

# **CONDENSAÇÃO TIPO BOSE-EINSTEIN DE VIBRAÇÕES POLARES NÃO-EQUILIBRADAS EM BIOPOLÍMEROS: O EFEITO FRÖHLICH**

**MARCUS VINICIUS MESQUITA DE SOUSA**

Tese apresentada ao Instituto de Física *Gleb Wataghin* da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**C A M P I N A S**

Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 1993

Este exemplar corresponde a redação final  
da Tese defendida pelo aluno Marcus Vinicius de  
Mesquita e Sousa e aprovada pela comissão julgadora.  
9/8/93 Olenka Vasconcelos

# **CONDENSAÇÃO TIPO BOSE-EINSTEIN DE VIBRAÇÕES POLARES NÃO-EQUILIBRADAS EM BIOPOLÍMEROS: O EFEITO FRÖHLICH**

**MARCUS VINICIUS MESQUITA DE SOUSA**

Orientador: Prof. Dra. **ÁUREA ROSAS VASCONCELOS**

Tese apresentada ao Instituto de  
Física *Gleb Wataghin* da Universi-  
dade Estadual de Campinas, como  
parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Física.

**CAMPINAS**

Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 1993

## **Agradecimentos**

- À Prof. Áurea Rosas Vasconcellos, pela orientação e  
exemplo,

- Ao Prof. Roberto Luzzi, pelas discussões e sugestões  
provetosas

os pais.

- A meu

Gott ist eine unendliche Sphäre, deren Mittelpunkt überall und dessen Peripherie nirgends ist.

Hermes Trismegistos

# ABSTRACT

We consider the nonequilibrium and dissipative evolution and steady state of the population of vibrational polar modes in a chain of biomolecules. These polar modes are excited through the coupling with a metabolic pumping source and are in anharmonic interaction with an elastic continuum. Groups of polar modes are coupled in this way through nonlinear terms in the kinetic equations, which admit numerical solution. This nonlinearity is shown to be the source of a new and unexpected phenomenon characterizing complex behaviour in this kind of systems: after a threshold of intensity of the pumping source is achieved, bundles of polar modes corresponding to those with the lowest frequencies increase enormously their population in a way reminiscent of a Bose-Einstein condensation. The transient time for the steady-state condensate to follow is very short (picosecond time scale); and is realized even for weak values of the anharmonic coupling strength responsible for its occurrence. Further it seemingly requires low levels of metabolic pumping power. We comment on possible important biophysical consequences.

## RESUMO

Consideramos a evolução e o estado estacionário da população de modos polares de vibração em uma cadeia de biomoléculas. Esses modos polares são excitados através do acoplamento com uma fonte de energia metabólica e interagem anarmonicamente com um contínuo elástico. Grupos de modos polares são acoplados desse modo via termos não-lineares nas equações cinéticas, que admitem solução numérica. Demonstra-se que essa não-linearidade é a fonte de um fenômeno novo e inesperado nessa espécie de sistema: após um certo limite de intensidade da fonte alimentadora, faixas de modos polares correspondentes aos de frequências mais baixas têm sua população grandemente amplificada de uma maneira similar a uma condensação de Bose-Einstein. O tempo de transiente para o estado estacionário condensar é muito curto (da ordem de picosegundos), ocorrendo mesmo para valores pequenos do fator de acoplamento anarmônico responsável pelo seu surgimento e requerendo baixos níveis de energia metabólica. Comentamos possíveis consequências biofísicas importantes.

# Índice

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1. INTRODUÇÃO .....                                                     | 1  |
| Capítulo 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....                                           | 7  |
| 1.1. Introdução .....                                                            | 7  |
| 1.2. O Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio. ....                    | 8  |
| 1.3. Equações de Transporte Generalizadas. ....                                  | 19 |
| Capítulo 3. EVOLUÇÃO TEMPORAL E ESTADOS ESTACIONÁRIOS<br>DOS MODOS POLARES ..... | 25 |
| 3.1. Introdução .....                                                            | 25 |
| 3.2. Definição do conjunto $\{P_j\}$ .....                                       | 28 |
| 3.3. Obtenção das equações de transporte generalizadas ...                       | 29 |
| Capítulo 4. RESULTADOS NUMÉRICOS .....                                           | 50 |
| 4.1. Introdução .....                                                            | 50 |
| 4.2. Estados Estacionários. ....                                                 | 52 |
| 4.3 Evolução temporal das populações. ....                                       | 55 |
| Capítulo 5. CONCLUSÕES .....                                                     | 71 |
| Apêndice A .....                                                                 | 81 |
| Bibliografia .....                                                               | 90 |

## 1. INTRODUÇÃO

Não-linearidade tem demonstrado ser a fonte de fenômenos novos e inesperados que caracterizam um comportamento complexo em sistemas físicos. Este é o caso, por exemplo, em sistemas dinâmicos dissipativos longe do equilíbrio<sup>(1)</sup>, que apresentam fenômenos de auto-organização capazes de criar estados da matéria com propriedades que não podem surgir em condições de equilíbrio ou perto dele (regime linear).

O fato de que sistemas de muitos corpos suficientemente longe do equilíbrio e governados por leis cinéticas não-lineares podem apresentar estruturas auto-organizadas ao nível macroscópico, como se observa em muitos casos, tem sido abordado através de conceitos unificadores tais como estruturas dissipativas<sup>(2,3)</sup>, sinérgica<sup>(4)</sup> e macroconceitos<sup>(5)</sup>. Podemos dizer, em particular, que sistemas biológicos são os sistemas mais complexos e organizados encontrados na natureza, apresentando uma variedade de processos físico-químicos não-lineares, fenômenos observáveis a níveis morfológico, bioquímico e biofísico, e funcionando em condições longe do equilíbrio. Enfatizamos que esse comportamento complexo apenas é possível no regime termodinâmico não-linear, uma vez que no regime linear (de Onsager) próximo ao equilíbrio o ordenamento é inibido conforme o teorema de Prigogine de produção mínima de entropia<sup>(3)</sup>, que confirma a estabilidade do ramo caótico térmico das soluções, i.e., o assim chamado ramo termodinâmico, que emerge continuamente do estado de equilíbrio com valores crescentes da intensidade da perturbação externa.

Um exemplo muito interessante e ilustrativo de um sistema não-linear, produzindo efeitos biológicos que podem ser relevantes, é um modelo de um sistema biofísico proposto por H. Fröhlich<sup>(6,7)</sup>, que descreve membranas como longas cadeias de macromoléculas possuindo modos elétricos longitudinais. No modelo de Fröhlich, os vários modos de vibrações polares são excitados por um suprimento contínuo de energia metabólica e interagem com um banho de vibrações do tipo acústica através de uma dinâmica não-linear. Como consequência desta última, Fröhlich conjectura que, sob condições apropriadas, a população do modo de frequência mais baixa cresce enormemente, à semelhança de uma condensação Bose-Einstein. Tem sido afirmado que esses modos polares, excitados assim intensamente, podem exibir correlações de fase de longo alcance do tipo eletreto<sup>(8,9,10)</sup>, que podem produzir efeitos observáveis em biosistemas<sup>(7)</sup>.

Algumas abordagens microscópicas usando hamiltonianos modelados foram propostas para descrever o sistema de Fröhlich<sup>(11,12)</sup>. Nestes tratamentos os termos cinéticos não-lineares surgem das interações anarmônicas não-lineares resultando na criação (no decaimento) de uma excitação polar longitudinal a partir de (em) uma excitação do sistema do banho e uma excitação polar.

Em nosso estudo, consideraremos o caso particular de uma cadeia protéica  $\alpha$ -helicoidal, considerada como um sistema quase-unidimensional, como a descrita por Davydov<sup>(13)</sup>, e estudaremos a evolução macroscópica não-equilibrada dos modos de vibração polares, cujas equações cinéticas, deduzidas por um esquema mecânico-estatístico apropriado, admitem um tratamento livre de aproximações e podem ser resolvidas numericamente. Assumimos que esses modos são excitados por meio do bombeamento de energia

metabólica (usualmente a energia liberada pela hidrólise do trifosfato de adenosina ATP) para as oscilações polares (associadas com a ligação dupla carbono-oxigênio), que realizam uma interação anarmônica com um meio elástico, este último descrito em termos de um sistema de oscilações do tipo acústico, modeladas pela aproximação de Debye. O sistema está longe do equilíbrio, e sua descrição requer, portanto, uma termodinâmica dissipativa de não-equilíbrio. Para este propósito recorremos ao método do operador estatístico de não-equilíbrio, que será apresentado no capítulo 2. Este método permite a construção de uma teoria não-linear de transporte que descreve a evolução do sistema no nível macroscópico em situações de não-equilíbrio arbitrárias. Entre os diferentes operadores estatísticos de não-equilíbrio, utilizamos o método de Zubarev e a aproximação de segunda ordem na teoria de relaxação, que também é conhecida na literatura como teoria de relaxação quase-linear, descritos no próximo capítulo.

Podemos então escrever as equações de evolução para as populações dos modos polares em interação anarmônica com as vibrações acústicas, supondo que estas últimas permanecem em um estado de temperatura constante através da ação de um mecanismo homeostático efetivo. A relação de dispersão das frequências das vibrações polares é modelada por uma parábola em torno do centro da zona no espaço recíproco. Usamos valores típicos para os diferentes parâmetros que aparecem nas equações de evolução, o que resulta em os modos polares estarem acoplados em conjuntos que consistem em um número pequeno de termos.

No capítulo 3, então, especificamos o sistema, escrevemos o hamiltoniano associado a ele e deduzimos, usando o método do operador

estatístico de não-equilíbrio às equações de evolução na aproximação de segunda ordem na teoria de relaxação.

Resolvemos as equações de evolução temporal e obtemos o valor do transiente, i.e., o lapso de tempo até o estabelecimento do estado estacionário. Esse transiente pode ser expresso em unidades do tempo de relaxação dos modos polares para o banho térmico.

Em seguida obtemos as soluções para os valores das populações no estado estacionário em termos da intensidade da fonte de energia externa.

No capítulo 4, apresentamos os resultados da resolução numérica do modelo para alguns valores numéricos dos parâmetros envolvidos. Antecipamos que nossos resultados levam para um efeito tal como o predito por Fröhlich. Mostramos que este estados estacionário amplificado segue-se após um transitório muito curto (subnanossegundos), para intensidades críticas de fácil acesso nos organismos e mesmo sob fracas condições de acoplamento entre modos e banho.

Nas conclusões, no capítulo 5, discutimos os resultados em detalhe e mencionamos suas possíveis conseqüências, que poderiam ser de grande relevância para o funcionamento dos sistemas biofísicos.

## REFERÊNCIAS

1. G. Nicolis. "Physics of far-from-equilibrium systems and self organization", In: P. Davies, ed. *The New Physics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1989. p.316-347.
2. I. Prigogine. "Structure, Dissipation and Life", In: M. Marvis, ed. *From Theoretical Physics to Biology*. Amsterdam, NorthHolland, 1969; *Nature* **246**,67(1973); *Acta Phys. Austriaca*, Suppl. X, 401(1973); I. Prigogine and G. Nicolis. *Quantum Rev. Biophys.* **4**,107(1971); P. Glansdorff and I. Prigogine. *Thermodynamics of Structures, Stability and Fluctuations*. New York, Wiley Interscience, 1971.
3. G. Nicolis and I. Prigogine. *Selforganization in nonequilibrium systems*. New York, Wiley Interscience, 1971.
4. H. Haken. *Synergetics*. Berlin-Heidelberg, Springer, 1978.
5. H. Fröhlich. *Rivista Nuovo Cimento* **3**,490(1973).
6. H. Fröhlich. *Phys. Lett.* **26A**,402(1968); *Int. Journ. Quantum Chemistry*. **2**,641(1968); *Nature*. **228**,1093(1970); *Phys. Lett.* **44A**,385(1973); *Phys. Lett.* **51A**,21(1975); *Collective Phenomena* **3**,139(1981).
7. H. Fröhlich. "The biological effects of microwaves and related questions". *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York, Academic Press, 1980. v.53. p.85-162.
8. S. Mascarenhas. "Bioelectrets: Electrets in biomaterials and biopolymers". In: G. M. Sessler, ed. *Electrets*. Berlin-Heidelberg, Springer, 1<sup>st</sup> Ed. 1980; 2<sup>nd</sup> Ed. 1987; H. Biltz, H. Büttner, and H. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B* **36**,298(1981).

9. J. A. Tuszynski, R. Paul, R. Chatterjee, and S. R. Sreenivasan. *Phys. Rev. A* **30**,2666(1984).
10. A. R. Vasconcellos and R. Luzzi. (A ser publicado).
11. T. M. Wu and S. Austin. *Phys. Lett.* **69A**, 151(1977); *Journal Theor. Biol.* **71**,209(1978)
12. R. E. Mills. *Phys. Rev. A* **28**,379(1983).
13. A. S. Davydov. *Biology and Quantum Mechanics*. Oxford, Pergamon Press, 1982.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Introdução

A evolução macroscópica de sistemas fora do equilíbrio termodinâmico é atualmente um assunto de interesse em muitos ramos da Ciência, tais como a Física da Matéria Condensada, a Engenharia, a Biologia, a Físico-química.

A Mecânica Estatística de Não-equilíbrio é um formalismo que deduz equações que permitem descrever a evolução temporal de sistemas naturais não-equilibrados, estuda as propriedades dos seus estados estacionários e procura explicar como o equilíbrio termodinâmico é alcançado.

Atualmente há várias abordagens para o estudo dos fenômenos de transporte não-linear que ocorrem tipicamente na evolução temporal de sistemas fora do equilíbrio termodinâmico. Segundo Zwanzig<sup>(1)</sup>, elas podem ser classificadas como:

- Técnicas intuitivas;
- Técnicas baseadas na generalização da teoria cinética dos gases;
- Técnicas baseadas na teoria dos processos estocásticos;
- Expansões de um ensemble de equilíbrio inicial;
- Generalizações do algoritmo do ensemble de Gibbs.

A última destas abordagens é o Método do Operador Estatístico de Não-equilíbrio (**MOENE**), que é uma generalização abrangente dos

métodos estatísticos baseados nas idéias de Boltzmann e Gibbs. As construções existentes na literatura baseiam-se em enfoques heurísticos e em métodos de operadores de projeção. Pode ser mostrado que esses enfoques admitem ser colocados sob um princípio variacional único<sup>(2)</sup>, no espírito da chamada Mecânica Estatística Preditiva proposta por Jaynes<sup>(3)</sup>.

O **MOENE** permite escrever, de maneira simples e imediata, as equações de transporte não-lineares que descrevem a dinâmica irreversível de um sistema fora do equilíbrio.

Neste capítulo, faremos uma revisão desse método, que será utilizado para obter-se as equações generalizadas de transporte na seção 2.3.

## 2.2. O Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio.

O **MOENE**, em qualquer uma de suas formulações, baseia-se no princípio estabelecido por Bogoliubov<sup>(4)</sup> de que a descrição do estado macroscópico de um sistema fora do equilíbrio termodinâmico pode ser feita com um número contraído de variáveis, se houver uma hierarquia de tempos de relaxação tal que o sistema continuamente perca memória da evolução prévia. Desse modo, pode-se definir um conjunto de quantidades dinâmicas  $\{ P_i \}$  com um número de elementos muito menor que o número de graus de liberdade do sistema considerado, para efetuar tal descrição em dado estágio de evolução do sistema.

A determinação deste conjunto  $\{ P_i \}$  é um dos problemas capitais da Mecânica Estatística do Não-Equilíbrio, não havendo um método determinado para chegar a uma decisão única. Para cada problema em particular

pode-se chegar a mais de uma opção. Como descreveremos em continuação com relação à construção do operador estatístico de não equilíbrio, que depende destas e apenas destas variáveis dinâmicas, a contração está ligada com a separação no hamiltoniano total das interações fortes com certas simetrias<sup>(5)</sup>. Estas interações estão ligadas aos processos de relaxamento rápidos; exemplos ilustrativos são proporcionados no estudo de sistemas de spin<sup>(6)</sup> e de semicondutores fortemente fotoexcitados<sup>(7)</sup>.

O conjunto de macrovariáveis  $\{Q_j\}$  associadas aos  $\{P_j\}$  é constituído pelas médias estatísticas das variáveis dinâmicas,  $\langle P_j | t \rangle$ , as quais devem corresponder às medidas obtidas experimentalmente.

Essas macrovariáveis, em termos do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (**OENE**),  $\rho(t)$ , são definidas como:

$$Q_j(t) = \text{Tr} \{ P_j \rho(t) \} = \langle P_j | t \rangle . \quad (2.1a)$$

Elas definem o estado macroscópico (termodinâmico de não-equilíbrio) do sistema. Observemos que, embora as quantidades  $P_j$  variem no tempo com a evolução do estado dinâmico do sistema, o experimento não acompanha a evolução microscópica, porém a evolução macroscópica das macrovariáveis  $Q_j(t)$ . Os resultados de semelhante experimento devem ser descritos por equações de transporte generalizadas da forma:

$$\frac{d}{dt} Q_f(t) = \mathfrak{M}_f \{ Q_1(t), \dots, Q_n(t); t \} , \quad (2.1b)$$

onde os  $\mathfrak{M}_j$  são funcionais das macrovariáveis  $Q_j$ , sendo em geral de carácter não-linear, não-local e acompanhados de efeito de memória. Assim, as Eqs. (2.1b) são as equações fundamentais à descrição da evolução macroscópica do

sistema, cuja construção, baseada no arcabouço proporcionado pelo **MOENE**, fazemos na seção 2.3.

No contexto do formalismo o **OENE** é escrito na forma:

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t) + \rho'(t) . \quad (2.2)$$

O termo  $\bar{\rho}(t)$  é uma distribuição auxiliar de Gibbs que define os valores instantâneos das macrovariáveis, e o termo  $\rho'(t)$  está associado com a informação dinâmica microscópica indispensável para descrever-se a evolução macroscópica do sistema. O comportamento irreversível na descrição do estado macroscópico do sistema pode ser conseguido mediante a introdução de uma hipótese não-mecânica, que consiste na imposição de uma quebra da simetria de reversão temporal da equação de Liouville, que, segundo a condição dinâmica de dissipatividade proposta por Prigogine<sup>(8)</sup>, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial t} + i \tilde{\Lambda}(t) \bar{\rho}(t) = 0 . \quad (2.3)$$

Nesta equação,  $\tilde{\Lambda}$  é um operador liouvilliano modificado, com uma parte ímpar e uma parte par sob reversão temporal, e  $\bar{\rho}(t)$  é um **OENE** transformado que traz em si a condição de irreversibilidade.

Para obter-se um **OENE** que satisfaça às Eqs. (2.2) e (2.3), pode-se utilizar um princípio variacional, o Formalismo da Maximização de Entropia Estatística (Maxent), proposto por Jaynes<sup>(3)</sup>. De acordo com este autor, a teoria de informação proporciona um critério construtivo para obter distribuições de probabilidade na base de um conhecimento parcial do estado do sistema, levando para um tipo de estatística por inferência, o mencionado Maxent. A base é a contribuição de Shannon<sup>(9)</sup> à teoria de informação<sup>(10)</sup>. De acordo com Jaynes, o estado de conhecimento do observador é dado por inferência probabilística,

que consiste em determinar a distribuição de probabilidade  $p_j$ , em forma discreta, dos eventos  $x_j$ , maximizando a quantidade  $H = -K \sum p_j \ln p_j$ , onde  $K$  é uma constante positiva, e  $H$  está sujeita às condições de conhecimento sobre o sistema<sup>(3)</sup>.

No caso dos sistemas físicos que nos interessam, segundo esse princípio, a melhor escolha do **OENE**  $\rho(t)$  é obtida maximizando o funcional de Gibbs:

$$S_G(t) = - \text{Tr} \{ \rho(t) \ln \rho(t) \}, \quad (2.4)$$

com  $\rho(t)$  definido no intervalo  $(t_0, t)$ , onde  $t_0$  é o instante inicial de preparação do sistema e  $t$  é o tempo em que uma medida é realizada, e sujeito à condição de normalização em qualquer instante  $t'$ , ou seja:

$$\text{Tr} \{ \rho(t') \} = 1, \quad (2.5)$$

com  $t_0 \leq t' \leq t$ , sujeito às condições:

$$Q_j(r, t') = \text{Tr} \{ P_j(r) \rho(t') \} = \text{Tr} \{ P_j(r, t' - t) \rho(t) \}, \quad (2.6)$$

com os  $P_j(r, t' - t)$  dados na representação de Heisenberg e levamos em conta possível dependência espacial. Para isso, tem-se de tornar extremo o funcional

$$J \{ \rho \} = \text{Tr} \{ - \rho(t) \ln \rho(t) \} - [\psi(t) - 1] \text{Tr} \{ \rho(t) \}$$

$$- \sum_{j=1}^n \int_{t_0}^t dt' \int dr \varphi_j(r, t, t') \text{Tr} \{ P_j(r, t' - t) \rho(t) \}, \quad (2.7)$$

onde  $[\psi(t) - 1]$  e  $\varphi_j(t)$  são multiplicadores de Lagrange. Mediante esse procedimento<sup>(2)</sup>, encontra-se então a seguinte expressão para  $\rho(t)$ :

$$\rho(t) = \exp \left\{ -\psi(t) - \sum_{j=1}^n \int dr \int_{t_0}^t dt' \varphi_j(r, t, t') P_j(r, t-t') \right\}. \quad (2.8)$$

O multiplicador de Lagrange  $\psi$  assegura a normalização do OENE, i.e.:

$$\psi(t) = \ln \text{Tr} \left\{ \exp \left[ - \sum_{j=1}^n \int dr \int_{t_0}^t dt' \varphi_j(r, t, t') P_j(r, t-t') \right] \right\}, \quad (2.9)$$

e a seguir é proposto que<sup>(2)</sup>:

$$\varphi_j(r, t, t') = w(t, t') F_j(r, t), \quad (2.10)$$

onde  $w$  é uma função tal que se

$$w(t, t') = \frac{dW(t, t')}{dt'}, \quad (2.11)$$

então:

$$\lim_{t' \rightarrow t} W(t, t') = 1, \quad (2.12a)$$

$$\lim_{t' \rightarrow t_0} W(t, t') = 0, \quad (2.12b)$$

$$\lim_{w \rightarrow 0} \text{Tr} \{ A \rho_w(t) \} = \langle A | t \rangle. \quad (2.12c)$$

onde, lembramos,  $t_0 \leq t' \leq t$ . Tal escolha tem por objetivos:

1. Introduzir o conjunto de funções  $F_j(r, t)$  que desempenham o papel de variáveis intensivas conjugadas termodinamicamente às variáveis extensivas  $Q_j(r, t)$ , de modo a estabelecer a conexão com as termodinâmicas irreversíveis fenomenológicas;

2. Incluir a condição dinâmica de dissipatividade de Prigogine no formalismo, ou seja, fixar uma condição inicial a partir da qual tem início a evolução irreversível do estado macroscópico do sistema, no caso,  $\rho_w(t_0) = \bar{\rho}(t_0, 0)$ .

Substituindo a Eq. (2.10) na Eq. (2.8), obtemos:

$$\begin{aligned} \rho_w(t) &= \exp \left\{ - \int_{t_0}^t dt' w(t, t') S(t', t-t') \right\} \\ &= \exp \left\{ \int_{t_0}^t dt' w(t, t') \ln \bar{\rho}(t', t-t') \right\}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

com

$$S(t_1, t_2) = - \ln \bar{\rho}(t_1, t_2), \quad (2.14)$$

onde definimos o operador estatístico auxiliar:

$$\bar{\rho}(t_1, t_2) = \exp \left\{ - \Phi(t_1) - \sum_{j=1}^n \int dr F_j(r, t_1) P_j(r, t_2) \right\}, \quad (2.15)$$

onde  $t_1$  refere-se à dependência temporal das variáveis  $F_j$  e  $t_2$  refere-se à dependência temporal dos operadores  $P_j$  na representação de Heisenberg.

A função  $\Phi(t)$  satisfaz a relação:

$$\psi(t) = \int_{t_0}^t dt' w(t, t') \Phi(t'). \quad (2.16)$$

com  $\psi$  sendo fixada pela condição de normalização dada pela Eq. (2.9).

