

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

Tese de Doutorado

**Transporte Quântico Mediado por Interações
Coulombianas em Canais Iônicos ***

Nicole Martins De March

Tese elaborada sob orientação do Professor Leonardo Brunnet, com colaboração da Professora Sandra Prado e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento do requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Porto Alegre
Outubro de 2019

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

Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram de alguma forma na minha vida durante meus doze anos como aluna da UFRGS. Especialmente aqueles que me acompanharam desde o mestrado, quando comecei a ter problemas de saúde mais sérios. Agradeço àqueles que me ajudaram no caminho, com conselhos, companhia, ajuda física nas tarefas domésticas diárias, àqueles que não me deixaram fraquejar e fizeram dessa experiência a menos dolorosa possível diante das adversidades. Essa tese é para vocês.

Aos meus pais, Itacir e Sônia, por sempre terem me apoiado nas minhas decisões e acreditado em mim. Pelo seu amor incondicional, paciência e compreensão. E pelo suporte emocional e financeiro. Vocês sempre me incentivaram a ser perseverante e sonhar alto (“ter asas de condor”). Agradeço também aos meus irmãos, Artur e Enzo. À minhas avós, Maria do Carmo e Zileta.

Aos meus pais acadêmicos, meus orientadores, Leonardo Brunnet e Sandra Denise Prado. Agradeço por todos esses anos de orientação e por terem desbravado comigo uma área de estudo tão longe da nossa zona de conforto. Pela compreensão com minhas limitações físicas e por se preocuparem comigo verdadeiramente. Agradeço à Sandra pelas nossas conversas francas sobre a vida e por me estimular sempre a sair do país e sonhar. Ao Leonardo, também, pelos momentos de amizade. Pelos chás ou cafés, e por todos os chocolates que me deixaram mais feliz, ou pelas lições de Francês e Português, e pelos momentos divertidos trabalhando juntos. Muito obrigada mesmo, serei eternamente grata aos dois.

Gostaria de agradecer também a todos os professores que me acompanharam durante esses anos de UFRGS, perguntando como eu estava e me apoiando. Seja nos encontros breves no corredor ou almoçando juntos. Agradeço aos professores Acirete Simões, Carolina Brito, Cláudio Schneider, Jefferson Arenzon, Marco Idiart, Mendeli Vainstein, Rejane Teixeira, Rita Maria Cunha de Almeida e Maria Terezinha Silva (Teka).

A todos os funcionários do IF-UFRGS. Em particular, à Liane Thier Ruschel e à Mari Angela Nunes. Ao Samoel, pela amizade e por me ajudar nos momentos difíceis de queda

da ADA.

Também agradeço ao Professor Jianshu Cao, que me recebeu por seis meses no meu doutorado sanduíche no Instituto de Química do MIT. Essa experiência fez com que eu conhecesse pessoas maravilhosas e questionar o trajeto da minha vida, e, por consequência, me levou a um amadurecimento. Agradeço especialmente ao meu colega de grupo e amigo Evan pelo apoio incondicional, amor e incentivo. Nessa experiência agradeço a todos os amigos que fiz lá, em especial a Laura, que me recebeu de braços abertos.

Muitos acompanharam meu processo de doutoramento. Agradeço àqueles amigos que acompanharam de perto e compartilharam momentos bons e ruins, mas não saíram do meu lado.

Dos meus colegas e amigos da UFRGS na pós graduação, agradeço à Sabrina, minha guerreira espartana, meu modelo de cientista, por sempre acreditar em mim e me lembrar do valor que tenho. Eu não teria conseguido se não fosse tua companhia e encorajamento, todos os dias no Campus do Vale. Ao Thales, meu amigo desde a graduação, obrigada por toda a ajuda, carinho e por aguentar todo meu drama. À Fernanda Benetti, por todos os momentos divertidos que tivemos e as conversas profundas. À Alessandra e Aline Lütz, pela amizade e companheirismo. À Graça Lütz, pela acupuntura e amizade. Ao Demétrius, pelos momentos divertidos vendo irmão do Jorel, os memes, as correções e opiniões. Muitos mais fizeram parte dessa rede de apoio e amizade que criei na Pós: agradeço aos amigos Alexandre Furlan, Alexandre Silveira, Amanda, Beatriz, Cássio Kirch, Éder, Larissa, Luiz Gustavo, Marina Dal Ponte, Natacha Zannon, Rafael Eberhardt e Vinícius.

Aos que se voluntariaram a me ajudar quando estava com dores no braço, agradeço pela generosidade e amizade. Nominalmente: Everton Borges, Guilherme Peccini e Gustavo Sada.

A todos meus amigos que fizeram que, em Porto Alegre, eu me sentisse em Casa, sendo amparada por todos esses anos de amizade. Em especial, ao Tarso, pelo companheirismo e humor refinado como o meu (risos), e também à sua mãe, Lúcia, por todas as preces. Nominalmente: Ana, Ane, Arthur Eduardo, Caroline Savi, Débora, Eduarda Cadore, Gabriel, Guilherme, Dona Ilse, Joana, Juliana, Laura Melo, Luísa, Matheus, Maurício, Natasha,

Nathali, Norma, Rodrigo, Sophie, Tulia, Vera Lucia, Vivian e William.

Aos profissionais que me auxiliaram nesse processo: Alexandre Annes Henriques, Anize Von Frankenberg, Gabriela Brum, Laurita Castagnaro, Leonardo Botelho, Letícia Kruel e Lidiane Nunes Borba.

Aos meus amigos de Criciúma, que sempre comemoraram minhas vitórias e estiveram comigo nos momentos difíceis, mesmo que à distância. Nominalmente: Anderson, Carolina, Fernanda, Isabela, Larissa Manique, Laura, Lucas, Manoela, Marcus, Mariah, Sara e Tainá. Aos amigos estrangeiros Eyal Cohen e Tamás Nagy.

Por fim, agradeço à CAPES e o CNPq, pelo financiamento.

Resumo

Canais iônicos são proteínas transmembrana que permitem a passagem rápida de íons específicos através da membrana celular. A explicação do processo responsável pela alta eficiência de condução de íons K^+ (10^8 íons s^{-1}) e seletividade do canal iônico é um problema aberto na ciência. Dados cristalográficos possibilitam descrever a estrutura que media esse transporte, o filtro de seletividade. Através desses dados e usando simulações clássicas de dinâmica molecular, diferentes modelos funcionais para o mecanismo de condução e seletividade são desenvolvidos. Análises recentes mostram um mecanismo onde a repulsão direta entre íons de potássio sem suas camadas de hidratação seriam responsáveis por esse transporte rápido, confrontando modelos anteriores. Por outro lado, a abordagem clássica para processos biológicos na escala limite de nanômetros tem sido revisada, propondo-se que fenômenos quânticos sobreviveriam no transporte de cargas e energias em sistemas vivos, indo além do âmbito de simples ligações moleculares. Assumindo que o filtro de seletividade do canal iônico de potássio possa exibir coerência quântica no processo de condução iônica, estendemos modelos anteriores levando em consideração efeitos de repulsão coulombiana entre íons de potássio. As escalas de tempo do processo de transporte são reescaladas por essa interação, impondo limites em parâmetros de entrada e saída de íons no filtro. Primeiro analisamos o caso de duas partículas e, como observado em outros sistemas, encontramos taxas de ruído que ajudariam o transporte. Além disso, com o intuito de verificar efeitos mais drásticos de repulsão, analisamos a interação para números maiores de partículas e diferentes números de sítios de ligação dentro da estrutura do filtro. O aumento do número de partículas leva a uma saturação da ocupação no interior do filtro, caso onde é atingido um máximo de eficiência nas taxas de transferência. A variação no número de sítios permitiu que se estimasse o caso limite onde os intervalos de tempo de drenagem do filtro escalam linearmente com o número de partículas.

Abstract

An ion channel is a transmembrane protein that allows the fast flow of specific ions across the plasma membrane. The explanation for the high conduction efficiency (10^8 ions s^{-1}) and selectivity of the K^+ ion channel is still an open problem in science. Crystallographic data have provided a description of the structure that transports these ions: the selectivity filter. Through these data and classical molecular dynamics simulations, several functional models for the conduction and selectivity mechanism have been developed. On the one hand, recent analysis has shown a mechanism where direct repulsion between fully dehydrated potassium ions could be responsible for this rapid transport, conflicting with earlier models. On the other hand, the classical approach to biological processes in the nanometer limit has been recently revised, and it has been proposed that quantum phenomena survive in processes of charge and energy transport in living systems, extending beyond the scope of simple molecular bonds. Assuming that the potassium ion channel selectivity filter can exhibit quantum coherence in the ion conduction process, we extend previous models by taking into account the effects of Coulomb repulsion among potassium ions. The typical transport times are rescaled by this interaction, imposing limits on ion input/output parameters in the filter. Primarily, we study the case of two particles and find, as observed in other systems, noise rates that enhance ion transport. Furthermore, to verify more drastic repulsion effects, we analyze the interaction for more significant numbers of particles and for different numbers of binding sites within the filter structure. Increasing the number of particles leads to an occupancy saturation within the filter, achieving a maximal transfer efficiency. Decreasing the number of binding sites permits reaching the limiting case where the transport time scales linearly with the total number of particles.

Conteúdo

1. Introdução	2
2. Coerência e Transporte Quântico	7
2.1 Formalismo de Segunda Quantização	7
2.1.1 Espaço de Fock e Representação do Número de Ocupação	7
2.1.2 Operadores Criação e Aniquilação Bosônicos	8
2.1.3 Operadores Criação e Aniquilação Fermiônicos	9
2.1.4 Representação dos Operadores no Espaço de Fock	10
2.1.5 Operadores no Ordenamento Normal	11
2.2 Dinâmica dos Sistemas Abertos	12
2.2.1 Equação Mestra de Born-Markov	13
2.2.2 A Equação na Forma de Lindblad	15
3. Considerações Físicas e Modelo Proposto	17
3.1 Tunelamento Coerente	17
3.2 Hamiltoniano Tight-binding	18
3.2.1 Estimativa do Hopping Efetivo	21
3.2.2 Estimativa da Repulsão Coulombiana e da Taxa de Hopping	22
4. Análise Numérica	27
4.1 Parâmetros Relevantes e Adimensionalização	27
4.2 Sistema de Duas Partículas	28
4.3 Transporte Auxiliado pelo Ruído	30

Conteúdo	1
4.4 Sistema para mais partículas	34
4.5 Variando o Número de Sítios do Filtro de Seletividade	35
5. Conclusões e Perspectivas	43
Bibliografia	47

Capítulo 1

Introdução

Sistemas biológicos são fundamentalmente constituídos por moléculas e a escala molecular é bem descrita pela mecânica quântica. Tradicionalmente, porém, a separação das escalas entre os sistemas abordados pela mecânica quântica e aqueles estudados em biologia, bem como as propriedades aparentemente diferentes de matéria inanimada e animada, resultaram em um distanciamento teórico entre essas áreas de conhecimento. À primeira vista, dada sua complexidade, a análise desses sistemas vivos sob o viés da mecânica quântica parece inconcebível, já que suas estruturas são tipicamente incorporadas em meio aquoso à temperatura ambiente. Com todas essas condições, longe da alta pureza de materiais e das baixas temperaturas, é de se esperar uma supressão ultra rápida de fenômenos quânticos, ou seja, um forte processo de decoerência [1].

O desenvolvimento recente de técnicas experimentais como espectroscopia ultra-rápida [2], espectroscopia de molécula única [3–7], microscopia com resolução temporal [8–10] e imageamento de partícula única (*single-particle imaging* (SPI)) [11–14] permitiram o estudo da dinâmica biológica em escalas de tempo e distância cada vez menores. Esses estudos mostraram funções biológicas que dependem da delicada interação entre efeitos físicos quânticos e clássicos.

A biologia quântica é a aplicação da teoria quântica em aspectos da biologia que vão além do papel básico da descrição de estruturas moleculares. Trata-se de definir em que processos e em que escalas de comprimento e tempo torna-se necessário incluir efeitos quânticos. A simples exploração desta fronteira contribui para a melhora da compreensão da transição quântico-clássica. Por outro lado, o desenvolvimento teórico-experimental da

física nessa interface pode ir além e explorar o campo de nanotecnologia inspirando-se em processos biológicos. Eficiência em meios ruidosos à temperatura ambiente, ou mesmo o uso de ruído para aumentar essa eficiência [15, 16] pode servir como exemplo no projeto e construção de dispositivos artificiais em escala nanométrica. Dado o caráter recente da área, seu papel e objetivos ainda estão em debate na comunidade científica.

Uma série de fenômenos biológicos têm sido tratados no âmbito da biologia quântica:

- Fotossíntese: O processo eficiente de captação e transporte da energia luminosa até o centro de reação de plantas e bactérias é o mais explorado atualmente. Supõe-se que vibrações coerentes de longa duração otimizam o transporte de energia [17].
- Catálise Enzimática: Experimentos químicos sugerem que o tunelamento do próton desempenha um papel central nas moléculas que aceleram as reações químicas [18].
- Olfato: O tunelamento eletrônico ajustado para diferentes frequências de moléculas de odor auxiliariam na distinção de diversas fragrâncias [19, 20].
- Mutação: O tunelamento quântico nas ligações de hidrogênio no DNA poderia estar envolvido no mecanismo de mutação genética [21].
- Magnetorrecepção: Alguns pássaros e outros organismos podem navegar guiando-se pelo campo magnético terrestre através de um mecanismo envolvendo emaranhamento elétron-spin [22].

Nesta tese, nos fixaremos particularmente em um sexto possível fenômeno dependente da mecânica quântica: o transporte de íons no canal iônico.

Canais iônicos são complexos proteicos que regulam seletivamente o fluxo iônico na membrana celular. A passagem pelo canal depende apenas do gradiente de concentração entre o meio intracelular e extracelular. Ou seja, esse transporte é passivo, o que significa que seu funcionamento não depende de uma fonte de energia. A parte mais estreita do poro do canal iônico é chamada de filtro de seletividade (FS). Este filtro permite a passagem de apenas um tipo específico de íon.

Os canais de potássio (K^+) são os tipos de canais iônicos mais estudados [23–25]. Diversas funções celulares dependem desses canais: sinapse, contração muscular, transporte epitelial e ativação de células T [26]. O primeiro canal iônico de potássio cristalizado, KcsA, das bactérias *Streptomyces lividans* [23] propiciou um melhor entendimento da estrutura do FS e, conseqüentemente, do mecanismo de condução iônica. O canal é formado por quatro subunidades iguais (homotetrâmeros) e juntos formam um poro central no qual os íons podem difundir passivamente do citoplasma para o meio extracelular. Na parte mais estreita do poro, grupos carbonilas da sequência de aminoácidos TVGYG formam o filtro de seletividade. Embora o mecanismo de abertura dos canais de potássio possa diferir, a estrutura do FS é a mesma em todas as espécies destes canais [27–29].

A largura do FS de $\sim 0,3$ nm [30] impede a entrada do íon do potássio hidratado. Desta forma, os íons K^+ têm que passar pelo filtro em fila única e os átomos de oxigênio dos grupos carbonila desempenham o papel das interações com as moléculas de água. Esses oxigênios ficam de frente para o caminho de condução dos íons e formam um conjunto de sítios de ligação (Figura 1.1-b). Esse arranjo forma uma série de cinco mínimos de potencial que aprisionam as cargas positivas e se estende por $\sim 1,2$ nm de comprimento [30].

A alta taxa de condução e seletividade dos íons realizada pelo canal KcsA é notável. Sua taxa de transmissão dos íons de potássio ($\sim 10^8$ íons/s) [29] está próxima do limite de difusão livre. As dimensões da entrada do filtro teoricamente permitiram a passagem de íons de Na^+ , uma vez que são menores que os íons de K^+ . Porém, o FS seleciona 10^4 íons de K^+ para cada íon de Na^+ [23].

A explicação do mecanismo por trás da alta eficiência de seleção e transporte do íon de potássio permanece um desafio. Atualmente acredita-se [31] que, para entender a seletividade e o transporte iônico, é preciso levar em conta interações microscópicas concorrentes. Entretanto, para uma descrição quantitativa dessas interações são necessários modelos precisos em nível atômico.

