig. 2.1: Comportamento qualitativo da evolução temporal da magnetização partindo de um valor não nulo na criticalidade.

Deve ser ressaltado que o expoente θ em alguns modelos exibe valores negativos, como nos modelos bidimensionais de Baxter-Wu⁶³, Ising com interação de três *spins* em uma direção⁶⁴ e Blume-Capel⁶⁵.

Sabe-se que sistemas dinâmicos em regime de tempos longos, ou seja, em equilíbrio termodinâmico, apresentam invariância de escala na temperatura crítica. Para sistemas magnéticos, como o modelo de Ising, a seguinte forma de escala dinâmica é conhecida para uma dada quantidade física O :

$$O(t, \tau, L) = b^{-x} O(b^{-z} t, b^{1/\nu} \tau, b^{-1} L), \quad (2.8)$$

onde t é o tempo, $\tau \sim (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, L é o tamanho da rede do sistema considerado e b é o fator de escala. Os expoentes ν e x são expoentes críticos estáticos e z é o expoente dinâmico, que caracteriza o comportamento *slowing down* do sistema próximo à temperatura crítica, relacionando as correlações temporal e espacial de acordo com a expressão:

$$\xi_t \propto \xi^z. \quad (2.9)$$

É importante ressaltar que essa relação de escala dinâmica (2.8), embora válida em regimes de tempos longos, apresenta-se independente das condições iniciais e por isso não é capaz de descrever o comportamento dos sistemas longe do equilíbrio térmico.

Uma relação de escala generalizada para o regime de tempos curtos foi derivada por Janssen *et al* em uma análise do grupo de renormalização até segunda ordem em ε para sistemas de tamanho finito. Ela se escreve:

$$M^{(k)}(t, \tau, L, m_0) = b^{-k\beta/\nu} M^{(k)}(b^{-z}t, b^{1/\nu}\tau, b^{-1}L, b^{x_0}m_0), \quad (2.10)$$

onde $M^{(k)}$ refere-se ao k ésimo momento da magnetização, t é a evolução temporal, b é um fator de escala espacial arbitrário, $\tau = (T-T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, L é o tamanho linear da rede, m_0 é a magnetização inicial, β e ν são expoentes estáticos, z é o expoente dinâmico, e x_0 é a dimensão anômala da magnetização inicial, capaz de descrever a dependência do comportamento de escala com as condições iniciais do sistema. De acordo com a expressão (2.10) o operador m_0 possui uma dimensão de escala x_0 diferente da dimensão da magnetização no equilíbrio, que é dada por $x_0 = \beta/\nu$. De fato, x_0 é um novo expoente crítico independente que não pode ser expresso em termos das relações de escala entre os expoentes estáticos e o expoente dinâmico z , mas está diretamente relacionado com o expoente θ da seguinte forma:

$$x_0 = \beta/\nu + z\theta. \quad (2.11)$$

Por outro lado, a análise do grupo de renormalização apresenta não somente $m_0 = 0$ como ponto fixo da transformação, mas também $m_0 = 1$. Ambos os pontos revelam comportamentos de escala, e particularmente no caso $m_0 = 1$, quando $\tau = 0$ e $L \rightarrow \infty$ recupera-se o comportamento descrito na equação (2.6).

Com o crescente conhecimento adquirido sobre os novos expoentes críticos dinâmicos, é possível afirmar que o estudo dinâmico em tempos curtos tem ampliado o entendimento do fenômeno críticos, além de proporcionar uma nova alternativa para o cálculo do expoente crítico dinâmico⁶⁶ e também para os outros expoentes críticos estáticos⁶⁷.

A estimativa numérica do expoente z a partir do estudo dinâmico em tempos curtos^{68,69} pode ser feita investigando-se o comportamento do quarto cumulante de Binder dependente do tempo, na temperatura crítica, com $m_0 = 0$:

$$U(t, \tau = 0, L) = 1 - \frac{M^{(4)}}{3(M^{(2)})^2} . \quad (2.12)$$

O cálculo dos momentos $M^{(2)}$ e $M^{(4)}$ nesse caso é feito como média sobre amostras e não sobre estados de Gibbs, como ocorre nas simulações usuais.

As equações (2.10) e (2.12) fornecem a seguinte relação de escala para sistemas finitos na temperatura crítica:

$$U(t, L) = U(b^{-z}t, b^{-1}L) \quad (2.13)$$

e o expoente z é facilmente obtido a partir do ajuste de escala, ou seja, ajustando-se o fator de escala temporal b^z de modo que os dois lados da expressão (2.13) colapsem. Em outras palavras, o cumulante pode ser escrito como uma função de apenas uma variável:

$$U(t, L) = f(t / L^z) . \quad (2.14)$$

Da mesma forma podem-se obter outras duas funções de escala:

$$M^{(2)}(t, 0, L) = L^{-2\beta/\nu} g^{(2)}(t / L^z) , \quad (2.15)$$

$$\partial_\tau \ln M^{(2)}(t, \tau, L) |_{\varepsilon=0} = L^{1/\nu} h(t / L^z) , \quad (2.16)$$

e uma vez conhecido o valor de z pode-se obter β/ν e ν (re)escalando-se respectivamente as funções (2.15) e (2.16) para diferentes tamanhos de rede.

O estudo do comportamento do segundo momento da magnetização também é uma ferramenta bastante importante na investigação de sistemas em regime de tempos curtos. Na temperatura crítica tem-se que:

$$M^{(2)}(t, L) \propto L^{-d} , \quad (2.17)$$

onde d é dimensão do sistema, e a partir da relação de escala para sistemas finitos deduz-se que essa grandeza exhibe um comportamento em lei de potências dado pela expressão:

$$M^{(2)}(t) \propto t^{(d-2\beta/\nu)/z} . \quad (2.18)$$

Nesse caso, quando o valor de z é conhecido não são necessários dois tamanhos de rede diferentes e a obtenção dos expoentes estáticos é feita diretamente pela inclinação da curva $M^{(2)}(t)$ em função do tempo ($\log M^{(2)} \times \log t$).

O cálculo dinâmico dos expoentes estáticos também pode ser feito no estado ordenado ($m_0 = 1$), caso em que as flutuações são bem menores. A forma de escala para esse caso é simplesmente:

$$M^{(k)}(t, \tau, L) = b^{-k\beta/\nu} M^{(k)}(b^{-z}t, b^{1/\nu}\tau, b^{-1}L) \quad (2.19)$$

se colocarmos $b = t^{1/z}$ e $L \rightarrow \infty$ obteremos,

$$M(t, \tau) = t^{-\beta/\nu z} F(t^{1/\nu z} \tau) \quad (2.20)$$

então na temperatura crítica $\tau = 0$ o decaimento terá um comportamento do tipo lei de potências $M(t) \sim t^{-\beta/\nu z}$ que é observado longe do equilíbrio. Mas se $\tau \neq 0$, a lei de potência será modificada pela função de escala $F(t^{1/\nu z} \tau)$. Explorando esse fato, tem-se uma maneira eficiente para se determinar a temperatura crítica dos modelos que passam por transição de fase.

E a derivada da equação (2.19) também apresenta uma lei de potências permitindo estimar a razão $1/\nu z$:

$$\partial_{\tau} \ln M(t, \tau) |_{\tau=0} = t^{1/(\nu z)} \partial_{\tau'} \ln F(\tau') |_{\tau'=0} . \quad (2.21)$$

Numericamente, a evolução temporal de $M(t)$ e $M^{(2)}(t)$ é calculada da seguinte maneira:

$$M(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i S_i(t) \right\rangle, \quad (2.22)$$

$$M^{(2)}(t) = \frac{1}{N^2} \left\langle \left(\sum_i S_i \right)^2 \right\rangle, \quad (2.23)$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média sobre amostras e não sobre estados de Gibbs. Isso é feito evoluindo uma amostra por vez, armazenando em vetores convenientes a contribuição para cada variável que está sendo medida.

O expoente dinâmico z também pode ser obtido com condições iniciais mistas⁷⁰, ou seja, trabalhando com $m_0 = 1$ e $m_0 = 0$ da seguinte forma: para o cálculo do segundo momento (2.18) as amostras são preparadas com a magnetização inicial igual a zero e para o cálculo do valor médio da magnetização utilizamos amostras totalmente ordenadas ($m_0 = 1$), que obedecem à Eq (2.6). Fazendo a razão $M^{(2)}(t)/M^2(t)$ teremos,

$$F_2(t, L) = \frac{M^{(2)}(t)_{m_0=0}}{M^2(t)_{m_0=1}} \propto t^{d/z}. \quad (2.24)$$

Como podemos notar, $F_2(t)$ requer duas simulações independentes.

Longe do equilíbrio, outro expoente crítico dinâmico foi proposto por Majumdar *et al*⁴⁶ analisando o comportamento da probabilidade de persistência global, denotada por $P(t)$, que é a probabilidade da magnetização não ter o seu sinal alterado até o instante t .

Na criticalidade, espera-se que $P(t)$ tenha comportamento do tipo potência:

$$P(t) \sim t^{-\theta_g}, \quad (2.25)$$

Em processos Markovianos, esse expoente não é independente dos demais já conhecidos, sendo determinado pela equação:

$$\theta_g z = -\theta z + \frac{d}{2} - \frac{\beta}{\nu}. \quad (2.26)$$

Em geral, entretanto, essa igualdade não se verifica e o novo expoente θ_g é independente dos demais.

Capítulo 3

Dinâmica crítica dos modelos de Baxter-Wu, Ising com interação de três spins e de Potts com 4 estados

3.1 Os modelos

O modelo de Potts com q estados é uma generalização do modelo de Ising (apenas duas energias, uma para vizinhos no mesmo estado e outra para vizinhos em estados diferentes) em que cada spin pode ter q estados.

A Hamiltoniana do modelo de Potts^{51,52} com q -estados é dada por

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta(\sigma_i, \sigma_j), \quad (3.1)$$

onde $\sigma_i = 0, 1, \dots, q-1$ e a soma é realizada sobre todos os pares de vizinhos mais próximos na rede e $\delta(\sigma_i, \sigma_j)$ é o delta de Kronecker.

O modelo de Potts tem q estados fundamentais equivalentes onde todos os spins da rede estão em um mesmo estado q e apresenta transição de segunda ordem para $q \leq 4$ em duas dimensões e para $q \leq 2$ em três dimensões. O acoplamento crítico é ⁵²

$$K_c = \log(1 + \sqrt{q}) . \quad (3.2)$$

O modelo de Baxter-Wu foi introduzido por Wood e Griffiths⁷¹ e resolvido exatamente no contexto de mecânica estatística de equilíbrio por R.J. Baxter e F.Y. Wu^{47,48} em 1973. Trata-se de um modelo bidimensional onde as variáveis são do tipo Ising ($\sigma_i = \pm 1$) e residem em uma rede triangular.

A Hamiltoniana contém interações entre os 3 spins que formam os vértices de cada triângulo e com o campo magnético quando ele existir.

$$H = -J \sum_{\langle i,j,k \rangle} \sigma_i \sigma_j \sigma_k - h \sum \sigma_i . \quad (3.3)$$

Já no caso do modelo bidimensional IMTSI em uma das direções, a Hamiltoniana é dada por,

$$-\beta H = \sum_{\langle i,j \rangle} \{ K_y \sigma_{i,j} \sigma_{i+1,j}, \sigma_{i+2,j} + K_x \sigma_{i,j} \sigma_{i,j+1} \} , \quad (3.4)$$

onde $\sigma_i = \pm 1$ são as variáveis de Ising e K_x, K_y são as constantes de acoplamento no espaço da rede quadrado.

O modelo bidimensional BW em campo nulo e o modelo bidimensional IMTSI no caso isotrópico ($K_x = K_y = K_c$) possuem a mesma temperatura crítica, dada por

$$K_c = \frac{J}{k_B T_c} = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) = 0.4406867... \quad (3.5)$$

que coincide também com a temperatura crítica do modelo bidimensional de Ising convencional.

Os modelos de Baxter-Wu (BW) e de Ising com interação de três spins (IMTSI) em uma das direções apresentam simetria semi-global uma vez que a Hamiltoniana é simétrica por inversão de todos os spins de duas sub-redes quaisquer, das três sub-redes em que a rede original pode ser decomposta.

O estado fundamental dos modelos de Potts com 4 estados, BW e IMTSI é quatro vezes degenerado⁷². Para os modelos BW e IMTSI um deles é o estado ferromagnético $\{+, +, +\}$ e as outras três configurações são do estado ferrimagnético $\{+, -, -\}$, $\{-, +, -\}$ e $\{-, -, +\}$. E, enquanto o modelo BW é definido em uma rede triangular, as variáveis dos modelos IMTSI e Potts-4 estão em uma rede retangular.

BW	IMTSI	Potts com 4 estados

Fig. 3.1: Estados fundamentais dos modelos de BW, IMSTI e do Potts com 4 estados.

