

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Felipe Silva Carvalho

**TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E REDES NEURAIS APLICADAS AO ESTUDO  
DE FLUIDOS ATÔMICOS**

Belo Horizonte  
2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.504  
T. 687

Felipe Silva Carvalho

**TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E REDES NEURAIS APLICADAS AO ESTUDO  
DE FLUIDOS ATÔMICOS**

Tese apresentada ao Departamento de Química  
do Instituto de Ciências Exatas da Universidade  
Federal de Minas Gerais como requisito parcial  
para a obtenção do grau de Doutor em Ciências  
- Química.

Orientador: Prof. Dr. João Pedro Braga

Belo Horizonte  
2022

Ficha Catalográfica

C331t Carvalho, Felipe Silva.  
2022 Termodinâmica estatística e redes neurais aplicadas  
T ao estudo de fluidos atômicos [manuscrito] / Felipe  
Silva Carvalho. 2022.  
145 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: João Pedro Braga.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografias.

1. Físico-química - Teses. 2. Redes neurais  
(Computação) - Teses. 3. Termodinâmica estatística -  
Teses. 4. Dinâmica molecular - Teses. 5. Funcionais de  
densidade - Teses. 6. Equações integrais - Teses. 7.  
Problemas inversos (Equações diferenciais) - Teses. 8.  
Fourier, Transformações de - Teses. 9. Dinâmica dos  
fluidos - Teses. I. Braga, João Pedro, Orientador. II.  
Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Termodinâmica Estatística e Redes Neurais Aplicadas ao Estudo de Fluidos Atômicos"**

**Felipe Silva Carvalho**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. João Pedro Braga - Orientador  
UFMG

Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Prof. Heitor Avelino de Abreu  
UFMG

Prof. Vinícius Cândido Mota  
UFES

Prof. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão  
CEFET/MG

Belo Horizonte, 22 de julho de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **João Pedro Braga, Professor do Magistério Superior**, em 22/07/2022, às 13:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Ferreira de Lima, Subchefe de departamento**, em 22/07/2022, às 14:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Vinícius Cândido Mota, Usuário Externo**, em 22/07/2022, às 14:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Heitor Avelino de Abreu, Professor do Magistério Superior**, em 22/07/2022, às 19:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **BRENO RODRIGUES LAMAGHERE GALVAO, Usuário Externo**, em 25/07/2022, às 14:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1620395** e o código CRC **E859F7D8**.

---

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha noiva, meus sogros, a todos os meus amigos, orientador e professores que me acompanharam até aqui.

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer meus pais, Rosely e Onion, pelo apoio em todas minhas decisões e por terem feito de mim quem sou. Agradeço à minha noiva, Michelle, por sempre estar ao meu lado nos momentos tranquilos e conturbados de minha vida e que sempre tem me apoiado. Agradeço também a meus sogro e sogra, Claudemir e Solange, pelo apoio nesses anos. Sou grato aos professores que tive em todo meu percurso acadêmico até este momento, principalmente aos que foram meus orientadores desde o CEFET até a graduação e em particular ao meu orientador, e amigo, na pós, João Pedro, que tem me ensinado de forma extraordinária. Aos amigos e amigas, tanto de longa data quanto recentes, que também me acompanharam e apoiaram de alguma forma. Agradeço também ao CNPq pelo suporte financeiro que possibilitou minha permanência no programa de pós-graduação que eu tanto almejava e a todos os funcionários do Departamento de Química.

*Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning.*

---

Albert Einstein

## Resumo

O estudo de fluidos clássicos pode ser realizado por meio de várias técnicas, tais como: dinâmica molecular, teoria do funcional de densidade clássica ou por meio da solução de equações integrais. Uma equação integral comumente encontrada na literatura foi determinada por L. S. Ornstein e F. Zernike em 1914 no trabalho intitulado “Desvios acidentais da densidade e opalescência no ponto crítico de uma substância simples”. Esta equação tem como incógnitas as funções de correlação total,  $h(\mathbf{r})$ , e direta,  $C(\mathbf{r})$ . Portanto, resolver esta equação demanda o conhecimento de uma relação adicional entre estas funções, denominada relação de fecho. Neste trabalho será dada atenção à solução deste problema. As relações de fecho de Percus-Yevick (PY) e Hypernetted-Chain (HNC) serão apresentadas, uma vez que estas são importantes e amplamente utilizadas. Duas relações de fecho mais gerais serão propostas, para as quais se obtém PY e HNC como casos particulares. Então serão discutidos os modelos de esferas rígidas e do líquido de Lennard-Jones, apresentando-se novas relações de fecho tanto para se aprimorar os resultados para a função de distribuição radial,  $g(\mathbf{r})$ , no caso de esferas rígidas quanto para se obter resultados termodinamicamente consistentes considerando-se o potencial de Lennard-Jones. Também será apresentado neste trabalho um método de solução indireta para este problema utilizando-se a Rede Neural de Hopfield (RNH) e dados experimentais para o espalhamento de nêutrons. O método da RNH ainda será generalizado utilizando-se o conceito da derivada de Gâteaux. Por fim, uma proposta recente para redes neurais, denominada *Physics Informed Neural Networks*, também será aplicada tanto na solução do problema direto (solução da equação de Ornstein-Zernike) quanto no problema inverso (obtenção de  $g(\mathbf{r})$  a partir de  $S(q)$ ) discutidos neste trabalho. Apesar dos fundamentos da teoria estarem presentes em livros sobre o assunto, todos os conceitos e deduções necessárias serão apresentados ao longo dos capítulos deste trabalho de modo que o leitor não necessite de buscá-las em materiais externos.

**Palavras-chave:** Equação de Ornstein-Zernike; Percus-Yevick; Hypernetted-Chain; Relações de fecho gerais; Função de Mittag-Leffler de dois parâmetros; Rede Neural de Hopfield; Derivada de Gâteaux; *Physics Informed Neural Networks*.

## Abstract

The study of classical fluids can be carried out by different techniques, as for example: molecular dynamics, classical density functional theory or integral equations. One of the most successful integral equation was obtained in 1914 by L. S. Ornstein e F. Zernike and published in the paper “Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance”. This equation connects the total and direct correlation functions,  $h(\mathbf{r})$  and  $C(\mathbf{r})$ . However, solving this equation requires the knowledge of an additional relation between these functions, which is called a closure relation. In this work it will be given attention to this problem. The Percus-Yevick (PY) and Hypernetted-Chain (HNC) closures will be presented, since these are very important and widely applied in sciences. Then, two general closure relations will be proposed, for which PY and HNC are special cases. The hard sphere and Lennard-Jones fluids will be discussed, developing new closure relations that improves results for the radial distribution function,  $g(\mathbf{r})$ , for hard spheres and to acquire thermodynamic consistent results using the Lennard-Jones potential. Also, an indirect method for solving the Ornstein-Zernike equation will be given in which the Hopfield Neural Network (HNN) is used along with experimental results for neutron scattering process. This method is further generalised using the Gâteaux derivative definition. Then, a recent proposal for neural networks, called Physics Informed Neural Networks, will be used to carry out both direct (solution of Ornstein-Zernike equation) and inverse (acquisition of  $g(\mathbf{r})$  from  $S(q)$ ) problems discussed previously in this work. Although the theoretical background is given in several textbooks, all definitions and deductions necessary in this work will be presented through the chapters so the reader will not need to search for these concepts in an external material.

**Keywords:** Ornstein-Zernike equation; Percus-Yevick; Hypernetted-Chain; General closure relation; Two parameter Mittag-Leffler function; Hopfield Neural Network; Gâteaux derivative; *Physics Informed Neural Networks*.

## Lista de Figuras

3.1	Representação para o processo de espalhamento. . . . .	32
6.1	$\Gamma(\beta')E_{\alpha',\beta'}(\beta U(r))$ para diferentes valores de $\alpha'$ e $\beta'$ : (+) PY; (--) $\alpha' = 0,5$ , $\beta' = 1$ ; (-) $\alpha' = 1,5$ , $\beta' = 1$ ; (···) $\alpha' = 1$ , $\beta' = 1,5$ ; (-·) $\alpha' = 1$ , $\beta' = 0,8$ . . .	62
6.2	Resultados para esferas rígidas utilizando-se a aproximação MLHNC- $(\alpha',\beta')$ : (1,1) e $w = 0$ (-); (0,5,1) e $w = 0$ (--); (1,2,1) e $w = 0,5$ (-·); Monte Carlo (●). . . . .	64
6.3	Resultados para esferas rígidas utilizando-se a aproximação MLHNC- $(\alpha',\beta')$ : (1,1) e $w = 0$ (-); (1,0,8) e $w = 0$ (--); (1,1,1) e $w = 0,5$ (-·); Monte Carlo (●). . . . .	64
6.4	Solução para a equação integral de OZ utilizando MLPY- $(\alpha',\beta')$ , definindo $\omega = 0$ para todos os casos: (1,1) (-); (0,5,1) (--); (1,5,1) (-·). . . . .	65
6.5	Solução para a equação integral de OZ utilizando MLPY- $(\alpha',\beta')$ , definindo $\omega = 0$ para todos os casos: (1,1) (-); (1,0,8) (--); (1,1,5) (-·). . . . .	66
6.6	Solução para a equação integral de OZ utilizando MLHNC- $(\alpha',\beta')$ : (1,1) e $\omega = 0$ (-); (0,5,1) e $\omega = 0$ (--); (1,3,1) e $\omega = 0,2$ (-·). . . . .	66
6.7	Solução para a equação integral de OZ utilizando MLHNC- $(\alpha',\beta')$ : (1,1) e $\omega = 0$ (-); (1,0,8) e $\omega = 0$ (--); (1,1,2) e $\omega = 0,2$ (-·). . . . .	66
7.1	Resultados para a função de distribuição radial de um sistema de esferas rígidas utilizando-se as relações de fecho: PY (linha pontilhada), mPY (linha cheia) e os resultados por Y-X. Yu e J. Wu (x) para $\rho^* = 0,7, 0,8$ e $0,9$ . Para facilitar a visualização as curvas estão deslocadas no eixo-y por um fator de 0, 0,5 e 1, respectivamente. . . . .	72
7.2	Diferenças observadas entre os valores de $g(r)$ determinados por Y-X. Yu e J. Wu e aqueles determinados utilizando-se as relações de fecho PY (o) e mPY (x). . . . .	73
7.3	Resultados para a função de distribuição radial de um sistema de esferas rígidas utilizando-se as relações de fecho: HNC (linha pontilhada), MLHNC- $(\alpha',\beta')$ (linha cheia) e os resultados por Y-X. Yu e J. Wu (x) para $\rho^* = 0,7, 0,8$ e $0,9$ . Para facilitar a visualização as curvas estão deslocadas no eixo-y por um fator de 0, 0,5 e 1, respectivamente. . . . .	74

7.4	Diferenças observadas entre os valores de $g(r)$ determinados por Y.-X. Yu e J. Wu e aqueles determinados utilizando-se as relações de fecho HNC ( $\circ$ ) e MLHNC- $(\alpha',\beta')$ ( $\times$ ). . . . .	74
7.5	Resultados para $\ln(y(r))$ para as relações de fecho PY (linha tracejada) e mPY (linha cheia). Da base para o topo, as densidades são 0,7, 0,8 e 0,9. . . . .	77
8.1	Funções de distribuição radial obtidas utilizando-se as aproximações PY (linha tracejada azul) e MLPY- $(\alpha',\beta')$ (linha cheia azul) juntamente com a derivada do potencial de Lennard-Jones (linha tracejada/pontilhada vermelha). . . . .	84
8.2	Funções de correlação direta obtidas utilizando-se as aproximações PY (linha tracejada) e MLPY- $(\alpha',\beta')$ (linha cheia). . . . .	84
8.3	Diferença absoluta entre os resultados para $g(r)$ e $C(r)$ obtidas por meio das relações de fecho PY e MLPY- $(\alpha',\beta')$ . . . . .	85
9.1	Representação para a Rede Neural de Hopfield. . . . .	90
9.2	Fator de estrutura para argônio líquido a 85 K. . . . .	92
9.3	Condição inicial ( $\times$ ) utilizada para solução das equações de Hopfield, resultado apresentado por Yarnell <i>et al</i> ( $-$ ) e obtido neste trabalho ( $\bullet$ ). . . . .	93
9.4	Dados para o fator de estrutura (esquerda) e $g(r)$ obtido por dinâmica molecular ( $-$ ), neste trabalho ( $\bullet$ ) e condição inicial considerada ( $- -$ ). . . . .	94
9.5	Dados experimentais utilizados para se realizar a inversão. . . . .	94
9.6	Dados para $g(r)$ (esquerda) e $C(r)$ (direita) obtido no trabalho de de Graaf e Mozer ( $-$ ), neste trabalho ( $\bullet$ ). . . . .	95
9.7	Função de distribuição radial para relação de fecho PY (esquerda) e para relação de fecho HNC (direita) para o Ne considerando o potencial de Lennard-Jones ( $-$ ) e os resultados obtidos neste trabalho ( $\bullet$ ). . . . .	95
9.8	Função de distribuição direta para relação de fecho PY (esquerda) e para relação de fecho HNC (direita) para o Ne considerando o potencial de Lennard-Jones ( $-$ ) e os resultados obtidos neste trabalho ( $\bullet$ ). . . . .	96
9.9	Fatores de estrutura parciais recalculados (esquerda) e experimentais (direita). . . . .	96
9.10	Função de distribuição radial para o par Ge-Ge: (linha cheia) solução obtida; (linha tracejada) condição inicial utilizada. . . . .	97
9.11	Radial distribution function for the pair Ge-Se: (full line) solution acquired; (dashed line) initial condition used. . . . .	98

9.12 Radial distribution function for the pair Se-Se: (full line) solution acquired; (dashed line) initial condition used. . . . .	99
9.13 Funções de distribuição parciais: (pontos) obtidas neste trabalho; (linha cheia) obtidas por P. S. Salmon e colaboradores. Os dados para os pares Se-Se, Ge-Se e Ge-Ge estão deslocados de um fator de 0, 3 e 6, respectivamente. . . . .	99
9.14 Funções de distribuição parciais: (pontos com linhas) obtidas neste trabalho utilizando-se os dados experimentais; (linha cheia) obtidas por P. S. Salmon e colaboradores. Os dados para os pares Se-Se, Ge-Se e Ge-Ge estão deslocados de um fator de 0, 3 e 6, respectivamente. . . . .	100
9.15 Fatores de estrutura parciais: (linha cheia) dados experimentais; (círculos brancos) recalculados por P. S. Salmon e colaboradores; (círculos pretos) recalculados neste trabalho a partir dos dados experimentais. . . . .	101
10.1 Função energia para $\alpha$ iguais a 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 6, 8 e 10. . . . .	111
10.2 Evolução temporal da função de ativação para $\alpha$ igual a 1 ( $\cdots$ ), 5 (- -) and 10 (-). 112	
10.3 Resultados obtidos pela RNHG ( $\circ$ ), pela RNH[15] ( $\bullet$ ), condição inicial (*) e o apresentado por J. L. Yarnell e colaboradores[16] (-). . . . .	112
10.4 Evolução temporal da função energia para $\alpha$ igual a: (-) 1; (- -) 5; (-·) 10. . . . .	113
11.1 Esquema de uma rede MLP com neurônios totalmente conectados. . . . .	117
11.2 Esquema de uma PINN com neurônios totalmente conectados. . . . .	118
11.3 Esquema geral da PINN considerada para se resolver a equação de Ornstein-Zernike. . . . .	121
11.4 Condição inicial para $\Gamma(r)$ considerada para se obter soluções para a equação de Ornstein-Zernike nas aproximações de PY e HNC. . . . .	122
11.5 Resultados para $\gamma(r)$ e $\Gamma(r)$ obtidos considerando $\rho^* = 0,1$ e a aproximação PY: (linha cheia preta) resultado obtido pela PINN e (linha pontilhada amarela) resultado obtido utilizando-se o método descrito anteriormente. . . . .	122
11.6 O mesmo da Figura 11.5 considerando $\rho^* = 0,5$ . . . . .	123
11.7 O mesmo da Figura 11.5 considerando $\rho^* = 0,9$ . . . . .	123
11.8 Evolução da função custo, para o caso da aproximação de Percus-Yevick, ao longo das 500 primeiras iterações para $\rho^* = 0,1$ (vermelho), 0,5 (preto) e 0,9 (azul). . . . .	123
11.9 O mesmo da Figura 11.5 considerando a aproximação HNC e $\rho^* = 0,1$ . . . . .	124
11.10 O mesmo da Figura 11.5 considerando a aproximação HNC e $\rho^* = 0,9$ . . . . .	124

11.11	Resultado para a equação de Ornstein-Zernike utilizando-se o método iterativo (esquerda) e evolução do erro (direita). . . . .	125
11.12	Esquema da PINN para solução da equação de Ornstein-Zernike próximo ao ponto crítico. . . . .	126
11.13	Resultado para $h(r)$ no ponto crítico utilizando-se a PINN. À direita tem-se o intervalo $1 \leq r^* \leq 6$ e o resultado para a eq. (11.8). . . . .	127
11.14	Evolução da função custo ao longo das iterações. . . . .	127
11.15	Comparação entre os resultados para $\Gamma(r)$ para os dois métodos discutidos: (linha cheia preta) o resultado obtido pela PINN e (linha tracejada vermelha) aquele adquirido pelo método iterativo. . . . .	128
11.16	Comparação entre os resultados para (linha cheia preta) $\Gamma(r)$ e (linha tracejada vermelha) comportamento assintótico de $H(r)$ . . . . .	128
11.17	Representação da PINN utilizada para recuperar $g(r)$ a partir de dados experimentais para $S(q)$ . . . . .	129
11.18	Condição inicial para $g(r)$ considerada para se resolver o problema inverso. . .	130
11.19	Esquerda: dado de $S(q)$ experimental (linha tracejada vermelha) e recuperado pela PINN (linha cheia preta). Direita: valores de $g(r)$ obtidos pela rede (linha cheia preta), pela Rede Neural de Hopfield (linha pontilhada amarela) e por J. L. Yarnell e colaboradores[24] (linha tracejada vermelha). . . . .	130

## Lista de Tabelas

7.1	Norma dos erros usando as relações de fecho PY, mPY, HNC e MLHNC- $(\alpha',\beta')$ .	75
7.2	Resultados para a pressão do virial obtida utilizando-se as diferentes aproximações e a equação de Carnahan-Starling. . . . .	76
7.3	Resultados para a compressibilidade isotérmica obtida utilizando-se as diferentes aproximações e a equação de Carnahan-Starling. . . . .	76
8.1	Resultados para $\frac{P\sigma^3}{\epsilon}$ obtidos pelo método de Monte Carlo, PY e MLPY- $(\alpha',\beta')$ para $T^* = 2,74$ . . . . .	83
8.2	Resultados para $\frac{P\sigma^3}{\epsilon}$ obtidos pelo método de Monte Carlo, PY e MLPY- $(\alpha',\beta')$ para $T^* = 4,85$ . . . . .	83
8.3	Resultados para $\frac{P\sigma^3}{\epsilon}$ obtidos pelo método de Monte Carlo, PY, E. Lomba e L. L. Lee e MLPY- $(\alpha',\beta')$ para $T^* = 1,556$ . . . . .	83
9.1	Resultados para a função erro para cada caso apresentado utilizando-se os dados recalculados por P. S. Salmon e colaboradores. . . . .	98
9.2	Função erro calculada utilizando-se os resultados obtidos por P. S. Salmon e colaboradores e aqueles recuperados neste trabalho utilizando-se os dados experimentais. . . . .	100
10.1	Dependência do tempo de computação para diferentes valores de $\alpha$ . . . . .	111