Uma análise mais detalhada das dimensões e energias envolvidas neste processo revela que o mecanismo subjacente para transmissão e seletividade de íons pode não ser inteiramente clássico [33–47]. No estudo de A. Vaziri e M. B. Plenio [36], o argumento

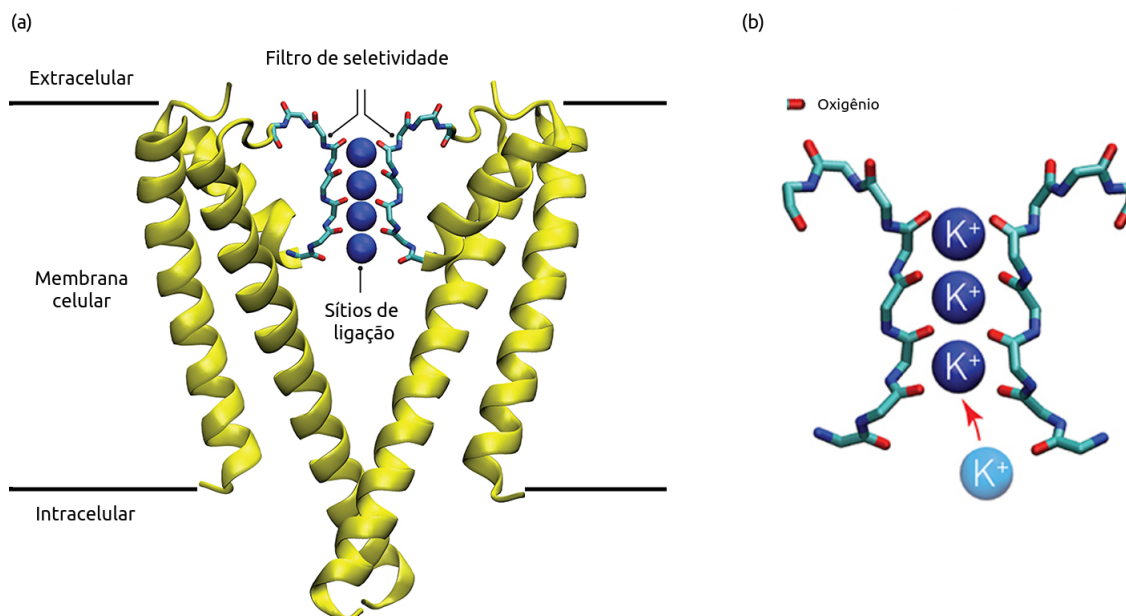


Fig. 1.1: Ilustração do canal iônico de potássio KcsA. O complexo proteico do KcsA com quatro subunidades idênticas de proteínas transmembrana (a). O filtro de seletividade com seus sítios de ligação formados por átomos de oxigênio no qual um íon de potássio ou molécula de água pode ser ligado (b) [32].

principal é de que o comprimento de onda de de Broglie do íon é compatível com um processo de difração, de modo que um tunelamento quântico possa ser o principal responsável pela transferência do íon no canal. Uma vez que a energia térmica dos íons é $E = k_B T/2 \approx 2 \times 10^{-21}$ J, o comprimento de onda de de Broglie $\lambda_{DB} = h/\sqrt{2mE}$ associado ao K⁺ é de $\sim 0,05$ nm. Esse valor é da ordem da separação entre os sítios de ligação, $\sim 0,25$ nm. Os autores propõem então, um modelo de partícula única em uma cadeia linear composta de cinco sítios. O íon tunela de um sítio para outro com uma taxa estimada através de dados experimentais acerca da corrente iônica. Neste modelo simplificado, assume-se que o primeiro e o último sítio estão ligados a ambientes que, respectivamente criam e aniquilam excitações do sistema. Esse acoplamento filtro-ambiente é mediado por termos de Lindblad.

Consideramos as mesmas grandezas previamente estimadas como hipótese inicial no

nosso trabalho, mas incorporamos sítios específicos para simular uma fonte - sítio responsável pela injeção de íons no filtro e sumidouro - sítio responsável pela retirada de íons do filtro. Neste modelo aprimorado, podemos medir a eficiência no sumidouro e não no último sítio da cadeia, como acontece no modelo simplificado. Esse modelo também permite colocar um número arbitrário de íons na fonte, de forma que podemos estudar efeitos da interação Coulombiana a medida que a fonte vai injetando partículas no filtro. Tanto a fonte quanto o sumidouro são modelados por termos de Lindblad que podem simular a interação do canal com o meio externo.

Nesta tese analisamos inicialmente um modelo de duas partículas com repulsão de Coulomb para uma cadeia linear, acoplada ao meio por termos de Lindblad. Esses termos nos permitem construir um sistema aberto com um sítio de origem que injeta íons e um local de drenagem absorvente na saída. Posteriormente, generalizamos o modelo de forma a incluir tanto um número maior de íons quanto um número menor de sítios para a rede. No Capítulo II introduziremos as ferramentas matemáticas para o tratamento quântico de sistemas de muitos corpos e de sistemas quânticos abertos. No Capítulo III apresentaremos uma estimativa das escalas de energia e tempo envolvidas no processo, seguido da descrição detalhada do modelo físico utilizado. Os resultados de simulações serão apresentados no Capítulo IV, inicialmente para duas partículas e, posteriormente, para mais de duas e para um número menor de sítios no FS. Finalmente, no Capítulo V, serão apresentadas as conclusões dessa tese.

Capítulo 2

Coerência e Transporte Quântico

Neste capítulo introduziremos técnicas e ferramentas essenciais para o desenvolvimento desta tese. Em problemas de dois corpos ou mais, precisamos considerar a indistinguibilidade de partículas idênticas, férmions ou bósons. Devido à complexidade desses sistemas, torna-se natural usar o formalismo compacto e intuitivo de segunda quantização, que será brevemente apresentado neste capítulo.

2.1 Formalismo de Segunda Quantização

A ideia principal do formalismo de segunda quantização é que qualquer estado de um sistema composto por muitas partículas pode ser escrito combinando-se, de acordo com regras específicas, as soluções do sistema de partícula única correspondente. Nessa seção revisaremos os conceitos básicos desse método. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada em [48].

2.1.1 Espaço de Fock e Representação do Número de Ocupação

Podemos descrever o número de partículas idênticas que ocupam o estado de partícula única l pelo número de ocupação n_l . Sendo que cada estado l é composto pelo estado espacial da partícula e o estado de spin. Assim, devido ao princípio de exclusão de Pauli, para férmions, esses números de ocupação podem ser $n_l = 0$ ou 1 , e para bósons, n_l pode assumir qualquer valor inteiro de zero a infinito. Esse conjunto de números de ocupação para um estado de N partículas pode ser representado pelo ket $|n_1, n_2, \dots\rangle$, com a restrição

$\sum_l n_l = N$. Para exemplificar, vamos considerar um estado de três férmions idênticos, onde apenas os sítios rotulados por $l = 2, 4$ e 6 estão ocupados. Desta forma, podemos escrever os possíveis kets como: $|0_1, 1_2, 0_3, 1_4, 0_5, 1_6, 0_7, 0_8, \dots\rangle$ ou $|0, 1, 0, 1, 0, 1, 0, 0, \dots\rangle$. Podemos nos eximir da condição do número fixo de partículas N trabalhando num espaço de Hilbert expandido grande o bastante para acomodar estados com número indeterminado de partículas. Esse espaço é chamado de espaço de Fock e é dado por

$$\mathcal{F} \equiv \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{F}_N. \quad (2.1)$$

O termo \mathcal{F}_0 , também chamado como espaço de vácuo, contribui na soma direta (denotada por \oplus) (2.1). O espaço de vácuo possui um único estado de base, expresso como $|0\rangle$, que caracteriza a ausência de partículas. O conjunto de vetores do espaço de Fock, ou espaço dos números de ocupação, dado por $|\mathbf{n}\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$, é ortonormal e completo, como descrito pelas relações (2.2) e (2.3)

$$\langle \mathbf{n} | \mathbf{n}' \rangle = \prod_l \delta_{n_l, n'_l} = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \quad (2.2)$$

$$\sum_{\mathbf{n}} |\mathbf{n}\rangle \langle \mathbf{n}| = \mathbb{I}. \quad (2.3)$$

Para transitarmos entre subespaços de Fock com diferentes números de partículas, torna-se oportuno introduzir os operadores criação e aniquilação. Esses operadores criam e aniquilam partículas, e suas ações no espaço de Fock são distintas para bósons e férmions.

2.1.2 Operadores Criação e Aniquilação Bosônicos

Vamos definir o operador criação e aniquilação bosônico como b_l^\dagger e b_l , respectivamente. O operador criação b_l^\dagger aumenta em um o número de bósons num estado de partícula única l ,

$$b_l^\dagger |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle = \sqrt{n_l + 1} |n_1, \dots, n_l + 1, \dots\rangle. \quad (2.4)$$

O operador aniquilação é definido como o adjunto do operador criação $(b_l^\dagger)^\dagger = b_l$. De maneira similar, b_l age diminuindo em um o número de partículas num estado de partícula única l ,

$$b_l |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle = \sqrt{n_l} |n_1, \dots, n_l - 1, \dots\rangle, \quad (2.5)$$

enquanto a aniquilação de uma bóson num estado de partícula única com $n_l = 0$ resulta em zero,

$$b_l |n_1, \dots, n_{l-1}, 0, n_{l+1} \dots\rangle = 0. \quad (2.6)$$

Uma das vantagens do formalismo da segunda quantização é que a simetria entre férmions e bósons se manifesta nas suas relações de comutação. No caso dos bósons, a função de onda espacial tem caráter simétrico e o número de partículas em um dado estado de partícula única é ilimitado. Essas propriedades são garantidas pelas relações de comutação

$$[b_l^\dagger, b_{l'}^\dagger] = 0 \quad (2.7a)$$

$$[b_l, b_{l'}] = 0 \quad (2.7b)$$

$$[b_l, b_{l'}^\dagger] = \delta_{l,l'}. \quad (2.7c)$$

Logo, podemos ver que qualquer estado da base do espaço de Fock pode ser obtido pela sucessiva aplicação do operador criação no estado do vácuo

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} (b_1^\dagger)^{n_1} (b_2^\dagger)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (2.8)$$

onde $|0\rangle$ é o estado do vácuo.

Como resultado das definições de operador criação e destruição podemos definir o operador número $\hat{n}_l = b_l^\dagger b_l$, cujos possíveis autovalores são os números inteiros, com zero incluído.

2.1.3 Operadores Criação e Aniquilação Fermiônicos

Os operadores de criação e destruição fermiônicos f_l^\dagger e f_l são definidos de maneira similar aos bosônicos. Porém, o princípio de exclusão de Pauli proíbe a criação de uma partícula num estado já ocupado, de forma que

$$f_l^\dagger |n_1, \dots, n_{l-1}, 0, n_{l+1}, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{l'=1}^{l-1} n_{l'}} |n_1, \dots, n_{l-1}, 1, n_{l+1}, \dots\rangle, \quad (2.9a)$$

$$f_l^\dagger |n_1, \dots, n_{l-1}, 1, n_{l+1}, \dots\rangle = 0, \quad (2.9b)$$

assim como em

$$f_l |n_1, \dots, n_{l-1}, 0, n_{l+1}, \dots\rangle = 0, \quad (2.9c)$$

$$f_l |n_1, \dots, n_{l-1}, 1, n_{l+1}, \dots\rangle = (-1)^{\sum_{l'=1}^{l-1} n_{l'}} |n_1, \dots, n_{l-1}, 0, n_{l+1}, \dots\rangle. \quad (2.9d)$$

Os sinais adicionais $(-1)^{\sum_{l'=1}^{l-1} n_{l'}}$ nas equações (2.9a) e (2.9c) consideram a antissimetria da função de onda fermiônica. Ou seja, os operadores criação e destruição fermiônicos obedecem regras de anti-comutação, dadas por

$$\{f_{l\sigma}^\dagger, f_{l'\sigma'}^\dagger\} = 0, \quad (2.10a)$$

$$\{f_{l\sigma}, f_{l'\sigma'}\} = 0, \quad (2.10b)$$

$$\{f_{l\sigma}, f_{l'\sigma'}^\dagger\} = \delta_{l,l'} \delta_{\sigma,\sigma'}, \quad (2.10c)$$

em que σ, σ' indicam o estado de spin dos férmions. Podemos ignorar os estados de spins, uma vez que não serão relevantes no desenvolvimento desta tese.

A relação entre o estado de vácuo e um espaço de Fock de N partículas difere do caso bosônico, uma vez que a ordem de aplicação dos operadores criação ocasiona a mudança de sinal, devido ao caráter antissimétrico citado anteriormente. Assim, temos

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \dots (f_2^\dagger)^{n_2} (f_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle. \quad (2.11)$$

De forma análoga aos Bósons, o operador número para Férmions também é definido como $\hat{n}_l = f_l^\dagger f_l$. Todavia, os autovalores possíveis estão restritos a 0 ou 1.

2.1.4 Representação dos Operadores no Espaço de Fock

A reformulação da mecânica quântica de muitos corpos depende da caracterização da base do espaço de Fock. Desta forma, vamos descrever como a álgebra dos operadores criação e destruição $\{\alpha_\lambda\}$ é influenciada pela mudança de uma base de partícula única $\{|\lambda\rangle\}$ para outra $\{|\alpha\rangle\}$. Supondo que os operadores criação a_λ^\dagger são correspondentes a base $\{|\lambda\rangle\}$ e queremos passar para uma base diferente $\{|\alpha\rangle\}$. Usando a relação de identidade $\sum_\lambda |\lambda\rangle \langle \lambda| = \mathbb{I}$, a lei de mudança de base é dada por:

$$a_\alpha^\dagger = \sum_\lambda \langle \lambda | \alpha \rangle a_\lambda^\dagger, \quad a_\alpha = \sum_\lambda \langle \alpha | \lambda \rangle a_\lambda, \quad (2.12)$$

onde a_λ^\dagger e a_λ representam tanto operadores criação e aniquilação fermiônicos ou bosônicos que atuam no estado de partícula única λ .

Podemos representar qualquer operador genérico que age num espaço de Hilbert de N-partículas pelo formalismo de segunda quantização. Vamos ilustrar aqui operadores de uma partícula e de duas partículas nesse formalismo.

Operadores de partícula única \mathcal{O}_1 geralmente têm a forma $\mathcal{O}_1 = \sum_{n=1}^N o_n$, onde o_n é um operador ordinário que age na n-ésima partícula. Na linguagem da segunda quantização para um base qualquer apresentam a forma

$$\mathcal{O}_1 = \sum_{\mu\nu} \langle \mu | o | \nu \rangle a_\mu^\dagger a_\nu. \quad (2.13)$$

Para representarmos interação entre pares de partículas, como por exemplo no caso da repulsão Coulombiana, torna-se necessária a apresentação dos operadores de dois corpos

$$\mathcal{O}_2 = \sum_{\lambda\lambda'\mu\mu'} O_{\mu\mu'\lambda\lambda'} a_\mu^\dagger a_{\mu'}^\dagger a_\lambda a_{\lambda'}, \quad (2.14)$$

onde $O_{\mu\mu'\lambda\lambda'} = \langle \mu, \mu' | \mathcal{O}_2 | \lambda, \lambda' \rangle$.

2.1.5 Operadores no Ordenamento Normal

Como vimos anteriormente em (2.6) e (2.9c), tanto para bósons quanto para férmions, a aniquilação de uma partícula num estado de vácuo resulta em zero

$$\begin{aligned} a_l |0\rangle &= 0, \\ \langle 0 | a_l^\dagger &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Empregando essa propriedade, um operador arbitrário \mathcal{O} construído com todos os operadores criação à esquerda de todos os operadores de aniquilação tem valor esperado nulo no estado de vácuo

$$\langle 0 | a_l^\dagger a_l | 0 \rangle = 0. \quad (2.16)$$

Quando temos um operador \mathcal{O} representado pelo produto de operadores criação dispostos à esquerda dos operadores aniquilação, dizemos que este está na sua forma normal, e o representamos como $:\mathcal{O}: [49]$.

O ordenamento normal têm relevância quando construímos um Hamiltoniano quântico, já que requeremos que a energia do vácuo seja nula

$$\langle 0 | : \mathcal{H} : | 0 \rangle = 0. \quad (2.17)$$

Qualquer \mathcal{O} pode ser colocado na forma normal após uma sequência de aplicações das relações de comutação (bósons) (2.7) e anti-comutação (férmions) (2.10). Devido ao caráter antissimétrico do último, ao contrário do caso bosônico, temos que considerar o número de trocas entre operadores fermiônicos vizinhos. Existe uma fase associada com este rearranjo dependendo do número de transposições necessárias para transformar o operador na forma normal, sendo o fator de fase (+1) para permutação par e (-1) para permutação ímpar [49]. No caso de dois férmions, por exemplo, temos

$$: f_2 f_1^\dagger f_2^\dagger := f_1^\dagger f_2^\dagger f_2 = -f_2^\dagger f_1^\dagger f_2, \quad (2.18)$$

mostrando a importância da ordem com que escrevemos os operadores fermiônicos.