Pelo fato dos modelos BW e IMTSI apresentarem a mesma simetria e o mesmo grau de degenerescência do estado fundamental do modelo de Potts⁵¹ com 4 estados supunha-se que esses três modelos estivessem na mesma classe de universalidade. De fato, todos eles apresentam os mesmos expoentes críticos estáticos

$$\alpha = \nu = 2/3 \text{ e } \beta = 1/12. \quad (3.6)$$

Entretanto, quando se aprofunda o estudo desses modelos, vêm à tona diferenças entre expoentes sub-dominantes, responsáveis por correções de escala, que em última análise estão relacionados à boa ou má convergência dos resultados obtidos com *finite size scaling*. Essas diferenças sutis apareceram pela primeira vez em estudo de invariância conforme⁷³.

Vale ressaltar que em recente estudo em tempos curtos do modelo de Baxter-Wu⁶³ pudemos observar que o valor do expoente da correlação temporal da magnetização (θ) é claramente distinto daquele apresentado pelo modelo de Potts com 4 estados⁷⁴, por sua vez semelhante ao obtido para o IMTSI⁶⁴. Devido a esse fato decidimos estimar o expoente da persistência global θ_g e da dimensão anômala x_θ para os três modelos em questão.

Para o modelo de Potts com 4 estados além de utilizar o seu parâmetro de ordem convencional que é dado por^{67,74}

$$M(t) = \frac{1}{L^2(q-1)} \left\langle \sum_i (q \delta_{\sigma_i(t),1} - 1) \right\rangle. \quad (3.7)$$

estamos propondo um parâmetro de ordem alternativo, dado por

$$M'(t) = \frac{1}{L^2} \left\langle \sum_{topo} (\delta_{\sigma_i(t),0} - \delta_{\sigma_i(t),1}) \right\rangle, \quad (3.8)$$

proposto por Vanderzande⁷⁵ para investigar o modelo Z_5 ,

3.2 Resultados

Utilizamos nessa investigação a dinâmica de banho térmico (*heat-bath*), obedecendo condições periódicas de contorno e trabalhamos com redes bidimensionais de tamanho 120, 180 e 240 para a estimativa dos expoentes. As temperaturas críticas são conhecidas exatamente.

3.2.1 Determinação do expoente dinâmico θ_g

A persistência global⁴⁶, denotada por $P(t)$, é a probabilidade da magnetização não ter o seu sinal alterado até o instante t . Na criticalidade, espera-se que $P(t)$ tenha comportamento do tipo lei de potência:

$$P(t) \sim t^{-\theta_g}, \quad (3.9)$$

Em processos Markovianos, esse expoente não é independente dos demais já conhecidos, sendo determinado pela equação:

$$\theta_g z = -\theta z + \frac{d}{2} - \frac{\beta}{\nu}. \quad (3.10)$$

Em geral, entretanto, essa igualdade não se verifica e o novo expoente θ_g é independente dos demais.

Para estimar o expoente θ_g a magnetização inicial das amostras deve ser cuidadosamente preparada com valor de m_0 pequeno e preciso. O valor de θ_g é obtido fazendo o delicado limite para $m_0 \rightarrow 0$.

Se para os modelos BW e IMTSI a preparação da magnetização inicial das amostras é algo trivial, para o modelo de Potts com 4 estados se faz necessário um melhor detalhamento. Primeiramente os sítios são ocupados com igual probabilidade (1/4) com os estados $\sigma_i = 0, 1, 2, 3$. Após este procedimento ajustamos, o valor da magnetização até que ela assuma valor nulo. A partir deste instante se trabalharmos com o parâmetro de ordem convencional escolhemos δ sítios ocupados por $\sigma_i = 0, 2$ ou 3 e substituímos por $\sigma_i = 1$, magnetização inicial (m_0) é então dada por

$$m_0 = \frac{4\delta}{3L^2}. \quad (3.11)$$

e caso seja adotado o parâmetro de ordem alternativo escolhemos δ sítios ocupados por $\sigma_i = 2$ ou 3 e o substituímos por $\sigma_i = 0$, sendo a magnetização inicial (m_0) dado por

$$m_0 = \frac{\delta}{L^2} \quad (3.12)$$

A seguir mostramos o comportamento da probabilidade de persistência global quando $m_0 = 0.000625$ em gráfico log-log para os modelos de BW, IMTSI e Potts com 4 estados com os parâmetros de ordem convencional e o alternativo com $L = 240$. As barras de erro foram calculadas a partir de 5 conjuntos de 20000 amostras e são menores que os símbolos.

Fig. 3.2: Evolução temporal da probabilidade da persistência global com $m_0 = 0.000625$ para os modelos de BW, IMTSI e Potts com 4 estados. As barras de erro foram calculadas através da média de 5 séries de 20000 amostras.

Já na Fig 3.3 apresentamos as estimativas do expoente θ_g dos modelos de Potts com 4 estados, BW e IMTSI para $4 \cdot 10^{-4} < m_0 < 5 \cdot 10^{-3}$ e de seu valor no limite de $m_0 \rightarrow 0$ para rede de tamanho 240.

Fig. 3.3: Valores de θ_g para diferentes valores da magnetização inicial, assim como o seu valor extrapolado para os modelos de Potts com 4 estados, BW e IMTSI.

Na tabela a seguir são mostrados os valores extrapolados de θ_g para $L = 120, 180$ e 240 para os três modelos estudados.

Tabela 3.1: Expoente da persistência global θ_g para os modelos bidimensionais de BW, IMTSI e Potts com 4 estados.

Modelo	θ_g		
	L = 120	L = 180	L = 240
IMTSI	0.469(6)	0.470(5)	0.471(5)
BW	0.620(5)	0.618(5)	0.619(4)
Potts-4 (parâmetro de ordem M)	0.469(4)	0.472(6)	0.475(5)
Potts-4 (parâmetro de ordem M')	0.470(5)	0.473(6)	0.474(7)

Podemos observar pela figura Fig. 3.2 que as curvas para os modelos de Potts com 4 estados com os dois parâmetros de ordem e o IMTSI são paralelas entre si, possuindo portanto coeficientes angulares muito próximos. O mesmo não ocorre com o modelo BW que apresenta um decaimento mais pronunciado e por isso, como pode ser visto na Tabela 3.1, o valor de θ_g é bem diferente dos outros dois modelos. Os valores de θ_g para os três tamanhos de rede mostram que os efeitos de tamanho de rede finita são menores do que os erros estatísticos.

A discrepância entre os modelos para um expoente dinâmico já havia sido observado anteriormente^{63,64,74} para o caso do expoente θ . Na tabela abaixo apresentamos esses resultados juntamente como o expoente dinâmico z para esses três modelos.

Tabela 3.2: Expoentes θ e z para os modelos bidimensionais de BW, IMTSI e Potts com 4 estados.

Modelo	Expoente	
	θ	z
IMTSI ⁶⁴	-0.03(1)	2.3(1)
BW ⁶³	-0.186(2)	2.294(6)
Potts-4 (parâmetro de ordem M) ⁷⁴	-0.047(3)	2.290(3)

Embora o IMTSI⁶⁴ e o modelo de Potts com 4 estados, com o parâmetro de ordem original, já exibissem expoentes θ e z com valores próximos entre si, decidimos estimar novamente aqueles expoentes para o IMTSI em função da maior incerteza observada nos resultados de Simões e Drugowich de Felício⁶⁴. Além disso, para verificar a consistência do novo parâmetro de ordem do Potts-4, estaremos reobtendo θ e z nesse caso. Vale ressaltar que a nova determinação do expoente z para o Potts-4 foi feita também com a técnica proposta por Soares *et al*⁷⁶, baseada na variável adimensional introduzida por de Oliveira⁷⁷. Estimativas mais precisas para os expoentes θ e z são importantes para o cálculo da dimensão anômala da magnetização (x_0) que pode estar relacionada ao operador marginal presente nos modelos de Potts-4 e IMTSI mas ausente no modelo de Baxter-Wu.

3.2.2 Determinação do expoente dinâmico z para os modelos de Potts com 4 estados e de Ising com interação de três spins

Para a determinação do expoente crítico dinâmico z , decidimos trabalhar com a grandeza⁷⁰,

$$F_2(t, L) = \frac{M^{(2)}(t)_{m_0=0}}{M^2(t)_{m_0=1}} \propto t^{d/z}, \quad (3.13)$$

introduzida no capítulo 2.

Na figura a seguir, mostramos em escala logarítmica o comportamento da grandeza F_2 para os modelos de Potts com 4 estados (usando o parâmetro de ordem de Vanderzande⁷⁵) e para o IMTSI, em redes com $L = 120, 180$ e 240 . As médias e o desvio padrão foram tomados sobre 5 simulações independentes, com 20000 amostras cada uma.

Fig. 3.4: Gráfico da razão $F_2(t)$ em função do tempo para o modelo de Potts com 4 estados com o novo parâmetro de ordem e para o IMTSI, considerando-se o crescimento do segundo momento da magnetização a partir do estado desordenado ($m_0 = 0$) e o decaimento da magnetização a partir do estado ordenado ($m_0 = 1$). As barras de erro foram calculadas a partir de 5 séries de 20000 amostras e são menores que os símbolos.

Aplicando esse método obtivemos através da inclinação das retas da figura 3.4 os valores do expoente z que estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 3.3: Expoente dinâmico z para os modelos bidimensionais de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem alternativo e do IMTSI.

Modelo	z		
	L = 120	L = 180	L = 240
IMTSI	2.293(5)	2.290(8)	2.292(4)
Potts-4 (parâmetro de ordem M')	2.296(5)	2.295(5)	2.294(3)

Para o modelo de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem proposto também adotamos uma outra abordagem para calcular o valor de z , trabalhando com a proposta de Soares *et al*⁷⁶ que também explora o comportamento em tempos curtos para estimar o expoente crítico dinâmico z . Essa abordagem é conhecida como *finite-size dynamical scaling approach* (FSDSA), e a análise da relaxação é feita, a partir uma quantidade introduzida por P. M. C. de Oliveira⁷⁷ para sistemas em equilíbrio.

Sabe-se que, para uma dada quantidade P , a relação de escala dinâmica pode ser escrita como:

$$P(b^{1/\nu}\tau, b^y H, b^{-z}t, b^{-1}L) = b^{-\phi} P(\tau, H, t, L) , \quad (3.14)$$

onde b é o fator de escala, τ é a temperatura reduzida, H é o campo magnético e L o tamanho da rede . Os expoentes ν , y e z são expoentes críticos e ϕ é a dimensão anômala da quantidade P . Em geral, quando $\phi = 0$, a variável P é candidata a uma função de escala. Segundo P.M.C de Oliveira⁷⁷, a quantidade

$$R(t) = \left\langle \text{senal} \left(\frac{1}{L^{d-1}} \sum_{topo} (\delta_{\sigma_i(t),0} - \delta_{\sigma_i(t),1}) \right) \text{senal} \left(\frac{1}{L^{d-1}} \sum_{base} (\delta_{\sigma_i(t),0} - \delta_{\sigma_i(t),1}) \right) \right\rangle, \quad (3.15)$$

apresenta dimensão de escala $\phi = 0$. O parâmetro R é obtido como uma média sobre as tampas $(d-1)$ -dimensionais. Em 2 dimensões tais tampas são linhas, distantes $L/2$ uma da outra, em rede de tamanho L . Assim, a equação de escala para essas quantidades pode ser escrita da seguinte maneira:

$$R(b^{1/\nu}\tau, b^y H, b^{-z}t, b^{-1}L) = b^0 R(\tau, H, t, L) \quad (3.16)$$

Considerando $H = 0$ e supondo que o sistema esteja na criticalidade, $\tau = 0$, pode-se obter o expoente crítico dinâmico z reescalando, no tempo, redes de tamanhos distintos.

Investigamos o comportamento de escala das quantidades $R(t)$ para o modelo de Potts com 4 estados. As médias para a obtenção de cada curva foram feitas com 5 conjuntos de 50.0000 amostras.

A Fig. 3.5 mostra a evolução temporal da quantidade R para as redes $L = 20, 30, 40, 50, 60, 90$ (linhas cheias de baixo para cima no gráfico) e os círculos correspondem as redes $L = 30, 40, 50, 60, 90$ respectivamente reescaladas no tempo sobre as curvas cheias.

Fig. 3.5: Comportamento temporal de $R(t)$ para as redes $L = 20, 30, 40, 50, 60$ e 90 (as linhas cheias de baixo para cima). As curvas $L = 30, 40, 50, 60$ e 90 (círculos) estão reescalada no tempo. O sistema partiu do estado ordenado, ou seja, $m_0 = 1$. As barras de erro, calculadas sobre 5 conjuntos de 500000 amostras, são menores do que os símbolos. O expoente z obtido para o modelo de Potts com 4 estados para o parâmetro de ordem proposto para cada colapso está mostrado na Tabela 3. 4.

Os melhores resultados de z , obtido através o teste⁷⁸ do χ^2 , para os diferentes colapsos estão mostrados na tabela a seguir.

