

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Transporte Coerente em Canais Iônicos*

Nicole De March

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Sandra Prado e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento do requisito final para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2014

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Agradecimentos

Gostaria de retribuir todo o carinho e apoio que recebi durante a jornada rumo ao título de mestre, agradecendo primeiramente aos meus pais, pelo amor e pelo fato de, mesmo com o desconhecimento exato do que é o meu trabalho, sempre me apoiaram e me deram forças pra seguir em frente. Aos meus orientadores Sandra Prado e Leonardo Brunnet por toda a paciência, auxílio prestado e devo a eles meu amadurecimento como profissional e pessoa. Aos meus amigos que me receberam tão bem nesse estado do Rio Grande do Sul e me prestaram apoio nos momentos mais difíceis, como os do verão porto alegreense. Manifesto minha gratidão ao Tarso Franarin que esteve sempre ao meu lado, não deixando eu fraquejar. E por final, gostaria de agradecer aos meus amigos Alexandre Furlan, Samuel Marini e Thales Marques pela prontidão, amizade e ajuda na parte computacional.

Muito obrigada!

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Coerência quântica no transporte de energia na fotossíntese	3
1.2 Magnetorecepção em pássaros	6
2. Canal Iônico	11
2.1 Canal iônico de potássio K^+	12
2.1.1 Estrutura	12
2.1.2 Vestíbulo	14
2.2 Condução e seletividade nos canais de K^+	14
2.2.1 Estados do íon no KcsA	15
2.2.2 Barreira de desidratação	16
2.3 Coerência quântica no processo de transmissão	17
3. Ferramentas Teóricas	19
3.1 Segunda quantização	19
3.1.1 Representação pelo número de ocupação e espaço de Fock	19
3.1.2 Operadores Criação e Aniquilação	20
3.1.3 Modelos tight-binding	21
3.2 Sistema fechado	22
3.2.1 Representação de interação	26
3.3 Dinâmica dos sistemas abertos	27
3.3.1 Equações mestras na forma de Lindblad	30
4. A condutividade no canal iônico quântico	33
4.1 Coerência quântica e condutividade	33
4.1.1 Sistema fechado	34
4.1.2 Dinâmica sob ruído	38

Sumário	vi
4.1.3 Termos de fonte e sumidouro	41
4.1.4 Canal Iônico aberto	45
5. Conclusões	49
A. Processos Markovianos Quânticos	52
A.1 Dinâmica do semigrupo quântico	52
A.2 A equação mestra Markoviana quântica	54
Referências Bibliográficas	ii

Lista de Figuras

1.1	Sistemas biológicos são organizados em estruturas hierárquicas. O contínuo refinamento de ferramentas experimentais permite a investigação de cada detalhe mais fino possibilitando a descoberta de novos fenômenos. Esperamos que em um certo nível as propriedades da física quântica se tornem relevantes [9].	3
1.2	a. Diagrama do mecanismo fotossintetizante da bactéria verde sulfurosa, incluindo sua antena, sua placa de base que conduz energia, complexos FMO, e o centro de reação. b. Arranjos de BChl-a de um dos complexos de proteína-pigmento FMO através de uma difração de raio-X [15].	5
1.3	a, Esquema do mecanismo par radical para a magnetorecepção que poderia potencialmente ser empregado por pássaros como o pisco-de-peito-ruivo. Esse mecanismo ocorreria nos criptocromos, proteínas que residem na retina e é dividido em três passos. Primeiro, a transferência do elétron, induzida pela luz, de uma molécula do par radical para uma molécula receptora cria um par radical. b,c, Segundo, os estados singleto (S) e tripleto (T) se alternam devido aos acoplamentos magnéticos externos (Zeeman) e internos (hiperfina). d, Terceiro, pares de radical singleto e tripleto se recombinam em produtos singleto e tripleto, respectivamente, que são biologicamente detectáveis [15].	9
2.1	Ilustração, para um melhor entendimento da localização do filtro de seletividade do canal K^+ KcsA, partindo do nível das bactérias (esquerda) através da membrana celular e das proteínas da membrana até o filtro [41]. Observe-se o filtro de seletividade (direita) e seus quatro sítios formados por átomos de oxigênio carbonila onde um íon de potássio ou uma molécula de água pode ser aprisionado.	13

2.2	Estados estáveis de K^+ filtro de seletividade de um canal Kv1.2 [46] durante uma simulação de dinâmica molecular.	15
3.1	Representação gráfica de um conjunto de partículas carregadas na presença de um campo elétrico homogêneo. Com o intuito de relacionar esse arranjo com as propriedades de condução do filtro de seletividade de um canal iônico de K^+ KcsA, onde está indicado alguns aspectos importantes: deslocamentos positivos <i>para acima</i> , os quais simbolizam que, geralmente, o movimento dos íons é de dentro para fora da célula; uma distância média entre os íons (e as moléculas de água) constante nas escalas temporais importantes para a dinâmica; as posições entre as moléculas de água e íons de Potássio que alternam (azul), e os átomos de Oxigênio dos grupos carbonila no filtro de seletividade (vermelho), responsáveis pela coordenação dos cátions [41]. . .	25
4.1	Ocupação de cada sítio para $t = \pi \times 10^{-8}s$ versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia.	34
4.2	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 260 \times 10^8s^{-1}$ na aproximação de onda gigante com Hamiltoniano efetivo 3.31.	35
4.3	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$ na aproximação de onda gigante com Hamiltoniano efetivo 3.31.	35
4.4	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 260 \times 10^8s^{-1}$ com Hamiltoniano completo 3.23.	36
4.5	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$ com Hamiltoniano completo 3.23.	37
4.6	Condutividade G versus versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para diferentes valores de T ($\times 10^{-8}s$).	38
4.7	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$, $\gamma = 0.5 \times 10^8s^{-1}$ e $\Gamma_{th} = 0$	40
4.8	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$, $\gamma = 0$ e $\Gamma_{th} = 0.1 \times 10^8s^{-1}$	40
4.9	Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$, $\gamma = 0.5 \times 10^8s^{-1}$ e $\Gamma_{th} = 0.1 \times 10^8s^{-1}$	41

- 4.10 Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}s$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$ e $\Gamma_{th} = 0$. Para ruídos *dephasing*, em ordem crescente $\gamma = 0, 0.5 \times 10^8s^{-1}, 1.5 \times 10^8s^{-1}$ e $2 \times 10^8s^{-1}$ 42
- 4.11 Ocupação de cada sítio versus o tempo, para os parâmetros $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$, $\gamma = 0$ e $\Gamma_{th} = 0$ 43
- 4.12 Ocupação de cada sítio versus o tempo, para os parâmetros $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$, $\gamma = 0.1 \times 10^8s^{-1}$ e $\Gamma_{th} = 0$ 43
- 4.13 Ocupação de cada sítio versus o tempo, para os parâmetros $\Omega_1 = 275 \times 10^8s^{-1}$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$, $\gamma = 0$ e $\Gamma_{th} = 0.2 \times 10^8s^{-1}$ 44
- 4.14 Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}s$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$ e $\gamma = 0.5 \times 10^8s^{-1}$. Para ruídos térmicos, em ordem crescente $\Gamma_{th} = 0, 0.1 \times 10^8s^{-1}$ e $0.2 \times 10^8s^{-1}$ 45
- 4.15 Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}s$, $\Gamma_1 = \Gamma_5 = 0.1 \times 10^8s^{-1}$, $n_1 = n_5 = 1$ e $\Gamma_{th} = 0$. Para ruídos de fase, em ordem crescente $\gamma = 0, 0.5 \times 10^8s^{-1}, 1.5 \times 10^8s^{-1}$ e $2 \times 10^8s^{-1}$ 46
- 4.16 Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}$, $\Gamma_1 = \Gamma_5 = 0.1 \times 10^8s^{-1}$, $n_1 = n_5 = 1$ e $\gamma = 0.5 \times 10^8s^{-1}$. Para ruídos térmicos, em ordem crescente $\Gamma_{th} = 0, 0.1 \times 10^8s^{-1}$ e $0.2 \times 10^8s^{-1}$ 47

Resumo

Processos biológicos e efeitos quânticos parecem ocupar realidades diferentes uma vez que os organismos são constantemente sujeitos a ruídos introduzidos pelo meio. Esses ruídos tendem a destruir a coerência quântica fazendo com que processos clássicos dominem a dinâmica do sistema. Porém, recentemente, com a descoberta da ocorrência de processos coerentes no transporte de excitações em complexos fotossintéticos, a área denominada como Biologia Quântica começou a receber mais atenção. O mais intrigante é que, nesses complexos fotossintéticos, dependendo da combinação do ruído do meio com o processo coerente, um aumento na eficiência do transporte poderá ser observada. Com esses resultados, questões fundamentais como a de que sistemas biológicos poderiam tirar vantagens da Mecânica Quântica surgem naturalmente. Nesse estudo, analisamos se o tunelamento coerente poderia explicar a alta eficiência observada em um canal iônico de potássio. Plenio e colaboradores [1] argumentaram que o tunelamento coerente e o ruído *dephasing* pode explicar a alta taxa de transporte nos canais iônicos. Discutimos também se o mesmo ocorre com o ruído térmico.

Baseando-se nas hipóteses feitas por Plenio [1], analisamos o efeito do ruído térmico concluindo que o mesmo pode melhorar a condutividade, mas também pode impor restrições, uma vez que o tempo de coerência diminui severamente.

Abstract

Quantum effects and biological processes seem to occupy different realms, given that organisms are constantly subjected to noise from the environment. Noise processes tend to destroy the coherence of the system, hence classical processes are expected to dominate the dynamics. Nevertheless, with the recent discovery that coherent processes occur in the excitation energy transport in photosynthetic complexes, the area known as Quantum Biology started receiving special attention. The most interesting point here is that in these photosynthetic complexes the right interplay between noise and quantum coherence seems to improve transport efficiency. In this dissertation we investigate whether coherent tunneling could explain the high efficiency observed in ion channels. It has been argued by Plenio et al [1] that coherent tunneling and dephasing noise can explain the high conductance in ionic channels. We have analyzed whether the same occurs when thermal noise are also taken into account.

Based on Plenio et al [1] assumptions, we have analysed the effect of thermal noise to conclude that it can improve conductivity but can also impose restrictions since the coherence time is severely *diminished*.

Capítulo 1

Introdução

Sistemas biológicos são raramente analisados em termos da Mecânica Quântica. A enorme complexidade desses sistemas faz com que a análise nesse escopo seja praticamente impossível, além de hipoteticamente, desnecessária. Sistemas biológicos são sistemas abertos, já que precisam ser continuamente supridos com energia para poderem manter o estado fora de equilíbrio que a vida representa. Além do mais, as estruturas dos sistemas biológicos são tipicamente incorporadas em meios aquosos à temperatura ambiente. De maneira que é razoável esperar que tais sistemas sejam sujeitos a uma forte descoerência, ou seja, a supressão ultra rápida de fenômenos quânticos. A Biologia parece tratar de um mundo macroscópico sujeito a flutuações do meio que não podem ser controladas. De fato, efeitos quânticos e organismos vivos parecem ocupar realidades totalmente díspares. Porém, existem argumentos que vão contra essa visão de incompatibilidade entre os dois mundos. No nível proteico e de complexos moleculares, processos que são de importância fundamental para funções biológicas podem ser muito rápidos (acontecendo em tempos da ordem de picosegundos) e bem localizados (se estendendo através de alguns nanômetros, que é o tamanho típico das proteínas) podendo assim admitir que fenômenos quânticos aconteçam antes que o meio possa ter a chance de destruí-los. Além do mais, trabalhos recentes em ciência de informação quântica, por exemplo, mostraram que o ruído térmico em sistemas estacionários de não-equilíbrio podem suportar a existência de coerência quântica e o emaranhamento [2, 3].

Para entender a recente aceleração no desenvolvimento do campo da biologia quântica precisamos nos lembrar do desenvolvimento da ciência de informação quântica, cujos fundamentos teóricos tem sido estudados na década de 90. A pesquisa nessa área mostrou que seus conceitos podem fornecer vantagens reais sobre os sistemas clássicos. A física quântica oferece uma grande variedade de características que a distinguem da física clássica, e estas podem em alguns casos aprimorar a performance e as funcionalidades do sistema.

Características ondulatórias da partícula, incluindo a coerência e a interferência podem acarretar uma difusão maior ou propagação mais rápida, como é o caso do análogo quântico do caminhante aleatório. Na versão quântica o regime é balístico, isto é, a difusão é, em média, proporcional ao quadrado do tempo, enquanto que a difusão para o análogo clássico é linear com o tempo [4].

Nos últimos anos, o refinamento de ferramentas experimentais possibilitou a observação da dinâmica quântica em sistemas biológicos [5–8], uma vez que a sensibilidade desses aparelhos aos fenômenos quânticos em escalas de tempo e distância muito pequenas aumentou consideravelmente (veja Figura 1.1). Essas recentes capacidades tecnológicas têm ajudado a elevar o estudo da biologia quântica de uma tentativa amplamente teórica para um campo onde as questões, conceitos e hipóteses teóricas podem ser testados experimentalmente e sujeitos à falsificação ou verificação. Damos ênfase ao papel essencial que os experimentos desempenham na verificação dos modelos teóricos, já que somos impedidos sem eles de conhecer e controlar todos os aspectos e detalhes devido à alta complexidade e variedade estrutural biológica. Resultados obtidos por esses experimentos refinados nos guiam à novos desafios teóricos e assim estimulam o desenvolvimento de novas abordagens. Esta interação benéfica mútua entre o experimento e a teoria que garante o desenvolvimento acelerado da área.

O progresso no estudo de biologia quântica nos leva naturalmente à pergunta: existem sistemas biológicos que usam a Mecânica Quântica para realizar tarefas que não poderiam ser realizadas classicamente, ou que façam a tarefa de maneira mais eficiente do que se fosse feito da melhor maneira clássica equivalente? Em outras palavras, existem organismos que tiram vantagem da mecânica quântica para se sobressair sobre seus competidores? Os sistemas biológicos precisam ser supridos com energia para manter seus estados de não-equilíbrio. Isso exige uma vasta variedade de processos de transporte incluindo a transferência de energia de excitação, mas estendendo-se ao transporte de carga como elétrons, prótons e íons, bem como o transporte de moléculas maiores, peptídeos e proteínas [9]. De fato, o transporte desempenha um papel fundamental na biologia e assim esperamos que ao longo da evolução a Natureza tenha aprendido a fazer uso dos fenômenos quânticos para que estes permitam mais eficiência em alguma função biológica, como por exemplo o transporte, que forneça uma vantagem evolutiva.

O objetivo dessa dissertação é investigar o efeito do ruído térmico em um modelo quântico proposto por Plenio e colaboradores [1], cuja hipótese central é que o transporte do íon de potássio no canal se dá via tunelamento e que um certo grau de ruído acaba

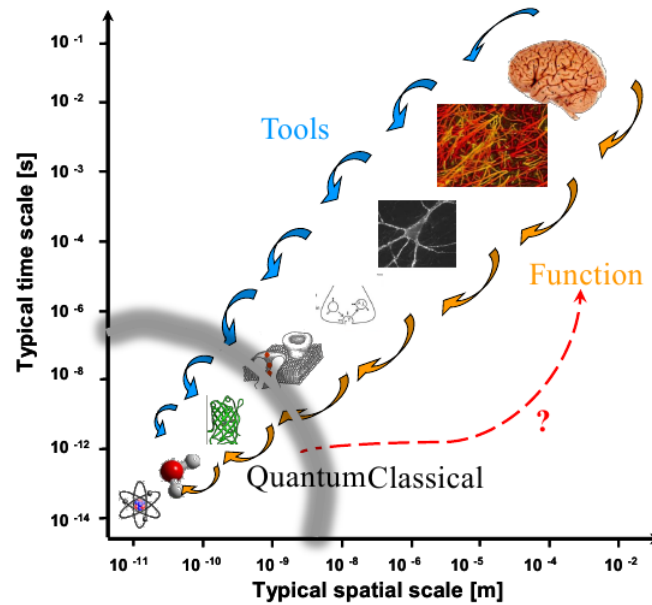


Fig. 1.1: *Sistemas biológicos são organizados em estruturas hierárquicas. O contínuo refinamento de ferramentas experimentais permite a investigação de cada detalhe mais fino possibilitando a descoberta de novos fenômenos. Esperamos que em um certo nível as propriedades da física quântica se tornem relevantes [9].*

aumentando a eficiência do processo. Mas antes exploraremos dois tipos de fenômenos que definem a área da biologia quântica atualmente: o transporte de energia no processo da fotossíntese [10, 11] e a magnetorecepção em pássaros [12–14].

1.1 Coerência quântica no transporte de energia na fotossíntese

A fotossíntese é o processo no qual plantas e bactérias recebem fótons provenientes da luz solar e a energia desses fótons é absorvida como uma excitação eletrônica. A molécula de pigmento responsável pela captação da luz é a antena. Então essa excitação é transportada de cada antena para um centro de reação onde separação de cargas de sinais opostos cria formas mais estáveis de energia química. A estrutura biológica precisa e os constituintes de pigmento usados nesse processo variam entre organismos [15]. Por exemplo, a bactéria roxa usa estruturas anelares altamente simétricas para a captação de luz,

enquanto plantas verdes e cianobactérias têm fotossistemas com clorofilas (moléculas de pigmentos que absorvem luz) que parecem ser dispostas de forma aleatória. Além disso, a maioria dos organismos fotossintetizantes utilizam combinações de moléculas de clorofila complexadas com proteínas, apenas cianobactérias e algas vermelhas usam um único cromóforo chamado de ficobilina. A diversidade nos mecanismos de captação de luz reflete a necessidade dos organismos fotossintetizantes de adaptação em resposta das diferentes condições fisiológicas e habitats naturais. Um dos exemplos mais simples e melhor estudado é o mecanismo de captação da bactéria verde sulfurosa (ver Figura 1.2). Estas possuem uma grande antena clorossomo que permite o desenvolvimento em ambientes com baixa luminosidade. A energia coletada por esses clorossomos é transferida ao centro de reação através de uma estrutura especializada chamada de complexo Fenna-Matthews-Olson (FMO). Tais complexos proteína-pigmento servem para transportar excitações eletrônicas na presença de um meio vibracional. Devido a seu tamanho relativamente pequeno e sua solubilidade em água, o complexo FMO tem atraído a atenção de muitos pesquisadores. A eficiência destes complexos e de outras unidades fotossintéticas é notável, quase todo fóton (aproximadamente 100%) que é absorvido é transferido com sucesso para o centro de reação, apesar de as excitações eletrônicas intermediárias serem de curta duração (~ 1 ns). O complexo FMO é normalmente encontrado em um trímero de três complexos onde cada complexo consiste em oito moléculas de bacterioclorofila (BChl-a). Essas moléculas são ligadas a proteínas de armação que seriam a fonte primária de ruído e descoerência, mas que também pode auxiliar protegendo as excitações coerentes no complexo e desempenhar o papel de promover a eficiência de transporte [16]. O complexo é conectado a antena clorossomo através de uma placa-base. Excitações entram no complexo vindas dessa placa-base, excitando uma das moléculas de BChl em seu primeiro estado singlete excitado. As moléculas estão próximas uma das outras ($\sim 1,5$ nm) permitindo que a energia de excitação possa ser transferida de uma molécula de BChl para outra, até que alcance o centro de reação.