2.2 Dinâmica dos Sistemas Abertos

Um sistema aberto pode ser decomposto em dois subsistemas \mathcal{S} e \mathcal{R} , onde o primeiro é o subsistema quântico de interesse e o segundo é o subsistema quântico denominado meio, ou reservatório. A interação com o meio provocará mudanças nos estados de \mathcal{S} , além das causadas pela sua dinâmica interna. Porém, o estado resultante de \mathcal{S} , fruto dessa interação, será mudado de forma que não pode ser representado mais em termos de uma dinâmica Hamiltoniana unitária. O Hamiltoniano de evolução do sistema total induz a dinâmica do subsistema \mathcal{S} , e frequentemente nos referimos à esta dinâmica como dinâmica do sistema reduzido [50].

2.2.1 Equação Mestra de Born-Markov

Nesta seção inicialmente vamos apresentar a dedução da equação mestra de Born-Markov, que se assemelha à dedução das referências [50, 51], equação importante no tratamento de sistemas quânticos abertos e decoerência. Considerando um sistema quântico \mathcal{S} fracamente acoplado ao meio \mathcal{R} , podemos assumir a forma do Hamiltoniano do sistema total como

$$H = H_S + H_R + H_I, \quad (2.19)$$

onde H_S é o Hamiltoniano livre do sistema e H_R é o Hamiltoniano do meio (reservatório) e H_I descreve a interação entre o sistema e o meio. Como estamos apenas interessados no sistema S após interação com o meio, ignoramos as dinâmicas do meio R ou da combinação global sistema-meio $S \otimes R$. Denominando o operador densidade para $S \otimes R$ como $\chi(t)$, podemos obter o operador densidade reduzido $\rho_S(t)$ fazendo o traço parcial sobre R

$$\rho_S(t) \equiv \text{Tr}_R [\chi(t)]. \quad (2.20)$$

Para obter a equação mestra de Born-Markov, é oportuno mudarmos para a representação de interação relativa a H_S e H_R . Desta forma, introduzimos o Hamiltoniano de interação H_I e o operador densidade na $\chi(t)$ na representação de interação como

$$\tilde{H}_I(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_R)t} H_I e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_R)t} \quad (2.21)$$

e

$$\tilde{\chi}(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_R)t} \chi(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_R)t}. \quad (2.22)$$

A equação de Liouville-von Neumann na representação de interação será dada por

$$\frac{d}{dt} \tilde{\chi}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_I(t), \tilde{\chi}(t)], \quad (2.23)$$

para a matriz densidade $\tilde{\chi}(t)$ e sua forma integral

$$\tilde{\chi}(t) = \tilde{\chi}(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [\tilde{H}_I(t'), \tilde{\chi}(t')]. \quad (2.24)$$

Substituindo 2.24 em 2.23, obtemos

$$\frac{d}{dt} \tilde{\chi}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_I, \tilde{\chi}(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' [\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(t'), \tilde{\chi}(t)]], \quad (2.25)$$

e traçando sobre os graus de liberdade do reservatório de 2.25

$$\frac{d}{dt}\rho_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R[\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(t'), \tilde{\chi}(t')]] \quad (2.26)$$

onde assumimos que

$$\text{Tr}_R[\tilde{H}_I, \tilde{\chi}(0)] = 0. \quad (2.27)$$

A equação 2.26 ainda depende da matriz densidade total do sistema-meio $\chi(t)$ no lado direito. Podemos eliminar $\chi(t)$ da equação mestra fazendo uma primeira aproximação conhecida como *aproximação de Born*. Nessa aproximação assumimos que o acoplamento entre o sistema e o meio é tão fraco e o meio tão grande, que a influência do sistema no meio não é relevante. Por essa aproximação, as mudanças temporais na matriz densidade do meio ρ_R podem ser desprezadas, de forma que o estado do sistema total a um tempo t pode ser aproximadamente caracterizado pelo produto tensorial

$$\rho(t) \approx \rho_S \otimes \rho_R, \quad (2.28)$$

onde $\rho_R = \rho_R(0)$.

Substituindo-se a aproximação de Born 2.28 na Equação 2.26 temos

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left\{ [\tilde{H}_I(t), [\tilde{H}_I(t'), \tilde{\rho}_S(t') \otimes \rho_R]] \right\}. \quad (2.29)$$

Nessa expressão 2.29, $\tilde{\rho}_S(t)$ depende de $\tilde{\rho}_S$ em todos os tempos anterior $t' < t$. Entretanto, utilizando a aproximação de Markov, podemos trocar $\tilde{\rho}_S(t')$ por $\tilde{\rho}_S(t)$, transformando (2.29) numa equação mestra local no tempo.

A aproximação de Markov assume que os efeitos de memória no meio são desprezíveis, ou seja, que as correlações criadas no meio pelo acoplamento sistema-meio decaem rapidamente quando comparadas com os tempos característicos dos processos do sistema. Com essas premissas em vista, vamos escrever o Hamiltoniano H_I na forma

$$H_I = \hbar \sum_{\alpha} S_{\alpha} \otimes R_{\alpha}, \quad (2.30)$$

onde os operadores Hermitianos S_α e R_α agem apenas no sistema e no meio, respectivamente. Assim

$$\tilde{H}_I = e^{\frac{i}{\hbar}(H_S+H_R)t} H_I e^{-\frac{i}{\hbar}(H_S+H_R)t} \quad (2.31)$$

$$= \hbar \sum_{\alpha} (e^{\frac{i}{\hbar}H_S} S_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar}H_S}) \otimes (e^{\frac{i}{\hbar}H_R} R_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar}H_R}) \quad (2.32)$$

$$= \hbar \sum_{\alpha} \tilde{S}_{\alpha}(t) \otimes \tilde{R}_{\alpha}(t). \quad (2.33)$$

Então (2.29) pode ser expressa como

$$\frac{d}{dt} \tilde{\rho}_S(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} \int_0^t dt' \text{Tr}_R \left\{ [\tilde{S}_{\alpha}(t) \tilde{R}_{\alpha}(t), [\tilde{S}_{\beta}(t') \tilde{R}_{\beta}(t'), \tilde{\rho}_S(t') \otimes \rho_R]] \right\}. \quad (2.34)$$

Definindo as funções de correlação que descrevem o reservatório como

$$\langle R_{\alpha}(t) R_{\beta}(t') \rangle_R \equiv \text{Tr}_R \{ R_{\alpha}(t) R_{\beta}(t') \rho_R \}, \quad (2.35)$$

$$\langle R_{\beta}(t') R_{\alpha}(t) \rangle_R \equiv \text{Tr}_R \{ R_{\beta}(t') R_{\alpha}(t) \rho_R \}. \quad (2.36)$$

Inserindo 2.36 em 2.34 e abrindo o comutador duplo, temos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_S(t) = & -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \sum_{\alpha, \beta} \{ [\tilde{S}_{\alpha}(t) \tilde{S}_{\beta}(t') \tilde{\rho}_S(t') - \tilde{S}_{\beta}(t') \tilde{\rho}_S(t') \tilde{S}_{\alpha}(t)] \langle R_{\alpha}(t) R_{\beta}(t') \rangle_R \\ & + [\tilde{\rho}_S(t') \tilde{S}_{\beta}(t') \tilde{S}_{\alpha}(t) - \tilde{S}_{\alpha}(t) \tilde{\rho}_S(t') \tilde{S}_{\beta}(t')] \langle R_{\beta}(t') R_{\alpha}(t) \rangle_R \}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Em condições ideais temos que

$$\langle R_{\alpha}(t) R_{\beta}(t') \rangle_R \propto \delta(t - t'). \quad (2.38)$$

2.2.2 A Equação na Forma de Lindblad

A equação mestra na forma de Lindblad [52] é uma classe particular de equação mestra markoviana que descreve a evolução da matriz densidade reduzida $\rho_S(t)$. Esta equação

aparece da premissa de que a positividade da matriz reduzida seja garantida para todos os tempos, ou seja,

$$\langle \psi | \rho_S(t) | \psi \rangle \geq 0, \quad (2.39)$$

sendo $|\psi\rangle$ qualquer estado puro do sistema \mathcal{S} e para todos os tempos t . A equação mestra mais geral que garante essa positividade é dada por [50, 52]

$$\frac{d}{dt} \rho_S(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_S(t)] - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \gamma_{\mu} \{ L_{\mu}^{\dagger} L_{\mu} \rho_S(t) + \rho_S(t) L_{\mu}^{\dagger} L_{\mu} - 2 L_{\mu} \rho_S(t) L_{\mu}^{\dagger} \}. \quad (2.40)$$

Na Eq. (2.40) temos duas partes: o primeiro termo em 2.40 é uma evolução unitária, dada pelo comutador *Liouville-von Neumann* com o Hamiltoniano H_S . O segundo termo é a parte não-unitária, que representa o acoplamento com o meio. Os operadores L_{μ} são chamados de operadores de Lindblad, e são simplesmente combinações lineares apropriadas dos operadores originais S_{α} . As quantidades não-negativas γ_{μ} têm a dimensão do inverso do tempo, dado que L_{μ} é tido como adimensional. Esses coeficientes γ_{μ} representam diretamente as taxas de decoerência [51], já que têm unidades inversas ao tempo.

No próximo capítulo detalharemos o modelo físico proposto, ou seja, o hamiltoniano do sistema de interesse (filtro de seletividade) e a forma específica para os operadores de Lindblad que permitem simular o acoplamento do filtro com reservatórios externos como fonte e sumidouro.

Capítulo 3

Considerações Físicas e Modelo Proposto

Neste capítulo descreveremos o sistema físico e estimaremos os parâmetros pertinentes ao modelo.

3.1 Tunelamento Coerente

Na Figura 1.1 mostramos que o filtro de seletividade é revestido por átomos de oxigênios que formam um conjunto de sítios de ligação. A separação axial entre estes mínimos de potencial é de $\sim 0,24$ nm, e baseado em simulações detalhadas de dinâmica molecular [53], a altura da barreira de potencial pode variar entre $\sim 1,7 - 8,0 k_B T$, dependendo das vibrações térmicas da proteína e da posição do íon no canal.

Como proposto em [36], assumimos que por trás da transmissão do íon há um processo coerente, e estimamos as taxas subjacentes da dinâmica [54] baseados em dados da literatura especializada [24, 36, 53, 55].

Primeiramente, cada íon que permeia o filtro de seletividade encontra uma sequência de barreiras de potencial formadas por grupos carbonila. Aproximando-se a energia do íon de potássio pela sua energia térmica, teremos $E = k_B T/2 \approx 1,25 \times 10^{-2}$ eV. Podemos ainda supor que essa barreira de potencial seja retangular para estimar a probabilidade de tunelamento como $p_{tun} \sim e^{-\Delta\sqrt{2m(E_0-E)}/\hbar^2}$, em que $E_0 - E$ é a diferença entre a energia da barreira, de $1,7 k_B T$ no caso mais favorável, e a energia térmica do íon. A largura da

barreira, Δ , é mais difícil de ser estimada, mas supõe-se menor do que a distância de 0,24 nm entre os sítios consecutivos do filtro. Devido à dependência exponencial da probabilidade de transmissão com a largura da barreira, pequenas variações Δ implicam grandes variações de probabilidade. Além disso, dependendo da energia associada aos mínimos entre duas barreiras de potencial consecutivas, a energia cinética do íon K pode variar de $\sim k_B T/2 - 1,7 k_B T$ [55]. Usando esse intervalo de energia para estimar a frequência do íon dentro do poço, $\nu = K/h$, podemos determinar a taxa de tunelamento $t_r \sim \nu p_{tun}$. Esta taxa está compreendida no intervalo $t_r \sim 10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

3.2 Hamiltoniano Tight-binding

O Hamiltoniano tight-binding geralmente é usado para descrever elétrons inicialmente localizados em um sítio de rede de um sólido [56]. De forma que podemos deduzir o Hamiltoniano através da equação de Schrödinger discretizada no espaço pelos sítios dessa rede [57]. Em uma dimensão,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad (3.1)$$

em que $V(x)$ é o potencial eletrostático. Discretizamos o problema para uma rede com espaçamento a , considerando a equação 3.1 para um potencial arbitrário. Assim, a função de onda $\psi(x)$ pode ser escrita como

$$\psi_l = \psi(x = x_l) \quad (3.2)$$

para um sítio de rede l , onde $x_l = la$. Da mesma forma, o potencial $V(x)$ foi definido como:

$$V_l = V(x = x_l). \quad (3.3)$$

Assumindo que a é pequeno, podemos aproximar a parte cinética de 3.1 pelo método de diferenças finitas,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) |_{x=x_l} \simeq -\frac{\hbar^2}{2ma^2} (\psi_{l+1} - 2\psi_l + \psi_{l-1}), \quad (3.4)$$

onde podemos identificar o termo

$$t = \frac{\hbar^2}{2ma^2}, \quad (3.5)$$

como a amplitude de tunelamento entre sítios vizinhos [58]. No processo de discretização (Eq. 3.4) aparece um termo local, $2t$, no sítio l , que pode ser absorvido no potencial. Para realizar esse processo redefinimos $V_l + 2t \rightarrow V_l$. Assim, podemos escrever um Hamiltoniano tight-binding na forma

$$H = -t \sum_j (|j\rangle \langle j+1| + |j+1\rangle \langle j|) + \sum_j V_j |j\rangle \langle j|, \quad (3.6)$$

em que definimos os sítios como $\{|j\rangle\}$.

Em nosso modelo consideramos o filtro de seletividade (FS) como uma cadeia linear unidimensional. Modelamos esse FS através do Hamiltoniano acima (Eq. 3.6). Ao se impor uma ocupação máxima de um íon por sítio, o segundo termo de H pode ser considerado constante e tratamos o sistema usando operadores fermiônicos sem spin. Assim,

$$H_0 = -\hbar c \sum_{j=1}^{N-1} (f_j^\dagger f_{j+1} + f_{j+1}^\dagger f_j), \quad (3.7)$$

em que f_j^\dagger e f_j são os operadores criação e destruição fermiônicos no sítio j , para N sítios, e c é a taxa de *hopping*. O estado do filtro é separável, de forma que, $\psi(t) = |n_{k,1}\rangle_1 \otimes \dots \otimes |n_{k,N}\rangle_N$ e $n_{k,j}$ é a ocupação do sítios j , e pode assumir o valor de 0 ou 1. Ou seja, temos um cadeia linear de sistema de dois níveis, onde, além de cada sítio poder ser ocupado individualmente, é possível ocorrer superposições quânticas entre eles.

É importante salientar que em modelos clássicos da condução do íon no FS, a interação coulombiana é um elemento importante. Os dois modelos clássicos principais existentes para o transporte de potássio no canal são co-translocação de íons e água e *knock-on*. A translocação de íons no filtro KcsA é construída considerando estados que alternam potássio e moléculas de água dentro do filtro. O argumento principal para co-translocação consiste na alta repulsão coulombiana eletrostática entre íons em sítios adjacentes, fazendo com que seja desfavorável energeticamente dois íons ocuparem sítios vizinhos [30, 59]. Então, apesar de ser possível dois íons ficarem lado a lado dado seus tamanhos, foi assumido

que dois íons de K^+ seriam separados por uma única molécula de água. Nessa suposição, a água seria responsável por blindar a repulsão coulombiana [30].

Por outro lado, o mecanismo *knock-on* supõe que um terceiro íon interage com os dois íons que já estão dentro do filtro, empurrando-os na direção do fluxo, e conduzindo a corrente de íons [24, 60]. Entretanto, simulações computacionais [61, 62] validaram a possibilidade de diferentes tipos de configuração no FS, incluindo a de íons de potássio em sítios adjacentes. Estudos recentes [55, 63] exploraram esse ponto ainda mais, focando na repulsão coulombiana como ingrediente principal para a alta taxa de condução iônica e seletividade do canal. Essas simulações de dinâmica molecular [55] revelaram a possibilidade de três íons no FS em um dado tempo. E ao contrário dos resultados dos modelos anteriores [24, 64, 65], Kopec *et al* [63] mostram que a entrada de água prejudicaria a seletividade e as taxas de condução iônica. A falta de conhecimento sobre a sequência completa de eventos que regem a dinâmica do FS fez com que adotássemos uma das especulações acima. Como no estudo de Köpfer e Kopec [55, 63], mas sob o viés da mecânica quântica, consideramos que a repulsão coulombiana entre íons de sítios adjacentes (knock-on direto) é o mecanismo por trás da condução iônica, e que as moléculas de água não participariam do processo. Essa situação corresponde ao caso limite de carga muito fracamente blindada.