Tabela 3. 4: Valores do expoente dinâmico z obtido pelo melhor colapso de $R(t)$ para o modelo de Potts com 4 estados para o parâmetro de ordem proposto.

	$L_2 \rightarrow L_1$				
	$30 \rightarrow 20$	$40 \rightarrow 30$	$50 \rightarrow 40$	$60 \rightarrow 50$	$90 \rightarrow 60$
z	2.27(5)	2.28(4)	2.28(5)	2.29(3)	2.28(3)

Os resultado obtidos através dos colapsos de $R(t)$ estão em boa concordância com os resultados apresentados anteriormente usando o $F_2(t)$, assim como o resultado para o modelo de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem convencional⁷⁴ $z = 2.290(3)$

3.2.3 Determinação do expoente dinâmico θ para os modelos de Potts com 4 estados e de Ising com interação de três spins

Talvez a maior contribuição dos trabalhos de Huse⁴⁵ e Janssen *et al*⁴⁴ tenha sido a descoberta de um novo expoente dinâmico, independente de todos os outros até então conhecidos. Esse novo expoente θ governa o comportamento tipo potência da magnetização em função do tempo, conhecida como *critical initial slip*.

Esse comportamento anômalo da magnetização em função do tempo pode ser descrito por uma lei de potências universal dada por:

$$M(t) \propto m_0 t^\theta, \quad (3.17)$$

onde m_0 é a magnetização inicial e θ o novo expoente crítico dinâmico.

Nesse trabalho, utilizamos a técnica de Tomé e de Oliveira⁶² inicialmente proposta para modelos que apresentam simetria *up-down*, posteriormente estendida para modelos com outras simetrias⁷⁹. Eles mostram que esse expoente pode ser calculado a partir da correlação temporal da magnetização em amostras com configurações iniciais aleatórias que também exibem comportamento de lei de potência,

$$C = \langle M(t)M(0) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j S_i(t) S_j(0) \right\rangle \propto t^\theta. \quad (3.18)$$

evitando a necessidade da preparação inicial das amostras com magnetização pequena e diferente de zero e a delicada extrapolação numérica para o caso $m_0 \rightarrow 0$. O resultado desse procedimento é que as incertezas calculadas são menores e o tempo de processamento é menor.

A figura 3.6 mostra em escala logarítmica o comportamento da grandeza $C(t)$ para o modelo de Potts com 4 estados, quando se usa o parâmetro de ordem de Vanderzande⁷⁵ e também para o IMTSI na rede $L = 240$.

Fig. 3.6: Estudo da correlação temporal da magnetização para o modelo de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem proposto e para IMTSI para a rede $L = 240$. A magnetização inicial do sistema é tomada aleatoriamente e as barras de erro foram calculadas sobre 5 conjuntos de 100000 amostras.

As inclinações dessas curvas fornecem respectivamente os valores de $\theta = -0.046(9)$ e $-0.047(8)$ para os modelos de Potts com 4 estados e de IMTSI. Na tabela seguinte apresentamos os valores de θ para as demais redes.

Tabela 3.5: Expoente dinâmico θ para os modelos bidimensionais de Potts com 4 com o novo parâmetro de ordem e do IMTSI.

Modelo	θ		
	$L = 120$	$L = 180$	$L = 240$
IMTSI	-0.047(7)	-0.046(7)	-0.047(8)
Potts-4 (parâmetro de ordem M')	-0.045(8)	-0.046(3)	-0.046(9)

Esses resultados estão de acordo com a conjectura de Okano *et al*⁸⁰ segundo a qual o θ para esse modelo deveria ser negativo e próximo de zero

3.2.4 Determinação da dimensão anômala x_0

Após o cálculo dos expoentes θ e z , a dimensão anômala x_0 foi estimada para os três modelos estudados, de acordo com a equação,

$$x_0 = \theta z + \beta \nu. \quad (3.19)$$

Na tabela a seguir são apresentados os resultados para x_0 , usando como valores de θ e z os constantes na Tabela 3.2 para o modelo BW (rede de tamanho 240). Para o IMTSI e o Potts com 4 estados (novo parâmetro de ordem) foram utilizadas as estimativas constantes nas Tabelas 3.3 e 3.5 também para a rede 240. Os valores de β e ν são aqueles conjecturados para os três modelos ($\nu = 2/3$ e $\beta = 1/12$).

Tabela 3.6: Dimensão anômala x_0 para os modelos BW, IMTSI e Potts com 4 estados.

Modelo	x_0
BW	-0.302(6)
IMTSI	0.017(18)
Potts-4 (parâmetro de ordem M')	0.019(21)

Como decorrência do valor do expoente θ , a dimensão anômala do modelo BW é também diferente das estimativas obtidas para os modelos IMTSI e Potts com 4 estados (usando o parâmetro de ordem de Vanderzande⁷⁵) que possuem valores que incluem o zero no intervalo de validade (característica de

operador marginal, aquele que tem a dimensão de escala igual à dimensionalidade do sistema e cujo efeito não é ampliado nem diminuído por operações do grupo de renormalização). O expoente x_0 para o modelo de Potts com 4 estados com o parâmetro de ordem convencional já havia sido calculado por da Silva e Drugowich de Felício⁷⁴ mas o valor encontrado $x_0 = 0.0176(75)$ excluía o zero do intervalo de validade.

Estes resultados comprovam que o modelo de BW não pertence à mesma classe de universalidade dos modelos IMTSI e de Potts com 4 estados e sugerem que as simulações em tempos curtos conseguem revelar propriedades que no equilíbrio são muito difíceis de captar.

3.3 Conclusões

Ao estimarmos o expoente dinâmico θ_g dos modelos BW e IMTSI através da evolução temporal da probabilidade da persistência global verificamos que ao contrário do que ocorre como IMTSI o valor do θ_g para o modelo BW é completamente diferente do modelo de Potts com 4 estados.

Confirmamos que o modelo IMTSI além do expoente θ_g possui o valor do expoente dinâmico z e o da correlação da magnetização θ em boa concordância com o modelo de Potts com 4 estados. Isso indica que os dois modelos pertencem à mesma classe de universalidade.

Por fim calculamos a dimensão anômala x_0 para os modelos BW, IMTSI e Potts com 4 estados. Para os dois últimos modelos a dimensão anômala ficou muito próxima de zero enquanto que para o modelo de BW x_0 apresentou um valor notoriamente negativo.

Os nossos resultados⁸¹ sugerem que o modelo de BW não pertence à mesma classe de universalidade dos modelos IMTSI e de Potts com 4 estados e que essa discrepância é evidente nas simulações fora do equilíbrio.

Capítulo 4

Crescimento de superfícies geradas por autômatos celulares de Grassberger

4.1 Autômatos celulares

Autômatos celulares (CA) são modelos matemáticos utilizados no estudo de uma grande variedade de sistemas caracterizados por interações locais, com aplicações nas áreas de física, química e biologia entre outras^{82,83,84,85,86,87}. Pode-se definir um autômato celular como um conjunto de variáveis discretas dispostas sobre sítios de uma rede, caracterizando assim um espaço também discreto. A evolução temporal de um autômato dá-se através de uma dinâmica imposta, que atua sobre cada variável da rede levando em conta apenas a vizinhança mais próxima do sítio no qual está localizada essa variável. A dinâmica pode ser dada por regras locais probabilísticas ou determinísticas. Todos os sítios da rede são atualizados

simultaneamente, e cada atualização corresponde a um passo de tempo. Assim, o tempo também é definido de forma discreta.

Os autômatos celulares foram introduzidos pelo matemático John Neumann⁸⁸ na década de 1960, levando em conta sugestões de Stanislaw Ulam, numa tentativa de modelar processos naturais de auto-reprodução.

Os autômatos celulares determinísticos em uma dimensão foram profundamente estudados por Stephen Wolfram⁸², em 1983. A idéia básica era encontrar os estados correspondentes para a atualização de cada célula em $t+1$ baseado nos valores da sua vizinhança (à sua esquerda, à direita e o seu próprio valor). Sendo o número de regras possíveis é dado por k^{kz} para k estados e z vizinhos considerados. Teremos $2^{2^3} = 256$ autômatos celulares elementares, sendo cada um interpretado por um número binário de 8-bits. Essa família de 256 autômatos celulares elementares é conhecida como “regras de Wolfram”, e os números associados com cada regra como “notação de Wolfram”.

Por exemplo a regra descrita por : $111 \rightarrow 0, 110 \rightarrow 0, 101 \rightarrow 0, 100 \rightarrow 1, 011 \rightarrow 1, 010 \rightarrow 1, 001 \rightarrow 1$ e $000 \rightarrow 0$, é associado ao número binário 01101110, que é igual a $2 + 4 + 8 + 16$, ou seja 30, sendo portanto chamada de regra 30.

111	110	101	100	011	010	001	000
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
0	0	0	1	1	1	1	0
128	64	32	16	8	4	2	1
16 + 8 + 4 + 2							= 30
Regra 30							

Fig. 4.1: Ilustração de como o número da regra de um AC é obtido a partir de suas regras de atualização.

Na figura seguinte é mostrado o padrão formado pela regra 30, para uma cadeia de $L = 31$ e com evolução de 16 passos de tempo. Os sítios ocupados estão mostrados em preto e os vazios em branco.

Regra 30

Fig. 4.2: A evolução de um autômato celular partindo de um estado inicial todo zero, com exceção de um spin central na primeira linha. O spin 0 está sendo representado pela cor branca e o spin 1 pela cor preta. O exemplo da figura é do autômato celular da regra 30, cujas regras estão apresentadas logo após as 16 atualizações do autômato.

Stephen Wolfram⁸², também classificou os autômatos de acordo com as propriedades dinâmicas que eles apresentavam

Classe I: O autômato celular evolui para estado homogêneo.

Classe II: O estado estacionário destes modelos corresponde a um ciclo periódico de padrões. Os periódicos podem ser de vários tamanhos, mas, em geral, não são muitos longos.

Classe III: Estes modelos apresentam comportamento equivalente a uma dinâmica caótica, já que não se observa nenhuma periodicidade, obtendo-se uma sucessão aleatória de padrões, sem que haja uma estrutura interna que persista no tempo.

Classe IV: Nesta classe de modelos, temos a formação de padrões complexos que não tem uma periodicidade óbvia. Porém observa-se a existência de estruturas persistentes, localizadas ou que viajam (se propagam na rede) que não aparecem na classe III.

a. Regra 136 (10001000)

b. Regra 23 (00010111)

d. Regra 90 (01011010)

d. Regra 184 (10111000)

Fig. 4.3: Classes de autômatos celulares determinísticos. Em (a), temos a evolução para um estado homogêneo; em (b) evolução para estados simples ou configurações periódicas, em (c) formação de padrões caóticos e em (d), estruturas complexas localizadas.

De modo geral Wolfram teve o mérito de ser o primeiro a demonstrar que um autômato celular pode exibir comportamento complexo mesmo com regras locais. Sua classificação demonstra que tais regras podem levar a uma espécie de auto-organização, o que contribuiu inicialmente para uma maior compreensão de fenômenos de formação espontânea de padrões.

Mas foram Domany e Kinzel⁸⁹ que introduziram os autômatos celulares probabilísticos em 1984, considerando que as variáveis aleatórias discretas σ_i poderiam assumir dois valores, tal como nos autômatos estudados por Wolfram. Domany e Kinzel introduziram taxas de transição probabilísticas, $\omega_i(\sigma_i | \sigma')$ e $\omega_{DK}(\sigma_i | \sigma'_{i-1}, \sigma'_{i+1})$ e que assumem uma forma totalística,

$$p_0 \equiv \omega(1|00) = 0 \quad p_1 \equiv \omega(1|10) = \omega(1|01); \quad p_2 \equiv \omega(1|11)$$

$$\text{Obviamente, } \omega_{DK}(0 | \sigma'_{i-1}, \sigma'_{i+1}) = 1 - \omega_{DK}(1 | \sigma'_{i-1}, \sigma'_{i+1}).$$

O modelo possui regras locais de curto alcance, tal como o modelo de Ising, mas diferencia-se exatamente por possuir uma transição de fases em $d = 1$ (lembrando que a outra dimensão é a temporal). Dependendo dos valores de p_1 e p_2 , o autômato celular de Domany-Kinzel (DKCA) pode apresentar no regime estacionário tanto um estado absorvente, onde todos os sítios estão “congelados” no estado 0, quanto pode permanecer indefinidamente com uma densidade de sítios ativos no estado 1. Desse modo, o DKCA possui um único estado absorvente, e seu diagrama de fases possui uma linha de transição separando as fases congelada e ativa. Há uma conjectura afirmando que modelos com um estado absorvente devem pertencer genericamente à classe da percolação direcionada (DP)⁹⁰. As evidências numéricas confirmam essa conjectura^{91,92,93}, exceto para um dos pontos terminais, $(p_1 = 0.5, p_2 = 1)$, onde o comportamento assintótico pertence à classe de universalidade da percolação direcionada compacta (CDP)^{89,94,95}. Nesse ponto terminal, a

transição de fases é descontínua, pois, de fato, o sistema possui dois estados absorventes: o estado “congelado”, e o estado completamente ocupado. Em 1991 Martins *et al.*⁹⁶ encontraram uma nova fase no DKCA, que foi denominada fase caótica e é associada à propagação de danos envolvendo um par de autômatos. Essa transição para a fase caótica também pertence à classe DP, pois também é uma transição para um estado absorvente. Os resultados provenientes das simulações numéricas de Martins *et al.*⁹⁶ e de simulações feitas, posteriormente, por outros autores^{97,98} indicam que o diagrama de fases do DKCA exibe três fases: congelada, ativa e caótica.