As variáveis termodinâmicas intensivas de não-equilíbrio

$F_j(r, t)$  são definidas pela relação:

$$Q_j(r, t) = \text{Tr} \left\{ P_j(r) \rho_w(t) \right\} = \text{Tr} \left\{ P_j(r) \bar{\rho}(t) \right\}. \quad (2.17)$$

Desta forma, pode mostrar-se<sup>(2)</sup> que a condição de normalização de  $\bar{\rho}(t)$  é garantida, ou seja:

$$\Phi(t) = \ln \text{Tr} \left\{ \exp \left[ - \sum_{j=1}^n \int dr F_j(r, t) P_j(r) \right] \right\}, \quad (2.18)$$

e, além disso, as Eqs. (2.17) e (2.18) definem as funções  $F_j$  como variáveis intensivas termodinamicamente conjugadas aos  $Q_j$  através das relações:

$$F_j(r, t) = \frac{\delta S(t)}{\delta Q_j(r, t)}, \quad (2.19)$$

$$Q_j(r, t) = - \frac{\delta \Phi(t)}{\delta F_j(r, t)}, \quad (2.20)$$

onde  $\delta$  indica derivada funcional e  $S(t) = \text{Tr} \{ \rho(t) S(t, 0) \}$ , que, nas fundamentações estatísticas das termodinâmicas irreversíveis fenomenológicas<sup>(2,11)</sup> com base no **MOENE**, é associada à entropia. As Eqs. (2.19) e (2.20) podem ser vistas como equações de estado para a distribuição de não-equilíbrio e desempenham o papel de identidades termodinâmicas, porquanto conectam os conjuntos das variáveis conjugadas,  $Q$  e  $F$ .

Observemos que as macrovariáveis  $Q_j(r, t)$ , ou as variáveis intensivas  $F_j(r, t)$ , descrevem o estado termodinâmico de não-equilíbrio localmente e a cada instante de tempo  $t$ . A presença dos  $F_j$  [ou dos  $Q_j$  implicitamente através da Eq. (2.19)] no operador estatístico:

$$\rho_w(t) = \exp \left\{ - \int_{t_0}^t dt w(t, t) \left[ \Phi(t) + \sum_{j=1}^n \int dr F_j(r, t) P_j(r, t) \right] \right\} \quad (2.21)$$

descreve sua dependência temporal associada com a evolução termodinâmica (macroscópica) do sistema, enquanto que a dependência temporal nas grandezas dinâmicas  $P$  se refere à evolução mecânica (microscópica) sob a ação do hamiltoniano do sistema.

Integrando por partes a Eq. (2.13) e utilizando as condições das Eqs. (2.12), obtemos:

$$\ln \rho_w(t) = \ln \bar{\rho}(t, 0) + \xi_w(t) , \quad (2.22)$$

que pode ser colocada na forma:

$$\rho_w(t) = \exp \{ \ln \bar{\rho}(t, 0) + \xi_w(t) \} = \exp \{ - S(t, 0) + \xi_w(t) \} , \quad (2.23)$$

onde

$$\xi_w(t) = - \int_{t_0}^t dt' W(t, t') \frac{d}{dt'} \ln \bar{\rho}(t', t-t) . \quad (2.24)$$

Usando a identidade de operadores<sup>(12)</sup>:

$$e^{-(A+B)} = Y_B(\kappa) e^{-A} , \quad (2.25)$$

onde

$$Y_B(1) = 1 + \int_0^1 dv Y_B(v) e^{-vA} B e^{vA} , \quad (2.26)$$

podemos reescrever a equação para o **OENE**  $\rho_w(t)$  como:

$$\rho(t) = Y_{\xi_w}(1) e^{-S(t, 0)} , \quad (2.27)$$

com

$$Y_{\xi_w}(1) = 1 + \int_0^1 dv Y_{\xi_w}(v) e^{-vS(t,0)} \xi_w(t) e^{vS(t,0)} . \quad (2.28)$$

Definindo

$$D_w(t) = \int_0^1 dv Y_{\xi_w}(v) e^{-vS(t,0)} \xi_w(t) e^{vS(t,0)} , \quad (2.29)$$

temos a relação:

$$Y_{\xi_w}(1) = 1 + D_w(t) . \quad (2.30)$$

Usando a Eq. (2.27) e (2.30), obtemos então:

$$\rho_w(t) = [1 + D_w(t)] e^{-S(t,0)} , \quad (2.31)$$

e denominando

$$\rho'_w(t) = D_w(t) e^{-S(t,0)} = D_w \bar{\rho}(t,0) , \quad (2.32)$$

podemos escrever a seguinte expressão para o **OENE**  $\rho(t)$  :

$$\rho_w(t) = \bar{\rho}(t,0) + \rho'_w(t) . \quad (2.33)$$

i.e., da forma da Eq. (2.2).

Das Eqs. (2.17) e (2.32) temos que:

$$\text{Tr} \{ \rho'(t) \} = \text{Tr} \{ D_w(t) \bar{\rho}(t,0) \} = 0 , \quad (2.34)$$

resultado da normalização simultânea de  $\rho_w$  e  $\bar{\rho}$ , e

$$\text{Tr} \{ P_j \rho'(t) \} = \text{Tr} \{ P_j D_w(t) \bar{\rho}(t,0) \} = 0 , \quad (2.35)$$

resultado de que  $\bar{\rho}$  define o valor médio instantâneo de  $P$  [Eq. (2.17)], que define os  $F_j$  .

O **OENE**  $\rho_w(t)$  da Eq. (2.13) também satisfaz à equação de Liouville com fontes infinitesimais<sup>(2)</sup>, esta última característica assegurada pela condição da Eq. (2.12c):

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + i\Lambda \right] \ln \rho_w(t) = w(t, t') \ln \bar{\rho}(t, 0) + \int_{t_0}^t dt' \frac{\partial w(t, t')}{\partial t} \ln \bar{\rho}(t', t-t) . \quad (2.36)$$

onde  $\Lambda$  é o operador liouvilliano do sistema.

Uma família infinita de **OENE's** pode ser obtida, variando-se a escolha da função  $W(t, t')$ , definida na Eq. (2.11) e com as propriedades dadas pelas Eqs. (2.12).

Tomando-se a expressão seguinte para:

$$W(t, t') = 1 - \frac{t-t'}{\tau} , \quad (2.37)$$

obtem-se o **OENE** de Green-Mori<sup>(13)</sup>, onde  $t_0 = t - \tau$ , e após calcular-se as médias estatísticas, faz-se  $\tau \rightarrow \infty$ . Fica-se então com a seguinte expressão para esse **OENE**:

$$\ln \rho_\tau(t) = \frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^t dt' \ln \bar{\rho}(t', t-t) . \quad (2.38)$$

O **OENE** de Zubarev<sup>(14)</sup>, que será utilizado neste trabalho, é obtido com a seguinte escolha para a função  $W$ :

$$W(t, t') = e^{\varepsilon(t-t')} , \quad (2.39)$$

que satisfaz às Eqs. (2.12a) e (2.12b) para  $t_0 \rightarrow -\infty$ . Pode-se escrever esse **OENE** então como:

$$\ln \rho_\varepsilon(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \ln \bar{\rho}(t+t', t), \quad (2.40)$$

após a mudança de variável  $t' \rightarrow t' + t$ , e onde  $\varepsilon$  é um parâmetro infinitesimal positivo que vai para zero após calcular-se as médias estatísticas com a operação traço. Com isso, satisfaz-se também a Eq. (2.12c).

Assim, para estes dois **OENE's** a fonte no lado direito da Eq. (2.36) é infinitesimal, com as equações de Liouville podendo ser escritas como:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + i\Lambda \right] \ln \rho_\varepsilon(t) = \frac{1}{\tau} \ln \bar{\rho}(t, 0), \quad (2.41)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + i\Lambda \right] \ln \rho_\varepsilon(t) = -\varepsilon [\ln \rho_\varepsilon(t) - \ln \bar{\rho}(t, 0)], \quad (2.42)$$

para os **OENE** de Green-Mori e de Zubarev, respectivamente. É importante notar que a condição inicial para o **OENE** de Zubarev é:

$$\rho_\varepsilon(-\infty) = \bar{\rho}(-\infty, 0), \quad (2.43)$$

ou seja, o estado é caracterizado pelos valores iniciais  $Q_j(-\infty)$  das macrovariáveis descorrelacionados entre si. Para  $t > t_0$  está presente o termo  $\rho'(t)$ , que é a parte do **OENE** responsável pela evolução irreversível do sistema.

Observemos que as Eqs. (2.38) e (2.39) definem o operador estatístico como médias temporais com peso. No caso da Eq. (2.38), define-se uma média temporal sobre um intervalo  $\tau$ ; isto está baseado na suposição de que as correlações decaem em tempos menores que  $\tau$ . Depois de calculadas as médias é tomado o limite  $\tau \rightarrow \infty$ . Tem sido argumentado<sup>(14)</sup> que este tipo de média temporal leva a dificuldades (divergências) na definição de integrais associadas

com coeficientes de transporte. No caso da Eq. (2.39), i.e., o método de Zubarev, que adotaremos na análise em seções seguintes, o logaritmo do **OENE** é interpretado como o logaritmo do operador auxiliar evoluindo sob a ação do liouvilliano do sistema, do tempo  $t'$  ao tempo  $t$ , quando o sistema sofre uma transição randômica com uma distribuição de Poisson, e o **OENE** é obtido fazendo a média sobre todos os tempos passados  $t'$  <sup>(14)</sup>.

As Eqs. (2.41) e (2.42) podem ser colocadas facilmente na forma da Eq. (2.3), que contém a condição de dissipatividade de Prigogine.

### 2.3. Equações de Transporte Generalizadas.

Consideremos um sistema quântico cujo hamiltoniano separamos em dois termos:

$$H = H_0 + H_1. \quad (2.44)$$

Nesse sistema,  $H_0$  é a parte do hamiltoniano que contém os efeitos dinâmicos associados na evolução dos  $\{P_j\}$  com a parte da energia cinética e com interações que produzem efeitos de relaxação rápidos, enquanto  $H_1$  contém as interações responsáveis por mecanismos mais lentos de relaxação. Além disso, impõe-se que as quantidades  $\{P_j\}$  e o termo  $H_0$  estejam ligados pela condição de simetria de Peletninskii-Zubarev:

$$[P_j, H_0] = \sum_k \Omega_{jk} P_k, \quad (2.45)$$

em uma representação quântica apropriada, onde os  $\Omega_{jk}$  são números complexos <sup>(15)</sup>, ou eventualmente operadores diferenciais se os  $\{P_j\}$  dependerem da posição  $r$ .

Diferenciando-se a Eq. (2.17) com relação ao tempo, temos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} Q_j(r, t) &= \frac{d}{dt} \text{Tr} \{ P_j(r) \rho_w(t) \} \\ &= \text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H] \rho_w(t) \} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Levando em conta a Eq. (2.32), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} Q_j(r, t) &= \text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H] \bar{\rho}(t, 0) \} \\ &+ \text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H] \rho'(t, 0) \} . \end{aligned} \quad (2.47)$$

Com a separação de  $H$  dada pela Eq. (2.44), podemos escrever

$$\text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H] \bar{\rho}(t, 0) \} = J_j^{(0)}(r, t) + J_j^{(1)}(r, t) , \quad (2.48)$$

onde

$$J_j^{(0)} = \text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H_0] \bar{\rho}(t, 0) \} = (i\hbar)^{-1} \langle [P_j(r), H_0] | t >_0 , \quad (2.49)$$

$$J_j^{(1)} = \text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H_1] \bar{\rho}(t, 0) \} = (i\hbar)^{-1} \langle [P_j(r), H_1] | t >_0 . \quad (2.50)$$

Levando em conta as Eqs. (2.45) e (2.35) temos que:

$$\text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H_0] \rho'(t) \} = 0 , \quad (2.51)$$

de maneira que se pode escrever o segundo termo do lado direito da Eq. (2.47) como:

$$\text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P(r), H] \rho'(t) \} = \text{Tr} \{ (i\hbar)^{-1} [P_j(r), H_1] \rho'(t) \} = J_j(r, t) . \quad (2.52)$$

e (2.45) pode-se escrever este operador de colisão como uma série infinita de operadores de colisão organizados em potências sucessivas da interação e dados, mediante a introdução de um "operador de propagação da história prévia", como valores médios, instantâneos no tempo  $t$  de medida, com o operador auxiliar  $\bar{\rho}(t, 0)^{(16)}$ . Dessa forma, podem ser introduzidas aproximações através do truncamento da série de operadores de colisão parciais, numa dada ordem de interação. Esta teoria de transporte baseada no **MOENE** constitui uma generalização abrangente das idéias e do formalismo de Mori<sup>(17)</sup>, sendo altamente não-linear e, em princípio, aplicável a qualquer situação arbitrariamente longe do equilíbrio. Até segunda ordem na intensidade de interação e no limite markoviano tem-se a expressão aproximada<sup>(2)</sup>:  $J_j(t) \approx J_j^{(2)}(r, t)$ , com:

$$J_j^{(2)}(r, t) = (i\hbar)^{-2} \int_{t_0}^t dt' W(t, t') \langle [H_I(t' - t)_0, [H_I, P_j(r)]] | t \rangle_0 \\ + (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t dt' W(t, t') \sum_k \frac{\delta J_j^{(1)}(r, t)}{\delta Q_k(r, t)} [H_I(t' - t)_0, P_k(r)] | t \rangle_0, \quad (2.53)$$

onde  $H(t' - t)_0$  é o operador na representação de Heisenberg na evolução com  $H_0$ ,  $\delta$  indica derivada funcional, e definimos  $\langle \dots | t \rangle_0 \equiv \text{Tr} \{ \dots \bar{\rho}(t, 0) \}$ .

Na aproximação proposta, a Eq. (2.46) pode ser escrita com o auxílio das Eqs. (2.48) e (2.53) como:

$$\frac{d}{dt} Q_j(r, t) = \frac{d}{dt} \langle P_j | t \rangle = J_j^{(0)}(r, t) + J_j^{(1)}(r, t) + J_j^{(2)}(r, t), \quad (2.54)$$

obtendo-se assim no **MOENE** a especificação dos funcionais  $\mathfrak{R}_j$  da Eq. (2.1b).

Essa expressão constitui o conjunto de equações generalizadas de transporte, construído, relembramos, usando-se o Operador Estatístico

Essa expressão constitui o conjunto de equações generalizadas de transporte, construído, relembramos, usando-se o Operador Estatístico de Não-Equilíbrio na aproximação markoviana de segunda ordem na intensidade de interação, que é o termo de ordem mais baixa a produzir efeitos dissipativos.

Para o **OENE** de Zubarev, o termo  $J_j^{(2)}(t)$  pode ser reescrito, usando-se a Eq. (2.39), como:

$$J_j^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt' e^{it'} \langle [H_I(t')_0, [H_I, P_j] + i\hbar \sum_k \frac{\delta J_j^{(1)}(t)}{\delta \langle P_k | t \rangle} P_k] | t \rangle_0. \quad (2.55)$$

onde, por simplicidade, omitimos a dependência espacial.

No próximo capítulo utilizaremos as equações generalizadas de transporte quântico obtidas para o **OENE** de Zubarev para deduzir equações de transporte quântico para o propósito desta tese, que é o estudo de excitações de vibrações polares em polímeros biológicos modelados.

## REFERÊNCIAS

1. R. Zwanzig. KINAM (México) **3**, 5(1981). Where do we go from here. In: *Perspectives in Statistical Physics*, H. J. Raveché, Amsterdam, North Holland, 1981.
2. R. Luzzi and A. R. Vasconcellos. *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990).
3. E. T. Jaynes. *Phys. Rev.* **106**, 620(1957); *ibid.* **108**, 171(1957); In: *The Maximum Entropy Formalism*. M. Tribus and R. D. Levine. Cambridge, MA, MIT Press, 1978; In: *E. T. Jaynes Papers on Probability, Statistics, and Statistical Physics*. R. D. Rosenkrantz, Dordrecht, Reidel, 1983; In: *Frontiers of Nonequilibrium Statistical Physics*. G. T. Moore and M. O. Scully, New York, Plenum, 1986.
4. N. N. Boguliobov. In: *Studies in Statistical Mechanics I*, J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, North Holland, Amsterdam, 1962; G. E. Uhlenbeck. *Lectures in Statistical Mechanics*. M. Kac, Ed. Am. Math. Soc., Providence, RI, 1963.
5. V. P. Kalashnikov. *Teor. Mat. Fiz.* **35**,127(1978) [*Theor. Math. Phys.* (URSS) **35**,362(1978)].
6. L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze. *Physica* **59**,697(1972).
7. A. R. Vasconcellos, A. C. Algarte, and R. Luzzi. *Physica A* **166**,517(1990).
8. I. Prigogine. *Nature* **246**, 67(1973); *Acta Phys. Austríaca*, Suppl. X, 401(1973).
9. C. E. Shannon and W. Weaver. *The Mathematical Theory of Communication*. Urbana, Univ. Illinois Press, 1948.

10. A. H. Beck. *Statistical Mechanics, Fluctuations, and Noise*. London, Arnold, 1976. cap. 10.
11. A. R. Vasconcellos, R. Luzzi and L. Garcia-Colin. *Phys. Rev.* **43**, 6622(1991); *ibid.* **43**, 6633(1991).
12. R. Kubo. *Journ. Phys. Soc. Japan* **12**, 570(1957).
13. M. Green. *J. Chem. Phys.* **20**,1281(1952); *ibid.* **22**,398(1954); H. Mori, I. Oppenheim, and J. Ross. In: *Studies in Statistical Mechanics I*, J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, Amsterdam, North Holland, 1962.
14. D. N. Zubarev. *Neravnovesnaia Statisticheskaiia Termodinamika* (Moskwa, Izd. Nauka, 1971) [*Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. New York, Plenum, 1974)].
15. S. V. Peletminskii and A. A. Yatsenko. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **53**, 1327(1967) [*Soviet Phys. JETP* **26**,773(1968)].
16. L. Lauck, A. R. Vasconcellos, and R. Luzzi. *Physica A* **168**, 789(1990).
17. H. Mori. *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 1029(1956)

### 3. EVOLUÇÃO TEMPORAL E ESTADOS ESTACIONÁRIOS DOS MODOS POLARES

#### 3.1. Introdução

Neste capítulo, aplicaremos as equações generalizadas de transporte quântico obtidas para estudar a evolução temporal e os estados estacionários da população dos modos polares em um modelo de cadeia molecular protéica que consiste em um arranjo de grupos de átomos repetidos periodicamente de maneira quase linear. Na Fig. 3.1. mostramos um exemplo através do seu diagrama molecular e o equivalente mecânico que usaremos. Em nosso modelo a energia é bombeada para o sistema mediante processos metabólicos, como, por exemplo, a energia liberada na hidrólise de moléculas de ATP, e assumimos que na cadeia se propagam vibrações polares longitudinais. Estas têm uma relação de dispersão de frequência  $\omega_q$ , onde  $q$  é um vetor de onda que varia ao longo da zona do espaço recíproco, que tem comprimento  $\frac{2\pi}{a}$ , onde  $a$  é a extensão da célula unitária da cadeia molecular. Suporemos que os modos polares interagem através de um potencial anarmônico com um meio contínuo elástico, representado por um modelo de Debye, ou seja, com uma relação de dispersão de frequência dada por  $s q$ , onde  $s$  é a velocidade do som neste meio, com uma frequência de corte de Debye  $\omega_D$ .

O hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = H_0 + H_1, \quad (3.1)$$

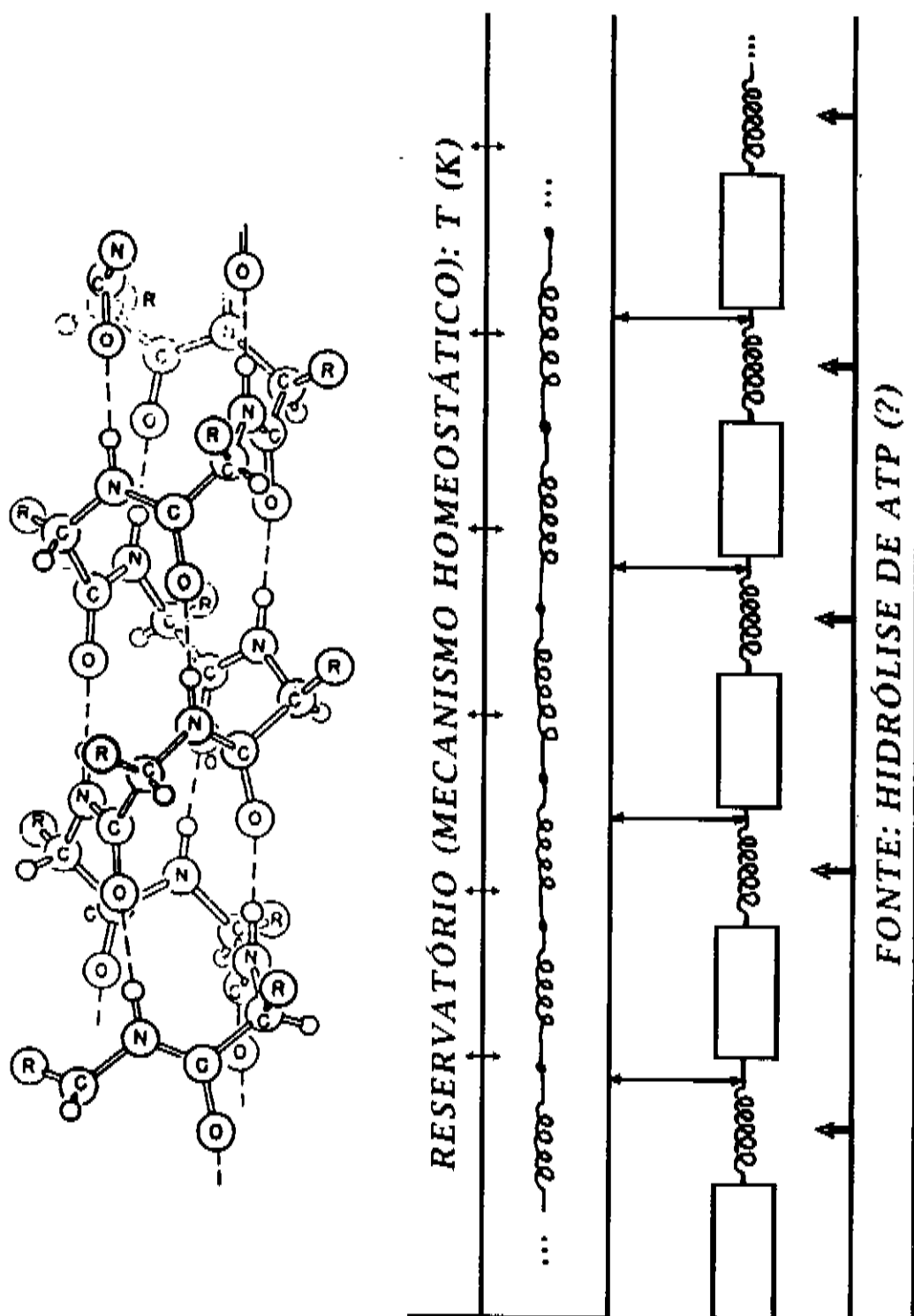


Fig. 3.1 Modelo atômico da cadeia protéica  $\alpha$ -helicoidal e o equivalente mecânico usado.

onde  $H_0$  é a parte do hamiltoniano referente aos subsistemas livres de vibrações polares e acústicas e  $H_I$  é a parte responsável pelas interações, ou seja:

$$H_0 = H_P + H_A, \quad (3.2a)$$

$$H_I = H_{SF} + H_{PA}. \quad (3.2b)$$

Na Eq. (3.2a),  $H_P$  é o hamiltoniano dos subsistemas de vibrações polares e  $H_A$  é o hamiltoniano dos subsistemas de vibrações acústicas, i.e.:

$$H_P = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}), \quad (3.3a)$$

$$H_A = \sum_{\mathbf{q}'} \hbar \Omega_{\mathbf{q}'} (b_{\mathbf{q}'}^{\dagger} b_{\mathbf{q}'} + \frac{1}{2}), \quad (3.3b)$$

Nestas equações,  $a$  ( $a^{\dagger}$ ) e  $b$  ( $b^{\dagger}$ ) são operadores de aniquilação (criação) das vibrações polares e das vibrações acústicas, respectivamente, nos modos  $\mathbf{q}$  e  $\mathbf{q}'$ , e  $\omega_{\mathbf{q}}$  e  $\Omega_{\mathbf{q}'}$  são suas relações de dispersão de frequência.