Neste trabalho, contabilizamos todas as contribuições da repulsão coulombiana, inclusive a de vizinhos mais distantes. Isto posto, a energia de potencial devida à repulsão coulombiana, $V_{ion-ion}$, é dada por

$$V_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{j' \neq j}^N \frac{U}{|j - j'|} n_j n_{j'}, \quad (3.8)$$

sendo $n_j = f_j^\dagger f_j$, e U um parâmetro que depende das suposições feitas e do caráter geométrico do FS. Assim, a parte coerente da evolução é descrita pelo Hamiltoniano composto pela combinação das contribuições de H_0 e $V_{ion-ion}$, tal que

$$H = -\hbar c \sum_{j=1}^{N-1} \left(f_j^\dagger f_{j+1} + f_{j+1}^\dagger f_j \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{j' \neq j}^N \frac{U}{|j - j'|} n_j n_{j'}. \quad (3.9)$$

3.2.1 Estimativa do Hopping Efetivo

Para investigar a relação entre *hopping* e repulsão coulombiana usamos teoria de perturbação. O termo não perturbado contém a energia coulombiana U , da Eq. (3.8) e a energia do *hopping* entra como uma perturbação $\hbar c$ da Eq. (3.7). Assim supomos que $\hbar c \ll U$. Além disso, chamamos nosso Hamiltoniano de $\mathcal{H} + \mathcal{H}'$ (Eq. (3.7)), onde \mathcal{H} seria a repulsão coulombiana, e \mathcal{H}' o termo de *hopping*, tal que

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= V_{ion-ion}, \\ \mathcal{H}' &= \mathcal{H}_{hop}.\end{aligned}\tag{3.10}$$

O Hamiltoniano não perturbado \mathcal{H} , que é $V_{ion-ion}$, tem um estado fundamental degenerado, devido a simetria translacional da cadeia, e varia entre $\sum_j^N \sum_{j' \neq j}^N \frac{U}{|j-j'|}$. Já a perturbação do *hopping* não tem elementos na matriz de primeira ordem $\langle \alpha | \mathcal{H}_{hop} | \beta \rangle \equiv 0$, para todos α, β entre os estados degenerados, de forma que utilizamos a teoria de perturbação de segunda ordem para determinar esses estados degenerados. Introduzimos a correção da perturbação de segunda ordem $\check{H}_{\alpha\beta}$ [66], tal que

$$\check{H}_{\alpha\beta} = - \sum_n' \frac{\hat{\mathcal{H}}'_{\alpha n} \hat{\mathcal{H}}'_{n\beta}}{E_n - E_0}\tag{3.11}$$

onde o símbolo ($'$) varre os estados não degenerados, e $E_0 \equiv E_\alpha = E_\beta$. Substituindo na Eq. (3.11) temos o *hopping* efetivo

$$c_{eff} \approx \hbar c^2 / U\tag{3.12}$$

que é a amplitude para tunelar de um sítio para o sítio vizinho através de uma barreira de energia. O *hopping* efetivo, Eq. (3.12), mostra como c^2 e U/\hbar afetam a escala de tempo do nosso sistema. Se a magnitude de U/\hbar é maior do que a do c^2 , o *hopping* efetivo é menor, e a escala de tempo maior.

Um estudo feito por Vaziri *et al* [36] sugere um aparato experimental (Capítulo 1) onde uma corrente iônica de $\sim pA$ seria medida [36]. Valores da ordem de $\sim 10 pA$ foram reportados através de simulações de dinâmica molecular clássica [55]. Desta forma

a corrente iônica pode ser estimada no intervalo de 1 pA até 10 pA . Dividindo esses limites de corrente pela carga do íon ($1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$) encontramos a taxa de íons que passam pelo filtro como sendo de $\sim 10^7 - 10^8\text{ s}^{-1}$. Podemos relacionar a taxa de *hopping* efetivo máximo com essa corrente iônica

$$\hbar c^2/U \sim 10^7 - 10^8\text{ s}^{-1}, \quad (3.13)$$

de forma que, ao calcularmos o valor de repulsão U , poderemos encontrar um intervalo para o parâmetro de *hopping* c .

3.2.2 Estimativa da Repulsão Coulombiana e da Taxa de Hopping

No cálculo da estimativa da repulsão Coulombiana U (3.7), não consideramos blindagem realizada pela água. Se considerássemos essa presença da molécula de água entre os íons, teríamos que incluir um termo dielétrico [67]. Assim, podemos calcular a energia associada a repulsão coulombiana entre íons de sítios adjacentes como

$$U = \frac{ke^2}{a} \approx 5,14\text{ eV}, \quad (3.14)$$

onde $a \sim 0,24\text{ nm}$ é a distância entre sítios vizinhos, k é a constante de Coulomb e, e é a carga do elétron. Podemos estimar o *hopping* c a partir da energia de repulsão eletrostática e do *hopping* efetivo (Eq. 3.13),

$$\frac{\hbar c^2}{5,14\text{ eV}} \sim 10^7 - 10^8\text{ s}^{-1} \quad (3.15)$$

que resulta num valor próximo da taxa de tunelamento estimada,

$$c \sim 10^{11} - 10^{13}\text{ s}^{-1} \quad (3.16)$$

Desta forma, a relação entre os termos de Coulomb e de *hopping* é $U/\hbar c \sim 10^3 - 10^5$.

A Eq. (3.14) é a maior estimativa para o valor de U , uma vez que assumimos que não existe blindagem feita pelas carbonilas do filtro de seletividade ou outro fator que diminua a repulsão, como as moléculas de água. Além disso, na Eq. (3.14) supomos que os íons

estão separados pela distância a entre dois sítios adjacentes. Então se U for, por exemplo, 10 vezes menor, $U/\hbar c$ pode estar situado no intervalo $\sim 10^2 - 10^4$.

Assumindo que o FS troca partículas com o ambiente, ligamos um sítio em cada ponta da cadeia linear que o compõe, em que o primeiro, sítio-0, desempenha o papel de fonte externa, criando uma partícula no primeiro sítio do sistema $j = 1$. O sítio-0 pode ser ocupado por mais de uma partícula, de maneira que apenas operadores criação/aniquilação bosônicos podem operar no mesmo. Podemos dizer que a operador fonte opera da seguinte maneira

$$\sigma_s = f_1^\dagger b_0, \quad (3.17)$$

onde o subíndice s se refere à fonte (*source*). O segundo, o sítio-($N+1$), age como um *sumidouro*, removendo íons do canal, ou seja, aniquilando uma partícula no sítio- N do FS. De maneira similar ao operador fonte, Eq. (3.17), o operador sumidouro pode ser construído como

$$\sigma_d = f_N b_{N+1}^\dagger, \quad (3.18)$$

onde d denota sumidouro (*drain*). Mais claramente, podemos descrever o estado global composto pelo FS, a fonte e o sumidouro pelo operador densidade

$$\rho = \sum_k p_k |k\rangle \langle k| = \sum_k \rho_s^{(k)} \otimes \rho_{FS}^{(k)} \otimes \rho_d^{(k)}, \quad (3.19)$$

e cada termo da matriz $\rho_{k,k} = p_k |k\rangle \langle k|$, onde p_k é a probabilidade de ocorrência do k -ésimo estado de ocupação. Cada estado de ocupação $|k\rangle$ pode ser escrito como

$$|k\rangle = |n_{k,0}\rangle_s \otimes \{ |n_{k,1}\rangle_1 \otimes \dots \otimes |n_{k,N}\rangle_N \}_{FS} \otimes |n_{k,N+1}\rangle_d, \quad (3.20)$$

onde $n_{k,0}$ e $n_{k,N+1}$, são respectivamente, a ocupação do sítio fonte e do sumidouro, e $n_{k,j}$ é a ocupação do sítio j , pertencente a cadeia do FS. Podemos passar o $\rho_{k,k}$ para a base de sítio $|j\rangle$, através da expressão

$$\rho_{j,j} = \sum_k n_{k,j} \rho_{k,k}, \quad (3.21)$$

onde $n_{k,j}$ é o operador número no sítio j do estado k , sendo $j = 0 \dots N+1$. Vamos denotar $n_{FS} = \sum_{j=1}^N n_{k,j}$ como sendo a ocupação no filtro, e $np = n_s + n_{FS} + n_d$ como número total de partículas. Ou seja, $\sum_j \rho_{j,j} = np$.

Nossa base de estados k garante que o número de partículas np se conserve no tempo. Assim, para duas partículas, teríamos todos os estados k onde a fonte possa ser ocupada por 0, 1 ou 2, e cada sítio do FS ocupado por 0 ou 1 e o sumidouro, por 0, 1 ou 2. E que a soma de todas essas ocupações seja igual a zero. Neste caso teríamos 23 estados diferentes para um FS com $N=5$ sítios, ou seja a matriz densidade ρ tem 23^2 termos. Já para o mesmo número de sítios, mas para 3 partículas, temos uma matriz de 49^2 . Como podemos ver, o número de partícula np e o de sítios N aumentam muito o tamanho da matriz densidade e assim o tempo de cálculo numérico.

Podemos formalizar as ações da fonte e do sumidouro através de seus respectivos superoperadores de Lindblad [50,52], descritos por:

$$\mathcal{L}_s(\rho) = \Gamma_s \left[- \left\{ \sigma_s^\dagger \sigma_s, \rho \right\} + 2\sigma_s^\dagger \rho \sigma_s \right], \quad (3.22a)$$

$$\mathcal{L}_d(\rho) = \Gamma_d \left[- \left\{ \sigma_d^\dagger \sigma_d, \rho \right\} + 2\sigma_d^\dagger \rho \sigma_d \right], \quad (3.22b)$$

onde Γ_s (Γ_d) é a taxa de suprimento (escoamento) da fonte (do sumidouro), $\rho = \rho(t)$ é a matriz densidade, e $\{\cdot\}$ indica anticomutação.

O sumidouro é povoado à medida que os íons são transferidos ao longo da cadeia. Desta forma, podemos analisar a eficiência de transporte do canal investigando a taxa na qual o sumidouro é povoado. Assumimos que não há repulsão coulombiana entre os íons enquanto ea estão na fonte ou no sumidouro, já que pode-se assumir a presença de uma camada de hidratação blindando a interação coulombiana entre eles.

Outra suposição que está incluída no formalismo de Lindblad é a existência de um processo markoviano para a fonte e o sumidouro. Efeitos de memória podem ser importantes se a dinâmica iônica da fonte e sumidouro flutuarem devido às condições do meio externo. Contudo, nesse trabalho vamos nos concentrar em explorar o papel da interação coulombiana entre os íons dentro do canal e desprezar essas flutuações externas.

Seguindo ainda a proposta de [36], modelamos as vibrações decorrentes dos grupos carbonila da estrutura do FS, adicionando um termo de ruído *dephasing*. Esse ruído produz um decaimento exponencial nos termos da matriz densidade a uma taxa γ_{deph} [68] levando o sistema até uma mistura estatística de estados. Portanto, assumiremos um modelo em

que o ruído é local, e é descrito através do operador Lindblad,

$$\mathcal{L}_{deph}(\rho) = \sum_{j=1}^N \gamma_{deph} \left[- \left\{ f_j^\dagger f_j, \rho \right\} + 2f_j^\dagger f_j \rho f_j^\dagger f_j \right]. \quad (3.23)$$

Além do *dephasing*, também consideramos um termo que considera o pulso incoerente de partículas provocado por excitações térmicas. Esse espalhamento incoerente também produz um decaimento exponencial dos elementos da matriz densidade, implicando perda de coerência. Este termo é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{th}(\rho) = & \sum_{j=1}^{N-1} \Gamma_{th} \left[- \left\{ f_j^\dagger f_{j+1} f_{j+1}^\dagger f_j, \rho \right\} + 2f_{j+1}^\dagger f_j \rho f_j^\dagger f_{j+1} \right] \\ & + \sum_{j=1}^{N-1} \Gamma_{th} \left[- \left\{ f_j f_{j+1}^\dagger f_{j+1} f_j^\dagger, \rho \right\} + 2f_{j+1} f_j^\dagger \rho f_j^\dagger f_{j+1} \right], \end{aligned} \quad (3.24)$$

onde Γ_{th} é a taxa térmica.

Assim, a evolução do sistema é obtida pela integração da seguinte equação mestra de Lindblad [50, 69]

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] + \mathcal{L}_s(\rho) + \mathcal{L}_d(\rho) + \mathcal{L}_{deph}(\rho) + \mathcal{L}_{th}(\rho), \quad (3.25)$$

que define um conjunto de equações diferenciais ordinárias acopladas. O primeiro termo da equação, (3.25), representa a parte unitária da dinâmica gerada pelo hamiltoniano H , Eq. (3.9), e os outros termos de Lindblad correspondem à interação com o meio.

O acoplamento com o meio causa decoerência que nada mais é do que a perda das propriedades quânticas do sistema. Mais especificamente, no nosso modelo, a decoerência destrói o transporte via tunelamento do íon entre os sítios vizinhos do filtro de seletividade.

A coerência do sistema é investigada estudando-se os termos fora da diagonal principal de ρ_{FS} . Assim, para contabilizá-la usamos a norma- l_1 definida como [70]

$$C(\tau) = \sum_{i \neq j} | \rho_{i,j}(\tau) |. \quad (3.26)$$

Como vimos, ρ é um sistema composto por três subsistemas (fonte+FS+sumidouro). Para obtermos ρ_{FS} , realizamos o traço de ρ sobre as variáveis do sistema fonte e sumidouro.

No próximo capítulo será analisado o efeito que a repulsão tem na condução do íon, e como cada condição do meio, expressa pelos termos de Lindblad, pode ou não aumentar a eficiência do transporte. Veremos a ação da fonte e do sumidouro, observando como a taxa de suprimento e escoamento afetam o transporte, para o caso de duas partículas. Assim, investigando cada condição, firmaremos qual a ordem que essas taxas, juntamente com a repulsão, contribuirão para o transporte de íons. No caso de duas partículas, adicionaremos os ruídos, estabelecendo os requisitos nos quais os efeitos quânticos são relevantes no sistema. Na segunda parte da análise, nosso principal foco será determinar as consequências proporcionadas pela interação das partículas com a estrutura do filtro de seletividade. Quanto à interação, aumentamos o número de partículas, de forma que possamos evidenciar mais os efeitos da repulsão. Além disso, variamos o número de sítios do filtro, a fim de observar os resultados da eficiência da ocupação do sumidouro.

Capítulo 4

Análise Numérica

Na primeira seção deste capítulo discutiremos o efeito da repulsão coulombiana no transporte de íons através de uma cadeia linear. Para isso, primeiro analisaremos um sistema de duas partículas, a fim de observar como as taxas de injeção e vazão de partículas se comparam com a dinâmica da partícula dentro do canal. Esses resultados foram publicados na Ref. [54]. Na segunda seção exploraremos situações com maior número de partículas para verificar a ocupação máxima do canal.

Plenio e Vaziri [36] propuseram um modelo que poderia ser empregado para o caso do transporte de uma única partícula numa cadeia linear de 5 sítios. Desta forma, nas primeiras duas seções analisaremos o caso onde temos $N = 5$ e na última seção estudaremos as implicações que a redução do número N de sítios suscita.

4.1 Parâmetros Relevantes e Adimensionalização

Os resultados numéricos apresentados foram reescalados pelo *hopping* efetivo $c_{eff} \approx \hbar c^2/U$, uma vez que este traduz o inverso da escala de tempo característica do sistema. Definimos a unidade de tempo adimensional como τ , onde $\tau \equiv t c_{eff}$. As taxas referentes ao meio $\Gamma_s, \Gamma_d, \gamma_{deph}$ and Γ_{th} foram reescaladas dividindo-as por c_{eff} , ou seja, $\tilde{\Gamma}_s = \Gamma_s/c_{eff}$. Da Equação (3.16) assumimos que c varia entre $[10^{11} - 10^{13}]s^{-1}$ que, combinado com a Equação (3.14), resulta numa energia coulombiana adimensional $\mathcal{U} = U/\hbar c$ no intervalo $[10^3 - 10^5]$. Fixamos $\hbar = c = 1$, desta forma $\mathcal{U} = U$. Para a obtenção dos resultados usamos rotinas numéricas pertencentes à biblioteca LAPACK (Linear Algebra PACKage) [71] para

a integração do conjunto de equações diferenciais ordinárias acopladas dada por 3.25.