Fig. 4.4: Diagrama de fases do autômato de Domany-Kinzel.

Mais recentemente, o autômato de Domany-Kinzel foi revisitado usando uma abordagem diferente^{54,91}, baseada no mapeamento do autômato em um modelo de crescimento do tipo sólido sobre sólido (SOS). Nessa formulação, o comportamento da rugosidade gerada pela deposição de partículas segundo as regras do autômato (1 = partícula; 0 = vazio) é estudado em função do tempo e do tamanho do sistema.

No caso do autômato de Domany-Kinzel, Atmam *et al*⁵⁴ obtiveram os expoentes de crescimento para esse modelo confirmando que eles são os da percolação direcionada.

Motivado por esses trabalhos, decidimos investigar, em colaboração com R. Dickman da UFMG, os autômatos A e B de Grassberger⁵⁵ que sabidamente não pertencem à classe de universalidade da percolação direcionada. O primeiro contato que tivemos com estes autômatos ocorreu durante a iniciação científica, estudando uma dinâmica proposta por Hinrichsen e Domany⁹⁹ que levava à propagação de dano mesmo em uma dimensão. Ao refazer as simulações descobrimos que a propagação de fato só ocorria se o *update* fosse feito de forma sincronizada¹⁰⁰. Decorrente ainda do envolvimento com o trabalho de Hinrichsen e Domany investigamos, em colaboração com os professores Tânia Tomé e Mário de Oliveira, do IFUSP, a propagação de dano e um modelo de Ising unidimensional por meio de uma dinâmica¹⁰¹ que interpola o *heat-bath* e o algoritmo de Hinrichsen e Domany⁹⁹. A alta temperatura a dinâmica é exatamente mapeada pelo DKCA. E usando a aproximação de campo médio e simulações Monte Carlo encontramos a linha crítica que separa a fase em que ocorre a propagação de danos daquela que as amostras são cicatrizadas¹⁰¹.

4.2. Modelos A e B de Grassberger

O modelo A de Grassberger⁵⁵ é uma combinação da regra 94 (segundo a notação de Wolfram) com a regra 22,

Modelo A

t	111	101	010	100	001	011	110	000
t+1	0	0	1	1	1	<div style="text-align: center;"> </div>		0
						0 com prob. p 1 com prob. 1-p		

e o modelo B⁵⁵ da regra 50 com a regra 122.

Modelo B

t	111	101	010	100	001	011	110	000
t+1	0	1	0	1	1	<div style="text-align: center;"> </div>		0
						1 com prob. p 0 com prob. 1-p		

Eles são protótipos de uma nova classe de universalidade, conhecida como PC (*parity conserving*).

O parâmetro de ordem nesses dois autômatos não é mais a densidade de partículas e sim a densidade de *kinks* (paredes de domínio entre a região de sítios ativos e os não ativos).

Fig. 4.5: Os números (0 e 1) representam as variáveis de trabalho, para as quais se aplicam as regras de atualização do autômato. Os *kinks* são variáveis binárias que indicam a existência de paredes de domínios (passando de 0 para 1 ou o contrário).

Em ambos os modelos A e B, as partículas (*kinks*) dos autômatos de Grassberger são conservadas, módulo 2.

$$\begin{array}{ll} X \rightarrow 3X & \text{reprodução} \\ 2X \rightarrow 0 & \text{aniquilação} \end{array}$$

A razão para que esses dois autômatos (A e B) pertençam a uma nova classe de universalidade se deve à existência de dois estados absorventes simétricos quando p for pequeno. O modelo A apresenta dois estados absorventes que consistem de linhas de 0 e 1. Já no modelo B o padrão é a presença de dois estados absorvente na forma de um tabuleiro de xadrez.

Fig. 4.6: Padrão criado a partir de uma configuração inicial aleatória para um valor de p pequeno. (a) Corresponde ao modelo A com $p = 0.05$, e (b) ao modelo B com $p = 0.20$.

4.3 Representação de interfaces

A partir de uma rede unidimensional finita, com L sítios indexados por $i = 1, 2, \dots, L$ faremos a deposição das partículas a cada instante de tempo, usando as regras do autômato de Grassberger, onde os *kinks* correspondem às partículas que serão depositadas na superfície, por analogia com o modelo SOS, portanto, independente da altura já atingida naquele sítio.

Para analisar o crescimento de superfícies, duas funções são importantes: a altura média e a rugosidade da superfície. Para uma rede unidimensional de tamanho L a altura média é dada por:

$$\bar{h}(t) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t), \quad (4.1)$$

onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i no tempo t . Se a taxa de deposição das partículas for constante, a altura média cresce linearmente com o tempo. A rugosidade $w(L, t)$ mede as flutuações da altura da interface, e é definida como:

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2}. \quad (4.2)$$

Na figura a seguir, apresentamos o esquema da deposição das partículas baseadas na atualização do CA que segue as regras do modelo B de Grassberger (exibidas na Fig. 4.7,a). Uma possível realização é mostrada na Fig. 4.7.b até o instante $t = 5$ (utilizando cores diferentes para o sistema em cada instante) e ao lado dela (na Fig. 4.7.c) a respectiva configuração de kinks que vai determinar a deposição na superfície (kink = 1 deposita uma partícula e kink = 0 não deposita). O crescimento da superfície está mostrado, também até o instante $t = 5$, na Fig. 4.7.d. ainda com cores para permitir a visualização detalhada da deposição.

Fig. 4.7: Em (a) está apresentada a regra de atualização do modelo B de Grassberger, que atualiza a rede unidimensional de spins como mostrada em (b). A cada atualização do CA, a representação de spins é transformada em uma representação de *kinks* (c), e esses *kinks* correspondem às partículas que serão depositadas sobre a superfície. Em (d) mostramos o perfil obtido utilizando o mapeamento SOS e a altura média em $t = 5$. As flutuações em torno da altura média fornecem uma medida da rugosidade.

Os conceitos de escala no estudo da rugosidade de superfícies possuem um surpreendente poder de predição. São simples de manipular e permitem relacionar quantidades e expoentes aparentemente independentes.

Para compreender os conceitos de escala é importante analisar o que acontece com a rugosidade de uma superfície durante o seu crescimento.

A Fig. 4.8 mostra um típico crescimento de superfície obtido por simulação numérica para a deposição de partículas. Podemos distinguir, nitidamente, duas regiões durante o crescimento da superfície. Primeiro, temos um intervalo de tempo onde a rugosidade cresce seguindo uma lei de potência

com o tempo. Podemos escrever que a rugosidade, para valores de $t \ll t_x$, onde t_x é chamado de tempo de saturação, possui a seguinte forma:

$$w(L,t) \sim t^\beta. \quad (4.3)$$

O expoente β_w , denominado de expoente de crescimento, caracteriza a dinâmica do crescimento da rugosidade. De modo geral, o comportamento da rugosidade divide-se em dois, separados por um tempo limite t_x . A rugosidade de superfície começa a saturar quando o tempo se aproxima de t_x . Para tempos maiores que t_x a rugosidade chega ao seu valor de saturação w_s .

Fig. 4.8: Evolução da rugosidade com o tempo para uma simulação do modelo A de Grassberger com $L = 300$ e $p_c = 0.125$.

Já a Fig. 4.9 mostra o comportamento das curvas de rugosidade para alguns tamanhos de rede L . Podemos observar que a rugosidade de saturação w_s e o tempo limite t_x dependem do tamanho da rede. Quanto maior a rede, maiores os valores de w_s e t_x . Se fizermos o gráfico de log-log de w_s em função de L veremos que o valor da rugosidade de saturação também obedece a uma lei de potência e esta relação pode ser escrita da seguinte forma:

$$w_s(L) \sim L^\alpha. \quad (4.4)$$

O expoente α é conhecido como expoente da rugosidade. O tempo limite também depende do tamanho da rede. Isto fica evidente se fizermos o gráfico log-log de t_x em função de L . A lei de potência para o tempo limite é:

$$t_x \sim L^z, \quad (4.5)$$

onde z é o chamado expoente dinâmico.

Fig. 4.9: Dependência da rugosidade de saturação e do tempo limite em função do tamanho da rede para o modelo A de Grassberger, $p_c = 0.125$.

A Fig. 4.10 mostra esquematicamente os procedimentos que permitem escrever uma relação de escala para a rugosidade de superfície proposta for Family e Vicsek¹⁰². Nas transformações realizadas, chegaremos à conclusão de que os expoentes α , β e z não são independentes. Na Fig. 4.10a temos a rugosidade para três valores diferentes de L . Quando dividimos w por w_s todas as curvas passam a saturar em um mesmo valor, mas em tempos de saturação diferentes (Fig. 4.10b). Matematicamente obtemos:

$$\frac{w(L,t)}{w_s(t)} \sim f\left[\frac{t}{t_x}\right]. \quad (4.6)$$

Na segunda transformação realizamos uma reescala do tipo t/t_x , correspondente a um deslocamento lateral das curvas. Utilizando as equações (4.4) e (4.5), obtemos:

$$w(L,t) \sim L^\alpha f\left[\frac{t}{L^z}\right]. \quad (4.7)$$

As curvas (Fig. 4.10c) agora passam a colapsar em uma única curva, caracterizada pela função de escala $f(u)$.

Fig. 4.10: (a) Curvas obtidas para a rugosidade antes das transformações. (b) Curvas obtidas após a divisão por w_s de cada curva. (c) Após a segunda transformação, em que se faz uma transformação de escala no tempo (passando a trabalhar com t/t_x no eixo temporal) teremos um colapso das curvas em uma única curva.

Analisando a figura Fig. 4.10 fica evidente que existem dois regimes diferentes de escala. Se $u \ll 1$ a função de escala varia segundo uma lei de potência, e se $u \gg 1$ a função permanece constante. A relação abaixo descreve isto:

$$f(u) = \begin{cases} u^\beta & \text{se } u \ll 1, \\ \text{constante} & \text{se } u \gg 1. \end{cases} \quad (4.8)$$

Se fizermos a aproximação de t_x pela esquerda e pela direita, temos:

$$w(t_x) \sim t_x^\beta \text{ (esquerda),}$$

$$w(t_x) \sim L^\alpha \text{ (direita),}$$

o que fornece $t_x^\beta = L^\alpha$. Portanto, utilizando (4.5) concluimos que

$$z = \frac{\alpha}{\beta_w}, \quad (4.9)$$

ou seja, os três expoentes críticos não são independentes entre si. Esta relação é válida em qualquer processo que obedeça a lei de escala (4.7).

4.4 Resultados

As probabilidades críticas dos modelos A e B de Grassberger foram obtidas a partir da evolução temporal da densidade de *kinks* (n_{kink}) na rede. Como se pode observar na Fig. 4.11, fora da probabilidade crítica, em um gráfico log-log de n_{kink} contra o tempo, as linhas apresentadas têm concavidade e somente na probabilidade crítica,

$$p_c = \begin{cases} 0.125 & \text{modelo A} \\ 0.542 & \text{modelo B} \end{cases} \quad (4.10)$$

temos uma reta que confirma a dependência $n_{\text{kink}} \sim t^\delta$ com,

$$\delta = \begin{cases} 0.276(8) & \text{modelo A} \\ 0.271(5) & \text{modelo B} \end{cases}. \quad (4.11)$$

Tanto os valores de p_c como do expoente δ estão de acordo com aqueles obtidos por Grassberger para esses dois modelos^{55,56}.

Fig. 4.11: Gráfico log-log da evolução temporal da densidade de *kinks* nos modelos A e B para vários valores de p . O expoente crítico estimado para o modelo A foi $\delta = 0.276(8)$ e para o modelo B $\delta = 0.271(5)$.

Uma vez confirmada a p_c para os dois modelos, começamos a empregar o mapeamento SOS para obter os expoentes de escala dos modelos de Grassberger,

O expoente β_w foi obtido diretamente da relação: $w(L, \infty) \sim t^{\beta_w}$, válida em tempos curtos, trabalhando com rede de tamanho $L = 15\,000$. As condições iniciais são distribuições aleatórias com 50% dos sítios ativos. A Fig. 4.12 ilustra esse cálculo.

Fig. 4.12: Evolução da rugosidade com o tempo para uma simulação com $L = 15000$ para $t \ll t_x$ e 500 amostras do modelo A em $p_c = 0.125$ e outra para o modelo B em $p_c = 0.542$.