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
<b>I</b>	<b>Embasamento teórico</b>	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO</b>	<b>26</b>
2.1	Introdução . . . . .	26
2.2	Função densidade de probabilidade . . . . .	26
2.3	Sistema monoatômico isotrópico . . . . .	28
2.4	Representação das funções de densidade de um e dois corpos em termos de uma função $\delta$ . . . . .	29
<b>3</b>	<b>FATOR DE ESTRUTURA ESTÁTICO</b>	<b>32</b>
3.1	Introdução . . . . .	32
3.2	Relação entre seção de choque e intensidade do espalhamento . . . . .	32
3.3	Fator de estrutura . . . . .	34
3.4	Fator de estrutura como uma transformada de Fourier . . . . .	34
<b>4</b>	<b>LÍQUIDOS SOB EFEITO DE UM POTENCIAL EXTERNO</b>	<b>38</b>
4.1	Introdução . . . . .	38
4.2	Variação da densidade de um corpo com o potencial externo . . . . .	38
4.3	A equação de Ornstein-Zernike . . . . .	40
4.4	Relação entre $S(q)$ e $C(r)$ . . . . .	42
4.5	Relação entre $\rho^{(1)}(\mathbf{r} U_{ex})$ e $\rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}_0)$ . . . . .	43
<b>5</b>	<b>RELAÇÕES DE FECHO</b>	<b>46</b>
5.1	Introdução . . . . .	46
5.2	Expansão em série de Taylor para obtenção de relações de fecho . . . . .	46
5.3	Relação de fecho de Percus-Yevick . . . . .	47
5.4	Relação de fecho HNC . . . . .	50

<b>II</b>	<b>Desenvolvimento dos resultados obtidos neste trabalho</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>GENERALIZAÇÃO DAS RELAÇÕES DE FECHO PY E HNC</b>	<b>54</b>
6.1	Introdução . . . . .	54
6.2	Generalização da relação de fecho PY . . . . .	54
6.3	Generalização da relação de fecho HNC . . . . .	57
6.4	Introduzindo a função ponte . . . . .	58
6.5	Caso particular: função de Mittag-Leffler . . . . .	60
6.6	Resolvendo a equação de Ornstein-Zernike . . . . .	62
6.7	Resultados . . . . .	63
6.8	Conclusões . . . . .	67
<b>7</b>	<b>RELAÇÕES DE FECHO PY E HNC MODIFICADAS PARA O ESTUDO DE ESFERA RÍGIDAS</b>	<b>70</b>
7.1	Introdução . . . . .	70
7.2	Propondo uma nova modificação para PY . . . . .	71
7.3	Relação de MLHNC- $(\alpha', \beta')$ e mPY com a função ponte . . . . .	71
7.4	Resultados para $g(r)$ utilizando-se mPY . . . . .	72
7.5	Resultados para $g(r)$ utilizando-se MLHNC- $(\alpha', \beta')$ . . . . .	73
7.6	Propriedades termodinâmicas . . . . .	75
7.7	Conclusões . . . . .	77
<b>8</b>	<b>CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA NA PRESSÃO</b>	<b>81</b>
8.1	Introdução . . . . .	81
8.2	O cálculo da pressão . . . . .	81
8.3	Aspectos numéricos . . . . .	82
8.4	Resultados . . . . .	83
8.5	Conclusões . . . . .	85
<b>9</b>	<b>A REDE NEURAL DE HOPFIELD LINEAR PARA A OBTENÇÃO DE FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO</b>	<b>89</b>
9.1	Introdução . . . . .	89
9.2	Rede Neural de Hopfield . . . . .	90
9.3	Argônio líquido . . . . .	92
9.4	Gálio líquido . . . . .	93
9.5	Neônio líquido . . . . .	94

9.6	Funções de distribuição radial parciais para um sistema multicomponente: GeSe <sub>3</sub>	96
9.7	Conclusões	101
<b>10</b>	<b>A REDE NEURAL DE HOPFIELD-GÂTEAUX LINEAR</b>	<b>105</b>
10.1	Introdução	105
10.2	Derivada de Gâteaux	106
10.3	Rede Neural de Hopfield-Gâteaux	107
10.4	Sistema protótipo	109
10.5	Solução numérica	110
10.6	Dependência da convergência em $\alpha$ e $\psi$	110
10.7	Aplicação ao problema inverso do argônio líquido	112
10.8	Conclusões	113
<b>11</b>	<b>APLICAÇÃO DE <i>PHYSICS INFORMED NEURAL NETWORKS</i> NO ESTUDO DE LÍQUIDOS</b>	<b>116</b>
11.1	Introdução	116
11.2	Rede <i>Multilayer Perceptron</i> (MLP)	117
11.3	<i>Physics Informed Neural Networks</i> (PINN)	118
11.4	Detalhes numéricos gerais	119
11.5	Aplicação na solução da equação de Ornstein-Zernike	119
11.5.1	Aspectos numéricos	120
11.5.2	Resultados para as aproximações de Percus-Yevick e HNC	121
11.6	Soluções no ponto crítico	124
11.6.1	Aspectos numéricos	126
11.6.2	Resultados para a aproximação de Percus-Yevick	126
11.7	Invertendo dados de espalhamento de nêutrons	128
11.7.1	Aspectos numéricos	129
11.7.2	Resultados para Ar líquido	129
11.8	Conclusões	130
<b>12</b>	<b>Conclusões</b>	<b>134</b>
<b>A</b>	<b>Prêmios</b>	<b>136</b>
<b>B</b>	<b>Produções bibliográficas durante o doutorado</b>	<b>137</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de fluidos tanto por meio de simulações quanto por abordagens teóricas, podendo ter ou não conexão direta com dados experimentais, é de grande importância em diversas áreas da física[1], química[2], biologia[3] e engenharia[4]. Os métodos utilizados na termodinâmica estatística para o estudo de fluidos e materiais não ordenados teve, e ainda tem, grande influência de uma série de trabalhos publicados por George Stell ao longo de sua vida. Entre eles cita-se: expansão de séries de cluster para fluidos em equilíbrio,[5] obtenção de constantes dielétricas para modelos de fluidos,[6] o desenvolvimento da aproximação com autoconsistência para Ornstein-Zernike[7] e o desenvolvimento do formalismo da teoria *Replica Ornstein-Zernike*. [8] Para mais detalhes dos trabalhos de G. Stell é recomendado a leitura da referência [9].

Dentre os métodos teóricos utilizados para o estudo de fluidos pode-se mencionar a teoria clássica do funcional de densidade, uma revisão histórica e desenvolvimentos recentes podem ser encontradas na referência [10], e a teoria de equações integrais. Uma visão geral deste e outros métodos pode ser encontrada na referência [11], sendo a de maior sucesso aquela proposta por L. S. Ornstein e F. Zernike.[12] A solução deste problema é dada por duas funções de correlação: a correlação de pares (também chamada de função de distribuição radial),  $g(\mathbf{r})$ , e a correlação direta,  $C(\mathbf{r})$ . Entretanto, para se resolver este problema uma relação adicional, chamada de relação de fecho, conectando estas duas funções é necessária e a precisão dos resultados irá depender desta aproximação.

A importância da equação de Ornstein-Zernike é evidente devido às aplicações desta em diversos campos de pesquisa. Para exemplificar, pode-se citar alguns trabalhos recentes publicados no estudo de plasmas contendo partículas com dimensões de micrômetros e nanômetros,[13] soluções coloidais,[14] processos de solvatação[15] e os efeitos dos graus de liberdade rotacionais da água em suas propriedades, como por exemplo a quebra das ligações de hidrogênio para altas temperaturas rotacionais.[16]

Outro importante aspecto a ser levado em conta diz respeito às consistências termodinâmicas. Como as mesmas propriedades podem ser calculadas utilizando-se  $g(\mathbf{r})$  ou  $C(\mathbf{r})$ , ambas as funções devem resultar no mesmo valor numérico. O trabalho pioneiro que abriu caminho neste sentido foi publicado por J. S. Høye e G. Stell[17] no qual os autores analisam as grandezas termodinâmicas pelo modelo da Aproximação Esférica Média para líquidos simples. Mais recentemente, trabalhos onde a consistência termodinâmica pode ser garantida pelo ajuste

de parâmetros na relação de fecho foram publicados por Y. Ebato e T. Miyata,[18, 19] T. Luchko e T. Tsednee[20] e F. S. Carvalho e J. P. Braga.[21] Nestes trabalhos citados os parâmetros foram ajustados de modo a se garantir a consistência na pressão. No trabalho de T. Luchko e T. Tsedenee ainda são avaliadas outros tipos de consistência como, por exemplo, a consistência de Gibbs-Duhem e a independência do caminho para o potencial químico, que pode ser avaliada por meio da condição de Kast.[22]

Apesar dos avanços feitos nos trabalhos mencionados acima representarem progressos teóricos importantes, eles ainda possuem a restrição imposta pelas relações de fecho e do potencial modelo considerado. Para superar esta última dificuldade, foi proposto recentemente por K. Amano e colaboradores[23] um método livre de um potencial modelo para se obter a função  $g(\mathbf{r})$  a partir de dados experimentais para espalhamento de nêutrons retornando, como consequência, a energia potencial necessária para se obter os resultados experimentais. Entretanto, esta abordagem ainda depende da relação de fecho considerada. Outra metodologia contornando ambos os problemas foi proposta por F. S. Carvalho e J. P. Braga,[24–26] onde utiliza-se a Rede Neural de Hopfield (RNH) para se obter as soluções para a equação de Ornstein-Zernike a partir de dados experimentais para o espalhamento de nêutrons.

Os trabalhos mencionados até aqui tratam somente de fluidos atômicos de um componente. Porém, a equação de Ornstein-Zernike pode ser generalizada para misturas de mais partículas com e sem carga. Para partículas carregadas pode-se resolver o problema no estudo de líquidos iônicos ou eletrólitos perto de uma parede carregada,[27] permitindo a modelagem de sistemas em contato com eletrodos. Exemplos recentes de trabalhos tratando soluções eletrolíticas por meio da equação de Ornstein-Zernike podem ser encontrados na literatura como, por exemplo, o estudo de soluções de eletrólitos assimétricos em duas dimensões,[28] aplicações para um modelo de íon-dipolo,[29] cálculo de propriedades termodinâmicas[30, 31] ou para explicar a ordem orientacional de longo alcance induzida por íons em água.[32]

O estudo de fluidos moleculares também é possível pela extensão da equação de Ornstein-Zernike denominada Modelo de local de interação de referência (RISM, abreviado em inglês). Esta teoria foi utilizada para se estudar a interação do aminoácido L-prolina em solução aquosa com NaCl diluído,[33] para estimar a energia livre de ligação de cátions imidazólio com ânions cloreto em líquidos iônicos a base de imidazólio,[34] para obter a estrutura de solvatação de uma solução eletrolítica comum em baterias de íons de lítio[35] e para fornecer o *input* necessário para se resolver a equação de Smoluchowski para a aquisição da função de distribuição radial dependente do tempo.[36]

As soluções para a equação de Osntein-Zernike também possuem importância em outras

teorias como na Teoria do Funcional de Densidade Clássica, onde o funcional para a energia livre de Helmholtz de excesso pode demandar o conhecimento da função de correlação direta para o fluido uniforme.[37, 38] As funções de distribuição radial parciais em uma mistura podem ainda ser utilizadas na teoria de soluções proposta por J. G. Kirkwood e F. P. Buff.[39] Desta forma, o desenvolvimento de aproximações mais precisas ou de novos métodos para a solução da equação de Ornstein-Zernike é de extrema importância.

Este trabalho será apresentado em duas partes. Na primeira, constituída por quatro capítulos, apresenta-se o desenvolvimento teórico necessário para o entendimento natural dos resultados apresentados na segunda parte. Apesar da teoria estar presente em diversos livros,[40–43] optou-se por fazer uma revisão geral de modo detalhado, apresentando as deduções passo a passo e organizando o assunto sequencialmente, de modo a facilitar o entendimento do leitor. A segunda parte é constituída pelos capítulos: cinco, onde são apresentadas as generalizações para as relações de fecho PY (gPY) e HNC (gHNC) e o caso particular para a função de Mittag-Leffler de dois parâmetros é analisado; seis, no qual duas relações de fecho são propostas para o modelo de esferas rígidas; sete, onde uma nova relação de fecho proposta é utilizada para se obter a consistência termodinâmica na pressão; oito, no qual a Rede Neural de Hopfield (RNH) é aplicada para obtenção das funções de correlação a partir de dados experimentais; nove, onde a derivada de Gâteaux é utilizada para a obtenção da generalização para a Rede Neural de Hopfield, denominada de Rede Neural de Hopfield-Gâteaux (RNHG); dez, no qual aplica-se as *Physics Informed Neural Networks* para a obtenção de funções de correlação.

## Bibliografija

- [1] KATS, E. I.; MURATOV, A. R. Simple analysis of scattering data with the Ornstein-Zernike equation. **Physical Review E**, v. 97, n. 1, p. 012610, 2018.
- [2] RATKOVA, Ekaterina L.; PALMER, David S.; FEDOROV, Maxim V. Solvation thermodynamics of organic molecules by the molecular integral equation theory: approaching chemical accuracy. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 13, p. 6312-6356, 2015.
- [3] HRIBAR-LEE, Barbara; LUKŠIČ, Miha. Replica Ornstein-Zernike Theory Applied for Studying the Equilibrium Distribution of Electrolytes across Model Membranes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 21, p. 5500-5507, 2018.
- [4] GIL'MUTDINOV, I. M.; KUZNETSOVA, I. V.; GIL'MUTDINOV, I. I.; SABIRZYANOV, A. N. Mathematical modelling of pore formation in polymers using supercritical fluid media in the Ornstein-Zernike approximation. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 537, n. 6, p. 062015, 2019.
- [5] STELL, George. Cluster expansions for classical systems in equilibrium. In: FRISCH, H.; LEBOWITZ, J. (Ed.) **The Equilibrium Theory of Classical Fluids**. New York: W. A. Benjamin, 1964.
- [6] STELL, George; PATEY, Gren N.; HØYE, Johan S. Dielectric Constants of Fluid Models: Statistical Mechanical Theory and its Quantitative Implementation. Ed: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Ed.) **Advances in Chemical Physics**, New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [7] HØYE, Johan S.; STELL, George. New self-consistent approximations for ionic and polar fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 2, p. 524-529, 1977.
- [8] ROSINBERG, M. L.; TARJUS, Gilles; STELL, George. Thermodynamics of fluids in quenched disordered matrices. **The Journal of chemical physics**, v. 100, n. 7, p. 5172-5177, 1994.
- [9] CIACH, Alina; HALL, Carol; KAHL, Gerhard; LOMBA, Enrique. George Stell (1933–2014). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 41, p. 410401, 2016.
- [10] EVANS, Robert; OETTEL, Martin; ROTH, Roland; KAHL, Gerhard. New developments in classical density functional theory. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, p. 240401, 2016.
- [11] CIACH, Alina; HALL, Carol K.; KAHL, Gerhard; LOMBA, Enrique. Fifty years of liquid state physics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 41, p. 410301, 2016.
- [12] ORNSTEIN, Leonard Salomon; ZERNIKE, Frits. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. **Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen Proceedings**, v. 17, n. 2, p. 793–806, 1914.

- [13] FILIPPOV, A. V. E., RESHETNYAK, V. V., STAROSTIN, A. N., TKACHENKO, I. M., FORTOV, V. E. E. Investigation of Dusty Plasma Based on the Ornstein—Zernike Integral Equation for a Multicomponent Fluid. **JETP Letters**, v. 110, n. 10, p. 659-666, 2019.
- [14] KALYUZHNYI, Yuriy V.; NEZBEDA, Ivo; CUMMINGS, Peter T. Integral equation theory for a mixture of spherical and patchy colloids: analytical description. **Soft Matter**, v. 16, n. 14, p. 3456-3465, 2020.
- [15] MIYATA, Tatsuhiko; NISHIDA, Shunsuke; OGASAWARA, Yu. Extending correlation functions of molecular dynamics simulation by Kovalenko—Hirata and Kobryn—Gusarov—Kovalenko closures for monatomic Lennard-Jones solvent and its application to a calculation of solvation. **AIP Advances**, v. 11, n. 2, p. 025026, 2021.
- [16] OGRIN, Peter; URBIC, Tomaz. Integral equation study of the effects of rotational degrees of freedom on properties of the Mercedes-Benz water model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, p. 114880, 2021.
- [17] HØYE, Johan S.; STELL, George. Thermodynamics of the MSA for simple fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 2, p. 439-445, 1977.
- [18] MIYATA, Tatsuhiko; Ebato, Yuki. Thermodynamic significance to correct the location of first rising region in radial distribution function approximately estimated from Ornstein—Zernike integral equation theory for Lennard—Jones fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 217, p. 75-82, 2016.
- [19] EBATO, Yuki; MIYATA, Tatsuhiko. A pressure consistent bridge correction of Kovalenko-Hirata closure in Ornstein-Zernike theory for Lennard-Jones fluids by apparently adjusting sigma parameter. **AIP Advances**, v. 6, n. 5, p. 055111, 2016.
- [20] TSEDNEE, Tsogbayar; LUCHKO, Tyler. Closure for the Ornstein-Zernike equation with pressure and free energy consistency. **Physical Review E**, v. 99, n. 3, p. 032130, 2019.
- [21] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Thermodynamic consistency by a modified Perkus-Yevick theory using the Mittag-Leffler function. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 576, p. 126065, 2021.
- [22] KAST, Stefan M. Free energies from integral equation theories: Enforcing path independence. **Physical Review E**, v. 67, n. 4, p. 041203, 2003.
- [23] AMANO, Ken-ichi; SAWAZUMI, Ryosuke; IMAMURA, Hiroshi; SUMI, Tomonari; HASHIMOTO, Kota; FUKAMI, Kazuhiro; KITAOKA, Haru; NISHI, Naoya; SAKKA, Tetsuo. An Improved Model-potential-free Analysis of the Structure Factor Obtained from a Small-angle Scattering: Acquisitions of the Pair Distribution Function and the Pair Potential. **Chemistry Letters** v. 49, p. 1017-1021, 2020.
- [24] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Indirect Solution of Ornstein-Zernike Equation Using the Hopfield Neural Network Method. **Brazilian Journal of Physics**, v. 50, n. 5, p. 489-494, 2020.