Na Eq. (3.2b)  $H_{SF}$  é o hamiltoniano da interação entre o sistema e a fonte externa de energia,

$$H_{SF} = \sum_{\mathbf{q}} (\varphi_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} + c.c.), \quad (3.4)$$

onde  $\varphi$  e  $\varphi^{\dagger}$  são os operadores de aniquilação e de criação das excitações da fonte, e  $H_{PA}$  é o hamiltoniano da interação anarmônica entre os modos polares e os modos acústicos, i.e.:

$$H_{PA} = H_{11} + H_{12} + H_{13} + H_{14}, \quad (3.5)$$

onde

$$H_{11} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \left( A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^{\dagger} + A_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}'} + c.c. \right), \quad (3.6a)$$

$$H_{12} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \left( B_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'} + c.c. \right), \quad (3.6b)$$

$$H_{13} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \left( C_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}'} b_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^{\dagger} + c.c. \right), \quad (3.6c)$$

$$H_{14} = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \left( D_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}'}^{\dagger} + c.c. \right), \quad (3.6d)$$

onde  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são elementos de matriz que serão considerados constantes em nossos cálculos, e nas contribuições das Eqs. (3.6) levamos em conta a conservação de momento linear.

### 3.2. Definição do conjunto $\{P\}$

Para aplicar o formalismo do **MOENE** ao sistema que estamos considerando, temos de definir o conjunto básico  $\{P_i\}$  de variáveis consideradas apropriadas para a descrição de seu estado macroscópico. Escolhemos as populações das vibrações polares,

$$v_{\mathbf{q}}(t) = \text{Tr} \left\{ a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{e}}(t) \right\} = \text{Tr} \left\{ \hat{v}_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{e}}(t) \right\}, \quad (3.7)$$

e a energia de vibrações acústicas do banho

$$E_A(t) = \text{Tr} \left\{ \sum_{\mathbf{q}'} \hbar \Omega_{\mathbf{q}'} \left( b_{\mathbf{q}'}^{\dagger} b_{\mathbf{q}'} + \frac{1}{2} \right) \rho_{\mathbf{e}}(t) \right\} = \langle H_A | t \rangle, \quad (3.8)$$

onde  $\rho_e$  é o OENE na formulação de Zubarev<sup>(1)</sup>, e supomos que este último subsistema permanece em equilíbrio com uma temperatura  $T$  enquanto em contato com um reservatório térmico ideal, que fornece assim um mecanismo homeostático eficiente. Portanto:

$$\{P_j\} = \{ \hat{v}_q, H_A \}. \quad (3.9)$$

Observemos que se apresenta aqui a questão da escolha das variáveis de base, problema a que nos referimos na seção 2.2. Não havendo uma teoria fechada para efetuar tal escolha, em cada problema devemos proceder intuitivamente, porém guiados pelo princípio de enfraquecimento de correlações de Bogoliubov<sup>(2)</sup> e pelas condições estabelecidas pelas propriedades definidas através das Eqs. (2.44) e (2.45). No caso admitimos, como indicado, que através de um contato térmico muito eficiente com o reservatório, as vibrações de tipo acústico se mantêm em equilíbrio com ele a uma temperatura fixa  $T$ . Os modos polares são excitados ("alimentados") através de uma fonte externa e interagem via efeitos anarmônicos com o banho.

Observemos que a separação do hamiltoniano da Eq. (3.1) corresponde com a da Eq. (2.44), e as variáveis de base satisfazem à condição de simetria da Eq. (2.45) com os  $\Omega_{jk}$  nulos, i.e.,  $[H_0, \hat{v}_q] = 0$  e  $[H_0, H_A] = 0$ .

### 3.3. Obtenção das equações de transporte generalizadas

Vamos obter agora as equações de transporte generalizadas para as variáveis  $\{P_j\}$  a partir da Eq. (3.9).

O operador auxiliar  $\bar{p}(t, 0)$  da Eq. (2.15) é, neste caso:

$$\bar{\rho}(t, 0) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \sum_{\mathbf{q}} F_{\mathbf{q}}(t) \hat{v}_{\mathbf{q}} - \beta H_A \right\}, \quad (3.10)$$

onde  $\beta = \frac{1}{kT}$  e os  $F_{\mathbf{q}}$  são parâmetros termodinâmicos de não-equilíbrio conjugados ao número de ocupação das vibrações polares no sentido da Eq. (2.20).  $\beta$  é independente do tempo, porquanto assumimos que a temperatura  $T$  é mantida constante.

Da Eq. (2.49) temos que:

$$J_{\mathbf{q}}^{(0)} = (\hbar)^{-1} \langle [H_0, \hat{v}_{\mathbf{q}}] | t \rangle_0 = 0, \quad (3.11)$$

uma vez que  $\hat{v}_{\mathbf{q}}$  comuta com  $H_0$ . Por outro lado:

$$J_{\mathbf{q}}^{(1)} = (\hbar)^{-1} \langle [H_1, \hat{v}_{\mathbf{q}}] | t \rangle_0 = 0, \quad (3.12)$$

como consequência de que:

$$[H_1, \hat{v}_{\mathbf{q}}] = [H_{SF}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] + [H_{PA}, \hat{v}_{\mathbf{q}}], \quad (3.13)$$

cujos valores médios se anulam. De fato,

$$[H_{SF}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] = \varphi_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} - \varphi_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} \quad (3.14)$$

Como  $\langle a \rangle_0 = \langle a^{\dagger} \rangle_0 = 0$ , temos que:

$$\langle [H_{SF}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] \rangle_0 = 0. \quad (3.15)$$

Levando em conta a Eq. (59), resulta:

$$[H_{PA}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] = [H_{11}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] + [H_{12}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] + [H_{13}, \hat{v}_{\mathbf{q}}] + [H_{14}, \hat{v}_{\mathbf{q}}]. \quad (3.16)$$

Calculando os comutadores separadamente, obtemos:

$$[H_{11}, \hat{v}_q] = [H_{11}, a_q^\dagger a_q]$$

$$= \sum_{q'} \left\{ A_{qq'} a_q b_{q'} b_{q+q'}^\dagger - A_{qq'}^* a_q^\dagger b_{q+q'} b_{q'}^\dagger - A_{q-q',q} a_q^\dagger b_{q-q'} b_{q'}^\dagger + A_{q-q',q}^* a_q b_{q'}^\dagger b_{q-q'} \right\}, \quad (3.17a)$$

$$[H_{12}, \hat{v}_q] = [H_{12}, a_q^\dagger a_q]$$

$$= \sum_{q'} \left\{ B_{qq'} a_q^\dagger a_q b_{q'-q} - B_{qq'} a_q^\dagger a_{q'} b_{q-q'} + B_{qq'}^* a_q^\dagger a_q b_{q-q'}^\dagger - B_{qq'}^* a_q^\dagger a_{q'} b_{q'-q}^\dagger \right\}, \quad (3.17b)$$

$$[H_{13}, \hat{v}_q] = [H_{13}, a_q^\dagger a_q] = 2 \sum_{q'} \left\{ C_{q'q} a_q a_{q'} b_{q'+q}^\dagger - C_{q'q}^* a_q^\dagger a_{q'}^\dagger b_{q'+q} \right\}, \quad (3.17c)$$

$$[H_{14}, \hat{v}_q] = [H_{14}, a_q^\dagger a_q] = D_q a_q b_q^\dagger - D_q^* a_q^\dagger b_q. \quad (3.17d)$$

Os valores médios destes comutadores se anulam, i.e,

$$\langle [H_{11}, \hat{v}_q] \rangle_0 = \langle [H_{12}, \hat{v}_q] \rangle_0 = \langle [H_{13}, \hat{v}_q] \rangle_0 = \langle [H_{14}, \hat{v}_q] \rangle_0 = 0. \quad (3.18)$$

como consequência de que:

$$\langle abb^\dagger \rangle_0 = \langle a \rangle_0 \langle bb^\dagger \rangle_0, \quad (3.19a)$$

$$\langle a^\dagger ab \rangle_0 = \langle a^\dagger a \rangle_0 \langle b \rangle_0, \quad (3.19b)$$

$$\langle aab^\dagger \rangle_0 = \langle aa \rangle_0 \langle b^\dagger \rangle_0 \quad (3.19c)$$

são nulos, porquanto  $\langle a \rangle_0 = \langle a^\dagger \rangle_0 = 0$  e  $\langle b \rangle_0 = \langle b^\dagger \rangle_0 = 0$ .

Assim, como manifestado na Eq. (3.12),  $J_q^{(1)} = 0$ . Na equação de evolução para  $v_q$  resta então a integral de colisão  $J_q^{(2)}$ , que passamos a calcular. A dependência temporal do operador  $H_{SF}$  pode ser escrita como:

$$H_{SF}(t)_0 = \sum_q ( \varphi_q(t) a_q^\dagger e^{-i\omega_q t} + c.c. ) , \quad (3.20)$$

e a dependência temporal do operador  $H_{PA}$  pode ser escrita, de maneira análoga à Eq. (3.5), como:

$$H_{PA}(t)_0 = H_{11}(t)_0 + H_{12}(t)_0 + H_{13}(t)_0 + H_{14}(t)_0 , \quad (3.21)$$

onde

$$H_{11}(t)_0 = \sum_{qq'} \left\{ A_{qq'} e^{i(-\omega_q - \Omega_{q'} + \Omega_{q+q'})t} a_q b_{q'} b_{q+q'}^\dagger + \right. \\ \left. A_{qq'} e^{i(\omega_{q+q'} - \Omega_q - \Omega_{q'})t} a_{q+q'}^\dagger b_q b_{q'} + c.c. \right\} , \quad (3.22a)$$

$$H_{12}(t)_0 = \sum_{qq'} \left\{ B_{qq'} e^{i(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q+q'})t} a_q^\dagger a_{q'} b_{q-q'} + c.c. \right\} , \quad (3.22b)$$

$$H_{13}(t)_0 = \sum_{qq'} \left\{ C_{qq'} e^{i(-\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q+q'})t} a_q a_{q'} b_{q+q'}^\dagger + c.c. \right\} , \quad (3.22c)$$

$$H_{14}(t)_0 = \sum_q \left\{ D_{qq} e^{i(-\omega_q + \Omega_q)t} a_q b_q^\dagger + c.c. \right\} . \quad (3.22d)$$

Relembramos que na Eq. (2.53) para o operador de colisão, a dependência de  $H_I$  no tempo é dada na representação de Heisenberg com o operador  $H_0$ , assim a dependência temporal nas Eqs. (3.20) e (3.22) é o resultado de que:

$$e^{-1/2\hbar t H_0} a_q e^{-1/2\hbar t H_0} = e^{1/2\hbar t H_P} a_q e^{-1/2\hbar t H_P} = e^{-i\omega_q t} a_q, \quad (3.23a)$$

$$e^{1/2\hbar t H_0} b_q e^{-1/2\hbar t H_0} = e^{1/2\hbar t H_A} a_q e^{-1/2\hbar t H_A} = e^{-i\Omega_q t} b_q, \quad (3.23b)$$

etc.

Desse modo, o comutador  $[H_{PA}(t)_0, [H_{PA}, a_q^\dagger a_q]]$  pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} [H_{PA}(t)_0, [H_{PA}, a_q^\dagger a_q]] &= [H_{11}(t)_0, [H_{11}, a_q^\dagger a_q]] + [H_{12}(t)_0, [H_{12}, a_q^\dagger a_q]] \\ &+ [H_{13}(t)_0, [H_{13}, a_q^\dagger a_q]] + [H_{14}(t)_0, [H_{14}, a_q^\dagger a_q]]. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Calculando os comutadores  $[H_{SF}(t)_0, [H_{SF}, a_q^\dagger a_q]]$  e  $[H_{PA}(t)_0, [H_{PA}, a_q^\dagger a_q]]$ , tirando a média com o operador auxiliar  $\bar{\rho}(t, 0)$  da Eq. (3.10), integrando no tempo e tomando o limite quando  $\varepsilon \rightarrow 0$ , obtemos as várias contribuições para a integral de colisão  $J_q^{(2)}$ , particularizada para o **MOENE** no enfoque de Zubarev [Cf. Eq. (2.54)], que tem as contribuições parciais:

$$J_{q_{SF}}^{(2)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ - (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \langle [H_{SF}(t')_0, [H_{SF}, a_q^\dagger a_q]] \rangle_0 \right\} = I_q(\omega_q), \quad (3.25a)$$

onde introduzimos a representação espectral para a fonte,

$$2\pi (i\hbar)^{-2} \langle \varphi_q^\dagger(t) \varphi_{q'} \rangle = \delta_{qq'} \int d\omega I_q(\omega) e^{i\omega t} \quad (3.25b)$$

com  $I_q(\omega)$  representando a intensidade da fonte na frequência  $\omega$  e com transferência de momento  $q$ ; e os termos

$$J_{q_{11}}^{(2)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ -(\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle [H_{11}(t)]_0, [H_{11}, a_q^\dagger a_q] \rangle \right\} =$$

$$2\pi(\hbar)^{-2} \sum_{q'} \left\{ |A_{qq'}|^2 \left[ v_q (1 + v_{q+q'}^R) v_{q'}^R - (1 + v_q)(1 + v_{q'}^R) v_{q+q'}^R \right] \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \right. \\ \left. + |A_{q', q-q'}|^2 \left[ (1 + v_q) v_{q'}^R v_{q-q'}^R - v_q (1 + v_{q'}^R) v_{q-q'}^R \right] \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right\}, \quad (3.26a)$$

$$J_{q_{12}}^{(2)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ -(\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle [H_{12}(t)]_0, [H_{12}, a_q^\dagger a_q] \rangle \right\} =$$

$$- 2\pi(\hbar)^{-2} \sum_{q'} |B_{qq'}|^2 \left\{ [v_{q'} (1 + v_q) v_{q-q'}^R - v_q (1 + v_{q'}) (1 + v_{q-q'}^R)] \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right. \\ \left. + [v_{q'} (1 + v_q) (1 + v_{q'-q}^R) - v_q (1 + v_{q'}) v_{q'-q}^R] \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) \right\}, \quad (3.26b)$$

$$J_{q_{13}}^{(2)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ -(\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle [H_{13}(t)]_0, [H_{13}, a_q^\dagger a_q] \rangle \right\} =$$

$$- 8\pi(\hbar)^{-2} \sum_{q'} |C_{qq'}|^2 \left[ (1 + v_q) (1 + v_{q'}) v_{q+q'}^R - v_q v_{q'} (1 + v_{q+q'}^R) \right] \delta(\omega_q + \omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \quad (3.26c)$$

$$J_{q_{14}}^{(2)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ -(\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle [H_{14}(t)]_0, [H_{14}, a_q^\dagger a_q] \rangle \right\} =$$

$$2\pi(\hbar)^{-2} |D_{qq}|^2 (v_q^R - v_q) \delta(\omega_q - \Omega_q). \quad (3.26d)$$

Nas Eqs. (3.26), os subíndices SF, 12, etc., referem-se às contribuições para  $J_q^{(2)}$  provenientes das interações das Eqs. (3.4) e (3.5).

Considerando que o reservatório tem uma distribuição de Planck, temos que:

$$v_q^R = \frac{1}{e^{\beta \hbar \Omega_q} - 1}, \quad (3.27a)$$

$$1 + v_q^R = e^{\beta \hbar \Omega_q} v_q^R. \quad (3.27b)$$

Utilizando as Eqs. (3.27) podemos escrever a equação para a evolução temporal de  $v_q$  como:

$$\begin{aligned} \frac{dv_q}{dt} = & l_q(\omega_q) + \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{q'} \left\{ |A_{qq'}|^2 v_q^R v_{q+q'}^R e^{\beta \hbar \Omega_{q'}} \left[ 1 - \frac{v_q}{v_q^{(0)}} \right] \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \right. \\ & \left. + |A_{q', q-q}|^2 v_q^R v_{q-q'}^R \left[ 1 - \frac{v_q}{v_q^{(0)}} \right] \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right\} \\ & + \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{q'} |B_{qq'}|^2 \left\{ v_{q-q'}^R [v_{q'} (1 + v_q) - e^{\beta \hbar (\omega_q - \omega_{q'})} v_q (1 + v_{q'})] \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right. \\ & \left. + v_{q'-q}^R [v_{q'} (1 + v_q) e^{\beta \hbar (\omega_{q'} - \omega_q)} - v_q (1 + v_{q'})] \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) \right\} \\ & + \frac{8\pi}{\hbar^2} \sum_{q'} \left\{ |C_{qq'}|^2 v_{q+q'}^R [(1 + v_q) (1 + v_{q'}) - e^{\beta \hbar (\omega_q + \omega_{q'})} v_q v_{q'}] \delta(\omega_q + \omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \right\} \\ & + \frac{2\pi |D_{qq}|^2}{\hbar^2} (v_q^{(0)} - v_q) \delta(\omega_q - \Omega_q), \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde:

$$v_q^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_q} - 1} \quad (3.29)$$

é a população em equilíbrio dos modos polares.

Na Eq. (3.28) o primeiro termo à direita é o de alimentação do modo, o segundo pode ser escrito como:

$$-\frac{1}{\tau_q} (v_q - v_q^{(0)}) , \quad (3.30)$$

que é claramente um termo de dissipação para o banho governado por um tempo de relaxação  $\tau_q$ , definido, em nosso caso, por:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_q} = \frac{2\pi}{\hbar^2 v_q^{(0)}} \sum_{q'} \left\{ |A_{qq'}|^2 v_{q'}^R v_{q+q'}^R e^{\beta \hbar \Omega_{q'}} \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \right. \\ \left. + |A_{q', q-q}|^2 v_{q'}^R v_{q-q'}^R \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right\} . \end{aligned} \quad (3.31)$$

Os outros termos são termos de relaxação bilineares nas populações dos modos ópticos.

Para o modelo considerado, i.e., uma cadeia linear, a simetria é linear, e assim usaremos as relações:

$$\sum_{q'} \dots \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-q_D}^{q_D} \dots dq' \quad (3.32a)$$

na Eq. (3.31), onde  $q_D$  é o vetor de corte das frequências acústicas, e

$$\sum_{q'} \dots \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-q_B}^{q_B} \dots dq' \quad (3.32b)$$

para transformar as duas últimas somatórias da Eq. (3.28) em integrais, onde  $L$  é o comprimento da cadeia e  $q_B$  é o vetor do extremo da zona:

$$q_B = \frac{\pi}{a} \quad (3.33)$$

Suporemos que  $q_D \gg q_B$ . Como dito anteriormente, suporemos todos os elementos de matrizes constantes e a relação de dispersão para os modos polares dada por uma parábola:

$$\omega_q = \omega_0 - \alpha q^2, \quad \text{com} \quad -q_B \leq q \leq q_B, \quad (3.34)$$

onde  $\omega_0$  e  $\alpha$  são parâmetros constantes. Com essa expressão para a relação de dispersão, temos um valor máximo  $\omega_0$  no centro da zona e valores mínimos nos extremos da zona. Suporemos a relação de dispersão para as frequências do banho dada por (modelo de Debye):

$$\Omega_q = sq \quad (3.35)$$

onde  $s$  é a velocidade do som no meio,  $0 \leq \Omega_q \leq \omega_D = sq_D$ .

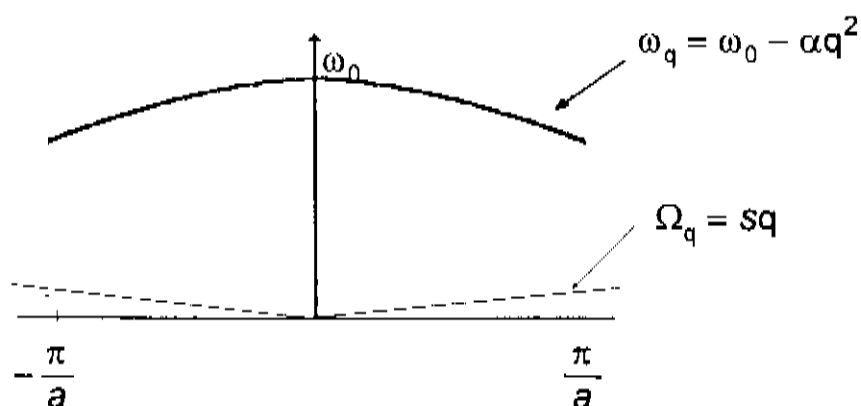


Fig. 3.2. Relação de dispersão para as frequências dos modos polares e para as frequências do banho.

Tomando como constantes os elementos de matriz, introduzimos os parâmetros:

$$\lambda_1 = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad (3.36a)$$

$$\lambda_2 = \frac{|C|^2}{|A|^2}, \quad (3.36b)$$

$$\lambda_3 = \frac{|D|^2}{|A|^2}, \quad (3.36c)$$

a variável  $\tau$ , que será o tempo escalonado com que trabalharemos, dada por:

$$\tau \equiv \frac{t}{\tau} = \frac{L|A|^2 t}{\hbar^2 s}, \quad (3.37)$$

e a intensidade adimensional  $S_q(\omega_q)$  dada por:

$$S_q(\omega_q) = \bar{\tau} |q(\omega_q)|. \quad (3.38)$$

Multiplicando ambos os lados da Eq. (3.28) por  $\frac{t \hbar^2 s}{L|A|^2}$ , e

efetuando as transformações de soma em integrais como indicado pelas Eqs. (3.32), e usando as definições das Eqs. (3.36), (3.37) e (3.38) obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{dv_q}{d\tau} = & S_q(\omega_q) + s \int_{-q_0}^{q_0} dq' \left\{ v_q^R v_{q+q'}^R e^{\beta \hbar \Omega_{q'}} \left[ 1 - \frac{v_q}{v_q^{(0)}} \right] \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) + \right. \\ & \left. v_{q'}^R v_{q-q'}^R \left[ 1 - \frac{v_q}{v_q^{(0)}} \right] \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right\} + \\ & s \lambda_1 \int_{-q_B}^{q_B} \left\{ v_{q-q'}^R \left[ v_{q'} (1 + v_q) - e^{\beta \hbar (\omega_q - \omega_{q'})} v_q (1 + v_{q'}) \right] \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) + \right. \\ & \left. v_{q'-q}^R \left[ v_{q'} (1 + v_q) e^{\beta \hbar (\omega_{q'} - \omega_q)} - v_q (1 + v_{q'}) \right] \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) \right\} + \\ & s \lambda_2 \int_{-q_B}^{q_B} \left\{ v_{q+q'}^R \left[ (1 + v_q) (1 + v_{q'}) - e^{\beta \hbar (\omega_q + \omega_{q'})} v_q v_{q'} \right] \delta(\omega_q + \omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \right\} + \\ & s \lambda_3 (v_q^{(0)} - v_q) \delta(\omega_q - \Omega_q). \end{aligned} \quad (3.39)$$

Em grande parte dos casos de interesse, a contribuição da terceira integral da Eq. (3.39) é nula, como consequência de o ramo polar ter frequências maiores que o ramo óptico para os valores de  $q$  na zona de Brillouin, como será, por exemplo, a situação para os valores numéricos a serem usados mais adiante no cálculo computacional. Também será nula a contribuição do último termo, visto que a delta nele presente não se satisfará pela mesma razão. Em consequência, daqui por diante negligenciamos estas duas últimas contribuições à Eq. (3.39).