Essa afirmação implica no questionamento se essa performance de transporte otimizada se encontraria num regime essencialmente clássico, ou se apesar do ruído, permaneceria firmemente num regime quântico onde a dinâmica quântica coerente seria fracamente perturbada pelo ruído. A análise dos parâmetros que tipicamente entram nas equações da dinâmica que descrevem complexos fotossintéticos revelou que a intensidade das interações dipolares é comparável a intensidade de acoplamento sistema-meio. Ou seja, a dinâmica poderia acontecer num regime que nem o ruído e nem a dinâmica quântica coerente do-

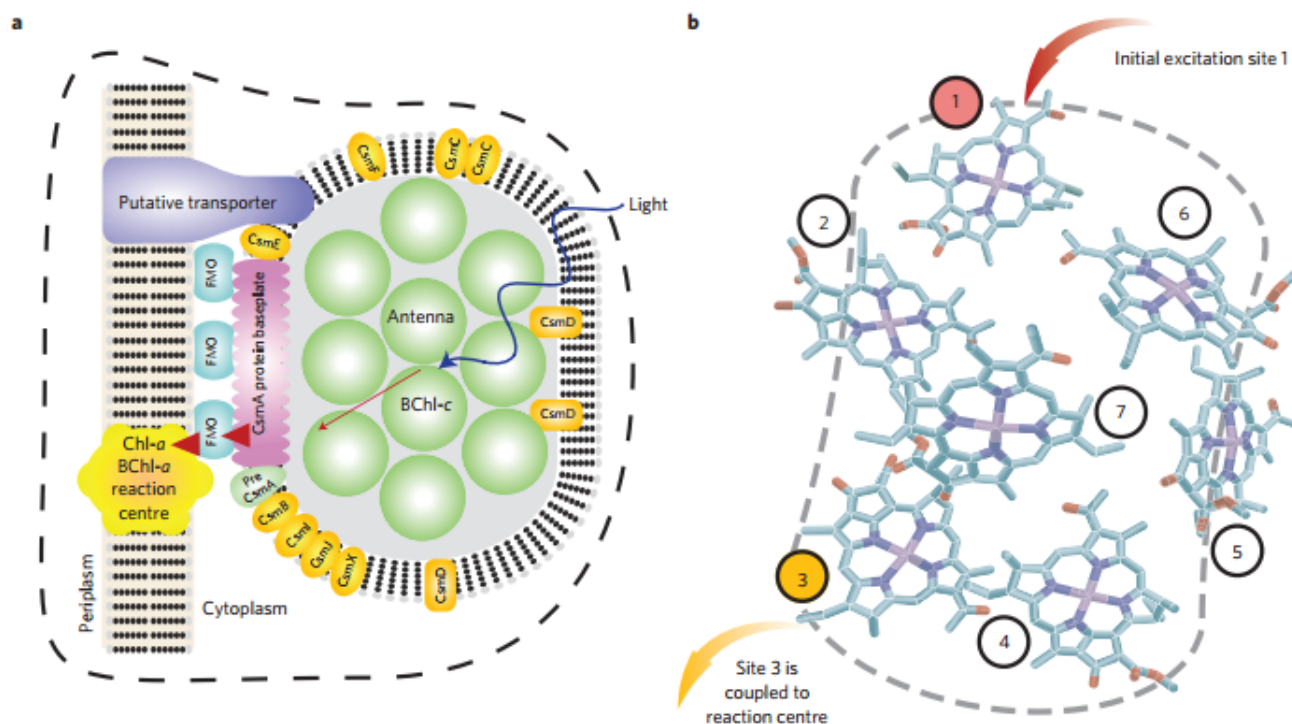


Fig. 1.2: **a.** Diagrama do mecanismo fotossintetizante da bactéria verde sulfurosa, incluindo sua antena, sua placa de base que conduz energia, complexos FMO, e o centro de reação. **b.** Arranjos de BChl-a de um dos complexos de proteína-pigmento FMO através de uma difração de raio-X [15].

minem claramente. Essa conclusão também é confirmada pelo exame das propriedades da coerência e do emaranhamento dos estados [17] e mais importante que isso, pelo estudo da dinâmica do sistema que demonstra que em escalas de distância e de tempo menores a coerência quântica é presente e em distâncias mais longas e escalas de tempo mais curtas as propriedades clássicas dominam. Isso sugere que, o regime de funcionamento ideal nesse cenário seria encontrado no meio do caminho entre o mundo clássico e o mundo quântico [9]. A Natureza pode construir e otimizar complexos de proteína-pigmento, um exemplo disto é o complexo FMO que é uma rede de transporte que explora tanto a dinâmica quântica dos seus graus de liberdades eletrônico e sua interação com um meio vibracional estruturado. O ruído que este complexo está submetido pode ser entendido como que as vibrações pudessem mudar o meio local de cada sítio da rede e conseqüentemente mudar a energia de excitação do sítio relevante. Trabalhos recentes tiveram um resultado surpreendente, ao contrário do esperado foi mostrado que a condutividade da rede de transporte de excitações

no complexo FMO exibe um máximo a uma taxa de ruído finita, onde a condutividade seria quantificada como a taxa na qual o centro de reação é povoado num estado estável dividida pela taxa na qual as excitações entram na rede de transporte [10, 11]. Ou seja, o ruído realmente poderia aumentar o transporte de excitações.

As propriedades de coerência nos estados e na dinâmica do sistema que são observáveis num experimento podem depender muito da configuração do experimento e do regime de excitação específico que o sistema é submetido. Muitos pesquisadores argumentam que nenhuma observação *in vivo* foi feita até agora. Nos experimentos, as excitações são criadas com pulsos laser. *In vivo*, as excitações são geradas pela incoerente luz solar ou através da transferência de energia de outro complexo antena. De forma que a luz incoerente suprimiria a coerência observada, fazendo com que esses pesquisadores cheguem a conclusão de que a coerência pode não ter nenhuma relevância nesses sistemas sob condições naturais [9]. Porém, este pensamento não é necessariamente correto, já que o ponto crucial é as propriedades coerentes da dinâmica sob análise e não a assinatura da coerência num sinal experimental. São as equações de movimento que determinam a performance de cada sistema individual e não são afetados pela natureza da preparação inicial ou pelas médias de ensemble que podem obscurecer a coerência observada [9]. Enquanto condições naturais não se assemelham com luz de laser, experimentos de espectroscopia com laser em amostras individuais fornecem as ferramentas mais precisas para a identificação das equações da dinâmica que governam a evolução do sistema.

1.2 Magnetorecepção em pássaros

É sabido que [18] o campo geomagnético afeta as habilidades de navegação e orientação de pássaros, mamíferos, répteis, anfíbios, peixes, crustáceos e insetos, que são bem documentadas. A habilidade que algumas espécies migratórias têm para navegar utilizando o campo magnético da Terra é chamada de magnetorecepção. O mecanismo preciso utilizado e suas características parece variar conforme o tipo de animal. Porém, o mecanismo que ativa a sensibilidade a campos magnéticos não é muito bem entendido e pelo menos duas ideias alternativas são consideradas para explicar esse fenômeno. O primeiro mecanismo é baseado nas forças exercidas em partículas de óxidos de ferro ferrimagnéticas inseridas no corpo do animal, um efeito essencialmente clássico, e o outro baseia-se em reações de radicais livres magneticamente sensíveis [12, 13, 19]. Experimentos comportamentais com pássaros como o pisco-de-peito-ruivo evidenciam que a magnetorecepção em aves [20] de-

pende do comprimento de onda da luz ambiente [21] e pode ser interrompida por campos magnéticos oscilatórios externos muito fracos [14, 22]. Juntamente com a demonstração experimental dos efeitos de campo magnético em reações de *par de radical* (como veremos a seguir) em campos magnéticos típicos da Terra [23], esses experimentos forneceram evidências para a ideia de que um mecanismo de bússola química pode estar envolvido na magnetorecepção dessas aves. Experimentos mostraram que um pigmento chamado criptocromo presente na retina dos pássaros migratórios fornece uma possível implementação fisiológica de tal mecanismo [12]. Vamos expor a ideia da bússola química baseada no mecanismo par radical e salientar que este representa um exemplo onde a interação entre a dinâmica quântica de spin de elétrons e o seu spin nuclear do meio correspondente desempenha um papel crucial (ver Figura 1.3). Um par de radicais livres são duas moléculas unidas, sendo uma chamada de doadora e a outra de receptora. O mecanismo é constituído por um par de elétrons (um elétron com a molécula doadora, e o outro elétron sendo dividido com a molécula receptora), onde o estado combinado quântico dos spins é um estado tripleto ou singleto. Se existem muitos desses pares de moléculas, então uma certa fração delas tem os pares de elétrons no estado singleto enquanto o resto está no estado tripleto. Assim, os pássaros percebem a fração de estados singletos e tripletos, captando a intensidade do campo magnético.

Por simplicidade, iremos considerar a situação onde temos um par de elétrons e o núcleo da molécula doadora. Vamos supor também que este interage com apenas um elétron do par. Então, quando o criptocromo absorve um fóton, este induz uma transferência de um elétron da molécula doadora para a receptora e desta forma temos duas moléculas com um elétron desemparelhado em cada uma, cujos spins formam um estado singleto ou tripleto. O estado resultante depende da interação dos spins dos elétrons com o campo magnético ao redor, um efeito Zeeman [24]. Consideramos que os elétrons estão no estado singleto. Neste estágio, não podemos esperar nenhuma sensibilidade a campo magnético, uma vez que o estado de spin singleto é rotacionalmente simétrico e, assim, insensível à orientação e magnitude do campo magnético externo. Desta forma, outra interação será necessária para quebrar essa simetria, fornecida pelo spin nuclear das moléculas receptora e doadora [9]. Essa interação entre o núcleo e o elétron é chamada de interação hiperfina e faz com que o estado singleto mude para qualquer estado tripleto e vice-versa. Porém o efeito médio da interação é orientar o núcleo de forma que se alinhe com a direção do campo magnético. De forma que enquanto a intensidade do campo é obtida através da fração dos estados singleto, sua direção é obtida através da orientação do spin nuclear.

O fato de interações locais entre spins eletrônicos e seus meios nucleares levarem à quebra de simetria dos estados do spin eletrônico nos dá uma primeira indicação da importância da presença do meio local. Verificou-se que a coerência do estado inicial (estado eletrônico singleto e spins nucleares não polarizados) na base formada pelos autoestados de todo o sistema na ausência do campo magnético tem o poder de prever a sensibilidade da bússola química. A principal razão disso, se deve ao fato de que as coerências presentes inicialmente no sistema e no meio irão acumular fatores de fase devido à presença de um campo magnético externo, que, por sua vez, será visto, quando observamos apenas o spin do elétron, como oscilações entre os estados singleto e tripleto. De fato, uma grande quantidade inicial de coerência nessa descrição correlaciona-se fortemente com a alta sensibilidade da bússola química e vários processos de descoerência podem decorrer disto. Esse exemplo mostra claramente a cooperação que ocorre entre a dinâmica do spin do elétron, por um lado, com a interação com o spin nuclear do meio desses elétrons, do outro, que levam à sensibilidade ao campo magnético do mecanismo par radical. Sem a presença do meio, nenhuma sensibilidade ao campo magnético seria esperada. Desta forma, uma descrição mais refinada surge quando a estrutura do spin nuclear do meio é considerada na dinâmica do sistema. Nessa perspectiva, a bússola química pode ser vista como um interferômetro quântico auxiliado pelo meio, corroborando que a magnetorecepção das aves é um exemplo de biologia quântica que se beneficia da interação sistema-meio [9, 25].

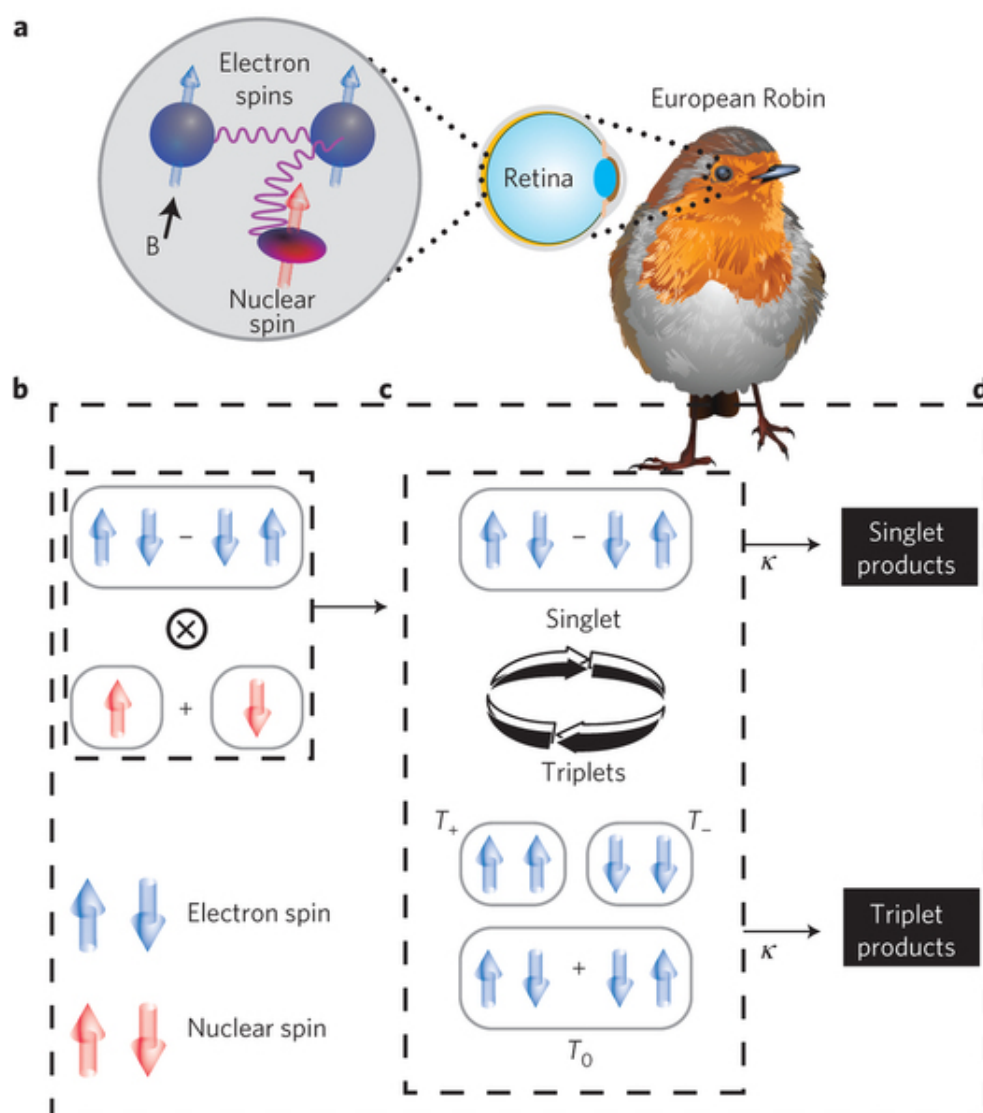


Fig. 1.3: **a**, Esquema do mecanismo par radical para a magnetorecepção que poderia potencialmente ser empregado por pássaros como o pisco-de-peito-ruivo. Esse mecanismo ocorreria nos criptocromos, proteínas que residem na retina e é dividido em três passos. Primeiro, a transferência do elétron, induzida pela luz, de uma molécula do par radical para uma molécula receptora cria um par radical. **b,c**, Segundo, os estados singleto (S) e tripleto (T) se alternam devido aos acoplamentos magnéticos externos (Zeeman) e internos (hiperfina). **d**, Terceiro, pares de radical singleto e tripleto se recombinaem em produtos singleto e tripleto, respectivamente, que são biologicamente detectáveis [15].

Capítulo 2

Canal Iônico

Muitas células são conhecidas por possuírem membranas celulares excitáveis que responderiam à variações no potencial elétrico de membrana através da resposta de tudo ou nada, como por exemplo as células nervosas e musculares. Na década de 50 e 60, Hodgkin, Huxley e Katz realizaram uma série de investigações na membrana excitável do axônio gigante de uma lula, o axônio atingia 6 mm de comprimento [26]. Estudando a propagação do sinal elétrico ao longo do axônio perceberam que quando alteravam o potencial elétrico da transmembrana do axônio além de um valor limiar específico, a permeabilidade à certos íons como Na^+ e K^+ mudava abruptamente. Mais surpreendente ainda, foi quando encontraram que as correntes para Na^+ e K^+ eram independentes uma da outra, implicando que as membranas neuronais continham canais específicos para a condução de Na^+ e K^+ . Existiria algum agente na membrana responsável por regular qual espécie de íon poderia atravessá-la e quando poderia.

Canais Iônicos são proteínas transmembrana que possuem múltiplas subunidades, cujo arranjo espacial relativo forma um poro, por onde os íons podem fluir para dentro ou para fora da célula dependendo do seu gradiente de concentração. Ou seja, os canais iônicos são passivos, dependem apenas deste gradiente de concentração, não necessitando de um fonte de energia para funcionarem. Uma grande extensão de funções celulares necessitam destes canais, estes geralmente possuem um papel chave em processos que precisam de resposta rápida na escala biomolecular. Exemplos disto são a comunicação neuronal, contração muscular, transporte epitelial e ativação das células T [27, 28].

Uma operação normal da célula é ter que manter os íons dos dois lados da membrana celular em condições de não-equilíbrio (estar com concentrações iônicas diferentes), devido à este fato, às vezes os canais iônicos precisam ter a capacidade de bloquear seletivamente o fluxo de íons. De fato, uma característica comum num grande número de canais iônicos é a presença de uma comporta (gate). As comportas de canais iônicos são responsáveis

por permitir ou não correntes de íon através do canal, são tipicamente ligadas à sensores. Sensores são partes do canal que podem detetar certas condições ou sinais, como uma mudança no potencial da transmembrana, no pH, ou mesmo se a comporta estiver sob estresse mecânico ou incidência de luz. Tais sinais são utilizados pelo canal para determinar quando os mesmos deveriam ser ativados ou desativados, a fim de permitir ou negar a passagem de íon através destes. Porém é o filtro de seletividade que será responsável por permitir a passagem de apenas um tipo específico de íon.

Na última década um grande número de canais iônicos têm sido cristalizados. Através, dos dados produzidos por cristalografia de raios-X tivemos um entendimento estrutural desses complexos proteicos a nível atômico [29–32]. Paralelamente, baseado nesses dados e usando simulações de dinâmica molecular, diferentes modelos funcionais para o mecanismo de condução e de seletividade iônica têm sido desenvolvidos [33–37]. Não obstante, observações experimentais dessa dinâmica em tempo real e no nível atômico continuam sendo um desafio [1].

2.1 Canal iônico de potássio K^+

Dentre os canais iônicos, os mais estudados foram os canais de potássio. Sua família inclui uma vasta gama de canais com diferentes conductividades e mecanismos de comporta, incluindo o canal de potássio cuja comporta opera via voltagem (voltage-gated) que é responsável por restaurar o potencial da membrana durante o curso do potencial de ação em neurônios [27]. Enquanto o mecanismo de comporta (gating) pode variar nos diferentes tipos de canais iônicos de potássio, a região do filtro de seletividade, que é o que define a natureza de um dado canal iônico, é altamente conservada tanto na sequência de aminoácidos quanto na sua estrutura. As seguintes discussões serão focadas nas propriedades do canal KcsA K^+ . KcsA, um canal bacteriano K^+ oriundo do *Streptomyces lividians*, foi o primeiro canal iônico cristalizado [29]. A descoberta da estrutura do KcsA contribuiu significativamente para o entendimento do mecanismo de condução iônica em canais iônicos e ganhou em 2003 o prêmio Nobel em química [38].

2.1.1 Estrutura

Como todos os outros canais K^+ e a maioria dos canais para cátions, KcsA é um tetrâmero composto por 4 subunidades idênticas. Cada subunidade forma duas hélices

transmembrana paralelas (Figura 2.1). As quatro subunidades associam-se formando um arranjo simétrico circundando um poro central que será o poro de condução iônica. As quatro hélices centrais que formam o poro comprimem-se umas contra as outras próximo a face citoplasmática (parte interna celular) da membrana, à semelhança dos polos de um cone invertido [39].

Filtro de seletividade

O filtro de seletividade é o nome dado à região mais estreita do poro de um canal iônico, este seleciona o íon que permeia no canal. No caso do KcsA, o filtro de seletividade é localizado na boca extra-celular da proteína, como mostrado na Figura (2.1). Neste ponto, o poro de condução iônica tem $\sim 3 \text{ \AA}$ de diâmetro, garantindo uma forte interação entre a proteína e os íons que permeiam o filtro [40]. O comprimento do filtro é de $\sim 1,2 \text{ nm}$ [1].