- [25] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro; ALVES, Marcio Oliveira; GONÇALVES, Cayo Emilio Monteiro. Neural network in the inverse problem of liquid argon structure factor: from gas-to-liquid radial distribution function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 139, n. 2, p. 1-6, 2020.
- [26] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Radial distribution function for liquid gallium from experimental structure factor: a Hopfield neural network approach. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 8, p. 1-5, 2020.
- [27] LEE, Lloyd L. **Molecular thermodynamics of electrolyte solutions**. London: World Scientific, 2008.
- [28] PRSLJA, Paulina; AUPIC, Jana; URBIC, Tomaz. Thermodynamics and structure of a two-dimensional asymmetric electrolyte by integral equation theory. **Molecular Physics**, v. 115, n. 13, p. 1572-1581, 2017.
- [29] HOLOVKO, Myroslav; PROTSYKEVICH, Ihor. On the application of the associative mean spherical approximation to the ion-dipole model for electrolyte solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 270, p. 46-51, 2018.
- [30] VRBKA, Luboš, LUND, Mikael, KALCHER, Immanuel, DZUBIELLA, Joachim, NETZ, Roland R., KUNZ, Werner. Ion-specific thermodynamics of multicomponent electrolytes: A hybrid HNC/MD approach. **The Journal of chemical physics**, v. 131, n. 15, p. 154109, 2009.
- [31] LUKŠIČ, Miha; SLEJKO, Ema; HRIBAR-LEE, Barbara. The influence of the poly (ethylene glycol) on the mean activity coefficients of NaCl aqueous solutions. The application of the MSA and HNC method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 270, p. 40-45, 2018.
- [32] BELLONI, Luc; BORGIS, Daniel; LEVESQUE, Maximilien. Screened coulombic orientational correlations in dilute aqueous electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 8, p. 1985-1989, 2018.
- [33] DMITRIEVA, Olga A.; FEDOTOVA, Marina V.; BUCHNER, Richard. Evidence for cooperative Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> binding by strongly hydrated L-proline. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 31, p. 20474-20483, 2017.
- [34] BEŠTER-ROGAČ, Marija, Fedotova, Marina V., Kruchinin, Sergey E., KLÄHN, Marco. Mobility and association of ions in aqueous solutions: the case of imidazolium based ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 41, p. 28594-28605, 2016.
- [35] KASAHARA, Kento; SATO, Hirofumi. Solvation Structure of LiClO<sub>4</sub>/Ethylene Carbonate Solution near a Graphite Electrode in Lithium-ion Batteries: 3D-RISM Study. **Chemistry Letters**, v. 47, n. 3, p. 311-314, 2018.
- [36] KASAHARA, Kento; SATO, Hirofumi. Time-dependent pair distribution functions based on Smoluchowski equation and application to an electrolyte solution. **Journal of Computational Chemistry**, v. 39, n. 20, p. 1491-1497, 2018.

- [37] WU, J. Z. Density Functional Theory for Liquid Structure and Thermodynamics. In: **Structure and Bonding**. Berlin: Springer, 2008.
- [38] LOUIS, A. A.; BOLHUIS, P. G.; HANSEN, J. P. Mean-field fluid behavior of the Gaussian core model. **Physical Review E**, v. 62, n. 6, p. 7961, 2000.
- [39] KIRKWOOD, John G.; BUFF, Frank P. The statistical mechanical theory of solutions. I. **The Journal of chemical physics**, v. 19, n. 6, p. 774-777, 1951.
- [40] LEE, Lloyd L. **Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids**. London: Butterworth-Heinemann, 1988.
- [41] HANSEN, Jean-Pierre; MCDONALD, Ian Randal. **Theory of simple liquids: with applications to soft matter**. London: Academic Press, 2013.
- [42] BALESCU, Radu. **Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [43] EGAMI, Takeshi; BILLINGE, Simon J. L. **Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials**. New York: Elsevier, 2003.

## **Parte I**

# **Embasmamento teórico**

## 2 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO

### 2.1 Introdução

As funções de correlação desempenham um papel muito importante para o estudo de fluidos, pois a partir destas são obtidas informações estruturais do sistema e calcula-se as propriedades termodinâmicas.[1, 2] No entanto, para a obtenção de tais funções são necessários conceitos da termodinâmica estatística.

Como experimentalmente não se tem o controle das características microscópicas do sistema, é necessário se considerar todos os estados possíveis afim de se determinar as propriedades termodinâmicas do sistema macroscópico. Como consequência disto, em termodinâmica estatística estuda-se um sistema real considerando-se um conjunto de cópias deste onde cada uma representa um estado energético e configuracional possível. Desta forma, as características destas cópias irão depender do sistema de interesse.[3] Neste trabalho será considerado um ensemble canônico, ou seja, aquele onde cada cópia possui temperatura, volume e número de partículas fixos. Um tratamento análogo pode ser desenvolvido para o ensemble grand canônico para aquisição de resultados análogos, que irão depender do potencial químico e conter a soma sobre o número total de partículas presentes no sistema.

Neste capítulo será introduzido o conceito de densidade de probabilidade, juntamente com definições para algumas funções de correlação. Então, os resultados obtidos serão revisados para o caso particular de um sistema monoatômico isotrópico. Por fim, será discutido a representação das funções de densidade de um e dois corpos como funções  $\delta$ , uma vez que esta representação é importante para a dedução para o fator de estrutura estático que será introduzido no próximo capítulo.

### 2.2 Função densidade de probabilidade

A probabilidade de se encontrar um dado sistema com energia  $\epsilon_i$  no ensemble canônico é dada por[3]

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^j e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}} \quad (2.1)$$

a soma no denominador é denominada função de partição e garante a normalização da probabilidade quando somada sobre todas as energias possíveis para o sistema. De modo análogo, defini-se a probabilidade clássica de se encontrar  $N$  partículas idênticas com momento,  $\mathbf{p}$ , e posições,  $\mathbf{r}$ , no elemento de volume do espaço de fases dado por  $d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$ , incluindo-se os efeitos quânticos por meio da inserção do termo  $N!h^{3N}$ , como[2]

$$dp^{(N)}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{N!h^{3N} Z_N} \quad (2.2)$$

sendo  $h$  a constante de Plank e  $Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$  a função de partição. Portanto,

$$dp^{(N)}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int e^{-\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N} \quad (2.3)$$

É possível definir a probabilidade de encontrar o sistema em determinada configuração espacial independentemente do momento das partículas integrando-se sobre  $\mathbf{p}^N$ . Notando que  $H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}^N)$  e portanto  $e^{-\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}} = \prod_{i=1}^N e^{-\frac{p_i^2}{2k_B T m}} \times e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}}$ , logo

$$dp^{(N)}(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}^N}{\int e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} \quad (2.4)$$

A integral no denominador é chamada de integral de configuração,  $Q_N$ . Pode-se ainda definir uma probabilidade reduzida de se encontrar um subconjunto de  $n$  partículas em uma dada configuração independentemente das posições das demais partículas. Para se obter este resultado, integra-se sobre as coordenadas das  $N - n$  partículas restantes:

$$dp^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \int e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N} \quad (2.5)$$

Então pode-se definir como função densidade de probabilidade específica:

$$p_e^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\int e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N} \quad (2.6)$$

A equação (2.5) descreve a probabilidade de achar simultaneamente a partícula 1 no

volume  $dr_1$ , 2 no volume  $dr_2$ , e assim por diante até a partícula  $n$ . Entretanto como as partículas são indistinguíveis, pode-se ter qualquer uma das  $N$  partículas em  $dr_1$ ,  $N - 1$  em  $dr_2$ ,  $\dots$ ,  $N - n + 1$  em  $dr_n$ . Portanto, tem-se  $\frac{N!}{(N-n)!}$  possibilidades análogas e a probabilidade para que  $n$  partículas estejam em determinada configuração é, então, dada por

$$dp_g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \int e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N} \quad (2.7)$$

Desta forma pode-se definir uma função densidade de probabilidade genérica de  $n$  corpos, também denominada de função de densidade de  $n$  corpos, como

$$p_g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int e^{-\frac{V(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N} \quad (2.8)$$

Outra definição adotada comumente é da função de correlação de  $n$  corpos,

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)\dots\rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)} \quad (2.9)$$

Para o caso de  $n = 2$  a equação (2.9) representa uma importante propriedade estrutural de interesse teórico e prático denominada função de distribuição radial,  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Associada a esta definição tem-se a função de correlação total dada por

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \quad (2.10)$$

Outra definição importante é a função de correlação indireta, dada por

$$\gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.11)$$

onde  $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  é a função de correlação direta, discutida mais à frente neste trabalho.

### 2.3 Sistema monoatômico isotrópico

Um sistema isotrópico é aquele no qual o potencial em torno de uma partícula é simetricamente esférico, ou seja  $V(\mathbf{r}^N) = V(r^N, \phi^N, \theta^N) = V(r^N)$ . Desta forma a função de densidade de um corpo,  $n = 1$ , i.e. a probabilidade de encontrar uma partícula,  $j$ , em alguma região do espaço independentemente das demais, pode ser escrita como

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_j) = N \frac{\int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{j-1} d\mathbf{r}_{j+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N} \quad (2.12)$$

Pode-se transladar a origem para a partícula  $j$  definindo-se [1]  $\mathbf{r}'_j = \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j$  e assim por diante. Como a origem agora coincide com a posição da partícula  $j$ , não há dependência do potencial nessa coordenada. Logo

$$\begin{aligned} Q_N &= \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{j-1} d\mathbf{r}_j d\mathbf{r}_{j+1} \dots d\mathbf{r}_N = \\ &\int e^{-\frac{U(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{j-1}, \mathbf{r}'_{j+1}, \dots, \mathbf{r}'_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_{j-1} d\mathbf{r}'_j d\mathbf{r}'_{j+1} \dots d\mathbf{r}'_N = \\ &V \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{j-1}, \mathbf{r}'_{j+1}, \dots, \mathbf{r}'_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_{j-1} d\mathbf{r}'_{j+1} \dots d\mathbf{r}'_N \end{aligned} \quad (2.13)$$

Sendo assim,

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_j) = \frac{N \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{j-1}, \mathbf{r}'_{j+1}, \dots, \mathbf{r}'_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_{j-1} d\mathbf{r}'_{j+1} \dots d\mathbf{r}'_N}{V \int e^{-\frac{U(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_{j-1}, \mathbf{r}'_{j+1}, \dots, \mathbf{r}'_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}'_1 \dots d\mathbf{r}'_{j-1} d\mathbf{r}'_{j+1} \dots d\mathbf{r}'_N} = \rho \quad (2.14)$$

Ou seja, em um sistema isotrópico a densidade de probabilidade para  $n = 1$  coincide com a densidade do sistema. Desse resultado retira-se para a função de correlação de  $n$  corpos

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n)}{\rho^n} \quad (2.15)$$

## 2.4 Representação das funções de densidade de um e dois corpos em termos de uma função $\delta$

Para alguns desenvolvimentos dentro da termodinâmica estatística de fluidos é mais interessante representar as densidades de um e dois corpos como uma função  $\delta$ . Da equação (2.8) escreve-se para  $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{N}{Q_N} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.16)$$

A função  $\delta$  possui uma propriedade quando integrada que pode ser exemplificada como

$\int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$ . Desta forma pode-se escrever

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{Q_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (2.17)$$

onde  $\langle f \rangle$  representa uma média no ensemble canônico da grandeza  $f$ . Desta forma pode-se definir uma densidade microscópica como  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , de modo que  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ .

Para a densidade de dois corpos, tem-se

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{Q_N} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.18)$$

Usando a função  $\delta$ ,

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{Q_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\ & \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.19)$$

## Bibliografia

- [1] LEE, Lloyd L. **Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids**. London: Butterworth-Heinemann, 1988.
- [2] HANSEN, Jean-Pierre; MCDONALD, Ian Randal. **Theory of simple liquids: with applications to soft matter**. London: Academic Press, 2013.
- [3] BRAGA, João Pedro. **Termodinâmica Estatística de Átomos e Moléculas**. 2ª ed. São Paulo: Livraria da Física, 2021.

### 3 FATOR DE ESTRUTURA ESTÁTICO

#### 3.1 Introdução

O estudo da matéria condensada por meio da difração de nêutrons é uma abordagem comum há décadas e possuem importância até nos dias atuais.[1–4] O resultado experimental para a intensidade do espalhamento quando normalizado é denominado estrutura de fator estático,  $S(\mathbf{q})$ , e este se relaciona com as funções de correlação já discutidas. Esta conexão entre uma propriedade experimental e a teoria será abordada em capítulos posteriores deste trabalho.

Esta função é representada da mesma forma tanto para o espalhamento de nêutrons quanto para o de raios X. Porém, neste capítulo será dada a dedução de  $S(\mathbf{q})$  considerando-se o processo para o espalhamento de nêutrons. Inicialmente será apresentado a dedução da expressão para a intensidade do espalhamento. Então este resultado será normalizado para a obtenção de  $S(\mathbf{q})$ . Esta expressão será reescrita como uma transformada de Fourier, para uso posterior neste trabalho, e por fim serão apresentadas algumas aproximações para o caso de misturas contendo dois, ou mais, componentes.

#### 3.2 Relação entre seção de choque e intensidade do espalhamento

Em um experimento de espalhamento de neutrons a interação ocorre com os núcleos da amostra e o processo de espalhamento ocorre como representado na Figura 3.1.

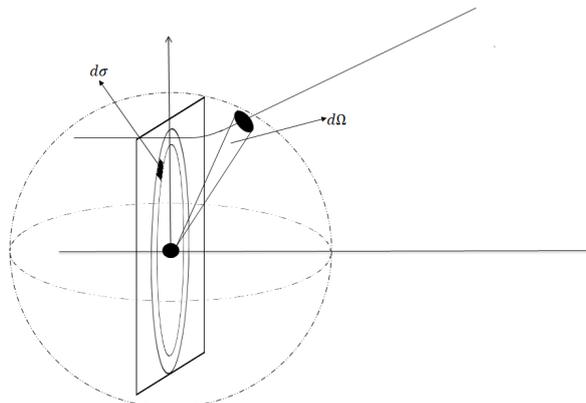


Figura 3.1: Representação para o processo de espalhamento.

Esta interação pode ser descrita por meio do pseudopotencial de Fermi[5] de modo que a seção de choque diferencial é representada como[6, 7]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_m \sum_n b_m b_n e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \quad (3.1)$$

onde  $b_i$  é o comprimento de espalhamento do  $i$ -ésimo átomo, se relacionando com a força de interação neutron-núcleo,  $\mathbf{r}_i$  é a posição do  $i$ -ésimo átomo e  $\mathbf{q}$  é o vetor de onda (ou vetor de difração) que carrega a informação da transferência de momentum no processo de colisão. Explicitando os termos para os quais  $m = n$  e tomando-se a média sobre as coordenadas nucleares

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N b_i^2 + \left\langle \sum_m \sum_{n \neq m} b_m b_n e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle \right) \quad (3.2)$$

Pode-se simplificar este resultado tomando a média também sobre os comprimentos de espalhamento. Tem-se para um sistema monoatômico que[6]

$$\begin{aligned} \langle b_i^2 \rangle &= \langle b^2 \rangle \\ \langle b_i b_j \rangle &= \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle = \langle b \rangle^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Na segunda linha da equação (3.3) fez-se a suposição de que não há correlação entre os comprimentos de espalhamento de diferentes núcleos. Desta forma,

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \langle b^2 \rangle + \frac{1}{N} \langle b \rangle^2 \left\langle \sum_m \sum_{n \neq m} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle \quad (3.4)$$

Associada à seção de choque tem-se a intensidade do espalhamento, que é medida experimentalmente e representada por[7]

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle + \langle b \rangle^2 - \langle b^2 \rangle \quad (3.5)$$

Ou seja,

$$I(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle b \rangle^2 \left\langle \sum_m \sum_{n \neq m} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle + \langle b \rangle^2 \quad (3.6)$$

### 3.3 Fator de estrutura

O fator de estrutura estático,  $S(\mathbf{q})$ , é definido como a intensidade normalizada pelo termo  $\langle b \rangle^2$ , desta forma

$$S(\mathbf{q}) = \frac{I(\mathbf{q})}{\langle b \rangle^2} = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_m \sum_{n \neq m} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_m \sum_n e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle \quad (3.7)$$

As somas da exponencial sobre as coordenadas nucleares na última igualdade representam a transformada de Fourier da densidade microscópica, apresentada na seção 2.4, que é definida como  $\rho_{\mathbf{q}}$ [6]

$$\rho_{\mathbf{q}} = \sum_m e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m} = \int \sum_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

Desta forma pode-se reescrever  $S(\mathbf{q})$  como

$$S(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \right\rangle \quad (3.9)$$

### 3.4 Fator de estrutura como uma transformada de Fourier

O fator de estrutura será utilizado na solução de um problema inverso, mas para isso é necessário continuar o desenvolvimento da equação (3.7):

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left[ N + \left\langle \sum_m \sum_{n \neq m} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \right\rangle \right] = \quad (3.10)$$

$$1 + \frac{1}{N} \left\langle \int \int \sum_m \sum_{n \neq m} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right\rangle$$

Da equação (2.19) tem-se para um sistema isotrópico que

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \frac{1}{N} \int \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \rho^{(2)}(\mathbf{r},\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = 1 + \frac{\rho^2}{N} \int \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} g(\mathbf{r},\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (3.11)$$

Definindo  $\mathbf{r}'' = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , tem-se

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \frac{V\rho^2}{N} \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}'')} g(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' = 1 + \rho \int e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}'')} g(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' \quad (3.12)$$

Reescrevendo  $g(\mathbf{r}'') = g(\mathbf{r}'') - 1 + 1$ , tem-se

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= 1 + \rho \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} [g(\mathbf{r}'') - 1] d\mathbf{r}'' + \rho \int e^{iq_x x} dx \int e^{iq_y y} dy \int e^{iq_z z} dz = \\ &= 1 + \rho \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} [g(\mathbf{r}'') - 1] d\mathbf{r}'' + \rho(2\pi)^3 \delta(x)\delta(y)\delta(z) = \\ &= 1 + \rho \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}''} [g(\mathbf{r}'') - 1] d\mathbf{r}'' + \rho(2\pi)^3 \delta(q) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Desconsiderando o termo contendo a função delta, que corresponde às partículas não espalhadas pela amostra,[6] e utilizando a definição da função de correlação total

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \mathcal{F} \{h(\mathbf{r}'')\} \quad (3.14)$$

sendo  $\mathcal{F} \{f\}$  a transformada de Fourier de uma função  $f$ .

Portanto, sabendo-se a função de distribuição radial para um sistema é possível prever um resultado que pode ser medido experimentalmente. Mais adiante será discutido como obter  $g(\mathbf{r})$  e a função de correlação direta (definida no próximo capítulo) a partir dos dados experimentais de  $S(\mathbf{q})$ . Apesar deste trabalho abordar fluidos, a equação (3.14) também é válida para gases e sólidos. A equação (3.13) ainda pode ser reescrita como

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 \left( \frac{\sin(qr)}{qr} \right) dr \quad (3.15)$$

Notando que na equação (3.15) o produto escalar  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  foi reescrito como  $qr \cos(\theta)$ , onde  $\theta$  representa o ângulo entre os dois vetores com módulos dados por  $q$  e  $r$ . A equação (3.12) pode ser estendida para sistemas de mais componentes, de modo que o fator de estrutura estático parcial fica

$$S_{\nu\mu}(\mathbf{q}) = x_\nu \delta_{\nu\mu} + x_\nu x_\mu \rho \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} g_{\nu\mu}^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

com os índices  $\nu$  e  $\mu$  representando os componentes que constituem o sistema. Da mesma forma é possível calcular as funções de distribuição radiais parciais a partir dos resultados experimentais para  $S_{\nu\mu}(\mathbf{q})$ , que podem ser obtidos por meio de um conjunto de medidas onde a quantidade de isótopos na amostra é variada.[8]

Outra forma de expressar o fator de estrutura estático parcial para misturas foi apresentado por T. E. Faber e J. M. Ziman[9] como

$$S_{\nu\mu}(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (g_{\nu\mu}(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.17)$$

onde fator de estrutura estático total é dado por[10]  $S(q) = \sum_\nu \sum_\mu c_\nu c_\mu b_\nu b_\mu [S_{\nu\mu}(q) - 1]$ , com  $c_i$  correspondendo à fração molar.

