



Mateus Rodrigues Leal

Análise da divergência na integral de
transferência do modelo Peyrard-Bishop de
DNA

Belo Horizonte

2016

Mateus Rodrigues Leal

Análise da divergência na integral de transferência do modelo Peyrard-Bishop de DNA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Gerald Weber

Belo Horizonte

2016

Mateus Rodrigues Leal

Análise da divergência na integral de transferência do modelo Peyrard-Bishop de DNA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Dr. Gerald Weber (Orientador) - Departamento de Física UFMG

Dr. Ubirajara Agero Batista - Departamento de Física UFMG

Dr. Allbens Atman Picardi Faria - CEFET MG, BH

Belo Horizonte

2016

À Dayse,
pelo carinho e companhei-
rismo

Agradecimentos

Aos meus familiares, em especial meu pai Geraldo e minha mãe Helena, que sempre me deram apoio e o incentivo necessário para que eu pudesse trilhar meus estudos até aqui.

À minha noiva Dayse, pelo companheirismo, compreensão e por acreditar nas minhas escolhas.

Ao Prof. Dr. Gerald Weber, pela orientação, paciência, apoio sempre que necessitei para o desenvolvimento desse trabalho e pelo voto de confiança depositado em mim.

À Shirley e toda a equipe da biblioteca de Pós-Graduação em Física por estar presente auxiliando com livros e artigos, sempre com boa vontade e disposição.

À secretaria de Pós-Graduação em Física, pelo auxílio oferecido durante o mestrado.

Aos professores do Departamento de Física, por terem contribuído para o meu desenvolvimento e aprendizado.

Aos amigos do Departamento de Física, pela amizade e momentos agradáveis que me proporcionaram ao longo do curso.

À Fapemig, pela bolsa concedida.

Resumo

O modelo Peyrard-Bishop é uma aproximação clássica para descrever a interação molecular em DNA e RNA, onde a dupla fita é considerada perfeitamente plana, sem a característica torção helicoidal. A Hamiltoniana do modelo contém dois termos de potencial, um que descreve a ligação de hidrogênio entre as bases e outro que leva em conta o empilhamento entre os pares de bases.

A função partição, para uma cadeia de N pares de base no DNA, resulta em uma integral múltipla de $2N$ variáveis. Usando a técnica de integral de transferência, esta integral múltipla pode ser reduzida para um problema de autovalores de dimensão N com apenas uma integral de uma variável. No entanto, para a Hamiltoniana Peyrard-Bishop, a forma dos potenciais causa um problema de divergência numérica, que usualmente é contornado truncando os limites da integral. Aqui nós estudamos em detalhe o problema numérico de diversas variantes do Hamiltoniano e também uma proposta formulada recentemente para contornar a divergência mapeando a integral em um espaço de integração 3D. Mostramos que a adição de um termo de torção no potencial de empilhamento pode eliminar a divergência. Na análise da integral de transferência, obtemos as condições necessárias que devem ser satisfeitas pelo potencial que simula as ligações de hidrogênio.

Palavras-chave: modelo Peyrard-Bishop, modelos estatísticos de DNA, convergência da integral de transferência.

Abstract

The Peyrard-Bishop model is a classical approach to describe the molecular interaction in DNA and RNA, where the double strand is considered as perfectly flat, without the characteristic helical torsion. The model Hamiltonian has two potential terms, one which describes the interaction between the bases and another taking into account the stacking between base pairs.

The partition function, for a string of N pairs in DNA, results in a multiple integral of $2N$ variables. Using the transfer integral technique, this multiple integral can be reduced to an eigenvalue problem of dimension N with just one integral of one variable. However, for the Peyrard-Bishop Hamiltonian the form of the potentials causes a numerical divergence problem which is usually circumvented by simply truncating the integral limits. Here, we study in detail the numerical divergence of several variants of the Hamiltonian and also a mathematical method proposed recently to bypass the divergence by mapping the integral to 3D. We show that the addition of a term of torsion in the stacking potential eliminates the divergence. The conditions for the potentials to be convergent were obtained from the analysis of the transfer integral.

Key-words: Peyrard-Bishop model, DNA statistical models, convergence of the transfer integral.

Lista de Figuras

1	Esquema da dupla hélice do DNA.	8
2	Esquema da composição química do DNA	9
3	Determinação de temperatura de desnaturação por absorção ultra-violeta.	10
4	Curva de absorção UV por temperatura para uma sequência homopolimérica.	10
5	Potencial de Morse no modelo Peyrard-Bishop.	12
6	Transição de fase no DNA calculado com potenciais harmônico e anarmônico.	14
7	Esquema do modelo 3D para o DNA.	14
8	Temperatura de desnaturação com defeitos na cadeia.	15
9	Esquema do modelo Peyrard-Bishop.	17
10	Divergência no modelo Peyrard-Bishop.	24
11	Autovalores usando os potenciais harmônico e anarmônico.)	26
12	Separação média entre as bases em função do limite superior de integração b para sequências com diferentes números de bases e diferentes temperaturas.	28
13	Separação média entre as bases em função de temperatura para os potenciais harmônico e anarmônico	29
14	Cálculo dos autovalores usando os potenciais harmônico e anarmônico com o termo de torção.	30
15	Separação média entre as bases em função do limite superior de integração b para potenciais modificados com o termo de torção.	31
16	Dependência dos autovalores em função do ângulo dos potenciais modificados.	32
17	Dependência da separação média com o ângulo de torção dos potenciais modificados.	33
18	Separação média das bases com potenciais modificados usando um ângulo fixo.	34

Sumário

1	Introdução	8
1.1	O que é DNA?	8
1.2	A denaturação do DNA	9
1.3	Modelos estatísticos para a denaturação do DNA	11
1.3.1	Porque ensemble canônico?	15
1.4	Organização desta dissertação	16
2	O modelo Peyrard-Bishop para o DNA	17
2.1	Forma funcional dos potenciais de empilhamento	20
2.1.1	Potencial anarmônico	20
2.1.2	Potencial com termo de torção	20
2.2	Técnica de integral de transferência	21
2.3	O problema da divergência	24
3	Objetivo	25
4	Análise numérica da divergência no modelo Peyrard-Bishop	26
4.1	Análise dos autovalores	26
4.2	Separação média das bases	28
4.3	Temperatura de desnaturação	29
4.4	Potenciais com o termo de torção	30
4.4.1	Análise dos autovalores	30
4.4.2	Separação média das bases	31
4.4.3	Influência do ângulo	32
4.4.4	Separação média das bases com ângulo fixo	33
4.5	Conclusão	34
5	Propriedades de convergência da integral de transferência	35
5.1	Notação das variáveis de integração	35
5.2	Tratamento matemático da equação integral	40
5.2.1	Propriedades do núcleo $K_1(\vec{x} - \vec{y})$	45
5.2.2	Análise da convergência de $K_1(\vec{x} - \vec{y})$	48

5.2.3	Gerando um novo núcleo	49
5.2.4	Análise da convergência de $K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})$	51
5.2.5	Relação entre a norma de $K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})$ e $h_\lambda(\vec{x})$	53
5.2.6	Equação integral em coordenadas esféricas	58
5.3	Conclusão	66
6	Conclusão	67
6.1	Perspectivas futuras	67
A	Apêndice: Condições funcionais do Hamiltoniano Peyrard-Bishop	68
	Referências	72

1 Introdução

1.1 O que é DNA?

O ácido desoxirribonucleico (em inglês *deoxyribonucleic acid* ou DNA) é um composto orgânico que contém as informações genéticas dos seres vivos e transmite as características hereditárias. Sendo assim, seu papel é armazenar as informações necessárias para construir as proteínas e RNAs. As informações genéticas estão contidas em segmentos do DNA que são denominados *genes*, que por sua vez são divididos em éxon e íntron. Os éxons são os segmentos de bases nitrogenadas do DNA que codificam as proteína produzida pelo *gene*, já os íntrons são os segmentos restantes, ou seja, a parte que não participa da codificação.

A estrutura da dupla hélice da molécula de DNA foi descoberta conjuntamente por James Watson e Francis Crick em 7 de Março de 1953 [1], o que lhes valeram o Prêmio Nobel de Fisiologia/Medicina em 1962. Na figura 1 mostramos o esquema básico da dupla hélice.

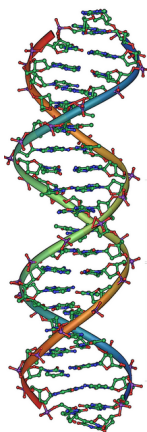


Figura 1: Esquema da dupla hélice do DNA. Figura da Wikipédia [2].

Do ponto de vista químico, o DNA é formado por nucleotídeos, que são as unidades que se repetem na cadeia. Os nucleotídeos, por sua vez são formados pela união de um ácido fosfórico e um nucleosídeo, sendo esse último formado por um açúcar (desoxirribose no DNA ou ribose no RNA) e uma base nitrogenada. As principais bases são adenina, timina, citosina, guanina no DNA e uracila ao invés de timina no RNA. Essas moléculas pertencem a dois grupos de compostos orgânicos: adenina e guanina são purinas e citosina, timina e uracila são pirimidinas. A diferença mais básica entre uma purina e uma pirimidina é que essa última possui apenas um anel de carbono, enquanto que a purina possui dois. As bases se ligam em pares específicos adenina-timina (A-T) ou citosina-guanina (C-G), ou seja, sempre uma purina com uma pirimidina. No RNA, no lugar do par adenina-timina ocorre adenina-uracila (A-U). Esta característica é chamada de complementariedade das bases e uma sequência de

DNA ou RNA é considerada complementar quando todos os pares satisfazem esta condição. No entanto, podem ocorrer situações onde a complementaridade não é satisfeita e ocorrem defeitos ou despareamentos (*mismatches*). Normalmente, estas situações de despareamentos são mais raras por serem desfavoráveis termodinamicamente. A interação entre os pares se dá por ligação de hidrogênio, sendo duas ligações para A-T e três para C-G como esquematizado na figura 2. Na estrutura de DNA os pares de base se encontram empilhados uns em cima dos outros, como degraus em uma escada conforme mostrado na figura 1. Devido a este arranjo os pares de base interagem entre si por interação π - π [3], também chamada de interação de empilhamento ou de *stacking*.

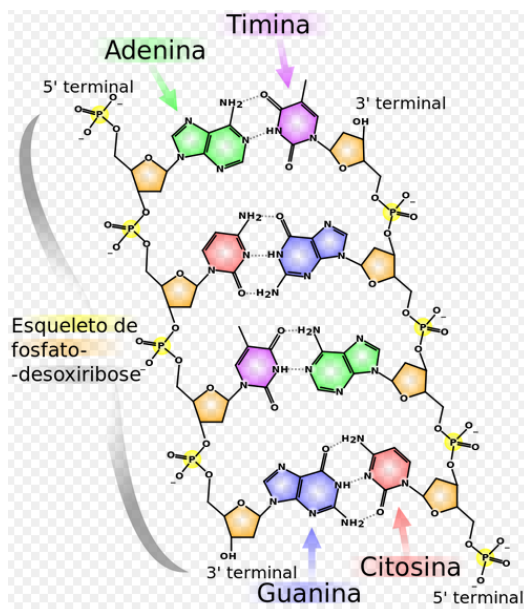


Figura 2: Esquema da composição química do pares A-T e C-G em DNA. Figura retirada da Wikipedia [4].

1.2 A denaturação do DNA

A molécula de DNA sofre denaturação (ou desnaturação), isto é, a separação das duas fitas quando a temperatura passa de um certo valor T_m [5]. Esta temperatura é conhecida como temperatura de *melting* e depende da composição de pares de base. Devido às diferenças nas ligações de hidrogênio, sequências ricas em pares A-T tendem a ter uma temperatura de *melting* inferior à sequências ricas em C-G. As aplicações biológicas do estudo do DNA na produção de sondas [6], *gene arrays* [7] e sequenciamento de DNA por PCR (reação de polimerase em cadeia) [8] exigem um conhecimento preciso desta temperatura.

Experimentalmente, a temperatura de desnaturação T_m é determinada por absorção óptica no ultra-violeta (UV). Na medida em que a temperatura aumenta as ligações de hidrogênio

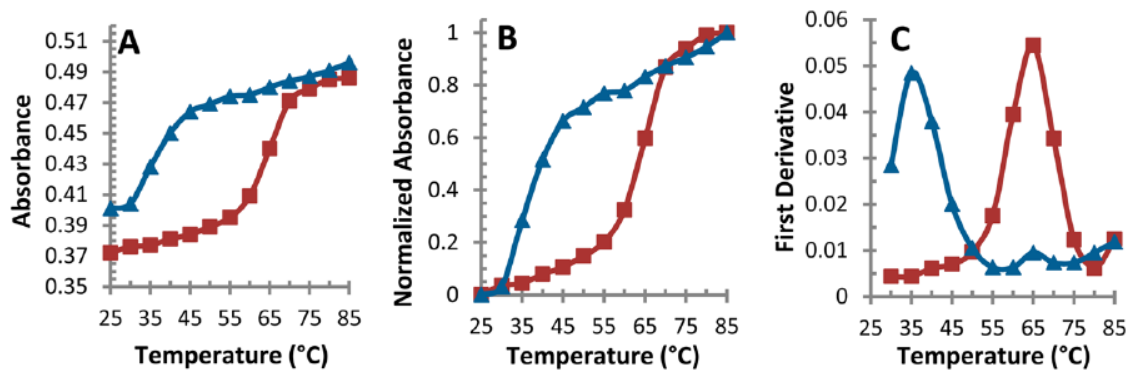


Figura 3: Determinação de temperatura de denaturação por absorção ultra-violeta. Na parte (A) é mostrado a absorção em função de temperatura de duas sequências de DNA, em vermelho uma sequência perfeitamente complementar e em azul uma sequência contendo defeitos. Na parte (B) a curva normalizada e em (C) a primeira derivada da curva de absorção. Figura da referência 9.

são rompidas e aumenta a absorção por UV [9]. Na figura 3 mostramos um exemplo para duas sequências contendo 20 pares de base, uma perfeitamente complementar e outra contendo defeitos (despareamentos). A temperatura de desnaturação T_m é obtida da derivada primeira da curva de absorção. Note que a temperatura T_m para a sequência contendo defeitos (curva azul) é muito menor que da sequência perfeitamente complementar. Isto mostra que a ocorrência de defeitos desestabiliza o DNA que pode denaturar em temperaturas bem mais baixas.

Uma curva experimental de absorbância UV para uma sequência homogênea C-G é mostrada na figura 4. Notamos que a transição ocorre entre 74 e 76 °C. Esse gráfico foi obtida por Inman e Baldwin [10] em 1964 e a transição abrupta observada se tornou um alvo para ser descrito com modelos teóricos.

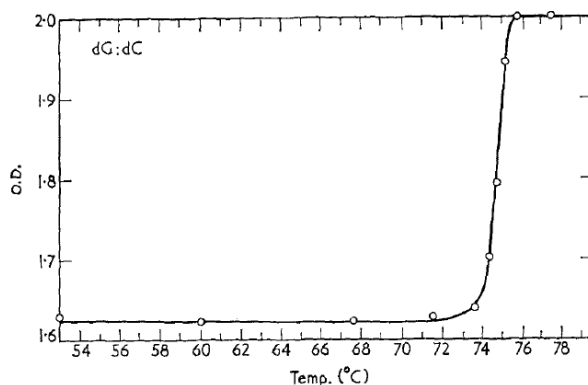


Figura 4: Curva de absorção UV por temperatura para uma sequência homopolimérica C-G. Figura retirada da referência 10.

Para sequências com N pares de base, há na ordem de 4^N configurações diferentes. Por exemplo, uma sequência com $N = 20$ corresponderia a 4^{20} combinações possíveis, o que torna muito complicado medir todas as temperaturas de desnaturação. Na prática, o que

se faz é, partir de temperaturas medidas, obtém-se a temperatura de desnaturação T_m de uma sequência desconhecida usando uma abordagem conhecida como modelo de próximos vizinhos (*nearest neighbour* ou NN) [11, 12]. Aqui as variações de entalpia e entropia, ΔH e ΔS , para cada conjunto de pares de bases vizinhos são calculadas a partir das temperaturas medidas T_m para um conjunto de sequências. A partir destes valores, a temperatura pode ser estimada para uma sequência qualquer pela expressão

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S + R \ln C_t/f} \quad (1)$$

onde R é a constante dos gases ideais, C_t é a concentração de DNA na solução e f é um fator que depende da complementaridade da sequência. Este método empírico, embora seja muito útil, não permite a obtenção de outras informações sobre o DNA, como por exemplo a probabilidade de abertura de um determinado par de base. Além disso, está restrito à situações onde as temperaturas foram medidas para um conjunto representativo de sequências. Sem essas medidas não há como realizar qualquer estimativa.

1.3 Modelos estatísticos para a denaturação do DNA

Modelos tipo Ising Como as ligações de hidrogênio são o principal fator que determina a estabilidade do DNA, os modelos simplificados de física estatística procuram levar este aspecto em consideração. Um dos primeiros modelos teóricos para descrever o comportamento do DNA surgiu na década de 50, com estudos da transição de fase em cadeias de polipeptídeos enroladas aleatoriamente na forma de espiral [13, 14]. Originalmente desenvolvido para alfa-hélices, o método foi logo adaptado para DNA [15]. Este modelo é inspirado no modelo de Ising e descreve as ligações de hidrogênio por dois “estados”, ligado (1) ou não-ligado (0). Mais tarde, Poland e Scheraga [16] adaptam esse modelo introduzindo pesos estatísticos e taxas de de transição para obter uma descrição mais realista do processo de denaturação do DNA.

Outra abordagem é conhecida como modelo de *zipper* [17]. Nessa descrição, o DNA é reduzido a um sistema binário, onde as bases vizinhas, correspondentes ao n -ésimo sítio, podem ou não estar ligadas, sendo que a condição para a possível abertura do par no sítio $n + 1$ é o sítio n estar aberto. A principal característica do modelo é que ele admite solução analítica. Mas a realidade física do DNA é bastante diferente, visto que a abertura da dupla

fitas pode ocorrer de vários modos, como exemplo podemos citar o surgimento de "bolhas" na fita [18], que são segmentos de pares de base desacoplados ao longo da fita e também os chamados *hairpins* [19], que são estruturas de desacoplamento na extremidade da dupla fita.

Modelo Peyrard-Bishop No final da década de 80, Peyrard e Bishop propuseram um modelo bidimensional para o DNA [20] que é o nosso modelo de estudo. Este tem como principal característica a possibilidade de descrever diretamente, mediante potenciais, as interações químicas entre os nucleotídeos. Na sua formulação mais simples, são usados dois potenciais, um para descrever as ligações de hidrogênio e um outro para as interações de empilhamento do DNA.

No modelo Peyrard-Bishop (PB), a interação entre pares de bases é descrita pelo potencial de Morse [20], cuja forma funcional é dada por

$$v(y) = D \left(\{ \exp[\alpha(y - y_0)] - 1 \}^2 - 1 \right), \quad (2)$$

onde D é a profundidade do potencial, y é a distância entre as bases, y_0 é a distância de equilíbrio e α controla a largura do potencial. Um exemplo desse potencial é mostrado na figura 5.