A seguir, são obtidos os expoentes α e z com as relações $w(L, \infty) \sim L^\alpha$, válida em tempos longos e $t_x(L) \sim L^z$ na região intermediária. Trabalhamos com 10000, 5000, 3000, 2500, 1500, 1000 e 500 amostras no ponto crítico ($p_c = 0.542$ para o modelo B, $p_c = 0.125$ para o modelo A) em sistemas com $L = 50, 100, 150, 200, 300, 500$ e 1000 sítios, respectivamente. A rugosidade de saturação é obtida após todas as amostras atingirem o estado absorvente, fazendo a média dos valores finais das rugosidades.

Fig. 4.13: Expoente de rugosidade α para o modelo A e para o modelo B de Grassberger. As linhas correspondem à regressão linear considerando uma lei de potência e fornecem os valores do expoente de rugosidade α .

Para determinar o tempo limite, $t_x(L)$, acompanhamos o comportamento da fração de amostras com pelo menos um sítio ativo ao longo do tempo (Fig. 4.14 e Fig. 4.15). O tempo limite é definido como o momento no qual metade do número inicial de amostras atinge o estado congelado, na probabilidade crítica. No detalhe das Fig. 4.14 e Fig. 4.15, é mostrado o comportamento tipo lei de potência do tempo limite em função do tamanho do sistema; as inclinações destes gráficos correspondem ao expoente z .

Fig. 4.14: Expoente dinâmico z para a representação de interfaces para o modelo A de Grassberger. É mostrada a evolução temporal da densidade $\rho(t)$ de amostras ativas, em sistemas de diversos tamanhos. A linha horizontal resalta o valor $\rho = 0.5$ que corresponde ao tempo limite t_x . No detalhe é mostrado o tempo limite t_x em função do tamanho dos sistemas.

Fig. 4.15: Expoente dinâmico z para a representação de interfaces para o modelo B de Grassberger. É mostrada a evolução temporal da densidade $\rho(t)$ de amostras ativas, em sistemas de diversos tamanhos. A linha horizontal ressalta o valor $\rho = 0.5$ que corresponde ao tempo limite. No detalhe é mostrado o tempo limite t_x em função do tamanho dos sistemas.

Para verificar a lei de escala de Family-Vicsék na criticalidade, usamos os valores estimados para os expoentes para colapsar as várias curvas de rugosidade, obtidas em sistemas com diferentes tamanhos, em única curva, como mostrado na Fig. 4.16 e Fig. 4.17. Note que os colapsos corroboram a hipótese de Family-Vicsék.

Fig. 4.16: Colapso das curvas $w(L,t) \times t$ para o modelo A de Grassberger. Em (a) observamos várias curvas para diferentes tamanhos de sistema; em (b), realizamos a normalização das rugosidades de saturação; em (c), normalizamos o tempo, obtendo uma única curva colapsada.

Fig. 4.17: Colapso das curvas $w(L, t) \times t$ para o modelo B de Grassberger.

Considerando que os expoentes β e z não são independentes e obedecem às seguintes relações,

$$\beta_w = 1 - \frac{\beta}{\nu_{\parallel}} \quad z = \frac{\nu_{\parallel}}{\nu_{\perp}} \quad \alpha = z \cdot \beta_w \quad (4.12)$$

podemos determinar os expoentes teóricos para os modelos da classe de universalidade da conservação de paridade (PC) e da percolação direcionada (DP) sabendo que para PC^{103,104},

$$\beta = \frac{13}{14} \quad \nu_{\parallel} = \frac{13}{4} \quad \nu_{\perp} = \frac{13}{7}, \quad (4.13)$$

e para DP^{104,105}

$$\beta = \frac{199}{720} \quad \nu_{\parallel} = \frac{26}{15} \quad \nu_{\perp} = \frac{79}{72}, \quad (4.14)$$

Na tabela Tabela 4.1 estão apresentados os resultados obtidos para os expoentes de escala dos modelos A e B de Grassberger, cada um deles na sua respectiva probabilidade crítica, e os expoentes conjecturados para modelos da classe de universalidade PC e DP.

Tabela 4.1: Valores dos expoentes β , α e z para os modelos A e B de Grassberger.

Expoentes	Valores			
	Modelo A de Grassberger para $p_c = 0.125$	Modelo B de Grassberger para $p_c = 0.542$	Conjecturados para os modelos da classe de universalidade PC	Conjecturados para os modelos da classe de universalidade DP
β_w	0.718(5)	0.709(6)	0.714	0.8405
α	1.24(1)	1.24(1)	1.2495	1.3286
z	1.74(1)	1.75(1)	1.750	1.5808

4.5 Conclusões

Podemos verificar que os expoentes críticos calculados para o modelo de crescimento obtido através das regras que definem os autômatos celulares probabilísticos (modelo A e B) de Grassberger se comparam bem com os valores pertinentes aos modelos que pertencem à classe de universalidade PC (conservação de paridade).

Capítulo 5

Dinâmica de tempos curtos em polipeptídeos

5.1 Polímeros e as proteínas

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de pequenas e simples unidades químicas (monômeros), ligadas covalentemente. Se somente uma espécie de monômero está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero. Se espécies diferentes de monômeros são empregadas, o polímero recebe a denominação de copolímero.

Fig. 5.1: As unidades (moléculas) que se ligam são chamadas de monômeros e a macromolécula que eles originam são os polímeros (do grego *poly* = muitos e *meros* = partes).

Os polímeros podem ser sintéticos ou naturais. Os sintéticos constituem os materiais conhecidos genericamente por plásticos, e entre os polímeros naturais temos as proteínas.

As proteínas constituem a maior parte dos componentes não aquosos da célula. Mesmo considerando esta abundância, a variedade de funções executadas pelas proteínas é impressionante. As enzimas, catalisadores específicos para tantas reações vitais de síntese e de degradação, são proteínas, assim como muitos hormônios reguladores. As proteínas são componentes das membranas peri e intracelular, funcionam como anticorpos contra os antígenos externos, transportam oxigênio no sangue e fazem parte do material cromossômico. Portanto, a forma, a regulação e a reprodução dos seres vivos são controladas pelas proteínas.

As proteínas são polímeros dos α -aminoácidos, que apresentam a estrutura geral mostrada na Fig 5.2, em que o grupo amina e o radical R estão ligados ao primeiro átomo de carbono (α) em relação ao grupo ácido carboxílico. Existem 20 aminoácidos que formam as moléculas de proteínas, sendo que as propriedades individuais desses ácidos são determinadas pela natureza do grupo R.

Fig. 5.2: Estrutura geral dos α -aminoácidos, com exceção da prolina que é um aminoácido cíclico. O grupo R (vermelho), ou cadeia lateral, ligado ao carbono α (azul) é diferente para cada aminoácido.

As tabelas 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, e 5.5 dão as fórmulas estruturais, nomes usuais e abreviações de três letras bem como a de uma letra para os 20 aminoácidos. Existem cinco classes principais de aminoácidos, aqueles cujo grupo R é:

- Não-polar e alifático – os grupos R nesta classe são hidrocarbonetos e os aminoácidos são hidrofóbicos e não-polares.
- Aromático – com suas cadeias laterais aromáticas (possuem benzeno), são relativamente não-polares (hidrofóbicos).
- Polar mas não carregado – os grupos R destes aminoácidos são mais solúveis em água, ou hidrofílicos, do que aqueles dos aminoácidos não polares, porque eles contêm grupos funcionais que formam pontes de hidrogênio com a água.
- Negativamente carregados – são os que apresentam em pH neutro carga líquida negativa no seu grupo R.
- Positivamente carregados – Os aminoácidos que apresentam carga líquida positiva no seu grupo R em pH neutro.

Dentro de cada classe existe uma graduação de tamanho, polaridade e forma dos grupos R.

Tabela 5.1: Grupos R alifáticos*, não polares.

$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>Glicina (Gly, G)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Alanina (Ala, A)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Valina (Val, V)</p>
$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Leucina (Leu, L)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Metionina (Met, M)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Isoleucina (Ile, I)</p>

* Grupo R de cadeia aberta ou fechada que não contém o grupo benzênico ou anel benzênico.

Tabela 5.2: Grupos R aromáticos.**

$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Fenilalanina (Phe, F)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Tirosina (Tyr, Y)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ \quad \backslash \\ \text{NH} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Triptofano (Trp, W)</p>
--	--	--

** Grupo R que contém o grupo benzênico ou anel benzênico.

Tabela 5.3: Grupos R polares mas não carregados.

$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>Serina (Ser, S)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Treonina (Thr, T)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$ <p>Cisteína (Cys, C)</p>
$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N}^+ \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Prolina (Pro, P)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \end{array}$ <p>Asparagina (Asn, N)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \end{array}$ <p>Glutamina (Gln, Q)</p>

Tabela 5.4: Grupos R carregados positivamente.

$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$ <p>Lisina (Lys, K)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}=\text{NH}_2^+ \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>Arginina (Arg, R)</p>	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}-\text{NH} \\ \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{N} \end{array}$ <p>Histidina (His, H)</p>
---	--	---

Tabela 5.5: Grupos R carregados negativamente.

Duas moléculas de aminoácidos podem ser unidas covalentemente através de uma ligação amida substituída, chamada ligação peptídica, para formar um dipeptídeo. Tal ligação é formada por remoção dos elementos da água de um grupo α -carboxila ($-\text{COOH}$) de um aminoácido e do grupo α -amino ($-\text{NH}_3$) de outro. A formação da ligação peptídica é um exemplo de reação de condensação, uma classe de reação muito comum nas células vivas.

Fig. 5.3: Formação de uma ligação peptídica (sombreada em azul) em um dipeptídeo.

Três aminoácidos podem ser reunidos por duas ligações peptídicas para formar um tripeptídeo, da mesma forma maneira os aminoácidos podem ser reunidos para formar tetra e pentapeptídeos. Quando um pequeno número de aminoácidos é reunido desta forma a estrutura é chamada de oligopeptídeo e

quando muitos aminoácidos são reunidos, o produto é chamado de polipeptídeo.

As unidades de aminoácidos de uma cadeia polipeptídica são chamadas de resíduos,

pois cada um deles perdeu um átomo de hidrogênio de seu grupo amina e a parte hidroxila do seu grupo carboxila. O resíduo de aminoácido da extremidade da cadeia polipeptídica que contém a amina é chamado de resíduo aminoterminal (ou N-terminal), e o resíduo na outra extremidade que contém o ácido carboxílico é o resíduo carboxilterminal (ou C-terminal).

Fig. 5.4: A estrutura do pentapeptídeo alanileucilglicilcisteilserina, ou Ala-Leu-Gly-Cys-Ser. Os peptídeos são nomeados começando pelo resíduo aminoterminal, este, por convenção, é colocado na extremidade esquerda do peptídeo. As ligações peptídicas estão sombreadas em azul e os grupos R em vermelho.

Embora os termos proteína e polipeptídeos possam ser, algumas vezes, usados indistintamente, as moléculas referidas como polipeptídeos geralmente têm cadeias moleculares de 70 ou menos aminoácidos.

5.2. A estrutura das proteínas

Os aspectos singulares das diferentes proteínas são conseqüências do número total, variedade e seqüência dos aminoácidos que compõem a cadeia do polímero, e da configuração espacial da própria cadeia.

A estrutura da proteína pode ser descrita em quatro níveis. O aspecto estrutural primário é a seqüência de aminoácidos. A estrutura secundária refere-se à configuração espacial da cadeia de aminoácidos, geralmente uma estrutura helicoidal ou em folhas β . A estrutura terciária é a descrição de como estas estruturas estão dobradas e curvadas. Finalmente a estrutura quaternária surge da associação entre proteínas individuais para formar complexos macromoleculares distintos.

Fig. 5.5: Estrutura da proteína descrita em quatro níveis. (Figura adaptada de Lehninger Principles of Biochemistry¹⁰⁶).

As conformações espaciais de uma proteína (estrutura secundárias, terciárias e quaternárias) podem ser alteradas ou destruídas por vários fatores, como ação do calor, variações de pH, solventes orgânicos, agentes oxidantes e redutores e até por agitação intensa. Esse fenômeno é conhecido por desnaturação protéica.

Fig. 5.6: Desnaturação protéica de uma proteína nativa.

Um papel importante no enovelamento de proteínas são as interações intermoleculares entre os aminoácidos das proteínas fazendo com que a cadeia protéica assuma uma estrutura secundária e, algumas vezes, uma estrutura terciária.

Em geral, estas ligações forçam a proteína a assumir uma forma helicoidal, como uma corda enrolada em torno de um tubo imaginário. Esta forma é chamada de hélice- α . A outra forma da estrutura secundária é a folha- β . Nas folhas- β um segmento da cadeia interage com outro, paralelamente.

Fig. 5.7: Representação da estrutura de uma cadeia polipeptídica em hélice- α orientada à direita. (a) As linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio. (b) Representação em fita. (Figura adaptada de Biochemistry de Reginald H. Garrett and Charles M. Grisham¹⁰⁷).