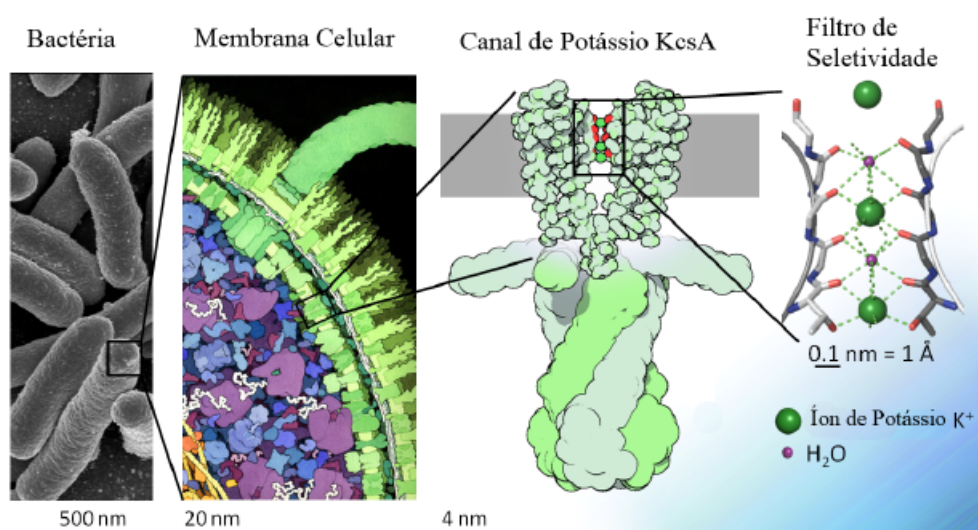


Fig. 2.1: Ilustração, para um melhor entendimento da localização do filtro de seletividade do canal K^+ KcsA, partindo do nível das bactérias (esquerda) através da membrana celular e das proteínas da membrana até o filtro [41]. Observa-se o filtro de seletividade (direita) e seus quatro sítios formados por átomos de oxigênio carbonila onde um íon de potássio ou uma molécula de água pode ser aprisionado.

O filtro de seletividade no KcsA é composto por uma sequência de 5 aminoácidos. Ana-

lisando minuciosamente a Figura (2.1) observamos 5 oxigênios por subunidade, vindos principalmente da estrutura dos grupos de carbonila do canal, que ficam de frente para o caminho de condução iônica. Essa configuração leva a uma série de mínimos (sítios de confinamento) e máximos de potencial para os íons de potássio. Em cada um desses sítios de confinamento, o íon K^+ está aprisionado por 8 átomos de oxigênio, oriundos dos grupos carbonila (2 para cada subunidade). Esse arranjo em particular é projetado de forma que os sítios de confinamento possam acomodar um íon K^+ (com um raio de 1,33 Å) facilmente, ao mesmo tempo porém, os íons de Na^+ (com um raio de 0,95 Å) são menores e ficam muito distantes dos átomos de oxigênio para que fiquem fortemente ligados ao poro [40].

2.1.2 Vestíbulo

Uma característica do canal K^+ é a presença de um cavidade preenchida de água no meio do caminho da condução iônica. Muitos canais iônicos possuem esses vestíbulos de água em um ou nos dois finais do poro de condução. O vestíbulo serve como um retrocesso dentro da proteína que efetivamente reduz a largura do poro que precisa ser atravessada pelos íons que permeiam. O canal KcsA possui um grande vestíbulo no meio do caminho através da membrana, logo abaixo do filtro de seletividade, onde o poro de condução iônica é ampliado para abastecer uma cavidade de 5 Å de raio. A cavidade é revestida por resíduos não-polares, e é larga o bastante para abrigar 50 moléculas de água.

2.2 Condução e seletividade nos canais de K^+

O filtro de seletividade do canal de potássio é capaz de selecionar 10000 vezes mais potássio do que sódio [29]. Uma vez que essa alta seletividade implica em interações energeticamente fortes entre o íon e a proteína [39], como pode o canal manter uma taxa de transporte, próxima do limite de difusão, de 10^8 íons por segundo [42]? Canais K^+ devem operar sob duas restrições: devem permitir apenas a passagem de íon K^+ , mas apesar da alta seletividade têm que conduzir rapidamente o íon. Com o intuito de entender com mais detalhe esse funcionamento do canal, investigaremos possíveis estratégias que os canais de K^+ usam para satisfazer essas duas restrições.

2.2.1 Estados do íon no KcsA

Quando a concentração de íons K^+ excede 20mM (milimol) na solução externa, o filtro de seletividade do KcsA será tipicamente ocupado por dois íons K^+ separados por uma única molécula de água [34, 43, 44]. A repulsão eletrostática é muito grande entre qualquer dois íons K^+ que estão em sítios adjacentes, em torno de 40 kcal/mol, fazendo com que seja energeticamente desfavorável para dois íons K^+ ocuparem sítios vizinhos no filtro de seletividade, e é por isso que íons que permeiam o filtro geralmente são encontrados separados pelo menos por 2 sítios. Essa fila única de água e íons de K^+ pode se encontrar entre dois estados: configuração K^+ -água- K^+ -água, nos referimos a esse estado como (1,3) usando a numeração do *binding site*, e a configuração água- K^+ -água- K^+ onde os íons estão na posição (2,4) (Figura 2.2) [45]. Nesses arranjos a separação axial dos mínimos de potencial é $\sim 0,24$ nm e a altura da barreira flutua baseada na presença ou ausência do íon num sítio particular e depende também das variações térmicas da proteína no intervalo de $\sim 1 - 5$ kcal/mol correspondente a $\sim 1,7 - 8k_B T$ [37]. Cálculos numéricos dos mapas de energia livre da condução do íon mostram que essas duas configurações de caminho energeticamente degeneradas são separadas por apenas ~ 2 kcal/mol [34]. Em temperatura ambiente, os íons alternam entre esses dois estados até que um terceiro íon provindo de uma cavidade do vestíbulo se aproxime do filtro de seletividade na posição (4). Este íon que se aproxima gera uma transição a um estado onde o filtro é ocupado por 3 íons. A alta taxa de condução de 10^8 íons por segundo é um resultado do equilíbrio entre a alta afinidade do filtro para íon K^+ e as forças eletrostáticas entre os íons K^+ . A grande afinidade para K^+ é necessária para que o canal discrimine entre K^+ e os outros cátions; porém, a repulsão entre os íons K^+ no filtro de seletividade, diminui a afinidade de *binding* dos K^+ e permite que os íons de potássio passem pelo canal a uma taxa próxima a taxa de difusão de K^+ .

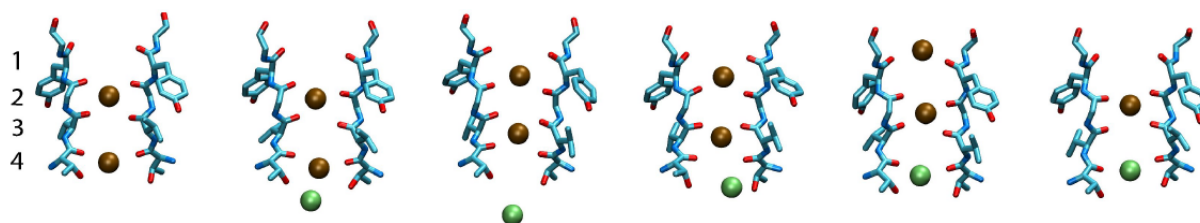


Fig. 2.2: Estados estáveis de K^+ filtro de seletividade de um canal *Kv1.2* [46] durante uma simulação de dinâmica molecular.

2.2.2 Barreira de desidratação

A função mais básica do canal iônico é regular a permeabilidade da membrana para um dada espécie de íon. No nível mais simples, canais atingem isso formando um poro de transmembrana com largura estreita que tem uma afinidade para íons de determinada carga. Dado esse cenário básico, poderíamos nos perguntar como um canal iônico poderia administrar a distinção entre determinadas espécies de íon. Além do mais, um canal que tem afinidade para íons carregados positivamente como o K^+ poderia atrair qualquer outro íon positivo também.

Um candidato óbvio para regular a seletividade iônica é o diâmetro do poro, que pode ser usado para discriminar os íons baseado em seus tamanhos. Porém, ajustar apenas o diâmetro do poro não dá ao canal liberdade o bastante para ser capaz de selecionar um íon sob os outros. Por exemplo, um canal de potássio poderia ser largo o bastante para permitir a passagem de íons com tamanho menor, como é o caso do Na^+ . Ou seja, para poder distinguir íons de cargas similares, um canal seletivo precisará selecionar por propriedades iônicas que difiram bastante de uma espécie de íon para outra. Além do raio iônico, o outro candidato para tal propriedade é a energia de solvatação em água. A energia de solvatação de um íon é a energia livre da interação entre o íon e suas moléculas de água vizinhas. Um íon dissolvido em água influencia fortemente a orientação das muitas camadas de hidratação que estão em torno do íon. Para retirar os íons da solução de água e inserí-los no canal, o canal precisa fornecer um meio que seja similar ao que o íon experienciava quando estava cercado por água. Então, mesmo assim, hipoteticamente o canal poderia ser eletrostaticamente atrativo para um íon K^+ e para um íon Na^+ , mas esses dois íons tem diferentes energias de solvatação como têm diferente energia de ligação com o canal. Por exemplo, é mais difícil para o Na^+ se dissociar da água do que para o K^+ , uma vez que o Na^+ é menor e tem contatos mais próximos com as moléculas de água [33, 42, 45]. Já que as energias de solvatação e as energias de ligação com o canal, em geral, são independentes, pequenas variações nessas duas energias podem afetar de maneira significativa a afinidade do canal com determinada espécie de íon. A interação entre o poro e o íon dentro do canal e as energias de solvatação é o que permite a passagem de uma espécie de íon ao invés de outra.

No caso do KcsA, o canal recruta íons K^+ emulando o meio composto de água visto por K^+ . Na solução, K^+ é cercado por moléculas de água que tem seus átomos de oxigênio com carga negativa apontando em direção ao K^+ . A medida que eles entram ou deixam o filtro

de seletividade do KcsA, os íons K^+ são coordenados lateralmente por quatro moléculas de água (como os oxigênio voltados para o K^+). O filtro de seletividade consiste em quatro camadas cada uma contendo anéis de 4 átomos de oxigênio negativamente carregados das proteínas provindas dos grupos carbonila da estrutura da proteína (Figura 2.1). Cada um desses anéis emulam o arranjo espacial e as cargas dos átomos de oxigênio vistos por K^+ quando ele ainda não tinha entrado no filtro.

Certamente, a magnitude das flutuações térmicas dos átomos que formam a estrutura do filtro de seletividade é grande comparada com a pequena diferença de tamanho entre Na e K, dando margem a questões fundamentais sobre a seletividade iônica. Isso sugere que a explicação tradicional sobre a seletividade iônica deveria ser re-examinada [1,47].

2.3 Coerência quântica no processo de transmissão

Nas últimas décadas uma série de autores especularam se haveria no sistema nervoso coerência quântica em escalas grandes e emaranhamento quântico. O objetivo era entender a relevância desses processos no processamento de informação ou em funções mais avançadas do cérebro [48,49]. Gostaríamos de investigar o mesmo no caso do canal iônico, se existe coerência quântica e qual seria seu papel no funcionamento do mesmo. Com os dados da estrutura do canal iônico expostos acima, podemos separar pelo menos duas situações onde a coerência quântica poderia estar envolvida no processo de transmissão iônica. Há trabalhos recentes [50–52] na área, e os argumentos da discussão que se segue serão baseados nas estimativas do trabalho de Plenio e colaboradores [1].

A primeira situação seria baseada na energia térmica dos íons, $E = k_B T/2 \approx 1,25 \times 10^{-2}$ eV, desta forma o comprimento de onda de de Broglie $\lambda_{DB} = h/\sqrt{2mE}$ associado ao potássio seria de $\sim 0,05$ nm. Uma vez que o potencial axial no filtro de seletividade tem uma periodicidade de $\sim 0,25$ nm, ou seja, 5x o tamanho do comprimento de onda de de Broglie associado ao potássio. Nesse sentido, o processo de transmissão poderia ser visto como uma difração da onda do potássio em uma rede 1D formada pela modulação da energia potencial nos sítios.

Outra maneira seria ver o processo de transmissão como o tunelamento quântico do potássio através do potencial de barreira que existe entre sítios de confinamento vizinhos. Podemos estimar a probabilidade de tunelamento, $p_{tun} = e^{-\Delta\sqrt{2m(E_0-E)}/\hbar}$, onde E é a energia do íon de potássio, m a massa do potássio, $E_0 - E$ a altura e Δ a largura da barreira de tunelamento. Usando os parâmetros do filtro de seletividade [34,37], chegamos

a uma probabilidade de tunelamento de $\sim 7 \times 10^{-5}$ para uma única tentativa. Multiplicando esse valor pela frequência de aprisionamento do íon em um potencial de um oscilador harmônico de $\sim 10^{12}$ Hz teremos uma transmissão se aproximando da taxa observada de 10^8 íons/s. Porém, é importante notar que qualquer variação nas energias envolvidas e nas dimensões estimadas alteram os parâmetros envolvidos em algumas ordens de grandeza, dado o comportamento exponencial nas probabilidades de tunelamento. Assumimos nessa estimativa que o potencial seria um poço quadrado. Além disso, podemos calcular a taxa de tunelamento para um sistema num determinado nível de energia que tem seu valor em torno do valor de energia térmica. Para isso, assumimos que o grau de excitação dentro do poço de potencial será compatível com o da energia térmica, assim podemos calcular a separação dos níveis de energia que ocorrem nos níveis que são separados devido ao tunelamento. Valores típicos ficam entre $\sim 10^5 s^{-1}$ e $\sim 10^{10} s^{-1}$ para níveis de energia próximos aos valores de energia térmica. Nessas estimativas foi assumido um potencial estático e foi ignorado qualquer modo de vibração rotacional nos grupos carbonila. Contudo, foi mostrado teoricamente [37] que se considerarmos esses modos, as barreiras de potencial poderiam baixar significativamente, ou seja, as probabilidades de tunelamento dadas acima representariam apenas um limite inferior. Tendo em vista essas estimativas, usaremos a hipótese de que a funcionalidade do filtro de seletividade dependeria de algum processo coerente. Para explicar, por exemplo, a alta taxa de condução iônica ou a taxa de seleção iônica. Uma estimativa grosseira, sugere a ordem do tempo de descoerência no canal. Essa estimativa assume que a forma dominante de ruído do canal vem do estiramento dos grupos carbonila e estima que o tempo de descoerência seria da ordem de $10^{-9} s - 10^{-8} s$. Ou seja, da mesma ordem das taxas de tunelamento esperadas, fazendo com que seja mais plausível esperarmos uma dinâmica quântica para o canal.

Capítulo 3

Ferramentas Teóricas

Nesse capítulo apresentaremos algumas das ferramentas necessárias para a descrição do modelo proposto por Plenio et al [1] para o canal iônico. Começaremos com uma introdução do método de segunda quantização, focando na metodologia e notação. Sendo uma formulação baseada na álgebra de operadores criação e aniquilação, a segunda quantização fornece uma forma compacta de representar as excitações presentes num espaço de um ou mais corpos. As próximas seções serão dedicadas à dinâmica de um sistema quântico que está em contato com um meio externo. Para isto analisaremos primeiramente o sistema fechado, visando mostrar as diferenças decorrentes da mudança da descrição da dinâmica quando passamos para o sistema aberto.

3.1 Segunda quantização

3.1.1 Representação pelo número de ocupação e espaço de Fock

Para ilustrarmos a representação pelo número de ocupação vamos considerar um estado de 3 partículas fermiônicas, onde apenas os estados de partícula única 2, 4 e 6 estão ocupados. Como estamos tratando de férmions, esse número só poderá ser 0 ou 1. Desta forma, podemos escrever na representação pelo número de ocupação como: $|0_1, 1_2, 0_3, 1_4, 0_5, 1_6, 0_7, 0_8, \dots\rangle$ ou $|0, 1, 0, 1, 0, 1, 0, 0, \dots\rangle$. Nessa nova representação os estados da base do \mathcal{F}^N são especificados por $|n_1, n_2, \dots\rangle$, onde $\sum_i n_i = N$. Qualquer estado $|\Psi\rangle$ em \mathcal{F}^N pode ser obtido por uma superposição linear

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum n_i = N} c_{n_1, n_2, \dots} |n_1, n_2, \dots\rangle. \quad (3.1)$$

Se quisermos sair da condição de um número fixo de partículas N , podemos ter um espaço de Hilbert grande o bastante para acomodar um estado com um número indeter-

minado de partículas

$$\mathcal{F} \equiv \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{F}^N \quad (3.2)$$

Note que a soma direta contém uma contribuição de \mathcal{F}^0 , conhecido como o espaço do vácuo. Esse é um espaço de Hilbert unidimensional que descreve o setor onde não há partículas presentes. Esse estado de base normalizado, o estado do vácuo, é indicado como $|0\rangle$. O espaço \mathcal{F} é chamado de espaço de Fock e este define a principal construção algébrica que é utilizada na Mecânica Quântica de muitos corpos. Considerar um sistema de muitos corpos seria o tratamento ideal para a dinâmica que ocorre no canal iônico quântico, porém, devido à dificuldades numéricas e teóricas, nosso modelo será de partícula única.

3.1.2 Operadores Criação e Aniquilação

Nesta seção introduziremos um conjunto de operadores lineares que atuam no espaço de Fock: os operadores criação e aniquilação. Esses operadores criam e destroem partículas que estão em estados específicos de partícula única. Assim, definiremos o operador criação $a_i^\dagger: \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ como

$$a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv (n_i + 1)^{1/2} (-1)^{s_i} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \quad (3.3)$$

onde $s_i = \sum_{j=1}^{i-1} n_j$. Como vamos tratar o caso fermiônico nesse trabalho, os números de ocupação n_i devem ser entendidos como mod2. Especificamente, $(1 + 1) = 0 \pmod{2}$, ou seja, a aplicação de a_i^\dagger num estado com $n_i = 1$ aniquila esse estado. Notamos através dessa definição que é possível gerar qualquer base de \mathcal{F} se aplicarmos repetidas vezes o operador criação no estado de vácuo.

Se considerarmos dois operadores a_i^\dagger e a_j^\dagger para $i \neq j$, utilizando (3.3), podemos verificar que $(a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger) |n_1, n_2\rangle = 0$. Funcionando para qualquer vetor base, essa relação implica que $\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0$. Para o caso $i = j$, aplicando duas vezes a_i^\dagger em qualquer estado levaremos à sua aniquilação.

Para introduzirmos o operador destruição precisaremos fazer o Hermitiano adjunto $(a_i^\dagger)^\dagger = a_i$ do operador criação e tirar o complexo conjugado de todos os elementos da matriz de base da Eq. (3.3):

$$\begin{aligned} \langle n_1, \dots, n_i, \dots | a_i^\dagger | n'_1, \dots, n'_i, \dots \rangle &= (n'_i + 1)^{1/2} (-1)^{s'_i} \delta_{n_1, n'_1} \dots \delta_{n_i, n'_i+1} \dots \\ \Rightarrow \langle n'_1, \dots, n'_i, \dots | a_i | n_1, \dots, n_i, \dots \rangle^* &= (n_i)^{1/2} (-1)^{s_i} \delta_{n'_1, n_1} \dots \delta_{n'_i, n_i-1} \dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

Funcionando para todo bra $\langle n'_1, \dots, n'_i, \dots |$, a última linha de 3.4 nos mostra que

$$a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i^{1/2} (-1)^{s_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \quad (3.5)$$

a relação que identifica a_i como um operador que aniquila partículas. Podemos concluir que a ação do operador criação $a^\dagger : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}^{N+1}$ aumenta o número de partículas por um, enquanto o operador aniquilação $a : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}^{N-1}$ diminui uma partícula; a aplicação do operador aniquilação no estado de vácuo $a_i |0\rangle = 0$, aniquila este. Como vamos tratar de um modelo de partícula única, nosso espaço será composto ou por uma partícula ou pelo estado do vácuo. Com as relações 3.3 e 3.5 podemos mostrar que $\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}$. Juntas, mostramos que os operadores criação e aniquilação, no caso fermiônico, satisfazem as relações algébricas:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \{a_i, a_j\} = 0, \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0. \quad (3.6)$$

3.1.3 Modelos tight-binding

Para introduzirmos um sistema de elétrons fortemente ligados (tight-binding), vamos considerar uma rede unidimensional de átomos igualmente espaçados de tal forma que fiquem numa condição próxima a de átomos isolados e analisaremos a dinâmica de um elétron nessa rede. Para formular uma teoria microscópica de interações, torna-se conveniente expandir o Hamiltoniano numa base local que reflita os estado do orbital atômico do átomo isolado. Tal representação pode ser feita pela base dos estados de Wannier definida por

$$|\psi_{\mathbf{R}n}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{B.Z.} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle, \quad |\psi_{\mathbf{k}n}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{R}n}\rangle, \quad (3.7)$$

onde \mathbf{R} seria a coordenada dos centros da rede, e $\sum_{\mathbf{k}}^{B.Z.}$ representa uma soma sobre todos os momenta \mathbf{k} [53]. Estes estados de Wannier formam uma base ortonormal para o espaço de Hilbert para partícula única, ou seja, a transformação entre o espaço real e a representação de Wannier é unitária, $|\mathbf{r}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} |\psi_{\mathbf{R}}\rangle \langle \psi_{\mathbf{R}}|\mathbf{r}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) |\psi_{\mathbf{R}}\rangle$. Como tal, induz uma transformação

$$a^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}) a_{\mathbf{R}}^\dagger \equiv \sum_i \psi_{\mathbf{R}_i}^*(\mathbf{r}) a_i^\dagger, \quad (3.8)$$

entre o espaço real e os operadores da base do espaço de Wannier, respectivamente. Na segunda representação, seguindo uma convenção comumente utilizada na literatura, cha-

mamos as coordenadas dos centros da rede $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_i$ pelo índice de contagem $i = 1, \dots, N$. De maneira similar, a transformação unitária entre os estados de Bloch e de Wannier 3.7 induz à uma transformação de operadores

$$a_{\mathbf{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} a_i^\dagger, \quad a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}}^{B.Z.} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} a_{\mathbf{k}}^\dagger. \quad (3.9)$$

Assim, podemos usar a fórmula de transformação 3.8 e 3.9 para introduzir o Hamiltoniano na representação de Wannier:

$$\mathcal{H} = \sum_i \epsilon_0 a_i^\dagger a_i + \sum_{i,i'} t_{ii'} a_i^\dagger a_{i'} \quad (3.10)$$

com $t_{ii'} = t_{i'i}$ real. Esses coeficientes $t_{ii'}$ são chamados de "elementos da matriz de tunelamento" que seria a taxa de pulo do sítio i para o sítio i' , uma vez que $a_i^\dagger a_{i'}$ aniquila um elétron no sítio $R_{i'}$ e cria um no sítio R_i , dessa maneira o elétron salta de $R_{i'}$ para R_i . Esse Hamiltoniano representa a energia cinética do elétron e pode ser escrito como

$$\frac{H}{\hbar} = \sum_{k=1}^N \omega_k(t) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \sum_{k \neq l} c_{k,l}(t) \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{l}} + a_{\mathbf{l}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right), \quad (3.11)$$

com taxas de pulo $c_{k,l}(t)$ e energias dos sítios $\hbar\omega_k(t)$, que podem mudar através dos sítios e no tempo.