Para calcularmos as outras integrais que aparecem na Eq. (3.35), temos de trabalhar as quatro deltas de conservação que nela aparecem. Por causa da escolha expressa pelas Eqs. (3.34) e (3.35), podemos determinar os valores  $q'$  que as deltas de conservação de energia fixam. Para isso temos de calcular as várias raízes das funções que aparecem nas deltas e em continuação utilizar a relação:

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}, \quad (3.40)$$

onde os  $x_i$  são as raízes de  $f$ . As deltas de conservação são:

$$\delta(f_1(q')) = \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) = \delta(\omega_0 - \alpha q^2 + s(|q'| - |q' + q|)), \quad (3.41a)$$

$$\delta(f_2(q')) = \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \delta(\omega_0 - \alpha q^2 - s(|q'| + |q' - q|)), \quad (3.41b)$$

$$\delta(f_3(q')) = \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \delta(\alpha(q'^2 - q^2) - s(|q' - q|)), \quad (3.41c)$$

$$\delta(f_4(q')) = \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) = \delta(\alpha(q'^2 - q^2) + s(|q' - q|)), \quad (3.41d)$$

Analisaremos cada uma das funções  $f_i$  separadamente.

a)  $f_1$

i)  $q < 0$

$$f_1 = \begin{cases} \omega_0 - \alpha q^2 + sq, & q' < 0 \\ \omega_0 - \alpha q^2 + sq + 2sq', & 0 \leq q' < -q \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq, & q' \geq -q \end{cases} \quad (3.42)$$

$f_1$  possui uma raiz

$$q' = q_a = \frac{\alpha q^2 - sq - \omega_0}{2s} \quad (3.43)$$

se e apenas se for satisfeita a relação  $0 \leq q' < -q$ . Para tanto,  $q$  deve satisfazer a relação  $q_1 < q \leq q_2$ , com  $q_1$  e  $q_2$  dados por:

$$q_1 = - \left( \left( \frac{s}{2\alpha} \right)^2 + \frac{\omega_0}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{s}{2\alpha}, \quad (3.44a)$$

$$q_2 = - \left( \left( \frac{s}{2\alpha} \right)^2 + \frac{\omega_0}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{s}{2\alpha}. \quad (3.44b)$$

Neste caso, poderemos escrever  $\delta(f_1(q'))$ , usando a Eq.

(3.40), como:

$$\delta(f_1(q')) = \frac{1}{2s} \delta(q' - q_a) \quad (3.45)$$

ii)  $q \geq 0$

$$f_1 = \begin{cases} \omega_0 - \alpha q^2 + sq, & q' < -q \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq - 2sq', & -q \leq q' < 0 \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq, & q' \geq 0 \end{cases} \quad (3.46)$$

$f_1$  possui uma raiz

$$q' = q_b = \frac{-\alpha q^2 - sq + \omega_0}{2s} \quad (3.47)$$

se e apenas se for satisfeita a relação  $-q \leq q' < 0$ . Para tanto,  $q$  deve satisfazer a relação  $-q_2 < q \leq -q_1$ . Neste caso, poderemos escrever  $\delta(f_1(q'))$ , usando a Eq. (3.37), como:

$$\delta(f_1(q')) = \frac{1}{2s} \delta(q' - q_b) \quad (3.48)$$

Assim, temos que

$$\delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) = \begin{cases} \frac{1}{2s} \delta(q' - q_a) [\Theta(q - q_1) - \Theta(q - q_2)], & 0 \leq q' < |q| \\ \frac{1}{2s} \delta(q' - q_b) [\Theta(q + q_2) - \Theta(q + q_1)], & -|q| \leq q' < 0 \end{cases} \quad (3.49)$$

onde  $\Theta$  é a função degrau de Heaviside. Para esta primeira contribuição, a delta também não se satisfaz sempre que o ramo polar tiver freqüências maiores que o ramo óptico, de maneira que a contribuição desse primeiro termo é nula.

b)  $f_2$ i)  $q < 0$ 

$$f_2 = \begin{cases} \omega_0 - \alpha q^2 - sq + 2sq' , & q' < q \\ \omega_0 - \alpha q^2 + sq , & q \leq q' < 0 \\ \omega_0 - \alpha q^2 + sq - 2sq' , & q' \geq 0 \end{cases} \quad (3.50)$$

 $f_2$  possui uma raiz

$$q' = -q_b \quad (3.51)$$

se e apenas se for satisfeita a relação  $q' \leq q$ . Para tanto,  $q$  deve satisfazer a relação  $q_2 < q < 0$ . Neste caso, poderemos escrever  $\delta(f_2(q'))$ , usando a Eq. (3.37), como:

$$\delta(f_2(q')) = \frac{1}{2s} \delta(q' + q_b) \quad (3.52)$$

ii)  $q \geq 0$ 

$$f_2 = \begin{cases} \omega_0 - \alpha q^2 - sq + 2sq' , & q' < 0 \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq , & 0 \leq q' < q \\ \omega_0 - \alpha q^2 + sq - 2sq' , & q' \geq q \end{cases} \quad (3.53)$$

 $f_2$  possui uma raiz

$$q' = -q_a \quad (3.54)$$

se e apenas se for satisfeita a relação  $q' \geq q$ . Para tanto,  $q$  deve satisfazer a relação  $0 < q \leq q_2$ . Neste caso, poderemos escrever  $\delta(f_2(q'))$ , usando a Eq. (3.40), como:

$$\delta(f_2(q')) = \frac{1}{2s} \delta(q' + q_a) \quad (3.55)$$

Assim, temos que

$$\delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \begin{cases} \frac{1}{2s} \delta(q' + q_b) [\Theta(q - q_2) - \Theta(q)] , & q' < -|q| \\ \frac{1}{2s} \delta(q' + q_a) [\Theta(q) - \Theta(q + q_2)] , & q' \geq |q| \end{cases} \quad (3.56)$$

c)  $f_3$

$$f_3 = \begin{cases} \alpha(q'^2 - q^2) - sq' + sq, & \text{se } q' \geq q \\ \alpha(q'^2 - q^2) + sq' - sq, & \text{se } q' < q \end{cases} \quad (3.57)$$

$$\text{As raízes de } f_3 \text{ são: } \begin{cases} q, -q + \frac{s}{\alpha} , & \text{se } q' \geq q \wedge q \leq \frac{s}{2\alpha} \\ q , & \text{se } q' \geq q \wedge q > \frac{s}{2\alpha} \\ -q - \frac{s}{\alpha} , & \text{se } q' < q \wedge q > -\frac{s}{2\alpha} \end{cases} \quad (3.58)$$

Utilizando novamente a Eq. (3.40), podemos escrever

$\delta(f_3(q'))$  como:

$$\delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \begin{cases} \frac{1}{|2\alpha q - s|} [\delta(q' - q) + \delta(q' + q - \frac{s}{\alpha})] (1 - \Theta(q - \frac{s}{2\alpha})) , & q' \geq q \\ \frac{1}{|2\alpha q + s|} \delta(q' + q + \frac{s}{\alpha}) \Theta(q + \frac{s}{2\alpha}) , & q' < q \end{cases} \quad (3.59)$$

c)  $f_4$

$$f_4 = \begin{cases} \alpha(q'^2 - q^2) + sq' - sq, & \text{se } q' \geq q \\ \alpha(q'^2 - q^2) - sq' + sq, & \text{se } q' < q \end{cases} \quad (3.60)$$

$$\text{As raízes de } f_4 \text{ são: } \begin{cases} q, -q - \frac{s}{\alpha}, & \text{se } q' \geq q \wedge q \leq -\frac{s}{2\alpha} \\ q, & \text{se } q' \geq q \wedge q' < q \wedge q > -\frac{s}{2\alpha} \\ -q + \frac{s}{\alpha}, & \text{se } q' < q \wedge q > \frac{s}{2\alpha} \end{cases} \quad (3.61)$$

Utilizando novamente a Eq. (3.40), podemos escrever  $\delta(f_4(q'))$  como:

$$\delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) = \begin{cases} \frac{1}{|2\alpha q + s|} [\delta(q' - q) + \delta(q' + q + \frac{s}{\alpha})] (1 - \Theta(q + \frac{s}{2\alpha})), & q' \geq q \\ \frac{1}{|2\alpha q - s|} \delta(q' + q - \frac{s}{\alpha}) \Theta(q - \frac{s}{2\alpha}), & q' < q \end{cases} \quad (3.62)$$

Substituindo as Eqs. (3.53), (3.56), (3.59) e (3.62) na Eq. (3.39) e calculando as integrais, ficamos com a equação mostrada na íntegra na página seguinte:

$$\frac{dv_q}{d\tau} = S_q - \gamma(q)(v_q - v_q^{(0)}) +$$

$$\lambda \Theta(q + \frac{s}{2\alpha}) \xi(q) [v_{-q - \frac{s}{\alpha}} (1 + v_q) - e^{\beta \hbar s (2q + \frac{s}{\alpha})} v_q (1 + v_{-q - \frac{s}{\alpha}})] +$$

$$\lambda [1 - \Theta(q - \frac{s}{2\alpha})] \zeta(q) [v_{-q + \frac{s}{\alpha}} (1 + v_q) - e^{-\beta \hbar s (2q - \frac{s}{\alpha})} v_q (1 + v_{-q + \frac{s}{\alpha}})] +$$

$$\lambda \Theta(q - \frac{s}{2\alpha}) \zeta(q) \left[ v_{-q + \frac{s}{\alpha}} (1 + v_q) e^{\beta \hbar s (2q - \frac{s}{\alpha})} - v_q (1 + v_{-q + \frac{s}{\alpha}}) \right] +$$

$$\lambda [1 - \Theta(q + \frac{s}{2\alpha})] \xi(q) \left[ v_{-q - \frac{s}{\alpha}} (1 + v_q) e^{-\beta \hbar s (2q + \frac{s}{\alpha})} - v_q (1 + v_{-q - \frac{s}{\alpha}}) \right],$$

(3.63)

onde fizemos  $\lambda_1 = \lambda$ , e as funções  $\gamma$ ,  $\xi$  e  $\zeta$  são dadas por:

$$\gamma(q) = \frac{e^{\beta \hbar \omega_q} - 1}{2(e^{\beta \hbar |\alpha q|^2 + sq - \omega_0/2} - 1)(e^{\beta \hbar |\alpha q|^2 - sq - \omega_0/2} - 1)} \quad (3.64a)$$

$$\xi(q) = \frac{s}{|2\alpha q + s| (e^{\beta \hbar s |2q + \frac{s}{\alpha}|} - 1)} \quad (3.64b)$$

$$\zeta(q) = \frac{s}{|2\alpha q - s| (e^{\beta \hbar s |2q - \frac{s}{\alpha}|} - 1)} \quad (3.64c)$$

A Eq. (3.63) pode ser trabalhada algebricamente para obter-se uma expressão ainda mais compacta se levarmos em conta a simetria  $v_q = v_{-q}$ . Obtém-se então a expressão:

$$\begin{aligned}
\frac{dv_{|q|}}{dt} = & S_{|q|} - \gamma(|q|)(v_{|q|} - v_{|q|}^{(0)}) + \\
& + \frac{\lambda s}{2\alpha|q| - s} \left[ \frac{v_{||q| - \frac{s}{\alpha}}}{1 - \exp(-\beta\hbar s(2|q| - \frac{s}{\alpha}))} + \frac{v_{|q|}}{1 - \exp(+\beta\hbar s(2|q| - \frac{s}{\alpha}))} + v_{|q|}v_{||q| - \frac{s}{\alpha}} \right] + \\
& - \frac{\lambda s \left(1 - \Theta\left(|q| - q_B + \frac{s}{\alpha}\right)\right)}{2\alpha|q| + s} \left[ \frac{v_{|q| + \frac{s}{\alpha}}}{1 - \exp(\beta\hbar s(2|q| + \frac{s}{\alpha}))} + \frac{v_{|q|}}{1 - \exp(-\beta\hbar s(2|q| + \frac{s}{\alpha}))} + v_{|q|}v_{|q| + \frac{s}{\alpha}} \right]
\end{aligned}
\tag{3.65}$$

Analisando os termos da Eq. (3.65) que contêm as contribuições não-lineares pode-se ver que nem todos os modos polares estão acoplados, senão unicamente os que diferem de  $\pm \frac{s}{\alpha}$  e estão no interior da zona de Brillouin.

Assim, os modos contidos em cada segmento de extensão  $\frac{s}{\alpha}$  estão acoplados a um número finito de modos fora deste segmento, com  $N$  dado mediante a relação:

$$\left[ 1 + \frac{(q_B + q_i)\alpha}{s} \right]^{N-1} \tag{3.66}$$

onde  $\lfloor \rfloor$  denota a função mínimo inteiro, e  $q_i$  é o valor de  $q$  para o modo mais próximo do extremo de zona. Considerando, por exemplo, o conjunto que contém o modo no centro da zona, temos que o modo  $q=0$  se acopla com os modos  $q = \pm \frac{s}{\alpha}$ . Esses, por sua vez, acoplam-se com os modos  $q = \pm \frac{2s}{\alpha}$ , e assim por diante, até alcançar-se um valor próximo ao extremo de zona. Com isso, o conjunto integral das equações caracterizado pelo vetor de onda  $q$  varrendo toda a zona de Brillouin separa-se em conjuntos reduzidos e independentes com um número fixo de modos.

É interessante notar a forma simples que os termos de acoplamento bilineares assumem, os quais estão envolvidos com a transmissão de

energia de cada modo para o próximo, enquanto recebem do modo anterior na cadeia de equações de evolução acopladas.

Uma vez que determinamos o conjunto de equações de evolução para as populações dos modos acoplados, consideremos primeiro os estados estacionários que devem ocorrer após decorrer um certo transiente, a ser determinado mais tarde nesta seção. Os estados estacionários são a solução das Eqs. (3.65) quando se faz  $\frac{dv_{|q|}}{dt} = 0$ .

Notemos que no **MOENE**, por causa da forma do operador auxiliar da Eq. (3.10), encontra-se que

$$v_q = \frac{1}{e^{F_q} - 1}, \quad (3.67)$$

ou seja, as populações podem ser expressas em termos do parâmetro termodinâmico de não-equilíbrio desconhecido  $F$ . Em particular, podemos escolher a forma alternativa:

$$F_q = \beta [\hbar\omega_q - \mu_q], \quad (3.68)$$

que define uma nova quantidade  $\mu_q$ , e então a Eq. (3.67) assemelha-se a uma distribuição de Bose-Einstein, porém com um quase-potencial químico  $\mu_q$  para cada modo, sendo assim da forma proposta por Fröhlich<sup>(3)</sup>.

Substituindo a Eq. (3.68) na Eq. (3.67), e esta por  $v_q$  na equação para os estados estacionários, obtém-se a seguinte equação para o quase-potencial químico em termos das populações dos diferentes modos:

$$\frac{\mu_q}{\hbar\omega_q} = 1 - \frac{1}{\beta\hbar\omega_q} \ln \left( 1 + \frac{1}{v_q} \right) \quad (3.69)$$

Esse potencial quase-químico aumenta à medida que o bombeamento externo de energia aumenta e pode indicar então uma espécie de condensação Bose-Einstein se em alguma intensidade crítica  $\mu_q$  coincide com  $\hbar\omega_q$ , o que claramente assinala a possibilidade do surgimento do efeito Fröhlich, tal como foi descrito no capítulo 1.

Devemos enfatizar o caráter formal do quase-potencial químico por modo:  $F_q$  é a variável termodinâmica intensiva que o MOENE introduz, enquanto a Eq. (3.9) é uma escolha arbitrária, julgada apropriada para a discussão física do problema. Um quase-potencial químico para a caracterização da população de fótons em não-equilíbrio no caso de um estado de interação de radiação e portadores em semicondutores também foi usado por Landsberg<sup>(4)</sup>.

## REFERÊNCIAS

1. D. N. Zubarev. *Neravnovesnaia Statisticheskaiia Termodinamika* (Moskwa, Izd. Nauka, 1971) [ *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. New York, Plenum, 1974)].
2. N. N. Bogoliubov. In: *Studies in Statistical Mechanics I*, J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, North Holland, Amsterdam, 1962; G. E. Uhlenbeck. *Lectures in Statistical Mechanics*. M. Kac, Ed. Am. Math. Soc., Providence, RI, 1963; estudos específicos são apresentados em L. L. Buishvili and M. D. Zviadadze, *Physica* **59**, 697(1972) e A. R. Vasconcellos, A. C. Algarte and R. Luzzi. *Physica A*, **166**, 517(1990).
3. H. Fröhlich. "The Biological Effects of Microwaves and Related Questions". In: *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York, Academic, 1980. v.53, p.85-162.
4. P. T. Landsberg. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, L 1025(1981).

## 4. RESULTADOS NUMÉRICOS

### 4.1. Introdução

Neste capítulo aplicamos uma adaptação de dois algoritmos computacionais<sup>(1,2)</sup> para resolver numericamente as Eqs. (3.65) para obter as populações para os estados estacionários ( $\frac{dv}{dt} = 0$ ) em função da intensidade de energia e também para obter a evolução temporal das populações. Os programas utilizados para isso, utilizando-se a linguagem C++, disponível facilmente tanto em ambientes UNIX como DOS, são dados no Apêndice A.

Para fins computacionais, iremos reescrever as Eqs. (3.65) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{dv_j}{dt} = & S_j - \gamma(|q_j|)(v_j - v_j^{(0)}) + \\ & + \frac{\lambda s}{2\alpha|q_j| - s} \left[ \frac{v_{j+1}}{1 - \exp(-\beta\hbar s(2|q_j| - \frac{s}{\alpha}))} + \frac{v_j}{1 - \exp(-\beta\hbar s(2|q_j| - \frac{s}{\alpha}))} + v_j v_{j+1} \right] + \\ & - \frac{\lambda s \left( 1 - \Theta \left( |q_j| - q_B + \frac{s}{\alpha} \right) \right)}{2\alpha|q_j| + s} \left[ \frac{v_{j-1}}{1 - \exp(\beta\hbar s(2|q_j| + \frac{s}{\alpha}))} + \frac{v_j}{1 - \exp(-\beta\hbar s(2|q_j| + \frac{s}{\alpha}))} + v_j v_{j-1} \right] \end{aligned}$$

$$\text{se } j \leq \left\lfloor \left( 1 + \frac{q_B \alpha}{s} \right) \right\rfloor \quad (4.1a)$$

onde temos  $v_{|q|} \equiv v_j$ ,  $v_{||q| - \frac{s}{\alpha}} \equiv v_{j+1}$ ,  $v_{|q| + \frac{s}{\alpha}} \equiv v_{j-1}$ , e:

$$\begin{aligned} \frac{dv_j}{d\tau} = & S_j - \gamma(|q_j|)(v_j - v_j^{(0)}) + \\ & + \frac{\lambda s}{2\alpha|q_j| - s} \left[ \frac{v_{j+1}}{1 - \exp(-\beta \hbar s(2|q_j| - \frac{s}{\alpha}))} + \frac{v_j}{1 - \exp(+\beta \hbar s(2|q_j| - \frac{s}{\alpha}))} + v_j v_{j-1} \right] + \\ & - \frac{\lambda s \left( 1 - \Theta \left( |q_j| - q_B + \frac{s}{\alpha} \right) \right)}{2\alpha|q_j| + s} \left[ \frac{v_{j+1}}{1 - \exp(\beta \hbar s(2|q_j| + \frac{s}{\alpha}))} + \frac{v_j}{1 - \exp(-\beta \hbar s(2|q_j| + \frac{s}{\alpha}))} + v_j v_{j+1} \right] \\ & \text{se } j > \left\lfloor \left( 1 + \frac{q_B \alpha}{s} \right) \right\rfloor \end{aligned} \quad (4.1b)$$

onde temos  $v_{|q|} \equiv v_j$ ,  $v_{||q| - \frac{s}{\alpha}} \equiv v_{j-1}$ ,  $v_{|q| + \frac{s}{\alpha}} \equiv v_{j+1}$ .

Para obter soluções numéricas é necessário introduzir valores numéricos para os parâmetros envolvidos. Utilizaremos valores que são típicos para os biopolímeros envolvidos<sup>(3,4,5)</sup>, a saber:

|                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| $\omega_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ | $s = 10^5 \text{ cm/s}$               |
| $a = 100 \text{ \AA}$               | $\alpha = 0.19 \text{ cm}^2/\text{s}$ |

Com estes valores resulta que o vetor de onda do fim da zona de Brillouin é  $q_B = 3.14 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ; a largura do espectro dos modos polares é  $\Gamma = 1.87 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , a razão  $\frac{s}{\alpha} = 5.26 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

$$A = \left\{ 0, \pm \frac{s}{\alpha}, \pm 2\frac{s}{\alpha}, \pm 3\frac{s}{\alpha}, \pm 4\frac{s}{\alpha}, \pm 5\frac{s}{\alpha} \right\},$$

e outro que contém o extremo de zona,  $q_B$ , que chamaremos de conjunto B:

$$B = \left\{ q_B, q_B - \frac{s}{\alpha}, q_B - 2\frac{s}{\alpha}, q_B - 3\frac{s}{\alpha}, q_B - 4\frac{s}{\alpha}, q_B - 5\frac{s}{\alpha}, q_B - 6\frac{s}{\alpha}, q_B - 7\frac{s}{\alpha}, q_B - 8\frac{s}{\alpha}, \right. \\ \left. q_B - 9\frac{s}{\alpha}, q_B - 10\frac{s}{\alpha}, q_B - 11\frac{s}{\alpha} \right\}$$

Para o conjunto A temos 11 modos acoplados e para o conjunto B temos doze modos acoplados. Com isso, temos uma representação significativa para os resultados, pois tomamos os valores mínimo e máximo que  $q$  pode assumir.

Temos ainda um parâmetro em aberto,  $\lambda$ , que mede — como sua definição indica [Cf. Eqs. (3.36)] — a razão entre as intensidades dos acoplamentos envolvidos nas interações anarmônicas lineares e não-lineares nas populações dos modos polares. Obteremos soluções para vários valores deste parâmetro.

## 4.2. Estados Estacionários.

Consideramos vários casos para os quais resolvermos as equações de evolução para a população dos estados estacionários.

- i) Conjunto A. Todos os modos igualmente alimentados, i.e.,  $S_j = S$  para qualquer valor de  $j$ , com  $\lambda = 1$  e  $T = 300$  K. O resultado é mostrado na Fig. 4.1.
- ii) Conjunto A. Somente o modo de frequência mais alta,  $\nu_6$ , é alimentado, com  $\lambda = 1$  e  $T = 300$  K. O resultado é mostrado na Fig. 4.2.

- iii) Conjunto A. Todos os modos igualmente alimentados, com  $\lambda = 10^{-5}$  e  $T = 300$  K. O resultado é mostrado na Fig. 4.3.
- iv) Conjunto B. Todos os modos igualmente alimentados, com  $\lambda = 1$  e  $T = 300$  K. O resultado é mostrado nas Figs. 4.4a e 4.4b.
- v) Conjunto B. Todos os modos igualmente alimentados, com  $\lambda = 10^{-5}$  e  $T = 300$  K. O resultado é mostrado nas Figs 4.5a e 4.5b.
- vi) Conjunto A. Todos os modos igualmente alimentados, com  $\lambda = 1$  e  $T = 10$  K. O resultado é mostrado na Fig. 4.6.

Inspeção das Figs. 4.1 e 4.2 mostra um comportamento complexo do sistema: em um dado valor limiar da intensidade  $S$  de alimentação, o modo com a frequência mais baixa começa a crescer enormemente de maneira bem acentuada à medida que  $S$  cresce. A comparação na Fig. 4.1 entre os valores das populações na presença do acoplamento não-linear com esses mesmos valores na ausência do acoplamento permite visualizar bem o efeito Fröhlich: o modo com energia mais baixa aumentou sua população por um fator de uma ordem de magnitude acima do valor esperado quando  $\lambda = 0$  às expensas dos outros modos, cujas populações ficam abaixo das linhas pontilhadas; os modos pares tendem para um valor de saturação constante. Após o limiar de intensidade crítica ter sido atingido,  $v_1$  cresce abruptamente. Para a Fig. 4.3 temos um comportamento semelhante, com os valores de saturação dos modos pares aumentando consideravelmente. Para as Figs. 4.4 e 4.5 temos resultados análogos aos das Fig. 4.1 e 4.3, respectivamente. Para a Fig. 4.6, com um valor para a temperatura de 10 K obtemos resultados semelhantes aos da Fig. 4.1, com um valor menor da intensidade crítica para que o modo  $v_1$  comece a crescer intensamente.