4.2 Sistema de Duas Partículas

Na análise para sistemas de duas partículas, o estado inicial é o de 2 partículas na fonte (sítio-0). No capítulo anterior mostramos a íntima ligação da repulsão coulombiana com a escala de tempo do sistema via *hopping* efetivo. Ordens de energia de repulsão como as que estimamos em (3.14) implicariam numa dinâmica mais lenta. Esse caráter fica claro na Figura 4.1, onde as curvas da população do sítio-5 em função do tempo reduzido, τ , se sobrepõem para diferentes valores de U . O detalhe no canto superior direito da Figura 4.1 mostra como são as curvas quando não redimensionadas pelo tempo. A repulsão coulombiana domina a escala de tempo do transporte através da cadeia, de forma que, quanto maior a repulsão coulombiana, mais lenta a dinâmica. Já que é possível

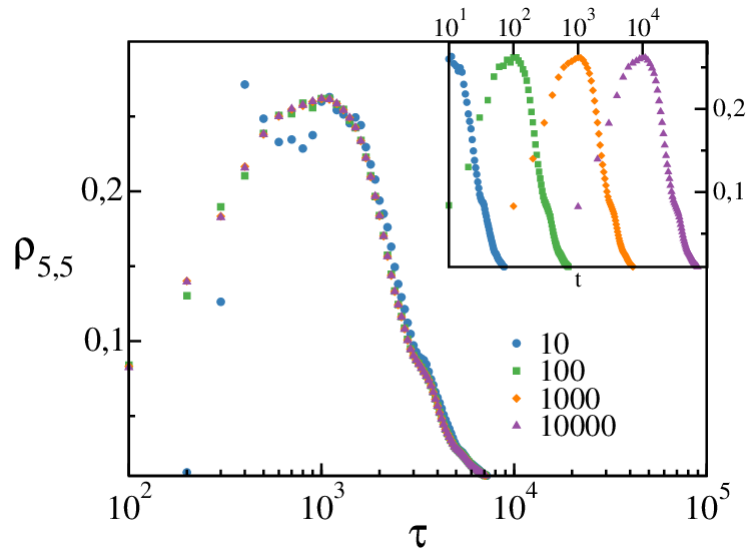


Fig. 4.1: População do sítio-5 versus o tempo reduzido (escala logarítmica no eixo- τ) para diferentes valores de repulsão coulombiana U para $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$ e ($\tilde{\gamma}_{deph} = \tilde{\Gamma}_{th} = 0$). Os dados sem a redução no tempo são mostrados no detalhe com a mesma convenção. As curvas coincidindo mostram o tempo sendo redimensionado com a repulsão coulombiana.

obter a mesma dinâmica se redimensionarmos corretamente o tempo usando a repulsão

coulombiana, podemos fixar um valor constante de U .

Então, para os resultados remanescentes no caso de duas partículas usamos $U = 10^3$, que é o limite inferior no intervalo estimado para U . Portanto, investigamos os diferentes cenários gerados pelas restrições impostas pelas taxas externas. Em particular, procuramos um fluxo de íons ótimo no espaço de parâmetros gerado por essas diferentes taxas.

Inicialmente, definimos o melhor valor para Γ_s . Na Fig. 4.2 mostramos a população do sumidouro, $\rho_d \equiv \rho_{6,6}$, para diferentes valores de $\tilde{\Gamma}_s$ onde fixamos $\tilde{\Gamma}_d = 1$. Para tempos pequenos ($\tau \lesssim 1$) o sumidouro é povoado mais rapidamente para $\tilde{\Gamma}_s > 1$. Se $\tilde{\Gamma}_s = 1$ observamos uma dinâmica mais lenta em tempos pequenos, mas em tempos mais longos cresce mais rapidamente e o sumidouro é preenchido ao mesmo tempo que $\tilde{\Gamma}_s > 1$. A Fig. 4.3 mostra a derivada no tempo para a população do sumidouro. A dominância de oscilações de alta frequência em tempos curtos são relacionadas com a taxa de *hopping* c , já que nesses tempos existe apenas uma partícula no canal. As baixas frequências subsequentes estão na escala de tempo típica de *hopping* efetivo, uma vez que há duas partículas parcialmente coexistindo no canal. Esse comportamento é mais pronunciado quando a injeção de partículas é mais rápida que $\tilde{\Gamma}_s > 1$. Assim, fixamos a taxa de

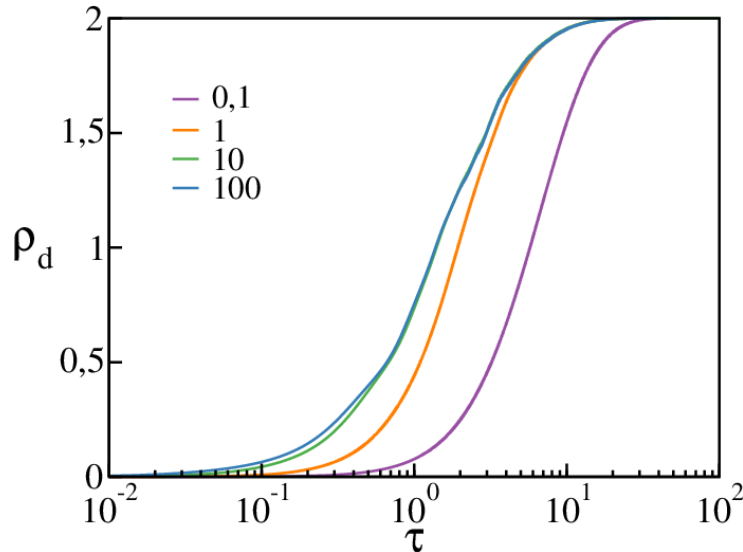


Fig. 4.2: População do sumidouro ρ_d para a taxa de injeção de partículas da fonte indicada.

Taxa de escoamento do sumidouro $\tilde{\Gamma}_d = 1$.

entrada em um valor constante e exploramos o comportamento do sistema variando as taxas

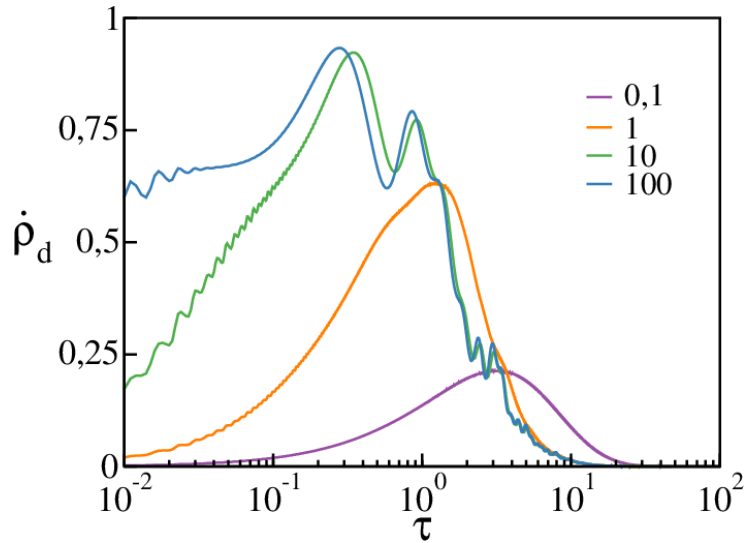


Fig. 4.3: Derivada no tempo $\dot{\rho}_d$ para a taxa de injeção de partículas da fonte $\tilde{\Gamma}_s$ indicada. Taxa de escoamento do sumidouro $\tilde{\Gamma}_d = 1$.

de escoamento. Fizemos isso na Figura 4.5. O sumidouro é ocupado mais rapidamente quando $\tilde{\Gamma}_d = 1$ (detalhe da Figura 4.5). Quando a ocupação do sumidouro aproxima-se assintoticamente de duas partículas, a dinâmica é mais devagar para $\tilde{\Gamma}_d > 1$. Similar aos resultados mostrados na Figura 4.3, observamos no gráfico 4.6 oscilações de alta frequência associadas ao *hopping* de partícula única, c . Na Figura 4.6 o sumidouro é ocupado mais rapidamente para grandes valores de $\tilde{\Gamma}_d$ até o tempo em que a ocupação do sítio-5 é máxima. Depois deste tempo, grandes valores de $\tilde{\Gamma}_d$ implicam a depleção da ocupação do sítio-5 (Fig. 4.7).

Na Figura 4.4 vemos que conforme a repulsão U aumenta, a partir de $U = 100$ o número máximo de partículas no filtro satura num valor mínimo. Vemos que de fato, não temos a ocupação de duas partículas para nenhum valor de repulsão.

4.3 Transporte Auxiliado pelo Ruído

Os resultados das propriedades do transporte iônico apresentados acima são referentes a um modelo livre de ruído. Porém, agora, esperamos que uma certa quantidade de ruído possa acabar com a coerência quântica do sistema. Então, no que se segue, analisamos os

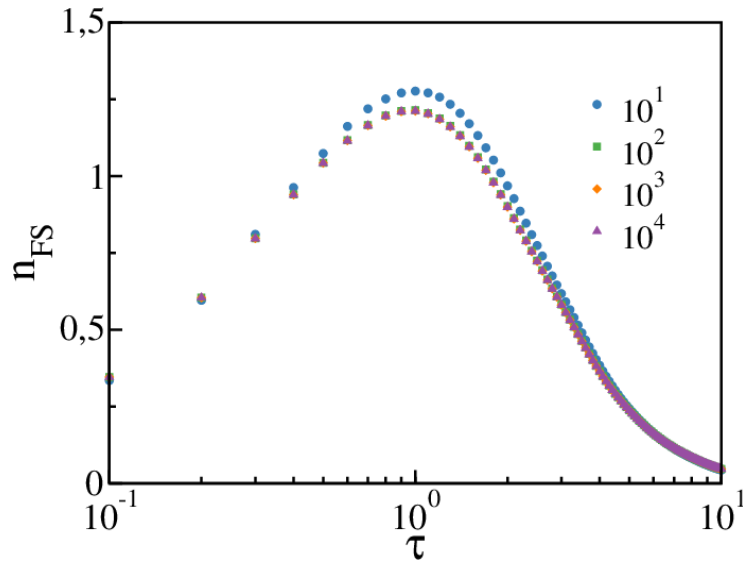


Fig. 4.4: População dentro do canal para diferentes valores de repulsão U , $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

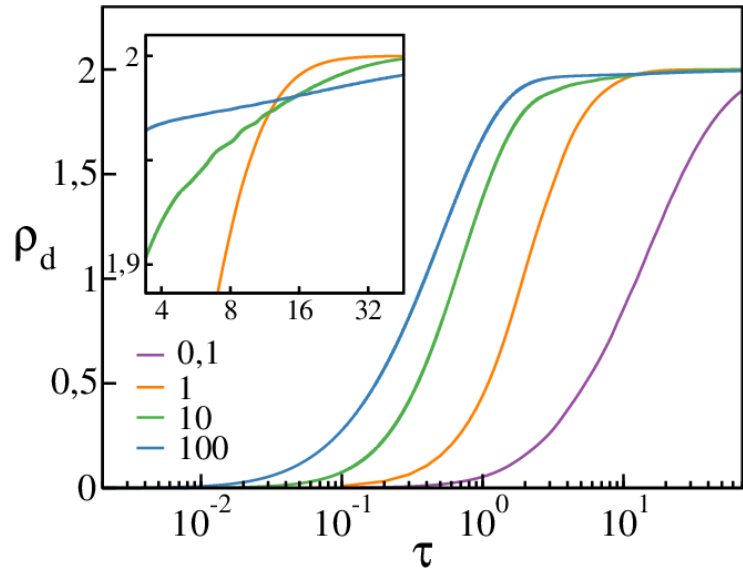


Fig. 4.5: População do sumidouro ρ_d para a taxa de escoamento $\tilde{\Gamma}_d$ indicada. Taxa de fonte $\tilde{\Gamma}_s = 1$.

impactos do ruído *dephasing* e do ruído térmico no sistema de duas partículas variando a taxa dos mesmos e medindo a coerência. Nas nossas simulações o sistema é considerado coerente para tempos menores que $\tau \leq 1$, correspondendo a tempos reais da ordem de 10^{-8} s [36]. Além disso, escolhemos arbitrariamente o valor de coerência assumindo que há coerência se $C(\tau) \gtrsim 10^{-1}$.

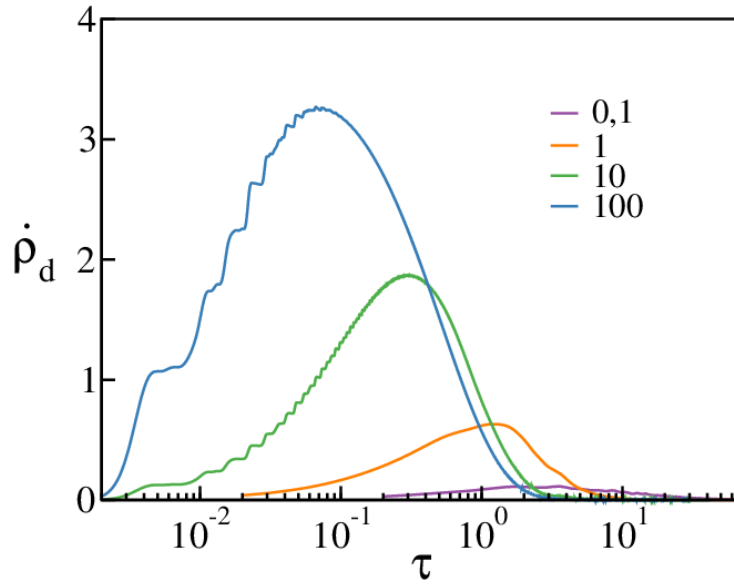


Fig. 4.6: Derivada no tempo $\dot{\rho}_d$ para a taxa do sumidouro $\tilde{\Gamma}_d$ indicada. Taxa de fonte $\tilde{\Gamma}_s = 1$.

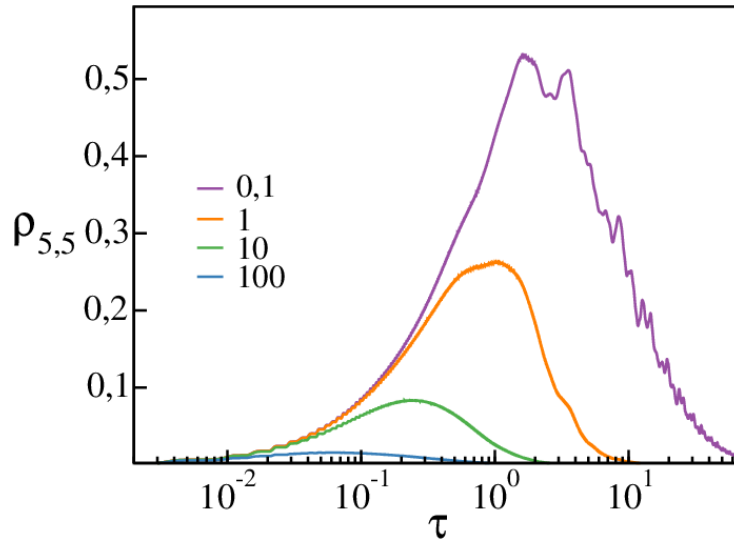


Fig. 4.7: Ocupação do sítio-5 versus tempo para as taxas de sumidouro indicadas $\tilde{\Gamma}_d$ e taxa de fonte $\tilde{\Gamma}_s = 1$.

Figura 4.8 mostra a coerência $C(\tau)$ quando $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$ para diferentes valores de $\tilde{\gamma}_{deph}$. A linha vertical cinza indica tempo real da ordem de 10^{-8} s. Observamos que nesse tempo apenas ruídos *dephasing* na ordem da escala de tempo característica do sistema ($\tilde{\gamma}_{deph} \lesssim 1$) não destroem completamente a coerência. Figura 4.9 mostra que o ruído térmico induz uma perda de coerência mais pronunciada do que com o ruído *dephasing*

para valores $\tilde{\Gamma}_{th} > 1$. E que para tempos reais de transmissão iônica (linha vertical cinza) a coerência é preservada quando $\tilde{\Gamma}_{th} \leq 1$.

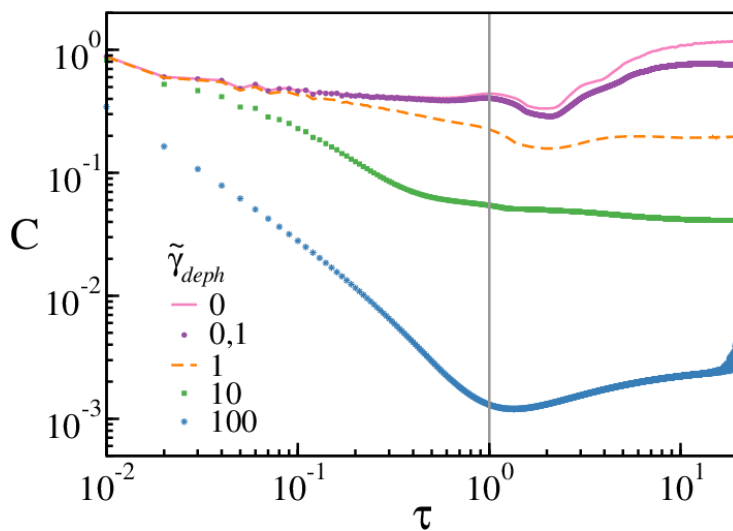


Fig. 4.8: Evolução da coerência para diferentes valores $\tilde{\gamma}_{deph}$ a constante $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$. A linha vertical cinza indica o tempo de transmissão iônico real.