## Bibliografia

- [1] NORTH, D. M.; ENDERBY, J. E.; EGELSTAFF, P. A. The structure factor for liquid metals I. The application of neutron diffraction techniques. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 1, n. 3, p. 784, 1968.
- [2] SALMON, Philip S. A neutron diffraction study on the structure of liquid germanium. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 18, n. 11, p. 2345, 1988.
- [3] CUELLO, Gabriel J. Structure factor determination of amorphous materials by neutron diffraction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 24, p. 244109, 2008.
- [4] LOZOVIK, Yu E.; KURBAKOV, I. L.; ASTRAKHARCHIK, G. E.; BORONAT, J. Estimation of the condensate fraction from the static structure factor. **Physical Review B**, v. 103, n. 9, p. 094511, 2021.
- [5] SCHERM, R. Fundamentals of neutron scattering by condensed matter. **Annales de Physique** v. 14, n. 7, p. 349-370, 1972.
- [6] HANSEN, Jean-Pierre; MCDONALD, Ian Randal. **Theory of simple liquids: with applications to soft matter**. London: Academic Press, 2013.
- [7] EGAMI, Takeshi; BILLINGE, Simon J. L. **Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials**. New York: Elsevier, 2003.
- [8] ENDERBY, J. E.; NORTH, D. M., EGELSTAFF, P. A. The partial structure factors of liquid Cu-Sn. **Philosophical Magazine**, v. 14, n. 131, p. 961-970, 1966.
- [9] FABER, T. E.; ZIMAN, J. M. A theory of the electrical properties of liquid metals: III. The resistivity of binary alloys. **Philosophical Magazine**, v. 11, n. 109, p. 153-173, 1965.
- [10] ROWLANDS, Ruth F.; ZEIDLER, Anita; FISCHER, Henry E., SALMON, Philip S. Structure of the intermediate phase glasses GeSe<sub>3</sub> and GeSe<sub>4</sub>: The deployment of neutron diffraction with isotope substitution. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 133, 2019.

## 4 LÍQUIDOS SOB EFEITO DE UM POTENCIAL EXTERNO

### 4.1 Introdução

A extensão das funções estudadas até aqui para o caso onde há a presença de um potencial externo é interessante, uma vez que ela permite a obtenção de equações conhecidas na teoria de líquidos como, por exemplo, a equação integral de Ornstein-Zernike[1] e as relações de fecho nas aproximações de Percus-Yevike[2] (PY) e Hypernetted-Chain (HNC).[3, 4] Além disso, a abordagem feita neste capítulo introduz a utilização de derivadas funcionais no contexto do estudo de líquidos.

A primeira relação apresentada será o efeito da variação do potencial externo da função de densidade de um corpo. Este resultado será útil na dedução da equação de Ornstein-Zernike, que é obtida naturalmente ao se considerar a propriedade da derivada inversa que um funcional deve obedecer. De posse da equação de Ornstein-Zernike é possível obter a relação entre o fator de estrutura estático e a função de correlação direta, que será explorada em capítulos posteriores deste trabalho. Por fim, a relação entre a função de densidade de um corpo para um sistema de  $N$  partículas na presença de um campo externo e a função de densidade de dois corpos para um sistema contendo  $N + 1$  partículas será apresentada. Esta relação é de extrema importância para a derivação de relações de fecho no método proposto por J. K. Percus onde utiliza-se a expansão em série de Taylor para funcionais.[5]

### 4.2 Variação da densidade de um corpo com o potencial externo

Para entender o que é a derivada de um funcional, considere inicialmente uma função,  $f$ , que dependa de um conjunto de variáveis  $\mathbf{x}$ . A variação desta função é dada pela soma das contribuições de cada variável. Ou seja,

$$df(\mathbf{x}) = \sum_i F_i dx_i \quad (4.1)$$

onde  $F_i = \frac{df(\mathbf{x})}{dx_i}$ . Como um funcional irá depender dos valores de uma função em todo um

intervalo de coordenadas, podemos generalizar a equação (4.1) para um funcional  $A(x|y(x))$ , onde  $y(x)$  é uma função da variável  $x$ . Portanto,

$$\delta A(x|y(x)) = \int_{x_a}^{x_b} A'(x|y(x)) \delta y(x) dx \quad (4.2)$$

onde  $A'(x|y(x)) = \frac{\delta A(x|y(x))}{\delta y(x)}$ . Mais detalhes podem ser encontrados na referência [6].

Iniciando-se a discussão sobre sistemas sob efeito de um campo externo, considera-se neste caso a energia potencial total como

$$U_T(\mathbf{r}^N) = U(\mathbf{r}^N) + U_{ex}(\mathbf{r}^N) \quad (4.3)$$

Utilizando-se este resultado na equação (2.8), tem-se que

$$p^{(n)}(\mathbf{r}^n | U_{ex}) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int e^{-\frac{U(\mathbf{r}^N) + U_{ex}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Q_N} \quad (4.4)$$

Considerando o potencial externo como  $U_{ex} = \sum_{i=1}^N u_i$ , onde  $u_i = u(\mathbf{r}_i)$ , desenvolve-se para a variação da densidade de 1 corpo em relação ao potencial externo

$$\begin{aligned} \delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1 | U_{ex}) &= \delta \frac{N \int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} = \\ &= \frac{1}{k_B T} \frac{N \int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} \sum \delta u_i d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} + \frac{1}{k_B T} \frac{N \int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} \sum \delta u_i d\mathbf{r}^N}{\left[ \int e^{-\frac{U + \sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N \right]^2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Explicitando o primeiro termo do somatório na primeira parcela do lado direito da igualdade, e notando os termos simetricamente equivalentes em relação à troca de coordenadas, obtém-se

$$\begin{aligned}
\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) &= \delta \frac{N \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} = \\
-\frac{1}{k_B T} \delta u_1 &\frac{N \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} - \frac{1}{k_B T} \frac{N(N-1) \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} \delta u_2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} + \\
&\frac{1}{k_B T} \frac{N \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N N \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} \delta u_2 d\mathbf{r}^N}{\left[ \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N \right]^2}
\end{aligned} \quad (4.6)$$

Colocando  $-\frac{1}{k_B T}$  em evidência e fazendo uma comparação com a equação (2.8) tem-se

$$\begin{aligned}
\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) &= \delta \frac{N \int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{U+\sum u_i}{k_B T}} d\mathbf{r}^N} = \\
-\frac{1}{k_B T} &\left[ \delta u_1 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) + \int \delta u_2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|U_{ex}) d\mathbf{r}_2 - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex}) \delta u_2 d\mathbf{r}_2 \right] = \\
-\frac{1}{k_B T} &\left[ \int \delta u_2 \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \int \delta u_2 \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|U_{ex}) d\mathbf{r}_2 - \right. \\
&\left. \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex}) \delta u_2 d\mathbf{r}_2 \right] = \\
-\frac{1}{k_B T} &\int \delta u_2 \left[ \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex}) \right] d\mathbf{r}_2
\end{aligned} \quad (4.7)$$

Portanto,

$$-k_B T \frac{\delta\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta u_2} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex}) \quad (4.8)$$

### 4.3 A equação de Ornstein-Zernike

Um resultado importante utilizado em diversas deduções de equações conhecidas é a inversa da equação (4.8) e foi definida por Percus[5] como

$$-\frac{1}{k_B T} \frac{\delta u_2}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})} = \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})} - C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.9)$$

onde a função de correlação direta,  $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , foi introduzida. No cálculo funcional uma derivada e sua inversa devem obedecer a relação[7]

$$\int \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta u(\mathbf{r})} \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (4.10)$$

Substituindo os resultados para as derivadas

$$\int [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})] \times \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (4.11)$$

Desenvolvendo,

$$\begin{aligned} & \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} d\mathbf{r} - \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r})d\mathbf{r} + \\ & \int \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} d\mathbf{r} - \int \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex})C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r})d\mathbf{r} - \\ & \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex}) \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} d\mathbf{r} + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r})d\mathbf{r} = \quad (4.12) \\ & \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|U_{ex})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) + \\ & \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex})] d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Como  $\frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ , tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})] = \\ & \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})] d\mathbf{r} \quad (4.13) \end{aligned}$$

Usando o resultado

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j | U_{ex}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i | U_{ex}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_j | U_{ex}) g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j | U_{ex}) \quad (4.14)$$

tem-se

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | U_{ex}) - 1 = C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 | U_{ex}) + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r} | U_{ex}) C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r} | U_{ex}) [g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r} | U_{ex}) - 1] d\mathbf{r} \quad (4.15)$$

A equação (4.15) é uma generalização da equação usual de Ornstein-Zernike para líquidos não-homogêneos na presença de um campo externo. Ou seja, esta equação pode ser vista como uma consequência direta do fato de que as equações (4.8) e (4.9) devem ser inversas uma da outra. Para um sistema homogêneo na ausência de um campo externo,

$$[g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1] = C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \rho \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) [g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r} \quad (4.16)$$

Como  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1$ , tem-se

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \rho \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.17)$$

Que é a equação integral de Ornstein-Zernike. É importante notar que por meio de ferramentas do cálculo funcional foi possível obter uma generalização para esta equação para sistemas não-homogêneos na presença de um potencial externo.

#### 4.4 Relação entre $S(\mathbf{q})$ e $C(\mathbf{r})$

No capítulo anterior foi obtido a relação entre o fator de estrutura estático e a função de correlação total. Agora será demonstrado a relação de  $S(q)$  com a função de correlação direta. Realizando a mudança de variáveis[8]  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$ , reescreve-se a equação (4.17)

$$h(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) + \rho \int C(\mathbf{r} - \mathbf{s}) h(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (4.18)$$

Aplicando a transformada de Fourier de ambos os lados e utilizando a propriedade do produto convolutivo

$$\mathcal{F}\{h(\mathbf{r})\} - \mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\} = \rho \mathcal{F}\{h(\mathbf{r})\} \mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\} \quad (4.19)$$

ou ainda

$$\mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\} = \frac{\mathcal{F}\{h(\mathbf{r})\}}{1 + \rho \mathcal{F}\{h(\mathbf{r})\}} \quad (4.20)$$

Utilizando-se  $\mathcal{F}\{h(\mathbf{r})\} = \frac{S(q)-1}{\rho}$  tem-se

$$\mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\} = \frac{S(q) - 1}{\rho S(q)} \quad (4.21)$$

Explicitando a transformada de Fourier:

$$\int C(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{S(q) - 1}{\rho S(q)} \quad (4.22)$$

ou ainda

$$4\pi\rho \int_0^\infty C(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr = \frac{S(q) - 1}{S(q)} \quad (4.23)$$

onde considerou-se que a função  $C(\mathbf{r})$  é esfericamente simétrica e, portanto, com dependência no módulo da distância,  $r$ . Esta relação será utilizada para resolver o problema inverso onde a função de correlação direta é obtida a partir de dados experimentais para  $S(q)$ .

#### 4.5 Relação entre $\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})$ e $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$

Para a derivação das relações de fecho utilizando-se a expansão em série de Taylor, a relação entre  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})$  e  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$  será necessária. Pode-se considerar como fonte do potencial externo uma partícula adicional posicionada na origem.[7] Desta forma, tem-se

$$U_{ex}(\mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0) = \sum_{i=1}^N U_{0i} \quad (4.24)$$

Portanto, tem-se para a densidade de uma partícula considerando o potencial como a soma dos pares

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) = N \frac{\int e^{-\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{ij} + \sum_{i=1}^N U_{i0}}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{ij} + \sum_{i=1}^N U_{i0}}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N} \quad (4.25)$$

Pode-se definir,

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{ij} + \sum_{i=1}^N U_{i0} = \sum_{i=0}^N \sum_{j>i}^N U_{ij} \quad (4.26)$$

ou seja, tem-se um potencial para um sistema de  $N + 1$  partículas. Multiplicando e dividindo por  $(N + 1)Q_{N+1}^{-1}$ , tem-se

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) = \frac{\frac{(N+1)N \int e^{-\frac{\sum_{i=0}^N \sum_{j>i}^N U_{ij}}{k_B T}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{Q_{N+1}}}{\frac{(N+1) \int e^{-\frac{\sum_{i=0}^N \sum_{j>i}^N U_{ij}}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Q_{N+1}}} = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)} \quad (4.27)$$

Portanto, tem-se que a função densidade de um corpo para um sistema de  $N$  partículas na presença de um campo externo se relaciona com as funções de densidade de um e dois corpos para um sistema de  $N + 1$  partículas. Este resultado será utilizado mais a frente neste trabalho.

## Bibliografia

- [1] ORNSTEIN, Leonard Salomon; ZERNIKE, Frits. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, v. 17, p. 793-806, 1914.
- [2] PERCUS, Jerome K.; YEVICK, George J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. **Physical Review**, v. 110, n. 1, p. 1-13, 1958.
- [3] VAN LEEUWEN, J. M. J.; GROENEVELD, J.; DE BOER, J. New method for the calculation of the pair correlation function. I. **Physica**, v. 25, n. 7-12, p. 792-808, 1959.
- [4] MEERON, Emmanuel. Nodal expansions. III. exact integral equations for particle correlation functions. **Journal of Mathematical Physics**, v. 1, n. 3, p. 192-201, 1960.
- [5] PERCUS, Jerome K. Approximation methods in classical statistical mechanics. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 11, p. 462-463, 1962.
- [6] COURANT, Richard; HILBERT, David. **Methods of mathematical physics: partial differential equations**. John Wiley & Sons, 2008.
- [7] BALESCU, Radu. **Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1975.
- [8] LEE, Lloyd L. **Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids**. London: Butterworth-Heinemann, 1988.

## 5 RELAÇÕES DE FECHO

### 5.1 Introdução

Neste capítulo será discutido sobre a obtenção de relações de fecho para a solução da equação de Ornstein-Zernike. Pode-se observar que na equação (4.17) há duas incógnitas, logo será necessário uma relação adicional para resolvê-la. Esta é denominada relação de fecho. Uma das formas de se determinar uma aproximação para esta relação consiste no uso da expansão diagramática.[1] Outro método de se obter estas aproximações foi proposta inicialmente por J. K. Percus[2] e desenvolvida posteriormente por J. K. Percus e J. L. Lebowitz.[3] Este método consiste na expansão em série de Taylor para funcionais.

Inicialmente será definida a expansão em série de Taylor para um funcional, que é análoga à expansão para funções. Em seguida será apresentado em detalhes o desenvolvimento para a obtenção das relações de fecho de Percus-Yevick[4] e Hypernetted-Chain.[5, 6] Desta forma, o embasamento teórico necessário para o entendimento dos capítulos futuros é finalizado.

### 5.2 Expansão em série de Taylor para obtenção de relações de fecho

Considere dois funcionais,  $A(\mathbf{q}|\psi)$  e  $B(\mathbf{q}|\psi)$ . Denominando  $A$  de funcional gerador e  $B$  de funcional independente, pode-se expandir  $A$  em em relação a  $B$  pela generalização da série de Taylor[2, 3, 7]

$$\begin{aligned}
 A(\mathbf{q}_1|\psi) = & A(\mathbf{q}_1) + \int \left[ \frac{\delta A(\mathbf{q}_1|\psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2|\psi)} \right]_{\psi=0} [B(\mathbf{q}_2|\psi) - B(\mathbf{q}_2)] d\mathbf{q}_2 + \\
 & \int \left[ \frac{\delta^2 A(\mathbf{q}_1|\psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2|\psi) \delta B(\mathbf{q}_3|\psi)} \right]_{\psi=0} [B(\mathbf{q}_2|\psi) - B(\mathbf{q}_2)] [B(\mathbf{q}_3|\psi) - B(\mathbf{q}_3)] d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_3 + \dots
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

A derivada entre colchetes no segundo termo à direita pode ser calculada como

$$\frac{\delta A(\mathbf{q}_1|\psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2|\psi)} = \int \frac{\delta A(\mathbf{q}_1|\psi)}{\delta \psi(\mathbf{q})} \frac{\delta \psi(\mathbf{q})}{\delta B(\mathbf{q}_2|\psi)} d\mathbf{q} \quad (5.2)$$

Dos resultados apresentados no capítulo anterior temos que as equações (4.8) e (4.9) estão relacionadas com as funções densidade de dois corpos (que se relaciona com a função de correlação total) e de correlação direta, respectivamente. Desta forma, utilizando-se os dois primeiros termos da expansão (5.1) é possível obter relações entre as funções  $h(\mathbf{r})$  e  $C(\mathbf{r})$  definindo-se os funcionais gerador e independente apropriadamente.

A seguir, serão apresentados os funcionais necessários para se obter as relações de fecho nas aproximações de Percus-Yevick e Hypernetted-Chain.

### 5.3 Relação de fecho de Percus-Yevick

A obtenção de uma relação de fecho irá depender dos funcionais gerador e independente escolhidos. Como mencionado por R. Balesco[7]: “uma engenhosidade considerável é requerida nesta escolha”. Entretanto, algumas escolhas tem uma base física mais clara, de modo que a definição destes funcionais se torna uma tarefa menos trabalhosa.

No método proposto por J. L. Lebowitz e J. K. Percus[3] os vetores  $\mathbf{q}$  são definidos como as coordenadas atômicas e  $\psi$  como o potencial externo. Desta forma o efeito de se “ligar” o potencial externo no sistema pode ser avaliado fazendo-se a expansão em série de Taylor em torno de  $U_{ex} = 0$ . Como mencionado por J. K. Percus[2] a função dependente não necessariamente precisa ser a densidade do sistema e a variável independente não precisa ser o potencial externo.

Para a obtenção do funcional gerador proposto por Percus afim de estabelecer a relação de fecho PY, utiliza-se a equação (4.27) e o fato de  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_j)g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  para escrever

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \quad (5.3)$$

onde  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})$  é a densidade de um corpo para um sistema de  $N$  corpos sujeito a um potencial externo,  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  e  $g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$  são, respectivamente, a densidade de um corpo e função de distribuição radial para um sistema contendo  $N + 1$  partículas. Aproximando-se o resultado de  $g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$  se valendo do limite para baixas densidades,  $e^{-\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}$ , escreve-se para  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  que

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} \quad (5.4)$$

Em seu artigo, Percus definiu o funcional gerador  $A(\mathbf{r}_1|U_{ex}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}$  e o independente como  $B(\mathbf{r}|U_{ex}) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})$ . Desta forma, o funcional gerador proposto por ele neste caso representa a densidade de um corpo para um sistema de  $N + 1$  partículas onde a posição da partícula adicional pode ser variada.

Da equação (5.4) ainda pode-se concluir que para  $U_{ex} = 0$  tem-se a densidade de um corpo para um sistema de  $N + 1$  partículas coincidindo com a do sistema de  $N$  partículas na ausência de um campo externo. Isto se deve ao fato de que, no modelo para o potencial externo gerado por uma partícula extra, fazer  $U_{ex} = 0$  é equivalente à consideração de que esta partícula foi removida do sistema.