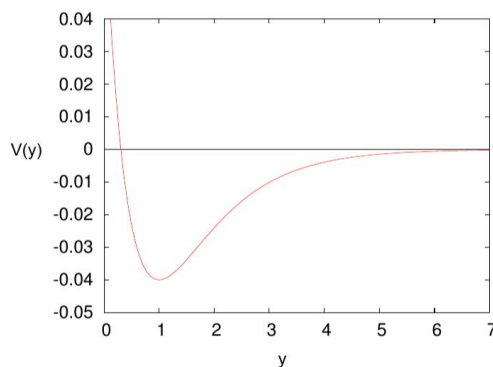


Figura 5: Exemplo do potencial de Morse no modelo Peyrard-Bishop. Os parâmetros usados para este exemplo são $D = 0,04$ eV, $\alpha = 0,04$ e $y_0 = 1$.

Esse potencial é adequado porque descreve uma situação física condizente com os fenômenos observados experimentalmente no DNA. Por exemplo, quando as bases se aproximam muito uma da outra, há um efeito de repulsão, já para um intervalo de separação um pouco maior, há um mínimo no potencial, que é justamente a situação onde as duas fitas estão conectadas e finalmente, quando a separação aumenta muito, isto é, as fitas estão muito afastadas, a

interação deve ficar mais fraca e o potencial tende a zero.

As interações entre bases vizinhas na mesma cadeia são conhecidas como empilhamento e são descritas pelo potencial elástico,

$$w(y_n, y_{n-1}) = \frac{k}{2}(y_n - y_{n-1})^2 \quad (3)$$

onde k é uma constante elástica e y é a posição relativa das bases na posição n e $n - 1$ do DNA, ou seja, é um potencial de próximos vizinhos.

A constante elástica k depende do tipo de pares de bases vizinhas e para DNA, temos em princípio 10 valores diferentes, entretanto nesse trabalho vamos nos restringir a DNA homopoliméricos, ou seja, será de uma cadeia homogênea formada sempre pelos mesmos tipo de pares de bases. Nesse caso, os parâmetros do potencial de Morse e do potencial elástico serão todos iguais ao longo da cadeia.

Potencial anarmônico Usando esses dois potenciais descritos pelas equações (2) e (3), é possível calcular a separação média $\langle y \rangle$ entre as bases (detalhes de como isto é feito será apresentado na seção 2). No entanto, embora o modelo produza um aumento da separação em função da temperatura, esta não segue a forma abrupta como observado experimentalmente (veja a figura 4). Em função disto, foi proposta uma modificação do modelo Peyrard-Bishop original [21, 22]. Nessa nova formulação, o potencial de empilhamento da equação (3), que originalmente era harmônico, foi substituído por outro chamado potencial anarmônico, cuja forma funcional é dada por

$$w(y_n, y_{n-1}) = \frac{k}{2} [1 + \rho e^{-\alpha(y_n + y_{n-1})}] (y_n - y_{n-1})^2, \quad (4)$$

onde ρ controla a intensidade da anarmonicidade. Com esse novo potencial, obtém-se uma melhora muito significativa na curva que descreve a transição de fase como mostrado na figura 6, sendo essa semelhante à transição de primeira ordem.

Outra modificação foi proposta em [23], que visa modificar as interações de hidrogênio introduzindo uma torção no DNA para simular a interação com o solvente. O método sugerido em [23], conhecido como equivalência termodinâmica, permite obter os parâmetros a partir de dados experimentais de temperatura de desnaturação. Com essa técnica, não há necessidade de calcular a temperatura de desnaturação, visto que as informações contidas nesse cálculo

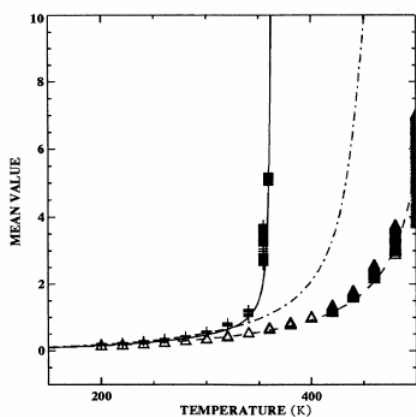


Figura 6: Transição de fase no DNA calculado com potenciais harmônico e anarmônico do modelo PB. As linhas pontilhada e sólida da figura mostram a temperatura de desnaturação no DNA usando os potenciais harmônico e anarmônico respectivamente, sendo este último para dois valores diferentes da constante de empilhamento k . As outras curvas são obtidas por meio de simulação de dinâmica molecular, sendo que para os triângulos foi usado como potencial de empilhamento o harmônico, e para o símbolo "+" foi utilizado o potencial anarmônico. Figura retirada da Ref. [21].

podem ser obtidas através do "índice de desnaturação" e isso resulta em uma grande melhora no quesito complexidade computacional, viabilizando a otimização dos parâmetros do modelo. Essa redução é feita minimizando a diferença entre o conjunto de temperaturas calculadas (T) e o conjunto de dados de temperaturas experimentais (T') $\chi^2 = \sum_{n=1}^N (T - T')^2$. De posse dos parâmetros, pode-se estimar a temperatura de desnaturação e descrever o processo de abertura gradual da dupla fita.

Hamiltoniana tridimensional A estrutura real do DNA é tridimensional, portanto é natural modelos com propostas de descrição 3D. A reprodução da estrutura descrita por Watson Crick é estudada nas referências [24] e [25], cujo esquema desse modelo está representado na figura 7.

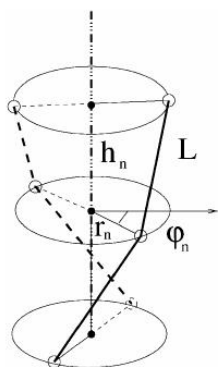


Figura 7: Esquema do modelo 3D para o DNA. Figura retirada da Ref. 24.

Nesse modelo, L possui tamanho fixo, ou seja, considera constante a distância entre as bases e variável a distância entre os planos (h_n). As constantes que aparecem nas expressões das energias são obtidas por comparação de dados experimentais existentes na literatura. Para o cálculo da função partição, é utilizado a técnica de integral de transferência (também vamos utilizar essa técnica e por isso ela será detalhada mais adiante) e a quadratura de Gauss-

Legendre para realizar a integração numérica. Os resultados dos cálculos da T_m e da diferença entre a energia livre de um estado aberto e um fechado ΔG à temperatura T_m , dá bons resultados quando comparados com dados experimentais. A variação da energia livre prevista pelo modelo é $\Delta G = 0,022$ eV para $T = 298$ K e ΔG experimental é $\approx 0,025$ eV para pares AT, mostrando que a diferença é pequena (mais detalhes nas referências [24] e [25]).

Defeitos em DNA Alterações na homogeneidade do DNA são estudadas na referência 26. Essas alterações aqui estudadas, são "defeitos" introduzidos mudando o valor da constante α do potencial de Morse. O primeiro fato que os autores verificaram, é que quando existe apenas um par de base alterado, a posição que ele ocupa na cadeia não altera os valores da temperatura de desnaturação. Entretanto, se houver dois pares de base modificados, a temperatura de desnaturação depende da distância relativa entre eles. Esse efeito está mostrado na figura 8. A conclusão é que o modelo Peyrard-Bishop é capaz de descrever o processo de desnaturação em cadeias com defeitos [26].

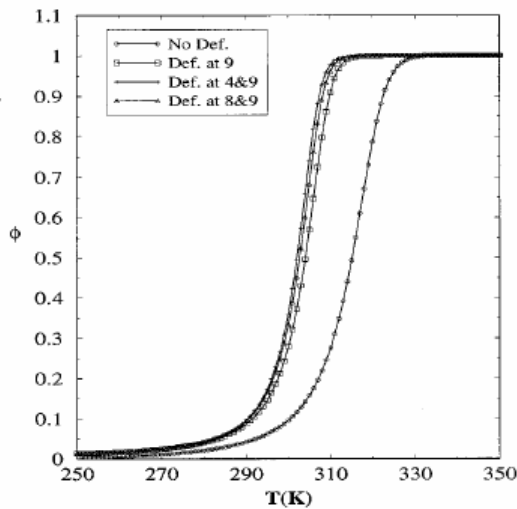


Figura 8: A figura mostra os efeitos causados na temperatura de desnaturação devido a modificação da constante α no potencial de Morse. Figura retirada da referência 26.

1.3.1 Porque ensemble canônico?

Todos os modelos descritos anteriormente, são modelos estatísticos, e portanto, deve-se usar um ensemble adequado. Vamos nos ater ao modelo Peyrard-Bishop, o qual vamos utilizar neste trabalho.

Os procedimentos experimentais para abertura das fitas via aumento de temperatura, são feitos colocando o DNA em algum solvente e então a solução é aquecida. Por isso consideramos o solvente como um reservatório de temperatura.

Em mecânica estatística, sistemas em equilíbrio com reservatório de temperatura são descritos pelo ensemble canônico e as grandezas termodinâmicas são obtidas a partir da função partição canônica Z , que é definida como $Z = \sum \exp[-\beta H(\vec{p}, \vec{x})]$, onde H é o hamiltoniano do sistema.

1.4 Organização desta dissertação

No capítulo 2, apresentamos todo o formalismo associado ao modelo Peyrard-Bishop bem como a técnica de integral de transferência. Também mostramos nesse capítulo o problema da divergência. No capítulo 3, apresentamos de maneira resumida o objetivo desse trabalho. Os capítulos 4 e 5 contêm a parte desenvolvida em nosso projeto, que são os estudos numéricos e analíticos do problema da divergência. As conclusões e perspectivas futuras são apresentadas no capítulo 6.

2 O modelo Peyrard-Bishop para o DNA

Neste capítulo, vamos descrever o Hamiltoniano de uma sequência de DNA homogêneo, contendo N pares de base, usando o modelo Peyrard-Bishop e o método da integral de transferência usado para calcular a separação média entre as bases.

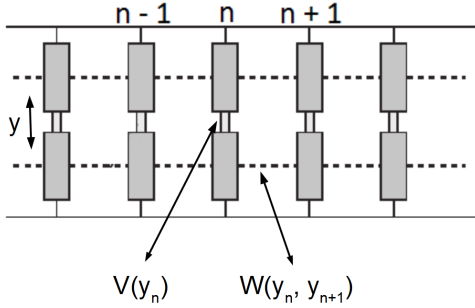


Figura 9: Esquema do modelo Peyrard-Bishop. Figura retirada da referência [27].

Primeiramente, vamos definir as variáveis de posição e momento usando a numeração das bases mostradas na figura 9.

Definição 1: Sejam u e v , as variáveis que representam as posições das bases relativas ao ponto de equilíbrio em cada fita do DNA e p a variável de momento. Então, podemos citar como exemplos p_n^v e u_n , que representam respectivamente o momento da n -ésima base da fita v e a posição da n -ésima base relativa ao seu ponto de equilíbrio na fita u .

Definição 2: Seja $W_n(n, n + 1)$ a energia potencial armazenada na “mola” situada entre as bases n e $n + 1$ em cada cadeia e $V_n(u_n - v_n)$, a energia potencial existente entre as n -ésimas bases das cadeias u e v , que é descrita pelo potencial de Morse.

De posse das definições (1) e (2), escrevemos a energia potencial total do sistema como

$$E = W + V = \sum_{n=1}^N W_n(u_{n+1}, u_n) + W_n(v_{n+1}, v_n) + V_n(u_n - v_n). \quad (5)$$

A energia potencial elástica entre o n -ésimo e o $n + 1$ -ésimo par de base na fita u é dada por

$$W_n(u_{n+1}, u_n) = \frac{1}{2} k_n (u_n - u_{n+1})^2. \quad (6)$$

Idem para a outra fita.

É importante ressaltar que nesse tipo de descrição, estamos considerando a molécula de DNA homogênea, ou seja, $k_1 = k_2 = \dots = k_N = k$ e $V_1 = V_2 = \dots = V_N = V$. A consideração homogênea do DNA implica na existência de apenas um tipo de bases complementares na dupla fita, C-G ou A-T.

Escrevemos o Hamiltoniano para cada n -ésimo par de base como

$$H_n = \frac{(p_n^u)^2}{2m} + \frac{(p_n^v)^2}{2m} + \frac{1}{2}k [(u_n - u_{n+1})^2 + (v_n - v_{n+1})^2] + V(u_n - v_n). \quad (7)$$

A função partição canônica pode ser calculada separando a exponencial de momentos da parte espacial fazendo

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{6N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N \exp(-\beta H_n) dp_n^u dp_n^v du_n dv_n \\ &= \frac{1}{h^{6N}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[\frac{(p_n^u)^2}{2m} + \frac{(p_n^v)^2}{2m} \right] \right\} dp_n^u dp_n^v \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2}k [(u_n - u_{n+1})^2 + (v_n - v_{n+1})^2] + V(u_n - v_n) \right] \right\} du_n dv_n. \end{aligned} \quad (8)$$

A parte dos momentos pode ser facilmente calculada. Para isso, recorreremos ao seguinte resultado matemático conhecido:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha^2 x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\alpha^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

com $x \in \mathbb{R}$. Para cada uma das $2N$ integrais de momento $p \in \mathbb{R}$ ($2N$ porque são duas fitas), temos

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\beta \frac{p_n^2}{2m} \right) dp_n = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

Então, a integral total dos momentos resulta em

$$\Omega = \left[\left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{2N}$$

$$\Omega = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^N \quad (11)$$

usamos $\alpha^2 = \frac{\beta}{2m}$. Substituindo as equação (11) em (9), ficamos com

$$Z = \frac{\Omega}{h^{6N}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2} k [(u_n - u_{n+1})^2 + (v_n - v_{n+1})^2] + V(u_n - v_n) \right] \right\} du_n dv_n}_{Z_{pbc}}. \quad (12)$$

1

Agora, nossa tarefa se reduz a resolver Z_{pbc} , que é dado por:

$$Z_{pbc} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N du_n dv_n \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2} k [(u_n - u_{n+1})^2 + (v_n - v_{n+1})^2] \right] \right. \\ \left. \times \exp [(u_n - v_n)] \right\}. \quad (13)$$

Mudança de variáveis

Na proposta original [20], se realizam as seguintes mudanças de variáveis:

$$x_n = \frac{u_n + v_n}{\sqrt{2}} \quad (14)$$

e

$$y_n = \frac{u_n - v_n}{\sqrt{2}}. \quad (15)$$

Com isso, a parte em x_n pode ser resolvida de maneira semelhante à integral dos momentos e a parte em y_n é a única que precisa ser resolvida numericamente.

¹A constante h tem o papel de deixar a função de partição Z adimensional fazendo $dqdp \rightarrow \frac{1}{h} dqdp$. Sua interpretação vem do princípio da incerteza de Heisenberg, o qual remete a impossibilidade de fazer medições simultâneas da componente de posição q de uma partícula e sua correspondente componente de momento p no espaço de fase, o que reflete o fato dos estados microscópicos possuírem uma resolução máxima, ou seja, é formado por células tais que $h = \delta q \delta p$. (veja referência [28].).

2.1 Forma funcional dos potenciais de empilhamento

A proposta inicial do modelo Peyrard-Bishop é usar o potencial elástico harmônico,

$$w(y_n, y_{n-1}) = \frac{k}{2}(y_n - y_{n-1})^2 \quad (16)$$

que já foi apresentado na equação 3, e o potencial de Morse para o termo V [20]. Porém, esse modelo apresenta problemas de divergência da função partição [29], que será o alvo do estudo feito no capítulo 4. No decorrer do tempo, foram propostas variações deste potencial básico que são descritas a seguir.

2.1.1 Potencial anarmônico

O potencial anarmônico é uma modificação do potencial harmônico [21, 22] e sua forma funcional é

$$w(y_{l+1} - y_l) = \frac{k}{2}(y_{l+1} - y_l)^2 \{1 + \rho \exp[-\alpha(y_l + y_{l+1})]\}, \quad (17)$$

onde ρ e α são parâmetros que controlam a anarmonicidade. Para $\rho = 0$ obtém-se novamente a forma do potencial harmônico da equação 16.

2.1.2 Potencial com termo de torção

O potencial harmônico é modificado com um termo $\cos(\theta)$ da seguinte maneira [23]:

$$w(y_{l+1} - y_l) = \frac{k}{2} [y_{l+1}^2 + y_l^2 - 2y_l y_{l+1} \cos(\theta)], \quad (18)$$

onde θ é um ângulo pequeno que representa a torção semelhante ao ângulo ϕ da figura 7. Para $\theta = 0$, obtém-se novamente a forma do potencial harmônico da equação (16). De maneira semelhante, pode-se modificar o potencial anarmônico da equação (17)

$$w(y_{l+1} - y_l) = \frac{k}{2} [y_{l+1}^2 + y_l^2 - 2y_l y_{l+1} \cos(\theta)] \{1 + \rho \exp[-\alpha(y_l + y_{l+1})]\}. \quad (19)$$

2.2 Técnica de integral de transferência

Para resolver equações como (13), vamos usar a técnica de integral de transferência, a qual vamos detalhar nessa seção. Esse método nos permite resolver, de maneira exata, equações do tipo

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \prod_{n=1}^N dy_{n+1} K(y_n, y_{n+1}). \quad (20)$$

Para maiores detalhes acerca da teoria de Fredholm, indicamos as referências 30 e 31.

Vamos trabalhar com um tipo específico de equação integral, chamada equação integral de Fredholm homogênea tipo II, cuja forma é dada por

$$\int K(y_n, y_{n+1}) \phi_i(y_{n+1}) dy_{n+1} = \lambda_i \phi_i(y_n), \quad (21)$$

onde $\phi_i(y_n)$ são as autofunções, λ_i são os autovalores, $K(y_n, y_{n+1})$ é o núcleo da equação e y_n e y_{n+1} são variáveis independentes.

Maiores detalhes acerca da teoria de Fredholm poderem ser encontrados nas referências 32 e 33.