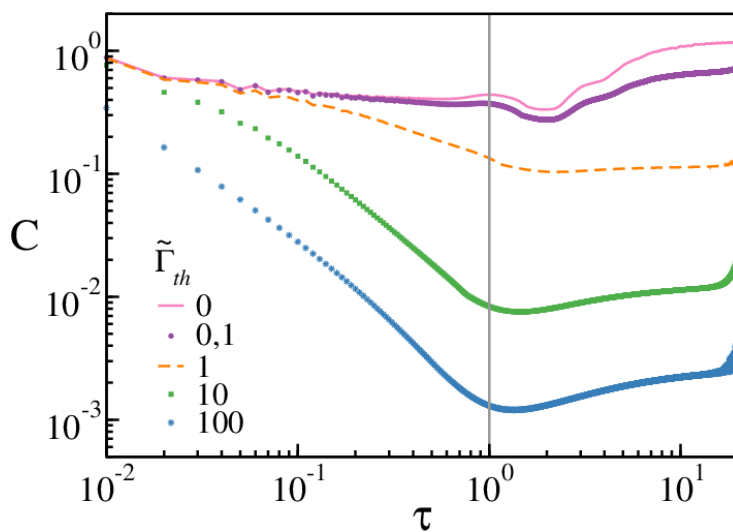


Fig. 4.9: Evolução da coerência para diferentes $\tilde{\Gamma}_{th}$ a constante $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$. A linha vertical cinza indica o tempo de transmissão iônico real.

4.4 Sistema para mais partículas

Na seção anterior, observamos o efeito da repulsão nas escalas de tempo do sistema no caso de duas partículas. Porém, nos resultados acima sob nenhuma condição aconteceu uma repulsão resultante da interação de duas partículas populando o filtro, já que, como podemos observar na Figura 4.4 temos ocupação máxima entre um e dois. Além disso, as observações obtidas em cristalografia e simulações de dinâmica molecular mostraram configurações de no mínimo duas partículas dentro do filtro e não mais que três [55]. Assim, esperamos que o aumento do número de partículas na fonte faça com que o filtro seja mais populado em algum instante. Além disso, uma aproximação mais realística consideraria uma concentração maior de partículas fora do FS [72]. Tanto nos casos em que a fonte está inicialmente ocupada com três partículas como nos casos onde há cinco, verificamos que ainda é aproximadamente válida a relação inversa da repulsão com a escala de tempo. Como podemos ver nas Figuras 4.10 e 4.11 as curvas convergem para um limite superior para valores crescentes da repulsão U , como no caso da Figura 4.1 de duas partículas. Por outro lado, o aumento da repulsão diminui a ocupação máxima dentro do canal, como mostrado na Figura 4.4, saturando em um valor mínimo. Comportamento semelhante ocorre para 3 e 5 partículas (ver as Figuras 4.12 e 4.13).

A confirmação desse comportamento nos possibilita a generalização para números maiores de partículas N_{tot} no sistema. Desta forma, podemos prever características do sistema para altas repulsões simulando para baixos valores de U . A ocupação máxima do canal como função do número de partículas no sistema é mostrada na Figura 4.14 para diferentes valores de U . Nota-se que, como anteriormente, o número de partículas no filtro diminui com o aumento da repulsão, mas essa tendência parece diminuir, saturando com o aumento do número de partículas no sistema.

A Figura 4.15 mostra a ocupação do sumidouro para diferentes números de partículas com o tempo τ . Inicialmente observamos que, independentemente do número total de partículas do sistema, todas são transferidas para o sumidouro em um tempo característico $\tau_c \gtrsim 6 \times 10^2$, à exceção dos casos de uma e duas partículas para os quais isso ocorre antes. Se usarmos uma repulsão realista, $\mathcal{U} \approx 10^3$, esse tempo característico (Seção 4.1)

seria $t_c \equiv \mathcal{U}\tau_c/c \approx 6 \times 10^5 \times 10^{-13} = 6 \times 10^{-8}s$, valor corroborado pelos experimentos [29]. Observe no detalhe mostrado na Figura 4.16 que o sumidouro é povoado mais rapidamente para três partículas do que para duas ou quatro. Note também que, até o limite de 7 partículas, ocorre uma inflexão na ocupação do sumidouro. Para tempos $\tau \approx 10$ a ocupação do sumidouro não é linear com o número de partículas na fonte. Entendemos que isto está relacionado com a ocupação do filtro e a consequente repulsão coulombiana (ver 4.17).

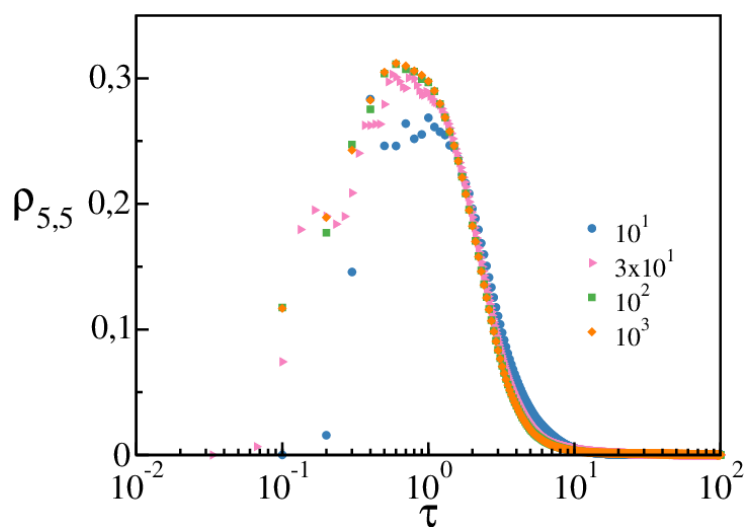


Fig. 4.10: 3 partículas no sistemas. População do sítio-5 versus o tempo reduzido (escala logarítmica no eixo- τ) para diferentes valores de repulsão coulombiana U para $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$. A coincidência das curvas mostra que o tempo é redimensionado pela repulsão coulombiana.

4.5 Variando o Número de Sítios do Filtro de Seletividade

A estrutura do FS do canal K^+ apresenta quatro sítios de ligação sucessivos [23]. Porém, o modelo quântico da Ref. [36], bem como nossas simulações apresentadas até aqui, analisaram cadeias de cinco sítios. A eficiência do transporte está diretamente relacionada com a repulsão coulombiana, pois esta determina as escalas de tempo, como vimos an-

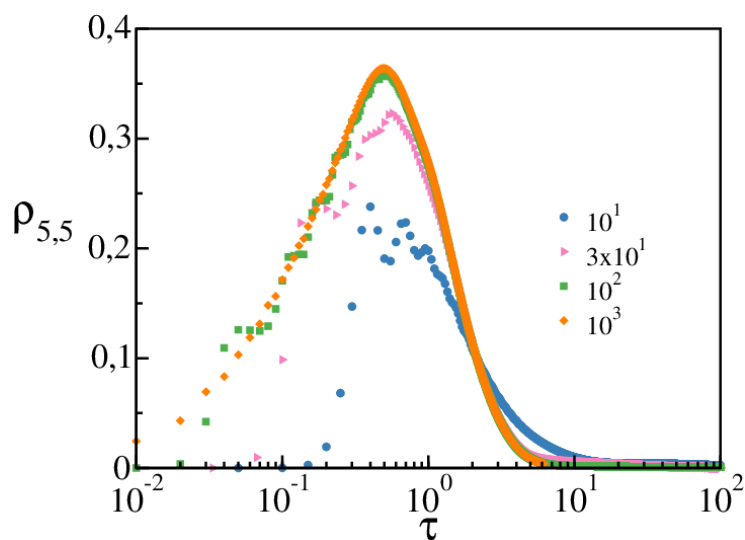


Fig. 4.11: Caso de 5 partículas no sistema. População do sítio-5 versus o tempo reduzido (escala logarítmica no eixo- τ) para diferentes valores de repulsão coulombiana U para $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$. A coincidência das curvas mostra que o tempo é redimensionado pela repulsão coulombiana.

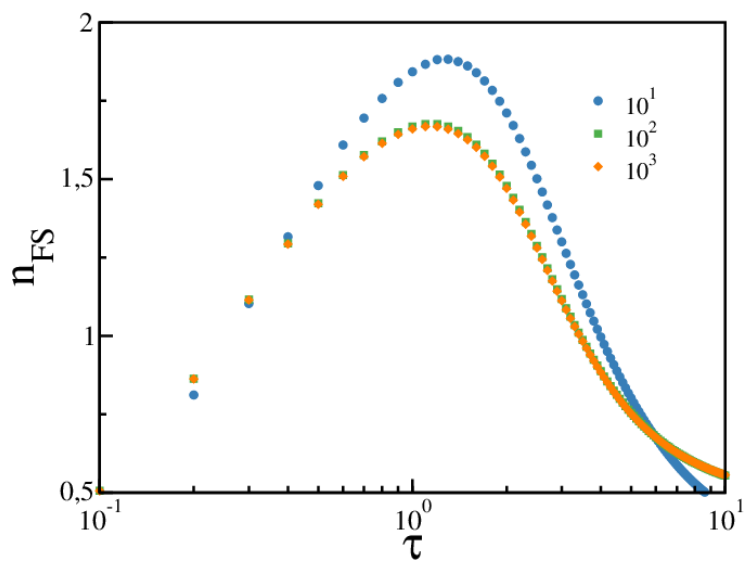


Fig. 4.12: Caso de 3 partículas no sistema. População dentro do filtro de seletividade versus o tempo reduzido (escala logarítmica no eixo- τ) para diferentes valores de repulsão coulombiana U para $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

teriormente. Por outro lado, vimos na seção anterior que a repulsão efetiva depende da ocupação do FS, que, por sua vez, espera-se depender do número de sítios. Desta forma,

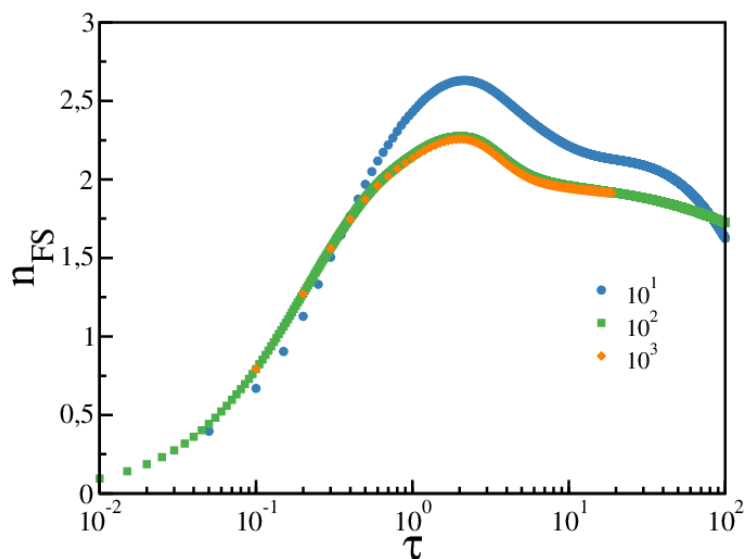


Fig. 4.13: Caso de 5 partículas no sistema. População dentro do filtro de seletividade versus o tempo reduzido (escala logarítmica no eixo- τ) para diferentes valores de repulsão coulombiana U para $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

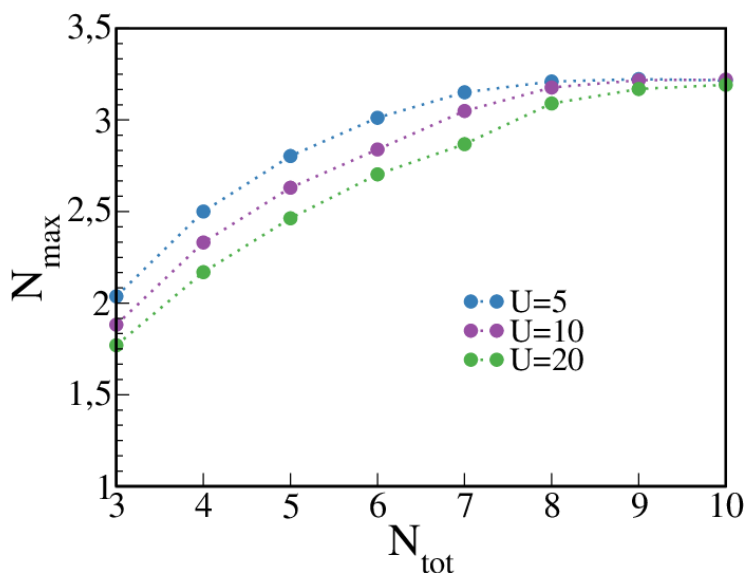


Fig. 4.14: Número máximo de partículas dentro do canal para sistemas com diferentes número total de partículas e diferentes repulsões U , $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

a estudamos os efeitos do tamanho do FS, nos casos de três e quatro sítios.

As figuras 4.18 e 4.20 mostram a ocupação do canal como função do tempo para três e quatro sítios, respectivamente. Como esperado, a ocupação máxima é maior no caso de 4

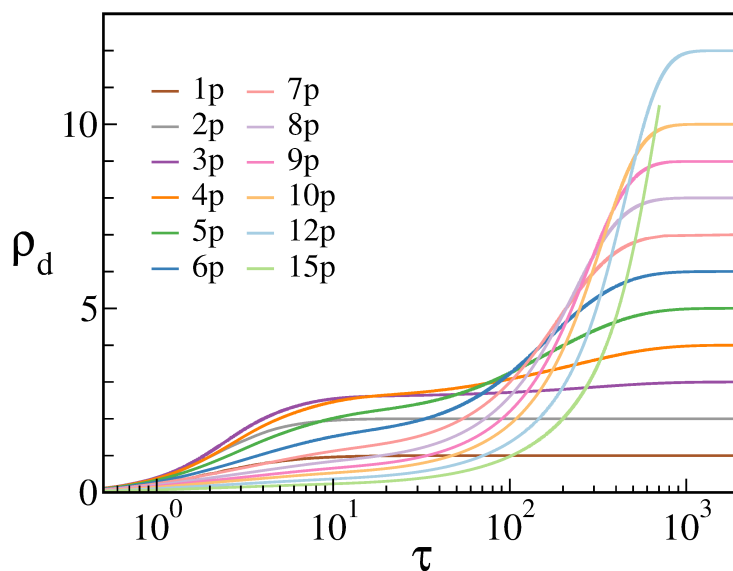


Fig. 4.15: Ocupação do sumidouro para diferentes números de partículas. O sumidouro está praticamente cheio após um tempo da ordem de 6×10^2 , a taxa de transferência é otimizada nesse limite. Usamos $U = 10$ e $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

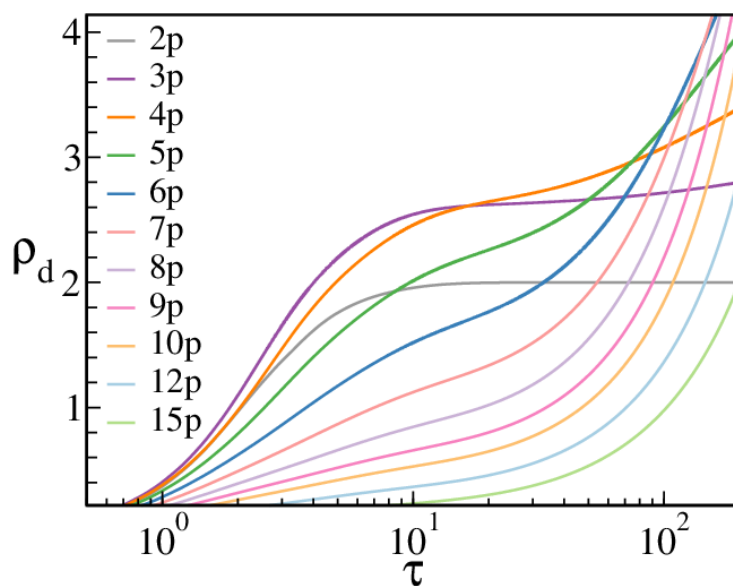


Fig. 4.16: Detalhe da figura 4.15.

sítios. Observa-se que a forma das curvas das figuras são qualitativamente diferentes e que o caso de três sítios (Figura 4.18) assemelha-se à forma encontrada na Figura 4.17 para cinco sítios. Em ambos os casos observamos a saturação em um máximo de ocupação que

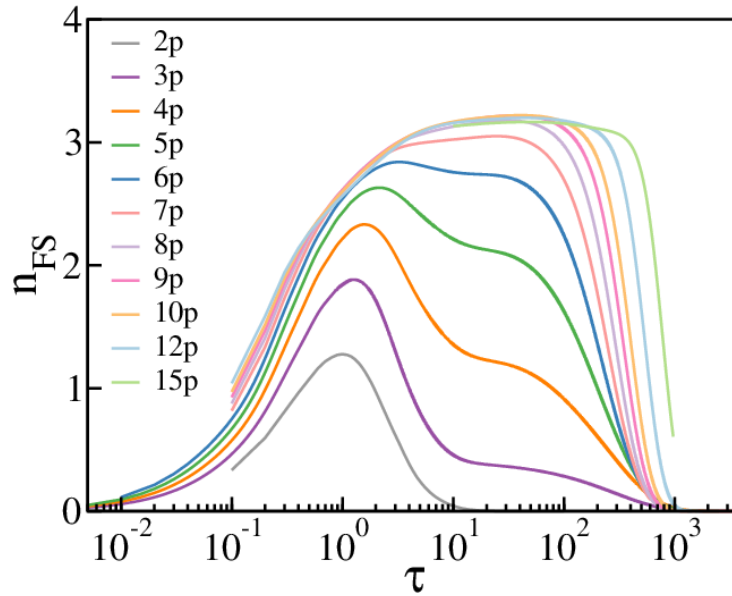


Fig. 4.17: Número de partículas dentro do filtro de $N=5$ sítios, $U = 10$, $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

permanece constante para diferentes intervalos de tempo. O tempo de permanência nesse platô cresce diretamente proporcional ao número de partículas.