3.2 Sistema fechado

Na Mecânica Quântica o comportamento de um sistema *isolado* ou *fechado* é descrito pela equação de Schrödinger. Por definição, um sistema desse tipo é aquele que não troca informação (energia e/ou matéria) com outro sistema quântico. Desta forma, se o sistema isolado está em algum estado puro $|\Psi(t)\rangle \in \mathcal{H}$ num tempo t , onde \mathcal{H} indica o espaço de Hilbert do sistema, a evolução temporal desse estado será governada por

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} H(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (3.12)$$

onde $H(t)$ é o operador Hamiltoniano do sistema. No caso de estados misturados $\rho(t)$ a última equação naturalmente nos induz à

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \rho(t)], \quad (3.13)$$

que é alguma vezes chamada de equação de von Neumann ou equação de Liouville-von Neumann, principalmente utilizada no contexto de física estatística.

Uma vez que a equação de Schrödinger é linear, sua solução é dada por uma família de operadores de evolução $U(t, r)$,

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle, \quad (3.14)$$

onde $U(t_0, t_0) = I$. Utilizando 3.14 e substituindo em 3.12 podemos verificar facilmente que $U(t, t_0)$ é um operador unitário, ou seja $U(t, t_0)^\dagger U(t, t_0) = U(t, t_0)U(t, t_0)^\dagger \equiv I$.

De acordo com essas definições pra estados puros, a evolução da matriz densidade $\rho(t)$ seria dada por

$$\rho(t_1) = U(t_1, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t_1, t_0). \quad (3.15)$$

Também podemos escrever essa relação como

$$\rho(t_1) = \mathcal{U}_{(t_1, t_0)} [\rho(t_0)], \quad (3.16)$$

onde $\mathcal{U}_{(t_1, t_0)}$ é um superoperador linear que age como

$$\mathcal{U}_{(t_1, t_0)} [\cdot] = U(t_1, t_0) [\cdot] U^\dagger(t_1, t_0). \quad (3.17)$$

A forma específica do operador evolução depende das propriedades do Hamiltoniano. No caso mais simples, onde H é independente do tempo (sistema conservativo), a solução formal da equação de Schrödinger é diretamente obtida como

$$U(t, t_0) = \exp(-i(t - t_0)H/\hbar). \quad (3.18)$$

Quando H depende do tempo (sistema não conservativo) podemos formalmente escrever a evolução como uma expansão de Dyson,

$$U(t, t_0) = \mathcal{T} \exp\left(\frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t H(t') dt'\right). \quad (3.19)$$

onde \mathcal{T} é o operador de ordenamento temporal.

No trabalho [1], é considerada uma cadeia linear de sistemas de dois níveis acoplados, onde cada um dos sítios representa uma configuração específica do filtro de seletividade no canal iônico. Ou seja, se um sítio k é populado i.e., fica no estado $|1\rangle_k$, essa configuração

está ativa. De outra maneira, se o estado é $|0\rangle_k$, essa configuração é não ativa ou não participante da condução iônica.

Vamos utilizar a estrutura e os dados apresentados no capítulo 2 para o filtro de seletividade, onde 8 oxigênios dos grupo carbonila delimitam os sítios pelos quais a configuração potássio-água irá se deslocar. Sendo assim, modelaremos o filtro como uma cadeia linear de 5 sítios ($N = 5$) onde as excitações podem ser trocadas entre vizinhos mais próximos, e o Hamiltoniano que descreve a dinâmica será do tipo tight-binding. Essa aproximação é razoável para o transporte de íons, uma vez que os íons raramente escapam lateralmente pelas paredes do canal [1], conservando, portando, o número de partículas ao longo do canal.

Na técnica eletrofisiológica chamada *patch clamp*, é possível submeter os íons no canal a potenciais constantes e tempo-dependentes devido a campos elétricos aplicados [1]. Essa técnica pode ser bem controlada [54], e além disso possibilita a mudança do meio onde os íons ficam imersos. Mesmo que um sítio no modelo não represente *per se* uma posição específica dos íons no filtro de seletividade, a presença dos campos elétricos afetará o movimento iônico e, conseqüentemente, as configurações. A fim de modelar essa situação, podemos considerar o Hamiltoniano de N íons de carga q , na presença dos campos, assim

$$\mathcal{H} = -q \sum_{k=1}^N r_k E_k. \quad (3.20)$$

Para simplificar o modelo, podemos pensar em íons (moléculas de água) equidistantes a uma distância r_0 que estão sujeitos a um campo uniforme \vec{E} mostrado na Figura 3.1.

Neste caso, é possível escrever

$$\sum_{k=1}^N r_k = r_0 \sum_{k=1}^N k a_k^\dagger a_k. \quad (3.21)$$

Conforme mencionado acima, o campo elétrico $E \equiv \|\vec{E}\|$ tem partes DC e AC tais que $E = E_0 + E_1 \cos \omega t$, onde ω é uma frequência externa. Usando (3.20) e (3.21), obtemos

$$H = \sum_{k=1}^N \hbar (\Omega_0 + \Omega_1 \cos \omega t) k a_k^\dagger a_k, \quad (3.22)$$

onde $\Omega_0 = -qr_0 E_0/\hbar$ e $\Omega_1 = -qr_0 E_1/\hbar$.

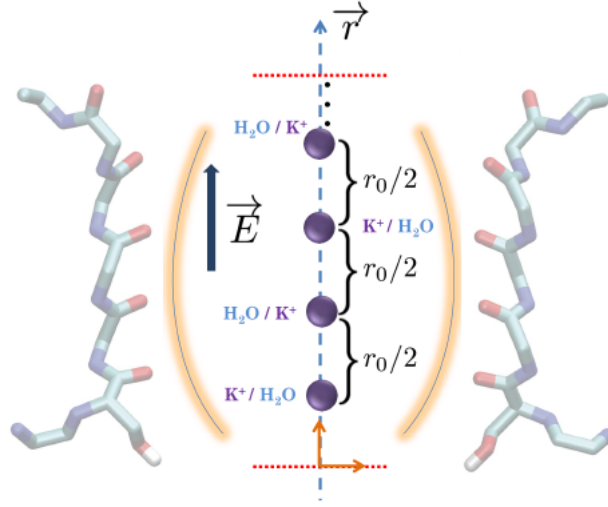


Fig. 3.1: Representação gráfica de um conjunto de partículas carregadas na presença de um campo elétrico homogêneo. Com o intuito de relacionar esse arranjo com as propriedades de condução do filtro de seletividade de um canal iônico de K^+ KcsA, onde está indicado alguns aspectos importantes: deslocamentos positivos para acima, os quais simbolizam que, geralmente, o movimento dos íons é de dentro para fora da célula; uma distância média entre os íons (e as moléculas de água) constante nas escalas temporais importantes para a dinâmica; as posições entre as moléculas de água e íons de Potássio que alternam (azul), e os átomos de Oxigênio dos grupos carbonila no filtro de seletividade (vermelho), responsáveis pela coordenação dos cátions [41].

Para este caso, a parte coerente da dinâmica é governada pelo Hamiltoniano

$$H = \sum_{k=1}^N \hbar (\Omega_0 + \Omega_1 \cos \omega t) k a_k^\dagger a_k + \sum_{k=1}^{N-1} \hbar c \left(a_k^\dagger a_{k+1} + a_k a_{k+1}^\dagger \right), \quad (3.23)$$

onde a_k^\dagger (a_k) são os operadores criação e aniquilação para o sítio k , $\hbar\Omega_0$ é a diferença de energia entre sítios adjacentes e c é taxa de tunelamento entre os sítios, que nesse caso assumiremos constante através da cadeia, ou seja, $t_{i'v} = c$.

Cada uma dessas configurações está num poço efetivo de potencial e é separada de outra configuração por uma barreira de potencial que pode ser atravessada através do processo de tunelamento ou de ativação térmica [47].

3.2.1 Representação de interação

Sendo o objetivo entender a dinâmica do sistema, é estudada a representação de interação do modelo. Para isso, vamos separar o Hamiltoniano 3.23 em duas partes

$$H = \underbrace{\sum_{k=1}^N \hbar (\Omega_0 + \Omega_1 \cos \omega t) k a_k^\dagger a_k}_{H(t)} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N-1} \hbar c (a_k^\dagger a_{k+1} + a_k a_{k+1}^\dagger)}_{H_0}, \quad (3.24)$$

ou seja, na parte que depende do tempo e a parte livre que é correspondente ao tunelamento. Utilizando 3.19 derivamos o operador

$$\begin{aligned} U(t) &= \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \sum_{k=1}^N \int_0^t dt' H(t') \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' (\Omega_0 + \Omega_1 \cos \omega t') k a_k^\dagger a_k \right\} \\ &= \prod_{k=1}^N \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \left(\Omega_0 t + \frac{\Omega_1}{\omega} \sin \omega t \right) k a_k^\dagger a_k \right\} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Se definirmos $A(t) = -\Omega_0 t - (\Omega_1/\omega) \sin(\omega t)$, onde mudamos para a representação de interação, utilizando 3.25, através da transformação

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{-iA(t) \sum_k k a_k^\dagger a_k} |\psi(t)\rangle. \quad (3.26)$$

Nessa representação de interação, a dinâmica é governada pelo Hamiltoniano

$$H_I = \sum_{k=1}^{N-1} \hbar c \left(e^{-iA(t)} a_k^\dagger a_{k+1} + e^{iA(t)} a_k a_{k+1}^\dagger \right), \quad (3.27)$$

onde as taxas de acoplamento são agora dependentes do tempo. Ou seja, no limite de cadeias muito longas, cadeias hipoteticamente infinitas, o Hamiltoniano acima exhibe o fenômeno coerente de localização dinâmica ou supressão dinâmica do tunelamento [55,56]. Como podemos observar nessa mudança de representação as energias que dependem do sítio desaparecem devido a intensidade de acoplamento dependente do tempo entre sítios vizinhos.

Usando a função geradora para as funções de Bessel ordinárias J_n de ordem inteira [56],

$$e^{iz \sin \phi} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\phi} J_n(z), \quad (3.28)$$

obtemos

$$H_I = \hbar c \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ e^{i(n\omega - \Omega_0)} (-1)^n J_n \left(\frac{\Omega_1}{\omega} \right) a_k^\dagger a_{k+1} + h.c. \right\}. \quad (3.29)$$

Mas, se $\Omega_0 = n\omega$, podemos fazer uma aproximação de onda gigante [57], obtendo o resultado

$$\frac{H_I}{\hbar} = c \sum_{k=1}^{N-1} \left\{ (-1)^{\frac{\Omega_0}{\omega}} J_{\Omega_0/\omega} \left(\frac{\Omega_1}{\omega} \right) a_k^\dagger a_{k+1} + h.c. \right\}. \quad (3.30)$$

Para $\frac{\Omega_0}{\omega} = 2s$, $s \in \mathbb{N}$ (par) temos

$$\frac{H_I}{\hbar} = c \sum_{k=1}^{N-1} \left\{ J_{2s} \left(\frac{\Omega_1}{\omega} \right) a_k^\dagger a_{k+1} + h.c. \right\}. \quad (3.31)$$

A única diferença entre H_0 de (3.24) e (3.31) é que no último, a taxa de tunelamento efetiva c^{eff} aparece no lugar de c . Assim, obtemos a relação

$$c^{eff} = c J_{2s} \left(\frac{\Omega_1}{\omega} \right). \quad (3.32)$$

Ou seja, podemos ver por 3.32 que se $2s$ para algum $n \in \mathbb{Z}$ e Ω_1/ω coincidir com o zero da função de Bessel J_n , então a evolução do pacote de onda se torna periódica no tempo e o espalhamento do pacote de onda e conseqüente o transporte é suprimido, uma vez que o tunelamento efetivo vai para zero.

3.3 Dinâmica dos sistemas abertos

A fim de descrever um sistema aberto, vamos decompor o espaço total de Hilbert em dois subespaços quânticos \mathcal{S} e \mathcal{E} , onde \mathcal{S} seria o subsistema quântico de interesse acoplado ao meio \mathcal{E} , tendo assim o espaço $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathcal{S}} \otimes \mathcal{H}_{\mathcal{E}}$. Desta forma, os estados do subsistema \mathcal{S} irão mudar como consequência da sua dinâmica interna e da interação com o meio.

Como ferramenta para a descrição da dinâmica, vamos utilizar equações mestras que nos levam diretamente à evolução temporal da matriz densidade reduzida $\rho_{\mathcal{S}}(t)$. A vantagem dessas equações é que não precisamos determinar primeiramente a dinâmica da combinação total sistema-meio ou ter que tomar o traço sobre todos os graus de liberdade do meio. O uso dessa abordagem é dado por duas razões. A primeira é de que geralmente não estamos interessados na dinâmica do meio ou na da combinação sistema-meio, mas sim na *influência*

que o meio exerce no nosso sistema de interesse. A segunda razão é a dificuldade de se determinar analiticamente a evolução temporal da matriz densidade sendo na maioria das vezes impossível [4]. Em tais casos, podemos usar esquemas de aproximação que nos conduzam à equações mestras que descrevam a evolução *aproximada* da matriz densidade reduzida.

Diferentemente do que ocorre na dinâmica da matriz densidade de um sistema fechado, a equação de evolução para a matriz densidade reduzida geralmente é não-unitária, uma vez que a interação com o meio tipicamente mudará o grau de coerência presente no sistema. Formalmente falando, já que a operação traço utilizada para obter a matriz densidade reduzida é uma operação não-unitária, a equação mestra deverá também ser não-unitária.

Se o estado do sistema total é descrito por uma matriz densidade $\rho_{\mathcal{SE}}$, a matriz densidade reduzida $\rho_{\mathcal{S}}$ pode ser obtida via

$$\rho_{\mathcal{S}}(t) = Tr_{\mathcal{E}} \{ \rho_{\mathcal{SE}}(t) \} \equiv Tr_{\mathcal{E}} \{ U(t) \rho_{\mathcal{SE}}(0) U^\dagger(t) \}, \quad (3.33)$$

onde $U(t)$ seria o operador evolução-temporal para o sistema composto \mathcal{SE} . Como é evidente de 3.33, esta aproximação exige inevitavelmente que primeiro determinemos a dinâmica $\rho_{\mathcal{SE}}(t)$ do sistema total \mathcal{SE} antes de podermos chegar na descrição reduzida através da operação do traço.

Já no formalismo de equação mestra, calculamos $\rho_{\mathcal{S}}(t)$ diretamente de uma expressão do tipo

$$\rho_{\mathcal{S}}(t) = V(t) \rho_{\mathcal{S}}(0), \quad (3.34)$$

onde o operador $V(t)$ é chamado de *mapa dinâmico* que gera a evolução de $\rho_{\mathcal{S}}(t)$. Já que $V(t)$ representa um operador que atua em outro operador, dizemos que este é um "superoperador" [4]. A equação 3.34 é chamada de equação mestra para $\rho_{\mathcal{S}}(t)$, e representa a forma mais geral que uma equação mestra possa ter.

Evidentemente, se a equação mestra é exata, então 3.33 e 3.34 devem ser equivalentes por definição, ou seja, teremos a identidade

$$V(t) \rho_{\mathcal{S}}(0) \equiv Tr_{\mathcal{E}} \{ U(t) \rho_{\mathcal{SE}}(0) U^\dagger(t) \}, \quad (3.35)$$

e a equação mestra seria nada menos do que reescrever 3.33. Portanto, só teremos a eficácia da equação mestra se fizermos alguns pressupostos a respeito dos estados do sistema-meio e da dinâmica. Tais pressupostos nos permitem determinar a evolução temporal aproximada

de $\rho_S(t)$ mesmo quando é impossível de se calcular a dinâmica global exata de $\rho_{SE}(t)$. Na verdade, vamos nos restringir a equações mestras que podem ser escritas como equações diferenciais de primeira ordem locais no tempo, ou seja, que podem ser escritas na forma

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = \mathcal{L}[\rho_S(t)] = -i[H'_S, \rho_S(t)] + \mathcal{D}[\rho_S(t)]. \quad (3.36)$$

Esta equação é local no tempo no sentido que a mudança de $\rho_S(t)$ no tempo t depende apenas de $\rho_S(t)$ estimado para o tempo t , mas não depende do mesmo em outros tempos $t' \neq t$. O superoperador \mathcal{L} que aparece em 3.36 atua em $\rho_S(t)$ e tipicamente depende do estado inicial do meio e de diferentes termos no Hamiltoniano. Para transmitir a intuição física que está por trás deste superoperador, \mathcal{L} foi decomposto em duas partes:

1. Uma parte unitária que é dada pelo comutador de Liouville-von Neumann com o Hamiltoniano H'_S . É importante ressaltar que no geral este Hamiltoniano não é idêntico ao Hamiltoniano livre sem perturbação H_S de \mathcal{S} que geraria a evolução de \mathcal{S} na ausência do meio, uma vez que a presença do meio frequentemente perturba o Hamiltoniano livre, levando a renormalização dos níveis de energia do sistema. Enfatizamos que esse efeito (muitas vezes chamado de contribuição *Lamb-shift*) não está associado com a evolução não-unitária induzida pelo meio, mas só altera a parte unitária da dinâmica reduzida.
2. Uma parte não-unitária $\mathcal{D}[\rho_S(t)]$ que representa a descoerência (e possivelmente representa também a dissipação) devido ao meio.

Se a evolução do sistema é completamente unitária, teremos $\mathcal{D}[\rho_S(t)] = 0$, e 3.36 simplesmente se torna

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = \mathcal{L}[\rho_S(t)] = -i[H'_S, \rho_S(t)]. \quad (3.37)$$

Essa equação difere da equação padrão Liouville-von Neumann para o sistema fechado uma vez que temos o Hamiltoniano do sistema *meio-shifted* H'_S ao invés do Hamiltoniano sem perturbação H_S [4].

3.3.1 Equações mestras na forma de Lindblad

As equações mestras na forma de Lindblad são um tipo particular de equações mestras Markovianas (mais detalhes no apêndice A). Elas surgem para que a equação mestra garanta a positividade da matriz densidade reduzida para todos os tempos, ou seja, que

$$\langle \psi | \rho_S(t) | \psi \rangle \geq 0 \quad (3.38)$$

para qualquer estado puro $|\psi\rangle$ do sistema \mathcal{S} e para todos os tempos t . Essa condição é fisicamente razoável, uma vez que gostaríamos de interpretar os elementos $\langle \psi | \rho_S(t) | \psi \rangle$ da matriz densidade reduzida como probabilidades de ocupação. Se a evolução temporal de $\rho_S(t)$ é exata, a condição de positividade será automaticamente satisfeita. Entretanto, para matrizes densidades reduzidas que estão envolvidas por equações mestras aproximadas, 3.38 não será necessariamente satisfeita.