Para introduzir esse método, devemos iniciar considerando que o núcleo de (20) satisfaz

$$K(y_n, y_{n+1}) = K(y_{n+1}, y_n) \quad (22)$$

e

$$\|K(y_n, y_{n+1})\| = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dy_n dy_{n+1} |K(y_n, y_{n+1})|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq +\infty. \quad (23)$$

Então $\exists \{\lambda_i\} > 0$ com $i \in \mathbb{N}$ um conjunto de autovalores e um conjunto completo ortogonal de autofunções $\{\phi_i(y_n)\}$ com as seguintes propriedades

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy_n \phi_i(y_n) \phi_j(y_n) = \delta_{i,j} \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^{+\infty} \phi_i(y_n) \phi_i(y_{n+1}) = \delta(y_{n+1} - y_n) \quad (25)$$

$$K(y_n, y_{n+1}) = \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i \phi_i(y_n) \phi_i(y_{n+1}). \quad (26)$$

Substituímos a equação (26) em (20) obtemos

$$\begin{aligned}
 F &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dy_2 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dy_N \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i \phi_i(y_1) \phi_i(y_2) \times \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda_n \phi_n(y_2) \phi_n(y_3) \times \dots \\
 &\times \sum_{m=1}^{+\infty} \lambda_m \phi_m(y_N) \phi_m(y_1) \sum_{k=1}^{+\infty} \lambda_k \phi_k(y_N) \phi_k(y_1). \tag{27}
 \end{aligned}$$

Na equação (27), usamos a condição de contorno periódica $y_{N+1} = y_1$. Realizamos a integração na variável y_N na equação (27) e obtemos

$$\begin{aligned}
 F &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dy_2 \dots \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i \phi_i(y_1) \phi_i(y_2) \times \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda_n \phi_n(y_2) \phi_n(y_3) \times \dots \\
 &\times \sum_{m=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^{+\infty} \lambda_k \lambda_m \phi_m(y_{N-1}) \phi_k(y_1) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dy_N \phi_m(y_N) \phi_k(y_N)}_{\delta_{m,k}}. \tag{28}
 \end{aligned}$$

Integramos em y_{N-1} e obtemos

$$\begin{aligned}
 F &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dy_2 \dots \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i \phi_i(y_1) \phi_i(y_2) \times \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda_n \phi_n(y_2) \phi_n(y_3) \times \dots \\
 &\times \sum_{l=1}^{+\infty} \sum_{m=1}^{+\infty} \lambda_l \lambda_m^2 \phi_l(y_{N-2}) \phi_m(y_1) \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dy_{N-1} \phi_l(y_{N-1}) \phi_m(y_{N-1})}_{\delta_{l,m}}. \tag{29}
 \end{aligned}$$

Prosseguimos integrando nas outras variáveis de maneira análoga ao realizado anteriormente e obtemos

$$F = \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i^N \int_{-\infty}^{+\infty} dy_1 |\phi_i(y_1)|^2. \tag{30}$$

Estamos supondo que todas as autofunções estão normalizadas e por conseguinte encontramos

$$F = \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i^N. \tag{31}$$

Sendo assim, duas condições necessárias para que (31) seja convergente são

$$\lim_{i \rightarrow +\infty} \lambda_i^N = 0 \tag{32}$$

e

$$0 \leq |\lambda_{i+1}^N| \leq |\lambda_i^N|. \quad (33)$$

Para resolver a equação (13), vamos manipular seu integrando de tal forma que tenhamos uma nova equação equivalente a ela, porém com um integrando que satisfaz as condições do núcleo da equação (21). Então, finalmente poderemos usar o resultado (31) e calcular Z_{pb} .

Para o cálculo de $\langle y_m \rangle$ vamos usar o desenvolvimento acima, entretanto, para abreviar as equações, vamos utilizar a notação *bra* e *ket* e definir

$$\langle i|j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \phi_i(y) \phi_j(y). \quad (34)$$

Então

$$\langle y_m \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{+\infty} \cdots \sum_{l=1}^{+\infty} \sum_{k=1}^{+\infty} \sum_{j=1}^{+\infty} \cdots \sum_{p=1}^{+\infty} \lambda_i \cdots \lambda_p \underbrace{\langle i|p \rangle}_{\delta_{i,p}} \cdots \langle l|y_m|k \rangle \underbrace{\langle k|j \rangle}_{\delta_{k,j}} \cdots \quad (35)$$

e resulta em

$$\langle y_m \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i^N \langle i|y_m|i \rangle. \quad (36)$$

É importante perceber que a condição de contorno periódica leva a uma invariância translacional, ou seja, $\langle y_m \rangle$ é independente do sítio m , então a equação (36) pode ser escrita como

$$\langle y \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i^N \langle i|y|i \rangle. \quad (37)$$

O cálculo numérico é feito usando o intervalo de integração nas variáveis de posição $[-1, b)$ com $b > 0$. A escolha de iniciar em -1 é devido ao fato do potencial de morse assumir valores muito grandes para valores negativos de y e isso faz com que a exponencial no integrando da função de partição assumam valores muito pequenos, portanto pouco contribui para os valores de Z . Sendo assim, a equação (27) fica

$$\begin{aligned}
 F = & \int_{-1}^b dy_1 \int_{-1}^b dy_2 \dots \int_{-1}^b dy_N \sum_{i=1}^{+\infty} \lambda_i \phi_i(y_1) \phi_i(y_2) \times \sum_{n=1}^{+\infty} \lambda_n \phi_n(y_2) \phi_n(y_3) \times \dots \\
 & \times \sum_{m=1}^{+\infty} \lambda_m \phi_m(y_N) \phi_m(y_1) \sum_{k=1}^{+\infty} \lambda_k \phi_k(y_N) \phi_k(y_1).
 \end{aligned} \tag{38}$$

2.3 O problema da divergência

O modelo Peyrard-Bishop apresenta um problema de convergência da função partição. Zhang *et al.* [29] mostram que quando calculamos $\langle y \rangle$, esse valor diverge se o limite superior de integração da variável espacial tender a infinito. Esse é um fato importante, visto que, quando truncamos esse limite para fazer a integração numérica, estamos cometendo um erro grande e quando calculamos grandezas como temperatura de *melting* e separação média entre os pares de base, esses valores poderão esconder efeitos da divergência. Essa questão da divergência está mostrado na figura 1(b) da referência 29.

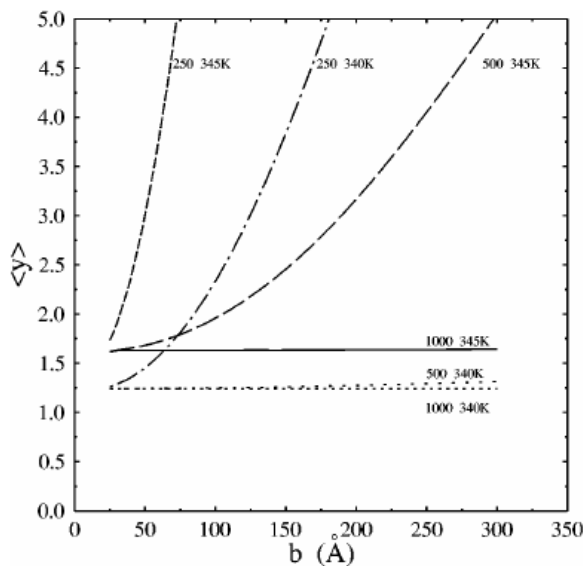


Figura 10: Dependência da separação média $\langle y \rangle$ com o limite superior de integração b . Calculado para sequências de tamanho $N=250$, 500 e 1000 pares de base e para duas temperaturas 340 K e 345 K. Figura retirada da referência [29].

Na figura 10 observamos que os valores da separação média entre as fitas ($\langle y \rangle$) para uma dada temperatura depende do valor de b , e essa dependência parece ser tal que quando $b \rightarrow +\infty$ o valor de $\langle y \rangle \rightarrow +\infty$. Esse é um problema grave do modelo, já que para uma temperatura abaixo da temperatura de desnaturação, as fitas estão conectada e portanto separadas por uma distância finita. Esse comportamento também pode levar a erros graves quando calculamos numericamente os valores de T_m , visto que ao truncarmos a integral, estamos desprezando quantidades não desprezíveis!

3 Objetivo

No capítulo 2, descrevemos em detalhe o formalismo do modelo Peyrard-Bishop e, em particular, o problema da divergência na separação média das bases. Esse problema foi levantado por Zhang e colaboradores [29] e a figura 10 mostra claramente a divergência.

O objetivo desta dissertação é compreender melhor a origem desta divergência e suas possíveis soluções. Primeiro realizamos um estudo numérico para reproduzir os resultados de Zhang e colaboradores [29]. Depois analisamos uma modificação no potencial de empilhamento [23] que pode diminuir ou eliminar esta divergência. Este estudo está apresentado no capítulo 4.

A segunda parte dessa dissertação é o estudo analítico do formalismo proposto por Álvarez-Estrada e colaboradores [34]. A promessa desse trabalho é determinar as condições de convergência ao mapear a integral de transferência, equação (20), de um espaço unidimensional para um espaço tridimensional. Como o artigo omite diversas partes, faremos a revisão completa dos passos analíticos bem como todas as demonstrações necessárias, o que se encontra no capítulo 5.

4 Análise numérica da divergência no modelo Peyrard-Bishop

Nesse capítulo, temos como objetivo calcular numericamente a temperatura de desnaturação e a separação média entre as bases vizinhas nas fitas $\langle y \rangle$ usando o modelo Peyrard-Bishop descrito no capítulo 2. A partir disso, confirmar o problema da divergência relatada [29] e mostrar a solução proposta modificando o potencial [23].

Para fazer o cálculo descrito acima, usamos quatro tipos de potencial de *stacking* diferentes, sendo eles: o potencial harmônico da equação (16), o potencial anarmônico da equação (17) e uma variação desses dois acrescentando um termo de torção $\cos(\theta)$, equações (18) e (19).

4.1 Análise dos autovalores

Nessa seção, vamos calcular os autovalores e estudar o comportamento dos mesmos com o intervalo de convergência.

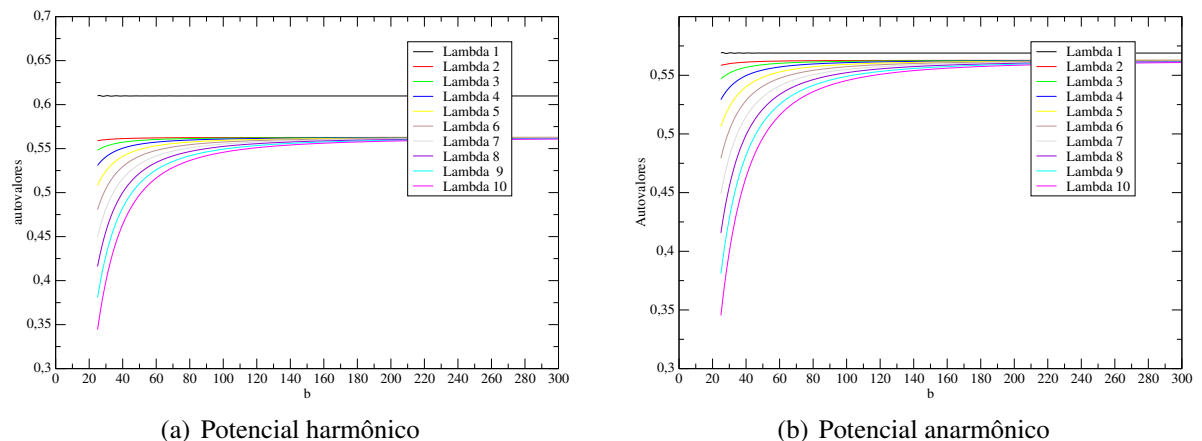


Figura 11: Os dez primeiros autovalores em função do intervalo de integração b (Å), calculados usando os potenciais (a) harmônicos e (b) anarmônico. Parâmetros usados na equação (21) foram: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹, $T = 345$ K, $\theta = 0,00$ rad, $\rho = 0.50$ e $N = 400$.

Na figura 11, mostramos os dez primeiros autovalores para os potenciais harmônico e anarmônico. Note que há uma importante diferença entre o primeiro e segundo autovalor, que é maior quando usamos o potencial harmônico. Também percebemos que os maiores autovalores sofrem menos alterações quanto ao intervalo de integração, principalmente o primeiro (λ_1), que se manteve praticamente constante ao longo de $b \geq 25$. Já os outros autovalores λ_i com $i \geq 2$, as diferenças são menos significativas, ou seja, possuem aproximadamente o mesmo valor quando calculados usando ambos os potenciais. Outro fato importante, é que

exceto o λ_1 , todos os outros autovalores parecem convergir para o segundo maior autovalor λ_2 .

Para entender melhor como esse comportamento dos autovalores influencia a função partição, vamos analisar o caso limite quando b é muito grande. Para isso, vamos introduzir a seguinte hipótese baseada na figura 11:

Hipótese: Para b grande, $\exists \epsilon_i \geq 0$ tal que $\lambda_i = \lambda_2 - \epsilon_i \quad \forall i \geq 2$ tal que

$$\lim_{b \rightarrow +\infty} \epsilon_i = 0, \quad \forall i \geq 2. \quad (39)$$

Podemos escrever os λ_i da seguinte forma:

$$\lambda_i^N = (\lambda_2 - \epsilon_i)^N = \lambda_2^N \left[1 - N \frac{\epsilon_i}{\lambda_2} + O \left(\frac{\epsilon_i}{\lambda_2} \right)^k \right]; \quad k, i \geq 2. \quad (40)$$

A equação (39) nos diz que ϵ_i é muito pequeno se b for suficientemente grande, portanto $\frac{\epsilon_i}{\lambda_2} \ll 1$. Considerando isso, podemos fazer os termos $O \left(\frac{\epsilon_i}{\lambda_2} \right)^k \approx 0$. Assim, a equação (40) fica

$$\lambda_i^N = (\lambda_2 - \epsilon_i)^N \approx \lambda_2^N - N \lambda_2^{N-1} \epsilon_i = \lambda_2^N \left(1 - \frac{N}{\lambda_2} \epsilon_i \right). \quad (41)$$

Substituímos a equação (41) em (30) e obtemos

$$Z_{pbc} \approx \lambda_1^N \int_{-\infty}^{+\infty} dy \|\phi_1(y)\|^2 + \sum_{i=2}^{+\infty} \lambda_2^N \left(1 - \frac{N}{\lambda_2} \epsilon_i \right) \int_{-\infty}^{+\infty} dy \|\phi_i(y)\|^2. \quad (42)$$

Vamos considerar que as autofunções estão normalizadas, então a equação (42) fica

$$Z_{pbc} \approx \lambda_1^N + \lambda_2^N \sum_{i=1}^{+\infty} \left(1 - \frac{N}{\lambda_2} \epsilon_i \right). \quad (43)$$

Uma condição necessária para que a série acima seja convergente é o termo geral ir para zero quando $i \rightarrow \infty$, mas

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{N}{\lambda_2} \epsilon_i \right) = \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \left(1 - \frac{N}{\lambda_2} \epsilon_i \right) = 1. \quad (44)$$

O resultado da equação (44) é muito importante, pois mostra que se o espectro de autovalores possuir o comportamento apresentado na figura 11, a função partição irá divergir. A

conclusão que tiramos, a partir dos cálculos acima, é que usando os potenciais harmônico e anarmônico, o modelo Peyrard-Bishop não apresenta uma condição necessária para a convergência da função partição.

4.2 Separação média das bases

Calculamos os valores de separação média das bases $\langle y \rangle$ usando como potencial de *stacking* os potenciais harmônico, equação (16) e o potencial anarmônico, equação (17). Para a interação entre as bases, usamos o potencial de Morse mostrado na equação (2).

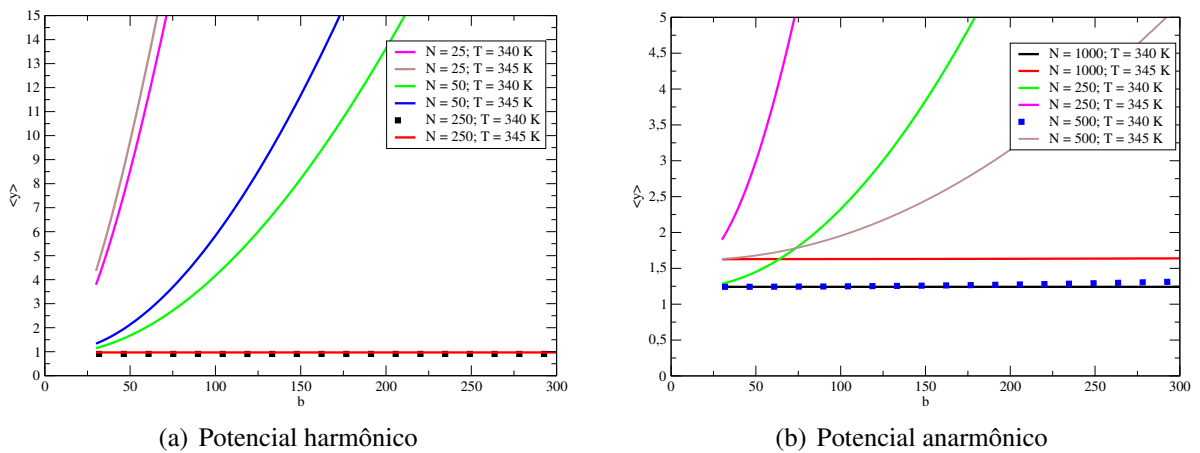


Figura 12: Separação média entre as fitas $\langle y \rangle$ em função do limite superior de integração b para sequências com diferentes números de bases e diferentes temperaturas, para os potenciais (a) harmônico e (b) anarmônico. Unidades das grandezas: $\langle y \rangle$ (Å), b (Å). Parâmetros: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹ e $\theta = 0$ rad. A parte (b) reproduz a figura 3 da referência 29 (também mostrada na figura 10, página 24).

Na figura 12, mostramos a separação média entre as fitas em função do limite superior de integração b para sequências com diferentes números de bases e diferentes temperaturas. Para o cálculo desse gráfico, usamos dois valores de temperatura ($T_1 = 340$ K e $T_2 = 345$ K) e sequências com diferentes números de bases ($N = 10, 25, 50, 250, 500$, e 1000). A conclusão obtida a partir do gráfico 12, é que para ambos os potenciais de *stacking* (harmônico e anarmônico), o valor de $\langle y \rangle$ possui uma importante dependência com o limite superior de integração b . Essa relação é tal que $\langle y \rangle$ cresce na medida que b aumenta, levando a divergência. Entretanto, o esperado é que essa dependência fique cada vez menor, já que o cálculo exato é feito integrando no intervalo $(-\infty, +\infty)$. O comportamento apresentado na figura 12 mostra exatamente uma falha do modelo. Também percebe-se que, de forma geral, que o potencial anarmônico diverge um pouco mais rapidamente quando comparado ao poten-

cial harmônico, por exemplo, para sequências com $N = 250$ observamos que a figura 12 (b) possui curvatura bastante acentuada, enquanto que na figura 12 (a) praticamente não vemos inclinação. Outro fato importante é que, para ambos os potenciais, quanto maior o número de bases, mais lenta é a divergência, isto é, sequências maiores tendem a ser mais ‘comportadas’ no quesito convergência. A temperatura também parece ter a mesma interferência para ambos os potenciais. Comparando as figuras 12 (a) com 12 (b), percebemos que temperaturas menores diminuem a divergência. Na seção 4.1 mostramos que, se os autovalores formam um espectro como nas figuras 11 (a) e 11 (b), então a função de partição diverge. Logo o resultado da figura 12 é esperado.

4.3 Temperatura de desnaturação

Calculamos a temperatura de desnaturação usando os potenciais harmônico da equação (16) e o potencial anarmônico equação (17). A temperatura de desnaturação corresponde àquela temperatura em que ocorre a transição de fase semelhante a uma transição de primeira ordem, ou seja, deve haver um salto na função $\langle y \rangle(T)$ quando $T = T_m$.