Para que a dedução fique mais clara, será calculado primeiramente o termo  $\left[ \frac{\delta A(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta B(\mathbf{r}_2|U_{ex})} \right]_{U_{ex}=0}$ , sendo  $U_{ex}$  refere-se ao potencial externo total,  $U_{ex}(\mathbf{r}^N)$ .

$$\frac{\delta A(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta B(\mathbf{r}_2|U_{ex})} = \int \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}}}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \frac{\delta U_{ex}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} d\mathbf{r} \quad (5.5)$$

Desenvolvendo o primeiro termo do produto

$$\frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}}}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = e^{\beta U_{01}} \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} + \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \frac{\delta e^{\beta U_{01}}}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \quad (5.6)$$

Da equação (4.8), tem-se

$$\frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = -\beta \left[ \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex}) \right] \quad (5.7)$$

Para o segundo termo à direita, tem-se

$$\frac{\delta e^{\beta U_{01}}}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = \beta e^{\beta U_{01}} \frac{\delta U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)}{\delta U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)} = \beta e^{\beta U_{01}} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \quad (5.8)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}}}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} &= -\beta e^{\beta U_{01}} \left[ \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \right. \\ &\quad \left. \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex}) \right] + \beta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) = \\ &\quad -\beta e^{\beta U_{01}} \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex}) \right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

De (4.9), tem-se

$$\frac{\delta U_{ex}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} = -\frac{1}{\beta} \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}|U_{ex}) \right] \quad (5.10)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\delta A(\mathbf{q}_1, \psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2, \psi)} \right]_{U_{ex}=0} &= \int \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} = \\ &\frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \right] - \int \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}) \right] C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Comparando com a equação (4.13), para  $U_{ex} = 0$ , tem-se

$$\left[ \frac{\delta A(\mathbf{q}_1, \psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2, \psi)} \right]_{U_{ex}=0} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (5.12)$$

Portanto, considerando apenas os dois primeiros termos da equação (5.1),

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \left[ \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \right] d\mathbf{r}_2 \quad (5.13)$$

Utilizando a equação (4.27), tem-se

$$\frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)}e^{\beta U_{01}} = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) + \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \left[ \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)} - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \right] d\mathbf{r}_2 \quad (5.14)$$

Reorganizando

$$\frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)}e^{\beta U_{01}} = 1 + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \left[ \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - 1 \right] d\mathbf{r}_2 \quad (5.15)$$

Utilizando-se  $\frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_j)} = g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  e a equação (4.13), tem-se que

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)e^{\beta U_{01}} &= 1 + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) [g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2) - 1] d\mathbf{r}_2 = \\ &g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - C(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Sendo assim,

$$C(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) [1 - e^{\beta U_{01}}] \quad (5.17)$$

de um modo geral,

$$C(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) [1 - e^{\beta U(\mathbf{r})}] \quad (5.18)$$

Este resultado é conhecido como a relação de fecho de Percus-Yevick e pode ser utilizado para a solução da equação (4.17).

#### 5.4 Relação de fecho HNC

Outra relação de fecho bem conhecida é a HNC. Para este caso deve-se considerar[2]  $A(\mathbf{q}, \psi) = \ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})e^{\beta U_{ex}(\mathbf{r})})$ . Sendo assim, tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{\delta \ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})e^{\beta U_{ex}(\mathbf{r})})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = \\ & \frac{1}{(\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})e^{\beta U_{ex}(\mathbf{r})})} \left[ e^{\beta U_{01}} \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} + \rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex}) \frac{\delta e^{\beta U_{01}}}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

Utilizando-se o resultado da equação (5.9), tem-se

$$\begin{aligned} & \frac{\delta \ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})e^{\beta U_{ex}(\mathbf{r})})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = \\ & - \frac{\beta}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})} [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})\rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})] \end{aligned} \quad (5.20)$$

Utilizando-se este resultado juntamente com a equação (4.9), tem-se

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{\delta A(\mathbf{q}_1, \psi)}{\delta B(\mathbf{q}_2, \psi)} \right]_{\psi=0} = \int \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r})] \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} = \\ & \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - 1 - \int \frac{C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} [\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Considerando os dois primeiros termos da equação (5.1), tem-se

$$\ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}}) = \ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)) + \int C(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)[g(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_2) - 1] d\mathbf{r}_2 \quad (5.22)$$

Da equação (4.13), para  $U_{ex} = 0$ , tem-se

$$\ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}}) - \ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)) = g(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_1) - 1 - C(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_1) \quad (5.23)$$

O lado esquerdo da equação pode ser reescrito como

$$\ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})e^{\beta U_{01}}) - \ln (\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)) = \ln \left( \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_0)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)} \right) + \beta U_{01} \quad (5.24)$$

Portanto,

$$C(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_1) = g(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_1) - 1 - \ln(g(\mathbf{r}_0,\mathbf{r}_1)) - \beta U_{01} \quad (5.25)$$

Ou ainda, de modo mais geral

$$C(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1 - \ln(g(\mathbf{r})) - \beta U(\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

Este resultado é conhecido como a relação de fecho HNC e pode ser utilizado para a solução da equação (4.17).

## Bibliografia

- [1] HANSEN, Jean-Pierre; MCDONALD, Ian Ranald. **Theory of simple liquids: with applications to soft matter**. London: Academic Press, 2013.
- [2] PERCUS, Jerome K. Approximation methods in classical statistical mechanics. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 11, p. 462-463, 1962.
- [3] LEBOWITZ, Joel L., PERCUS, Jerome K. Statistical thermodynamics of nonuniform fluids. **Journal of Mathematical Physics**, v. 4, n. 1, p. 116-123, 1963.
- [4] PERCUS, Jerome K.; YEVICK, George J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. **Physical Review**, v. 110, n. 1, p. 1-13, 1958.
- [5] VAN LEEUWEN, J. M. J.; GROENEVELD, J.; DE BOER, J. New method for the calculation of the pair correlation function. I. **Physica**, v. 25, n. 7-12, p. 792-808, 1959.
- [6] MEERON, Emmanuel. Nodal expansions. III. exact integral equations for particle correlation functions. **Journal of Mathematical Physics**, v. 1, n. 3, p. 192-201, 1960.
- [7] BALESCU, Radu. **Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1975.

## **Parte II**

# **Desenvolvimento dos resultados obtidos neste trabalho**

## 6 GENERALIZAÇÃO DAS RELAÇÕES DE FECHO PY E HNC

### 6.1 Introdução

Nos capítulos anteriores foram apresentados diversos conceitos e resultados necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Neste capítulo as deduções para as relações de fecho PY e HNC serão estendidas para uma forma mais geral. Deste modo, será possível aplicar os resultados obtidos em diferentes casos, como apresentado nos próximos capítulos sobre a função de distribuição radial para esferas rígidas e para o caso da consistência termodinâmica para um líquido de Lennard-Jones.

Utilizando-se este desenvolvimento mais geral ainda será possível introduzir o conceito de função Ponte,  $B(r)$ , por meio do método da expansão em série de Taylor como uma alternativa ao método que utiliza a expansão diagramática. É interessante que relação de fecho seja escrita nesta forma, uma vez que ela é geral e outras aproximações podem ser obtidas apenas ao se redefinir  $B(r)$ .

Por fim, o algoritmo para a solução numérica da equação de Ornstein-Zernike será apresentado e o caso particular da função de Mittag-Leffler será considerado para apresentar alguns resultados preliminares considerando-se os dois potenciais discutidos nos próximos capítulos.

### 6.2 Generalização da relação de fecho PY

Como discutido no capítulo 5, para se obter a relação de fecho de Percus-Yevick considera-se a função de distribuição radial no limite de baixas densidades. Entretanto, esta aproximação pode ser estendida tanto por uma função que descreva o comportamento de  $g(\mathbf{r})$  para densidades mais altas quanto por uma função que pode ser ajustada para se obter resultados mais precisos. Como  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_0) \rightarrow 1$  no limite de  $U_{ex} \rightarrow 0$ , propõe-se aqui um funcional na forma

$$A(\mathbf{r}_1|U_{ex}) = c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) \quad (6.1)$$

onde  $c$  é uma constante e deve-se garantir que

$$\lim_{U_{ex}(\mathbf{r}) \rightarrow 0} cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r})) = 1 \quad (6.2)$$

Uma comparação com a equação (5.3) é o suficiente para observar que

$$cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r})) = \frac{1}{g(\mathbf{r})} \quad (6.3)$$

A variação de  $f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))$  em relação ao potencial externo é dada por  $\frac{\delta f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) w(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))$ , onde  $w(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) = \frac{\partial f(\beta U_{ex})}{\partial \beta U_{ex}}$  e, portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\delta A(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} &= c \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) + c \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) w(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) = \\ &-c\beta [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})] f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) + \\ &c \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) w(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) \end{aligned} \quad (6.4)$$

Desta forma

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\delta A(\mathbf{r}_1, U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \frac{\delta U_{ex}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2|U_{ex})} \right]_{U_{ex}=0} &= \int [(1 - cw(0)) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + \\ &\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r})] \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Da primeira parcela da soma no lado direito da equação, tem-se uma integral imediatamente resolvida aplicando-se a propriedade da função delta

$$\begin{aligned} \int [(1 - cw(0)) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})] \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} = \\ (1 - cw(0)) \left[ \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right] \end{aligned} \quad (6.6)$$

a outra integral é idêntica à que aparece na equação (5.11) no desenvolvimento da aproximação de Percus-Yevick. Desta forma

$$\left[ \frac{\delta A(\mathbf{r}_1, U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \frac{\delta U_{ex}(\mathbf{r})}{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2 | U_{ex})} \right]_{U_{ex}=0} = (1 - cw(0)) \left[ \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] + cw(0) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (6.7)$$

Utilizando-se este resultado na equação (5.1),

$$\begin{aligned} c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1 | U_{ex}) f(\beta U_{ex}) &= \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) + (1 - cw(0)) [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1 | U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)] + \\ & cw(0) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2 | U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_2 = \\ & cw(0) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) + (1 - cw(0)) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1 | U_{ex}) + \\ & cw(0) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) [\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2 | U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (6.8)$$

Reescrevendo a densidade de um corpo na presença de um campo externo como apresentado na equação (4.27) e substituindo na equação (6.8), tem-se após rearranjar

$$\begin{aligned} \left[ \frac{cf(\beta U_{ex}) + cw(0) - 1}{cw(0)} \right] \frac{p^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{p^{(1)}(\mathbf{r}_0) p^{(1)}(\mathbf{r}_1)} &= 1 + \\ \int C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \left[ \frac{p^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2)}{p^{(1)}(\mathbf{r}_0) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - 1 \right] d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

Da equação (4.13) para  $U_{ex}(\mathbf{r}) = 0$  e notando que  $\frac{p^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{p^{(1)}(\mathbf{r}_i) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_j)} = g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  tem-se

$$g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \left[ \frac{cf(\beta U_{01}) - 1 + cw(0)}{cw(0)} \right] = g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - C(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \quad (6.10)$$

Desta forma a relação de fecho geral, denominada aqui de gPY, em coordenadas relativas é expressa como

$$C(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) \left[ 1 - \frac{cf(\beta U(\mathbf{r})) - 1 + cw(0)}{cw(0)} \right] \quad (6.11)$$

Sendo  $\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \frac{cf(\beta U(\mathbf{r})) - 1 + cw(0)}{cw(0)} = 1$ , o comportamento correto para  $C(\mathbf{r})$  é obtido no limite de grandes valores de  $\mathbf{r}$ . A relação de Percus-Yevick é recuperada se  $c = 1$  e  $f(\beta U(\mathbf{r})) = e^{\beta U(\mathbf{r})}$ , de modo que  $w(\beta U(\mathbf{r})) = e^{\beta U(\mathbf{r})}$ .

### 6.3 Generalização da relação de fecho HNC

Uma vez que o funcional gerador na relação de fecho HNC é dado pelo logaritmo do funcional gerador utilizado para derivar PY, pode-se aplicar o mesmo raciocínio definindo

$$A(\mathbf{r}_1|U_{ex}) = \ln (c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))) \quad (6.12)$$

Notando que as condições anteriores se mantêm. Desta forma

$$\frac{\delta \ln (c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)))}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = \frac{1}{(c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)))} \left[ cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} + c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) w(\beta U_{ex}(\mathbf{r})) \right] \quad (6.13)$$

Da equação (4.8)

$$\frac{\delta \ln (c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)))}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = -\frac{\beta}{c\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) f(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))} \left[ (cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) - cw(\beta U_{ex}(\mathbf{r}))) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + (\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}|U_{ex}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1|U_{ex}) \rho^{(1)}(\mathbf{r}|U_{ex})) cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) \right] \quad (6.14)$$

Deste resultado e da equação (4.9) tem-se

$$\left[ \frac{\delta A(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta B(\mathbf{r}_2|U_{ex})} \right]_{U_{ex}=0} = \int \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} \left[ (1 - cw(0)) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \times \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} = (1 - cw(0)) \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \right] + \int \frac{1}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)} \left[ \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}) \right] \left[ \frac{\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r})}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} - C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad (6.15)$$

A integral no lado direito é a mesma que aparece na equação (5.21). Portanto,

$$\left[ \frac{\delta A(\mathbf{r}_1|U_{ex})}{\delta B(\mathbf{r}_2|U_{ex})} \right]_{U_{ex}=0} = cw(0)C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + (1 - cw(0)) \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (6.16)$$

Considerando os dois primeiros termos na equação (5.1) e da relação apresentada na equação (4.27) chega-se ao resultado

$$\begin{aligned} & \ln \left( \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_0)} \right) + \ln(cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))) - \ln(\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)) = \\ & \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \left[ cw(0)C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + (1 - cw(0)) \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \right] [g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2) - 1] d\mathbf{r}_2 = \\ & cw(0) \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) C(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) [g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2) - 1] d\mathbf{r}_2 + (1 - cw(0)) \int \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) [g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2) - 1] d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (6.17)$$

O resultado para a primeira integral no lado direito é obtido diretamente da equação (4.13) para  $U_{ex} = 0$ , logo

$$\begin{aligned} & \ln(g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)) + \ln(cf(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))) = \\ & cw(0) [g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - 1 - C(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)] + (1 - cw(0)) [g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - 1] = \\ & g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - 1 - cw(0)C(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Deste modo, a generalização para a relação de fecho HNC, denominada aqui de gHNC, é dada de um modo geral, em coordenadas relativas, por

$$C(\mathbf{r}) = \frac{g(\mathbf{r}) - 1 - \ln(g(\mathbf{r})) - \ln(cf(\beta U(\mathbf{r})))}{cw(0)} \quad (6.19)$$

Notando que HNC é recuperada se  $c = 1$  e  $f(\beta U(\mathbf{r})) = e^{\beta U(\mathbf{r})}$ , conseqüentemente  $w(0) = 1$ .

## 6.4 Introduzindo a função ponte

Uma outra relação de fecho pode ser obtida a partir do funcional gerador proposto na equação (6.12). Neste caso pode-se pensar em uma expressão para a função de distribuição radial que seja capaz de descrever sistemas com densidades maiores. Seja,

$$g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = e^{-\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) + \psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} \quad (6.20)$$

onde  $\psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)$  será uma função que corrige o comportamento para altas densidades. Deste resultado tem-se ainda que  $\psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \rightarrow 0$  no limite de  $\rho \rightarrow 0$ . Definindo  $c = 1$  e de (6.3) tem-se para  $f(\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1))$  que

$$f(\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)) = e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - \psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} \quad (6.21)$$

desta forma

$$\left[ \frac{\delta f(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \right]_{U_{ex}=0} = \left[ \left( \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) - \frac{\delta \psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \right) e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - \psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} \right]_{U_{ex}=0} \quad (6.22)$$

Se a variação da função  $\psi$  com o potencial externo for zero quando  $U_{ex} = 0$ , i.e.

$$\left[ \frac{\delta \psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \right]_{U_{ex}=0} = 0 \quad (6.23)$$

Os tratamentos apresentados anteriormente se mantêm inalterados. Observando que neste caso  $w(\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)) = e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) - \psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}$ , tem-se que  $w(0) = 1$ . Utilizando este caso particular para a função  $f(\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1))$  na equação (6.19), tem-se que

$$C(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1 - \ln(g(\mathbf{r})) - \beta U(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \quad (6.24)$$

Reorganizando

$$\ln(g(\mathbf{r})e^{\beta U(\mathbf{r})}) = \ln\left(\frac{g(\mathbf{r})}{g_0(\mathbf{r})}\right) = h(\mathbf{r}) - C(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \quad (6.25)$$

sendo  $g_0(\mathbf{r})$  a função de distribuição no limite de baixas densidades. O termo  $\frac{g(\mathbf{r})}{g_0(\mathbf{r})}$  é chamado de função de distribuição de cavidade, ou função de correlação de fundo,  $y(\mathbf{r})$ . Desta forma, tem-se que

$$y(\mathbf{r}) = e^{\gamma(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})} \quad (6.26)$$

Comparando este resultado com o obtido por meio do método diagramático[1] conclui-se que  $\psi(\mathbf{r}) = -B(\mathbf{r})$ , onde  $B(\mathbf{r})$  é denominada função Ponte. Considerando-se a relação de fecho PY,

$$C(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - g(\mathbf{r})e^{\beta U(\mathbf{r})} \quad (6.27)$$

e utilizando o fato de  $g(\mathbf{r})e^{\beta U(\mathbf{r})} = y(\mathbf{r}) = e^{\gamma(\mathbf{r})+B(\mathbf{r})}$ , com o resultado exato utilizando na última igualdade, tem-se que

$$y(\mathbf{r}) = e^{\gamma(\mathbf{r})+B(\mathbf{r})} = h(\mathbf{r}) - C(\mathbf{r}) + 1 \quad (6.28)$$

Comparando os segundo e terceiro termos, a aproximação PY equivale a definir a função ponte como  $B(\mathbf{r}) = \ln(\gamma(\mathbf{r}) + 1) - \gamma(\mathbf{r})$ . Comparando os primeiro e terceiro termos, tem-se também que  $\gamma(\mathbf{r}) = y(\mathbf{r}) - 1$ , de modo que  $B(\mathbf{r}) = \ln(g(\mathbf{r})e^{\beta U(\mathbf{r})}) - g(\mathbf{r})e^{\beta U(\mathbf{r})} + 1$ . Utilizando-se este último resultado,

$$\left[ \frac{\delta B(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \right]_{U_{ex}=0} = \left[ \frac{1}{g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} \frac{\delta g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} + \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} - \frac{\delta g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} - \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \right]_{U_{ex}=0} \quad (6.29)$$

Para o potencial externo ser nulo, a partícula posicionada em  $(x_0, y_0, z_0)$  deve ser afastada infinitamente das demais partículas do sistema. Desta forma  $e^{\beta U(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)} = 1$ ,  $g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = 1$  e  $\frac{\delta g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = 0$ . Sendo assim,

$$\left[ \frac{\delta B(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1)}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} \right]_{U_{ex}=0} = [\beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) - \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r})] = 0 \quad (6.30)$$

Portanto, a função Ponte necessária para se retomar a aproximação PY do resultado exato para a relação de fecho está de acordo com a condição imposta em (6.23). Desta forma o método da expansão em série de Taylor pode ser utilizado como uma alternativa ao método diagramático para a dedução de (6.24).