Mostrado primeiramente por Gorini, Kossakowski, e Sudarshan [58] e Lindblad [59] que a equação mestra mais geral que garante a positividade 3.38 da matriz densidade reduzida $\rho_S(t)$ é escrita como

$$\frac{d}{dt} \rho_S(t) = -i [H_S, \rho_S(t)] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \left\{ [S_\alpha, \rho_S(t) S_\beta^\dagger] + [S_\alpha \rho_S(t), S_\beta^\dagger] \right\}. \quad (3.39)$$

Os operadores S_α são os operadores do sistema que aparecem na decomposição diagonal $H_{int} = \sum_\alpha S_\alpha \otimes E_\alpha$ do Hamiltoniano de interação. Os coeficientes independentes do tempo $\gamma_{\alpha\beta}$ guardam toda a informação sobre os parâmetros físicos do processo de descoerência e definem uma matriz coeficiente $\Gamma \equiv (\gamma_{\alpha\beta})$.

Evidentemente, a equação mestra de Lindblad 3.39 é local no tempo e também é Markoviana (ver apêndice A). Podemos simplificar essa equação diagonalizando a matriz Γ que é definida pelos coeficientes $\gamma_{\alpha\beta}$ que aparecem nessa equação. Essa diagonalização sempre é possível porque esta matriz é positiva (ou seja, todos seus autovalores κ_μ são ≥ 0). Então podemos reescrever na forma diagonal [59, 60]

$$\frac{d}{dt} \rho_S(t) = -i [H'_S, \rho_S(t)] - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \kappa_{\mu} \left\{ L_{\mu}^{\dagger} L_{\mu} \rho_S(t) + \rho_S(t) L_{\mu}^{\dagger} L_{\mu} - 2 L_{\mu} \rho_S(t) L_{\mu}^{\dagger} \right\}. \quad (3.40)$$

H'_S seria o Hamiltoniano renormalizado ("Lamb-shifted") do sistema. Os operadores de Lindblad (ou "geradores de Lindblad") L_{μ} são simplesmente combinações lineares apropriadas dos operadores originais S_{α} , com coeficientes determinados pela diagonalização da matriz Γ .

Note que, por causa que os operadores S_{α} não serem necessariamente Hermitianos, os operadores de Lindblad L_{μ} nem sempre correspondem a observáveis físicos, mas quando correspondem, podemos reescrever 3.40 numa forma mais compacta

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = -i [H'_S, \rho_S(t)] - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \kappa_{\mu} [L_{\mu}, [L_{\mu}, \rho_S(t)]]. \quad (3.41)$$

A equação mestra de Lindblad nos fornece uma maneira simples e intuitiva de representar o monitoramento do meio de um sistema quântico aberto. A maior parte da física que está por trás desse processo de monitoramento está escondida nos coeficientes κ_{μ} que aparecem na equação 3.40. De fato, se os operadores de Lindblad são escolhidos para serem sem dimensão, os coeficientes κ_{μ} representam diretamente taxas de descoerência [4], uma vez que têm unidades inversas ao tempo. Portanto, geralmente a tarefa mais difícil e importante em estimar as taxas de descoerência usando a equação na forma de Lindblad consiste em determinar esses coeficientes κ_{μ} . De 3.41 vemos que o termo de descoerência some se $\rho_S(t)$ comuta com cada operador Lindblad L_{μ} para todos os tempos t ,

$$[L_{\mu}, \rho_S(t)] = 0 \quad \forall \mu, t. \quad (3.42)$$

Neste caso, $\rho_S(t)$ evolui puramente de forma unitária. Uma vez que L_{μ} são apenas combinações lineares do S_{α} , 3.42 implica que

$$[S_{\alpha}, \rho_S(t)] = 0 \quad \forall \alpha, t. \quad (3.43)$$

Esta equação implica que autoestados simultâneos de todos os S_{α} serão imunes à descoerência.

Providos dos superoperadores de Lindblad podemos modelar as perturbações provenientes do meio que afetam a dinâmica coerente do canal iônico 3.23. Inicialmente assumiremos que o sistema será sujeito a dois tipos de ruído que não criam ou destroem excitações na cadeia. Um ruído de fase associado ao grau de liberdade oscilatório dos grupos carbonila do canal iônico. Este ruído faria com que as fases de excitação se tornem randômica a uma taxa γ , e será descrito pelo superoperador

$$\mathcal{L}_{deph}(\rho) = \sum_k \gamma \left[-a_k^{\dagger} a_k \rho - \rho a_k^{\dagger} a_k + 2a_k^{\dagger} a_k \rho a_k^{\dagger} a_k \right]. \quad (3.44)$$

Além do tunelamento coerente entre os sítios, poderá haver também transições ativadas termicamente entre vizinhos mais próximos. Ou seja, ocorreria um tunelamento incoerente a uma taxa Γ_{th} . Assim, introduzimos o ruído térmico

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}_{th}(\rho) = & \sum_{k=1}^{N-1} \Gamma^{th} \left[2a_{k+1}^\dagger a_k \rho a_k^\dagger a_{k+1} - \left\{ a_k^\dagger a_{k+1} a_{k+1}^\dagger a_k, \rho \right\} \right] \\
 & + \sum_{k=1}^{N-1} \Gamma^{th} \left[2a_{k+1} a_k^\dagger \rho a_k a_{k+1}^\dagger - \left\{ a_k a_{k+1}^\dagger a_{k+1} a_k^\dagger, \rho \right\} \right].
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

Nesse modelo designaremos que o sítio 0 representa o estado composto por 0 excitações no canal (ou o de 1 partícula fora do canal), de forma que o operador criação e aniquilação sejam $a_k^\dagger = |k\rangle\langle 0|$ e $a_k = |0\rangle\langle k|$, onde $|k\rangle$ corresponde a uma excitação no sítio k .

Se supormos que o primeiro e o último sítio da cadeia estão conectados a um meio que insere ou remove excitações. O primeiro sítio pode ser ligado a uma fonte que fornece partículas enquanto o último sítio pode ser ligado a um sumidouro que seria um meio similar, porém com voltagem menor e/ou concentração menor de partículas. Em geral, pode-se descrever tais processos por operadores de Lindblad do tipo

$$\mathcal{L}_s(\rho) = \Gamma_s n_s \left(-a_1 a_1^\dagger \rho - \rho a_1 a_1^\dagger + 2a_1^\dagger \rho a_1 \right), \tag{3.46}$$

$$\mathcal{L}_d(\rho) = \Gamma_d (n_d + 1) \left(-a_N^\dagger a_N \rho - \rho a_N^\dagger a_N + 2a_N \rho a_N^\dagger \right), \tag{3.47}$$

onde s é para a fonte (source) e d é para o sumidouro (drain), Γ_s (Γ_d) seria a intensidade de acoplamento entre a cadeia e o meio. O termo n_s (n_d) representa a concentração, que seria dada pelo número médio de bósons a uma temperatura T [61].

Assim, a forma mais geral da equação da dinâmica quântica que consideramos aqui será da forma

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] + \mathcal{L}_s(\rho) + \mathcal{L}_d(\rho) + \mathcal{L}_{th}(\rho) + \mathcal{L}_{deph}(\rho). \tag{3.48}$$

Capítulo 4

A condutividade no canal iônico quântico

Nesse capítulo vamos explorar a dinâmica do canal iônico, analisando se a interação do sistema coerente com perturbações provenientes para o meio traria algum benefício para o transporte de íons. Para isso consideramos um canal de 5 sítios, onde a dinâmica do sistema é regida pelo Hamiltoniano (3.24). Para estimar os parâmetros desse Hamiltoniano, consideraremos que a diferença de energia é dada entre dois níveis de energia próximos em poços de potencial adjacentes. Essa diferença não pode exceder o espaçamento entre níveis em um dos poços de potencial, que por sua vez tende a ser menor que $10^{12}s^{-1}$ (frequência de confinamento no potencial). Para atingir a taxa de transferência iônica da ordem de 10^8s^{-1} , a taxa de tunelamento efetivo entre os sítios deveria ser da mesma ordem. Consequentemente, o transporte é limitado por uma quantidade da ordem $c^2/\Omega_0 \sim 10^8s^{-1}$, uma vez que este é um processo de segunda ordem [11,62,63], se $c \ll \Omega_0$. Desta forma, vamos considerar os seguintes parâmetros estimados por Plenio e colaboradores [1] $c = 8 \times 10^8s^{-1}$, $\Omega_0 = 256 \times 10^8s^{-1}$. Argumentamos anteriormente que para diferenças de $\hbar\Omega_0$ entre poços de potencial adjacentes, as ressonâncias serão encontradas nos zeros da função de Bessel $J_{\Omega_0/\omega}$. Disso esperamos que $\Omega_0 \gg \omega$, e consequentemente o primeiro zero da função de Bessel $J_{\Omega_0/\omega}$ é localizado em $\Omega_1/\omega \cong \Omega_0/\omega$. E utilizaremos $\omega = 2 \times 10^8s^{-1}$ e $\hbar = 1$.

4.1 Coerência quântica e condutividade

A fim de entender a dinâmica desse processo vamos considerar que o estado inicial do filtro de seletividade como uma excitação no sítio 1, ou seja, $\rho_{1,1}(0) = 1$.

4.1.1 Sistema fechado

Inicialmente, consideremos o sistema como estando fechado, ou seja, a dinâmica será governada pelo Hamiltoniano coerente 3.23 e pela equação de Liouville-von Neumann 3.13. Neste caso, vamos analisar o efeito que o campo externo $\hbar\Omega_1$ exerce sobre $\rho_{k,k}$ em cada sítio k . A Figura 4.1 mostra que para alguns valores de Ω_1 , mesmo com o passar de meio período de tempo, a partícula praticamente ainda permanece no sítio 1. Entretanto, para outros valores a partícula praticamente já alcançou o quinto sítio. Se revermos a equação 3.30, percebemos que os valores onde a partícula praticamente permanece no sítio 1, com a supressão do transporte, coincidem muito bem com os zeros das funções de Bessel relevantes 3.32.

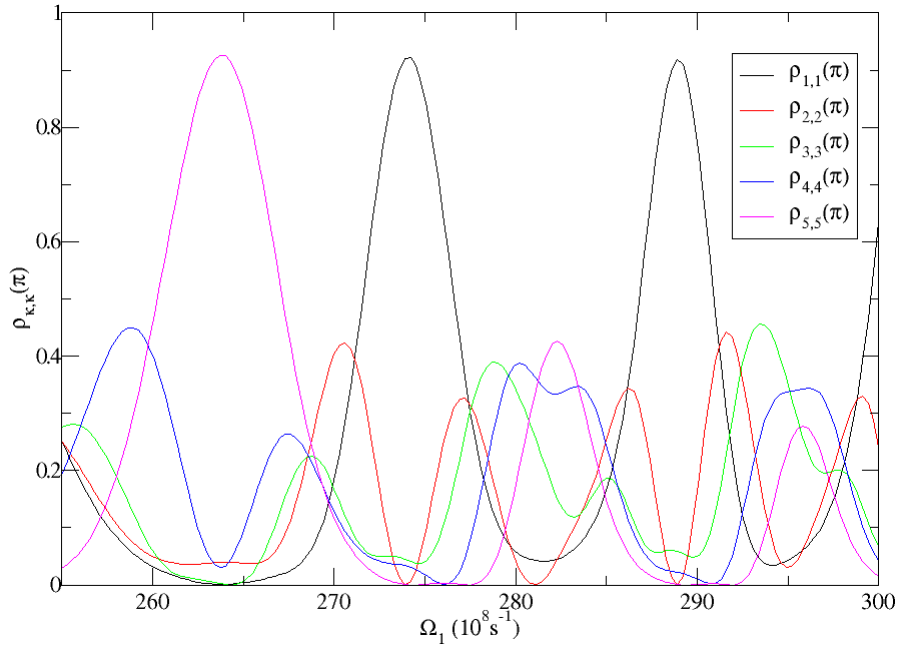


Fig. 4.1: Ocupação de cada sítio para $t = \pi \times 10^{-8} s$ versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia.

Na Figura 4.2, para $\Omega_1 = 260 \times 10^8 s^{-1}$ observamos que com o decorrer do tempo a partícula sai do sítio 1 e começamos a ter ocupação nos outros sítios. Mas para $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$ (Figura 4.3) precisamos de um tempo muito maior para que a partícula desocupe o primeiro sítio, demorando tempos duas ordens de grandeza maiores.

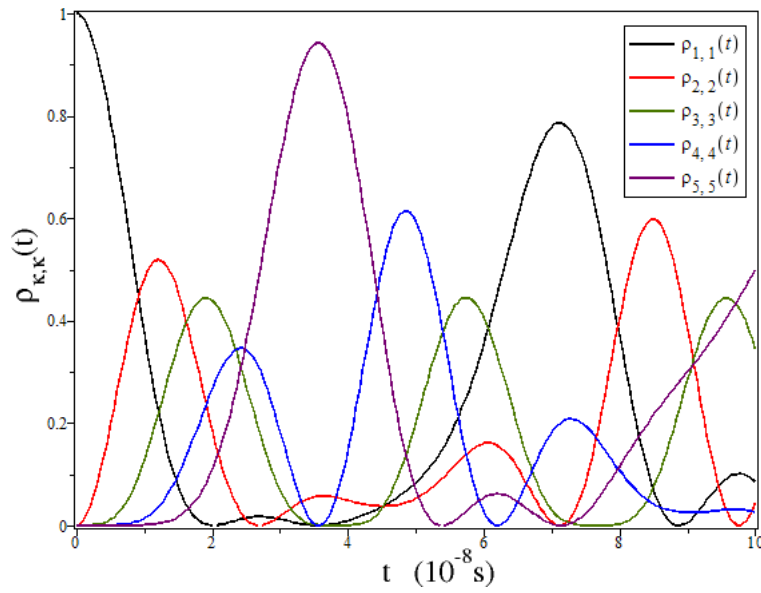


Fig. 4.2: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 260 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ na aproximação de onda gigante com Hamiltoniano efetivo 3.31.

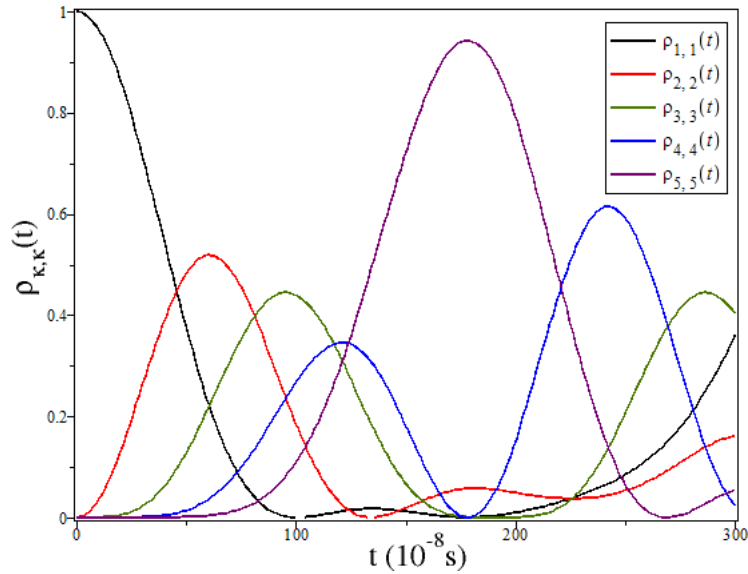


Fig. 4.3: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ na aproximação de onda gigante com Hamiltoniano efetivo 3.31.

As figuras 4.2 e 4.3 são para a dinâmica com o Hamiltoniano efetivo 3.30, válido para sistemas muito longos, para cadeias ideais infinitas. Utilizamos este Hamiltoniano objetivando ilustrar a interação do campo externo oscilatório no sistema, mostrando que a

supressão do transporte é um efeito coerente. Chamamos esse fenômeno coerente quântico de localização dinâmica ou supressão dinâmica do tunelamento. Se fizermos o mesmo gráfico, sem a Aproximação de Onda Gigante, ou seja, com o Hamiltoniano completo teremos as figuras 4.4 e 4.5. Observe que na Figura 4.5 não há uma localização total, a ocupação oscila em torno de um ponto médio, isso acontece por se tratar de uma rede com poucos sítios.

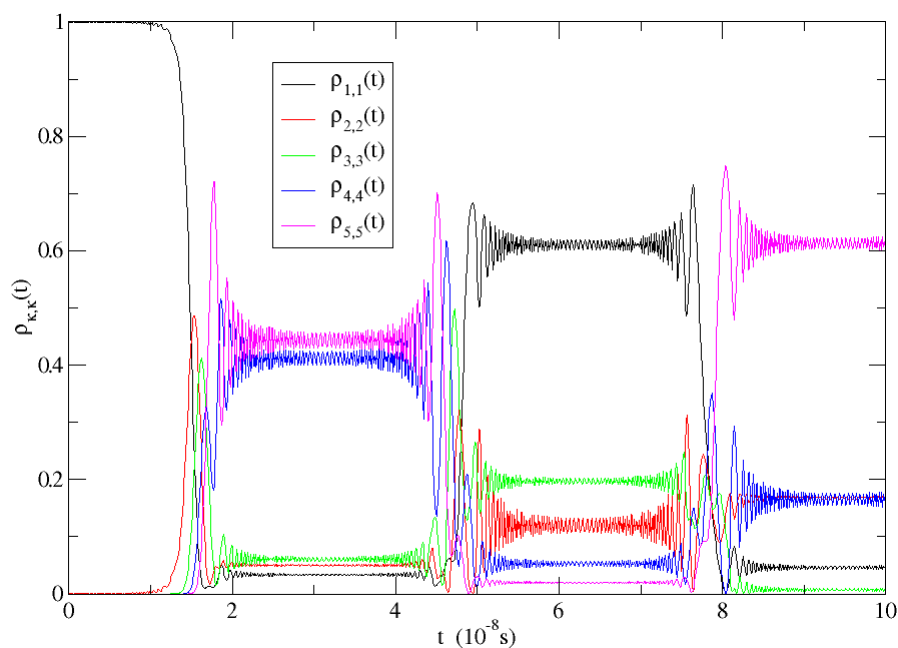


Fig. 4.4: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 260 \times 10^8 s^{-1}$ com Hamiltoniano completo 3.23.

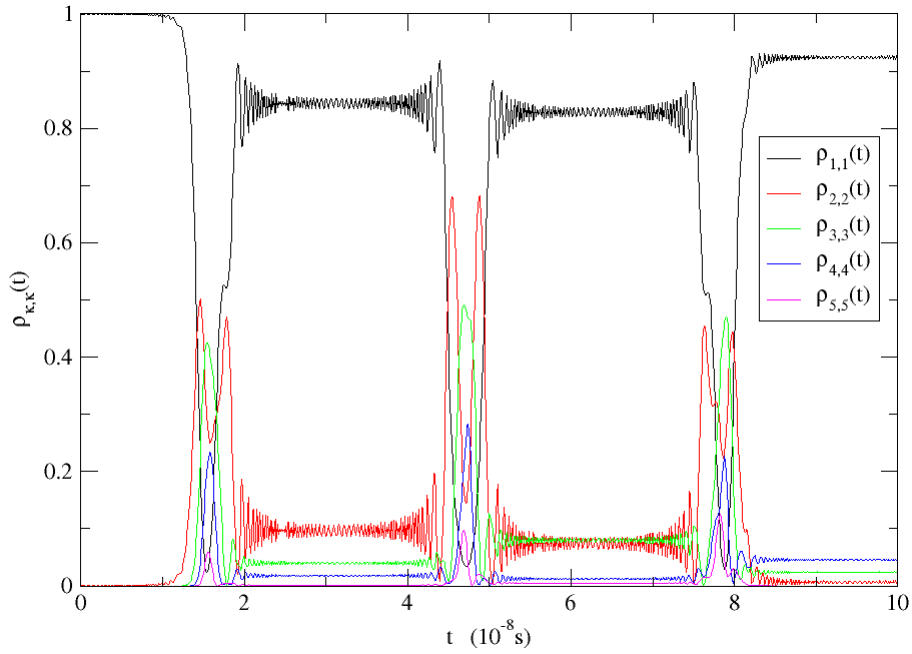


Fig. 4.5: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$ com Hamiltoniano completo 3.23.