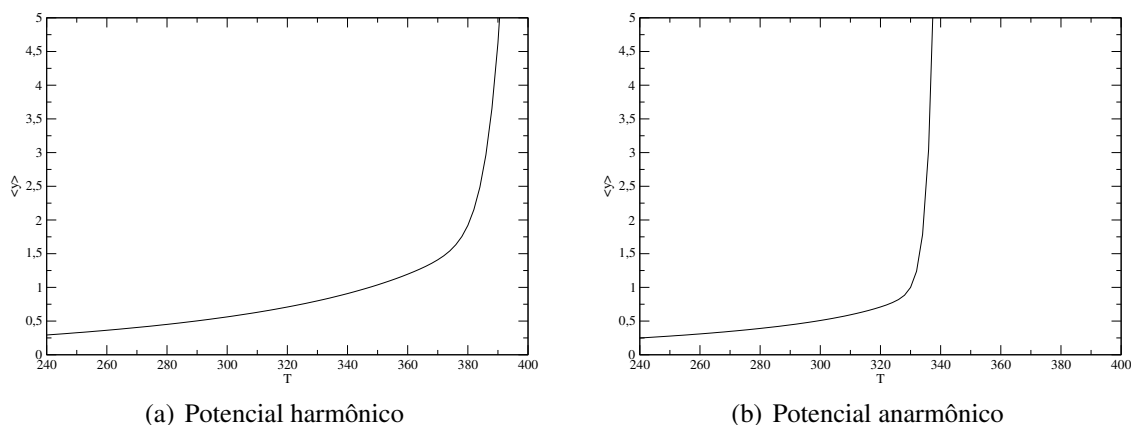


Figura 13: Separação média entre as bases em função de temperatura para os potenciais (a) harmônico e (b) anarmônico. Unidades das grandezas: $\langle y \rangle$ (Å), T (K). Parâmetros usados no cálculo $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹, $\theta = 0$ rad e $N = 250$.

Na figura 13, mostramos a separação média $\langle y \rangle$ entre as bases em função de temperatura para os potenciais harmônico e anarmônico. A figura 13 (a) mostra que a temperatura de desnaturação, onde ocorre um aumento súbito de $\langle y \rangle$, é maior para o potencial harmônico. Já para o potencial anarmônico esta subida é bem mais abrupta e define melhor a temperatura de desnaturação. A figura 13 (b) reproduz corretamente a figura 1 da referência 21. É interessante notar que o potencial anarmônico foi introduzido com o argumento de que o potencial

harmônico não mostraria uma subida abrupta [21] para $\langle y \rangle$. No entanto, figura 13 (a) mostra que na verdade o potencial harmônico também apresenta uma subida bastante pronunciada, mas apenas para temperaturas bem mais elevadas.

4.4 Potenciais com o termo de torção

Nesta seção vamos introduzir um termos de torção $\cos(\theta)$ nos potenciais harmônico e anarmônico, equações (18) e (19) respectivamente. Repetimos os cálculos usando o mesmo programa, para calcular os autovalores e $\langle y \rangle$ usando os potenciais harmônico e anarmônico modificados como nas equações (18) e (19), respectivamente.

4.4.1 Análise dos autovalores

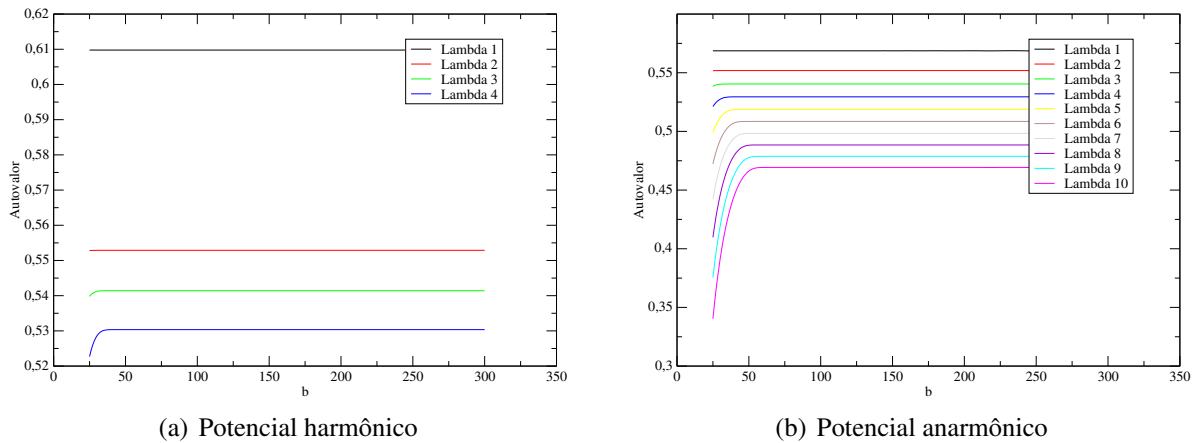
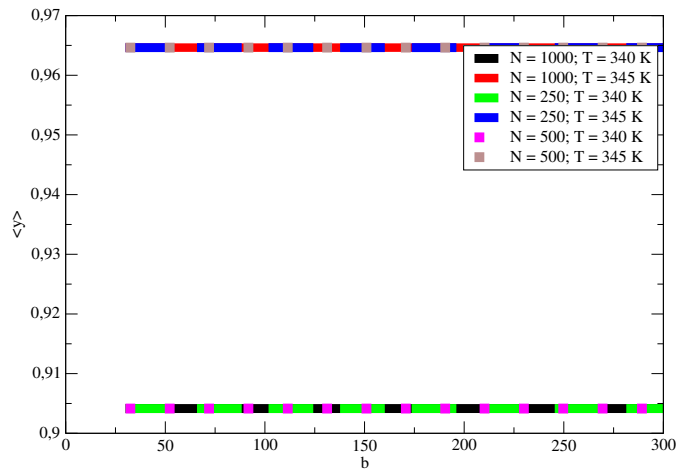


Figura 14: Os autovalores em função do intervalo de integração b (Å), calculados usando os potenciais (a) harmônicos e (b) anarmônico modificados com o termo de torção. Unidades das grandezas: b (Å), os autovalores são adimensionais. Parâmetros usados: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹, $T = 345$ K, $\rho = 0,50$, $\theta = 0,01$ rad e $N = 400$.

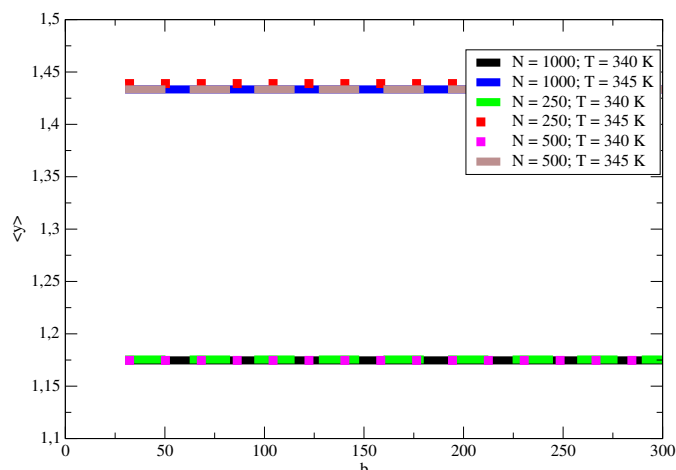
Na figura 14, mostramos os primeiros autovalores calculados para os potenciais modificados com o termo de torção usando um ângulo pequeno de $\theta = 0,01$ rad [23]. Comparando com a figura 11, sem o termo de torção, notamos que agora todos os autovalores estão claramente separados entre si para qualquer valor do intervalo de integração b . Notemos também que os autovalores estabilizam para valores relativamente pequenos de b , ao redor de 50 Å.

4.4.2 Separação média das bases

Nesta seção, vamos calcular a separação média entre as bases para os potenciais harmônico e anarmônico modificados pelo termo de torção, também usando um ângulo de $\theta = 0,01$ rad [23] como na seção anterior. Visto que agora temos um espectro de autovalores discreto como mostrado na figura 14, a convergência da separação média das bases $\langle y \rangle$ poderá ocorrer. De fato, é isto que observamos na figura 15, que mostra que $\langle y \rangle$ não diverge mais e também não depende mais do número de bases, uma vez que todos os valores calculados de $\langle y \rangle$ com temperatura iguais e número de bases diferentes possuem o mesmo valor. Também não observamos nenhuma dependência com o valor do limite superior de integração b . Isto indica que, o termo de torção pode resolver o problema da divergência para ambos os potenciais.



(a) Potencial harmônico



(b) Potencial anarmônico

Figura 15: Separação média entre as bases em função do limite superior de integração b para potenciais (a) harmônico e (b) anarmônico modificados com o termo de torção. Unidades das grandezas: $\langle y \rangle$ (Å) e b (Å). Parâmetros usados nos cálculos: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å^{-1} , $k = 0,04$ eV Å^{-2} , $\alpha = 0,35$ Å^{-1} , $T = 345$ K, $\rho = 0.50$, $\theta = 0,01$ rad e $N = 250$.

4.4.3 Influência do ângulo

Calculamos, na subseção 4.4.1, os espectros de autovalores e as separações médias das bases para um ângulo fixo de $\theta = 0,01$ rad [23]. Nesta seção, vamos estudar a dependência dos autovalores como o ângulo θ . Em especial, gostaríamos de saber qual o menor ângulo tal que a divergência de $\langle y \rangle$ não seja mais observada.

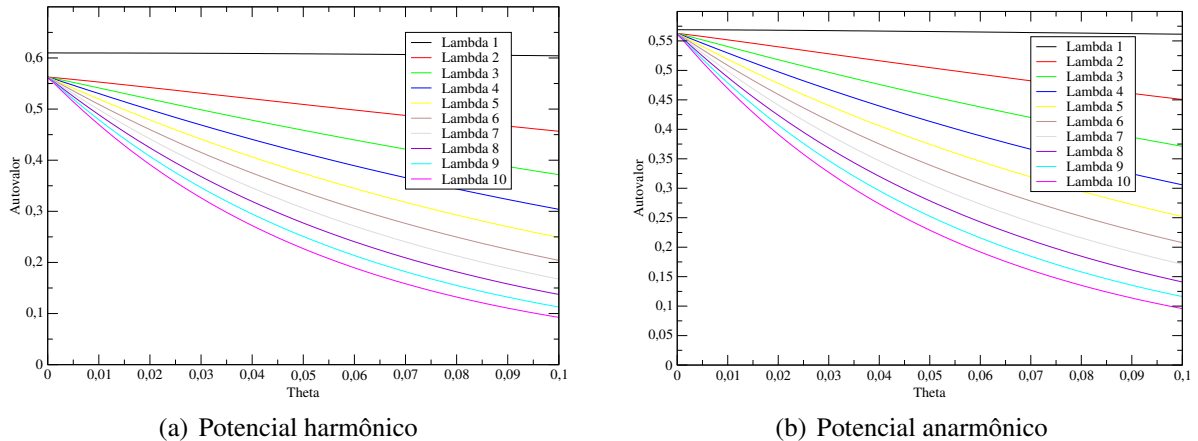


Figura 16: Dependência dos autovalores em função do ângulo dos potenciais (a) harmônico e (b) anarmônico modificados com o termo de torção. Unidades das grandezas: θ em radianos e os autovalores são adimensionais. Parâmetros usados nos cálculos: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹, $T = 345$ K, $\rho = 0.50$, $N = 400$.

Mostramos, na figura 16, a dependência dos autovalores com o ângulo de torção θ para os potenciais harmônico e anarmônico. Observamos que, para ambos os potenciais, o espectro de autovalores abre imediatamente com $\theta > 0$, ou seja, os autovalores são degenerados somente para $\theta = 0$. Não calculamos os autovalores para ângulos maiores, pois em princípio teríamos que considerar também os outros parâmetros de ângulo da Hamiltoniana tridimensional.

Na figura 17, mostramos a dependência da separação média entre as bases $\langle y \rangle$ em função do ângulo de torção θ para duas temperaturas diferentes. Note a diferença de escala entre as partes (a) e (b) da figura 17. Para $\theta = 0$, o potencial anarmônico, figura 17 (b), a separação média entre as bases é muito alta e cai abruptamente assim que θ aumenta.

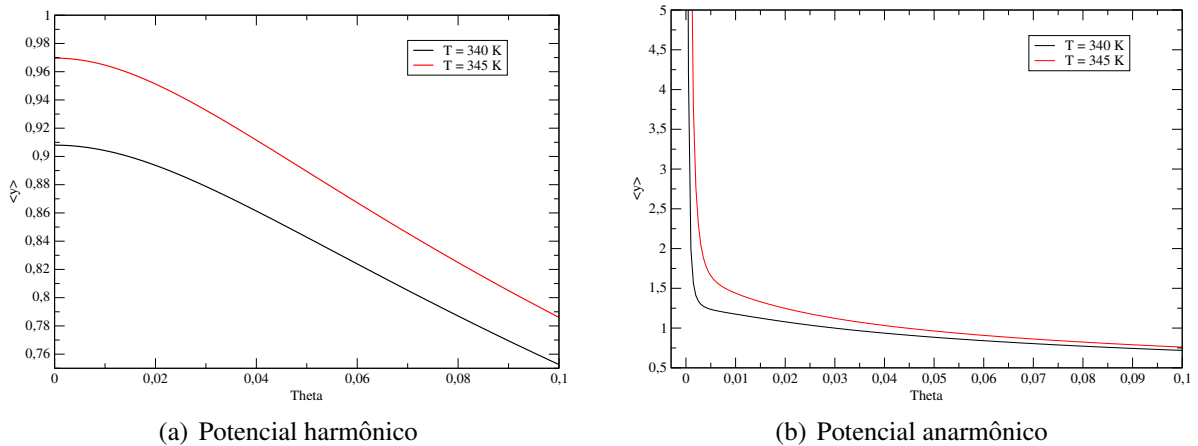


Figura 17: Dependência da separação média com o ângulo de torção dos potenciais (a) harmônico e (b) anarmônico modificados, para duas temperaturas diferentes (340 K e 345 K). Unidades das grandezas: $\langle y \rangle$ em Å e θ em radianos. Parâmetros usados nos cálculos: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹, $\rho = 0.50$ e $N = 250$.

4.4.4 Separação média das bases com ângulo fixo

Aqui vamos apresentar a separação média das bases em função de temperatura, usando os potenciais harmônico e anarmônico modificados com o termo de torção no modelo Peyrard-Bishop, usando um ângulo fixo $\theta = 0.01$ rad [23]. Com isso, podemos comparar os resultados com a figura 13, página 29, e discutir as principais diferenças resultantes deste termo. A figura 18 (a) mostra que para o potencial harmônico agora se observa somente um aumento suave dentro do intervalo de temperaturas entre 240 K e 400 K, e neste caso não podemos associar uma temperatura de desnaturação. Já para o potencial anarmônico da figura 18 (a), a transição ainda ocorre, porém, de maneira bem menos abrupta e para temperaturas mais altas do que para $\theta = 0$. Isto nos leva a concluir que a transição abrupta verificada na figura 13 (b), que foi o principal motivo para a introdução do termo anarmônico [21, 22], é na verdade um artefato numérico resultante da degenerescência dos autovalores em $\theta = 0$.

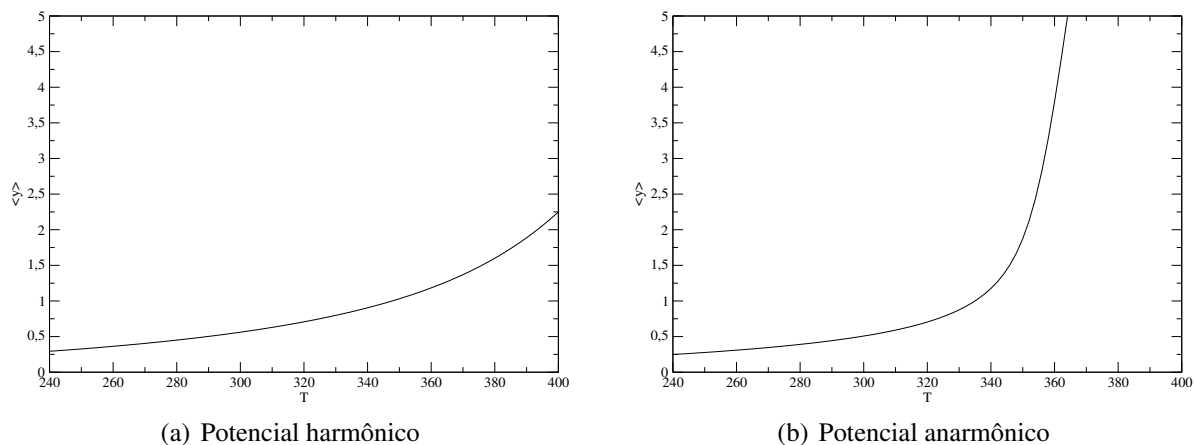


Figura 18: Separação média das bases com potenciais (a) harmônico e (b) anarmônico modificados usando um ângulo fixo $\theta = 0.01$ rad. Unidades das grandezas: $\langle y \rangle$ (Å) e T (K). Parâmetros usados nos cálculos: $D = 0,04$ eV, $a = 4,45$ Å⁻¹, $k = 0,04$ eVÅ⁻², $\alpha = 0,35$ Å⁻¹, $\theta = 0,01$ rad e $N = 250$.

4.5 Conclusão

Nós podemos concluir que, a origem da divergência numérica observada na separação média das bases, está relacionada com a degenerescência dos autovalores. Introduzindo um termo de torção esta degenerescência pode ser eliminada, porém a separação média das bases deixa de ter uma subida abrupta com a temperatura. Outro fato importante é que a temperatura de desnaturação calculada sem resolver a questão da convergência de $\langle y \rangle$ parece conter efeitos devido a divergência, em outras palavras, podemos dizer que T_m calculada sem levar em conta a divergência pode não representar exatamente a situação física.

5 Propriedades de convergência da integral de transferência

Neste capítulo, estudamos a proposta de Álvarez-Estrada e colaboradores [34] para a análise da convergência da integral de transferência no modelo Peyrard-Bishop. Os autores argumentam que o mapeamento da integral de transferência, equação (20), de um espaço unidimensional para um espaço tridimensional pode levar a uma convergência melhor. Contudo, o formalismo empregado no artigo é tão diferente do que geralmente é usado, que não fica claro como este método pode ser aplicado. Além disto, este artigo [34] tem um grande número de passagens omitidas o que exige uma verificação detalhada, por isso, no restante desse capítulo vamos detalhar todos os passos matemáticos e realizar as demonstrações necessárias. Vamos nos referir ao artigo da referência 34 como *formalismo Álvarez-Estrada*.

5.1 Notação das variáveis de integração

Nessa seção, escreveremos a equação (13) para o caso tridimensional usando a notação utilizada no formalismo Álvarez-Estrada [34].

Definição 1. Sejam $\{\vec{R}_l^1, \vec{R}_l^2\} \in \mathbb{R}^3$ os vetores que representam as posições espaciais dos l -ésimos monômeros relativos à posição de equilíbrio nas fitas 1 e 2, respectivamente.

O objetivo dos cálculos seguintes é conseguir fatorar ao máximo as variáveis independentes da equação (13), de tal maneira que, várias integrações possam ser realizadas analiticamente, e as integrações restantes fiquem simplificadas. Os benefícios dessa idéia ficarão mais claros na medida que desenvolvermos as operações.