Esse comportamento fica mais evidente para três sítios já que conseguimos extrapolar para um número maior de partículas. Como podemos ver no detalhe da Figura 4.18, o tempo de permanência nesse platô cresce diretamente proporcional ao número de partículas (curva em preto), enquanto as diferenças de tempo de esvaziamento do filtro diminuem à medida que o N_{tot} aumenta, tendendo para um valor constante (linha em verde). O sistema de quatro sítios, por outro lado, não apresenta um máximo de saturação definido, sendo necessária a análise para regimes com mais partículas. Notamos que a vazão aumenta quando o filtro atinge seu máximo de ocupação. Nesse limite, a redução dos estados de ocupação disponíveis no filtro direciona as partículas para o sumidouro. Além disso, nos diferentes gráficos do FS observam-se ocupações máximas dependentes do número de sítios N de aproximadamente (ver Figura 4.22): 2 para três sítios, 2,9 para quatro sítios e 3,2 para cinco sítios. Cada um desses máximos é atingido com diferentes números de partículas N_{tot} no sistema. De forma que o limite inferior de partículas necessárias para se atingir o máximo de eficiência muda conforme o número de sítios que compõem o filtro. De qualquer modo, não podemos fazer grandes generalizações para 3, 4 e 5 sítios.

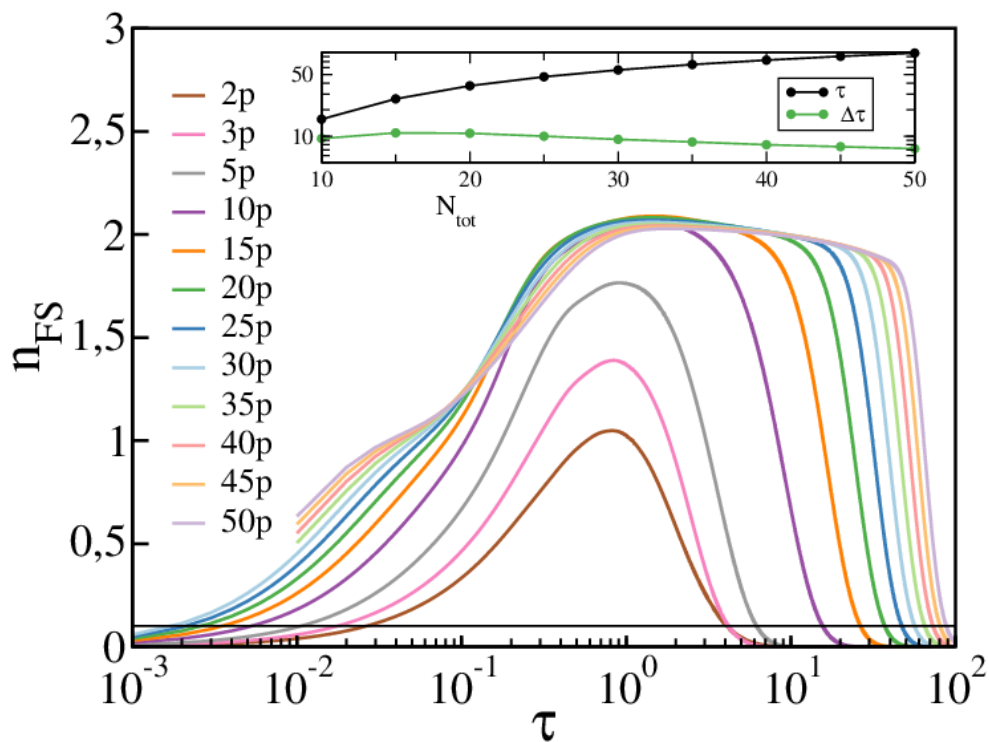


Fig. 4.18: População dentro de um filtro de 3 sítios, $U = 10$, $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$. A linha horizontal corta o gráfico em $n_{FS} = 0.1$. Inserção: Tempo onde $n_{FS} = 0.1$ (linha preta) e diferenças sucessivas entre esses tempos (linha verde) para diferentes valores do número total de partículas.

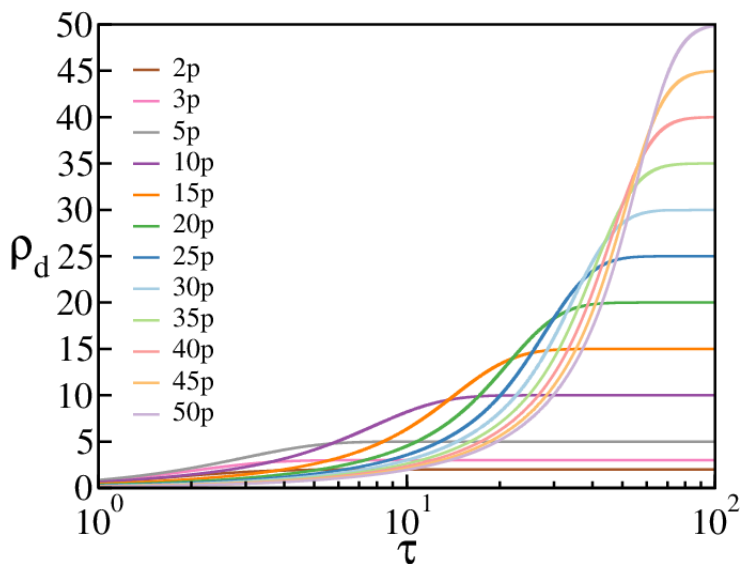


Fig. 4.19: População do sumidouro ρ_d no caso de 3 sítios, $U = 10$, $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

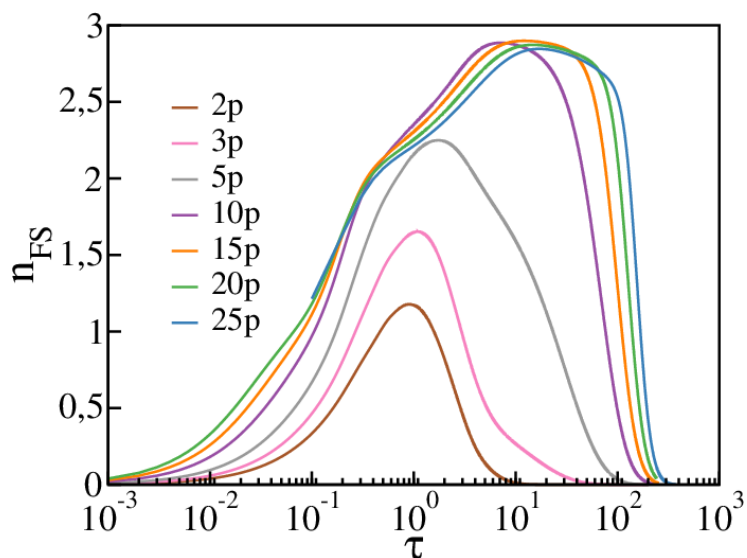


Fig. 4.20: População dentro de um filtro de 4 sítios, quando temos $U = 10$, $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

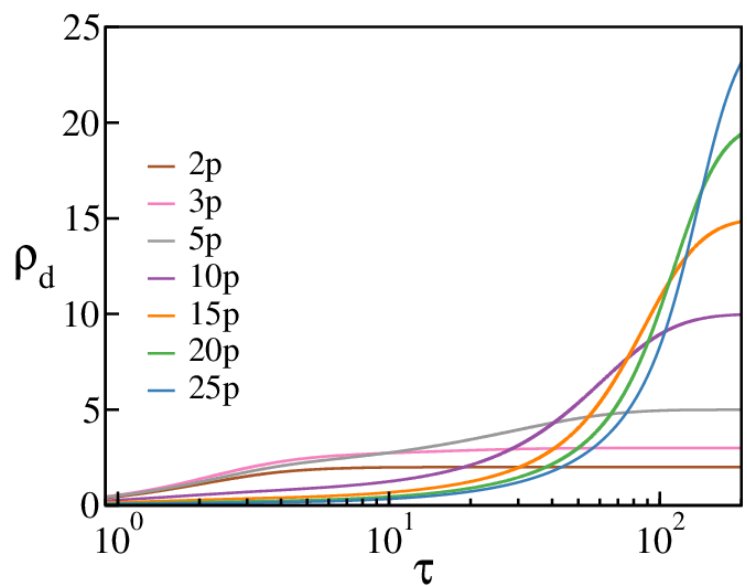


Fig. 4.21: Ocupação do sumidouro ρ_d de um filtro de 4 sítios, $U = 10$, $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

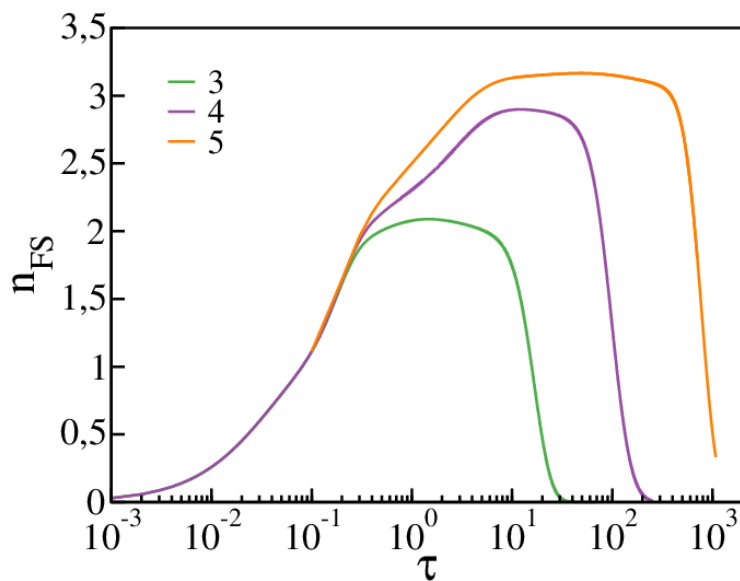


Fig. 4.22: Ocupação dentro do filtro para 15 partículas no sistema, onde cada curva representa cadeias com diferentes número de sítios para $U = 10$, $\tilde{\Gamma}_s = \tilde{\Gamma}_d = 1$.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Modelos quânticos de partícula única anteriores [36] sugerem que as taxas de tunelamento da ordem de 10^8 s^{-1} podem explicar a alta eficiência do transporte de íons K^+ no canal iônico de potássio KcsA. Entretanto, tais modelos não contemplam a interação coulombiana entre íons, que desempenha um papel relevante nos tratamentos clássicos [55,63]. Assim, nesta tese nós aprimoramos o modelo para um sistema de muitas partículas incorporando efeitos da repulsão coulombiana. Mostramos na Subseção 3.2.1 que esta interação desacelera a dinâmica, particularmente quando a interação é forte, como é o caso em questão. Além disso, pequenas alterações no valor estimado da barreira de potencial podem alterar escalas características de *hopping* para o intervalo $[10^{11} - 10^{13}] \text{ s}^{-1}$, aproximadamente 10^3 vezes mais rápido do que nas estimativas anteriores [36]. Isto resulta em um termo de *hopping* efetivo ainda compatível com os valores esperados para a corrente do canal, mantendo um sistema quântico coerente.

Para ganharmos intuição sobre a ação da repulsão coulombiana no transporte de íons, primeiro analisamos sistemas de duas partículas e consideramos um filtro de seletividade composto por cinco sítios, número recorrente na literatura [36]. Verificamos que sob essas condições, o transporte iônico é otimizado quando as taxas de injeção de partículas da fonte e de escoamento no sumidouro são compatíveis com a escala de tempo característica do sistema $c_{eff} = \hbar c^2/U$. De fato, como mostrado nas Figuras 4.2 a 4.7, quando as taxas de entrada/saída são ajustadas optimamente, o atraso causado pela repulsão coulombiana é amenizado. Taxas maiores, como $\tilde{\Gamma}_s > 1$ ou $\tilde{\Gamma}_d > 1$, resultam em baixas correntes e, conseqüentemente, longos tempos de permanência na fonte ou no filtro. As partículas

remanescentes no filtro oscilam com o tempo característico do sistema, τ , como indica a derivada temporal de ρ_d mostrada na Fig. 4.3.

Investigamos também, os efeitos da adição de ruído na coerência no transporte de duas partículas. Para isso, consideramos a ação do ruído *dephasing* e do ruído térmico separadamente. Variamos as taxas respectivas em quatro ordens de magnitude e observamos que, tanto o ruído *dephasing* como o ruído térmico não destroem, de imediato, a coerência do sistema para taxas da ordem menor ou igual às do *hopping* efetivo.

Simulações de dinâmica molecular (DM) mostram que a repulsão coulombiana de íons em sítios adjacentes é responsável pelas altas taxas de condução iônica [55]. Tal mecanismo de repulsão direta é chamado por Köpfer *et al* de *knock-on* direto [63]. Além disso, os números de partículas encontrados em experimentos de cristalografia e em simulações DM [55,63] mostram ocupações de dois até três íons dentro do FS. Porém, em nossas simulações para duas partículas, observamos sempre uma ocupação maior que um mas menor do que dois, dentro do FS (ver Figura 4.4).¹ Portanto, aumentamos o número de partículas no sistema com o intuito de observar em detalhe as implicações provenientes dessa repulsão direta.

Assim como no caso de duas partículas, nossos resultados mostram que a repulsão de Coulomb também estabelece uma escala de tempo característica para três e cinco partículas e que o aumento da repulsão diminui o máximo de ocupação do filtro até um valor limite. Desta forma, nos estudos subsequentes, com base nas simulações, conjecturamos que a repulsão tem a mesma ação nas escalas de tempo e na ocupação do filtro para um sistema com mais de duas partículas, possibilitando a redução de tempo computacional, já que se pode inferir a dinâmica de muitos íons sob forte repulsão através de simulações para baixas repulsões.

Aumentando o número até atingir quinze íons, observamos que para tempos curtos, da ordem 10^{-9} s ($\tau = 10$), a ocupação do sumidouro não é linear com o número de partículas no sistema. Esse comportamento reflete a repulsão direta, que é resultado da transição da ocupação no filtro para valores maiores que dois.

¹ Ainda assim, observamos o efeito da repulsão coulombiana na escala de tempo, já que temos contribuições de estados de duas partículas dentro do filtro.

Para tempos maiores, o aumento do número de partículas no sistema leva a uma progressiva saturação, atingindo um platô máximo de ocupação. Esse platô permanece aproximadamente constante por intervalos de tempos que dependem diretamente do número de partículas. Observamos que, no caso de 15 partículas, todas são transferidas num tempo característico na ordem do valor encontrado experimentalmente 10^{-8} s [29].