## 6.5 Caso particular: função de Mittag-Leffler

A função de Mittag-Leffler de dois parâmetros, que é uma generalização da função exponencial,[2] pode ser utilizada para compor a função  $f(\beta U(\mathbf{r}))$  e é expressa como

$$E_{\alpha', \beta'}(\beta U(\mathbf{r})) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\beta U(\mathbf{r}))^k}{\Gamma(\alpha'k + \beta')} \quad (6.31)$$

A derivada de  $E_{\alpha',\beta'}(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))$  em relação a  $U_{ex}(\mathbf{r})$  é dada por

$$\frac{\delta E_{\alpha',\beta'}(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))}{\delta U_{ex}(\mathbf{r})} = \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k (\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1))^{k-1}}{\Gamma(\alpha'k + \beta')} = \beta \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) y(\beta U_{ex}(\mathbf{r}_1)) \quad (6.32)$$

Para o limite de  $U(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ , tem-se que  $E_{\alpha',\beta'}(\beta U(\mathbf{r})) \rightarrow \frac{1}{\Gamma(\beta')}$  e  $y(\beta U(\mathbf{r})) \rightarrow \frac{1}{\Gamma(\alpha'+\beta')}$ . Desta forma, definindo  $cf(\beta U(\mathbf{r})) = \Gamma(\beta') E_{\alpha',\beta'}(\beta U(\mathbf{r}))$ , a restrição (6.2) é satisfeita e tem-se que  $w(0) = \frac{\Gamma(\beta')}{\Gamma(\alpha'+\beta')}$ . Desta forma, as relações de fecho apresentadas anteriormente ficam

$$C(\mathbf{r})_{\text{MLPY}-(\alpha',\beta')} = g(\mathbf{r}) \left[ 1 - \left( \Gamma(\beta') E_{\alpha',\beta'}(\beta U(\mathbf{r})) - 1 + \frac{\Gamma(\beta')}{\Gamma(\alpha'+\beta')} \right) \frac{\Gamma(\alpha'+\beta')}{\Gamma(\beta')} \right] \quad (6.33)$$

$$C(\mathbf{r})_{\text{MLHNC}-(\alpha',\beta')} = \left[ \frac{g(\mathbf{r}) - 1 - \ln(g(\mathbf{r})) - \ln(\Gamma(\beta') E_{\alpha',\beta'}(\beta U(\mathbf{r})))}{\Gamma(\beta')} \right] \Gamma(\alpha'+\beta') \quad (6.34)$$

As aproximações PY e HNC são recuperadas se  $\alpha' = \beta' = 1$ . As relações de fecho obtidas aqui serão denominadas como Mittag-Leffler-Percus-Yevick- $(\alpha',\beta')$ , MLPY- $(\alpha',\beta')$ , e Mittag-Leffler-HNC- $(\alpha',\beta')$ , MLHNC- $(\alpha',\beta')$ .

Deste ponto em diante serão discutidos sistemas isotrópicos, por isso as funções serão escritas como dependentes do módulo de  $\mathbf{r}$ , i.e.  $r$ . Na Figura 6.1 estão representadas algumas curvas para  $\Gamma(\beta') E_{\alpha',\beta'}(\beta U(r))$  considerando-se o potencial de Lennard-Jones dado, em coordenadas reduzidas, por

$$\beta U(r) = \frac{4}{T^*} \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \right] \quad (6.35)$$

onde tem-se a temperatura, densidade e coordenadas reduzidas expressas, respectivamente, por  $T^* = \frac{T k_B}{\epsilon}$ ,  $\rho^* = \rho \sigma^3$  e  $r^* = \frac{r}{\sigma}$ . No gráfico foi definido  $T^* = 1,5$ .

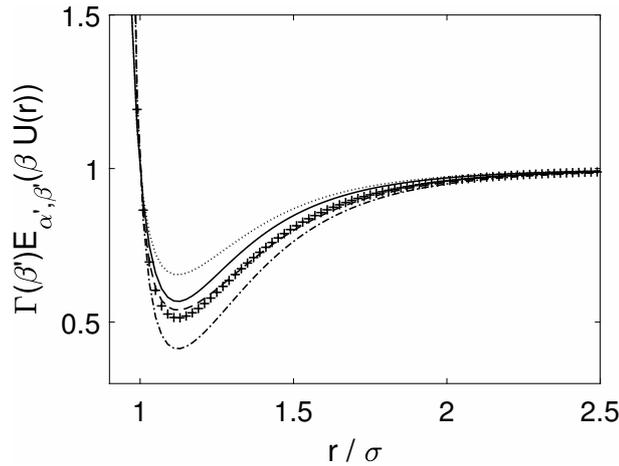


Figura 6.1:  $\Gamma(\beta')E_{\alpha',\beta'}(\beta U(r))$  para diferentes valores de  $\alpha'$  e  $\beta'$ : (+) PY; (---)  $\alpha' = 0,5$ ,  $\beta' = 1$ ; (—)  $\alpha' = 1,5$ ,  $\beta' = 1$ ; (···)  $\alpha' = 1$ ,  $\beta' = 1,5$ ; (-·)  $\alpha' = 1$ ,  $\beta' = 0,8$ .

Pode-se observar que os pânteros  $\alpha'$  e  $\beta'$  alteram a profundidade e largura do poço em relação à  $e^{\beta U(r)}$  utilizada na aproximação PY usual. Desta forma, a função de Mittag-Leffler permite que o limite para baixas densidades possa ser flexibilizado, sem modificar o comportamento geral da função, de modo que os resultados para altas densidades possam ser corrigidos.

## 6.6 Resolvendo a equação de Ornstein-Zernike

Para se resolver a equação de Ornstein-Zernike pode-se utilizar a definição da função de correlação indireta para reescrever as equações (6.33) e (6.34). Utilizando-se o resultado para  $\gamma(\mathbf{r})$  e definindo  $F(\beta U(\mathbf{r})) = \frac{\Gamma(\beta')E_{\alpha',\beta'}(\beta U(\mathbf{r})) - 1 + w(0)}{w(0)}$ , a equação (6.33) pode ser reescrita como

$$C(\mathbf{r})_{\text{MLPY}} = (\gamma(\mathbf{r}) + 1) \left[ \frac{1}{F(\beta U(\mathbf{r}))} - 1 \right] \quad (6.36)$$

Já para a equação (6.34), tem-se

$$C(\mathbf{r})_{\text{MLHNC}} = e^{-\ln(\Gamma(\beta')E_{\alpha',\beta'}(\beta U(\mathbf{r})) + \gamma(\mathbf{r}) + (1-w(0))C(\mathbf{r}))} - \gamma(\mathbf{r}) - 1 \quad (6.37)$$

É importante notar no segundo caso que se  $\alpha' = \beta' = 1$ , ter-se-á  $w(0) = 1$  e a função  $C(\mathbf{r})$  irá aparecer somente no lado esquerdo da equação (6.37). Já para  $\alpha' \neq 1$ , ou  $\beta' \neq 1$ , será necessário resolver uma equação transcendental para se determinar a função de correlação direta para um dado  $\gamma(\mathbf{r})$ .

Aplicando a transformada de Fourier na equação (4.17), notando que  $\mathcal{F}\{\gamma(\mathbf{r})\} = \mathcal{F}\{h(\mathbf{r})\} - \mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\}$ , é obtido

$$\mathcal{F}\{\gamma(\mathbf{r})\} = \frac{\rho\mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\}^2}{1 - \rho\mathcal{F}\{C(\mathbf{r})\}} \quad (6.38)$$

Uma suposição inicial para a função  $\gamma(r)$  é dada e a equação (6.36), ou (6.37), é utilizada para se calcular  $C(r)$ . Aplica-se a transformada de Fourier a este resultado e a equação (6.38) é utilizada para se obter o resultado para  $\mathcal{F}\{\gamma(\mathbf{r})\}$ . A transformada inversa de Fourier é então utilizada para se calcular o novo resultado para  $\gamma(r)$ . Este processo é repetido até se obter a convergência dos resultados. Para alguns valores de densidade e temperatura é necessário misturar a nova solução para  $\gamma(r)$  com a anterior,  $\gamma_{i+1}(r) = \omega\gamma_i(r) + (1 - \omega)\gamma_{i+1}(r)$  com  $0 \leq \omega \leq 1$ , para se obter a convergência do método.[3]

## 6.7 Resultados

Inicialmente será discutido o comportamento para a função  $f(\beta U(r))$  no modelo de esferas rígidas. A função  $e^{\beta U(r)}$ , considerada para obtenção das aproximações PY e HNC usuais se comporta neste caso como

$$e^{\beta U(r)} = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < \sigma \\ 1, & \text{se } r > \sigma \end{cases} \quad (6.39)$$

e a função proposta neste capítulo se comporta da mesma forma

$$\Gamma(\beta')E_{\alpha',\beta'}(\beta U(r)) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < \sigma \\ 1, & \text{se } r > \sigma \end{cases} \quad (6.40)$$

Portanto tem-se na aproximação MLPY- $(\alpha',\beta')$  que

$$F(\beta U(r)) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r < \sigma \\ 1, & \text{se } r > \sigma \end{cases} \quad (6.41)$$

Portanto, as soluções para PY e MLPY- $(\alpha',\beta')$  serão idênticas e independentes dos valores definidos para  $\alpha'$  e  $\beta'$ . Já para a relação de fecho MLHNC- $(\alpha',\beta')$ , apesar de o resultado

para  $\Gamma(\beta')E_{\alpha',\beta'}(\beta U(r))$  ter o mesmo comportamento de  $e^{\beta U(r)}$ , o termo  $(1 - w(0))C(r)$  no expoente do lado direito irá alterar as soluções de acordo com os valores de  $\alpha'$  e  $\beta'$  e por isso as soluções serão sensíveis à variação destes parâmetros. A função de Mittag-Leffler foi calculada utilizando-se um código em Matlab.[4]

Os resultados para o modelo de esferas rígidas, com  $\rho^* = 0,8$ , utilizando-se a aproximação MLHNC- $(\alpha',\beta')$  para diferentes  $\alpha'$  e  $\beta'$  estão comparados com os valores obtidos pelo método de Monte Carlo [5, 6] nas Figuras 6.2 e 6.3:

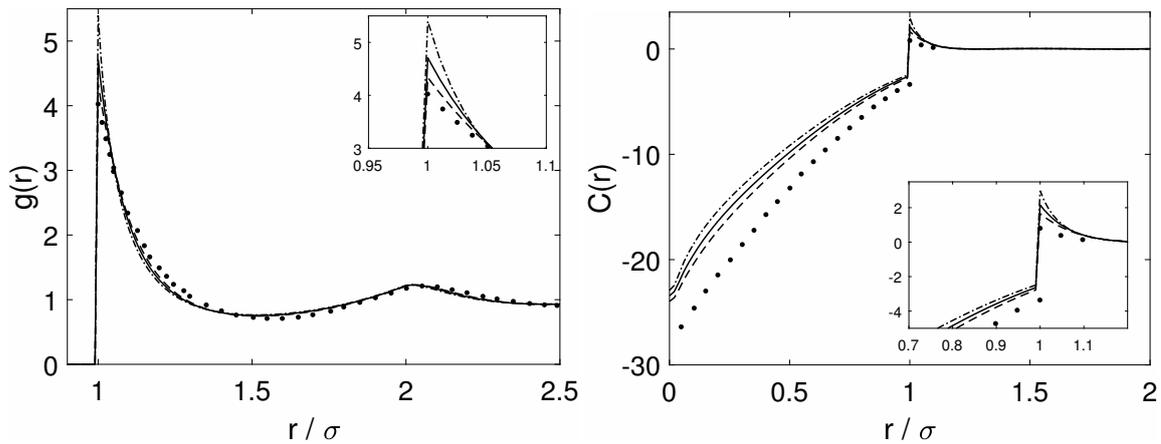


Figura 6.2: Resultados para esferas rígidas utilizando-se a aproximação MLHNC- $(\alpha',\beta')$ : (1,1) e  $w = 0$  (—); (0,5,1) e  $w = 0$  (---); (1,2,1) e  $w = 0,5$  (-·-); Monte Carlo (●).

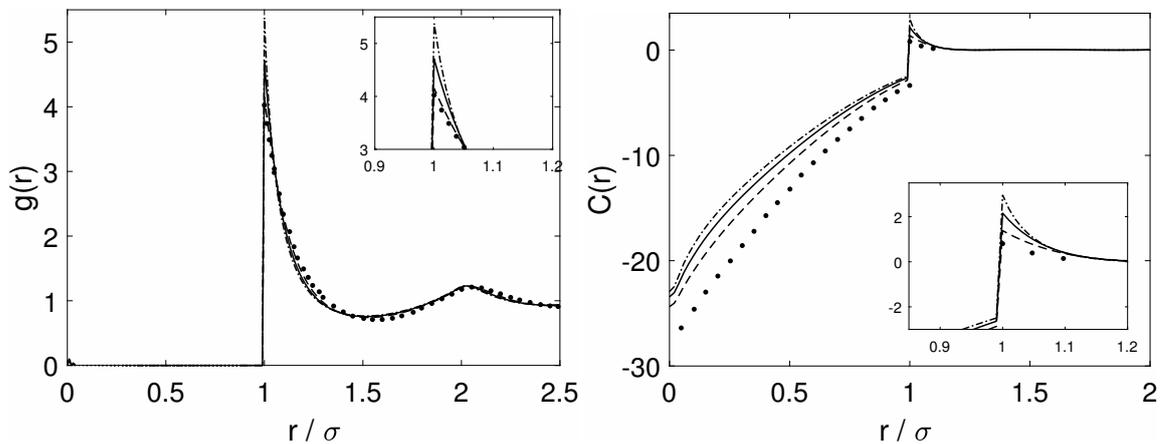


Figura 6.3: Resultados para esferas rígidas utilizando-se a aproximação MLHNC- $(\alpha',\beta')$ : (1,1) e  $w = 0$  (—); (1,0,8) e  $w = 0$  (---); (1,1,1) e  $w = 0,5$  (-·-); Monte Carlo (●).

Ao variar-se os parâmetros da função de Mittag-Leffler pode-se alterar, de forma considerável, a intensidade do primeiro pico da função  $g(r)$ , o comportamento inicial e a intensidade do pico da função  $C(r)$ . Este resultado é interessante, uma vez a relação de fecho HNC usual superestima esses valores, como observado nos gráficos apresentados, e a nova relação de fecho proposta pode ser utilizada para a realização de um ajuste ou até mesmo para se obter a consistência termodinâmica, condição que será discutida mais adiante. O caso particular de esferas

rígidas utilizando-se a relação de fecho MLHNC- $(\alpha',\beta')$ , bem como uma outra variação para PY, será discutida em mais detalhes posteriormente.

Em outra análise considerou-se o potencial de Lennard-Jones em coordenadas reduzidas. Alguns resultados utilizando-se as relações de fecho MLPY- $(\alpha',\beta')$  e MLHNC- $(\alpha',\beta')$  para a solução da equação de Ornstein-Zernike com diferentes valores de  $\alpha'$  e  $\beta'$  estão apresentados nas Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7. As condições utilizadas foram  $\rho^* = 0,9$  e  $T^* = 1,5$ . Os valores para estas variáveis foram definidos de modo que estes permanecem dentro da faixa de valores comumente encontrados na literatura sobre o assunto.

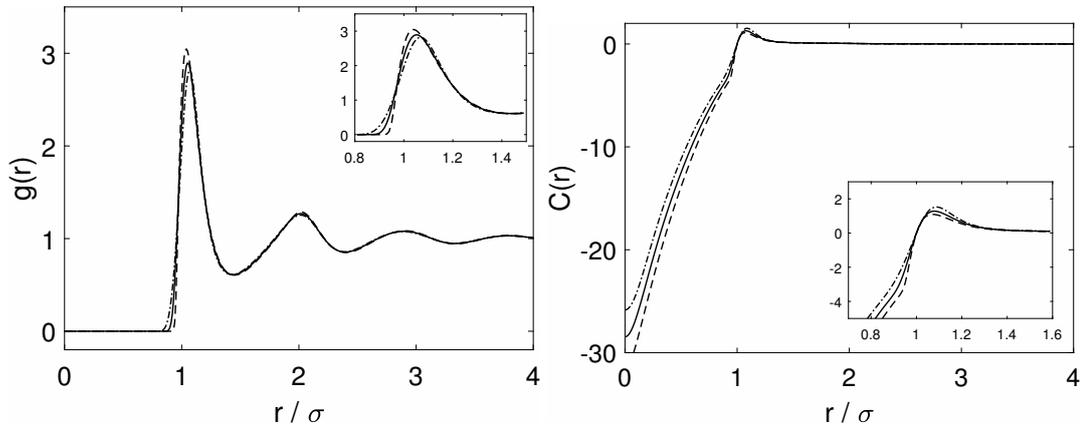


Figura 6.4: Solução para a equação integral de OZ utilizando MLPY- $(\alpha',\beta')$ , definindo  $\omega = 0$  para todos os casos: (1,1) (—); (0,5,1) (---); (1,5,1) (-·-).

Considerando a relação de fecho MLPY- $(\alpha',\beta')$ . Para a função de distribuição radial observou-se ao variar o parâmetro  $\alpha'$ , com  $\beta' = 1$ , mudanças mais pronunciadas na primeira região de ascensão. Observa-se também uma alteração na intensidade e posição do primeiro máximo, para MLPY-(1,1) este está localizado em  $r = 1,05\sigma$  enquanto para MLPY-(0,5,1) e MLPY-(1,5,1) estão posicionados em  $r = 1,04\sigma$  e  $r = 1,07\sigma$ , respectivamente.

Para a função de correlação direta, as alterações mais significativas, ao se variar  $\alpha'$ , foram no comportamento inicial da função e uma variação menor na intensidade e deslocamentos do primeiro máximo, correspondendo a  $\pm 0,01\sigma$ , em relação ao resultado para PY usual.

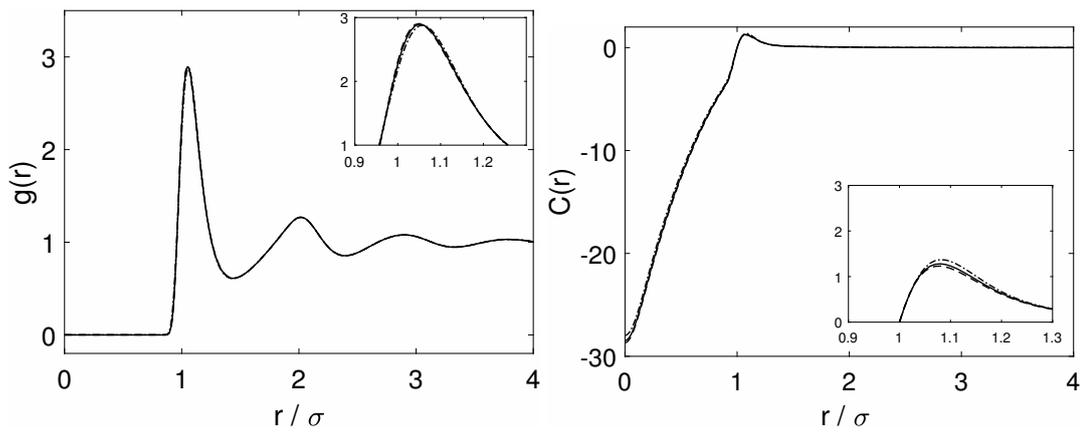


Figura 6.5: Solução para a equação integral de OZ utilizando MLPY- $(\alpha', \beta')$ , definindo  $\omega = 0$  para todos os casos: (1,1) (—); (1,0,8) (---); (1,1,5) (-·-).

Fixando  $\alpha' = 1$  e variando  $\beta'$  ambas as funções  $g(r)$  e  $C(r)$  se mantêm praticamente inalteradas com um deslocamento na posição do primeiro máximo da função de distribuição radial de  $\pm 0,01\sigma$ .