Fig. 5.8: A forma- β é uma proteína alongada que, diferentemente da hélice- α , não tem ponte de hidrogênio entre os membros da mesma cadeia. Ela pode ser de dois tipos: a paralela (as duas seqüências de aminoácidos têm orientações iguais) e a antiparalela (as duas seqüências de aminoácidos têm orientações opostas). (Figura adaptada de Lehninger Principles of Biochemistry¹⁰⁶).

Essas estruturas secundárias são formadas porque as ligações peptídicas limitam o número de conformações que podem ser assumidas por uma cadeia polipeptídica.

Os carbonos α de dois aminoácidos adjacentes estão separados por três ligações covalentes arranjadas da seguinte maneira: $C_{\alpha} - C - N - C_{\alpha}$. Através de difração de raios-X de cristais de aminoácidos e de di e tripeptídeos simples foi demonstrado que a ligação amida $C - N$ em um peptídeo é um pouco menor que a ligação $C - N$ em uma amina simples e que aqueles átomos associados à ligação são coplanares. Isso indicava o partilhamento parcial, ou ressonância, de dois pares de elétrons entre o oxigênio carbonila e o nitrogênio da amida (Fig. 5.9a). O oxigênio tem uma carga negativa parcial e o nitrogênio uma carga positiva parcial, constituindo um pequeno dipolo elétrico. Os quatro átomos de um grupo peptídico estão em um único plano, de tal forma que o átomo de oxigênio do grupo carbonila e o átomo de nitrogênio do grupo amida estão em posição trans, um em relação ao outro. Desses estudos Pauling e Corey¹⁰⁸ concluíram que as ligações amida $C - N$ são incapazes de girar livremente, devido ao seu caráter de dupla ligação parcial. O esqueleto de uma cadeia polipeptídica pode ser assim configurado como uma série de planos rígidos separados por grupos metileno substituintes, $-CH(R)-$.

A rotação é permitida ao redor das ligações $N - C_{\alpha}$ e $C_{\alpha} - C$. Por convenção, os ângulos das ligações resultantes de rotações são denominados ϕ para ligação $N - C_{\alpha}$ e ψ para a ligação $C_{\alpha} - C$. Novamente, por convenção, ϕ e ψ , são definidos como 0° na conformação na qual as duas ligações peptídicas conectadas a um único carbono α estão em um mesmo plano, como mostrado na Fig. 5.9b. A princípio, ϕ e ψ podem ter qualquer valor entre -180° e $+180^{\circ}$, porém muitos valores de ϕ e ψ são proibidos pelas interferências estéricas entre átomos pertencentes ao mesmo esqueleto polipeptídico e pelas cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos (Fig. 5.9c). A conformação na qual ϕ e ψ são iguais a 0° é proibida por esta razão.

Fig. 5.9: (a) O grupo peptídico planar. Cada ligação peptídica tem um caráter de dupla-ligação devido à ressonância e não pode girar. O oxigênio carbonila tem uma carga parcial negativa e o nitrogênio amida uma carga parcial positiva, perfazendo um pequeno dipolo elétrico. Note que os átomos de oxigênio e o hidrogênio no plano estão de lados opostos da ligação C – N, ou seja, isto é uma configuração trans. (b) Em uma cadeia polipeptídica, três ligações separam os carbonos α . As ligações N – C_α e C_α – C podem girar, com ângulos de ligação designados por ϕ e ψ respectivamente. Uma rotação limitada pode ocorrer ao redor de dois dos três tipos de ligação em uma cadeia polipeptídica. As ligações C – N nos grupos peptídicos planares (sombreados em azul), que perfazem um terço de todas as ligações do esqueleto, não são livres para girar. Outras ligações simples no esqueleto também podem ter a sua rotação diminuída dependendo do tamanho e da carga dos grupos R. (c) Por convenção, ϕ e ψ são, ambos, definidos como 0° quando as duas ligações peptídicas que flanqueiam um carbono α estão no mesmo plano. Em uma proteína esta conformação é proibida pela sobreposição estérica entre um oxigênio carbonila e um átomo de hidrogênio α -amino. (Figura adaptada de Lehninger Principles of Biochemistry¹⁰⁶).

Toda estrutura secundária possível é descrita completamente pelos dois ângulos de ligação ϕ e ψ que são repetidos a cada resíduo. Os valores permitidos para ϕ e ψ podem ser demonstrados graficamente por um gráfico de ϕ contra ψ , conhecido como o gráfico de Ramachandran¹⁰⁹ (veja figura abaixo).

Fig. 5.10: Um gráfico de Ramachandran. Estão mostradas as conformações teoricamente permitidas dos peptídeos (hélice- α e folhas- β), definidas pelos valores de ϕ e ψ .

5.3. Enovelamento de proteínas

É bem conhecido que uma grande classe de proteínas evolui, de forma espontânea, para conformações compactas únicas, cujo mecanismo é chamado de *protein folding*.

Tornou-se popular, nos últimos anos, uma teoria que descreve esta compactificação como um processo evolutivo através de estágios intermediários representados por diferentes configurações de energia. Estas energias estão associadas às diferentes conformações temporais que a proteína pode ter no processo de afunilamento em direção aos vales de mínima energia, cuja descrição corresponde à chamada *energy landscape theory*¹¹⁰.

Esta descrição vai ao encontro do fato conhecido de que não há um único caminho em direção ao estado de mínima energia. Em muitos casos é possível que a proteína resida temporariamente em configurações intermediárias. Esta descrição tem sido apoiada em simulações numéricas de modelos realísticos de proteínas^{111,112,113}.

Fig. 5.11: Representação bidimensional do enovelamento tipo funil. A largura do funil representa a entropia da cadeia. A energia e a fração de contatos nativos são representadas pela profundidade do funil. A rugosidade revela as barreiras de energia decorrentes da formação de estado metaestáveis¹¹⁰. O estado *molten globule* é o estado intermediário compacto que precede a forma enovelada. (Figura adaptada de Lehninger Principles of Biochemistry¹⁰⁶).

Esta descrição ainda envolve questões que necessitam de esclarecimentos. Em particular, no que concerne à mudança entre configurações bem definidas do ponto de vista de estados termodinâmicos. Neste caso, entre estas configurações podemos questionar a existência de transições de fase e assim, as correspondentes ordens dessa transição.

5.4 Transição *helix-coil* em polipeptídeos

As características da transição observada entre o estado aleatório (*random coil*) da proteína para a hélice (ordenada), foram descritas pela teoria Zimm-Bragg¹¹⁴. Nesta teoria, as moléculas são descritas por um modelo de Ising unidimensional onde os estados “hélice” ou “coil” fazem o papel dos spins, e tendo interações locais. Nesta abordagem como esperado não existe a transição de fase termodinâmica.

Entretanto, já foi mostrado em outros trabalhos^{115,116,117,118} que a polialanina exibe uma transição da fase entre o estado helicoidal e o estado desordenado (*random coil*) quando as interações entre todos os átomos da molécula são levadas em consideração.

Com o intuito de estudar as características da transição entre o estado totalmente helicoidal e o estado desordenado (*random coil*) da polialanina, nos propusemos a utilizar a abordagem de tempos curtos^{44,45}, uma técnica que vem obtendo sucesso na investigação de fenômenos críticos nos mais variados sistemas e que apresenta uma convergência muito rápida para o limite termodinâmico.

Além da polialanina também trabalhamos com o fragmento peptídico PTH (1-34) que corresponde aos resíduos 1 a 34 da região amino-terminal do hormônio das paratiróides (PTH)^{119,120}. Os 84 aminoácidos do hormônio das paratiróides regulam a concentração plasmática de cálcio e fósforo. Seu efeito

global é o de elevar os níveis plasmáticos de cálcio, enquanto diminui os níveis de fósforo.

Os efeitos clínicos dos valores do PTH anormalmente alterados podem indicar hiperparatireoidismo primário, secundário ou terciário; má absorção de cálcio; deficiência renal crônica; deficiência de vitamina D ou raquitismo. Os níveis de PTH anormalmente baixos podem resultar de hipoparatiroidismo, sarcoidose, intoxicação de vitaminas A ou D ou determinadas doenças malignas.

Existe PTH circulante em três formas moleculares distintas: a molécula de PTH intacta (com seus 89 resíduos), que se origina nas paratireóides e duas formas circulantes menores: fragmentos N-terminais e fragmentos C-terminais.

O N-terminal com seus 34 resíduos, mais conhecido como PTH(1-34) tem se mostrado suficiente para as atividades biológicas do hormônio sugerindo sua aplicação médica e farmacêutica desse peptídeo.

Fig. 5.12: A seqüência dos aminoácidos do PTH(1-34).

Antes de apresentar os nossos resultados para as polialaninas bem como para o PTH(1-34) detalharemos a seguir o modelo usado para analisar a transição *helix-coil*.

5.4.1 O modelo

A interação entre os átomos dos polipeptídeos é descrita por um campo de forças, ECEPP/2 (*Empirical Conformational Energy Program for Peptides*, versão 2) implementada no pacote de programas SMMP (*Simple Molecular Mechanics for Protein*)¹²¹. Como a nossa investigação é baseada numa representação de todos os átomos nessa cadeia. A Hamiltoniana inclui os termos eletrostáticos, Lennard-Jones 12-6 e ligações de ponte de hidrogênio, além do termo relacionado para todos os ângulos de torção,

$$E_{ECEPP/2} = E_C + E_{LJ} + E_{HB} + E_{tor}, \quad (5.1)$$

onde,

$$E_C = \sum_{(i,j)} \frac{332q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}, \quad (5.2)$$

$$E_{LJ} = \sum_{(i,j)} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right), \quad (5.3)$$

$$E_{HB} = \sum_{(i,j)} \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}} \right), \quad (5.4)$$

$$E_{tor} = \sum_l U_l (1 \pm \cos(n_l \chi_l)). \quad (5.5)$$

sendo r_{ij} (em Å) a distância entre os átomos i e j , A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} e D_{ij} são parâmetros dos potenciais empíricos, q_i as correspondentes cargas nos átomos i e ε é a constante dielétrica do meio, usualmente $\varepsilon = 2$, correspondendo ao seu valor no interior de uma proteína. A constante 332 é obtida quando se trabalha na unidade de energia kcal/mol. U_l corresponde a uma barreira de energia de torção devido a uma rotação em volta da ligação l e n_l é a multiplicidade do l -ésimo ângulo de torção χ_l .¹²²

As interações entre o polipeptídeo e a água são aproximadas por meio de modelos implícitos da água. O nosso modelo particular de interação com o solvente reflete a diferença da energia livre entre os grupos atômicos existentes no interior da proteína e os grupos expostos à água, sendo proporcional à área de superficial acessível ao solvente,

$$E_{solv} = \sum_i \sigma_i A_i \quad (5.6)$$

aqui E_{solv} é a energia de solvatação, o A_i é a área acessível ao solvente (que depende da configuração) do i -ésimo átomo, e o sigma é o parâmetro de solvatação para o átomo i . No nosso estudo escolhemos o conjunto de parâmetros indicados por Ooi *et al*¹²³ em conjunto com os campos de forças de ECEPP. Este modelo de solvatação recebe o nome ASA (*solvent accessible surface area*).

O parâmetro de ordem que adotamos nessa análise, por analogia com a magnetização para os sistemas de spin, é o número de resíduos helicoidais.

$$q_H(t) = \frac{2 \langle n_H(t) \rangle}{(N-2)} - 1. \quad (5.7)$$

Um resíduo é definido como hélico quando seu ângulo diédral (ϕ, φ) estiver compreendido entre $(-70^\circ \pm 30^\circ, -37^\circ \pm 30^\circ)$ (veja a Fig. 5.10), e o resíduo tiver uma ligação de hidrogênio. A normalização pelo fator N-2 (onde N é o número de resíduos) se deve à flexibilidade dos resíduos terminais que não formam uma α -hélice. Nossa definição assegura que $-1 \leq q_H \leq 1$ e $q_H = 0$ na temperatura crítica em tempos longos.

5.4.2 Resultados

Como a idéia na dinâmica de tempos curtos é que o comportamento médio sobre diferentes corridas do sistema leve a leis de potência com expoentes não triviais é essencial trabalharmos com médias de várias séries temporais.

Os resultados das nossas simulações, obtidas como médias sobre 2000 amostras para polialaninas com 10 e 20 resíduos e sobre 500 amostras para polialanina com 40 resíduos estão reunidos a seguir. Os erros foram estimados dividindo estas 2000 (500) amostras em 100 (50) conjuntos. Já para o PTH(1-34) trabalhamos com um conjunto de 150 amostras. Vale ser ressaltado que as simulações do nosso estudo são muito dispendiosas, 24 horas para cada 10 amostras no caso da polialanina com 40 monômeros, no cluster Pinguim do grupo de física estatística da USP-RP, composta por 10 computadores Pentium IV 2GHz.