Para medirmos o transporte através da cadeia, designaremos o conceito de condutividade G ,

$$G = \frac{\int_0^T \rho_{5,5}(t) dt}{\int_0^T \rho_{1,1}(t) dt / T}, \quad (4.1)$$

que seria a taxa na qual o último sítio é povoado dividida pela taxa que o primeiro sítio é povoado [9], onde T seria o tempo de transporte. Observamos na Figura 4.6 que para tempos maiores a condução aumenta, ou seja, o sítio 5 está mais povoado.

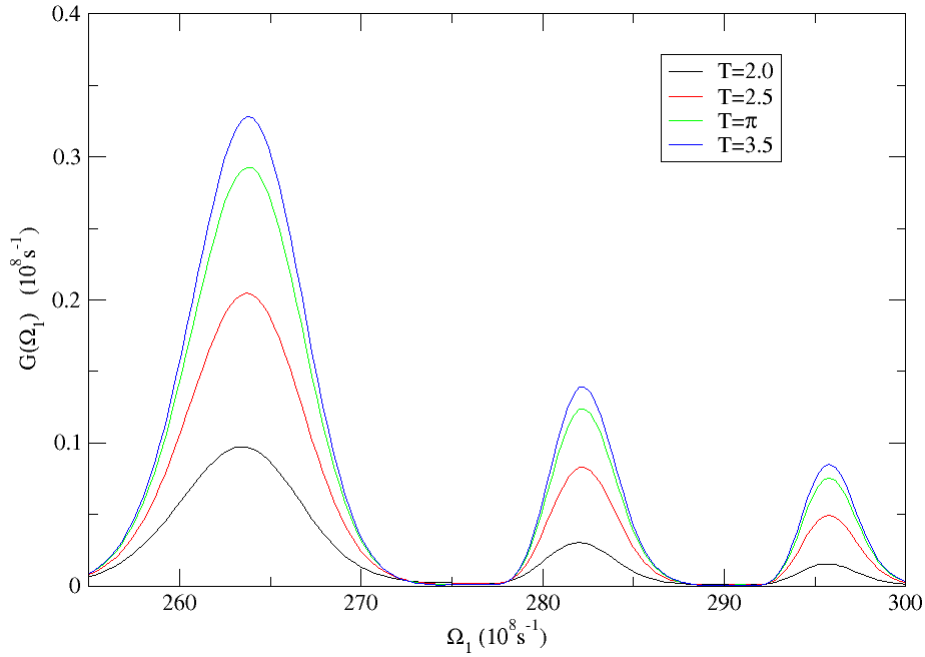


Fig. 4.6: Condutividade G versus versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para diferentes valores de T ($\times 10^{-8} s$).

Concluimos que de fato a supressão do transporte é um efeito puramente quântico, o comportamento ondulatório da partícula em seu transporte faz com que tenhamos interferência destrutiva, levando à supressão. A aplicação de um campo externo alternado viabiliza a observação dessa localização dinâmica, fazendo com que, em pontos que coincidem com os zeros da função de Bessel, tenhamos pontos mínimos condutividade, como podemos ver na Figura 4.6.

4.1.2 Dinâmica sob ruído

O ruído de fase e o térmico conserva o número de excitações dentro do canal, de forma que a energia seja conservada. O canal é considerado fechado no sentido que nenhuma partícula pode entrar ou sair do mesmo, a partícula do estado inicial permanece confinada no canal. Porém, a evolução não é unitária, onde a dinâmica da partícula é ditada pela equação mestra (3.48) (para $\mathcal{L}_s(\rho) = \mathcal{L}_d(\rho) = 0$). Vamos comparar o efeito de cada tipo de ruído em conjunto e separados. Para estimarmos a ordem das taxas de ruído de fase γ e as de ruído térmico Γ_{th} , vamos analisar as formas de Lindblad (3.44) e (3.45), que não deixam de ser a interação do sistema com o banho (meio). O Hamiltoniano de interação

pode ser visto como um processo de espalhamento, que seria da forma

$$H_{int} = \sum_i \left\{ \Gamma_i a^\dagger a + \Gamma_i^\dagger a^\dagger a \right\}, \quad (4.2)$$

onde $\Gamma_i \sim (2n + 1)$ [64], onde n , como o utilizado no Lindblad da fonte e do sumidouro 3.46 e 3.47, seria o número médio de bósons a uma temperatura T . Ou seja, γ e Γ_{th} dependem da temperatura.

Restringindo nossa análise à do Plenio [65] que considera que a energia de barreira varia de $1 - 10k_B T$ e que a energia média do íon é da ordem de $\frac{1}{2}k_B T$, portanto podemos calcular a probabilidade de a partícula transitar de um sítio para outro vizinho pela relação

$$p = e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (4.3)$$

onde nas estimativas citadas no capítulo 2, $\Delta E \sim 1,7 - 8k_B T$. Como a função exponencial varia muitas ordens de grandeza entre $1,7 - 8k_B T$. Realizamos a média dessa probabilidade nesse intervalo de energia, obtemos

$$\bar{p} = \frac{1}{E_f - E_i} \int_{E_i}^{E_f} e^{E - E_{ion}/k_B T} dE, \quad (4.4)$$

sendo que $E_{ion} \sim k_B T$, $E_i = 1,7k_B T$ e $E_f = 8k_B T$. Assim o valor médio da probabilidade será $\bar{p} \sim 0,05$.

A frequência de aprisionamento da partícula no poço varia de $1 - 10$ GHz [65] para energias da ordem da energia térmica, de forma que as taxas de tunelamento incoerente devam ser da ordem de

$$\Gamma_{th} = \bar{p} \times 10^{10} \sim 5 \times 10^8 s^{-1}, \quad (4.5)$$

ou seja, números compatíveis com as taxas de fase e tunelamento coerente.

Na primeira figura 4.7 temos apenas o ruído proporcionado pelas carbonilas da estrutura do canal e vemos que de fato, o ruído auxilia a partícula a deixar o sítio 1. Na Figura 4.8, observamos um decaimento na ocupação do sítio 1, de forma bem mais rápida do que no observado na Figura anterior. Podemos observar também, que este ruído seria como um amortecimento na solução para a equação do Liouville-von Neumann, do tipo $e^{-\Gamma_{th} t}$. E por final, os dois ruídos juntos na Figura 4.9, observamos um decaimento muito rápido do sítio 1 e com o tempo os sítios vão tendo praticamente a mesma ocupação.

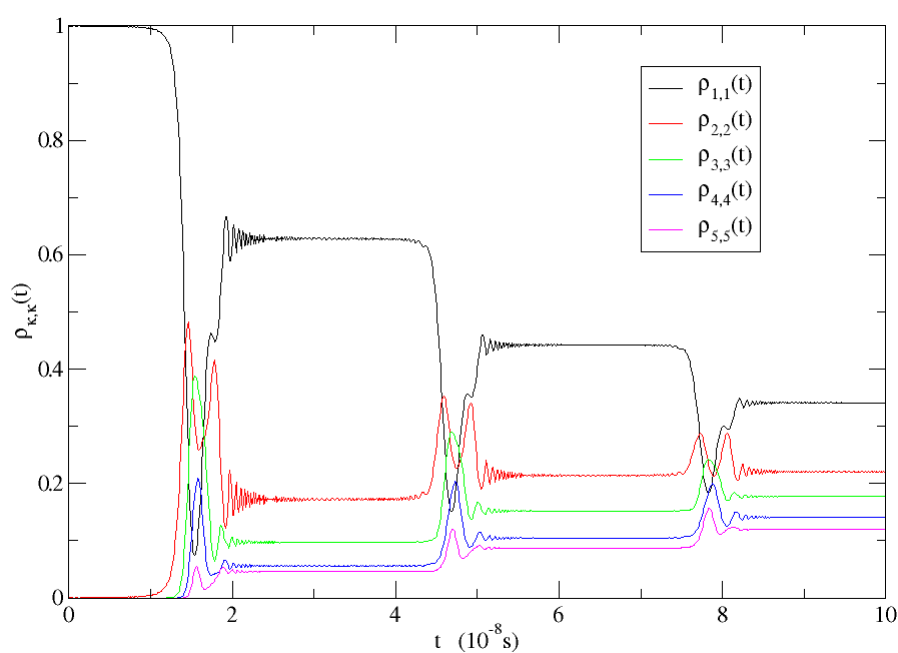


Fig. 4.7: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$, $\gamma = 0.5 \times 10^8 s^{-1}$ e $\Gamma_{th} = 0$.

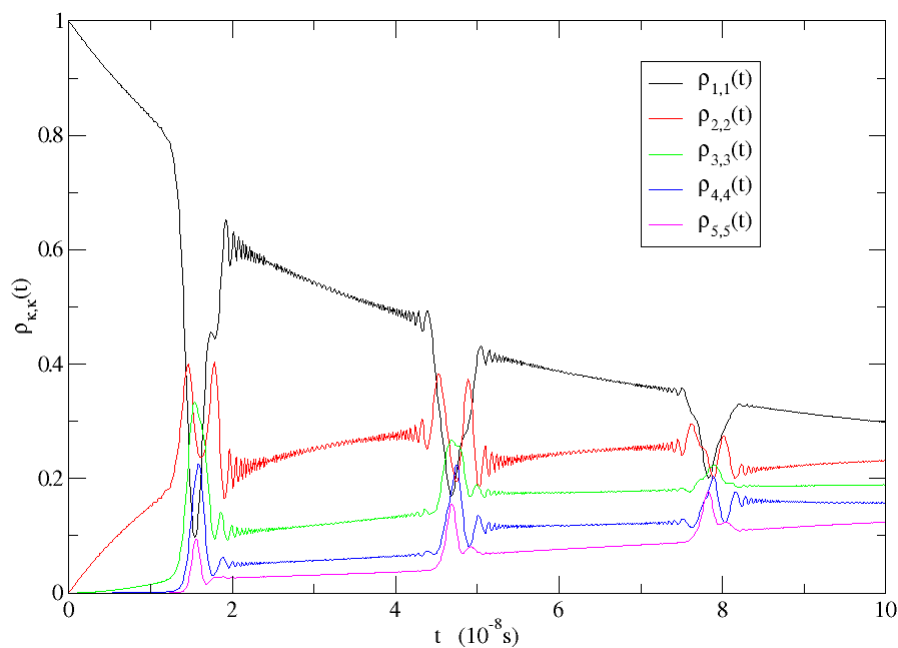


Fig. 4.8: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$, $\gamma = 0$ e $\Gamma_{th} = 0.1 \times 10^8 s^{-1}$.

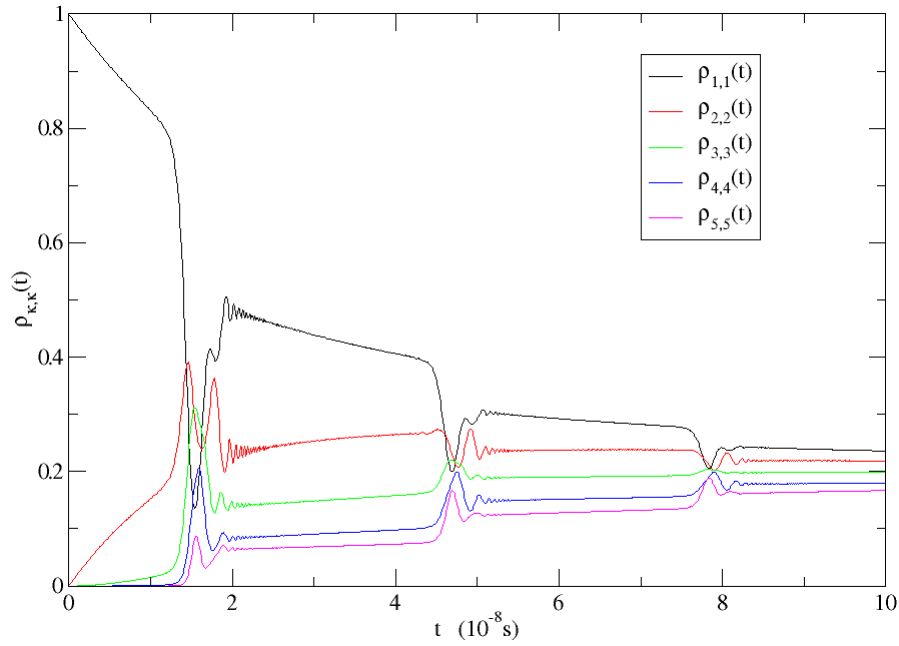


Fig. 4.9: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$, $\gamma = 0.5 \times 10^8 s^{-1}$ e $\Gamma_{th} = 0.1 \times 10^8 s^{-1}$.

Uma vez que as taxas presentes nos termos de Lindblad, são diretamente ligadas aos tempos de descoerência (ver 3.3.1) e pela estimativa de 2.3. Escolhemos as taxas γ e Γ_{th} de forma que sejam da ordem do tempo de descoerência $10^{-9}s - 10^{-8}s$.

4.1.3 Termos de fonte e sumidouro

Vamos analisar o sistema sob a interação de todos os termos de Lindblad 3.48. Na Figura 4.10 obtivemos um resultado semelhante ao do Plenio e seus colaboradores [1]. Mesmo com a fonte e o sumidouro, ressonâncias podem ser observadas na condutividade, coincidindo novamente com os zeros das funções de Bessel relevantes. E o mais importante, vemos que o ruído de fase realmente pode aumentar o transporte, suprimindo as interferência destrutivas nos pontos de ressonância. Vemos nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 a ocupação de cada sítio, sendo que agora a partícula pode estar também fora do canal $\rho_{0,0}(t)$. Na Figura 4.14 vemos que o ruído térmico juntamente com o ruído de fase aumenta a condutividade, inclusive para campos externos onde não haveria supressão.

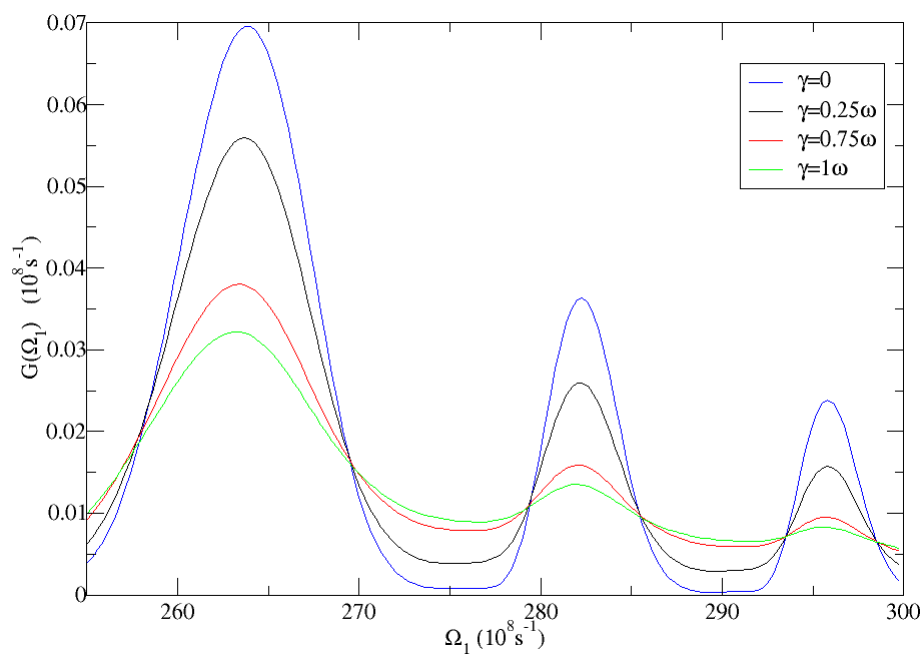


Fig. 4.10: Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}s$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8 s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$ e $\Gamma_{th} = 0$. Para ruídos dephasing, em ordem crescente $\gamma = 0, 0.5 \times 10^8 s^{-1}, 1.5 \times 10^8 s^{-1}$ e $2 \times 10^8 s^{-1}$.

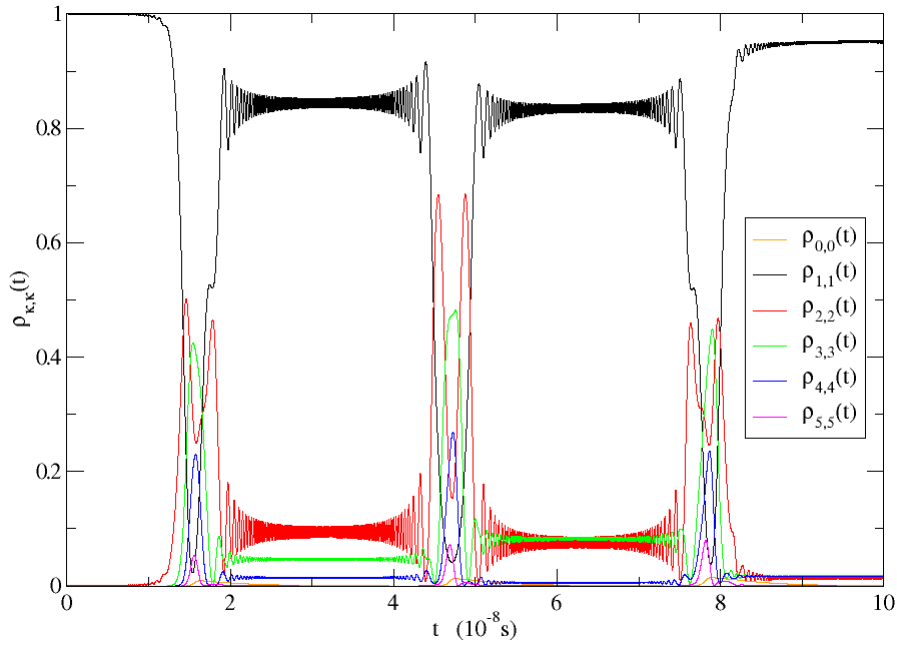


Fig. 4.11: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para os parâmetros $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8 s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$, $\gamma = 0$ e $\Gamma_{th} = 0$.

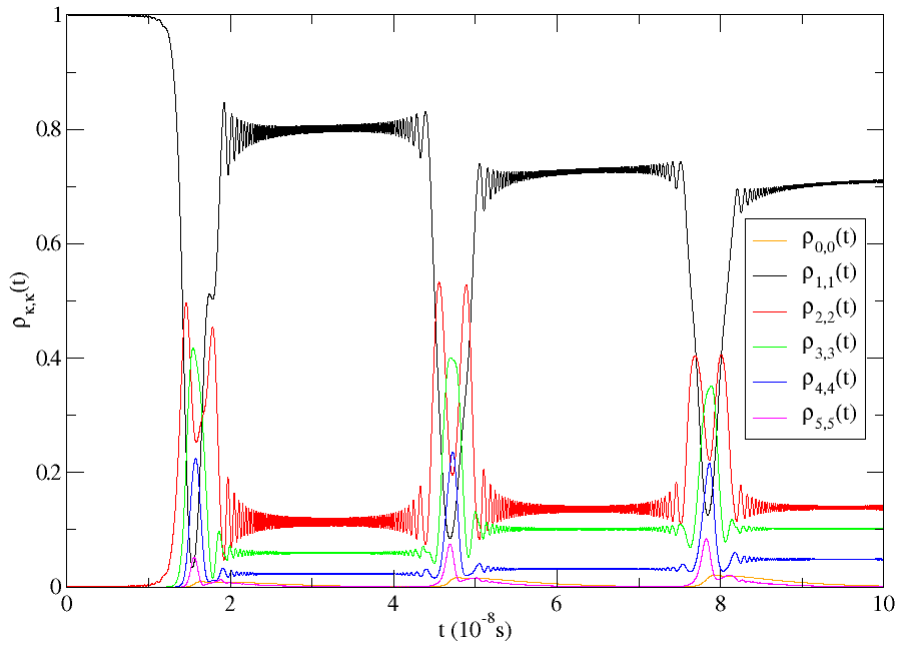


Fig. 4.12: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para os parâmetros $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8 s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$, $\gamma = 0.1 \times 10^8 s^{-1}$ e $\Gamma_{th} = 0$.