Além disso, calculamos também:

1. o valor do quase-potencial químico utilizando a Eq. (3.69) para o modo de frequência mais baixa do conjunto A,  $\nu_1$ , para  $T = 300$  K e dois valores de  $\lambda$ , no caso,  $\lambda = 1$  e  $\lambda = 10^{-5}$ . O resultado é mostrado na Fig. 4.7; O quase-potencial químico associado a este modo tende assintoticamente por baixo para o valor da frequência do modo, mas não coincide com ele. No valor de intensidade limiar e além deste (indicado de maneira estimativa pelas setas), o quase-potencial químico aproxima-se fortemente do modo de frequência mais baixa, o que leva a uma condensação do tipo Bose-Einstein, no sentido que a distribuição dos modos corresponde a uma acumulação muito grande no estado de energia mais baixa;
2. a dependência da população do modo de frequência mais baixa do conjunto A,  $\nu_1$ , em função da intensidade da fonte para diversos valores de  $\lambda$ ,  $T = 300$  K, com todos os modos alimentados. O resultado é mostrado na Fig. 4.8. Podemos ver aí que o valor limiar de intensidade após o qual se segue um aumento abrupto na população do modo de frequência mais baixa não depende fortemente de  $\lambda$ , que é, lembramos, a medida da intensidade da interação anarmônica responsável pelos termos não-lineares nas equações de evolução. Portanto, o efeito ocorre mesmo com uma contribuição não-linear fraca do termo não-linear relevante que é necessário para que o fenômeno ocorra;
3. a dependência das populações dos modos ao longo do intervalo de frequências do ramo polar de vibrações, o que foi feito resolvendo-se o conjunto de doze equações acopladas para vários conjuntos diferentes de doze modos, alimentando todos os modos com  $S = 10^5$ , para  $T = 300$  K e  $\lambda = 1$ . O resultado é mostrado na Fig. 4.9. É evidente a região de baixas frequências privilegiada pelo estabelecimento do efeito Fröhlich.

Além disso, usando o valor dado de  $\bar{\tau}$  como estimado mais adiante [Cf. Eq. (4.1)], encontramos para a intensidade crítica (para o estabelecimento do efeito Fröhlich) – com  $S$  sendo aproximadamente 5000 [Cf. Eq. (3.38)]

– o valor  $I_c = 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , o que implica, para  $\omega_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , numa potência de bombeamento de  $5 \times 10^{-8}$  watts por modo. Uma vez que o número de modos é  $Lq_B/\pi$  (onde  $L$  é o comprimento da cadeia em cm), para os números usados isso vale  $10^6 L$ , o que dá uma potência bombeada total de  $5 \times 10^{-2} L$  watts. Supondo que essa potência é fornecida através da hidrólise de ATP, que produz 7.3 kcal/mol, no evento de absorção de uma fração  $f$  dessa energia metabólica, manter a intensidade da potência requerida implicaria numa taxa de  $(L/f) 1.6 \times 10^{-6}$  moles/s, ou  $(L/f)$  mg/s de ATP. Para obter-se o condensado estacionário de Fröhlich, como visto, é necessário um intervalo de tempo da ordem de 10 picosegundos, e então um gasto de  $(L/f) 10^{-14}$  gramas de ATP, o que parece ser um valor muito acessível para que o fenômeno ocorra. Além disso, consideramos aqui que a fonte cria excitações simples nos modos vibracionais [Cf. Eq. (3.4)], mas excitações múltiplas são também energeticamente possíveis, que, por sua vez, são aumentadas pelo mesmo efeito de condensação quando os modos de frequências mais baixas são alimentados externamente.

### 4.3. Evolução temporal.

O efeito Fröhlich parece estar acompanhado da formação de um estado de eletreto<sup>(5)</sup> e da propagação de ondas não-amortecidas<sup>(7)</sup>. É relevante, portanto, determinar o tempo de transiente para o surgimento do fenômeno. Para isso resolvemos as Eqs. (3.65) usando como condição inicial os valores para as populações em equilíbrio. A Fig. 4.10 mostra a evolução da população dos seis modos para  $\lambda = 1$  e  $S = 5000$  (um pouco acima do valor crítico para a condensação ocorrer). Podemos então calcular o tempo transiente antes de o estado estacionário ser alcançado. Comparando as Eqs. (3.37) e (3.65), achamos que:

$$\frac{1}{\tau_q} = \frac{L|A|^2\gamma(q)}{\hbar^2 s} = \frac{\gamma(q)}{\tau} \quad (4.1)$$

Assumindo que esses tempos de relaxação para o banho sejam da ordem de dez picosegundos<sup>(3,4,5)</sup>, podemos estimar que o fator de escala  $\bar{\tau}$  é aproximadamente vinte picosegundos, de modo que os tempos de transiente são dessa ordem ou menor.

Uma vez atingido o equilíbrio, cortou-se a alimentação da fonte e calculou-se a evolução da relaxação dessas populações. O resultado é mostrado na Fig. 4.11. De maneira análoga, o tempo de relaxação também é da ordem de vinte picosegundos.

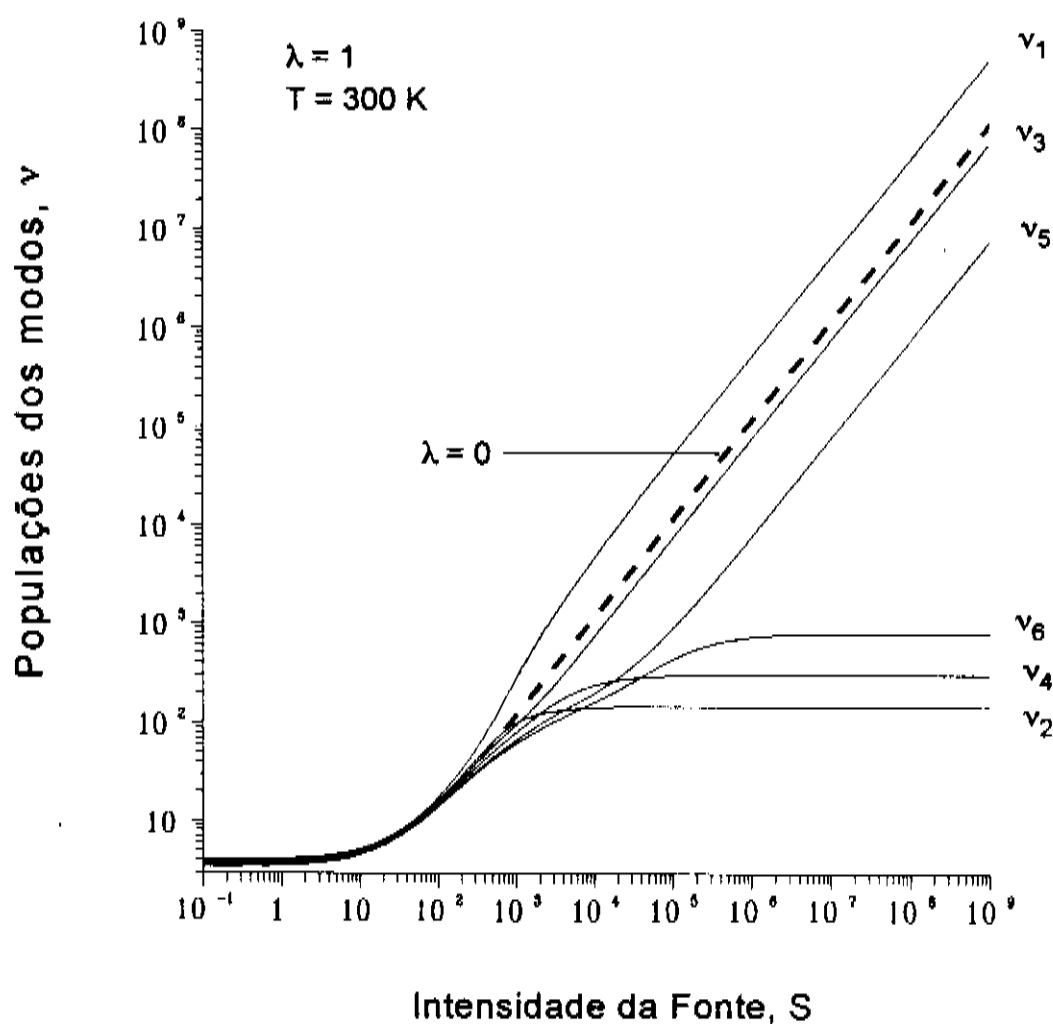


Fig. 4.1. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto A. Todos os modos são alimentados. As linhas tracejadas correspondem às populações sem nenhum acoplamento.

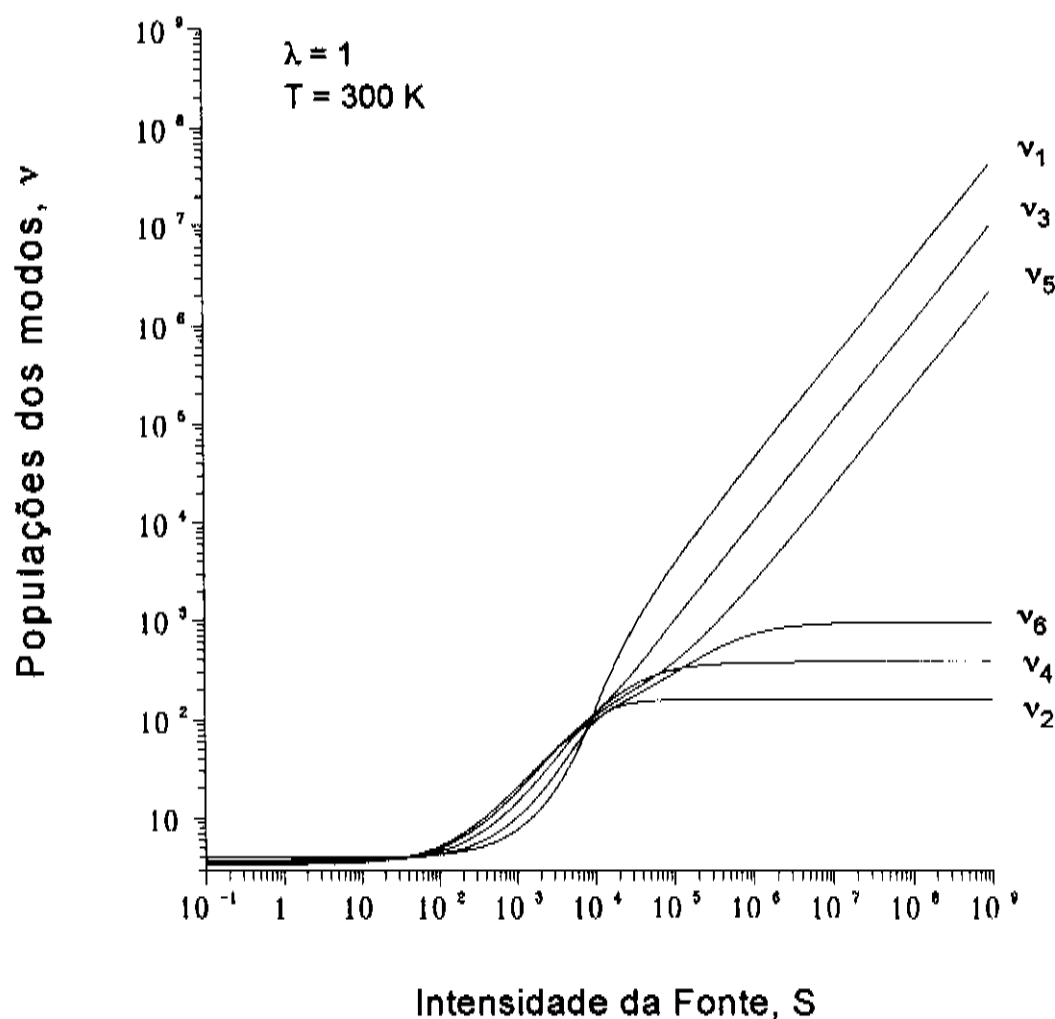


Fig. 4.2. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto A. Somente o modo  $\nu_6$  é alimentado.

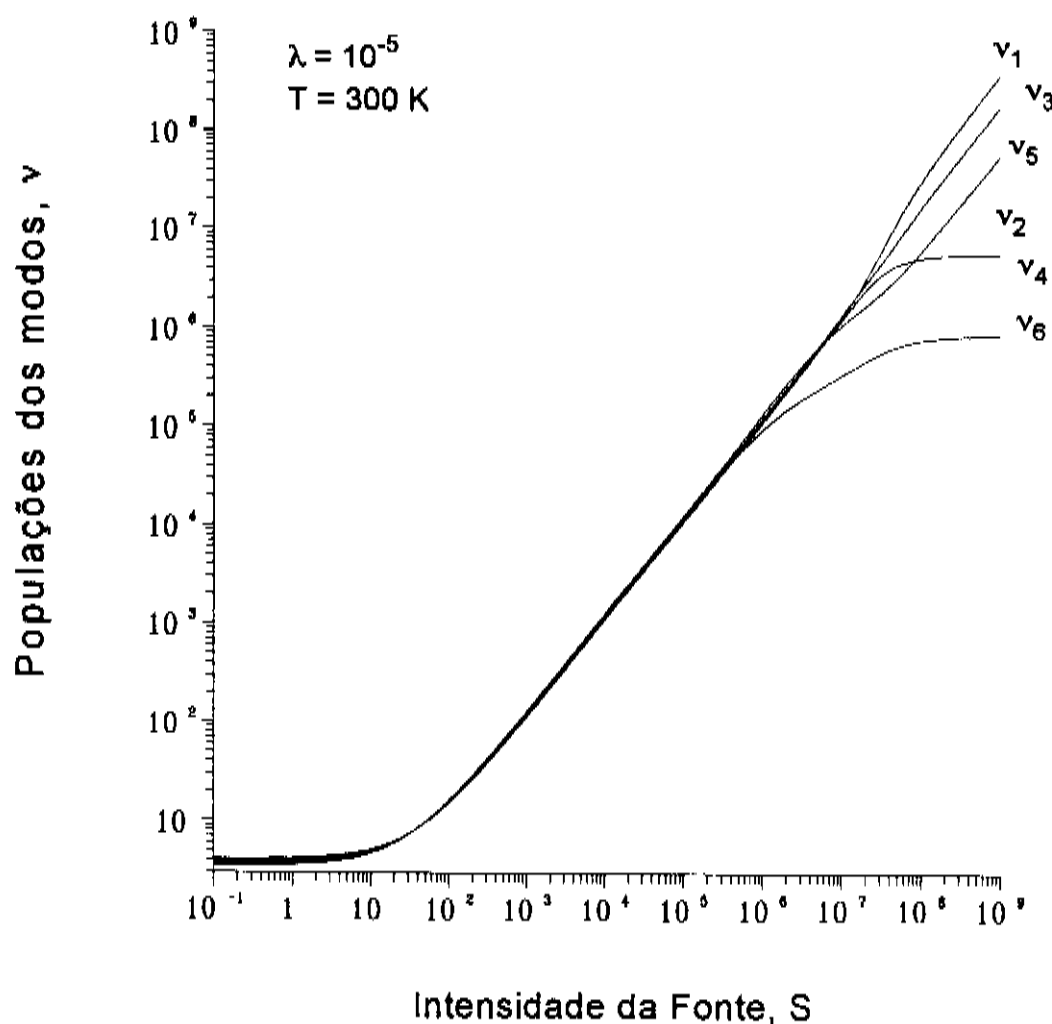


Fig. 4.3. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto A. Todos os modos são alimentados.

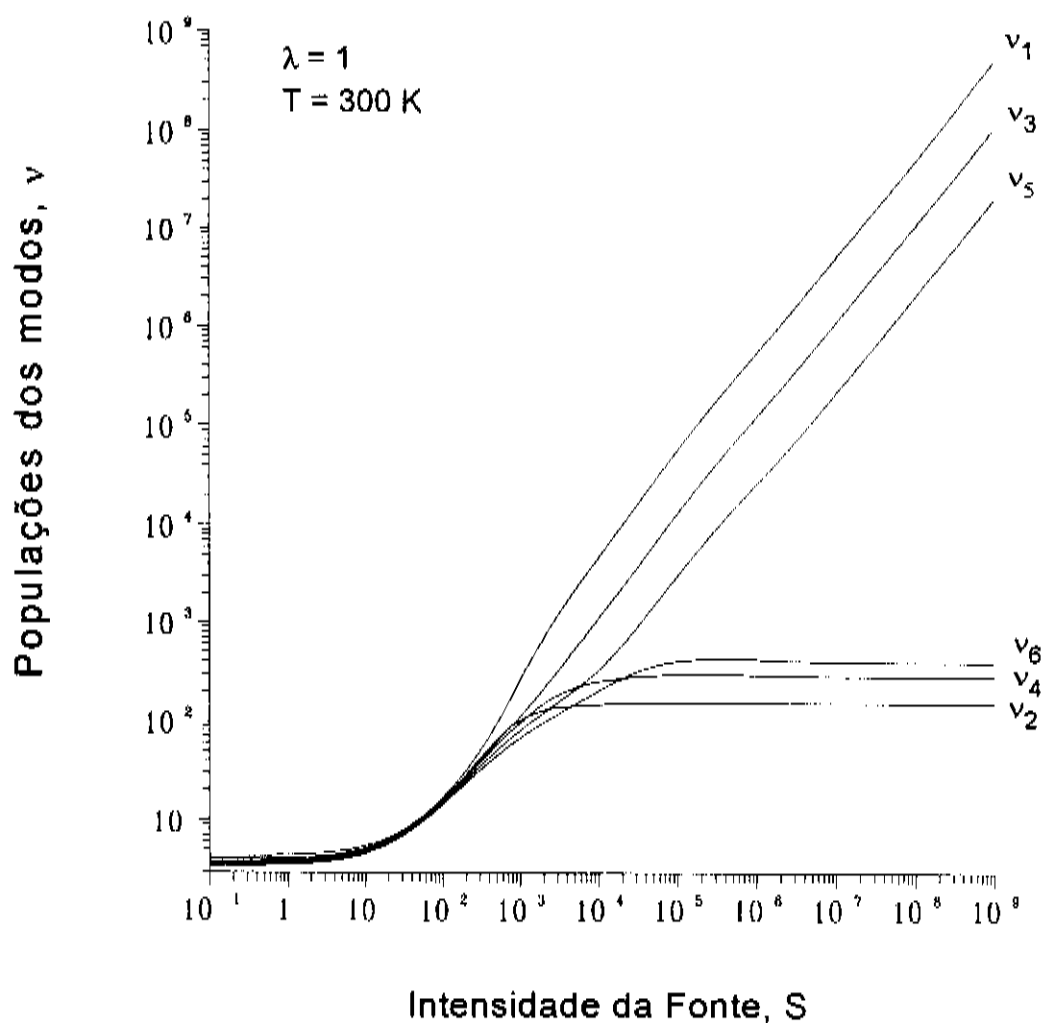


Fig. 4.4a. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto B. Todos os modos são alimentados.

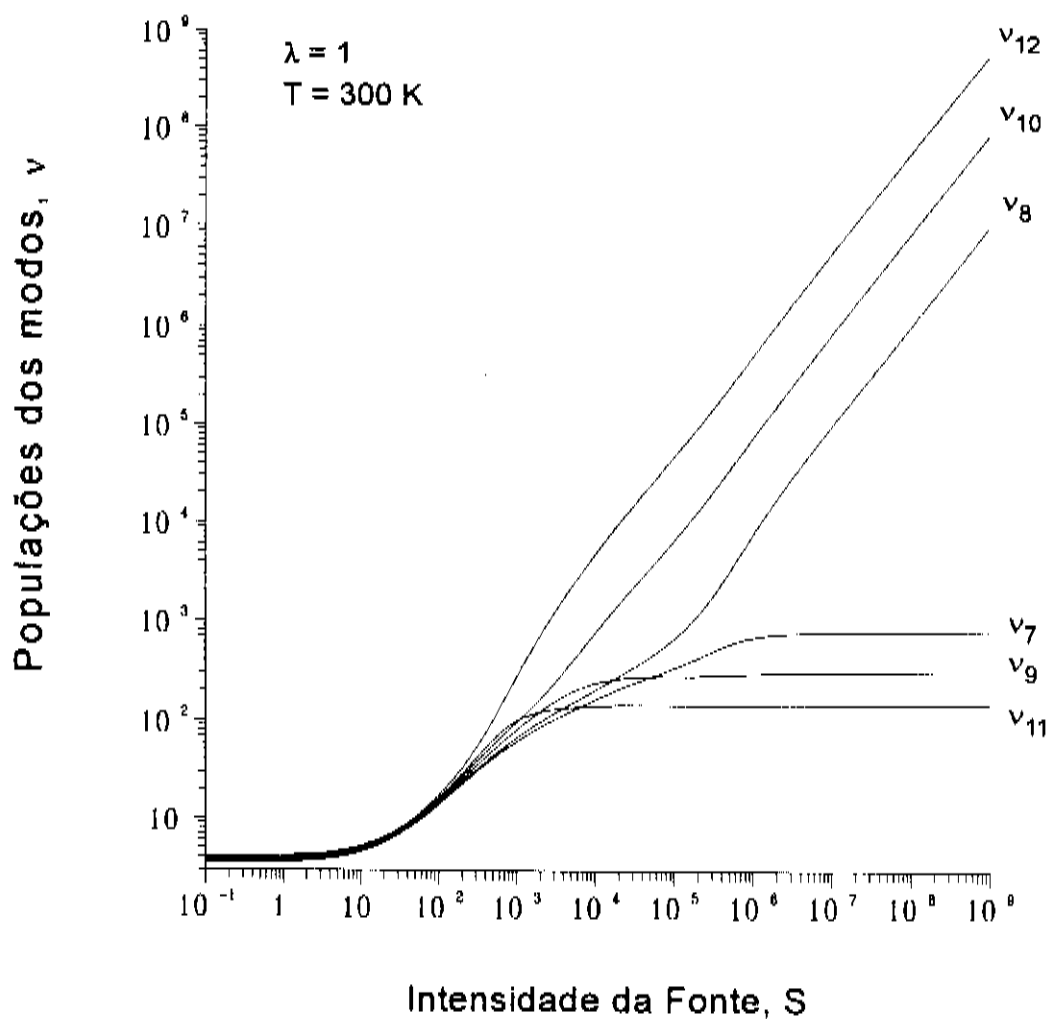


Fig. 4.4b. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto B. Todos os modos são alimentados.

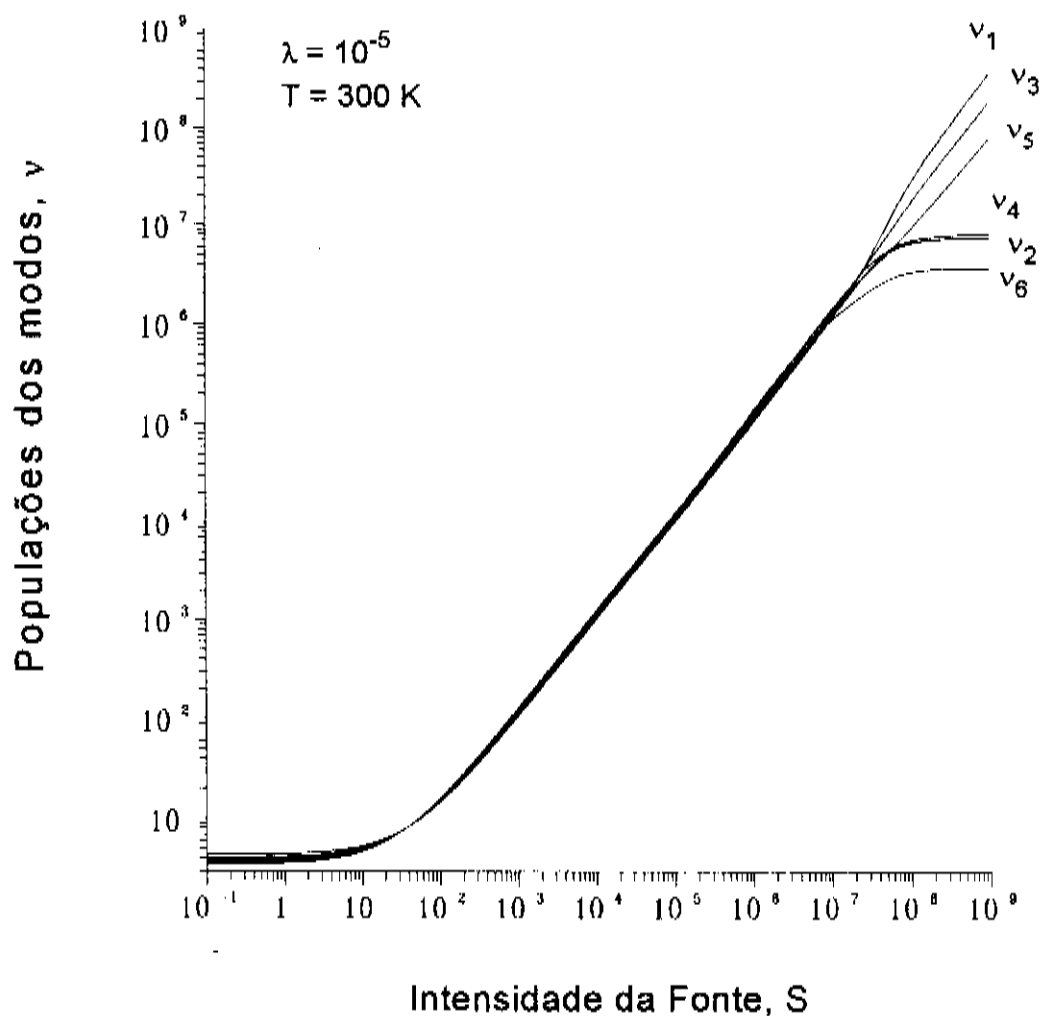


Fig. 4.5a. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto B. Todos os modos são alimentados.