Na Fig. 5.13 é mostrada a evolução temporal para o parâmetro de ordem q_H em várias temperaturas para o caso da polialanina com 10, 20 e 40 resíduos e para o PTH (1-34).

Fig. 5.13: Gráfico log-log do decaimento do parâmetro de ordem em função do tempo para diferentes temperaturas. (a) Polialanina com 10 resíduos, (b) polialanina com 20 resíduos, (c) polialanina com 40 resíduos e (d) para PTH(1-34).

A temperatura crítica foi determinada utilizando a dinâmica de tempos curtos através da simulação dependente do tempo⁶⁷, sabendo que, na criticalidade, o parâmetro de ordem obedece à lei de potência,

$$\text{Parâmetro de ordem} \sim t^{-A}. \quad (5.8)$$

Dessa forma, em um gráfico log-log do parâmetro de ordem *versus* tempo, na temperatura crítica, deve ser observado um comportamento linear.

Assim, a temperatura crítica é aquela na qual o decaimento do parâmetro de ordem se deixa descrever como uma reta, na maior parte do gráfico log-log.

Na tabela abaixo estão indicadas as temperaturas críticas para os diferentes polímeros. As temperaturas para as polialaninas com 10 e 20 resíduos estão aproximadamente 15 K menores do que aquelas estimadas por Peng, Hansmann e Alves¹¹⁵ utilizando o algoritmo multicanônico¹²⁴. Os autores mencionados não trabalharam com a polialanina com 40 resíduos, em função do tempo consumido por aquele tipo de simulação, mas obtiveram $T_c = 461(3)K$ para o caso de 30 resíduos. Extrapolando os valores por eles obtidos, o valor que obtivemos para o caso de 40 resíduos ($T_c = 470K$) parece razoável. Enfatizamos que apenas para grandes tamanhos de cadeia se espera que as determinações do valor da temperatura crítica pelos dois métodos convirjam para o mesmo valor. Ressaltamos também que nossas estimativas foram feitas a partir de 2000 amostras (500 para Ala₄₀) enquanto para o método do algoritmo multicanônico o número de amostras utilizado foi de apenas 10. Já a temperatura crítica do PTH(1-34) pode ser comparada ao resultado de Hansmann¹²⁵ que também utilizou o algoritmo multicanônico. Novamente encontramos um resultado mais baixo para a temperatura crítica.

Tabela 5.6: Temperatura crítica para a polialanina com 10, 20 e 40 monômeros e para o PTH(1-34).

Polímero	T_c (por meio da dinâmica de tempos curtos)	T_c (por meio do algoritmo multicanônico)
ALA10	315(5)	333(2)
ALA20	415(5)	430(2)
ALA40	470(10)	----
PTH(1-34)	540(10)	560(10)

De posse da temperatura crítica, passamos à determinação dos expoentes críticos.

Através do decaimento de q_H (partindo de cadeias totalmente helicoidais) e fazendo um paralelo com o decaimento da magnetização, quando todos os spins estão inicialmente ordenados, espera-se obter um comportamento do tipo

$$q_H \sim t^{-\beta/vz}, \quad (5.9)$$

podendo chegar assim ao valor de β/vz .

Fazendo a derivada do logaritmo do q_H em relação ao tempo,

$$\left. \frac{\partial \ln q_H(t, \tau, L)}{\partial \tau} \right|_{\tau=0} \sim t^{1/vz}, \quad (5.10)$$

e supondo válidas as mesmas leis de escala do caso magnético, torna-se possível estimar o valor de $1/vz$.

Finalmente, através do segundo cumulante⁶⁷,

$$U_2(t) = \frac{q_H^2(t)}{q(t)} - 1 \sim t^{d/z}, \quad (5.11)$$

é possível calcular o valor de d/z .

Na Fig. 5.14a mostramos o decaimento de q_H com o tempo para os três tamanhos de polialanina, nas suas respectivas temperaturas críticas. As retas para os diferentes tamanhos da cadeia polipeptídica são praticamente paralelas entre si, mostrando que o comportamento em tempos curtos é pouco sensível ao tamanho do sistema. Já na Fig. 5.14b, tomamos partido dessa característica da técnica para investigar o decaimento de q_H para o PTH(1-34), uma vez que, nesse caso, não há como explorar o hormônio com tamanhos maiores. A região apresentada nos gráficos foi a que apresentou o melhor comportamento linear. A inclinação das retas fornece β/vz .

Fig. 5.14: Gráfico log-log do decaimento de q_H na temperatura crítica.
 (a) Comportamento do parâmetro de ordem para os três tamanhos de polialanina e
 (b) Comportamento para o PTH(1-34).

Na Fig. 5.15 apresentamos gráficos da derivada em relação à temperatura nas vizinhanças de T_c para polialanina de três tamanhos de cadeia e para o PTH(1-34). A inclinação das retas nos fornece $1/\nu z$.

Fig. 5.15: Comportamento da derivada temporal do logaritmo de q_H em função do tempo em gráfico log-log. (a) Polialanina com 10 resíduos; (b) polialanina com 20 resíduos; (c) polialanina com 40 resíduos e (d) PTH(1-34). Relações de escala indicam que a inclinação da curva é dada por $1/vz$.

Finalmente na Fig. 5.16 está ilustrada a forma de obter o valor de d/z para a polialanina e para o PHT(1-34), a partir do coeficiente angular do gráfico log-log do segundo cumulante⁶⁷ (U_2) em função do tempo.

Fig. 5.16: Gráfico log-log do segundo cumulante para polialaninas de comprimento de 10, 20 e 40 resíduos e PTH(1-34) nas suas respectivas temperaturas críticas. A região mostrada foi a que melhor apresentou o comportamento linear.

Na tabela a seguir estão apresentados, tanto para as polialaninas como para o PTH(1-34), as razões β/v_z , $1/v_z$ e d/z , assim como os expoentes β e dv extraídos a partir dos anteriores.

Tabela 5.7: Expoentes obtidos para as polialaninas e para PTH(1-34) das equações (5.9) (5.10) (5.11). Nas duas últimas colunas estão os valores de β e dv obtidos a partir das quantidades anteriores.

Polímero	Expoente				
	β/v_z	$1/v_z$	d/z	β	dv
ALA10	0.302(2)	0.767(4)	1.091(3)	0.394(5)	1.42(1)
ALA20	0.298(6)	0.779(9)	1.102(4)	0.38(1)	1.41(2)
ALA40	0.298(1)	0.78(1)	1.085(4)	0.382(6)	1.39(2)
PTH(1-34)	0.222(1)	0.68(1)	1.05(1)	0.326(6)	1.54(4)

Chama atenção a independência quase total dos expoentes com relação ao número de resíduos, no caso da polialanina o que assegura a sua utilização no caso do PTH(1-34).

5.5 Conclusões

Os nossos resultados¹²⁶ para as polialaninas, quando comparados aos de Peng, Hansmann e Alves¹¹⁵ ($dv \cong 2$ e $\beta \cong 1$) são bem menores, ou seja, $\beta \cong 0.4$ e $dv \cong 1.4$, mas são nitidamente maiores do que $\beta = 0$ e $dv = 1$ que caracterizariam uma transição de primeira ordem. Ressaltamos também que as barras de erro da Ref. 115 são maiores do que as nossas e não excluem as presentes estimativas de β e dv . Sendo assim, nossos dados confirmam que a transição *helix-coil* da polialanina, na presença de solvente, é de segunda ordem, ao contrário do que ocorre na ausência de solvente em que a transição *helix-coil* é de primeira ordem¹¹⁶.

Os expoentes β/vz e $1/vz$ para o PTH(1-34) são ligeiramente menores do que os da polialaninas enquanto que os valores de d/z concordam em ambos os polímeros. Os expoentes $\beta = 0.326(6)$ e $dv = 1.54(4)$ são comparáveis aos das polialaninas $\beta \cong 0.38$ e $dv \cong 1.40$. Estes resultados indicam que a transição *helix-coil* do PTH(1-34) também é de segunda ordem indicando uma universalidade da transição *helix-coil* em homopolímeros e proteínas (partindo de um estado helicoidal).

Capítulo 6

Conclusões

A simulação de tempos curtos contorna as dificuldades associadas ao longo tempo de correlação dos sistemas críticos em equilíbrio, uma vez que as medidas são realizadas nos primeiros passos de Monte Carlo, muito antes que o sistema alcance o equilíbrio térmico e o comprimento de correlação cresça demais. Nesse caso não é necessário esperar por configurações independentes que respeitem o conceito de ergodicidade e sim, trabalhar com inúmeras amostras diferentes sobre as quais as médias são calculadas.

Na primeira parte da tese estudamos a persistência global e a dimensão anômala nos modelos bidimensionais de Baxter-Wu (BW), Ising com interação de três spins (IMTSI) em uma direção e Potts de 4 estados. Estes modelos pertenceriam à mesma classe de universalidade, por apresentarem os mesmos graus de degenerescência e simetria, possuindo inclusive os mesmos expoentes estáticos β e ν .

No entanto observamos que o expoente da persistência global e da dimensão anômala são os mesmos apenas para os modelos de Potts com 4 estados e Ising com interação de três spins, mas totalmente diferente para o

modelo de Baxter-Wu. Essa mesma discrepância também já havia sido notada para o expoente θ .⁶³

Os nossos resultados sugerem que o modelo de BW não pertence à mesma classe de universalidade dos modelos IMTSI e de Potts com 4 estados e que essa discrepância é evidente nas simulações fora do equilíbrio. Aparentemente, esse fato está relacionado com a ausência de um operador marginal no modelo de Baxter-Wu (operador marginal é aquele que tem a dimensão de escala igual à dimensionalidade do sistema e cujo efeito frente a uma operação do grupo de renormalização não é aumentado nem diminuído) e presente nos modelos de Potts com 4 estados e IMTSI.

Na segunda parte da tese investigamos os autômatos celulares de Grassberger^{55,56} (modelos A e B) utilizando um mapeamento dos autômatos em um modelo de crescimento do tipo sólido-sobre-sólido (SOS). Determinamos o expoente de crescimento β_w válido em tempos curtos, para os dois modelos de Grassberger. Além desse expoente utilizamos a representação de interfaces para determinar os outros expoentes críticos associados ao crescimento de superfície (α e z) e todos os valores encontrados são satisfatórios com os esperados para a classe de universalidade da conservação de paridade.

Poderia ser de interesse futuro o estudo do fenômeno de crescimento da superfície gerada pela deposição de acordo com a propagação de danos da segunda dinâmica de Hinrichsen e Domany⁹⁹. Essa dinâmica intercala através de um parâmetro λ duas regras para atualização de spins, uma que leva em consideração a interação de três spins e a outra a de Glauber. Essa dinâmica na sua criticalidade também pertence à classe de universalidade da conservação da paridade.

E por fim empregamos a abordagem de tempos curtos no estudo da transição *helix-coil* em polialaninas e no PTH(1-34) em um modelo que leva em consideração todos os átomos da cadeia do polipeptídeo. Mostramos que o decaimento da conformação completamente helicoidal pode ser descrita por

relações de escala permitindo estimar expoentes críticos pertinentes na temperatura crítica.

Os resultados dessa análise indicam que a transição *helix-coil* das polialaninas e do PTH(1-34) é de segunda ordem e apontam para uma classe de universalidade para a transição *helix-coil* em homopolímeros e proteínas hélicas. O presente estudo abre uma nova maneira para caracterizar a transição em proteínas que não podem ser investigadas pela análise de escalamento de tamanho finito.

Poderíamos dar continuidade no estudo da transição *helix-coil* analisando a probabilidade da persistência global do número de elementos hélicos em proteínas e relacionar os resultados com a classe de universalidade. Também um tema para estudo futuro seria entender melhor a transição de primeira ordem em tempos curtos^{127, 128, 129} e empregá-la na análise da transição de homopolímeros na ausência de solvente¹¹⁶.

Também seria de grande interesse estudar a dinâmica em tempos curtos de um modelo tipo Ising que interpola entre um ferromagneto e um vidro de spin¹³⁰, para calcular os expoentes dinâmicos e relacioná-los com o grau de frustração do sistema. A frustração que também desempenha um papel importante no processo enovelamento de proteínas, que evolui através de estágios intermediários representados por diferentes configurações de energia. Nesse sentido estudaríamos sistemas de spin com frustração utilizando o recente método de repesagem em simulações de não equilíbrio proposto por Lee e Okabe¹³¹ para o modelo de Ising e recentemente empregado para a obtenção do diagrama de fase e dos expoentes críticos para o modelo tridimensional de Potts com ligações aleatórias¹³².