A relação entre o conjunto de variáveis usadas por Peyrard e Bishop [20] e no formalismo Álvarez-Estrada [34] é dada por:

$$\begin{aligned}(u_n, v_n) &\implies (\vec{R}_l^{(1)}, \vec{R}_l^{(2)}) \\ n &\implies l \\ N &\implies L.\end{aligned}\tag{45}$$

Nessa notação, a equação (13) fica da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 Z_{pbc} &= \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L d^3 R_l^{(1)} d^3 R_l^{(2)} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2} k (\vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_l^{(1)})^2 \right] \right\} \\
 &\times \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2} k (\vec{R}_{l+1}^{(2)} - \vec{R}_l^{(2)})^2 \right] \right\} \exp \left[-\beta V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) \right]. \quad (46)
 \end{aligned}$$

Podemos compactar a equação acima escrevendo

$$Z_{pbc} = \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L \prod_{r=1}^2 d^3 R_l^{(r)} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{1}{2} k (\vec{R}_{l+1}^{(r)} - \vec{R}_l^{(r)})^2 + V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) \right] \right\}. \quad (47)$$

Nosso próximo passo é simetrizar o integrando da equação (47) em relação as variáveis l e $l + 1$, ou seja, reescrever a equação (47) de modo que seu valor não seja alterado por uma troca das variáveis \vec{R}_l por \vec{R}_{l+1} . Para isso, aplicamos a condição de contorno periódica, isto é, $\vec{R}_{L+1}^{(r)} = \vec{R}_1^{(r)}$, e substituímos o produtório das exponenciais pela exponencial da soma. Feito isso, ficamos com

$$\begin{aligned}
 \sum_{l=1}^L \left[-\beta V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) \right] &= -\beta \left[\frac{1}{2} V(\vec{R}_1^{(1)} - \vec{R}_1^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_1^{(1)} - \vec{R}_1^{(2)}) + \right. \\
 &\quad + \frac{1}{2} V(\vec{R}_2^{(1)} - \vec{R}_2^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_2^{(1)} - \vec{R}_2^{(2)}) + \\
 &\quad \vdots \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} V(\vec{R}_L^{(1)} - \vec{R}_L^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_L^{(1)} - \vec{R}_L^{(2)}) + \right]. \quad (48)
 \end{aligned}$$

Agora, vamos escrever

$$V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) = \frac{1}{2} V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) \quad (49)$$

para todos os l e reordenar os termos para obter

$$\begin{aligned}
 \sum_{l=1}^L \left[-\beta V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) \right] &= -\beta \left[\frac{1}{2} V(\vec{R}_1^{(1)} - \vec{R}_1^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_2^{(1)} - \vec{R}_2^{(2)}) + \right. \\
 &\quad + \frac{1}{2} V(\vec{R}_2^{(1)} - \vec{R}_2^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_3^{(1)} - \vec{R}_3^{(2)}) + \\
 &\quad \vdots \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} V(\vec{R}_L^{(1)} - \vec{R}_L^{(2)}) + \frac{1}{2} V(\vec{R}_1^{(1)} - \vec{R}_1^{(2)}) + \right].
 \end{aligned}$$

Finalmente, podemos escrever a somatória de maneira compacta como

$$\sum_{l=1}^L \left[-\beta V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) \right] = \sum_{l=1}^L -\frac{\beta}{2} \left[V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) + V(\vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_{l+1}^{(2)}) \right]. \quad (50)$$

Substituindo a expressão (50) na equação (47), ficamos com

$$Z_{pbc} = \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L \prod_{r=1}^2 d^3 R_l^{(r)} \times \exp \left\{ -\frac{\beta}{2} \left[k(\vec{R}_{l+1}^{(r)} - \vec{R}_l^{(r)})^2 + V(\vec{R}_l^{(1)} - \vec{R}_l^{(2)}) + V(\vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_{l+1}^{(2)}) \right] \right\}. \quad (51)$$

Nosso objetivo de simetrizar o integrando da equação (47) foi alcançado, ou seja, se trocarmos de posição as variáveis \vec{R}_l por \vec{R}_{l+1} , não alteramos em nada a equação (51). Vamos prosseguir fatorando essas variáveis, e para isso, faremos as seguintes mudanças de variáveis:

$$\vec{R}_{l+1}^{(1)} = \frac{2\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l'}{2} \quad (52)$$

$$\vec{R}_l^{(1)} = \frac{2\vec{Z}_l^+ - \vec{Z}_l'}{2} \quad (53)$$

$$\vec{R}_{l+1}^{(2)} = \frac{2\vec{Z}_l^{+'} + \vec{Z}_l'}{2} \quad (54)$$

$$\vec{R}_l^{(2)} = \frac{2\vec{Z}_l^+ + \vec{Z}_l'}{2} \quad (55)$$

Nesta notação, as variáveis com linha indicam o índice $l + 1$ e as sem linha indicam o índice l , por exemplo, note que as equações (52) e (54) contêm \vec{R}_{l+1} e portanto, estão associadas as variáveis \vec{Z}_l' e $\vec{Z}_l^{+'}$. Outro fato que usamos para simplificar a notação é que a integral pode ser feita nas variáveis $\vec{R}_{l+1}^{(r)}$, pois estamos trabalhando com a condição de contorno periódica.

A matriz Jacobiana da transformação acima é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{R}_{l+1}^{(1)}}{\partial \vec{Z}_l^{+'}} &= 1 \\ \frac{\partial \vec{R}_{l+1}^{(1)}}{\partial \vec{Z}_l'} &= -\frac{1}{2} \\ \frac{\partial \vec{R}_{l+1}^{(2)}}{\partial \vec{Z}_l^{+'}} &= 1 \\ \frac{\partial \vec{R}_{l+1}^{(2)}}{\partial \vec{Z}_l'} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

ou seja,

$$\frac{\partial(\vec{R}_{l+1}^{(1)}, \vec{R}_{l+1}^{(2)})}{\partial(\vec{Z}_l^{+'}, \vec{Z}_l')} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} = 1 \quad (56)$$

Manipulamos as equações (52), (53), (54) e (55) para escrever as variáveis \vec{R} em termos das variáveis \vec{Z} e substituímos em (51). A manipulação foi da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_l^{(1)} &= \frac{(2\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l')}{2} - \frac{(2\vec{Z}_l^+ - \vec{Z}_l)}{2} \\ \vec{R}_{l+1}^{(2)} - \vec{R}_l^{(2)} &= \frac{(2\vec{Z}_l^{+'} + \vec{Z}_l')}{2} - \frac{(2\vec{Z}_l^+ + \vec{Z}_l)}{2}. \end{aligned}$$

Vamos levar as expressões acima no termo da energia cinética

$$\frac{\beta k}{2} \left[(\vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_l^{(1)})^2 + (\vec{R}_{l+1}^{(2)} - \vec{R}_l^{(2)})^2 \right] \quad (57)$$

do integrando da equação (51) para fatorar as variáveis \vec{Z}_l^+ e \vec{Z}_l' .

$$\begin{aligned} &\frac{\beta k}{2} \left[(\vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_l^{(1)})^2 + (\vec{R}_{l+1}^{(2)} - \vec{R}_l^{(2)})^2 \right] = \quad (58) \\ &\frac{\beta k}{2} \left[\left(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+ \right)^2 + \frac{\left(\vec{Z}_l - \vec{Z}_l' \right)^2}{4} + \left(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+ \right) \left(\vec{Z}_l - \vec{Z}_l' \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+ \right)^2 + \frac{\left(\vec{Z}_l - \vec{Z}_l' \right)^2}{4} - \left(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+ \right) \left(\vec{Z}_l - \vec{Z}_l' \right) \right] \\ &= \frac{\beta k}{2} \left[2 \left(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+ \right)^2 + \frac{\left(\vec{Z}_l - \vec{Z}_l' \right)^2}{2} \right]. \quad (59) \end{aligned}$$

Vamos tomar a exponencial da equação (58) e escrever o resultado nas variáveis \vec{Z}

$$\begin{aligned} &\exp \left\{ -\frac{\beta k}{2} \left(\vec{R}_{l+1}^{(1)} - \vec{R}_l^{(1)} \right)^2 \right\} \exp \left\{ -\frac{\beta k}{2} \left(\vec{R}_{l+1}^{(2)} - \vec{R}_l^{(2)} \right)^2 \right\} \\ &= \exp \left\{ -\beta k \left(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+ \right)^2 \right\} \exp \left\{ -\frac{\beta k}{4} \left(\vec{Z}_l - \vec{Z}_l' \right)^2 \right\}. \quad (60) \end{aligned}$$

Substituímos a equação (60) na equação (51) e obtemos

$$Z_{pbc} = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L d^3 Z_l^+ d^3 Z_l d^3 Z_l^{+'} d^3 Z_l' \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l)\right) \exp\left\{-\beta k(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+)^2\right\} \\ \times \exp\left\{-\frac{\beta k}{4}(\vec{Z}_l' - \vec{Z}_l)^2\right\} \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l')\right). \quad (61)$$

As manipulações acima foram importantes, pois, conseguimos fatorar as variáveis de integração $Z_l^{+'}$ e Z_l' , e podemos agora resolver facilmente a integral em $Z_l^{+'}$. Fazendo isso, a equação (61) fica

$$Z_{pbc} = \overbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L d^3 Z_l^+ d^3 Z_l^{+'} \exp\left\{-\beta k(\vec{Z}_l^{+'} - \vec{Z}_l^+)^2\right\}}^{\left(\frac{\pi}{\beta k}\right)^{\frac{3L}{2}} V^L} \\ \times \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L d^3 Z_l d^3 Z_l' \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l)\right) \exp\left\{-\frac{\beta k}{4}(\vec{Z}_l' - \vec{Z}_l)^2\right\} \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l')\right),$$

resultando em

$$Z_{pbc} = V^L \left(\frac{\pi}{\beta k}\right)^{\frac{3L}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L d^3 Z_l d^3 Z_l' \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l)\right) \exp\left\{-\frac{\beta k}{4}(\vec{Z}_l' - \vec{Z}_l)^2\right\} \\ \times \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l')\right). \quad (62)$$

Nossa tarefa agora é resolver a integral

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \prod_{l=1}^L d^3 Z_l d^3 Z_l' \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l)\right) \exp\left\{-\frac{\beta k}{4}(\vec{Z}_l' - \vec{Z}_l)^2\right\} \exp\left(-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l')\right). \quad (63)$$

O integrando da equação (63) é simétrico em relação às variáveis \vec{Z}_l e \vec{Z}_l' , porém, pode não estar em L^2 , isto é, pode não ser quadrado integrável, o que resultaria em

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 Z_l d^3 Z_l' \|K(\vec{Z}_l, \vec{Z}_l')\|^2 \rightarrow +\infty \quad (64)$$

com

$$K(\vec{Z}_l, \vec{Z}_l') = \exp\left[-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l)\right] \exp\left[-\frac{\beta k}{4}(\vec{Z}_l' - \vec{Z}_l)^2\right] \exp\left[-\frac{\beta}{2}V(\vec{Z}_l')\right]. \quad (65)$$

A conclusão acima pode ser feita a partir do capítulo de estudo numérico, onde fica claro a divergência da função partição devido ao intervalo de integração e esse é um problema a ser resolvido no modelo Peyrard-Bishop. O trabalho desenvolvido no formalismo Álvarez-Estrada [34] é justamente uma proposta de solução para o problema da divergência.

5.2 Tratamento matemático da equação integral

Vamos analisar, do ponto de vista matemático, um problema envolvendo equação integral com um núcleo semelhante ao da equação (65), tridimensional.

Definição 2. A equação integral (21) escrita para o caso tridimensional é dada por

$$\int_{\mathbb{R}^3} K(\vec{x}, \vec{y}) f_\lambda(\vec{y}) d^3y = \lambda f_\lambda(\vec{x}), \quad (66)$$

com $\{\vec{x}; \vec{y}\} \in \mathbb{R}^3$ e $K(\vec{x}, \vec{y}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ e $f_\lambda : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$.

Suponhamos que o núcleo $K(\vec{x}; \vec{y})$ tenha o seguinte formato

$$K(\vec{x}, \vec{y}) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{3/2} \exp[-b|\vec{x} - \vec{y}|^2 - v(\vec{x}) - v(\vec{y})]. \quad (67)$$

A proposta é transformar a equação (66) em outra equivalente com um novo núcleo $K_\lambda(\vec{x}; \vec{y})$ que seja de quadrado integrável. Substituindo (67) em (66) obtemos

$$\left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp[-v(\vec{x})] \int_{\mathbb{R}^3} \exp[-b|\vec{x} - \vec{y}|^2 - 2v(\vec{y})] \exp[v(\vec{y})] f_\lambda(\vec{y}) d^3y = \lambda f_\lambda(\vec{x}). \quad (68)$$

O termo $2v(\vec{y})$ foi obtido acrescentando $v(\vec{y}) - v(\vec{y})$ na equação (67).

Definição 3. Vamos definir a seguinte função

$$g_\lambda(\vec{\eta}) = \exp[v(\vec{\eta})] f_\lambda(\vec{\eta}) \quad (69)$$

com $\vec{\eta} = \{\vec{x}, \vec{y}\}$.

Usando a definição acima, a equação (68) pode ser escrita como

$$\left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} \exp[-b|\vec{x} - \vec{y}|^2 - 2v(\vec{y})] \underbrace{\exp[v(\vec{y})] f_\lambda(\vec{y})}_{g_\lambda(\vec{y})} d^3y = \lambda \underbrace{\exp[v(\vec{x})] f_\lambda(\vec{x})}_{g_\lambda(\vec{x})}, \quad (70)$$

ou seja,

$$\left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} \exp[-b|\vec{x} - \vec{y}|^2 - 2v(\vec{y})] g_\lambda(\vec{y}) d^3y = \lambda g_\lambda(\vec{x}). \quad (71)$$

Vamos definir a transformada de Fourier e a transformada inversa de Fourier 3D respectivamente como

$$\tilde{g}_\lambda(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) g_\lambda(\vec{x}) d^3x \quad (72)$$

e

$$g_\lambda(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) \tilde{g}_\lambda(\vec{k}) d^3k. \quad (73)$$

Outro passo útil será definir a função $F(\vec{x}, \vec{y})$ como

$$F(\vec{x}, \vec{y}) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-b|\vec{x} - \vec{y}|^2). \quad (74)$$

O objetivo de definir (74) é que no integrando da equação (71) aparece um termo que é idêntico à função $F(\vec{x}, \vec{y})$ e um passo futuro será tomar a transformada de Fourier de (71), então iremos substituir o resultado da transformada de Fourier de (74) em (71). Calculamos a transformada de Fourier de (74) na variável \vec{x} e obtemos

$$F(\vec{k}, \vec{y}) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} \exp(-b|\vec{x} - \vec{y}|^2) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) d^3x, \quad (75)$$

com $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$, $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3)$ e $\vec{y} = (y_1, y_2, y_3)$. Os termos $|\vec{x} - \vec{y}|^2$ e $\vec{k} \cdot \vec{x}$ dão respectivamente

$$|\vec{x} - \vec{y}|^2 = (x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + (x_3 - y_3)^2 \quad (76)$$

e

$$\vec{k} \cdot \vec{x} = k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3. \quad (77)$$

Levando (76) e (77) em (75) obtemos

$$F(\vec{k}, \vec{y}) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-b(x_i - y_i)^2] \exp(-ik_i x_i) dx_i. \quad (78)$$

Faremos a seguinte mudança de variáveis: $x_i = u_i + y_i$ (essa nova variável u não é a variável u usada nas equações anteriores a essa seção). Então a equação (78) fica

$$F(\vec{k}, \vec{y}) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_{i=1}^3 \exp(-ik_i y_i) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp-(bu_i^2 + ik_i u_i) du_i. \quad (79)$$

A relação $bu_i^2 + ik_i u_i$ é equivalente à: $\left(\sqrt{b}u_i + \frac{ik_i}{2\sqrt{b}}\right)^2 + \frac{k_i^2}{4b}$.

Levando o resultado anterior na equação (79) obtemos

$$F(\vec{k}, \vec{y}) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_{i=1}^3 \exp(-ik_i y_i) \exp\left(-\frac{k_i^2}{4b}\right) \times \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\left(\sqrt{b}u_i + \frac{ik_i}{2\sqrt{b}}\right)^2\right] du_i}_{\sqrt{\frac{\pi}{b}}}, \quad (80)$$

o que resulta em

$$\begin{aligned} F(\vec{k}, \vec{y}) &= \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{b}\right)^{\frac{3}{2}} \prod_{i=1}^3 \exp(-ik_i y_i) \exp\left(-\frac{k_i^2}{4b}\right) \\ &= \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{y}) \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right). \end{aligned} \quad (81)$$

Tomamos a transformada de Fourier na variável \vec{x} da equação (71) e obtemos

$$\begin{aligned} &\int_{\mathbb{R}^3} \underbrace{\left[\int_{\mathbb{R}^3} \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-b|\vec{x} - \vec{y}|^2) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) d^3x \right]}_{F(\vec{k}, \vec{y})} \exp[-2v(\vec{y})] g_\lambda(\vec{y}) d^3y \\ &= \lambda \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) g_\lambda(\vec{x}) d^3x}_{\tilde{g}_\lambda(\vec{k})}. \end{aligned} \quad (82)$$

Substituímos (72) e (81) em (82) para obter

$$\int_{\mathbb{R}^3} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{y}) \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) \exp[-2v(\vec{y})] g_\lambda(\vec{y}) d^3y = \lambda \tilde{g}(\vec{k}). \quad (83)$$

O próximo passo é calcular a transformada de Fourier inversa de $\tilde{g}_\lambda(\vec{w})$ (\vec{w} será a variável conjugada com \vec{y}) que é dada por

$$g_\lambda(\vec{y}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp(i\vec{w} \cdot \vec{y}) \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3w. \quad (84)$$

Substituindo a equação (84) na equação (83), obtemos

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left[i(\vec{w} - \vec{k}) \cdot \vec{y}\right] \exp[-2v(\vec{y})] \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3w d^3y = \lambda \tilde{g}(\vec{k}). \quad (85)$$

Vamos impor $\lambda > 1$ para que

$$\lambda - \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) > 0, \quad \forall \vec{k} \in \mathbb{R}^3. \quad (86)$$

A imposição $\lambda > 1$ é necessária, pois, vamos realizar integrações na variável \vec{k} em todo \mathbb{R}^3 , e o termo

$$\exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right)$$

assume todos os valores no intervalo $]0, 1]$, portanto, se $\lambda \in [0, 1]$, haverá singularidades na função

$$\frac{1}{\lambda - \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right)}$$

que irá aparecer nas próximas equações.