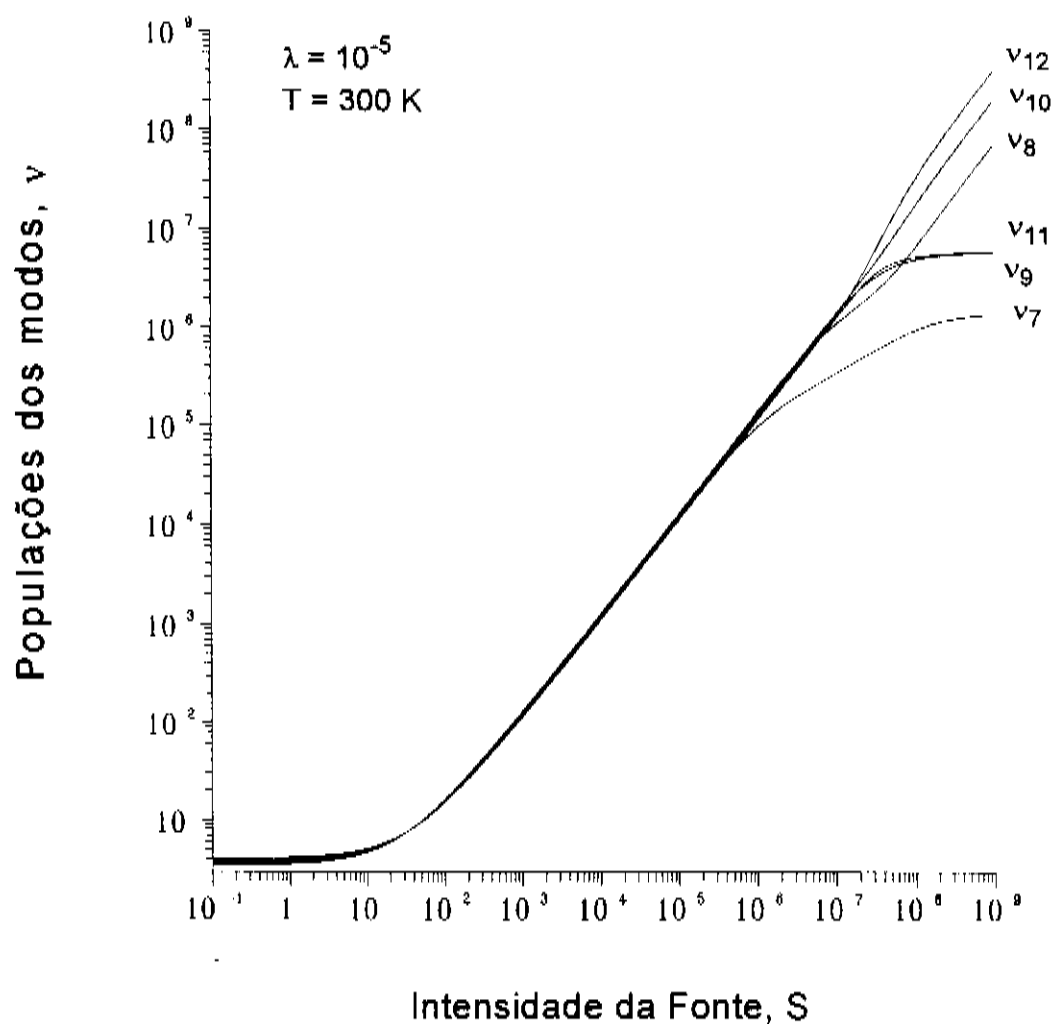


Fig. 4.5b. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto B. Todos os modos são alimentados.

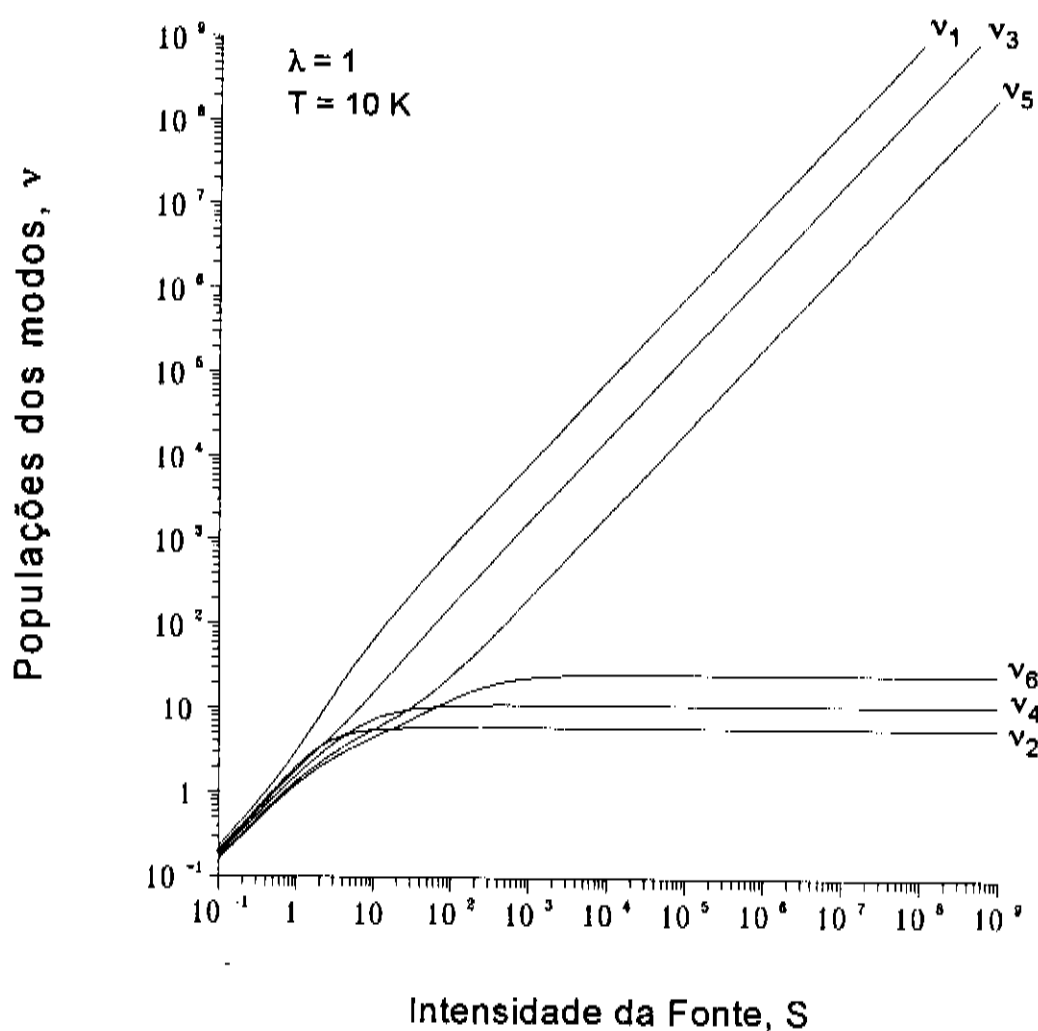


Fig. 4.6. Dependência das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto A. Todos os modos são alimentados.

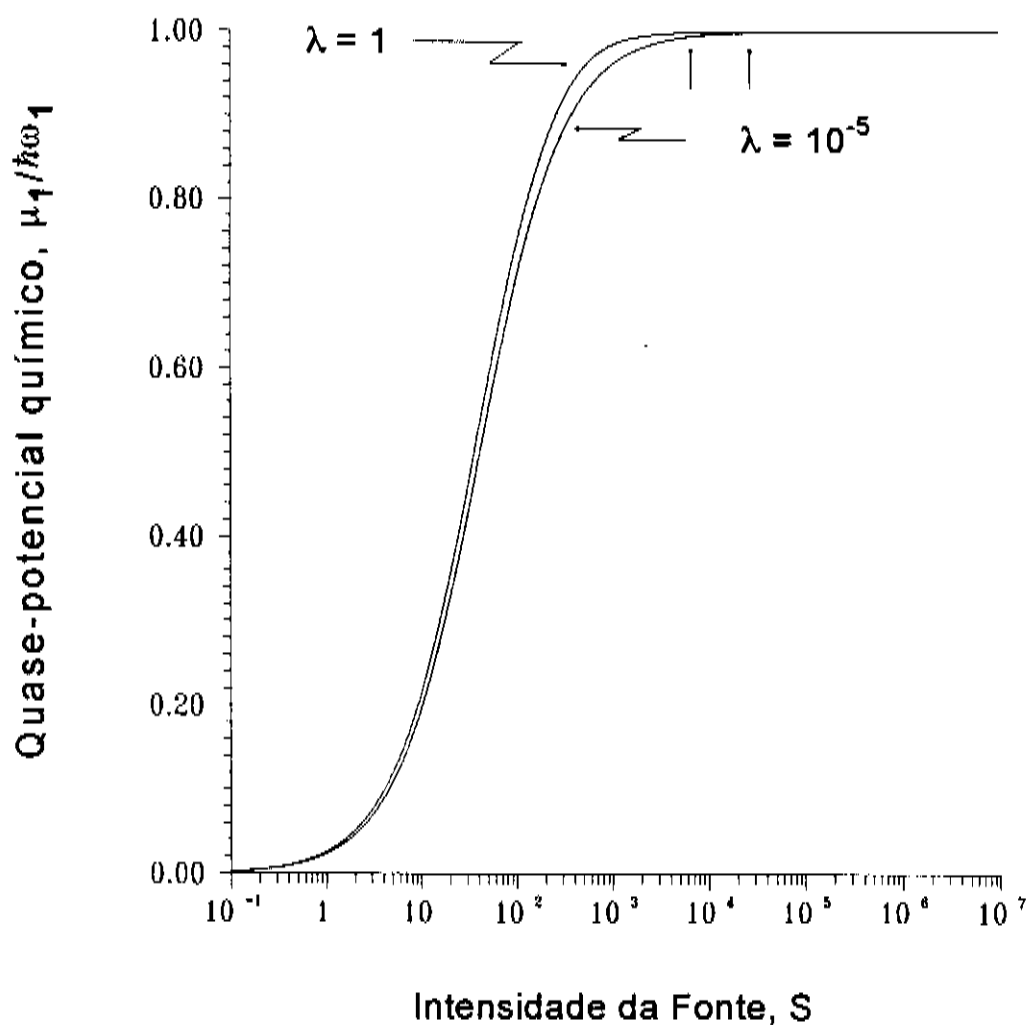


Fig. 4.7. Quase-potencial químico do modo de energia mais baixa em função da intensidade da fonte para  $\lambda = 1$  e  $\lambda = 10^{-5}$ ,  $T = 300\text{K}$  para o conjunto A. Todos os modos são alimentados. As setas indicam a intensidade da fonte em que o efeito Fröhlich inicia.

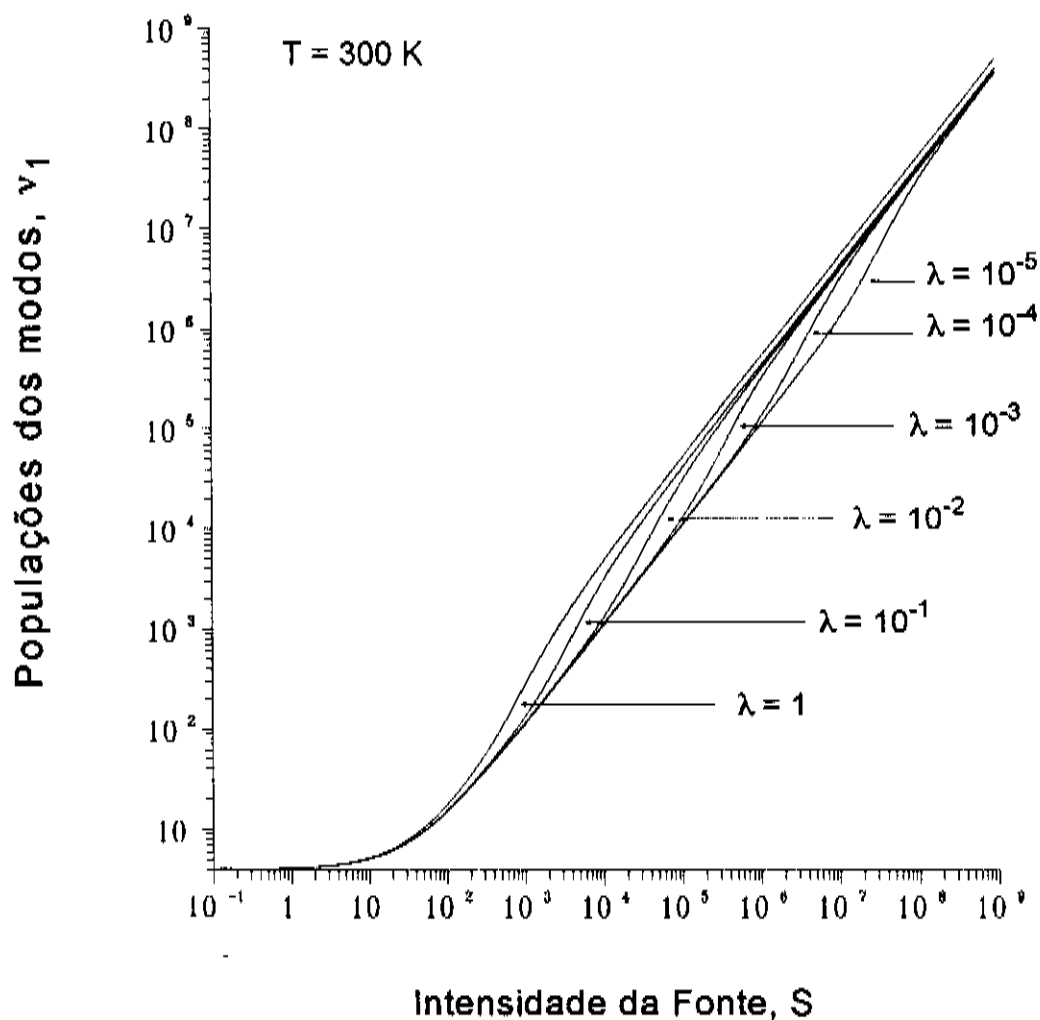


Fig. 4.8. Dependência da intensidade crítica da fonte para  $T = 300 \text{ K}$  para o conjunto A para vários valores de  $\lambda$  indicados no gráfico. Todos os modos são alimentados.

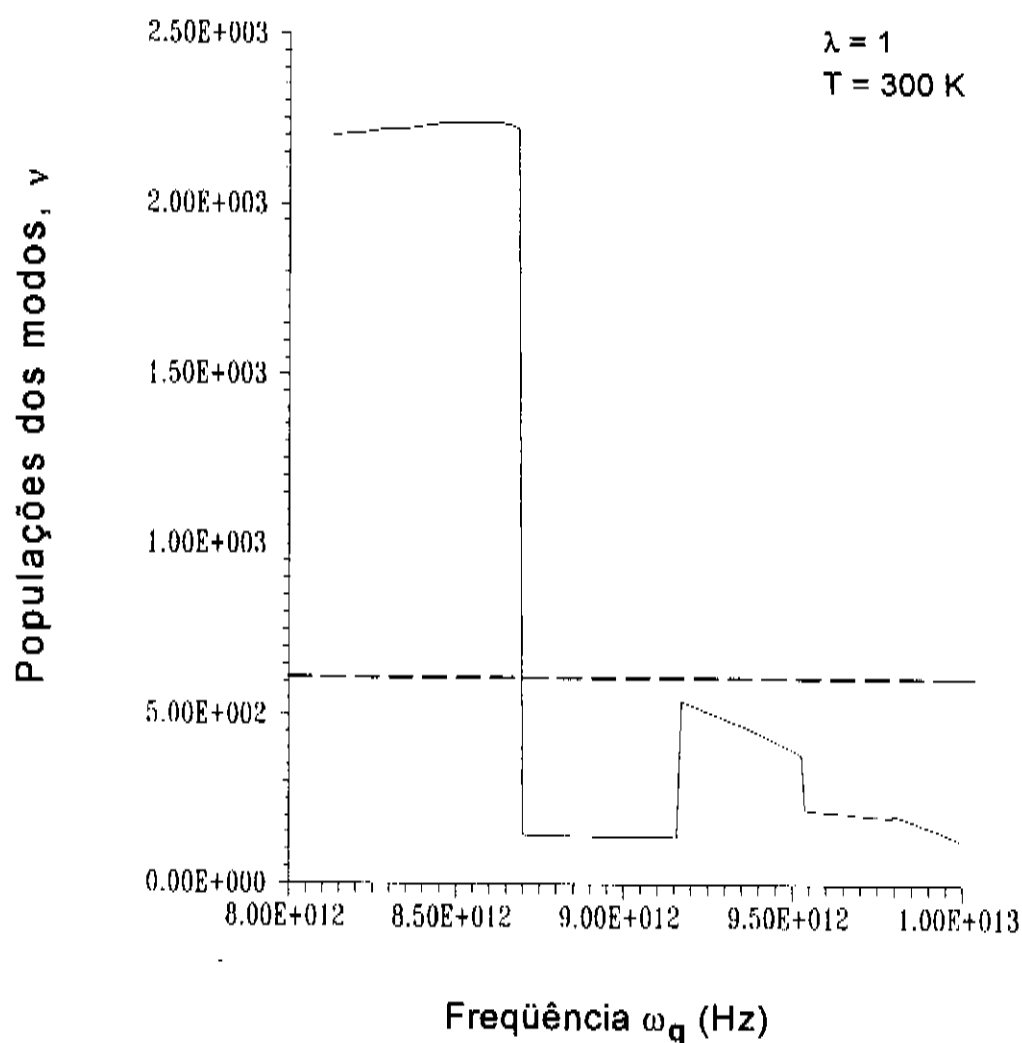


Fig. 4.9. Dependência das populações dos modos estacionários em função da frequência da fonte para os parâmetros dados na parte superior direita. Todos os modos foram alimentados com  $S = 5000$  até atingir-se o estado estacionário. A linha pontilhada indica a dependência quando o acoplamento é nulo ( $\lambda = 0$ ).

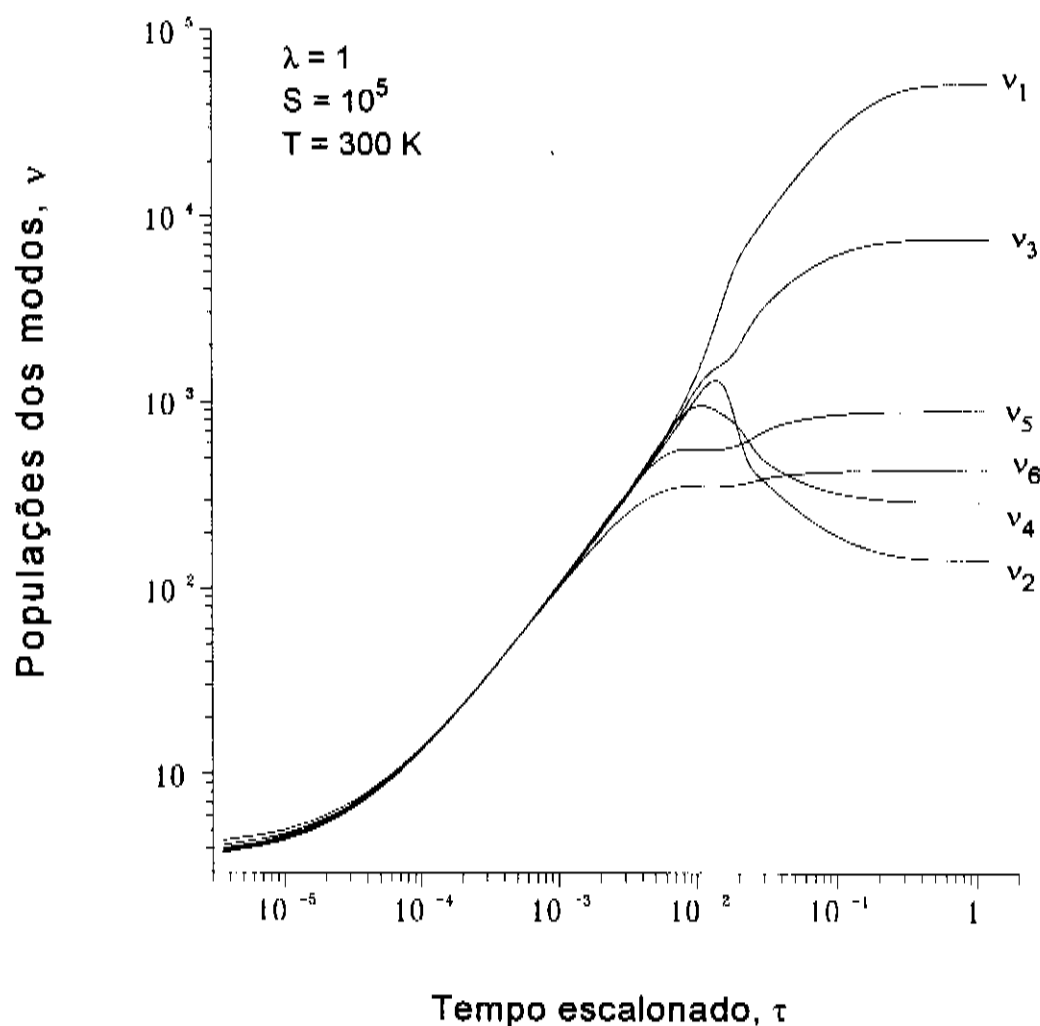


Fig. 4.10. Evolução temporal das populações dos modos em função da intensidade da fonte para os parâmetros dados na parte superior esquerda para o conjunto A. Todos os modos são alimentados.