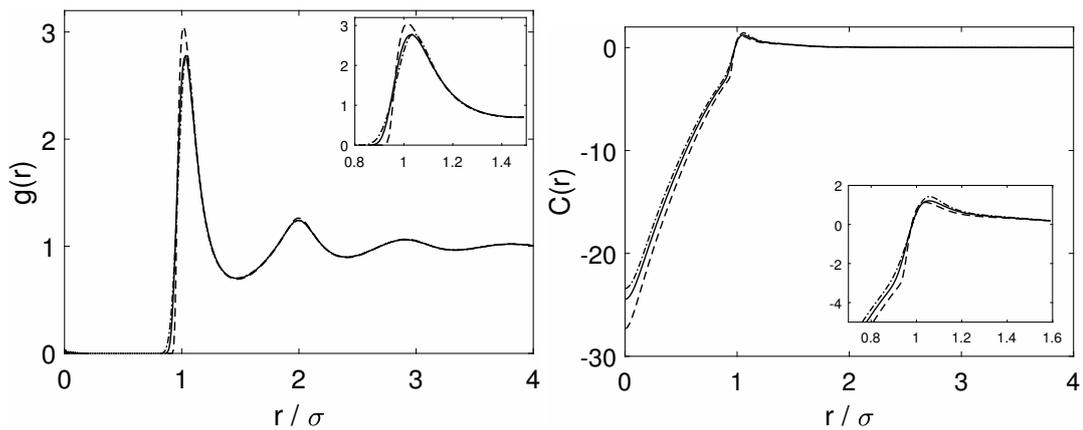


Figura 6.6: Solução para a equação integral de OZ utilizando MLHNC- $(\alpha', \beta')$ : (1,1) e  $\omega = 0$  (—); (0,5,1) e  $\omega = 0$  (---); (1,3,1) e  $\omega = 0,2$  (-·-).

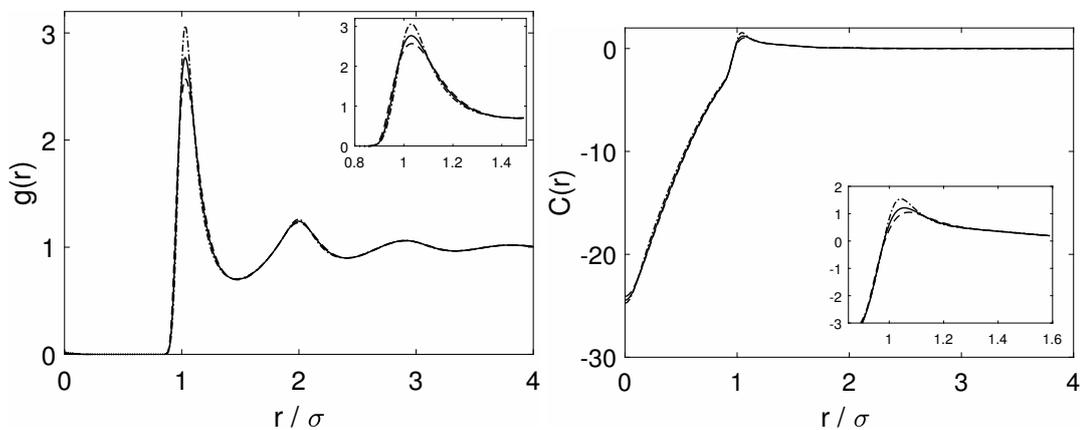


Figura 6.7: Solução para a equação integral de OZ utilizando MLHNC- $(\alpha', \beta')$ : (1,1) e  $\omega = 0$  (—); (1,0,8) e  $\omega = 0$  (---); (1,1,2) e  $\omega = 0,2$  (-·-).

Já para a aproximação MLHNC- $(\alpha', \beta')$ . Considerando a função de distribuição radial, observa-se para as variações em  $\alpha'$  que a primeira região de ascensão se modifica e as intensidades do primeiro máximo também se alteram, ocorrendo um deslocamento na posição deste de  $-0,01\sigma$  para  $\alpha' = 0,5$  e  $0,01\sigma$  para  $\alpha' = 1,3$ . Já para variações em  $\beta'$  observou-se a variação da amplitude do primeiro máximo, porém sem variações significativas na primeira região de ascensão e não houve deslocamento na posição do máximo.

Observando-se a função de correlação direta, as variações em  $\alpha'$  causam uma mudança do comportamento inicial da função e variações na intensidade do máximo. Um deslocamento de  $-0,02\sigma$  para  $\alpha' = 0,5$  foi observado enquanto para  $\alpha' = 1,3$  o máximo permaneceu na mesma posição observada na aproximação HNC usual. Variando-se  $\beta'$  observa-se que a função foi alterada significativamente na região do máximo, com deslocamentos de  $0,01\sigma$  para  $\beta' = 0,8$  e  $-0,02\sigma$  para  $\beta' = 1,2$ .

## 6.8 Conclusões

Um novo funcional gerador foi proposto de modo a substituir a aproximação para baixas densidades utilizada por J. K. Percus por uma forma mais geral, definindo-se  $cf(\beta U(r)) = \frac{1}{g(r)}$ . Neste sentido pode-se pensar em outras funções que sejam mais apropriados para sistemas com densidades mais altas. Desta forma, obteve-se expressões mais gerais para as quais PY e HNC são casos particulares. Além disso, este tratamento mais geral possibilitou a obtenção da relação de fecho exata, dependente da função Ponte, a partir de uma correção baseada em argumentos físicos para o funcional gerador utilizado na aproximação gHNC. Esta mesma relação pode ser obtida utilizando-se o método diagramático, entretanto a dedução apresentada neste capítulo é menos trabalhosa de se obter matematicamente e requer apenas um argumento físico simples para a correção.

A função de Mittag-Leffler de dois parâmetros foi utilizada como um caso particular. Apesar desta se comportar de forma semelhante ao termo  $e^{\beta U(r)}$ , ela permite que a largura e profundidade do poço em  $\Gamma(\beta') E_{\alpha', \beta'}(\beta U(r))$  seja modificado. Portanto, a função proposta por J. K. Percus é flexibilizada de modo que as soluções para a equação de Ornstein-Zernike possam ser alteradas para se obter melhores resultados em altas densidades.

Uma primeira análise foi feita considerando-se o modelo de esferas rígidas. Neste caso as soluções utilizando a aproximação MLPY- $(\alpha', \beta')$  não se alteram para diferentes valores de

$\alpha'$  e  $\beta'$ . Já para a relação de fecho MLHNC- $(\alpha',\beta')$  observou-se que os parâmetros livres tem influência nas soluções e, portanto, esta aproximação pode ser utilizada para corrigir os valores previstos pela HNC usual.

Em uma segunda análise, considerando-se um líquido de Lennard-Jones, a variação dos parâmetros permite que se altere, dentre outros aspectos das soluções para a equação de Ornstein-Zernike, a primeira região de ascensão da função  $g(r)$ . Como esta é de grande importância para o cálculo preciso das grandezas termodinâmicas de um sistema,[7] as novas relações de fecho podem ser utilizadas para se ajustar os resultados obtidos para estas propriedades. A sensibilidade dos resultados para as funções de correlação em relação aos parâmetros  $\alpha'$  e  $\beta'$  tornam estas relações de fecho adequadas para o estudo de problemas em física e química, como no estudo de cristais moleculares,[8] no estudo de transições vítreas[9] ou até mesmo para a realização de ajustes para a obtenção de consistência termodinâmica, sendo esta última discutida posteriormente.

## Bibliografia

- [1] HANSEN, Jean-Pierre; MCDONALD, Ian Randal. **Theory of simple liquids: with applications to soft matter**. London: Academic Press, 2013.
- [2] PODLUBNY, Igor. **Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications**. New York: Elsevier, 1998.
- [3] BROYLES, A. A. Radial Distribution Functions from the Born-Green Integral Equation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 33, n. 2, p. 456-458, 1960.
- [4] PODLUBNY, Igor. Mittag-Leffler function. Disponível em <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8738-mittag-leffler-function>>. Acesso em: 09/12/2018.
- [5] LABÍK, Stanislav; MALIJEVSKÝ, Anatol. An effective Monte Carlo calculation of the radial distribution function of hard spheres on a minicomputer. **Czechoslovak Journal of Physics B**, v. 33, n. 2, p. 128-134, 1983.
- [6] GROOT, R. D.; VAN DER EERDEN, J. P.; FABER, N. M. The direct correlation function in hard sphere fluids. **The Journal of chemical physics**, v. 87, n. 4, p. 2263-2270, 1987.
- [7] MIYATA, Tatsuhiko; EBATO, Yuki. Thermodynamic significance to correct the location of first rising region in radial distribution function approximately estimated from Ornstein-Zernike integral equation theory for Lennard-Jones fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 217, p. 75-82, 2016.
- [8] RICKER, Michael; SCHILLING, Rolf. Ornstein-Zernike equation and Percus-Yevick theory for molecular crystals. **Physical Review E**, v. 69, n. 6, p. 061105, 2004.
- [9] LUO, Chengjie; JANSSEN, Liesbeth M. C. Generalized mode-coupling theory of the glass transition. I. Numerical results for Percus-Yevick hard spheres. **The Journal of Chemical Physics**, v. 153, n. 21, p. 214507, 2020.

## 7 RELAÇÕES DE FECHO PY E HNC MODIFICADAS PARA O ESTUDO DE ESFERA RÍGIDAS

### 7.1 Introdução

A simplicidade do modelo de esferas rígidas, que consiste em partículas onde a única interação é repulsiva e se localiza na região interior ao raio da esfera, permite que este sistema possua soluções analíticas. Por exemplo, M. S. Wertheim[1] e E. Thiele[2] obtiveram soluções analíticas considerando a aproximação de Percus-Yevick. O conhecimento destas soluções é importante para o desenvolvimento de métodos que estendem estes resultados para sistemas reais onde estejam presentes outras interações repulsivas.[3–9] Uma revisão sobre as diferentes soluções analíticas pode ser encontrado na referência [10].

Como será apresentado mais adiante, ao se obter a função de correlação direta e a função de distribuição radial pode-se calcular a pressão de duas formas: denominadas pressão do vi-rial e pressão de compressibilidade. Para baixas densidades a relação de fecho de Percus-Yevick para esferas rígidas garante bons resultados para sistemas com densidades relativamente baixas,  $\sigma^3\rho < 0,4$ , sendo  $\sigma$  o diâmetro da esfera, como observado por A. Trokhymchuk e colaboradores.[11] Para densidades mais altas, esta aproximação subestima o valor da intensidade no primeiro pico da função de distribuição radial. Já a aproximação HNC superestima os valores para  $g(r)$  em densidades mais altas. Baseando-se neste fato, também observado para outros potenciais, F. J. Rogers e D. A. Young sugeriram uma relação de fecho composta pela mistura destas duas aproximações.[12]

Neste capítulo será sugerido uma modificação na relação de fecho de Percus-Yevick, referida como mPY. Esta nova proposta e a relação de fecho MLHNC- $(\alpha',\beta')$  apresentada anteriormente serão aplicadas para se resolver a equação de Ornstein-Zernike considerando-se o modelo de esferas rígidas.[13] Inicialmente será apresentado a dedução da nova relação de fecho. Em seguida, as aproximações propostas aqui serão relacionadas com a função ponte e então os resultados serão apresentados.

## 7.2 Propondo uma nova modificação para PY

Considerando a expansão para a função de distribuição radial, dada por[15]

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \left[ 1 + \rho \int (e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)} - 1) (e^{-\beta U(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)} - 1) d\mathbf{r}_3 + \dots \right] \quad (7.1)$$

para a qual o primeiro termo representa o limite para baixas densidades. Na aproximação PY, apenas o primeiro termo é considerado para se propor o funcional gerador.[14] Tendo isto em vista, neste trabalho propõe-se utilizar os dois primeiros termos desta expansão, que é substituída na equação (5.3). Realizando-se o desenvolvimento considerando este novo funcional gerador, chega-se à relação de fecho

$$C(\mathbf{r}) = (h(\mathbf{r}) + 1) \left[ 1 - \frac{e^{\beta U(\mathbf{r})}}{1 + \rho \int (e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)} - 1) (e^{-\beta U(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)} - 1) d\mathbf{r}_3} \right] \quad (7.2)$$

referida daqui em diante como mPY. A integral foi considerada constante com relação às variações no potencial externo e pode ser resolvida utilizando-se coordenadas bipolares,

$$I(r) = \frac{2\pi}{r} \int_0^\infty s(e^{-\beta U(s)} - 1) \int_{|r-s|}^{r+s} t(e^{-\beta U(t)} - 1) dt ds \quad (7.3)$$

O intervalo para  $r$  foi definido como  $0 \leq r \leq 3$ , uma vez que esta integral zera para valores maiores. Para as coordenadas  $s$  e  $t$  definiu-se  $0 \leq s \leq 1,2$  e  $ds = dt = 5 \times 10^{-4}$ .

## 7.3 Relação de MLHNC-( $\alpha'$ , $\beta'$ ) e mPY com a função ponte

Tomando-se a relação de fecho geral apresentada na equação (6.24), ou seja,

$$C(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1 - \ln(g(\mathbf{r})) - \beta U(\mathbf{r}) + B(\mathbf{r}) \quad (7.4)$$

Comparando esta expressão com os resultados obtidos para mPY e MLHNC-( $\alpha'$ ,  $\beta'$ ) temos, respectivamente, para a função ponte que

$$B(\mathbf{r}) = \ln(\tau(\mathbf{r})) + \ln(h(\mathbf{r}) + 1 - C(\mathbf{r})) - h(\mathbf{r}) + C(\mathbf{r}) \quad (7.5)$$

com  $\tau(\mathbf{r}) = 1 + \rho \int (e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3)} - 1) (e^{-\beta U(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)} - 1) d\mathbf{r}_3$  e

$$B(\mathbf{r}) = \beta U(\mathbf{r}) - \ln(\Gamma(\beta') E_{\alpha', \beta'}(\beta U(\mathbf{r}))) + \left(1 - \frac{\Gamma(\alpha' + \beta')}{\Gamma(\beta')}\right) C(\mathbf{r}) \quad (7.6)$$

Nota-se que para a equação (7.5), se  $\rho \rightarrow 0$  retoma-se a função ponte referente à aproximação de Percus-Yevick. Para a equação (7.6), se  $\alpha' = \beta' = 1$  tem-se a função Ponte referente à aproximação HNC usual. Estes resultados também retomam os funcionais geradores para as relações de fecho PY e HNC usuais. Portanto, foi possível estabelecer uma conexão entre as relações de fecho propostas aqui e a função Ponte.

#### 7.4 Resultados para $g(r)$ utilizando-se mPY

A relação de fecho mPY proposta tem uma dependência da densidade no segundo termo da equação (7.1), diferentemente da expressão utilizada por J. K. Percus. Já que a aproximação PY subestima o valor do primeiro pico, adicionando um segundo termo corrige-se a função de distribuição radial para densidade maiores, como observado na Figura 7.1. Os resultados estão apresentados juntamente com aqueles obtidos por Y.-X. Yu e J. Wu,[16] que possuem grande concordância se comparado com cálculos de Monte Carlo (MC).

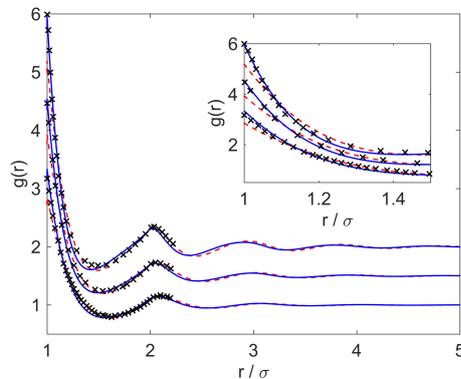


Figura 7.1: Resultados para a função de distribuição radial de um sistema de esferas rígidas utilizando-se as relações de fecho: PY (linha pontilhada), mPY (linha cheia) e os resultados por Y.-X. Yu e J. Wu (x) para  $\rho^* = 0,7, 0,8$  e  $0,9$ . Para facilitar a visualização as curvas estão deslocadas no eixo-y por um fator de 0, 0,5 e 1, respectivamente.

A diferença absoluta entre os resultados determinados para  $g(r)$  e aquele encontrado na

literatura está apresentada na Figura 7.2 para as densidades analisadas. É possível observar uma melhoria nos resultados relativamente ao primeiro pico. A norma para o vetor das diferenças absolutas em todas as densidades foi menor para a nova relação de fecho proposta, como pode ser observado na Tabela 7.1.

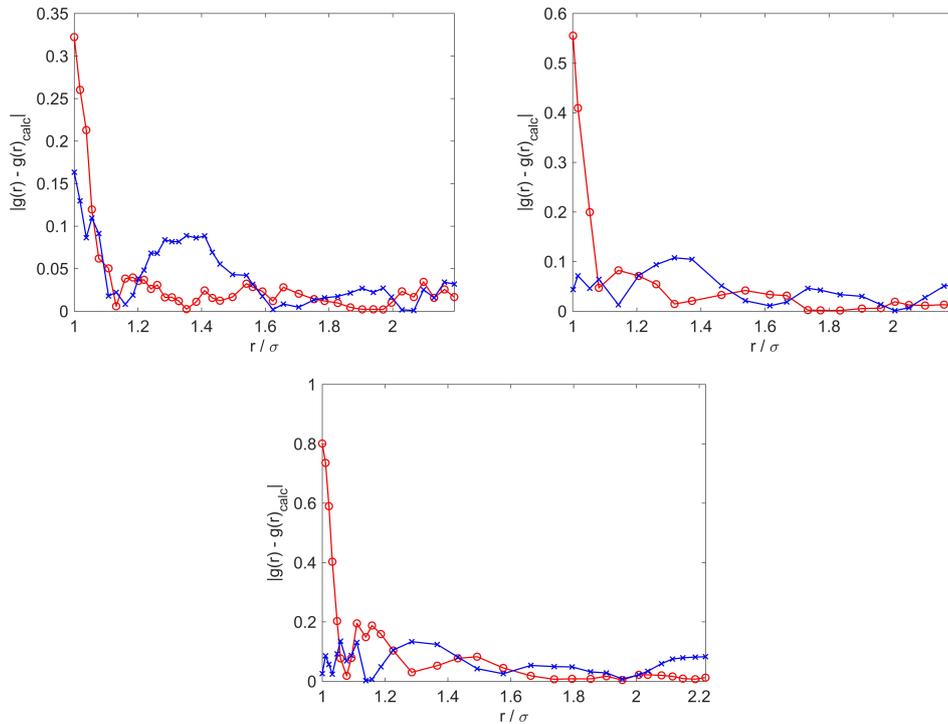


Figura 7.2: Diferenças observadas entre os valores de  $g(r)$  determinados por Y.-X. Yu e J. Wu e aqueles determinados utilizando-se as relações de fecho PY (o) e mPY (x).

Apesar da melhoria nos resultados para a função de distribuição radial, os resultados para a função de correlação direta obtidos não se mostraram precisos. Isto se deve ao fato de a relação de fecho PY já apresentar resultados para  $C(r)$  muito bons até mesmo para densidades maiores.