A equação (72) pode ser escrita na seguinte forma

$$\tilde{g}_\lambda(\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(-i\vec{k} \cdot \vec{y}\right) g_\lambda(\vec{y}) d^3y. \quad (87)$$

A substituição da variável \vec{x} pela variável \vec{y} não altera o cálculo de $\tilde{g}_\lambda(\vec{k})$, visto que essas são as variáveis de integração. Substituímos a equação (84) em (87) e obtemos

$$\tilde{g}_\lambda(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left[-i(\vec{k} - \vec{w}) \cdot \vec{y}\right] \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3w d^3y. \quad (88)$$

Nosso próximo passo é multiplicar ambos os membros da equação (88) por

$$\exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right)$$

Feito isso, obtemos

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left[-i(\vec{k} - \vec{w}) \cdot \vec{y}\right] \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3 w d^3 y \\ = \exp\left(-\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) \tilde{g}_\lambda(\vec{k}). \end{aligned} \quad (89)$$

Agora, subtraímos a equação (85) da equação (89) para obter a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi^3} \frac{\exp\left(-|\vec{k}|^2/4b\right)}{\lambda - \exp\left(-|\vec{k}|^2/4b\right)} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \{\exp[-2v(\vec{y})] - 1\} \exp\left[-i(\vec{k} - \vec{w}) \cdot \vec{y}\right] \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3 y d^3 w \\ = \tilde{g}_\lambda(\vec{k}). \end{aligned} \quad (90)$$

Nosso próximo passo é calcular a transformada de Fourier inversa da equação (90) para obter novamente $g_\lambda(\vec{x})$.

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{8\pi^3} \frac{\exp\left(-|\vec{k}|^2/4b\right)}{\lambda - \exp\left(-|\vec{k}|^2/4b\right)} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \{\exp[-2v(\vec{y})] - 1\} \\ \times \exp\left[-i(\vec{k} - \vec{w}) \cdot \vec{y}\right] \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3 y d^3 w d^3 k \\ = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{g}_\lambda(\vec{k}) d^3 k. \end{aligned} \quad (91)$$

Vamos inverter a ordem de integração da equação (91) para obter

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \{\exp[-2v(\vec{y})] - 1\} \\ \times \underbrace{\left[\frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \exp(i\vec{w} \cdot \vec{y}) \tilde{g}_\lambda(\vec{w}) d^3 w \right]}_{g_\lambda(\vec{y})} \underbrace{\left[\frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\exp\left[i(\vec{x} - \vec{y}) \cdot \vec{k}\right]}{\lambda \exp\left(-|\vec{k}|^2/4b\right) - 1} d^3 k \right]}_{K_1(\vec{x} - \vec{y})} d^3 y \\ = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \underbrace{\exp\left(i\vec{k} \cdot \vec{x}\right) g_\lambda(\vec{k})}_{g_\lambda(\vec{x})} d^3 k. \end{aligned}$$

A equação (91) passa a ser escrita de forma equivalente como

$$\int_{\mathbb{R}^3} K_1(\vec{x} - \vec{y}) \{\exp[-2v(\vec{y})] - 1\} g_\lambda(\vec{y}) d^3 y = g_\lambda(\vec{x}), \quad (92)$$

com

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y}) \right]}{\lambda \exp (|k|^2/4b) - 1} d^3k. \quad (93)$$

5.2.1 Propriedades do núcleo $K_1(\vec{x} - \vec{y})$

Vamos mostrar algumas propriedades importantes a respeito de $K_1(\vec{x} - \vec{y})$ que serão usadas mais adiante para análise da convergência de um novo núcleo, que será gerado a partir de $K_1(\vec{x} - \vec{y})$. O núcleo $K_1(\vec{x} - \vec{y})$ satisfaz as seguintes propriedades:

- (i) K_1 é uma função simétrica em relação as variáveis \vec{x} e \vec{y} .
- (ii) $|K_1(\vec{x} - \vec{y})| \leq K_1(0) \forall \vec{x}, \vec{y} \in \mathbb{R}^3$.
- (iii) Quando $|\vec{x} - \vec{y}| \rightarrow 0$ então $K_1(\vec{x} - \vec{y}) > 0$ para $\lambda > 1$ e $\lambda \rightarrow 1$.

Demonstração. Propriedade (i):

$$\begin{aligned} K_1(\vec{x} - \vec{y}) &= \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y}) \right]}{\lambda \exp (|k|^2/4b) - 1} d^3k \\ &= \frac{1}{8\pi^3} \left\{ \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\cos \left[\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y}) \right]}{\lambda \exp (|k|^2/4b) - 1} d^3k + i \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\sin \left[\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y}) \right]}{\lambda \exp (|k|^2/4b) - 1} d^3k \right\} \end{aligned} \quad (94)$$

na última integral de (94), a parte imaginária é nula, pois o integrando é uma função ímpar. Por outro lado, a parte real possui o integrando par, portanto $K_1(\vec{x} - \vec{y}) \in \mathbb{R}$ é simétrico nas variáveis \vec{x} e \vec{y} .

Propriedade (ii):

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\exp \left[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y}) \right]}{\lambda \exp \left(\frac{|k|^2}{4b} \right) - 1} d^3k \quad (95)$$

Vamos usar o sistema de coordenadas esféricas para resolver a integração na equação (95), definindo $\vec{u} = \vec{x} - \vec{y}$, θ como sendo o ângulo entre \vec{u} e \vec{k} (será definido como o ângulo azimutal) e ϕ o ângulo polar. Essas variáveis (θ , ϕ e k) ficam definidas com os seguintes domínios

$$\theta \in [0, \pi], \quad \phi \in [0, 2\pi], \quad \text{e} \quad k \in [0, +\infty)$$

A equação (95) escrita nas variáveis $(u, k, \theta$ e $\phi)$ é

$$K_1(\vec{u}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{\exp\left[i|\vec{k}||\vec{u}|\cos(\theta)\right]}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} |\vec{k}|^2 \sin(\theta) d\theta d\phi dk. \quad (96)$$

Vamos integrar sobre as coordenadas angulares e para isso definimos a variável $z : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ como

$$z = i|\vec{k}||\vec{u}|\cos(\theta),$$

então

$$dz = -i|\vec{k}||\vec{u}|\sin(\theta)d\theta$$

e os limites de integração na variável z ficam da seguinte forma

$$\begin{cases} z = i|\vec{k}||\vec{u}| & \text{para } \theta = 0 \\ z = -i|\vec{k}||\vec{u}| & \text{para } \theta = \pi \end{cases} \quad (97)$$

com isto, a equação (96) fica da seguinte maneira:

$$K_1(\vec{u}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_{i|\vec{k}||\vec{u}|}^{-i|\vec{k}||\vec{u}|} \frac{\exp(z)}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} \left(\frac{|\vec{k}|^2}{-i|\vec{k}||\vec{u}|}\right) dz d\phi dk \quad (98)$$

$$K_1(\vec{u}) = 2\pi \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{+\infty} \frac{1}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} \left[\frac{|\vec{k}|^2}{-i|\vec{k}||\vec{u}|} \right] \underbrace{\left[\exp(-i|\vec{k}||\vec{u}|) - \exp(i|\vec{k}||\vec{u}|) \right]}_{-2i \sin(|\vec{k}||\vec{u}|)} dk \quad (99)$$

$$K_1(\vec{u}) = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{|\vec{k}|}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} \frac{2 \sin(|\vec{k}||\vec{u}|)}{|\vec{u}|} dk \quad (100)$$

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{|\vec{k}|}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} \frac{\sin(|\vec{k}||\vec{x} - \vec{y}|)}{|\vec{x} - \vec{y}|} dk \quad (101)$$

□

Observação: No formalismo Álvarez-Estrada, a variável u é definida como $u = |\vec{k}|$.

A equação (101) escrita nessa notação resulta na equação (32) do artigo [34], que é dada por

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} \frac{\sin(u|\vec{x} - \vec{y}|)}{|\vec{x} - \vec{y}|} du. \quad (102)$$

Vamos tomar o limite em que

$$|\vec{x} - \vec{y}| \rightarrow 0 \quad (103)$$

no integrando da equação (102) para obter $K_1(0)$ (aqui justificamos o motivo da escolha $\lambda > 1$, pois sendo assim, podemos afirmar que o integrando de $K_1(\vec{x} - \vec{y})$ é contínuo e não possui singularidades). Então, tomando o limite (103) na equação (102), ficamos com

$$\lim_{|\vec{x}-\vec{y}|\rightarrow 0} K_1(\vec{x} - \vec{y}) = K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} \lim_{|\vec{x}-\vec{y}|\rightarrow 0} \left[\frac{\sin(u|\vec{x} - \vec{y}|)}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right] du. \quad (104)$$

Mas

$$\lim_{|\vec{x}-\vec{y}|\rightarrow 0} \left[\frac{\sin(u|\vec{x} - \vec{y}|)}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right] = u. \quad (105)$$

Levando o resultado de (105) na equação (104), obtemos

$$K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u^2}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du. \quad (106)$$

Para comparar $K_1(\vec{x} - \vec{y})$ com $K_1(0)$, recorreremos ao seguinte resultado matemático

$$\frac{\sin(\alpha)}{\alpha} \leq 1. \quad (107)$$

2

Então

$$\frac{\sin(u|\vec{x} - \vec{y}|)}{u|\vec{x} - \vec{y}|} \leq 1 \quad (108)$$

$$\frac{\sin(u|\vec{x} - \vec{y}|)}{|\vec{x} - \vec{y}|} \leq u. \quad (109)$$

Substituindo o resultado de (109) em (102) obtemos

$$\begin{aligned} K_1(\vec{x} - \vec{y}) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} \frac{\sin(u|\vec{x} - \vec{y}|)}{|\vec{x} - \vec{y}|} du \\ &\leq \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u^2}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du = K_1(0) \quad \forall \vec{x}, \vec{y} \in \mathbb{R}^3 \end{aligned} \quad (110)$$

²A equação 107 está demonstrada na referência [35].

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) \leq K_1(0) \quad (111)$$

A propriedade (iii) também é imediata, pois quando $|\vec{x} - \vec{y}| \rightarrow 0$, então

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) \rightarrow K_1(0),$$

mas $K_1(0) > 0$, já que o integrando de $K_1(0)$ é positivo sempre que $\lambda > 1$.

5.2.2 Análise da convergência de $K_1(\vec{x} - \vec{y})$

A equação (111) nos permite concluir que para verificar a convergência de $K_1(\vec{x} - \vec{y})$, é suficiente mostrar que $K_1(0) < +\infty$. Adotamos o seguinte procedimento: expandimos o denominador do integrando da equação (106) em série de potências e definimos a variável ϵ da seguinte forma:

$$\epsilon = \frac{\exp(-\frac{u^2}{4b})}{\lambda}. \quad (112)$$

Colocamos o termo

$$\frac{\exp(\frac{u^2}{4b})}{\lambda}$$

em evidência no numerador da equação (106) e substituímos a expressão de ϵ nessa mesma equação. Feito isso, a expressão para $K_1(0)$ fica

$$K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} \frac{u^2 \epsilon}{1 - \epsilon} du. \quad (113)$$

Entretanto,

$$\frac{1}{1 - \epsilon} = \sum_{n=0}^{+\infty} \epsilon^n. \quad (114)$$

Substituindo o resultado (114) em (113) obtemos

$$K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} u^2 \sum_{n=0}^{+\infty} \epsilon^{n+1} du. \quad (115)$$

Para voltar com as variáveis originais, substituímos (112) em (115) e ficamos com

$$K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_0^{+\infty} u^2 \left[\frac{\exp(-\frac{u^2}{4b})}{\lambda} \right]^{n+1} du \quad (116)$$

$$K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{\lambda^{n+1}} \underbrace{\int_0^{+\infty} u^2 \exp \left[-\frac{(n+1)u^2}{4b} \right] du}_{\left[\frac{4b^3\pi}{(n+1)^3} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (117)$$

$$K_1(0) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{\lambda^{n+1}} \left[\frac{4b^3\pi}{(n+1)^3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (118)$$

$$K_1(0) = \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{1}{\lambda^j j^{\frac{3}{2}}} \quad (119)$$

com $n + 1 = j = 1, 2, 3, \dots$. Observamos que é possível obter a equação (113) com a imposição $\lambda \neq 0$, pois isso permite expansão em série de potências (114), contudo, se limitamos $\lambda \geq 1$ (o caso que estamos trabalhando), a seguinte relação é verdadeira

$$K_1(0) = \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{1}{\lambda^j j^{\frac{3}{2}}} \leq \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{1}{j^{\frac{3}{2}}} = \left(\frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) < +\infty. \quad (120)$$

Onde a função $\zeta(x)$ é a função zeta de Riemann e $\zeta \left(\frac{3}{2} \right) = 2.612375 \dots$ (veja a referência 36).

Da expressão (111), vimos que

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) \leq K_1(0),$$

então podemos concluir que

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) \leq \zeta \left(\frac{3}{2} \right). \quad (121)$$

5.2.3 Gerando um novo núcleo

Nessa seção, vamos transformar a equação integral (92) em outra equivalente com um novo núcleo que possua melhores propriedades de convergência.

Teorema 5.1. *Suponhamos que $v \neq 0$. Para autovalores $\lambda > 1$, a equação (92) pode ser escrita de forma equivalente como*

$$\int_{\mathbb{R}^3} K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3y = h_\lambda(\vec{x}). \quad (122)$$

Considerando as funções $h_\lambda(\vec{x})$, $K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})$, $\sigma(\vec{\eta}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ dadas por

$$h_\lambda(\vec{x}) = \sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|} g_\lambda(\vec{x}) \quad (123)$$

$$K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) = |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) \quad (124)$$

$$\sigma(\vec{\eta}) = \frac{\exp[-2v(\vec{\eta})] - 1}{\sqrt{|\{\exp[-2v(\vec{\eta})] - 1\}|}}. \quad (125)$$

Demonstração. Se $\sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|} > 0$, então podemos usar a equação (123) e escrever

$$g_\lambda(\vec{x}) = \frac{h_\lambda(\vec{x})}{\sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|}}. \quad (126)$$

Substituímos a expressão (126) em (92) e obtemos

$$\int_{\mathbb{R}^3} K_1(\vec{x} - \vec{y}) \underbrace{\left[\frac{\exp[-2v(\vec{y})] - 1}{\sqrt{|\exp[-2v(\vec{y})] - 1|}} \right]}_{\sigma(\vec{y})} h_\lambda(\vec{y}) d^3 y = \frac{h_\lambda(\vec{x})}{\sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|}}. \quad (127)$$

Vamos multiplicar ambos os membros da equação (127) por $\sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|}$ e obter

$$\int_{\mathbb{R}^3} \sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|} K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3 y = h_\lambda(\vec{x}). \quad (128)$$

Mas

$$\sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|} = \frac{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|}{\sqrt{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1|}} = |\sigma(\vec{x})|, \quad (129)$$

então, substituindo a equação (129) na equação (128), obtemos

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3 y = h_\lambda(\vec{x}). \quad (130)$$

Definimos um novo núcleo K_λ como

$$K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) = |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}). \quad (131)$$

Finalmente, a equação (130) pode ser escrita na seguinte forma

$$\int_{\mathbb{R}^3} K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3 y = h_\lambda(\vec{x})$$

□

Nosso próximo passo será mostrar que de fato $K_\lambda \in L^2$ (quadrado integrável) para $\lambda > 1$ e $\lambda \rightarrow 1$.

5.2.4 Análise da convergência de $K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})$.

Nessa subseção, vamos analisar a convergência do novo núcleo $K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})$. Essa análise é fundamental nesse trabalho, pois todo o estudo apresentado nesse capítulo tem como finalidade melhorar a convergência da equação integral (66) que será usada para resolver a equação (63).

Teorema 5.2. *Considere uma função genérica $g(\vec{x}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ que possa ser expandida em harmônicos esféricos tal que*

$$\int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| d^3x < +\infty.$$

Então a seguinte igualdade é verdadeira:

$$\left| \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} g(\vec{x})^* K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) g(\vec{y}) d^3x d^3y \right| \leq K_1(0) \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})^*| |g(\vec{y})| d^3x \right)^2. \quad (132)$$

Demonstração.

$$|g(\vec{x})^* K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) g(\vec{y})| \leq |g(\vec{x})^*| |K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})| |g(\vec{y})| \quad (133)$$

O próximo passo será integrar a equação (133) nas variáveis x e y .

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^* K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) g(\vec{y})| d^3x d^3y \leq \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})| |g(\vec{y})| d^3x d^3y. \quad (134)$$

Substituímos

$$K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) = |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y})$$

no lado direito da equação (134) para obter

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^* K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) g(\vec{y})| d^3x d^3y \\ & \leq \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| |K_1(\vec{x} - \vec{y})| |\sigma(\vec{y})| |g(\vec{y})| d^3x d^3y. \end{aligned} \quad (135)$$

Usando o resultado da expressão (111), no lado direito da equação (135) obtemos

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| |K_1(\vec{x} - \vec{y})| |\sigma(\vec{y})| |g(\vec{y})| d^3x d^3y \\ & \leq K_1(0) \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| d^3x \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{y})| |\sigma(\vec{y})| d^3y. \end{aligned} \quad (136)$$

As duas últimas integrais da equação (136) possuem o mesmo valor, portanto podemos escrever

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| |K_1(\vec{x} - \vec{y})| |\sigma(\vec{y})| |g(\vec{y})| d^3x d^3y \\ & \leq K_1(0) \left(\int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| d^3x \right)^2, \end{aligned} \quad (137)$$

ou ainda

$$\left| \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} g(\vec{x})^* \sigma(\vec{x}) K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) g(\vec{y}) d^3x d^3y \right| \leq K_1(0) \left(\int_{\mathbb{R}^3} |g(\vec{x})^*| |\sigma(\vec{x})| d^3x \right)^2. \quad (138)$$

□

Nosso próximo passo é encontrar as restrições que a função $v(\vec{x})$ deve satisfazer para que o núcleo $K_\lambda \in L^2$ (seja quadrado integrável). Vamos ao seguinte teorema:

Teorema 5.3. *Seja $v(\vec{x}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, com $\lim_{|\vec{x}| \rightarrow +\infty} v(\vec{x}) = 0$ tal que*

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\exp(2v(\vec{x})) - 1| d^3x < +\infty,$$

então $K_\lambda(\vec{x}, \vec{y}) \in L^2$.

Demonstração.

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})|^2 d^3x d^3y &= \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})| |K_1(\vec{x}, \vec{y}) \sigma(\vec{y})|^2 d^3x d^3y \\ &\leq \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})|^2 |K_1(\vec{x}, \vec{y})|^2 |\sigma(\vec{y})|^2 d^3x d^3y \end{aligned} \quad (139)$$

Usando o resultado da equação (111) na equação acima, podemos escrever

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})|^2 d^3x d^3y &\leq K_1(0)^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})|^2 |\sigma(\vec{y})|^2 d^3x d^3y \\ &\leq K_1(0)^2 \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\exp(-2v(\vec{y})) - 1| d^3x \right)^2 < +\infty. \end{aligned} \quad (140)$$

□

5.2.5 Relação entre a norma de $K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})$ e $h_\lambda(\vec{x})$

Vamos analisar a relação entre a norma de $K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})$ e as autofunções $h_\lambda(\vec{x})$ da equação (122). Essa relação é dada pelo seguinte teorema:

Teorema 5.4.

$$\begin{aligned} &\int_{\mathbb{R}^3} |h_\lambda(\vec{x})|^2 d^3x \quad (141) \\ &\leq \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\exp(-2v(\vec{x})) - 1| |K_1(\vec{x} - \vec{y})|^2 |\exp(-2v(\vec{y})) - 1| d^3x d^3y \int_{\mathbb{R}^3} |h_\lambda(\vec{y})|^2 d^3y. \end{aligned}$$

Para provar o teorema 5.4, vamos precisar da desigualdade de Hölder, que embora conhecida na literatura, vamos aqui demonstrar. A demonstração da desigualdade de Hölder carece de algumas definições, as quais enunciaremos.