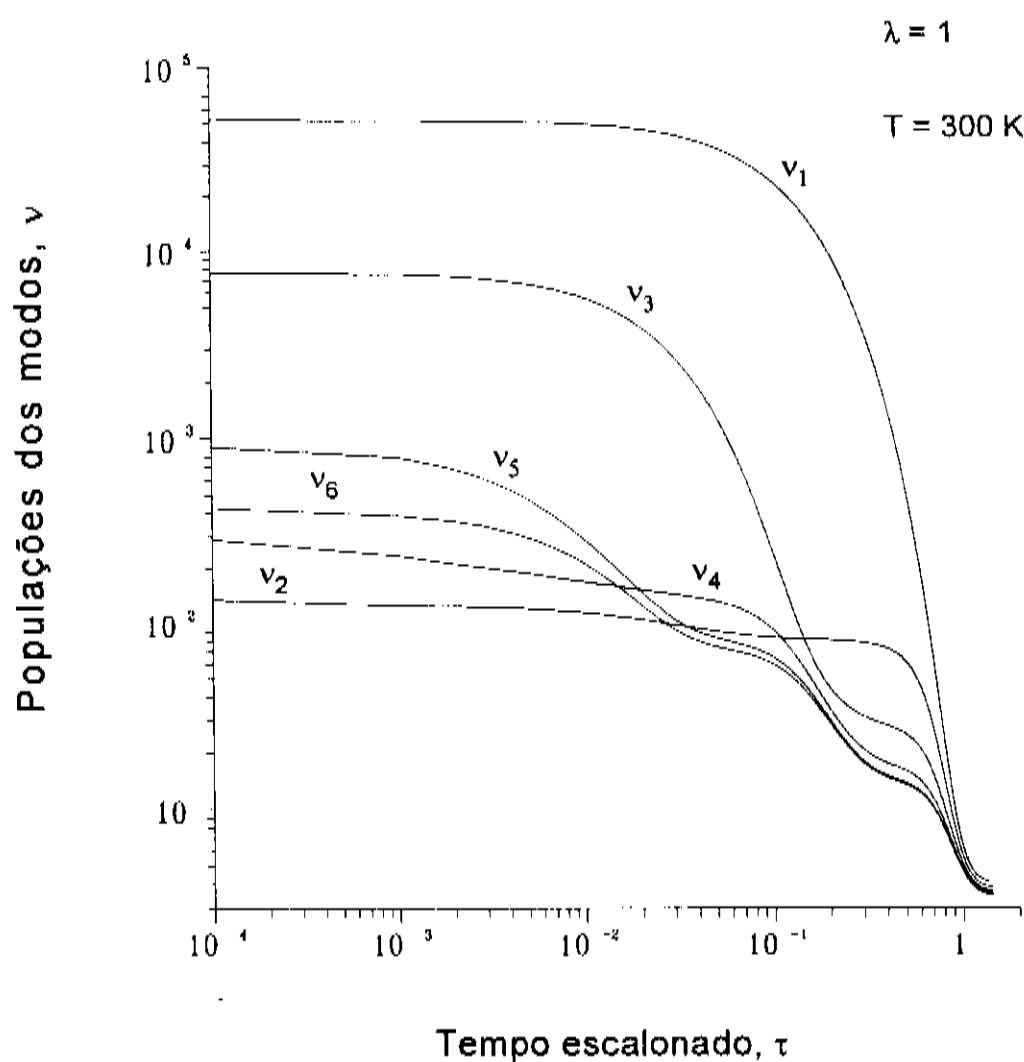


Fig. 4.11. Curvas de relaxação das populações dos modos para os parâmetros dados na parte superior direita para o conjunto A quando a fonte é desligada uma vez que o equilíbrio é atingido. Os valores de equilíbrio são aqueles da Fig. 4.10.

## REFERÊNCIAS

1. L. O. Chua, and P. M. Lin. *Computer-Aided Analysis of Electronic Circuits*. Englewood Cliffs, N. Y., Prentice Hall, 1975.
2. J. R. Cash. *Stable Recursions*. London, Academic, 1979.
3. H. Fröhlich. The Biological Effects of Microwaves and Related Questions. In: *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York, Academic, 1980. v.53, p.85-162.
4. A. S. Davydov. *Biology and Quantum Mechanics*. Oxford, Pergamon, 1982.
5. A. C. Scott. *Phys. Review A* **26**,578(1982); *Phys. Scripta* **25**,651(1982); The Sciences. March/April, 1990. p.28-35; Biological Excitons. In: *Dynamical Problems in Soliton Systems*. Berlin-Heidelberg, Springer, 1985.
6. S. Mascarenhas. "Bioelectrets in biomaterials and biopolymers" in: *Electrets*, G. M. Sessler. Ed. Springer, 1<sup>st</sup> Ed. 1980; 2<sup>nd</sup> Ed. 1987; H. Biltz, H. Büttner and H. Fröhlich. *Z. Naturforsch. B* **36**,208(1981).
7. A. R. Vasconcellos and R. Luzzi. *J. Theor. Biol.* (Submetido).

## 5. CONCLUSÕES

Certamente a complicadíssima estrutura espacial heterogênea e o funcionamento (evolução temporal) dos organismos vivos, a começar pela célula individual, coloca problemas muito difíceis aos níveis físico e químico na Biologia. Embora se esteja num estágio muito elementar e bem longe do entendimento apropriado dos processos nos organismos com vida, há um começo no sentido de estreitar o fosso que separa Física e Biologia<sup>(1)</sup>.

Amplios esforços têm sido dispendidos em décadas recentes, em particular nos aspectos bioquímicos como<sup>(2)</sup>:

- Incrementar nosso conhecimento da composição química das formas de vida;
- Determinar a estrutura de grandes macromoléculas;
- Determinar as reações que levam a processos de sintetização de múltiplos componentes;
- Entender os mecanismos e códigos requeridos para determinar as estruturas das proteínas, etc.

Do ponto de vista físico, devemos lembrar que os organismos vivos são sistemas abertos e em condições fora – em geral, longe – do equilíbrio. Assim, a área da Física relevante ao seu estudo é a da termodinâmica irreversível de sistemas abertos, e suas fundamentações microscópicas – a nível quântico, não-linear, etc. – dadas pela Mecânica Estatística de Não-equilíbrio, incluindo desenvolvimentos em teoria de informação e sinérgica.

Nesta tese, estudamos um modelo de polímero biológico, a saber, uma cadeia protéica tal como a  $\alpha$ -helicoidal considerada por Davydov<sup>(3)</sup>, que se espera possuir modos polares de vibração. Assume-se que esses recebem energia de uma fonte externa, basicamente uma alimentação metabólica desses modos. Ao mesmo tempo, os modos polares interagem com um contínuo elástico via um potencial não-linear do tipo anarmônico.

A Eq. (3.1) representa o hamiltoniano desse sistema. Estudamos o estado de não-equilíbrio dissipativo dos modos polares, que é caracterizado pelas populações desses modos de vibração.

Deduzimos para elas as correspondentes equações de evolução usando o Método do Operador Estatístico de Não-equilíbrio<sup>(4)</sup> na aproximação markoviana de segunda ordem na intensidade de interação. Ainda que as equações acoplem um número extremamente grande de modos caracterizados pelo vetor de onda  $q$  varrendo toda a zona de Brillouin, a conservação de energia e de momento permite a separação do conjunto inteiro de equações acopladas em conjuntos reduzidos e independentes com um certo número pequeno de modos.

As equações de evolução para os modos polares de vibração são resolvidas assumindo-se um bombeamento constante de energia pela fonte externa e que o banho térmico das vibrações acústicas é mantido constantemente em equilíbrio com um reservatório a uma temperatura constante  $T$ , ou seja, que ele é regulado por um mecanismo homeostático eficiente.

Demonstramos que tal sistema apresenta o efeito Fröhlich, ou seja, que a uma certa distância do equilíbrio, isto é, para um dado valor da intensidade de alimentação, ocorre um grande aumento na população do modo

com a frequência mais baixa, de uma maneira que lembra uma condensação de Bose-Einstein. Isso resulta do fato de que a interação dos modos polares com o banho térmico age de modo a redirecionar, em eventos de espalhamento apropriados, a energia recebida pelos modos para um conjunto reduzido de modos, isto é, aqueles com as frequências mais baixas, em nosso caso em uma faixa no final da zona no espaço recíproco.

Assim, esse fenômeno pode ser considerado um exemplo da afirmação de Prigogine que a dissipação, em vez de ser uma fonte de decaimento, pode tornar-se uma fonte de ordem.<sup>(5)</sup>

Claramente, uma população muito grande em certos modos implica amplitudes grandes de vibração, o que pode levar a um efeito coerente entre as unidades de vibração e a formação de alguma espécie de ordenamento espacial. Foi sugerido que isso é um estado do tipo eletreto<sup>(6,7)</sup>, porém de caráter metaestável.

Determinamos o intervalo de tempo entre o início da excitação dos modos e o estabelecimento do estado estacionário após atingido o limiar para o efeito Fröhlich manifestar-se: como é mostrado na seção 4.3, ele é estimado ser da ordem do tempo de relaxação para o banho; se o último é, como é de se esperar, da ordem de 10 picosegundos, então o tempo do transiente também é da ordem de 10 picosegundos.

Assim, a intensidade mínima para que o efeito Fröhlich ocorra, segundo a estimativa apresentada na seção 4.2, pode ser atingida a custa de baixos níveis de energia, isto é, uma fração pequena de mol de moléculas de ATP por segundo participando nas reações de hidrólise provedoras de energia.

Desse modo, mostramos que o efeito Fröhlich está presente em biopolímeros que sejam cadeias protéicas, que possam apresentar modos polares de vibração, tais como aqueles originados em grupos peptídicos. Sua ocorrência implica em que o termo predominante para que o fenômeno ocorra, a saber, os termos não-lineares na Eq. (3.65), cuja origem foi o fato de a contribuição anarmônica contida no termo  $H_{12}$  [Cf. Eq. (3.6b)] do hamiltoniano  $H_{PA}$  da Eq. (3.5) sobrepor os efeitos contrários de relaxação do banho térmico e da contribuição da interação anarmônica do termo  $H_{13}$  [Cf. Eq. (3.6c)], que dá uma contribuição nula para os casos particulares usados nos cálculos numéricos.

Enfatizamos que o efeito Fröhlich é de origem puramente quântica, isto é, ele resulta da forma planckiana das populações médias das vibrações e da energia de ponto zero de seus estados. Se se tomar o limite clássico dessas formas, resulta no cancelamento do termo não-linear que dá origem ao efeito.

Finalmente, como mostrado, o fenômeno é dependente do valor do parâmetro de acoplamento, isto é, de  $\lambda$ , mas pode acontecer ainda que com valores muito pequenos para esse parâmetro, sendo assim possível numa ampla gama de circunstâncias.

Quanto às conseqüências biológicas e a manifestação experimental do efeito Fröhlich, tem sido conjecturado<sup>(8)</sup> que a excitação no modo condensado iniciaria processos biológicos de relevância, como atração seletiva de moléculas, abertura de uma seção de DNA, etc., numa seqüência, eventualmente complicada, de eventos biológicos. Em particular poderia ser relevante à produção de divisão celular. Tem sido observado<sup>(9)</sup> aumento da taxa de divisão celular de certas culturas de fermentos após a irradiação por ondas curtas. Também é sugerido<sup>(10)</sup> que as enzimas são ativadas pelo fenômeno da conden-

sação; nesse estado se poderia ter uma redução da energia de ativação, o que explicaria seu elevado poder catalítico.

É importante mencionar-se que a excitação de modos vibracionais por processos metabólicos, essencial para o aparecimento do fenômeno, tem sido posta em evidência por meio de espalhamento Raman, no caso, em culturas de *Escherichia coli*<sup>(11)</sup>. As linhas observadas correspondem a deslocamentos Raman da ordem de  $120 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ). A população  $\nu$  do modo observado está ligada à razão entre as intensidades das linhas anti-Stokes e Stokes pela expressão:

$$R = \frac{\nu}{1 + \nu} \quad (5.1)$$

Em equilíbrio, como:

$$\nu = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad , \quad (5.2)$$

então

$$R = e^{\beta \hbar \omega} = 0.5. \quad (5.3)$$

No experimento, porém,  $R \approx 1$ , o que implica em  $\nu \gg 1$ , e muito maior que o valor em equilíbrio, o que indica — como citado acima — que em fase ativa (metabolizante) são fortemente excitadas. Experimento análogo foi realizado com células vivas de *Chlorella pyrenoidosa*, uma variedade de alga, também mostrando aumento das linhas Raman envolvidas neste caso.<sup>(12)</sup>

Outra possível evidência do efeito Fröhlich está baseada na agregação de células vermelhas do sangue.<sup>(13)</sup> Neste caso, trata-se de uma evidência indireta: se o efeito Fröhlich é acompanhado de um estado de eletreto,

segue-se uma interação elétrica de longo alcance que levaria à formação de agregados lineares, denominados de *rouleaux*. O efeito desaparece, como esperado, no caso em que a membrana celular é desorganizada pela adição de reagentes adequados e quando é retirado o suprimento de energia metabólica. Contudo, os resultados consistentes na interpretação da formação de *rouleaux* de eritrócitos humanos com base na teoria de Fröhlich não é conclusiva.<sup>(14)</sup>

A relevância fundamental da condensação tipo Bose-Einstein que o efeito Fröhlich indica parece estar ligada principalmente ao problema enigmático de como se propagam os sinais (energia) nos sistemas vivos a longas distâncias. Em matéria condensada, como são os sistemas biológicos, as interações físicas presentes levam, tipicamente, a vidas médias das excitações da ordem de picosegundos a nanosegundos. Assim, para uma velocidade de propagação típica de, digamos,  $10^6$  cm/s, o sinal se propagaria uns poucos micrômetros antes de atenuar-se. Não é este o caso, como dito acima. Resultados preliminares, a serem explorados em profundidade, mostram a notável característica de que, nestes sistemas, como resultado da característica não-linear das equações cinéticas que os governam, a excitação no condensado propaga-se com uma vida média dependente da população dos modos e que se alonga enormemente quando o limiar para o efeito Fröhlich acontecer é superado. Há indícios de que a propagação do sinal se dá na forma de uma onda solitária sem, praticamente, decaimento, tal como é sugerido por Davydov.<sup>(3)</sup> Assim, nos sistemas vivos teríamos propagação de sinais a longa distância via sólitons, que podem surgir apenas se a condensação do efeito Fröhlich tiver acontecido.<sup>(15)</sup>

Outro problema em aberto a ser abordado é aquele de determinar se, também, o efeito Fröhlich vem acompanhado da formação de um estado de eletreto como sugerido por Mascarenhas e Fröhlich<sup>(6)</sup>.

Como conclusão, podemos resumir os resultados dizendo que o efeito Fröhlich, que pode estar relacionado com aspectos biofísicos importantes em biopolímeros:

- i) ocorre na presença de um acoplamento não-linear entre as vibrações polares e o banho térmico em que estão embebidas, a constante de acoplamento podendo ser fraca;
- ii) segue-se para uma intensidade crítica de bombeamento de energia metabólico com valores aparentemente de fácil acesso;
- iii) segue-se muito rapidamente (escala de sub-nanosegundo) após início do bombeamento da energia metabólica;
- iv) o condensado pode estar acompanhado da formação de um estado metaestável de eletreto<sup>(6)</sup>, produzindo efeitos elétricos de longo alcance;
- v) existem fortes indícios<sup>(15)</sup> (a serem estudados em profundidade) de um importante efeito consistente na possibilidade de propagação de sinais no condensado com muito longa vida média (fraco decaimento) possibilitando a propagação a grandes distâncias, uma questão enigmática em biologia.

Além disso, pode-se mostrar<sup>(15)</sup> que as vibrações se propagam de maneira coerente, e então todas as características da propagação de energia bioquímica nesta espécie de biosistema assemelham-se formalmente as que se encontram para o caso de ondas eletromagnéticas em dispositivos laser.

Finalmente, enfatizamos que enfocamos esse problema teórico com um poderoso método em Termodinâmica Irreversível Estatística envolvendo a descrição a nível microscópico da Mecânica Quântica e a introdução da interpretação macroscópica com o método estatístico proporcionado pelo Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio.

Desse modo, apesar da simplicidade do modelo, podemos ganhar certo entendimento sobre os intrincados problemas biológicos via primeiros princípios em Física. Notemos o fato essencial, no presente caso, de que o fenômeno é resultado da característica não-linear de sistemas abertos suficientemente longe do equilíbrio, que podem apresentar comportamentos complexos relevantes, tal como Prigogine e a Escola de Bruxelas<sup>(5)</sup> demonstraram.

## REFERÊNCIAS

1. M. V. Vohlkenstein. *Soviet Phys. - Usp.* **16**,207(1974).
2. S. J. Webb. *Physics Reports* **60**,201(1980).
3. A. S. Davydov. *Biology and Quantum Mechanics*. Pergamon, Oxford, 1982.
4. R. Luzzi and A. R. Vasconcellos. *Fortsch. Phys. / Prog. Phys.* **38**,887(1990).
5. I. Prigogine and I. Stenges. *Order out of Chaos*. Bantam, New York, 1984;  
I. Prigogine, G. Nicolis, and A. Babloyantz. *Physics Today* **25**,28(1972);  
ibid. **25**,38(1972).
6. S. Mascarenhas. "Bioelectrets in biomaterials and biopolymers" in: *Electrets*, G. M. Sessler. Ed. Springer, 1<sup>st</sup> Ed. 1980; 2<sup>nd</sup> Ed. 1987; H. Biltz, H. Büttner and H. Fröhlich. *Z. Naturforsch. B* **36**,208(1981).
7. J. A. Tuszynski, R. Paul, R. Chatterjee and S. R. Sreenivasan. *Phys. Rev. A* **30**, 2666(1984).
8. H. Fröhlich. *Phys. Lett. A* **51**,21(1975).
9. H. Fröhlich. *Collective Phenomena* **3**,139(1981).
10. N. D. Devyatkov. *Soviet Phys. - Usp.* **16**,568(1974).
11. S. J. Webb. *Phys. Lett. A* **63**,407(1977); *Physics Reports* **60**,201(1980).
12. F. Drissler and R. M. MacFarlane. *Phys. Lett. A* **69**,65(1978).

13. S. Rowlands, L. S. Sewchand, R. E. Lovlin, J. S. Beck and E. G. Enns. *Phys. Lett. A* **82**,436(1981); S. Rowlands, L. S. Sewchand and E. G. Enns. *Phys. Lett. A* **87**,256(1982).
14. J. A. Tuszynski and E. K. Strong. *J. Biol. Phys.* **17**,19(1989).
15. A. R. Vasconcellos and R. Luzzi. *J. Theor. Biol.* (Submetido).

# APÊNDICE A

```
// FILE SNLEST.CPP*****
//Programa para as soluções estacionárias do sistema com n modos;
#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <conio.h>
#include <process.h>
#include <math.h>
#include "eqdifnrutl.h"
#include "eqdifnr.h"
#define NTRIAL 100
#define TOLX 1.0e-6
#define TOLF 1.0e-6
#define liga cout.setf(ios::showpos)
#define desliga cout.unsetf(ios::showpos)
//Parâmetros utilizados nas equações
#define T 300 //temperatura do banho K
#define w0 1.0e13 //frequência inicial Hz
#define alfa 0.19 //parâmetro da modelagem da parábola
#define qB M_PI*1.0e8 //limite da zona
#define s 1.0e5 //velocidade do som cm/s
#define M_h 6.6260754e-34 /* J.s */
#define M_hc M_h/(2*M_PI) /* J.s */
#define M_k 1.380657e-23 /* J/K */
#define beta M_hc/(M_k*T) // h/k
#define bsa beta*s*alfa
#define salfa s/alfa
#define q0 5*salfa
int N = (int) floor (1 + (q0+qB)/(salfa) );
double *q; //vetor de onda q[i]
//protótipo das funções que entram nas equações
double vq0(double q);
double gamma(double q);
double klm (double q);
double klp (double q);
void Pause();
double *S, //Alimentação
lambda; //relação entre  $|B|^2/|A|^2$ 
main(int argc, char **argv)
{
    if (argc<4) {
        clrscr();
        cout<<"Uso: SNL lambda si sf passo li lF";
        exit(0);
    }

    int i; //variáveis usadas como contadores
    double *v, //populações
            *wq, //frequências
            *mu, //quase-potenciais químicos
            *F, //lado direito da equação  $dv/dt=F(t,v)$ 
            **Jn; //Jacobiano do lado direito da equação
    //alocamos dinamicamente memória para os vários vetores
    S=vector(1,N); q=vector(1,N); wq=vector(1,N); v=vector(1,N);
    mu=vector(1,N); F=vector(1,N); Jn=matrix(1,N,1,N);
    cout.setf(ios::left);
    clrscr();
    for (i=1;i<=N;i++) {
        S[i]=0;
        q[i]= fabs(q0 - (i-1)*salfa);
        wq[i]=w0-alfa*q[i]*q[i];
        if (q[i]<1.0e-6) q[i]=0;
        cout.setf(ios::scientific);
        cout.precision(2);
        cout<<"q["<<i<<"]=" ";
        cout.width(15);
```

```

    cout.fill(' ');
    cout<<q[i]<<"\n";
    cout.unsetf(ios::scientific);
}
Pause();
//inicializa v0
for (i=1;i<=N;i++) v[i]=vq0(q[i]);
clrscr();
//imprime v0
cout<<"\n\nv0 = [ ";
for (i=1;i<=N;i++) cout<<v[i]<<" ";
cout<<"]\n\n";
cout<<"Resolvendo...\n";
double si=atof(argv[1]), sf=atof(argv[2]), passo=atof(argv[3]);
double li=atof(argv[4]);
double lf=atof(argv[5]);
//...
char *arquivo = argv[7];
ofstream popu(arquivo); //abre arquivo para as populações

for (double i=li;i<=lf;i += pi) {
    lambda = pow(10,i);
    cout<<"\n\nlambda = " << lambda << "\n";
    for (double fonte=si; fonte<=sf; fonte+=passo) {

        cout<<"Fonte = " << fonte << "\n";
        for (i=1;i<=N;i++) S[i]=pow(10,fonte); //todos os modos alimentados
        //S[6]=pow(10,fonte); //somente o primeiro modo alimentado
        //usamos o método de Newton-Raphson multidimensional para achar v
        mnewt(NTRIAL,v,N,TOLX,TOLF);
        //calculamos mu normalizado pela frequência de cada modo.
        for (i=1;i<=N;i++) {

            cout<<"v[";
            cout<<i<<"] = ";
            cout.setf(ios::scientific);
            cout.precision(3);
            cout<<v[i]<<"\n";
            cout.unsetf(ios::scientific);
        }
        //gravamos no arquivo pop.dat os resultados
        //na forma log(S) v[1] v[2] ... v[n]
        popul<<S[6]<<" ";
        for (i=1;i<=N;i++) {
            popul.setf(ios::scientific);
            popul.precision(2);
            popul<<v[i]<<" ";
            cout.unsetf(ios::scientific);
        }
        popul<<"\n";
        cout<<"\n";
    } //for fonte
} //for lambda
//fechamos o arquivo das populações
popul.close();
//liberamos memória alocada dinamicamente para os vetores
free_vector(q,1); free_vector(wq,1); free_vector(v,1);
free_vector(mu,1); free_vector(F,1); free_matrix(Jn,1,N,1); free_vector(S,1);
cout<<"\nSistema resolvido com sucesso.";
return (0);
}

double vq0 (double q)
{
    double wq;
    wq=beta*(w0-alfa*q*q);
    return (1.0/(exp(wq)-1.0));
}

double gamma(double q)
{
    double wqm, e1, e2;
    wqm=alfa*q*q-w0;

```

```

e1=exp(0.5*beta*fabs(wqm+s*q))-1.0;
e2=exp(0.5*beta*fabs(wqm-s*q))-1.0;
return(1.0/(2.0*e1*e2*vq0(q)));
}
void Pause()
{
    cout<<"\nPressione uma tecla para continuar\n";
    while ( kbhit() ) getch();
    getch();
}
void usrfun(double, double *x, double **alpha, double *bet)
{
    int i,j;
    double aux, r1;
    double a1, a2, a3, a4;
    int n1 = floor (1+qB/(salfa));
    for (i=1;i<=N;i++)
    {
        bet[i]=0;
        for (j=1;j<=N;j++)
        {
            alpha[i][j]=0;
        }
    }
    for (i=1;i<=N;i++) alpha[i][i]=-gamma(q[i]);
    for (j=1;j<=n1;j++) {
        bet[j]=S[j]-gamma(q[j])*(x[j]-vq0(q[j]));
        if ( q[j] != (salfa)/2.0 )
        {
            aux=exp(beta*s*(2*q[j]-salfa));
            a1=1.0/(1.0-aux);
            aux=exp(-beta*s*(2*q[j]-salfa));
            a2=1.0/(1.0-aux);
            r1=lambda*klm(q[j]);
            bet[j]+=r1*(a1*x[j]+a2*x[j+1]+x[j]*x[j+1]);
            alpha[j][j]+=r1*(a1+x[j+1]);
            alpha[j][j+1]=r1*(a2+x[j]);
        }
        if ( q[j] <= qB-salfa )
        {
            aux=exp(-beta*s*(2*q[j]+salfa));
            a3=1.0/(1.0-aux);
            aux=exp(beta*s*(2*q[j]+salfa));
            a4=1.0/(1.0-aux);
            r1=lambda*klp(q[j]);
            bet[j]=r1*(a3*x[j]+a4*x[j-1]+x[j-1]*x[j]);
            alpha[j][j]=r1*(a3+x[j-1]);
            alpha[j][j-1]=r1*(a4+x[j]);
        }
    }
    for (j=n1+1;j<=N;j++) {
        bet[j]=S[j]-gamma(q[j])*(x[j]-vq0(q[j]));
        aux=exp(beta*s*(2*q[j]-salfa));
        a1=1.0/(1.0-aux);
        aux=exp(-beta*s*(2*q[j]-salfa));
        a2=1.0/(1.0-aux);
        r1=lambda*klm(q[j]);
        bet[j]+=r1*(a1*x[j]+a2*x[j-1]+x[j]*x[j-1]);
        alpha[j][j]+=r1*(a1+x[j-1]);
        alpha[j][j-1]=r1*(a2+x[j]);
        if ( q[j] <= qB-salfa )
        {
            aux=exp(-beta*s*(2*q[j]+salfa));
            a3=1.0/(1.0-aux);
            aux=exp(beta*s*(2*q[j]+salfa));
            a4=1.0/(1.0-aux);
            r1=lambda*klp(q[j]);
            bet[j]=r1*(a3*x[j]+a4*x[j+1]+x[j+1]*x[j]);
            alpha[j][j]=r1*(a3+x[j+1]);
            alpha[j][j+1]=r1*(a4+x[j]);
        }
    }
}