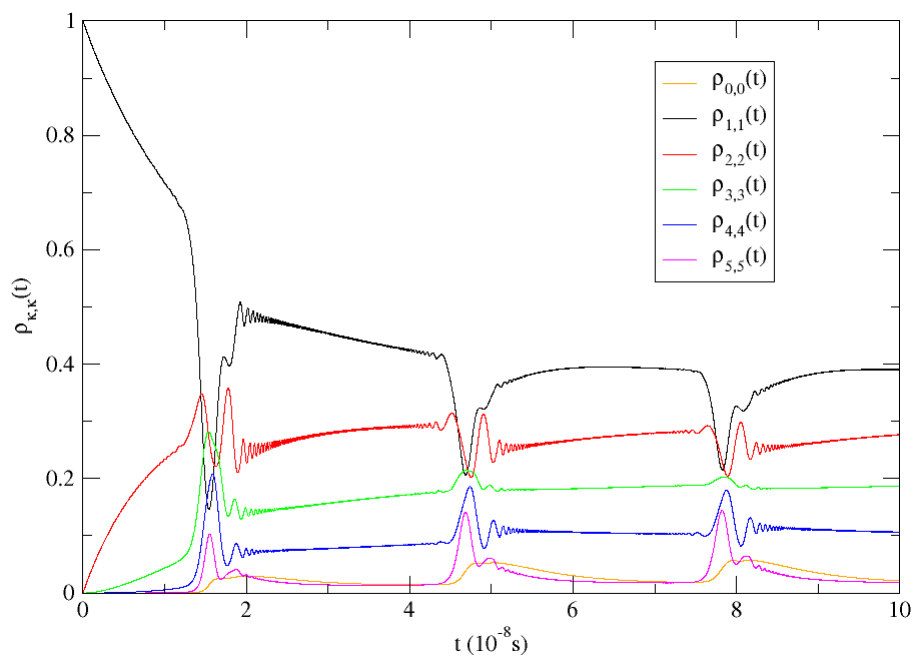


Fig. 4.13: Ocupação de cada sítio versus o tempo, para os parâmetros $\Omega_1 = 275 \times 10^8 s^{-1}$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8 s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$, $\gamma = 0$ e $\Gamma_{th} = 0.2 \times 10^8 s^{-1}$.

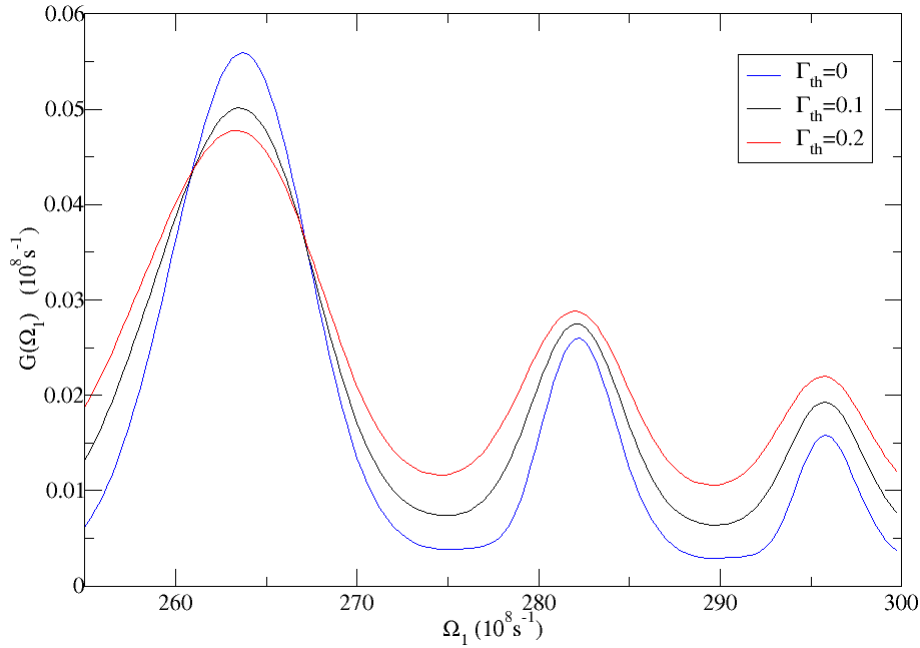


Fig. 4.14: Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}s$, $\Gamma_s = \Gamma_d = 10^8 s^{-1}$, $n_s = n_d = 1$ e $\gamma = 0.5 \times 10^8 s^{-1}$. Para ruídos térmicos, em ordem crescente $\Gamma_{th} = 0, 0.1 \times 10^8 s^{-1}$ e $0.2 \times 10^8 s^{-1}$.

4.1.4 Canal Iônico aberto

Ao invés de uma fonte que só cria no primeiro sítio e um sumidouro que só destrói no último, teremos termos que tanto criam quanto destroem excitações no primeiro e último sítio. Na equação mestra 3.48, os termos $\mathcal{L}_s(\rho)$ e $\mathcal{L}_d(\rho)$ serão substituídos respectivamente pelos termos

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1(\rho) = & \Gamma_1 n_1 \left(-a_1 a_1^\dagger \rho - \rho a_1 a_1^\dagger + 2a_1^\dagger \rho a_1 \right) \\ & + \Gamma_1 (n_1 + 1) \left(-a_1^\dagger a_1 \rho - \rho a_1^\dagger a_1 + 2a_1 \rho a_1^\dagger \right), \end{aligned} \quad (4.6)$$

e

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_5(\rho) = & \Gamma_5 n_5 \left(-a_5 a_5^\dagger \rho - \rho a_5 a_5^\dagger + 2a_5^\dagger \rho a_5 \right) \\ & + \Gamma_5 (n_5 + 1) \left(-a_5^\dagger a_5 \rho - \rho a_5^\dagger a_5 + 2a_5 \rho a_5^\dagger \right). \end{aligned} \quad (4.7)$$

ou seja, a partícula pode ser lançada para dentro ou para fora do canal tanto pela fonte quanto pelo sumidouro, sendo que ambos estão a uma temperatura T . Comparando as

figuras 4.15 e 4.16 vem que o ruído térmico não auxilia muito mais que o próprio ruído de fase nos pontos de supressão. O que percebemos nas simulações, é que no caso simétrico, o efeito dos γ e do Γ_{th} é mais drástico, fazendo com que o sistema tenha um tempo de descoerência muito mais curto. Uma vez que, se compararmos esse caso com os anteriores, o caso simétrico seria o mais próximo da realidade de um canal iônico.

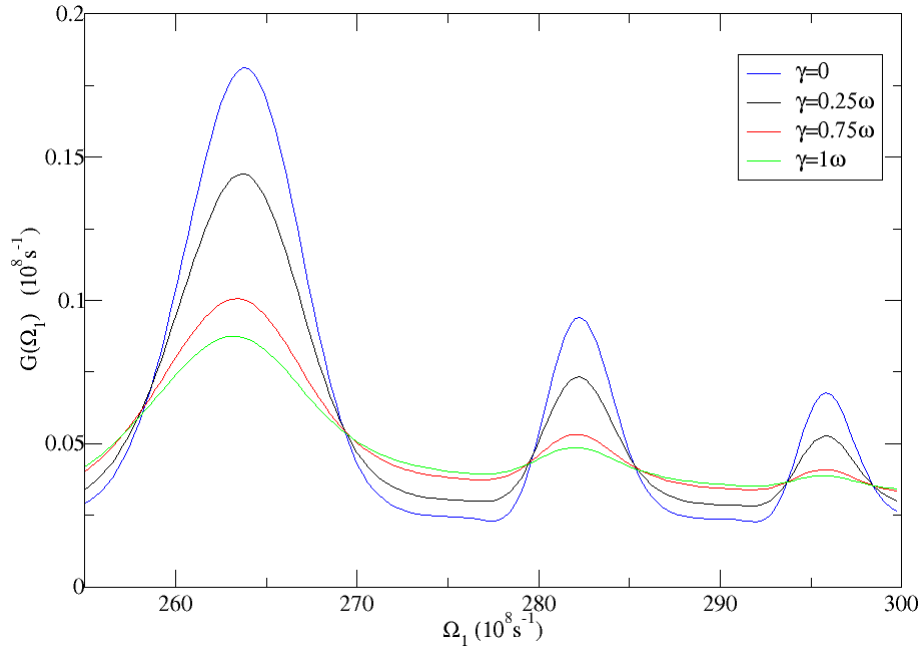


Fig. 4.15: Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8} s$, $\Gamma_1 = \Gamma_5 = 0.1 \times 10^8 s^{-1}$, $n_1 = n_5 = 1$ e $\Gamma_{th} = 0$. Para ruídos de fase, em ordem crescente $\gamma = 0$, $0.5 \times 10^8 s^{-1}$, $1.5 \times 10^8 s^{-1}$ e $2 \times 10^8 s^{-1}$.

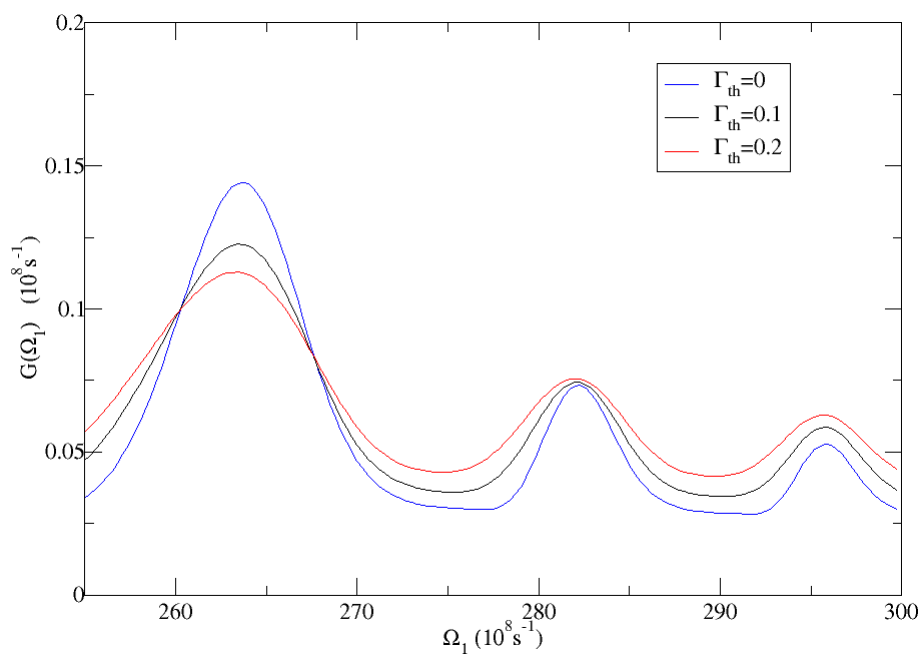


Fig. 4.16: Condutividade G versus a intensidade $\hbar\Omega_1$ do potencial ac aplicado na cadeia, para os parâmetros $T = \pi \times 10^{-8}$, $\Gamma_1 = \Gamma_5 = 0.1 \times 10^8 s^{-1}$, $n_1 = n_5 = 1$ e $\gamma = 0.5 \times 10^8 s^{-1}$. Para ruídos térmicos, em ordem crescente $\Gamma_{th} = 0$, $0.1 \times 10^8 s^{-1}$ e $0.2 \times 10^8 s^{-1}$.

Capítulo 5

Conclusões

O escopo central do trabalho apresentado nessa dissertação foi firmado numa proposta de modelo que, em princípio, pode explicar a alta eficiência de transporte de íons K^+ no canal iônico de potássio KcsA. Motivados pelas recentes pesquisas na área de Biologia Quântica, primeiramente introduzimos o leitor aos dois assuntos mais recorrentes nesse campo de estudo, que seriam o fato de ocorrer processos coerentes que auxiliariam o processo de transporte de excitações em complexos fotossintéticos e explicariam o mecanismo de magnetorecepção em pássaros.

No capítulo seguinte expomos a estrutura do nosso sistema de estudo: o canal iônico quântico, que seria responsável por processos vitais nos organismos vivos e cujo mecanismo de condução e seletividade deixam muitas questões ainda não resolvidas. A fim de entender esses mecanismos, discutimos através da análise de suas dimensões estruturais e escalas de tempo que o transporte poderia ser ditado por alguma dinâmica quântica coerente.

Exibimos as ferramentas teóricas que proveriam nossa análise, apresentando o modelo do sistema descrito por um modelo tight-binding, relativamente simples, baseado na hipótese de que as excitações no canal seriam transportadas via tunelamento coerente entre sítios vizinhos. Mostramos que através da representação de interação poderíamos observar um tunelamento efetivo entre esses sítios se aplicarmos um campo externo dependente do tempo. A ideia é que para alguns valores de frequência, esse campo externo oscilante supriria o transporte via tunelamento, fazendo com que a supressão seja um efeito coerente. Ou seja, se ajustarmos esse campo externo adequadamente, poderíamos verificar experimentalmente essa taxa de tunelamento efetiva e essa frequência de supressão daria indicações da taxa de tunelamento do íon no canal. Existe, no entanto, um sério problema técnico aqui. A frequência do campo externo é alta demais para as atuais condições de laboratório. Além do problema experimental, há outras questões teóricas que carecem de um melhor entendimento, como os efeitos da interação do meio no sistema quântico.

O canal está imerso em um meio (ambiente) quente e úmido, o que implica, em princípio, em tempos de coerência ultra-curtos. Ainda assim, motivados pelos dados da fotossíntese na bactéria sulfurosa e da magnetorecepção na retina de pássaros migratórios, espera-se que o ruído introduzido pelo meio, auxilie, ao invés de piorar a eficiência do transporte do íon. No entanto, isso pode acontecer apenas para quantidades "adequadas" de ruído. Dentre os principais efeitos do meio consideramos o ruído de fase e o espalhamento (também chamado de tunelamento não-coerente) causado pelo ruído térmico. Desta forma, analisamos os efeitos do ruído de fase e do ruído térmico no canal iônico para diferentes configurações do canal e sob a hipótese de que o número de partícula se conservava no sistema.

Para compararmos o transporte, comparamos a ocupação no último sítio com o primeiro, fazendo um média no tempo, a essa relação chamamos de condutividade. A primeira configuração a ser analisada consistiu o caso onde haveria uma fonte e um sumidouro, ambos conectados a um meio à temperatura T , onde a fonte criaria uma excitação no primeiro sítio do canal e o sumidouro destruiria a excitação no último sítio. E confirmamos que para alguns valores o ruído térmico de fato auxiliava o transporte. Ao compararmos essa caracterização da dinâmica com a de um canal que estaria aberto tanto para a entrada como para a saída de partículas, percebemos que o segundo era muito mais sensível aos ruídos do que o anterior, tendo que ter um ajuste bem mais finos dos valores inseridos para regular os termos do meio. Fazendo com que a destruição dos padrões de interferência fosse dada muito mais rapidamente. Para melhorarmos o modelo, uma questão a ser explorada, seria a diferença de concentração iônica entre as duas pontas do canal, uma vez que, em modelos reais considera-se esse o fator propulsor no processo de condução no canal. Talvez a consideração deste faria com que, de fato, o modelo mais realista seja o com uma fonte que só injeta partículas no canal e um sumidouro no último sítio que só joga partículas para fora do mesmo. Apenas o experimento poderá mostrar se o modelo proposto é bom para descrever a dinâmica no canal. Finalmente, gostaríamos de ressaltar que o modelo real deve ser mais complicado que o modelo proposto. Mas que realmente se espera que o tunelamento seja o fenômeno predominante na condução e que além disso, ele aconteça em tempos menores que o tempo de descoerência.

Em 1943, no livro "Die Physik und das Geheimnis des Lebens" (A Física e o Segredo da Vida) Jordan, onde questionou "Sind die Gesetze der Atomphysik und Quantumphysik für die Labensvorgänge von wesentlicher Bedeutung?" (As leis da física atômica e da física quântica são de importância essencial para a vida?), e criou o termo Quanten-Biologie (Biologia Quântica) [9]. Por um longo tempo se assumiu que apenas processos clássicos

pudessem descrever a dinâmica dos complexos biológicos, e a possível relevância de fenômenos não-clássicos, como a coerência quântica, foi considerada por poucos. Exemplo disto foram os estudos de processos quânticos no cérebro por Tegmark [48], que como outros ficaram longe de uma validação experimental. Com o passar de duas décadas, houve uma revolução na área e a relevância de processos coerentes no processo de fotossíntese, por exemplo, já não pode mais ser ignorada. A confirmação experimental da existência de tunelamento em canais iônicos tornaria a área de Biologia Quântica um grande desafio para a Física. Mostraríamos que o meio termo entre o cenário quântico e o clássico, quem sabe, seria a versão otimizada que a Natureza conseguiu evolutivamente de aprimorar seus processos.

Apêndice A

Processos Markovianos Quânticos

A propriedade mais importante de um processo clássico, homogêneo e Markoviano é a propriedade de semigrupo que geralmente é formulada em termos da equação diferencial de Chapman-Kolmogorov [66] envolvendo um gerador independente do tempo. A extensão dessa propriedade para a Mecânica Quântica leva ao conceito da dinâmica do semigrupo quântico e a um processo Markoviano quântico (Kraus, 1971; Davies 1976; Alicki e Lendi, 1987; Alicki e Fannes, 2001). Esses conceitos são introduzidos nesse apêndice e a forma geral da equação mestra Markoviana quântica é derivada.

A.1 Dinâmica do semigrupo quântico

Em geral podemos definir completamente a dinâmica do sistema reduzido pelas equações exatas

$$\rho_S(t) = \text{Tr}_{\mathcal{E}} \{ U(t, t_0) \rho(t_0) U^\dagger(t, t_0) \} \quad (\text{A.1})$$

e

$$\frac{d}{dt} \rho_S(t) = -i \text{Tr}_{\mathcal{E}} [H(t), \rho(t)]. \quad (\text{A.2})$$

Entretando, quando temos tempos curtos de correlação com o meio pode-se desprezar os efeitos de memória e formular a dinâmica do sistema reduzido em termos da dinâmica do semigrupo quântico.

Primeiramente, introduziremos o conceito de mapa dinâmico. Para isso, vamos supor que temos a capacidade de preparar no tempo inicial $t = 0$ o estado do sistema total $\mathcal{S} + \mathcal{E}$ como um produto descorrelacionado $\rho(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_{\mathcal{E}}$, onde $\rho_{\mathcal{E}}(0)$ é o estado inicial do sistema reduzido \mathcal{S} e $\rho_{\mathcal{E}}$ representa um estado referência do meio, um estado de equilíbrio

térmico, por exemplo. A transformação que descreve a mudança de um sistema reduzido do tempo inicial $t = 0$ para algum tempo $t > 0$ pode ser escrita na forma

$$\rho_S(0) \mapsto \rho_S(t) = V(t) \rho_S(0) \equiv \text{Tr}_{\mathcal{E}} \{ U(t, 0) [\rho_S(0) \otimes \rho_{\mathcal{E}}] U^\dagger(t, 0) \} \quad (\text{A.3})$$

Se fixarmos o estado de referência $\rho_{\mathcal{E}}$ e o tempo final t , essa relação define um mapa do espaço $\mathcal{S}(\mathcal{H}_S)$ das matrizes de densidade do sistema reduzido nele mesmo,

$$V(t) : \mathcal{S}(\mathcal{H}_S) \rightarrow \mathcal{S}(\mathcal{H}_S). \quad (\text{A.4})$$

Esse mapa, descrevendo o estado de mudança do sistema aberta no tempo t , é chamado de *mapa dinâmico*. Um mapa dinâmico pode ser caracterizado completamente em termos de operadores pertencentes ao espaço de Hilbert dos sistemas abertos \mathcal{H}_S . Para isso, usamos a decomposição espectral da matriz densidade ρ_E do meio,

$$\rho_E = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} |\varphi_{\alpha}\rangle \langle \varphi_{\alpha}|. \quad (\text{A.5})$$

Aqui, o $|\varphi_{\alpha}\rangle$ forma uma base ortogonal em $\mathcal{H}_{\mathcal{E}}$ e os λ_{α} são números reais não inteiros satisfazendo $\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} = 1$. A definição A.3 nos leva imediatamente à seguinte representação,

$$V(t) \rho_S = \sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta}(t) \rho_S W_{\alpha\beta}^\dagger(t), \quad (\text{A.6})$$

onde o $W_{\alpha\beta}$, sendo operadores em \mathcal{H}_S , são definidos por

$$W_{\alpha\beta}(t) = \sqrt{\lambda_{\beta}} \langle \varphi_{\alpha} | U(t, 0) | \varphi_{\beta} \rangle. \quad (\text{A.7})$$

Além do mais, os operadores $W_{\alpha\beta}(t)$ satisfazem a condição

$$\sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta}^\dagger(t) W_{\alpha\beta}(t) = I_S, \quad (\text{A.8})$$

assim podemos deduzir que

$$\text{Tr}_S \{ V(t) \rho_S \} = \text{Tr}_S \rho_S = 1. \quad (\text{A.9})$$

Desta forma concluímos que o mapa dinâmico $V(t)$ representa uma operação quântica convexa-linear, completamente positiva e que preserva o traço.