Bibliografia

1. H. E. Stanley, *An Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* Oxford University Press, Oxford, 1971.
2. D. Sornette, C. G. Sammis, *J. Phys. I*, **5**, 607 (1995).
3. P. Bak, K. Christensen, L. Danon, T. Scanlon, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 178501 (2002).
4. D. Sornette, G. Ouillon, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 038501 (2005).
5. V. Schwammle, S. M. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **72**, 031911 (2005).
6. K. C. de Carvalho, T. Tome, *Mod. Phys. Lett. B* **18**, 873 (2004).
7. D. Stauffer, A. Kunwar, D. Chowdhury, *Physica A* **352**, 202 (2005).
8. P. Bak, K. Sneppen, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4083 (1993).
9. D. Sornette, D. Zajdenweber, *Eur. Phys. J. B* **8**, 653 (1999).
10. V. P. Maslov, *Theory Probab. Appl.* **49**, 221 (2004)
11. N. Boccara, K. O. Cheong, M. Oram, *J. Phys. A* **27**, 1585 (1994).

-
12. R. M. Z dos Santos, S. Coutinho, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 168102 (2001).
 13. A. Benyoussef, N. El HafidAllah, A. Elkenz, H. Ez-Zahraouy, M. Loulidi, *Physica A* **322**, 506 (2003).
 14. S. M. Dammer, H. Hinrichsen, *Phys.Rev. E* **68**, 016114 (2003).
 15. A. S. Ferreira, M. A. A. da Silva, J. C. Cressoni, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 198101 (2003). Errata: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 219901 (2004).
 16. J. Chahine, H. Nymeyer, V. B. P. Leite, *et al. Phys. Rev. Lett.* **88**, 168101 (2002).
 17. R. A. da Silva, L. Degreve, A. Caliri, *Biophys. J.* **87**, 1567 (2004).
 18. Y. Suzuki, J. N. Onuchic, *J. Phys. Chem. B* **109**, 16503 (2005).
 19. W. Kwak, U. H. E. Hansmann, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 138102 (2005).
 20. T. Andrews, *Phil. R. Soc.* **159**, 575 (1869).
 21. J. D. van der Waals. *Sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso*, tese de doutorado, Universidade de Leiden, 1873
 22. P. Weiss, *J. Phys. Radium* **6**, 667, (1907).
 23. E. Ising, *Z. Phys.* **31**, 253 (1925).
 24. R. Peierls, *Proc. Cambridg Phil. Soc.* **32**, 477 (1936).
 25. L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117, (1944).
 26. T. Tome e M. J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Edusp, São Paulo, 2001.
 27. C. N. Yang, e C. P. Yang, *Phys. Rev.* **147**, 303 (1966).

-
28. R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics* (Academic, New York, 1982).
 29. K. G. Wilson, e M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 248 (1972).
 30. S. K. Ma, *Modern theory of critical phenomena*, W.A. Benjamin, Inc. Advanced Book Program, Massachusetts, 1976.
 31. K. G. Wilson, e J. Kogut, *Phys. Reports C* **12**, 75 (1974).
 32. A. Rahman, *Phys. Rev. A* **405**, 136 (1964).
 33. J. J Erpenbeck, e W.W. Wood, Em *Statistical Mechanics*. (Berne, B. J., ed) Vol. 6b. p.1. Plenum Press, New York, 1977.
 34. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. Teller, H. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087, (1953).
 35. K. Binder, *Phase Transitions and Critical Phenomena*. (Domb, C. e Green, M. S., eds) Vol Vb p.1. Academic Press, New York, 1976.
 36. K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics I*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1979.
 37. K. Binder, e D. W. Herrmann, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
 38. D. P. Landau, K. Binder, *A Guide to Monte Carlo simulations in Statistical Physics*, Cambridge, 2000.
 39. R. J. Glauber, *J. Math. Phys.* **4** 294 (1963).
 40. A. Ferrenberg, e R. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2635 (1988).

-
41. J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phases Transitions*, Oxford Clarendon Press, 1992.
42. R. H. Swendsen, e J. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 86 (1987).
43. B. A. Berg, e T. Neuhaus, *Phys. Lett. B* **267**, 249 (1991).
44. H. K Janssen, B. Schaub, B. Schmittmann, *Z. Phys. B* **73**, 539, (1989)
45. D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **40**, 304 (1989).
46. S. N. Majumdar, A. J. Bray. S. Cornell, C. Sire, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3704 (1996).
47. R. J. Baxter, F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1294 (1973).
48. R. J. Baxter, F. Y. Wu, *Aust. J. Phys.* **27**, 357 (1974).
49. L. Turban, *J. Phys. C* **15**, L65 (1982).
50. L. Turban, J. M. Debierre, *J. Phys. A* **16**, 3571 (1983).
51. R. B. Potts, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **48**, 106 (1952)
52. F. Y. Wu, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 235 (1992)
53. J. A. de Sales, M. L. Martins, J. G. Moreira, *J. Phys. A* **32**, 885 (1999).
54. A. P. F. Atman, R. Dickman, J. G. Moreira, *Phys. Rev. E* **66**, 016113 (2002).
55. P. Grassberger, F. Krause, T. von der Twer, *J. Phys A* **17**, L105 (1984).
56. P. Grassberger, *J. Phys. A* **22**, L1103 (1989).
57. S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Edusp, São Paulo, 1999.

-
58. R. Y. Rubinstein. *Simulation and the Monte Carlo Method*, John Wiley & Sons, New York, 11, 1981.
59. M. E. Fisher, Em *Int. School of Physics "Enrico Fermi"* (Green, M. S., ed) Course LI P.1 Academic Press, London, 1971.
60. M. P. Nightingale, *Physica A* **83**, 561 (1976).
61. L. de Arcangelis, N. Jan, *J. Phys. A* **19**, L1179 (1986).
62. T. Tome, M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **58**, 4242 (1998).
63. E. Arashiro, J.R. Drugowich de Felício, *Phys. Rev. E* **67**, 046123 (2003).
64. C. S. Simões, J. R. Drugowich de Felício, *Mod. Phys. Lett. B* **15**, 487 (2001).
65. R. da Silva, N. A. Alves, J. R. Drugowich de Felício, *Phys. Rev. E* **66**, 026130 (2002).
66. B. C. S. Grandi e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* **54**, 4722 (1996).
67. B. Zheng, *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 1419 (1998).
68. Z. B. Li, L. Schulke, B. Zheng, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3396 (1995).
69. J. F. F. Mendes e M. A. Santos, *Phys. Rev. E* **57**, 108 (1998).
70. R. da Silva, N. A. Alves, J. R. Drugowich de Felício, *Phys. Lett. A* **298**, 325 (2002).
71. D. W. Wood e H. P. Griffiths, *J. Phys. C* **5**, L253 (1972).
72. F. C. Alcaraz, J. C. Xavier, *J. Phys. A* **32**, 2041 (1999).
73. F. C. Alcaraz, J. C. Xavier, *J. Phys. A* **30**, L203 (1997).

-
74. R. da Silva, J. R. Drugowich de Felício, *Phys. Lett. A* **333**, 277 (2004).
75. C. Vanderzande, *J. Phys. A* **20**, L549 (1987).
76. M. S. Soares, J. K. L. Silva e F. C. Barreto, *Phys. Rev. B* **55**, 1021 (1997).
77. P. M. C. de Oliveira, *Europhys. Lett.* **20**, 621 (1992).
78. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, London, 1986.
79. T. Tomé, *J. Phys. A* **36**, 6683 (2003).
80. K. Okano, L. Schulke, K. Yamagishi, B. Zheng, *J. Phys. A: Math Gen.* **30**, 4527 (1997).
81. E. Arashiro, H. A. Fernandes, A. A. Caparica, J. R. Drugowich de Felício, *Critical dynamics to the BW, IMTSI and 4-state Potts model*, em submissão.
82. S. Wolfram, *Theory and Applications of Cellular Automata*, World Scientific, Singapore, 1986.
83. *Cellular Automata*, edited by D. Farmer, T. Toffoli, S. Wolfram, North-Holland, Amsterdam, 1984.
84. *Cellular Automata and Modeling of Complex Physical System*, edited by P. Manneville, N. Boccara, G. Vichniac, R. Bidaux, Springer, Heidelberg, 1989.
85. *Cellular Automata: Theory and Experiments*, edited by H. Gutowitz, North-Holland, Amsterdam, 1990.
86. *Cellular Automata and Cooperative Phenomena*, edited by N. Boccara, E. Goles, S. Martinez, P. Picco, Les Houches Workshop, Kluwer, Academic, Dordrecht, 1993.

87. T. Tomé, J. R. Drugowich de Felício, *Phys. Rev. E* **53**, 3976 (1996).
88. J. von Neumann, Theory of Self-Reproducing Automata, editado e completado por A. Burks, Champaign, University of Illinois Press, 1966.
89. E. Domany, W. Kinzel, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 311 (1984).
90. P. Grassberger, *Z. Phys. B* **47**, 365 (1982).
91. A. P. F. Atman, J. G. Moreira, *Eur. Phys. J. B.* **16**, 501 (2000).
92. R. Dickman, M. A. Muñoz, *Phys. Rev. E* **62**, 7632 (2000).
93. W. Kinzel, *Z. Phys. B* **58**, 229 (1985).
94. R. Dickman, A. Y. Tretyakov, *Phys. Rev. E* **52**, 3218 (1995).
95. J. W. Essam, *J. Phys. A* **22**, 4927 (1989).
96. M. L. Martins, H. F. Verona de Rezende, C. Tsallis, A. C. N. de Magalhães, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2045 (1991).
97. G. F. Zebende, T. J. P. Penna, *J. Stat. Phys.* **74**, 1273 (1994).
98. P. Grassberger, *J. Phys. A* **22**, 13 (1995).
99. H. Hinrichsen, E. Domany, *Phys. Rev. E* **56**, 94 (1997).
100. E. Arashiro, J. R. Drugowich de Felício, *Braz. J. Phys.* **30**, 677 (2000).
101. T. Tomé, E. Arashiro, J. R. Drugowich de Felício, M. J. de Oliveira, *Braz. J. Phys.* **33**, 458 (2003).
102. F. Family, T. Vicsek, *J. Phys A* **18**, L75 (1985).
103. I. Jensen, *Phys. Rev. E* **50**, 3623 (1994).

-
104. H. Hinrichsen, *Adv. Phys* **49**, 815 (2000).
105. I. Jensen, *J. Phys. A* **29**, 7013 (1996).
106. D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3rd edition, W. H. Freeman & Company, 2000.
107. R. H. Garrett, C. M. Grisham, *Biochemistry*, Saunders College Publishing, 1995.
108. L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **37**, 205 (1951).
109. G. N. Ramachandran, V. Sasisekharan, *Adv. Prot. Chem.* **23**, 283 (1968).
110. J. N. Onuchic, H. Nymeyer, A. E. García, J. Chahine, N. D. Socci, *Adv. Prot. Chem.* **53**, 87 (2000).
111. E. M. Boczko, C. L. Brooks III, *Science* **269**, 393 (1995)
112. U. H. E. Hansmann, M. Masuya, Y. Okamoto, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **94**, 10652 (1997).
113. U. H. E. Hansmann, Y. Okamoto, J. N. Onuchic, *Proteins* **34**, 472 (1999).
114. B. H. Zimm, J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **31**, 526 (1959).
115. Y. Peng, U. H. E. Hansmann, N. A. Alves, *J. Chem. Phys* **118**, 2374 (2003).
116. N. A. Alves, U. H. E. Hansmann, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1836 (2000).
117. N. A. Alves, U. H. E. Hansmann, *Physica A* **292**, 509 (2001).
118. U. H. E. Hansmann, Y. Okamoto, *J. Chem. Phys.* **110**, 1267 (1999).

-
119. O. L. Bracco, M. J. Kayath, J. G. H. Vieira, *Arq Bras Endocrinol Metab* **47**, 285 (2003).
120. J. H. A. de Oliveira, O. L. Bracco, M. Kayath, R. Guarniero, *Acta ortop. bras.* **11**, 184 (2003).
121. F. Eisenmenger, U. H. E. Hansmann, SH. Hayryan, C.-K. Hu, *Comput. Phys. Commun.* **138**, 192 (2001).
122. M. J. Sippl, G. Némethy, H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **88**, 6231 (1984).
123. T. Ooi, M. Obatake, G. Nemethy, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)* **8**, 3086 (1987).
124. B. A. Berg, T. Neuhaus, *Phys. Lett. B* **267**, 249 (1991).
125. U. H. E. Hansmann, *J. Chem. Phys.* **120**, 417 (2004).
126. E. Arashiro, J. R. Drugowich de Felício, U.H.E. Hansmann, *Short-time Dynamics of Helix-Coil Transition in Polypeptides*, submetido ao *Physical Review*.
127. E.V. Albano, *Phys. Lett. A* **288**, 73 (2001).
128. G. P. Zheng, *J. Phys. A* **35** 10549, (2002).
129. E. S. Loscar, E. V. Albano, *Phys. Rev. E* **65**, 066101 (2002).
130. C. Y. Lin, C. K. Hu, U. H. E. Hansmann, *Phys Rev. E* **64**, 52903 (2001).
131. H. K. Lee, Y. Okabe, *Phys. Rev. E* **71** 015102 (2005).
132. J. Q. Yin, B. Zheng, S. Trimper, *Phys. Rev. E* **72**, 036122 (2005).