```

```

    }
    for (j=1;j<=N;j++) bet[j]=bet[j];
}
double klm (double q)
{
    return (s/(2*alfa*q-s));
}
double klp (double q)
{
    return (s/(2*alfa*q+s));
}

//FILE SLT.CPP
//Programa para a solução temporal do sistema com n modos;
#include <iostream.h>
#include <fstream.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>
#include "eqdifnutil.h"
#include "eqdifnvr.h"
#define NTRIAL 100
#define TOLX 1.0e-4
#define TOLF 1.0e-4
#define liga cout.setf(ios::showpos)
#define desliga cout.unsetf(ios::showpos)
#define T 300 //temperatura do banho
#define w0 1.0e13 //frequência inicial
#define alfa 0.19 //parametro da modelagem da parábola
#define qB M_PI*1.0e6 //limite da zona
#define s 1.0e5 //velocidade do som
#define beta M_hc/(M_k*T) // h/k
#define bsa beta*s*alfa
#define salfa s/alfa
#define q0 5*salfa
//protótipo das funções que aparecem nas equações
int N = (int) floor (1 + (q0+qB)/(salfa) );
double *q; //vetor de onda q[]
//protótipo das funções que entram nas equações
double vq0(double q);
double gamma(double q);
double klm (double q);
double klp (double q);
void Pause();
double *S, //Alimentação
    lambda = 1.0; //relação entre |B|^2/|A|^2
void F(double, double *x, double **alpha, double *bet);
void Pause();
main(int, char **argv)
{
    clrscr();
    int i,j,k,kk;
    double *y;
    double eps,h1,t1,t2, *ystart;
    S=vector(1,N); y=vector(1,N); q=vector(1,N); ystart=vector(1,N);
    cout.setf(ios::right); cout.setf(ios::fixed); cout.precision(4);
    for (i=1;i<=N;i++) {
        S[i]=0;
        q[i]= fabs(q0 - (i-1)*salfa);
        if (q[i]<1.0e-6) q[i]=0;
        cout.setf(ios::scientific);
        cout.precision(2);
        cout<<"q["<i<<" ] = ";
        cout.width(15);
        cout.fill(' ');
        cout<<q[i]<<"\n";
        cout.unsetf(ios::scientific);
    }
}
//inicializa s, x0
for (i=1;i<=N;i++) S[i]=5000.0;
for (i=1;i<=N;i++) ystart[i]=vq0(q[i]);
//imprime x0

```

```

cout<<"ystart = { ";
for (i=1;i<=N;i++) cout<<ystart[i]<<" ";
cout<<"\n\n";
t1=0.0; t2=1.0e8; h1=0.10;
eps=atof(argv[1]);
stiff2(N, ystart, h1, t1, t2, eps);
free_vector(q,1); free_vector(y,1); free_vector(ystart,1); free_vector(S,1);
cout<<"\n Sistema resolvido com sucesso.";
return (0);
}

double vq0 (double q)
{
    double wq;
    wq=w0-alfa*q*q;
    return(1.0/(exp(beta*wq)-1));
}

double f(double q)
{
    double wqm, e1, e2;
    wqm=alfa*q*q-w0;
    e1=2*(exp(0.5*beta*fabs(wqm+s*fabs(q)))-1.0);
    e2= exp(0.5*beta*fabs(wqm-s*fabs(q)))-1.0;
    return(1.0/(e1*e2));
}

double gamma(double q)
{
    return(f(q)/vq0(q));
}

void F(double, double *x, double **alpha, double *bet)
{
    int i,j;
    double aux, r1;
    double a1, a2, a3, a4;
    int n1 = floor (1+qB/(salfa));
    for (i=1;i<=N;i++)
    {
        bet[i]=0;
        for (j=1;j<=N;j++) alpha[i][j]=0;
    }
    for (i=1;i<=N;i++) alpha[i][i]=-gamma(q[i]);
    for (j=1;j<=n1;j++) {
        bet[j]=S[j]-gamma(q[j])*(x[j]-vq0(q[j]));
        if ( q[j] != (salfa)/2.0)
        {
            aux=exp(beta*s*(2*q[j]-salfa));
            a1=1.0/(1.0-aux);
            aux=exp(-beta*s*(2*q[j]-salfa));
            a2=1.0/(1.0-aux);
            r1=lambda*k1m(q[j]);
            bet[j]=r1*(a1*x[j]+a2*x[j+1]+x[j]*x[j+1]);
            alpha[j][j]=r1*(a1+x[j+1]);
            alpha[j][j+1]=r1*(a2+x[j]);
        }
        if ( q[j] <= qB-salfa )
        {
            aux=exp(-beta*s*(2*q[j]+salfa));
            a3=1.0/(1.0-aux);
            aux=exp(beta*s*(2*q[j]+salfa));
            a4=1.0/(1.0-aux);
            r1=lambda*k1p(q[j]);
            bet[j]=r1*(a3*x[j]+a4*x[j-1]+x[j-1]*x[j]);
            alpha[j][j]=r1*(a3+x[j-1]);
            alpha[j][j-1]=r1*(a4+x[j]);
        }
    }
    for (j=n1+1;j<=N;j++) {
        bet[j]=S[j]-gamma(q[j])*(x[j]-vq0(q[j]));
        aux=exp(beta*s*(2*q[j]-salfa));
        a1=1.0/(1.0-aux);
        aux=exp(-beta*s*(2*q[j]-salfa));

```

```

a2=1.0/(1.0-aux);
r1=lambda*k1m(q[j]);
bet[j]=r1*(a1*x[j]+a2*x[j-1]+x[j]*x[j-1]);
alpha[j][j]=r1*(a1+x[j-1]);
alpha[j][j-1]=r1*(a2+x[j]);
if ( q[j] <= qB-salfa )
{
    aux=exp(-beta*s*(2*q[j]+salfa));
    a3=1.0/(1.0-aux);
    aux=exp(beta*s*(2*q[j]+salfa));
    a4=1.0/(1.0-aux);
    r1=lambda*k1p(q[j]);
    bet[j]=r1*(a3*x[j]+a4*x[j+1]+x[j+1]*x[j]);
    alpha[j][j]=r1*(a3+x[j+1]);
    alpha[j][j+1]=r1*(a4+x[j]);
}
for (j=1;j<=N;j++) bet[j]=-bet[j];
}
double k1m (double q)
{
    return (s/(2*salfa*q-s));
}
double k1p (double q)
{
    return (s/(2*salfa*q+s));
}

//FILE STIFF2.CPP
#include "eqdifnr.h"
#include "eqdifnrutil.h"
#include <fstream.h>
#include <math.h>
#define max(a,b) (((a)>(b)) ? (a):(b))
#define min(a,b) (((a)<(b)) ? (a):(b))
double abs(int n, double *y);
#define TINY 1.0E-30
stiff2(int n, double *y0, double h1, double t1, double tf, double eps)
{
    double delta, t, hn;
    double *yn, *yn1, *dy, *fyn;
    int i,j;
    yn=vector(1,n);
    yn1=vector(1,n);
    dy=vector(1,n);
    fyn=vector(1,n);
    ofstream popul("c:\\fig09.dat"); //abre arquivo para as populações
    for (i=1;i<=n;i++) yn[i]=y0[i];
    hn=h1;
    t=t1;
    double hmin = 0.0001;
    int teste=0;
    do {
        do
        {
            hn=min(hn,hmin);
            adams(n,hn,t,yn,yn1,fyn);
            for (i=1;i<=n;i++)
            {
                if (yn1[i] < 0 )
                {
                    teste=1;
                    break;
                }
            }
        }
        if (teste)
        {
            hmin=hmin/2;
            teste=0;
        }
    }
    else break;
}

```

```

    }
    while (1);
    for(i=1;i<=n;i++) dy[i]=yn1[i]-yn[i];
    delta=eps*(abs(n,yn)+*hn*abs(n,fyn)/+TINY)/abs(n,dy);
    if (delta >= 1.0) {
        t=t+hn;
        hn=hn*0.9*pow(delta,0.2);
        //grava no arquivo poptem.dat os resultados obtidos
        cout.precision(7);
        cout<<t<<" ";
        popul<<t<<" ";
        for (i=1;i<=n;i++)
        {
            yn[i]=yn1[i];
        }
    }
    else hn=hn*0.9*pow(delta,0.25);
}
while ( ( t<tf) > ( abs(n,dy) > 0.1*eps ));
popul.close();
free_vector(yn,1); free_vector(yn1,1); free_vector(dy,1); free_vector(fyn,1);
return (0);
}

```

```

//FILE LU3KSB.CPP
double soma=0.0;
for (int i=1;i<=n;i++) soma += y[i]*y[i];
return (sqrt(soma))
}

```

//FILE LU3KSB.CPP

```

void lubksb (double **a, int n, int *indx, double *b)
{
    int i, ii=0, ip, j;
    double sum;
    for (i=1;i<=n;i++) {
        ip=indx[i];
        sum=b[ip];
        b[ip]=b[i];
        if (ii)
            for (j=ii;j<=i-1;j++) sum -= a[i][j]*b[j];
        else if (sum) ii=i;
        b[i]=sum;
    }
    for (i=n;i>=1;i--) {
        sum=b[i];
        for (j=i+1;j<=n;j++) sum -= a[i][j]*b[j];
        b[i]=sum/a[i][i];
    }
}

```

//FILE LUDCMP.CPP

```

#include <math.h>
#include "eqdif\nrutil.h"
#define TINY 1.0E-20;
void ludcmp(double **a, int n, int *indx, double &d)
//Given an n x n matrix ay[1..n,1..n], this routine replaces it by the LU
//decomposition of a rowwise permutation of itself, a is output, indx[1..n]
//is an output vector which records the row permutation effected by the
//partial pivoting; d is output as +1 depending on whether the number of
//row interchanges was even or odd, respectively. This routine is used in
//combination with lubksb to solve linear equations or invert a matrix.
//
{
    int i,imax,j,k;
    double big,dum,sum,temp;
    double *vv; // vv stores the implicit scaling of each row
    vv=vector(1,n);
    d=1.0;
    for (i=1;i<=n;i++) {
        big=0.0;
        for (j=1;j<=n;j++)

```

```

        if ((temp=fabs(a[i][j])) > big) big=temp;
    if (big==0.0) nerror("Singular matrix in routine LUDCMP");
    //no non-zero largest element.
    vv[i]=1.0/big; //save the scaling
}
for (j=1;j<=n;j++) {
    for (i=1;i<=j;i++) {
        sum=a[i][j];
        for (k=1;k<=i;k++) sum -= a[i][k]*a[k][j];
        a[i][j]=sum;
    }
    big=0.0; //initialize for the search for largest pivot element.
    for (i=j;i<=n;i++) {
        sum=a[i][j];
        for (k=1;k<=i;k++)
            sum -= a[i][k]*a[k][j];
        a[i][j]=sum;
        if ( (dum=vv[i]*fabs(sum)) >= big) {
            big=dum;
            imax=i;
        }
    }
    if (j != imax) {
        for (k=1;k<=n;k++) {
            dum=a[imax][k];
            a[imax][k]=a[j][k];
            a[j][k]=dum;
        }
        d= -d;
        vv[imax]=vv[j];
    }
    indx[j]=imax;
    if (a[j][j]==0.0) a[j][j]=TINY;
    if (j!=n) {
        //Divide-se o elemento pivot
        dum=1.0/a[j][j];
        for (i=j+1;i<=n;i++) a[i][j] *=dum;
    }
}
free_vector(vv,1);
}

```

//FILE MNEWT.CPP

#include <math.h>

#include "eqdifnrutil.h"

#include "eqdifnr.h"

// Esta rotina calcula a solução de um sistema de equações não-lineares

// pelo método de Newton-Raphson. A solução inicial para cada uma das equações

#define FREERETURN (free\_matrix(alpha,1,n), free\_vector(bet,1), free\_vector(indx,1), return 1)

void mnewt(int ntrial, double x, int n, double tolx, double tolf)

//Dada uma tentativa inicial x[1:n] para uma raiz em n dimensões,

//executa ntrial passos do método Newton-Raphson para melhorar a raiz.

//Para se a raiz converge quer para os incrementos variáveis somados tolx

//quer para os valores somados da função tolf.

```

    int i, k, *indx;
    double t, errx, errf, d; **alpha, *bet;
    indx=ivector(1,n);
    alpha=matrix(1,n,1,n);
    bet=vector(1,n);
    for (k=1;k<=ntrial;k++) {
        usrfun(t,x,alpha,bet);
        errf=0.0;
        for (i=1;i<=n;i++) errf += fabs(bet[i]);
        if (errf <= tolf) FREERETURN;
        ludcmp(alpha,n,indx,d);
        lubksb(alpha,n,indx,bet);
        errx=0.0;
        for (i=1;i<=n;i++) {
            errx += fabs(bet[i]);
            x[i] += bet[i];
        }
    }

```

```

    }
    if (errx <= tolx) FREERETURN
}
FREERETURN
}

//FILE UTIL.CPP
//Utilidades usadas nos programas principais.
#include <alloc.h>
#include <stdio.h>
#include <conio.h>
#include <process.h>
void nerror (char *error_text)
{
    fprintf(stderr,"Run-time error...\n");
    fprintf(stderr,"%s\n",error_text);
    fprintf(stderr,"... voltando para o sistema operacional!\n");
    exit(1);
}
double *vector(int nl, int nh)
{
    double *v;
    v=(double *)malloc((unsigned) (nh-nl+1)*sizeof(double));
    if (!v) nerror("allocation failure in vector()");
    return v-nl;
}
int *ivector(int nl, int nh)
{
    int *v;
    v=(int *)malloc((unsigned) (nh-nl+1)*sizeof(int));
    if (!v) nerror("allocation failure in ivector()");
    return v-nl;
}
double *dvector(int nl, int nh)
{
    double *v;
    v=(double *)malloc((unsigned) (nh-nl+1)*sizeof(double));
    if (!v) nerror("allocation failure in dvector()");
    return v-nl;
}
double **matrix(int nrl,int nrh, int ncl, int nch)
{
    double **m;
    m=(double **) malloc((unsigned) (nrh-nrl+1)*sizeof(double*));
    if (!m) nerror("allocation failure 1 in matrix()");
    m -=nrl;
    for(int i=nrl;i<=nrh;i++) {
        m[i]=(double *) malloc((unsigned) (nch-ncl+1)*sizeof(double));
        if (!m[i]) nerror("allocation failure 2 in matrix()");
        m[i] -= ncl;
    }
    return m;
}
void free_vector(int *v, int nl)
{
    free((char*) (v+nl));
}
void free_vector(double *v, int nl)
{
    free((char*) (v+nl));
}
void free_matrix(double **m, int nrl, int nrh, int ncl)
{
    for(int i=nrh; i>=nrl; i--) free((char*) (m[i]+ncl));
    free((char*) (m+nrl));
}
void free_imatrix(int **m, int nrl, int nrh, int ncl)
{
    for(int i=nrh; i>=nrl; i--) free((char*) (m[i]+ncl));
    free((char*) (m+nrl));
}

```

## BIBLIOGRAFIA

- BECK, A. H. *Statistical Mechanics, Fluctuations, and Noise*. London, Arnold, 1976. cap. 10.
- BILTZ, H. BÜTTNER, H., and FRÖHLICH, H. Z. *Naturforsch.* B **36**,298(1981).
- BOGOLIUBOV, N. N. In: *Studies in Statistical Mechanics I*, Boer, J. de, and Uhlenbeck, G. E. Amsterdam, North Holland, 1962.
- BUISHVILI, L. L. and ZVIADADZE, M. D. *Physica* **59**,697(1972).
- CASH, J. R. *Stable Recursions*. London, Academic, 1979.
- CHUA, L. O. and LIN, P. M. *Computer-Aided Analysis of Electronic Circuits*. Englewood Cliffs, N. Y., Prentice Hall, 1975.
- DAVYDOV, A. S. *Biology and Quantum Mechanics*. Oxford, Pergamon, 1982.
- DEVYATKOV, N. D. *Soviet Phys.- Usp.* **16**,568(1974).
- DRISLER, F., and MACFARLANE, R. M. *Phys. Lett. A* **69**,65(1978).
- FRÖHLICH, H. *Collective Phenomena* **3**,139(1981).
- FRÖHLICH, H. *Phys. Lett. A* **51**,21(1975).
- FRÖHLICH, H. "The biological effects of microwaves and related questions". *Advances in Electronics and Electron Physics*. New York, Academic Press, 1980. v.53. p.85-162.
- FRÖHLICH, H. *Rivista Nuovo Cimento* **3**,490(1973).

- FRÖHLICH, H. *Phys. Lett.* **26A**,402(1968); *Int. Journ. Quantum Chemistry.* **2**,641(1968); *Nature.* **228**,1093(1970); *Phys. Lett.* **44A**,385(1973); *Phys. Lett.* **51A**,21(1975); *Collective Phenomena* **3**,139(1981).
- GLANSDORFF, P., and PRIGOGINE, I. *Thermodynamics of Structures, Stability and Fluctuations.* New York, Wiley Interscience, 1971.
- GREEN, M. *J. Chem. Phys.* **20**,1281(1952); *ibid.* **22**,398(1954).
- HAKEN, H. *Synergetics.* Berlin-Heidelberg, Springer, 1978.
- JAYNES, E. T. *Phys. Rev.* **106**, 620(1957); *ibid.* **108**, 171(1957); In: *The Maximum Entropy Formalism.* Tribus, M., and Levine, R. D., Cambridge, MA, MIT Press, 1978; In: *Jaynes, E. T. Papers on Probability, Statistics, and Statistical Physics.* Rosenkrantz, R. D., Dordrecht, Reidel, 1983; In: *Frontiers of Nonequilibrium Statistical Physics.* Moore, G. T., and Scully, M. O., New York, Plenum, 1986.
- KALASHNIKOV, V. P. *Teor. Mat. Fiz.* **35**,127(1978) [*Theor. Math. Phys.* (URSS) **35**,362(1978)].
- KUBO, R. *Journ. Phys. Soc. Japan* **12**, 570(1957).
- LANDSBERG, P. T. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, L 1025(1981).
- LAUCK, L., VASCONCELLOS, A. R., and LUZZI, R. *Physica A* **168**, 789(1990).
- LUZZI, R., and VASCONCELLOS, A. R. *Fortsch. Phys. / Prog. Phys.* **38**,887(1990).
- LUZZI, R., and VASCONCELLOS, A. R. *Fortschr. Phys./Prog. Phys.* **38**, 887 (1990).

- MASCARENHAS, S. "Bioelectrets: Electrets in biomaterials and biopolymers".  
In: Sessler, G. M. ed. *Electrets*. Berlin-Heidelberg, Springer, 1<sup>st</sup> Ed. 1980;  
2<sup>nd</sup> Ed. 1987.
- MILLS, R. E. *Phys. Rev. A* **28**,379(1983).
- MORI, H., OPPENHEIM, I., and ROSS, J. In: *Studies in Statistical Mechanics I*. ed. Boer, J. de, and Uhlenbeck, G. E. Amsterdam, North Holland, 1962.
- MORI, H. *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 1029(1956)
- NICOLIS, G., and PRIGOGINE, I. *Selforganization in nonequilibrium systems*. New York, Wiley Interscience, 1971.
- NICOLIS, G. "Physics of far-from-equilibrium systems and self organization",  
In: Davies, P. ed. *The New Physics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1989. p.316-347.
- PELETMINSKII, S. V., and YATSENKO, A. A. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **53**, 1327(1967) [*Soviet Phys. JETP* **26**,773(1968)].
- PRIGOGINE, I. "Structure, Dissipation and Life", In: Marvis, M. ed. *From Theoretical Physics to Biology*. Amsterdam, North Holland, 1969.
- PRIGOGINE, I. *Nature* **246**,67(1973); *Acta Phys. Austriaca*, Suppl. X, 401(1973).
- PRIGOGINE, I. NICOLIS, G., and BABLOYANTZ, A. *Physics Today* **25**,28(1972); *ibid.* **25**,38(1972).
- PRIGOGINE, I., and STENGES, I. *Order out of Chaos*. New York, Bantam, 1984.
- PRIGOGINE, I., and NICOLIS, G. *Quantum Rev. Biophys.* **4**,107(1971).

- ROWLANDS, S., SEWCHAND, L. S., LOVLIN, R. E., BECK, J. S., and ENNS, E. G. *Phys. Lett. A* **82**,436(1981).
- ROWLANDS, S., SEWCHAND, L. S., and ENNS, E. G. *Phys. Lett. A* **87**,256(1982).
- SCOTT, A. C. *Phys. Review A* **26**,578(1982); *Phys. Scripta* **25**,651(1982); The Sciences. March/April, 1990. p.28-35; Biological Excitons. In: *Dynamical Problems in Soliton Systems*. Berlin-Heidelberg, Springer, 1985.
- SHANNON, C. E., and WEAVER, W. *The Mathematical Theory of Communication*. Urbana, Univ. Illinois Press, 1948.
- TUSZYNSKI, J. A., and STRONG, E. K. *J. Biol. Phys.* **17**,19(1989).
- TUSZYNSKI, J. A., PAUL, R., CHATTERJEE, R., and SREENIVASAN, S. R. *Phys. Rev. A* **30**,2666(1984).
- UHLENBECK, G. E. *Lectures in Statistical Mechanics*. M. Kac, Ed. Am. Math. Soc., Providence, RI, 1963.
- VASCONCELLOS, A. R., ALGARTE, A. C., and Luzzi, R. *Physica A* **166**,517(1990).
- VASCONCELLOS, A. R., ALGARTE, A. C., and LUZZI, R. *Physica A*, **166**, 517(1990).
- VASCONCELLOS, A. R., and LUZZI, R. *J. Theor. Biol.* (Submetido).
- VASCONCELLOS, A. R., and LUZZI, R. A ser publicado.
- VASCONCELLOS, A. R., LUZZI, R., and GARCIA-COLIN, L. *Phys. Rev.* **43**, 6622(1991); *ibid.* **43**, 6633(1991).
- VOHLKENSTEIN, M. V. *Soviet Phys. - Usp.* **16**,207(1974).

WEBB, S. J. *Phys. Lett. A* **63**,407(1977); *Physics Reports* **60**,201(1980).

• WEBB, S. J. *Physics Reports* **60**,201(1980).

WU, T. M., and AUSTIN, S. *Phys. Lett.* **69A**, 151(1977); *Journal Theor. Biol.* **71**,209(1978)

ZUBAREV, D. N. *Neravnovesnaia Statisticheskaiia Termodinamika* (Moskwa, Izd. Nauka, 1971) [ *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. New York, Plenum, 1974)].

ZWANZIG, R. *KINAM* (México) **3**, 5(1981). "Where do we go from here." In: *Perspectives in Statistical Physics*, Ravechè, H. J. Amsterdam, North Holland, 1981.