Definição 4. Sejam p e $q \in \mathbb{R}$ tais que satisfazem as seguintes propriedades:

$$p, q \geq 1 \quad (142)$$

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1. \quad (143)$$

p e q assim definidos são chamados conjugados de Lesbegue [37].

Nosso próximo passo é definir o espaço vetorial L_p .

Definição 5. Seja $D \subset \mathbb{R}^n$ com $1 \leq p < \infty$. Definimos o espaço $L_p(D)$ como sendo o espaço das funções p -integráveis no sentido de Lesbegue, isto é,

$$L_p(D) = \left\{ f : D \rightarrow \mathbb{R} : \int_D d\mu |f|^p < +\infty \right\}, \quad (144)$$

dotado da norma

$$\|f\|_p = \left(\int_D d\mu |f|^p \right)^{\frac{1}{p}} \quad (145)$$

Nessa notação, o índice p que aparece em $\|f\|_p$ indica o espaço ao qual a função pertence, por exemplo, se $p = 2$, então f pertence a classe das funções que são quadrado integráveis.

Agora, consideremos as funções $f(x) \in L_p$ e $g(x) \in L_q$ com $f : D \rightarrow \mathbb{R}$, $g : D \rightarrow \mathbb{R}$.

Definição 6. Uma função $f(x) : D \rightarrow \mathbb{R} \in L_p$ se e somente se

$$\left(\int_D |f(x)|^p dx \right)^{\frac{1}{p}} < +\infty$$

para $p \in [1, +\infty)$.

Lema 5.5. *Desigualdade de Hölder*

$$\int_D |f \cdot g| dx \leq \left[\int_D |f|^p dx \right]^{\frac{1}{p}} \left[\int_D |g|^q dx \right]^{\frac{1}{q}}. \quad (146)$$

Entretanto, para a demonstração do teorema 5.5 vamos precisar de uma outra desigualdade, que também vamos demonstrar, conhecida na literatura como desigualdade de Young.

Lema 5.6.

$$ab \leq \frac{a^p}{p} + \frac{b^q}{q}. \quad (147)$$

Demonstração. Sejam $a, b \geq 0$ e p, q definidos como em (142) satisfazendo a relação (147). Considere a função $h(x) = \exp(x)$, como

$$h'(x) = \exp(x) > 0 \quad \forall x \in \mathbb{R},$$

então $h(x)$ é convexa, ou seja, satisfaz

$$h[tx + (1-t)y] \leq th(x) + (1-t)h(y).$$

Tomemos $t = \frac{1}{p}$, da equação (143) concluímos que $1-t = \frac{1}{q}$. Definimos $x = \ln(a^p)$ e

$y = \ln(b^q)$. Então

$$\begin{aligned} ab &= \exp[\ln(ab)] = \exp\left[\frac{\ln(a^p)}{p} + \frac{\ln(b^q)}{q}\right] \\ &\leq \frac{\exp[\ln(a^p)]}{p} + \frac{\exp[\ln(b^q)]}{q} = \frac{a^p}{p} + \frac{b^q}{q} \end{aligned} \quad (148)$$

o que demonstra a desigualdade (147). \square

Para demonstrar a desigualdade (146), vamos usar as seguintes definições:

Seja $x \in R^n$ e $a(x), b(x) : D \rightarrow \mathbb{R}$, dados por

$$\begin{aligned} a(x) &= \frac{|f(x)|}{\left(\int_D |f(x)|^p dx\right)^{\frac{1}{p}}} \\ b(x) &= \frac{|g(x)|}{\left(\int_D |g(x)|^q dx\right)^{\frac{1}{q}}} \end{aligned} \quad (149)$$

Substituindo $a(x)$ e $b(x)$ na desigualdade (147) obtemos

$$\frac{|f(x)|}{\left(\int_D |f(x)|^p dx\right)^{\frac{1}{p}}} \frac{|g(x)|}{\left(\int_D |g(x)|^q dx\right)^{\frac{1}{q}}} \leq \frac{1}{p} \frac{|f(x)|^p}{\left(\int_D |f(x)|^p dx\right)} + \frac{1}{q} \frac{|g(x)|^q}{\left(\int_D |g(x)|^q dx\right)}. \quad (150)$$

Agora, integramos ambos os membros da desigualdade acima

$$\begin{aligned} &\frac{\int_D |f(x)||g(x)| dx}{\left(\int_D |f(x)|^p dx\right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_D |g(x)|^q dx\right)^{\frac{1}{q}}} \\ &\leq \frac{1}{p} \frac{\int_D |f(x)|^p dx}{\int_D |f(x)|^p dx} + \frac{1}{q} \frac{\int_D |g(x)|^q dx}{\int_D |g(x)|^q dx} = \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1. \end{aligned} \quad (151)$$

Finalmente,

$$\int_D |f(x)g(x)| d^3x \leq \left(\int_D |f(x)|^p dx\right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_D |g(x)|^q dx\right)^{\frac{1}{q}}, \quad (152)$$

o que completa a demonstração do lema 5.5 [37].

De posse do resultado (152), vamos aplicá-lo na equação (130) definindo $D \equiv \mathbb{R}^3$ e as funções f e g da seguinte forma

$$\begin{aligned} f(\vec{x}, \vec{y}) &= |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) \\ g(\vec{y}) &= h(\vec{y}). \end{aligned}$$

É importante ressaltar que apesar de $f(\vec{x}, \vec{y})$ ser função de duas variáveis, vamos realizar integrações análogas às da equação (152) na variável \vec{y} da função $f(\vec{x}, \vec{y})$. A equação (130) nos diz que

$$h_\lambda(\vec{x}) = \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3 y. \quad (153)$$

O próximo passo será tomar o módulo da expressão acima, elevar ambos os membros da igualdade ao quadrado e integrar (153) com relação a variável \vec{x} .

$$\int_{\mathbb{R}^3} |h_\lambda(x)|^2 d^3 x = \int_{\mathbb{R}^3} \left| \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3 y \right|^2 d^3 x. \quad (154)$$

Vamos usar a desigualdade (152) no lado direito da expressão (153) para obter a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) h_\lambda(\vec{y}) d^3 y &\leq \int_{\mathbb{R}^3} ||\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y}) h_\lambda(\vec{y})| d^3 y \\ &\leq \left(\int_{\mathbb{R}^3} ||\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y})|^p d^3 x \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |h_\lambda(\vec{y})|^q d^3 y \right)^{\frac{1}{q}}. \end{aligned} \quad (155)$$

Levamos (155) na equação (154) e obtemos

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} |h_\lambda(x)|^2 d^3 x \\ \leq \int_{\mathbb{R}^3} \left[\left(\int_{\mathbb{R}^3} ||\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y})|^p d^3 x \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |h_\lambda(\vec{y})|^q d^3 y \right)^{\frac{1}{q}} \right]^2 d^3 x. \end{aligned} \quad (156)$$

Se tomarmos $p = q = 2$, a equação (156) ficará com a seguinte forma:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |h(x)|^2 dx \leq \int_{\mathbb{R}^3} \left[\int_{\mathbb{R}^3} ||\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y})|^2 d^3 y \int_{\mathbb{R}^3} |h(\vec{y})|^2 dy \right] d^3 x. \quad (157)$$

Vamos usar a desigualdade de Cauchy-Schwartz para escrever

$$||\sigma(\vec{x})| K_1(\vec{x} - \vec{y}) \sigma(\vec{y})| \leq |\sigma(\vec{x})| |K_1(\vec{x} - \vec{y})| |\sigma(\vec{y})| \quad (158)$$

e substituir em (157) para obter

$$\int_{\mathbb{R}^3} |h(x)|^2 dx \leq \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\sigma(\vec{x})|^2 [K_1(\vec{x} - \vec{y})]^2 |\sigma(\vec{y})|^2 d^3 y d^3 x \int_{\mathbb{R}^3} |h(\vec{y})|^2 d^3 y, \quad (159)$$

com

$$\sigma(\vec{\eta}) = \frac{(\exp(-2v(\vec{\eta})) - 1)}{\sqrt{|\exp(-2v(\vec{\eta})) - 1|}}$$

definido em (125) e $K_1(\vec{x} - \vec{y})$ definido em (93). Isso demonstra o teorema 5.4.

Substituindo $|\sigma(\vec{x})|^2$ e $|\sigma(\vec{y})|^2$ na equação (159), obtemos a desigualdade (36) do formalismo Álvarez-Estrada [34]

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} |h(x)|^2 d^3x &\leq \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})|}{|\exp[-2v(\vec{x})] - 1| [K_1(\vec{x} - \vec{y})]^2 |\exp[-2v(\vec{y})] - 1|} d^3y d^3x}_{[||K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})||_2]^2} \\ &\times \int_{\mathbb{R}^3} |h(\vec{y})|^2 d^3y \end{aligned} \quad (160)$$

Se $||K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})||_2 < 1$, a equação (160) exige que $||h_\lambda(\vec{x})||_2 = 0$, ou de maneira equivalente, se $|\exp[-2v(\vec{y})] - 1|$ for muito pequeno, podemos usar (111) e verificar a desigualdade

$$\begin{aligned} &\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{x})] - 1| [K_1(\vec{x} - \vec{y})]^2 |\exp[-2v(\vec{y})] - 1| d^3x d^3y \\ &\leq |K_1(0)|^2 \int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{x})] - 1| d^3x \int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{y})] - 1| d^3y. \end{aligned} \quad (161)$$

Escrevemos (161) de maneira mais compacta como

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} |K_\lambda(\vec{x}, \vec{y})| d^3x d^3y \leq |K_1(0)|^2 \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{x})] - 1| d^3x \right)^2. \quad (162)$$

Levamos (162) em (160) e obtemos

$$\int_{\mathbb{R}^3} |h(\vec{x})|^2 d^3x \leq |K_1(0)|^2 \left[\int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{x})] - 1| d^3x \right]^2 \int_{\mathbb{R}^3} |h(\vec{y})|^2 d^3y \quad (163)$$

isso mostra que uma condição necessária para ter autofunções h_λ não nulas é ter uma função potencial v tal que

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{x})] - 1| d^3x \geq \frac{1}{|K_1(0)|} \quad (164)$$

O resultado de (164) juntamente com (140) é extremamente importante. Juntos eles descrevem uma condição necessária para que o novo núcleo K_λ esteja no espaço de Hilbert, que é

$$\frac{1}{|K_1(0)|^2} \leq \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\exp[-2v(\vec{x})] - 1| d^3x \right)^2 < +\infty. \quad (165)$$

A notação $\|K_\lambda(\vec{x} - \vec{y})\|_2$ é definida como em (145) usando $p = 2$.

A equação (165) é o mais importante resultado obtido até aqui, pois, pela primeira vez, temos uma maneira simples de verificar se determinado potencial pode ser candidato a simular as ligações de hidrogênio do DNA.

5.2.6 Equação integral em coordenadas esféricas

Nesta seção, estudaremos como ficam os resultados da seção anterior usando o sistema de coordenadas esféricas para potenciais que possuem simetria angular, ou seja, que dependem somente do módulo dos vetores \vec{x} e \vec{y} . É importante que o potencial não tenha dependência angular para que possamos fatorar a variável radial das variáveis angulares, que aparecerão na expansão do núcleo da transformada de Fourier $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{x})$. Assim, a integração da parte angular poderá ser feita analiticamente, visto que, não aparecerá dependência do potencial nesse integrando.

Teorema 5.7. *Seja $v(\vec{x})$ a função que representa o potencial tal que $v(\vec{x}) = v(|\vec{x}|)$ com*

$$v_1 : [0; +\infty) \rightarrow \mathbb{R}^+.$$

Então o problema de autovalor (130) pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\int_0^{+\infty} R(r_1, r_2) h_{0,\lambda}(r_2) dr_2 = h_{0,\lambda}(r_1). \quad (166)$$

Com r_1 e $r_2 \in \mathbb{R}^+$ e

$$R(r_1, r_2) = |\sigma_1(r_1)| \rho(r_1, r_2) \sigma_1(r_2) \quad (167)$$

$$h_{0,\lambda}(r) = r |\sigma(r)| g_{0,\lambda}(r) \quad (168)$$

$$\sigma(r) = \frac{\exp[-2v(r)] - 1}{\sqrt{|\exp[-2v(r)] - 1|}} \quad (169)$$

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[iu(r_1 - r_2)] - \exp[iu(r_1 + r_2)]}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du \quad (170)$$

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{(l+\frac{1}{2})}(x). \quad (171)$$

A equação (169) é idêntica a equação (125). A expressão (171) define as funções de Bessel

esféricas $j_l(x)$ sendo $J_{(l+\frac{1}{2})}(x)$ as funções de Bessel semi-inteiras ³.

Demonstração. Considere que a função $g_\lambda(\vec{x})$, definida como em (92), seja tal que ela possa ser expandida em harmônicos esféricos da seguinte forma:

$$g_\lambda(\vec{x}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right), \quad (172)$$

com

$$g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) = \exp[v_1(|\vec{x}|)] f_{l,\lambda}(|\vec{x}|). \quad (173)$$

Observação: Nessa notação, o argumento de $Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right)$ indicam os ângulos θ e ϕ definidos no sistema de coordenadas esféricas e vamos manter essa notação para não distanciar da notação usada no formalismo Álvarez-Estrada [34], embora não seja a mais adequada, visto que a notação $Y_l^\nu(\theta, \phi)$ seria mais intuitiva. Calculamos a transformada de Fourier de (173) e obtemos

$$\tilde{g}_\lambda(\vec{k}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} \int_{\mathbb{R}^3} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right) dx, \quad (174)$$

$$\{\vec{x}, \vec{k}\} \in \mathbb{R}^3.$$

Faremos a expansão de $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x})$ em harmônicos esféricos e funções de Bessel esféricas, pois fazendo isso, podemos fatorar as partes radial e angular da seguinte maneira ⁴:

$$\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{x}) = 4\pi \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right)^* Y_l^\nu \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right) \quad (175)$$

substituímos (175) em (174) e obtemos

$$\begin{aligned} \tilde{g}_\lambda(\vec{k}) &= 4\pi \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{\nu'=-l'}^{+l'} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} i^l Y_l^\nu \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right) \\ &\times \int_{\Omega_x} \int_0^{+\infty} j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) Y_{l'}^{\nu'} \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right)^* Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right) |\vec{x}|^2 dx d\Omega_x. \end{aligned} \quad (176)$$

Ω_x é a superfície da esfera unitária x na qual os harmônicos esféricos definem uma base

³Para maiores detalhes acerca das funções de Bessel esféricas e semi-inteiras, veja a referência 31, página 294, equação 8.161.

⁴A expansão em harmônicos esféricos e funções de Bessel esféricas pode ser vista com mais detalhes na referência 31, página 296, equação 8.171.

ortonormal para a função g_λ ,

$$\begin{aligned} \tilde{g}_\lambda(\vec{k}) &= 4\pi \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l'}^{+l'} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} i^l Y_l^\nu \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right) \int_0^{+\infty} j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) |\vec{x}|^2 d|\vec{x}| \\ &\times \underbrace{\int_{\Omega} Y_{l'}^{\nu'} \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right)^* Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right) d\Omega}_{\delta_{l,l'} \delta_{\nu,\nu'}} \end{aligned} \quad (177)$$

$$\tilde{g}_\lambda(\vec{k}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} Y_l^\nu \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right) \underbrace{4\pi i^l \int_0^{+\infty} |\vec{x}|^2 j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) d|\vec{x}|}_{G_{l,\lambda}(|\vec{x}|)}. \quad (178)$$

Finalmente obtemos

$$\tilde{g}_\lambda(\vec{k}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} G_{l,\lambda}(|\vec{x}|) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right), \quad (179)$$

com

$$G_{l,\lambda}(|\vec{x}|) = 4\pi i^l \int_0^{+\infty} |\vec{x}|^2 j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) d|\vec{x}|. \quad (180)$$

Usaremos a expansão de $\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y})]$ semelhante a usada em (175) para reescrever a equação (93) de forma fatorada nas variáveis angulares e radial. Lembrando que

$$\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y})] = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{y}). \quad (181)$$

Então a expansão fica:

$$\begin{aligned} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y})] &= (4\pi)^2 \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{\nu'=-l'}^{+l'} i^l (-i)^{l'} j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) j_{l'}(|\vec{k}||\vec{y}|) \\ &\times Y_l^\nu \left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|} \right) Y_{l'}^{\nu'} \left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|} \right)^* Y_{l'}^{\nu'} \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \right)^*. \end{aligned} \quad (182)$$

A equação (93) nos diz que

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{y})]}{\lambda \exp(|\vec{k}|^2/4b) - 1} d^3k \quad (183)$$

substituindo o resultado de (182) na equação (183), obtemos

$$\begin{aligned}
 K_1(\vec{x} - \vec{y}) &= \frac{1}{8\pi^3} (4\pi)^2 \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{\nu'=-l'}^{+l'} \overbrace{\left[i^l (-i)^{l'} \right]}^{1 \rightarrow (l=l')} \int_0^{+\infty} \frac{j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) j_{l'}(|\vec{k}||\vec{y}|)}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} d|\vec{k}| \\
 &\times \underbrace{Y_l^\nu\left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}\right) Y_{l'}^{\nu'}\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)^* \int_{\Omega_k} Y_{l'}^{\nu'}\left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}\right) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}\right)^* d\Omega_k}_{\delta_{l,l'} \delta_{\nu,\nu'}}. \quad (184)
 \end{aligned}$$

Ω_k é a superfície da esfera unitária k na qual os harmônicos esféricos definem uma base ortonormal para $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{\eta})$, com $\vec{\eta}$ podendo assumir os valores de \vec{x} ou \vec{y} .