Ao se diminuir o número total de sítios do sistema para quatro e três observamos que a ocupação de saturação do FS diminui, como esperado. As escalas de tempo se reduzem aumentando a eficiência do transporte. A forma das curvas de ocupação para três e cinco sítios é semelhante, sugerindo que a simetria par/ímpar do número de sítios, para sistemas finitos como o canal, seja relevante. Nas simulações para três sítios, foi possível mostrar que os intervalos de tempo de travessia do canal tendem para uma constante ao se aumentar o número de partículas no sistema. Por outro lado, ocupações no FS superiores a duas partículas só são possíveis para os casos de quatro ou cinco sítios, casos em que se poderia fazer analogia com a versão clássica de *knock-on* [63].

O trabalho desenvolvido nesta tese suscita uma série de tópicos para futuras investigações. Os estudos de coerência são fundamentais dentro da perspectiva de uma descrição quântica do FS. É tido como princípio que havendo efeitos coerentes, eles devem ser eficazes antes do sistema perder coerência e a perda de coerência é certa. Efeitos de temperatura, fônons, ruídos e memória não são facilmente incorporados ao modelo, além de serem objetos de intensas pesquisas e longos debates. É bem sabido do caso da fotossíntese [15, 16], que um certo ruído pode aumentar a eficiência do processo, mas no caso do canal iônico, esse é um estudo a ser feito futuramente. Apesar disso, sondamos os efeitos de um ruído térmico e um ruído *dephasing*, no caso de duas partículas os resultados foram inconclusivos. Desta forma, resta investigar como a coerência se altera na presença de ruído *dephasing* e ruído térmico nos casos de mais de duas partículas, já que esses implicam ter, em média, mais de duas partículas no FS.

Esses ruídos foram tratados através de operadores de Lindblad, supondo-se acoplamento fraco entre o sistema e fonte/sumidouro. Uma abordagem mais realista consideraria a energia de oscilação proveniente das carbonilas diretamente no Hamiltoniano central do

sistema. Esse estudo está em andamento e estamos elaborando um artigo [73].

As medidas experimentais de fluxo iônico no FS usam a técnica eletrofisiológica *patch-clamp*. Esta técnica é bastante versátil e permite, por exemplo, que se apliquem campos elétricos para induzir o transporte de íons através do canal. Vaziri *et al.* [36] fizeram um tratamento quântico para o caso de uma partícula, restando a possibilidade de se explorar os resultados para os casos de muitas partículas com repulsão coulombiana, como abordado nesta tese.

Bibliografia

- [1] J. McFadden and J. Al-Khalili, “The origins of quantum biology,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 474, no. 2220, p. 20180674, 2018.
- [2] D. M. Jonas, “Two-dimensional femtosecond spectroscopy,” *Annual review of physical chemistry*, vol. 54, no. 1, pp. 425–463, 2003.
- [3] W. Moerner, Y. Shechtman, and Q. Wang, “Single-molecule spectroscopy and imaging over the decades,” *Faraday discussions*, vol. 184, pp. 9–36, 2015.
- [4] J. M. Gruber, P. Malỳ, T. P. Krüger, and R. Van Grondelle, “From isolated light-harvesting complexes to the thylakoid membrane: a single-molecule perspective,” *Nanophotonics*, vol. 7, no. 1, pp. 81–92, 2018.
- [5] T. Kondo, W. J. Chen, and G. S. Schlau-Cohen, “Single-molecule fluorescence spectroscopy of photosynthetic systems,” *Chemical reviews*, vol. 117, no. 2, pp. 860–898, 2017.
- [6] M. Liebel, C. Toninelli, and N. F. van Hulst, “Room-temperature ultrafast nonlinear spectroscopy of a single molecule,” *Nature Photonics*, vol. 12, no. 1, p. 45, 2018.
- [7] P. Malỳ, J. M. Gruber, R. J. Cogdell, T. Mančal, and R. van Grondelle, “Ultrafast energy relaxation in single light-harvesting complexes,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 113, no. 11, pp. 2934–2939, 2016.
- [8] V. Šrajer and M. Schmidt, “Watching proteins function with time-resolved x-ray crystallography,” *Journal of physics D: Applied physics*, vol. 50, no. 37, p. 373001, 2017.

- [9] L. Young, K. Ueda, M. Gühr, P. H. Bucksbaum, M. Simon, S. Mukamel, N. Rohringer, K. C. Prince, C. Masciovecchio, M. Meyer, *et al.*, “Roadmap of ultrafast x-ray atomic and molecular physics,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 51, no. 3, p. 032003, 2018.
- [10] J. W. Borst and A. J. Visser, “Fluorescence lifetime imaging microscopy in life sciences,” *Measurement Science and Technology*, vol. 21, no. 10, p. 102002, 2010.
- [11] J. Frank, “Single-particle reconstruction of biological molecules—story in a sample (nobel lecture),” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 34, pp. 10826–10841, 2018.
- [12] W. Kühlbrandt, D. N. Wang, and Y. Fujiyoshi, “Atomic model of plant light-harvesting complex by electron crystallography,” *Nature*, vol. 367, no. 6464, p. 614, 1994.
- [13] S. W. Hell, S. J. Sahl, M. Bates, X. Zhuang, R. Heintzmann, M. J. Booth, J. Bewersdorf, G. Shtengel, H. Hess, P. Tinnefeld, *et al.*, “The 2015 super-resolution microscopy roadmap,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, no. 44, p. 443001, 2015.
- [14] S. Shashkova and M. C. Leake, “Single-molecule fluorescence microscopy review: shedding new light on old problems,” *Bioscience reports*, vol. 37, no. 4, p. BSR20170031, 2017.
- [15] M. Mohseni, P. Rebentrost, S. Lloyd, and A. Aspuru-Guzik, “Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer,” *The Journal of chemical physics*, vol. 129, no. 17, p. 11B603, 2008.
- [16] M. B. Plenio and S. F. Huelga, “Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules,” *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 11, p. 113019, 2008.
- [17] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, “Evidence for wavelike energy transfer through quan-

- tum coherence in photosynthetic systems,” *Nature*, vol. 446, no. 7137, pp. 782–786, 2007.
- [18] R. K. Allemann and N. S. Scrutton, *Quantum tunnelling in enzyme-catalysed reactions*. Royal Society of Chemistry, 2009.
- [19] G. Dyson, “Some aspects of the vibration theory of odor,” *Perfumery and Essential Oil Record*, vol. 19, no. 456-459, 1928.
- [20] L. Turin, “A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception,” *Chemical senses*, vol. 21, no. 6, pp. 773–791, 1996.
- [21] J. McFadden and J. Al-Khalili, “A quantum mechanical model of adaptive mutation,” *Biosystems*, vol. 50, no. 3, pp. 203–211, 1999.
- [22] P. Thalau, T. Ritz, K. Stapput, R. Wiltschko, and W. Wiltschko, “Magnetic compass orientation of migratory birds in the presence of a 1.315 mhz oscillating field,” *Naturwissenschaften*, vol. 92, no. 2, pp. 86–90, 2005.
- [23] D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, and R. MacKinnon, “The structure of the potassium channel: molecular basis of k^+ conduction and selectivity,” *science*, vol. 280, no. 5360, pp. 69–77, 1998.
- [24] S. Berneche and B. Roux, “Energetics of ion conduction through the k^+ channel,” *Nature*, vol. 414, no. 6859, pp. 73–77, 2001.
- [25] S. Y. Noskov, S. Berneche, and B. Roux, “Control of ion selectivity in potassium channels by electrostatic and dynamic properties of carbonyl ligands,” *Nature*, vol. 431, no. 7010, p. 830, 2004.
- [26] B. Hille, “Ion channels of excitable membranes 3rd edn, vol. 507,” 2001.
- [27] L. Heginbotham, Z. Lu, T. Abramson, and R. MacKinnon, “Mutations in the k^+ channel signature sequence,” *Biophysical journal*, vol. 66, no. 4, pp. 1061–1067, 1994.

- [28] R. MacKinnon, "Potassium channels and the atomic basis of selective ion conduction (nobel lecture)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no. 33, pp. 4265–4277, 2004.
- [29] E. Gouaux and R. MacKinnon, "Principles of selective ion transport in channels and pumps," *science*, vol. 310, no. 5753, pp. 1461–1465, 2005.
- [30] J. H. Morais-Cabral, Y. Zhou, and R. MacKinnon, "Energetic optimization of ion conduction rate by the K^+ selectivity filter," *Nature*, vol. 414, no. 6859, pp. 37–42, 2001.
- [31] C. M. Nimigean and T. W. Allen, "Origins of ion selectivity in potassium channels from the perspective of channel block," *The Journal of general physiology*, vol. 137, no. 5, pp. 405–413, 2011.
- [32] Z. Ganim, A. Tokmakoff, and A. Vaziri, "Vibrational excitons in ionophores: experimental probes for quantum coherence-assisted ion transport and selectivity in ion channels," *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 11, p. 113030, 2011.
- [33] G. Bernroider and S. Roy, "Quantum-classical correspondence in the brain: scaling, action distances and predictability behind neural signals," *FORMA-TOKYO*, vol. 19, no. 1, pp. 55–68, 2004.
- [34] G. Bernroider and S. Roy, "Quantum entanglement of K^+ ions, multiple channel states, and the role of noise in the brain," in *Fluctuation and Noise in Biological Systems*, pp. 205–214, *International Society for Optics and Photonics*, 2005.
- [35] L. T. Hall, C. D. Hill, J. H. Cole, B. Städler, F. Caruso, P. Mulvaney, J. Wrachtrup, and L. C. Hollenberg, "Monitoring ion-channel function in real time through quantum decoherence," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 44, pp. 18777–18782, 2010.
- [36] A. Vaziri and M. B. Plenio, "Quantum coherence in ion channels: resonances, transport and verification," *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 8, p. 085001, 2010.

- [37] Z. Ganim, A. Tokmakoff, and A. Vaziri, “Vibrational excitons in ionophores: experimental probes for quantum coherence-assisted ion transport and selectivity in ion channels,” *New Journal of Physics*, vol. 13, no. 11, p. 113030, 2011.
- [38] J. Summhammer, V. Salari, and G. Bernroider, “A quantum-mechanical description of ion motion within the confining potentials of voltage-gated ion channels,” *Journal of integrative neuroscience*, vol. 11, no. 02, pp. 123–135, 2012.
- [39] G. Bernroider and J. Summhammer, “Can quantum entanglement between ion transition states effect action potential initiation?,” *Cognitive Computation*, vol. 4, pp. 29–37, Mar 2012.
- [40] A. Cifuentes and F. Semiao, “Quantum model for a periodically driven selectivity filter in a k^+ ion channel,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 47, no. 22, p. 225503, 2014.
- [41] N. Moradi, F. Scholkmann, and V. Salari, “Selectivity filter gate versus voltage-sensitive gate: A study of quantum probabilities in the hodgkin-huxley equation,” *arXiv preprint arXiv:1410.1134*, 2014.
- [42] H. Bassereh, V. Salari, and F. Shahbazi, “Noise assisted excitation energy transfer in a linear model of a selectivity filter backbone strand,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 27, p. 275102, 2015.
- [43] V. Salari, M. Sajadi, H. Bassereh, V. Rezanian, M. Alaei, and J. Tuszynski, “On the classical vibrational coherence of carbonyl groups in the selectivity filter backbone of the kcsa ion channel,” *Journal of integrative neuroscience*, vol. 14, no. 02, pp. 195–206, 2015.
- [44] V. Salari, N. Moradi, M. Sajadi, F. Fazileh, and F. Shahbazi, “Quantum decoherence time scales for ionic superposition states in ion channels,” *Physical Review E*, vol. 91, no. 3, p. 032704, 2015.
- [45] V. Salari, H. Naeij, and A. Shafiee, “Quantum interference and selectivity through biological ion channels,” *Scientific reports*, vol. 7, p. 41625, 2017.

- [46] A. Jalalinejad, H. Bassereh, V. Salari, T. Ala-Nissila, and A. Giacometti, “Excitation energy transport with noise and disorder in a model of the selectivity filter of an ion channel,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 41, p. 415101, 2018.
- [47] J. Summhammer, G. Sulyok, and G. Bernroider, “Quantum dynamics and non-local effects behind ion transition states during permeation in membrane channel proteins,” *Entropy*, vol. 20, no. 8, p. 558, 2018.
- [48] A. Altland and B. D. Simons, *Condensed matter field theory*. Cambridge University Press, 2010.
- [49] I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic many-body theory*, vol. 3. Springer Science & Business Media, 2012.
- [50] H.-P. Breuer and F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*. Oxford University Press on Demand, 2002.
- [51] M. A. Schlosshauer, *Decoherence: and the quantum-to-classical transition*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [52] G. Lindblad, “On the generators of quantum dynamical semigroups,” *Communications in Mathematical Physics*, vol. 48, no. 2, pp. 119–130, 1976.
- [53] J.-F. Gwan and A. Baumgaertner, “Cooperative transport in a potassium ion channel,” *The Journal of chemical physics*, vol. 127, no. 4, p. 045103, 2007.
- [54] N. De March, S. Prado, and L. Brunnet, “Coulomb interaction rules timescales in potassium ion channel tunneling,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, no. 25, p. 255101, 2018.
- [55] D. A. Köpfer, C. Song, T. Gruene, G. M. Sheldrick, U. Zachariae, and B. L. de Groot, “Ion permeation in K^+ channels occurs by direct coulomb knock-on,” *Science*, vol. 346, no. 6207, pp. 352–355, 2014.
- [56] N. W. Ashcroft, “N. david mermin,” *Solid State Physics. saunders college Publishing, Orlando, Florida., 1976*.

- [57] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [58] K. H. Thomas, *Quantum transport in nano-scale conductors: entanglement entropy, waiting time distributions, and dynamical Coulomb blockade*. PhD thesis, University of Geneva, 2014.
- [59] Y. Zhou and R. MacKinnon, “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,” *Journal of Molecular Biology*, vol. 333, no. 5, pp. 965 – 975, 2003.
- [60] A. L. Hodgkin and R. Keynes, “The potassium permeability of a giant nerve fibre,” *The Journal of Physiology*, vol. 128, no. 1, pp. 61–88, 1955.
- [61] S. Furini and C. Domene, “Atypical mechanism of conduction in potassium channels,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 38, pp. 16074–16077, 2009.
- [62] P. W. Fowler, E. Abad, O. Beckstein, and M. S. Sansom, “Energetics of multi-ion conduction pathways in potassium ion channels,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, no. 11, pp. 5176–5189, 2013.
- [63] W. Kopec, D. A. Köpfer, O. N. Vickery, A. S. Bondarenko, T. L. C. Jansen, B. L. de Groot, and U. Zachariae, “Direct knock-on of desolvated ions governs strict ion selectivity in k^+ channels,” *Nature Chemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 813–820, 2018.
- [64] H. T. Kratochvil, J. K. Carr, K. Matulef, A. W. Annen, H. Li, M. Maj, J. Ostmeier, A. L. Serrano, H. Raghuraman, S. D. Moran, J. L. Skinner, E. Perozo, B. Roux, F. I. Valiyaveetil, and M. T. Zanni, “Instantaneous ion configurations in the k^+ ion channel selectivity filter revealed by 2d ir spectroscopy,” *Science*, vol. 353, no. 6303, pp. 1040–1044, 2016.
- [65] F. T. Heer, D. J. Posson, W. Wojtas-Niziurski, C. M. Nimigean, and S. Berneche, “Mechanism of activation at the selectivity filter of the kcsa k^+ channel,” *Elife*, vol. 6, p. e25844, 2017.
- [66] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, “Quantum mechanics: non-relativistic theory,” 1977.

-
- [67] J. R. Bordin, A. Diehl, M. C. Barbosa, and Y. Levin, “Ion fluxes through nanopores and transmembrane channels,” *Physical Review E*, vol. 85, no. 3, p. 031914, 2012.
- [68] L. Contreras-Pulido, M. Bruderer, S. Huelga, and M. Plenio, “Dephasing-assisted transport in linear triple quantum dots,” *New Journal of Physics*, vol. 16, no. 11, p. 113061, 2014.
- [69] A. Rivas and S. F. Huelga, *Open Quantum Systems*. Springer, 2012.
- [70] T. Baumgratz, M. Cramer, and M. Plenio, “Quantifying coherence,” *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 14, p. 140401, 2014.
- [71] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, *et al.*, “Lapack users’ guide siam,” 1999.
- [72] Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman, and R. MacKinnon, “Chemistry of ion coordination and hydration revealed by a k^+ channel-fab complex at 2.0 Å resolution,” *Nature*, vol. 414, no. 6859, pp. 43–48, 2001.
- [73] N. De March, S. Prado, and L. Brunnet, “Phonon enhancement in kcsa ion channel transport,” *In preparation*.