Introduzimos acima um mapa dinâmico $V(t)$ para um tempo fixo $t \geq 0$. Se permitirmos agora que o t varie teremos uma família de um parâmetro $\{V(t) | t \geq 0\}$ dos mapas

dinâmicos, onde $V(0)$ é o mapa identidade. Tal família descreve toda a evolução de tempo futura do sistema aberto. Porém, se as escalas de tempo característico sob as quais as funções de correlação com o meio decaem são muito menores do que a escala de tempo característica da evolução do sistema, justifica-se desprezar os efeitos de memória na dinâmica do sistema reduzido. Como na teoria clássica se espera um comportamento do tipo Markoviano. Para o caso homogêneo o último pode ser formalizado com a ajuda da propriedade de semigrupos

$$V(t_1)V(t_2) = V(t_1 + t_2), \quad t_1, t_2 \geq 0. \quad (\text{A.10})$$

Resumindo, a dinâmica de um semigrupo quântico é uma família contínua, de um parâmetro de mapas dinâmicos satisfazendo a propriedade de semigrupo A.10.

A.2 A equação mestra Markoviana quântica

Dado a dinâmica do semigrupo quântico existente, sob certas condições matemáticas (veja abaixo), um mapa linear \mathcal{L} , o gerador do semigrupo nos permite representar o semigrupo na forma exponencial,

$$V(t) = \exp(\mathcal{L}t). \quad (\text{A.11})$$

Essa representação produz um equação diferencial de primeira ordem para a matriz densidade reduzida do sistema aberto,

$$\frac{d}{dt}\rho_S = \mathcal{L}\rho_S(t), \quad (\text{A.12})$$

que é chamada de equação mestra Markoviana quântica. O gerador \mathcal{L} do semigrupo representa um super-operador. Que pode ser considerado com uma generalização do super-operador de Liouville que é dado pelo comutador com algum Hamiltoniano. Vamos construir a forma mais geral do gerador \mathcal{L} da dinâmica do semigrupo quântico. Para isso, primeiro consideramos o caso de um espaço de Hilbert dimensional finito \mathcal{H}_S , $\dim\mathcal{H}_S = N$. O espaço de Liouville correspondente é um espaço complexo de dimensão N^2 e escolhemos uma base completa de operadores ortonormais F_i , $i = 1, 2, \dots, N^2$, nesse espaço teremos

$$(F_i, F_j) \equiv \text{Tr}_S \left\{ F_i^\dagger F_j \right\} = \delta_{ij}. \quad (\text{A.13})$$

Por conveniência um dos operadores da base é escolhido para ser proporcional a identidade, isto é $F_{N^2} = (1/N)^{1/2} I_S$, de forma que os outros operadores da bases são sem traço, ou seja $Tr_S F_i = 0$ para $i = 1, 2, \dots, N^2 - 1$. Aplicando a relação de completeza em cada um dos operadores $W_{\alpha\beta}(t)$ definidos em A.7

$$W_{\alpha\beta}(t) = \sum_{i=1}^{N^2} F_i (F_i, W_{\alpha\beta}). \quad (\text{A.14})$$

Com a ajuda da representação A.6 podemos escrever a ação do mapa dinâmico $V(t)$ como

$$V(t) \rho_S = \sum_{i,j=1}^{N^2} c_{ij}(t) F_i \rho_S F_j^\dagger, \quad (\text{A.15})$$

onde

$$c_{ij}(t) \equiv \sum_{\alpha\beta} (F_i, W_{\alpha\beta}(t)) (F_j, W_{\alpha\beta}(t))^*. \quad (\text{A.16})$$

A matriz coeficiente $c = (c_{ij})$ é de fácil visualização por ser Hermitiana e positiva. De fato, para qualquer vetor complexo v que seja N^2 -dimensional temos

$$\sum_{ij} c_{ij} v_i^* v_j = \sum_{\alpha\beta} \left| \left(\sum_i v_i F_i, W_{\alpha\beta}(t) \right) \right|^2 \geq 0, \quad (\text{A.17})$$

que prova que $c \geq 0$.

A definição A.11 do gerador \mathcal{L} nos dá agora, em virtude de A.15,

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \{V(\epsilon) \rho_S - \rho_S\} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{N} \frac{c_{N^2 N^2}(\epsilon) - N}{\epsilon} \rho_S + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N^2-1} \left(\frac{c_{i N^2}(\epsilon)}{\epsilon} F_i \rho_S + \frac{c_{N^2 i}(\epsilon)}{\epsilon} \rho_S F_i^\dagger \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i=1}^{N^2-1} \frac{c_{ij}(\epsilon)}{\epsilon} F_i \rho_S F_j^\dagger \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Em seguida, definimos os coeficientes a_{ij} por

$$a_{N^2 N^2} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{c_{N^2 N^2}(\epsilon) - N}{\epsilon} \quad (\text{A.19})$$

$$a_{i N^2} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{c_{i N^2}(\epsilon)}{\epsilon}, \quad i = 1, \dots, N^2 - 1 \quad (\text{A.20})$$

$$a_{ij} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{c_{ij}(\epsilon)}{\epsilon}, \quad i, j = 1, \dots, N^2 - 1 \quad (\text{A.21})$$

e introduzimos as quantidades

$$F = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^{N^2-1} a_{iN^2} F_i \quad (\text{A.22})$$

e

$$G = \frac{1}{2N} a_{N^2N^2} I_S + \frac{1}{2} (F^\dagger + F), \quad (\text{A.23})$$

bem como o operador Hermitiano

$$H = \frac{1}{2i} (F^\dagger - F). \quad (\text{A.24})$$

Notamos que a matriz formada pelos coeficientes a_{ij} , $i, j = 1, 2, \dots, N^2 - 1$, é Hermitiana e positiva. Com a ajuda dessas definições podemos escrever o gerador como

$$\mathcal{L}\rho_S = -i[H, \rho_S] + \{G, \rho_S\} + \sum_{i,j=1}^{N^2-1} a_{ij} F_i \rho_S F_j^\dagger. \quad (\text{A.25})$$

Uma vez que o semigrupo preserva o traço temos para todas as matrizes densidade ρ_S

$$0 = \text{Tr}_S \{ \mathcal{L}\rho_S \} = \text{Tr}_S \left\{ \left(2G + \sum_{i,j=1}^{N^2-1} a_{ij} F_j^\dagger F_i \right) \rho_S \right\}, \quad (\text{A.26})$$

disso deduzimos que

$$G = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N^2-1} a_{ij} F_j^\dagger F_i. \quad (\text{A.27})$$

Portanto, temos de A.25 temos a primeira forma padrão do gerador,

$$\mathcal{L}\rho_S = -i[H, \rho_S] + \sum_{i,j=1}^{N^2-1} a_{ij} \left(F_i \rho_S F_j^\dagger - \frac{1}{2} \{ F_j^\dagger F_i, \rho_S \} \right). \quad (\text{A.28})$$

Uma vez que o coeficiente da matriz $a = (a_{ij})$ é positivo pode ser diagonalizado com a ajuda de uma transformação unitária apropriada u ,

$$uau^\dagger = \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \gamma_2 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \gamma_{N^2-1} \end{pmatrix},$$

onde os autovalores γ_i são não-negativos. Introduzindo um novo conjunto de operadores por

$$F_i = \sum_{k=1}^{N^2-1} u_{ki} A_k, \quad (\text{A.29})$$

a forma diagonal do gerador é obtida

$$\mathcal{L}\rho_S = -i[H, \rho_S] + \sum_{k=1}^{N^2-1} \gamma_k \left(A_k \rho_S A_k^\dagger - \frac{1}{2} A_k^\dagger A_k \rho_S - \frac{1}{2} \rho_S A_k^\dagger A_k \right). \quad (\text{A.30})$$

Esta é a forma mais geral de um gerador da dinâmica do semigrupo quântico. O primeiro termo do gerador representa a parte unitária da dinâmica gerada pelo Hamiltoniano H . Os operadores A_k , introduzidos acima como combinações lineares apropriadas dos operadores da base F_i no espaço de Liouville, são geralmente chamados de operadores de Lindblad e a equação de matriz densidade correspondente A.12 é chamada de equação de Lindblad. Note que as quantidades não-negativas γ_k tem a dimensão do inverso do tempo dada que A_k são levados a ser sem dimensão.

A prova matemática detalhada dada por A.28 define o gerador mais geral da dinâmica do semigrupo quântico para o caso de um espaço de Hilbert com dimensão finita foi concebida por Gorini, Kossakowski, e Sudarshan (1976) [58]. Ao mesmo tempo Lindblad (1976) [59] concebeu num teorema que tem seu nome que A.30 fornece a forma mais geral para um gerador ligado em um espaço de Hilbert separável se o índice k é permitido percorrer sobre um conjunto contável.

Referências Bibliográficas

- [1] VAZIRI, A.; PLENIO, M. B. Quantum coherence in ion channels: resonances, transport and verification *New J. Phys.* **12**, 085001 (2010).
- [2] PLENIO, M. B.; HUELGA, S. F. Entangled light from white noise *Phys. Rev. Lett.* **88**, 197901 (2002).
- [3] HARTMANN, L.; DÜR, W.; BRIEGEL, H. G. Steady state entanglement in open and noisy quantum systems at high temperature *Phys. Rev. A* **74**, 052304 (2006).
- [4] SCHLOSSHAUER, M. Decoherence and the Quantum to Classical Transition *Springer*, (2007).
- [5] ENGEL, G. S.; CALHOUN, T. R.; READ, E. L.; AHN, T. K.; MANCAL, T.; CHENG, Y. C.; BLANKENSHIP, R. E.; FLEMING, G. R. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems *Nature* **446**, 782-786 (2007).
- [6] MERCER, I. P.; EL-TAHA, Y. C.; KAJUMBA, N.; MARANGOS, J. P.; TISCH, J. W. G.; GABRIELSEN, M.; COGDELL, R. J.; SPRINGATE, E.; TURCU, E. Instantaneous mapping of coherently coupled electronic transitions and energy transfers in a photosynthetic complex using angle resolved coherent optic wave-mixing *Phys. Rev. Lett.* **102**, 057402 (2009).
- [7] PANITCHAYANGKON, G.; HAYDES, D.; FRANSTED, K. A.; CARAM, J. R.; HAREL, E.; WEN, J. Z.; BLANKENSHIP, R. E.; ENGEL, G. S. Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature *Proc. Nat. Acad. Sci. Am.* **107**, 12766-12770 (2010).
- [8] COLLINI, E.; WONG, C.; WILK, K.; CURMI, P.; BRUMER, P.; SCHOLES, G. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature *Nature* **463**, 644-649 (2010).

- [9] PLENIO, M. B.; HUELGA, S. F. Vibrations, Quanta and Biology *Contemporary Physics* **54**, 181 (2013).
- [10] MOHSENI, M.; ROBERTROST, P.; LLOYD, S.; ASPURU-GUZIK, A. Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer *J. Chem. Phys.* **129**, 176106 (2008).
- [11] PLENIO, M. B.; HUELGA, S. F. Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules *New J. Phys.* **10**, 113019 (2008).
- [12] RITZ, T.; ADEM, S.; SCHULTEN, K. A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds *Biophys. J.* **78**, 707-718 (2000).
- [13] SCHULTEN, K.; SWENBERG, C. E.; WELLER, A. A biomagnetic sensory mechanism based on magnetic field modulated coherent electron spin motion *Z. Phys. Chem.* **NF111**, 1-5 (1978).
- [14] RITZ, T.; THALAU, P.; PHILLIPS, J. B.; WILSCHKO, R.; WILSCHKO, W. Resonance effects indicate a radical-pair mechanism for avian magnetic compass *Nature* **429**, 177-180 (2004).
- [15] LAMBERT, N.; CHEN, Y. N.; CHENG, Y. C.; CHEN, G. Y.; NORI, F. Quantum biology *Nature Physics* **9**, 10-18 (2013).
- [16] ISHIZAKI, A.; CALHOUN, T. R.; SCHLAU-COHEN, G. S.; FLEMING, G. R. Quantum coherence and its interplay with protein environments on photosynthetic electronic energy transfer *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7319-7337 (2010).
- [17] CARUSO, F.; CHIN, A. W.; DATTA, A.; HUELGA, S. F.; PLENIO, M. B. Highly efficient energy excitation transfer in light-harvesting complexes: The fundamental role of noise-assisted transport *J. Chem. Phys.* **131**, 105106 (2009).
- [18] JOHNSEN, S.; LOHMANN, K. J. The physics and neurobiology of magnetoreception *Nature Rev. Neurosci.* **6**, 703712 (2005).
- [19] RITZ, T.; ADEM, S.; SCHULTEN, K. A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds *Biophys. J.* **78**, 707-718 (2000).
- [20] WILTSCHKO, W.; WILTSCHKO, R.; RITZ, T. The mechanism of the avian magnetic compass *Procedia Chemistry* **3**, 276-284 (2011).

- [21] PHILLIPS, J. B.; BORLAND, S. C. Behavioural evidence for use of a light-dependent magnetoreception mechanism by a vertebrate *Nature* **359**, 142-144 (1992).
- [22] THALAU, P.; RITZ, T.; STAPPUT, K.; WILSCHKO, R.; WILSCHKO W. Magnetic compass orientation of migratory birds in the presence of a 1.315 MHz oscillating field *Naturwissenschaften* **92**, 86-90 (2005).
- [23] MAEDA, K.; HENBEST, K. B.; CINTOLESI, F.; KUPROV, I.; RODGERS, C. T.; LIDDELL, P. A.; GUST, D.; TIMMEL, C. R.; HORE, P. J. Chemical compass model of avian magnetoreception *Nature* **453**, 387-390 (2008).
- [24] SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. Modern Quantum Mechanics 2nd ed. *Addison-Wesley* (2011).
- [25] CAI, J. M.; PLENIO, M. B. Chemical compass for avian magnetoreception as a quantum device *Phys. Rev. Lett.* **111**, 230503 (2013).
- [26] HODGKIN, A. L.; HUXLEY A. F. A quantitative description of membrane current e and its application to conduction and excitation in nerve *J. Physiol.* **117**, 500-544 (1952).
- [27] HILLE, B. Ion Channels of Excitable Membranes 3rd edn *Sunderland, MA: Sinauer*, (2001).
- [28] TRIGGLE, D. Voltage-Gated Ion Channels as Drug Targets *New York, Wiley*, (2006).
- [29] DOYLE, D. A.*et. al.* The Structure of the Potassium Channel: Molecular Basis of K⁺ Conduction and Selectivity *Science* **280**, 69 (1998).
- [30] DUTZLER, R.*et. al.* X-ray structure of a ClC chloride channel at 3.0 Å reveals the molecular basis of anion selectivity *Nature* **415**, 287 (2002).
- [31] SOKOLOVA, O.; KOLMAKOVA-PARTENSKY, L.; GRIGORIEFF, N. Three-Dimensional Structure of a Voltage-Gated Potassium Channel at 2.5 nm Resolution *Structure* **9**, 215 (2001).
- [32] WANG, M. C.*et. al.* The Three-dimensional Structure of the Cardiac L-type Voltage-gated Calcium Channel *J. Biol. Chem.* **279**, 7159 (2004).

- [33] NOSKOV, S. Y.; BERNECHE, S.; ROUX, B. Control of ion selectivity in potassium channels by electrostatic and dynamic properties of carbonyl ligands *Nature* **431**, 830 (2004).
- [34] BERNECHE, S.; ROUX, B. Energetics of ion conduction through the K⁺ channel *Nature* **414**, 73 (2001).
- [35] DMITRIEV, A. V. *et. al* Energy distribution and ion selectivity of the bacterial potassium channel *Biofizika* **51**, 698 (2006).
- [36] GARAFOLI, S.; JORDAN, P. C. Modeling Permeation Energetics in the KcsA Potassium Channel *Biophys. J.* **84**, 2814 (2003).
- [37] GWAN J. F.; BAUMGAERTNER A. Cooperative transport in a potassium ion channel *J. Chem. Phys* **127**, 045103 (2007).
- [38] MACKINNON, R. Potassium channels and the atomic basis of selective ion conduction (nobel lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4265-4277 (2004).
- [39] VOET, D.; VOET, J. Bioquímica 3ed Porto Alegre: Artmed, (2006).
- [40] <www.ks.uiuc.edu/Training/CaseStudies/> Acesso em: 10 agosto de 2013.
- [41] GARCIA, A. A. C. Estudo de um modelo Quântico para Canais Iônicos *Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Federal de Santo André*, (2014).
- [42] GOUAX, E.; MACKINNON R. Principles of Selective Ion Transport in Channels and Pumps *Science* **310**, 1461 (2005).
- [43] ZHOU, Y.; MACKINNON, R. The occupancy of ions in the K⁺ selectivity filter: Charge balance and coupling of ion binding to a protein conformational change underlie high conduction rates *J. Mol. Biol.* **333(5)**, 965-975 (2003).
- [44] AQVIST, J.; LUZHKOV, V. Ion permeation mechanism of potassium channel *Nature* **404**, 881-884 (2000).
- [45] MORAIS-CABRAL, J. H.; ZHOU, Y.; MACKINNON R. Energetic optimization of ion conduction rate by the K⁺ selectivity filter *Nature* **414**, 37 (2001).
- [46] LONG, S. B.; CAMPBELL, E. B.; MACKINNON, R. Crystal structure of a mammalian voltage-dependent Shaker family K⁺ channel *Science* **309**, 897-903 (2005).

- [47] ROUX, B.; SCHULTEN, K. Computational Studies of Membrane Channels *Structure* **12**, 1343 (2004).
- [48] TEGMARK, M. Importance of quantum decoherence in brain processes *Phys. Rev. E* **64**, 4194-206 (2000).
- [49] BERNROIDER, G.; ROY, S. Quantum entanglement of K^+ ions, multiple channel states and the role of noise in the brain *Int. Soc. Opt. Eng. (SPIE)* **5841**, 205 (2005).
- [50] CIFUENTES, A. A.; SEMIÃO, F. L. Quantum Model for the Selectivity Filter in K^+ Ion Channel *arXiv:1312.4056* (2013).
- [51] LLINÁS, R.; ROY, S. Relevance of quantum mechanics on some aspects of ion channel function *Comptes Rendus Biologies* **332**, 517-522 (2009).
- [52] SUMMHAMMER, J.; SALARI, V.; BERNROIDER, G. A Quantum-mechanical description of ion motion within the confining potentials of voltage gated ion channels *Journal of Integrative Neuroscience* **11** (2), 123-135 (2012).
- [53] SIMONS, B.; ATLAND, A. Condensed Matter Field Theory *Cambridge University Press*, (2006).
- [54] SAKMANN, B.; NEHER, E. Single-channel recording *Springer*, (2009).
- [55] DUNLAP, D. H.; KRENKE, V. M. Dynamic localization of a charged particle moving under the influence of an electric field *Phys. Rev. B* **34**, 3625 (1986).
- [56] HOLTHAUS, M; HONE, D. W. Localization effects in ac-driven tight-binding lattices *Phil. Mag. B* **74**, 104-37 (1996).
- [57] SCULLY, M.; ZUBAIRY, S. Quantum Optics *Cambridge University Press*, (1997).
- [58] GORINI, V.; KOSSAKOWSKI, A.; SUDARSHAN, E. C. G. Completely positive dynamical semigroups of N-level systems *J. Math. Phys.* **17**, 821-825 (1976).
- [59] LINDBLAD, G. On the generators of quantum dynamical semigroups *Commun. Math. Phys.* **48**, 119-130 (1976).
- [60] GORINI, V.; FRIGERIO, A.; VERRI, M.; KOSSAKOWSKI, A.; SUDARSHAN E. C. G. Properties of quantum Markovian master equations *Rep. Math. Phys.* **13**, 149-173 (1978).

- [61] CARUSO, F.; CHIN, A. W.; DATTA, A.; HUELGA, S. F.; PLENIO, M. B. Entanglement and entangling power of the dynamics in light-harvesting complexes *Phys. Rev. A* **81**, 062346 (2010).
- [62] KRAMERS, H. A. L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique *Physika* **1**, 182 (1934).
- [63] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction *Phys. Rev.* **79**, 350 (1950).
- [64] GARDINER, C. ; ZOLLER, P. Quantum Noise, A Handbook of Markovian and Non-Markovian Quantum Stochastic Methods with Applications to Quantum Optics *Springer* 3rd ed. (2004).
- [65] <www.iip.ufrn.br/media/pdf/ion_channel.pdf>. Acesso em: 18 abril 2013.
- [66] BREUER, H.; PETRUCCIONE, F. The Theory of Open Quantum Systems *Oxford University Press*,(2003).