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} \underbrace{\int_0^{+\infty} \left(\frac{2}{\pi}\right) \frac{j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) j_l(|\vec{k}||\vec{y}|)}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} |\vec{k}|^2 d|\vec{k}|}_{K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|)} Y_l^\nu\left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}\right) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)^*. \quad (185)$$

Definimos o núcleo $K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|)$ como

$$K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{j_l(|\vec{k}||\vec{x}|) j_l(|\vec{k}||\vec{y}|)}{\lambda \exp\left(\frac{|\vec{k}|^2}{4b}\right) - 1} |\vec{k}|^2 d|\vec{k}|. \quad (186)$$

Substituímos (186) em (185) e encontramos

$$K_1(\vec{x} - \vec{y}) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}\right) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)^*. \quad (187)$$

Substituímos as equações (172) no lado esquerdo e (187) no lado direito da equação (92), obtemos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 &\sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} \int_{\mathbb{R}^3} \{\exp[-2\nu(|\vec{y}|)] - 1\} K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|) g_{l,\lambda}(|\vec{y}|) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}\right) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|}\right)^* d^3y \\
 &= \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} g_{l,\lambda}(|\vec{x}|) Y_l^\nu\left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}\right). \quad (188)
 \end{aligned}$$

Podemos cancelar o termo $Y_l^\nu\left(\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}\right)$ em ambos os membros da equação anterior e ficamos

com

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} \int_{\mathbb{R}^3} \{ \exp[-2\nu(|\vec{y}|)] - 1 \} K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|) g_{l,\lambda}(|\vec{y}|) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|} \right) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|} \right)^* d^3 y \\ = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{\nu=-l}^{+l} g_{l,\lambda}(|\vec{x}|). \end{aligned} \quad (189)$$

Finalmente, resultamos com uma equação integral para cada l dada por

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \{ \exp[-2\nu(|\vec{y}|)] - 1 \} K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|) g_{l,\lambda}(|\vec{y}|) |\vec{y}|^2 d|\vec{y}| \\ \times \underbrace{\int_{\Omega_x} Y_l^\nu \left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|} \right) Y_l^\nu \left(\frac{\vec{y}}{|\vec{y}|} \right)^* d\Omega_x}_1 = g_{l,\lambda}(|\vec{x}|), \end{aligned} \quad (190)$$

que resulta em

$$\int_0^{+\infty} \{ \exp[-2\nu(|\vec{y}|)] - 1 \} K_l(|\vec{x}|, |\vec{y}|) g_{l,\lambda}(|\vec{y}|) |\vec{y}|^2 d|\vec{y}| = g_{l,\lambda}(|\vec{x}|). \quad (191)$$

Vamos definir as variáveis r_1 , r_2 e u como

$$|\vec{x}| = r_1 \quad |\vec{y}| = r_2 \quad |\vec{k}| = u, \quad (192)$$

com $\{r_1, r_2, u \geq 0\}$. novamente, nessas variáveis obtemos

$$\int_0^{+\infty} \{ \exp[-2\nu(r_2)] - 1 \} K_l(r_1, r_2) g_{l,\lambda}(r_2) r_2^2 dr_2 = g_{l,\lambda}(r_1). \quad (193)$$

Um caso particularmente fácil de prosseguir com os cálculos analíticos é fazer $l = 0$ em (171).

Fazendo isso, obtemos

$$j_{\frac{1}{2}}(ur_1) = \sqrt{\frac{2}{\pi ur_1}} \sin(ur_1) \quad (194)$$

$$j_{\frac{1}{2}}(ur_2) = \sqrt{\frac{2}{\pi ur_2}} \sin(ur_2) ur_2 \quad (195)$$

então a função de Bessel esférica para $l = 0$ é dada por

$$j_0(ur_1) = \frac{\sin(ur_1)}{ur_1} \quad (196)$$

$$j_0(ur_2) = \frac{\sin(ur_2)}{ur_2}. \quad (197)$$

Levamos as equações (196) e (197) na equação (186) e obtemos

$$K_0(r_1, r_2) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{j_0(ur_1)j_0(ur_2)}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} u^2 du = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\frac{1}{ur_1} \sin(ur_1) \frac{1}{ur_2} \sin(ur_2)}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} u^2 du \quad (198)$$

$$K_0(r_1, r_2) = \frac{2}{\pi} \left(\frac{1}{r_1 r_2} \right) \int_0^{+\infty} \frac{\sin(ur_1) \sin(ur_2)}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du \quad (199)$$

$$K_0(r_1, r_2) = \frac{1}{r_1 r_2} \underbrace{\frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin(ur_1) \sin(ur_2)}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du}_{\rho(r_1, r_2)} \quad (200)$$

$$K_0(r_1, r_2) = \frac{1}{r_1 r_2} \rho(r_1, r_2). \quad (201)$$

A equação (193) para o caso $l = 0$ fica da seguinte forma:

$$\int_0^{+\infty} \{\exp[-2v(r_2)] - 1\} K_0(r_1, r_2) g_{0,\lambda}(r_2) r_2^2 dr_2 = g_{0,\lambda}(r_1). \quad (202)$$

Substituímos (201) em (202), cancelamos um termo r_2 para obter

$$\int_0^{+\infty} \{\exp[-2v(r_2)] - 1\} \frac{1}{r_1} \rho(r_1, r_2) g_{0,\lambda}(r_2) r_2 dr_2 = g_{0,\lambda}(r_1). \quad (203)$$

Da equação (168) obtemos

$$g_{0,\lambda}(r) = \frac{h_{0,\lambda}(r)}{r|\sigma_1(r)|}. \quad (204)$$

A equação (169) nos diz que

$$\sigma_1(r)|\sigma_1(r)| = \exp[-2v(r)] - 1. \quad (205)$$

Levamos (204) e (205) em (203) e ficamos com

$$\int_0^{+\infty} \sigma_1(r_2)|\sigma_1(r_2)| \rho(r_1, r_2) \frac{h_{0,\lambda}(r_2)}{r_2|\sigma_1(r_2)|} r_2 dr_2 = r_1 \frac{h_{0,\lambda}(r_1)}{r_1|\sigma_1(r_1)|}. \quad (206)$$

Cancelando os termos comuns no numerador e no denominador em (206) obtemos

$$\int_0^{+\infty} \sigma_1(r_2) \rho(r_1, r_2) h_{0,\lambda}(r_2) dr_2 = \frac{h_{0,\lambda}(r_1)}{|\sigma_1(r_1)|}. \quad (207)$$

Podemos escrever $\rho(r_1, r_2)$ a partir de (167) da seguinte forma

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{R(r_1, r_2)}{|\sigma_1(r_1)| \sigma_1(r_2)}. \quad (208)$$

Finalmente, substituindo (208) em (207) obtemos

$$\frac{1}{|\sigma_1(r_1)|} \int_0^{+\infty} \sigma_1(r_2) \frac{R(r_1, r_2)}{\sigma_1(r_2)} h_{0,\lambda}(r_2) dr_2 = \frac{h_{0,\lambda}(r_1)}{|\sigma_1(r_1)|} \quad (209)$$

novamente cancelamos os termos comuns no denominador e no numerador no integrando de (209) para obter

$$\int_0^{+\infty} R(r_1, r_2) h_{0,\lambda}(r_2) dr_2 = h_{0,\lambda}(r_1). \quad (210)$$

□

O que demonstra o teorema 5.7.

A partir das equações (200) e (201), podemos escrever a expressão para $\rho(r_1, r_2)$ da seguinte forma

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin(ur_1) \sin(ur_2)}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin(ur_1) \sin(ur_2)}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du. \quad (211)$$

Vamos aqui demonstrar uma identidade matemática útil para escrever a equação (211) na forma da equação

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[i(r_1 - r_2)u] - \exp[i(r_1 + r_2)u]}{\lambda \exp\left(\frac{u^2}{4b}\right) - 1} du = \rho_{-}(r_1, r_2) + \rho_{+}(r_1, r_2) \quad (212)$$

que é a equação (40) do formalismo Álvarez-Estrada [34].

Corolário 5.8. *Seja $f(u) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$. Então*

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du + \int_{-\infty}^{+\infty} f^*(u) du &= \int_{-\infty}^{+\infty} [f(u) + f^*(u)] du \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} 2\Re f(u) du = 2\Re \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du \end{aligned} \quad (213)$$

Usando uma relação trigonométrica simples, verificamos que

$$\begin{aligned} \sin(ur_1) \sin(ur_2) &= \frac{\exp [i(r_1 - r_2)u] - \exp [i(r_1 + r_2)u]}{4} \\ &+ \frac{\exp [-i(r_1 - r_2)u] - \exp [-i(r_1 + r_2)u]}{4}. \end{aligned} \quad (214)$$

Vamos definir a funções

$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{\exp [i(r_1 - r_2)u] - \exp [i(r_1 + r_2)u]}{g(u)} \\ g(u) &= \lambda \exp \left(\frac{u^2}{4b} \right) - 1. \end{aligned} \quad (215)$$

Substituímos (215) na equação (211) e obtemos

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(u) + f^*(u)] du. \quad (216)$$

Usando a relação (213) na equação (216), obtemos

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{1}{4\pi} 2\Re \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du = \frac{1}{2\pi} \Re \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du. \quad (217)$$

Todavia, a parte imaginária de $f(u)$ é uma função ímpar, pois corresponde a funções seno (a parte imaginária de uma função exponencial é a função seno) dividida por $g(u)$ que é uma função par, logo, a integral de $f(u)$ no intervalo $(-\infty, +\infty)$ é nula e podemos concluir que

$$\Re \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du = \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du \quad (218)$$

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) du. \quad (219)$$

Finalmente,

$$\rho(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp [i(r_1 - r_2)u] - \exp [i(r_1 + r_2)u]}{\lambda \exp \left(\frac{u^2}{4b} \right) - 1} du = \rho_-(r_1, r_2) + \rho_+(r_1, r_2) \quad (220)$$

que é a equação (212), com

$$\rho_{-}(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp [i(r_1 - r_2)u]}{\lambda \exp \left(\frac{u^2}{4b} \right) - 1} du \quad (221)$$

e

$$\rho_{+}(r_1, r_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{\exp [i(r_1 + r_2)u]}{\lambda \exp \left(\frac{u^2}{4b} \right) - 1} du \quad (222)$$

5.3 Conclusão

Ao estudar todo o desenvolvimento do formalismo Álvarez-Estrada [34] concluímos que, essencialmente, o que é feito é a determinação de algumas condições as quais o potencial entre os pares de base deve satisfazer para que a função de partição possa ser convergente.

6 Conclusão

No capítulo 4, concluímos que a divergência na separação média das bases [29] ocorre quando os autovalores são degenerados. Se introduzimos um termo [23], que levanta esta degenerescência, a divergência não é mais observada. Também verificamos que a transição abrupta do potencial anarmônico é na verdade um artefato resultante desta divergência.

Não fica claro, no entanto, se o termo de torção realmente eliminou a divergência completamente, embora a separação das bases deixa de divergir com este termo. Também é verdade que, para sequências com grandes números de pares de base, não se observa a divergência. Portanto, é necessário realizar uma análise mais detalhada das condições de convergência. Em função disso, refizemos todos os passos do formalismo Álvares-Estrada [34], que de fato obtém algumas condições, descritas nas equações (164) e (140), as quais o potencial que simula as ligações de hidrogênio deve satisfazer. Entretanto, a proposta de acrescentar o termo de torção no potencial de empilhamento, não encaixa diretamente na propositura de [34], visto que esse último é todo estruturado com o potencial harmônico.

6.1 Perspectivas futuras

O próximo passo será investigar se o potencial de Morse satisfaz a equação (165) do formalismo Álvares-Estrada [34]. Outra análise interessante seria verificar se o termo de solvente, que pode ser adicionado ao potencial de Morse [23], possui as condições de convergência mostradas nas equações (164) e (140).

Nesse sentido, também gostaríamos de verificar outros potenciais que poderiam descrever as ligações de hidrogênio, como por exemplo potenciais do tipo

$$V(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m},$$

que depende dos parâmetros A, B, m e n ($n > m$), frequentemente usados no estudo do estado sólido da matéria. Talvez assim, possamos melhorar os dados termodinâmicos obtidos a partir do modelo.

A Apêndice: Condições funcionais do Hamiltoniano Peyrard-Bishop

Embora conhecidas, vamos desenvolver algumas condições funcionais que o Hamiltoniano do modelo Peyrard-Bishop obdece.

Da mecânica hamiltoniana, temos

(i) Se a Lagrangeana não depende explicitamente do tempo, a função H é conservada;

Demonstração:

Seja L a Lagrangeana do sistema nas coordenadas generalizadas $\{q_i\}$, com $i = 1, 2, \dots, N$ (N é o número de graus de liberdade do sistema), tal que $L = L(q_i, \dot{q}_i, t) = T - V$, onde T e V são as expressões para as energias cinética e potencial respectivamente.

$$H = H(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^N [-L(q_i, \dot{q}_i(p_i), t) + p_i \dot{q}_i(p_i)] \quad (223)$$

$$\Rightarrow dL(q_i, \dot{q}_i, t) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i \right) + \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (224)$$

usando $\frac{\partial L}{\partial q_i} = \dot{p}_i$ e $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = p_i$ em (224) temos:

$$\Rightarrow dL(q_i, \dot{q}_i, t) = \sum_{i=1}^N (\dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i) + \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (225)$$

agora, diferenciamos a equação (223):

$$dH(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^N (-dL(q_i, \dot{q}_i(p_i), t) + dp_i \dot{q}_i(p_i) + p_i d\dot{q}_i(p_i)) \quad (226)$$

Levando a equação (225) na equação (226) ficamos com

$$\begin{aligned} dH(q_i, p_i, t) &= \sum_{i=1}^N \left(-\dot{p}_i dq_i - p_i d\dot{q}_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt + dp_i \dot{q}_i(p_i) + p_i d\dot{q}_i(p_i) \right) \\ dH(q_i, p_i, t) &= \sum_{i=1}^N \left(-\dot{p}_i dq_i + \dot{q}_i(p_i) dp_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt \right) \end{aligned}$$

finalmente, fazendo a derivada total com relação ao tempo, chegamos na seguinte relação:

$$\frac{d}{dt}H(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^N \left(-\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{q}_i(p_i) \dot{p}_i - \frac{\partial L}{\partial t} \right) = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (227)$$

(ii) Se a função potencial V não depende das velocidades e a função energia cinética é homogênea de segunda ordem (condição suficiente), então H é a energia total do sistema, ou seja, $H = T + V$.

Demonstração: Se $T = \sum \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i^2$ e $V = V(q_i, t)$ então

$$\sum_i p_i \dot{q}_i = 2T \quad (228)$$

e a equação (223) fica:

$$H(q_i, p_i, t) = [-(T - V) + 2T] = T + V \quad (229)$$

Referências

- [1] Watson, J. D. and Crick, F. H. C. Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature* **171**, 737–738 (1953).
- [2] Ströck, M. Esquema da dupla hélice do DNA. en.wikipedia.org.
- [3] Olson, W. K., et al. A standard reference frame for the description of nucleic acid base-pair geometry. *J. Mol. Biol.* **313**, 229–237 (2001).
- [4] Lijealso. Esquema da composição química do DNA. en.wikipedia.org.
- [5] Peyrard, M. Melting the double helix. *Nat. Phys.* **2**, 13–14 (2006).
- [6] Zhang, Q., Wang, B., Wei, X., and Zhou, C. A novel constraint for thermodynamically designing DNA sequences. *PloS One* **8**(8) (2013).
- [7] Bier, F. F., von Nickisch-Roseneck, M., Ehrentreich-Förster, E., Reiß, E., Henkel, J., Strehlow, R., and Andresen, D. DNA microarrays. In *Biosensing for the 21st Century*, 433–453. Springer (2007).
- [8] Mann, T., Humbert, R., Dorschner, M., Stamatoyannopoulos, J., and Noble, W. S. A thermodynamic approach to PCR primer design. *Nucleic Acids Research* **37**(13), e95–e95 (2009).
- [9] Levine, L. A., Junker, M., Stark, M., and Greenleaf, D. A DNA melting exercise for a large laboratory class. *Journal of Chemical Education* **92**, 1928–1931 (2015).
- [10] Inman, R. and Baldwin, R. Helix-random coil transitions in DNA homopolymer pairs. *Journal of Molecular Biology* **8**(4), 452–469 (1964).
- [11] Borer, P. N., Dengler, B., Tinoco Jr, I., and Uhlenbeck, O. C. Stability of ribonucleic acid double-stranded helices. *Journal of Molecular Biology* **86**(4), 843–853 (1974).
- [12] SantaLucia, John, J. and Hicks, D. The thermodynamics of DNA structural motifs. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **33**, 415–440 (2004).
- [13] Zimm, B. and Bragg, J. Theory of the one-dimensional phase transition in polypeptide chains. *The Journal of Chemical Physics* **28**(6), 1246–1247 (1958).

- [14] Zimm, B. H. and Bragg, J. Theory of the phase transition between helix and random coil in polypeptide chains. *The Journal of Chemical Physics* **31**, 526 (1959).
- [15] Zimm, B. H. Theory of melting of the helical form in double chains of the DNA type. *The Journal of Chemical Physics* **33**(5), 1349–1356 (1960).
- [16] Poland, D. and Scheraga, H. A. Occurrence of a phase transition in nucleic acids models. *J. Chem. Phys.* **45**(5), 1464–1469 (1966).
- [17] Kittel, C. Phase transition of a molecular zipper. *American Journal of Physics* **37**, 917 (1969).
- [18] Theodorakopoulos, N. Bubbles, clusters and denaturation in genomic DNA: modeling, parametrization, efficient computation. *Journal of Nonlinear Mathematical Physics* **18**(supp02), 429–447 (2011).
- [19] Sander, S. A., Van Hall, A. K., and Morrow, J. R. Zn^{2+} -selective switch of duplex to hairpin DNA. *Inorganic Chemistry* **54**(7), 3084–3086 (2015).
- [20] Peyrard, M. and Bishop, A. R. Statistical mechanics of a nonlinear model for DNA denaturation. *Phys. Rev. Lett.* **62**(23), 2755–2757 (1989).
- [21] Dauxois, T., Peyrard, M., and Bishop, A. R. Entropy-driven DNA denaturation. *Phys. Rev. E* **47**(1), R44–R47 (1993).
- [22] Dauxois, T. and Peyrard, M. Entropy-driven transition in a one-dimensional system. *Phys. Rev. E* **51**(5), 4027–4040 (1995).
- [23] Weber, G. Sharp DNA denaturation due to solvent interaction. *Europhys. Lett.* **73**(5), 806–811 (2006).
- [24] Cocco, S. and Monasson, R. Statistical mechanics of torque induced denaturation of DNA. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5178–81 (1999).
- [25] Barbi, M., Cocco, S., and Peyrard, M. Helicoidal model for DNA opening. *Phys. Lett. A* **253**, 358–369 (1999).
- [26] Singh, N. and Singh, Y. Effect of defects on thermal denaturation of DNA oligomers. *Phys. Rev. E* **64**(4), 042901, Sep (2001).

-
- [27] Peyrard, M. Nonlinear dynamics and statistical physics of DNA. *Nonlinearity* **17**, R1 (2004).
- [28] Gallavotti, G. *Statistical mechanics. A short treatise*.
- [29] Zhang, Y.-L., Zheng, W.-M., Liu, J.-X., and Chen, Y. Z. Theory of DNA melting based on the Peyrard-Bishop model. *Phys. Rev. E* **56**(6), 7100–7115 (1997).
- [30] Pipkin, A. C. *A course on integral equations*. Number 9. Springer Science & Business Media, (1991).
- [31] Stone, M. and Goldbart, P. *Mathematics for physics: a guided tour for graduate students*. Cambridge University Press, (2009).
- [32] Tricomi, F. G. *Integral equations*, volume 5. Courier Corporation, (1957).
- [33] Arfken, G. B., Weber, H. J., and Harris, F. E. *Mathematical methods for physicists: A comprehensive guide*. Academic press, (2011).
- [34] Álvarez-Estrada, R. F., Calvo, G. F., and Serrano, H. A transfer integral technique for solving a class of linear integral equations: Convergence and applications to DNA. *Journal of Computational and Applied Mathematics* **236**(15), 3561–3571 (2012).
- [35] Stewart, J. *Cálculo, vol. 1, 5ª edição*. (2006).
- [36] Ingham, A. E. *The distribution of prime numbers*. Number 30. Cambridge University Press, (1932).
- [37] Rudin, W. *Functional Analysis*. International series in pure and applied mathematics. McGraw-Hill, (1991).