### 7.5 Resultados para $g(r)$ utilizando-se MLHNC- $(\alpha', \beta')$

A segunda relação de fecho analisada é aquela dada pela equação (6.34). Esta não contém dependência na densidade. Porém, os dois parâmetros livres permitem uma flexibilização dos resultados, uma vez que para cada conjunto de parâmetros será necessário resolver uma equação transcendental diferente. Isto permite que sejam obtidas funções de distribuição radial em boa concordância com aquelas obtidas por Y.-X. Yu e J. Wu,[16] como apresentado na

Figura 7.3 para  $\alpha' = 1$  e  $\beta' = 0,7$ .

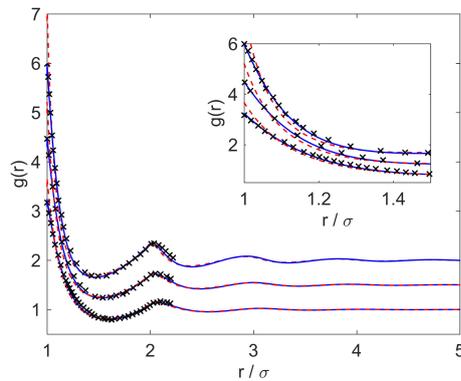


Figura 7.3: Resultados para a função de distribuição radial de um sistema de esferas rígidas utilizando-se as relações de fecho: HNC (linha pontilhada), MLHNC- $(\alpha', \beta')$  (linha cheia) e os resultados por Y.-X. Yu e J. Wu (x) para  $\rho^* = 0,7, 0,8$  e  $0,9$ . Para facilitar a visualização as curvas estão deslocadas no eixo-y por um fator de 0, 0,5 e 1, respectivamente.

Observa-se que a relação de fecho HNC superestima os valores para o primeiro pico, enquanto que aquela proposta aqui corrige estes valores. Os resultados para o erro absoluto relativo neste caso estão representados na Figura 7.4.

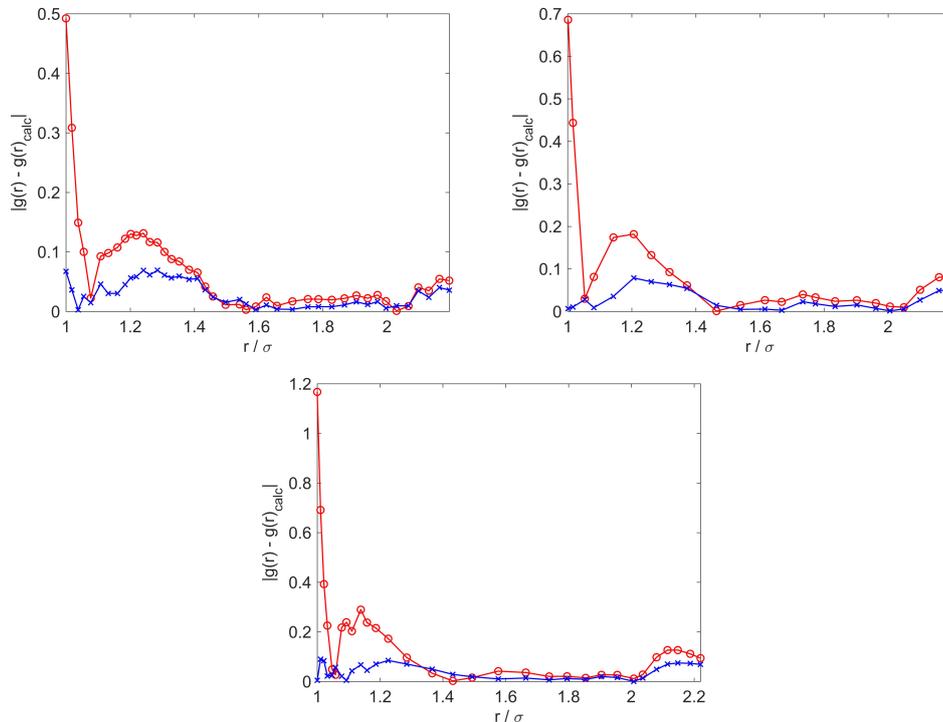


Figura 7.4: Diferenças observadas entre os valores de  $g(r)$  determinados por Y.-X. Yu e J. Wu e aqueles determinados utilizando-se as relações de fecho HNC ( $\circ$ ) e MLHNC- $(\alpha', \beta')$  ( $x$ ).

O aprimoramento dos resultados foi obtido para quase todos os valores de  $r$ . Nesta aproximação os resultados para  $C(r)$  são também mais precisos do que aqueles obtidos utilizando-

se a HNC, porém não são significativos se comparados com aqueles obtidos pelo método de Monte Carlo.

Tabela 7.1: Norma dos erros usando as relações de fecho PY, mPY, HNC e MLHNC- $(\alpha',\beta')$ .

$\rho^*$	$\ g(r) - g(r)_{PY}\ $	$\ g(r) - g(r)_{mPY}\ $	$\ g(r) - g(r)_{HNC}\ $	$\ g(r) - g(r)_{MLHNC}\ $
0,7	0,5043	0,3853	0,7367	0,2403
0,8	0,7342	0,2564	0,8884	0,1663
0,9	1,3781	0,4049	1,5778	0,2708

Os resultados para a norma dos erros, apresentados na Tabela 7.1, demonstram uma melhoria nos resultados para ambas as relações de fecho propostas neste trabalho. Sendo os menores valores aqueles obtidos utilizando-se MLHNC- $(\alpha',\beta')$ , seguido em ordem crescente por mPY, PY e HNC.

## 7.6 Propriedades termodinâmicas

Nesta seção algumas propriedades termodinâmicas, como o fator de compressibilidade, compressibilidade isotérmica e potencial químico, serão calculados utilizando-se os resultados obtidos.

Para um sistema de esferas rígidas a compressibilidade pode ser calculada a partir da pressão do virial como

$$\frac{\beta P_v}{\rho} = 1 + 4\eta g(\sigma^+) \quad (7.7)$$

sendo  $\eta = \frac{\pi\rho^*}{6}$ . Para a compressibilidade isotérmica tem-se que[17]

$$K_T = 1 - 4\pi\rho \int r^2 C(r) dr \quad (7.8)$$

A compressibilidade pode também ser calculada de  $K_T$  como

$$\frac{\beta P_c}{\rho} = \frac{1}{\rho} \int_0^\rho K_T d\rho' = \frac{1}{\rho} \int_0^\rho \left[ 1 - 4\pi\rho \int r^2 C(r) dr \right] d\rho' \quad (7.9)$$

A precisão das funções obtidas neste caso pode ser avaliada comparando-se os valores calculados para estas propriedades com aqueles adquiridos a partir da equação de Carnahan-Starling (CS),[17] dados por

$$\frac{\beta P_{CS}}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (7.10)$$

e

$$K_T = \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + 1 \quad (7.11)$$

Os resultados calculados utilizando-se as relações de fecho PY, mPY, HNC e MLHNC para a pressão do virial e compressibilidade isotérmica são dados nas Tabelas 7.2 e 7.3.

Tabela 7.2: Resultados para a pressão do virial obtida utilizando-se as diferentes aproximações e a equação de Carnahan-Starling.

$\rho^*$	$\frac{\beta P_{v,PY}}{\rho}$	$\frac{\beta P_{v,mPY}}{\rho}$	$\frac{\beta P_{v,HNC}}{\rho}$	$\frac{\beta P_{v,MLHNC}}{\rho}$	$\frac{\beta P_{CS}}{\rho}$
0,7	5,1751	5,8870	6,3692	5,8988	5,7102
0,8	6,7459	7,7668	8,8868	7,9541	7,7497
0,9	8,8942	10,3554	12,6036	10,8502	10,7461

Assim como pode ser inferido a partir das Figuras 7.1 e 7.3, a pressão do virial calculada utilizando-se PY subestima os resultados previstos pela equação CS, enquanto que aqueles calculados utilizando-se a aproximação HNC superestimam este valor. Ambas as relações de fecho propostas neste capítulo apresentaram resultados com uma boa precisão.

Tabela 7.3: Resultados para a compressibilidade isotérmica obtida utilizando-se as diferentes aproximações e a equação de Carnahan-Starling.

$\rho^*$	$K_{T,PY}$	$K_{T,mPY}$	$K_{T,HNC}$	$K_{T,MLHNC}$	$K_{T,CS}$
0,7	17,7880	8,2688	13,0871	14,7158	17,5392
0,8	27,9770	13,4057	18,6924	21,8747	27,3070
0,9	45,0320	22,2209	27,0617	33,2809	43,5457

Dos resultados apresentados na Tabela 7.3 pode-se concluir que ambas as relações de fecho propostas não satisfazem a condição de consistência na pressão. Uma vez que os valores para a compressibilidade utilizando-se mPY são menores do que aqueles previstos por CS, os valores para  $\frac{\beta P_c}{\rho}$  não irão coincidir com aqueles para  $\frac{\beta P_v}{\rho}$ . A relação de fecho MLHNC apresenta valores pouco melhores do que os previstos pela HNC, entretanto também sem apresentar consistência na pressão.

Portanto, a relação de fecho MLHNC apresenta uma melhora referente à pressão do virial e compressibilidade isotérmica, se comparado com a HNC. Para PY e mPY observa-se que mPY prevê resultados mais precisos para as propriedades dependentes de  $g(r)$  e PY para aquelas que dependem de  $C(r)$ .

O potencial químico pode ser calculado utilizando-se que para esferas rígidas  $\ln(y(0)) = \beta\mu$ , onde  $y(r)$  é denominada função de distribuição de cavidade. Da equação (7.4), lembrando

que  $y(r) = \frac{g(r)}{e^{-\beta U(r)}}$ , obtém-se que

$$\ln(y(r)) = \gamma(r) + B(r) \quad (7.12)$$

Os resultados para PY e mPY estão apresentados na Figura 7.5. Deve ser notado que para a relação de fecho MLHNC, que a função ponte dada pela equação (7.6) é divergente para  $r < \sigma$ . Portanto, o procedimento adotado para mPY não pôde ser desenvolvido aqui.

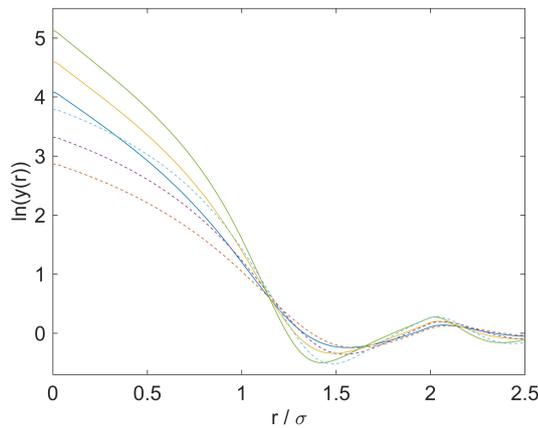


Figura 7.5: Resultados para  $\ln(y(r))$  para as relações de fecho PY (linha tracejada) e mPY (linha cheia). Da base para o topo, as densidades são 0,7, 0,8 e 0,9.

É observado que ambas as relações de fecho subestimam os resultados determinados a partir da aproximação de Carnahan-Starling[18], dada por

$$\beta\mu_{CS} = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (7.13)$$

para a qual os resultados considerando-se as densidades  $\rho^* = 0,7, 0,8$  e  $0,9$  são, respectivamente,  $\beta\mu_{CS} = 7,36, 10,15$  e  $14,16$ .

## 7.7 Conclusões

Duas novas relações de fecho que modificam as aproximações PY e HNC foram obtidas utilizando-se o método da expansão de Taylor para funcionais. O funcional gerador modificado, que leva em conta o segundo termo na expansão para  $g(r)$  para obter mPY, é baseado em argumentos físicos, pois considera um termo que seria negligenciado no limite de baixas densidades. A alteração proposta para a HNC possibilita o ajuste de parâmetros livres para se

garantir melhores valores de  $g(r)$ .

Portanto, o método proposto por J. K. Percus pode ser utilizado para se determinar novas relações de fecho afim de se melhorar a precisão para sistemas de interesse. Uma vez que a relação de fecho HNC é apropriada para sistemas carregados, a relação MLHNC proposta aqui poderia ser utilizada para refinar os resultados que desviam daqueles determinados por simulação ou experimentalmente.

As soluções para esferas rígidas apresentadas aqui demonstraram uma melhoria nos resultados para a função de distribuição radial considerando ambas as modificações propostas para altas densidades. Dada a importância das relações de fecho para o entendimento de líquidos, as propostas apresentadas neste trabalho são importantes para complementar o conjunto existente de relações de fecho, demonstrando a utilidade do método proposto por J. K. Percus.

## Bibliografia

- [1] WERTHEIM, M. S. Analytic solution of the Percus-Yevick equation. **Journal of Mathematical Physics**, v. 5, n. 5, p. 643-651, 1964.
- [2] THIELE, Everett. Equation of state for hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, n. 2, p. 474-479, 1963.
- [3] ROWLINSON, J. S. An equation of state of gases at high temperatures and densities. **Molecular Physics**, v. 7, n. 4, p. 349-361, 1964.
- [4] ROWLINSON, J. S. The statistical mechanics of systems with steep intermolecular potentials. **Molecular Physics**, v. 8, n. 2, p. 107-115, 1964.
- [5] BARKER, John Adair; HENDERSON, Douglas. Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 8, p. 2856-2861, 1967.
- [6] BARKER, John A.; HENDERSON, Douglas. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. **The Journal of chemical physics**, v. 47, n. 11, p. 4714-4721, 1967.
- [7] HENDERSON, Douglas; BARKER, John A. Perturbation theory of fluids at high temperatures. **Physical Review A**, v. 1, n. 4, p. 1266, 1970.
- [8] WEEKS, John D.; CHANDLER, David; ANDERSEN, Hans C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. **The Journal of chemical physics**, v. 54, n. 12, p. 5237-5247, 1971.
- [9] ANDERSEN, Hans C.; WEEKS, John D.; CHANDLER, David. Relationship between the hard-sphere fluid and fluids with realistic repulsive forces. **Physical Review A**, v. 4, n. 4, p. 1597, 1971.
- [10] MULERO, A.; GALAN, C.; CUADROS, F. Equations of state for hard spheres. A review of accuracy and applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 22, p. 4991-4999, 2001.
- [11] TROKHYMCHUK, Andriy; NEZBEDA, Ivo; JIRSÁK, Jan; HENDERSON, Douglas. Hard-sphere radial distribution function again. **The Journal of chemical physics**, v. 123, n. 2, p. 024501, 2005.
- [12] ROGERS, Forrest J.; YOUNG, David A. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. **Physical Review A**, v. 30, n. 2, p. 999, 1984.
- [13] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Radial Distribution Function for a Hard Sphere Liquid: A Modified Percus-Yevick and Hypernetted-Chain Closure Relations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 2257-2263, 2021.

- [14] PERCUS, Jerome K. Approximation methods in classical statistical mechanics. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 11, p. 462, 1962.
- [15] CARLEY, David D.; LADO, Fred. Approximate methods for obtaining radial distribution functions of fluids. **Physical Review**, v. 137, n. 1A, p. A42, 1965.
- [16] YU, Yang-Xin; WU, Jianzhong. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory. **The Journal of chemical physics**, v. 117, n. 22, p. 10156-10164, 2002.
- [17] LEE, Lloyd L. An accurate integral equation theory for hard spheres: Role of the zero-separation theorems in the closure relation. **The Journal of chemical physics**, v. 103, n. 21, p. 9388-9396, 1995.
- [18] CARNAHAN, Norman F.; STARLING, Kenneth E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. **The Journal of chemical physics**, v. 51, n. 2, p. 635-636, 1969.

## 8 CONSISTÊNCIA TERMODINÂMICA NA PRESSÃO

### 8.1 Introdução

O cálculo da pressão pode ser feito por meio da expressão para a pressão do virial,  $P_v$ , ou pela pressão de compressibilidade,  $P_c$ . As funções de distribuição radial e de correlação direta, respectivamente, são utilizadas nestes cálculos.[1] Porém, algumas relações de fecho, como PY e HNC, podem não proporcionar os mesmos resultados dependendo das condições consideradas. Nestes casos é dito que a relação de fecho possui inconsistência termodinâmica na pressão.

Vários trabalhos têm sido publicados ao longo de décadas para contornar este problema. Para mais informações sugere-se os trabalhos desenvolvidos por F. Lado[2], J. S. Høye e G. Stell[3], E. Lomba e L. L. Lee[4], L. L. Lee[5], J.-M. Bomont e J.-L. Bretonnet[6] e por T. Luchko e T. Tsednee[7]. O problema de se definir uma relação de fecho é por vezes reduzido a determinar uma aproximação para a função ponte[8] e parâmetros ajustáveis podem ser utilizados para se garantir a consistência termodinâmica.

Como observado anteriormente, a relação de fecho MLPY- $(\alpha', \beta')$  possui parâmetros ajustáveis que permitem alterar os resultados para as funções  $g(r)$  e  $C(r)$ . Desta forma, pode-se determinar quais os valores ideais para se garantir a consistência na pressão.[9] Neste capítulo estes cálculos serão desenvolvidas. Inicialmente, serão apresentadas as expressões para se calcular  $P_v$  e  $P_c$ , em seguida os detalhes numéricos para o desenvolvimento dos cálculos serão apresentados. Será dada como estimativa inicial para os parâmetros  $\alpha' = \beta' = 1$ , que corresponde à definição usual para a relação de fecho PY.

### 8.2 O cálculo da pressão

Como já mencionado, a pressão pode ser calculada utilizando-se tanto a função de correlação direta quanto a função de distribuição radial. Para isto utiliza-se as equações denominadas de pressão da compressibilidade,  $P_c$ , e pressão do virial,  $P_v$ . [1] A primeira é assim referida por ser calculada ao se integrar o fator de compressibilidade isotérmico em relação à

densidade e a segunda devido à presença da derivada do potencial multiplicada pela coordenada no integrando, assim como no teorema do virial.[10]

$$\frac{\beta P_c}{\rho} = \frac{1}{\rho} \int_0^\rho \left[ 1 - \rho' \int C(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] d\rho' \quad (8.1)$$

e

$$\frac{\beta P_v}{\rho} = 1 + \frac{\beta \rho}{6} \int 4\pi \frac{\partial U(r)}{\partial r} r^3 g(r) dr \quad (8.2)$$

Como cada equação utiliza uma das soluções da equação de Ornstein-Zernike, os resultados podem ser comparados para se testar a consistência na pressão para uma dada relação de fecho.

### 8.3 Aspectos numéricos

Os cálculos serão realizados para o potencial de Lennard-Jones em coordenadas reduzidas, como dado na equação (6.35). O método de solução utilizado é o mesmo apresentado na seção 6.6. Os intervalos para as coordenadas reduzidas  $r^*$  e  $q^*$  (referente ao espaço recíproco de  $r$ ) foram ambos definidos de 0 a 15 em incrementos de 0,01.

Para se calcular a pressão de compressibilidade em uma dada densidade  $\rho^*$  foram utilizados 31 pontos na integração. O mesmo conjunto de parâmetros foi utilizado para cada densidade,  $\rho^*$ . O chute inicial para a função de correlação indireta no cálculo do primeiro valor de  $\rho^*$  foi definido como  $\gamma(r)_{\rho_1^*}^0 = 0$  e para cada densidade seguinte o resultado anterior é usado como chute inicial, i.e.  $\gamma(r)_{\rho_{i+1}^*}^0 = \gamma(r)_{\rho_i^*}$ .

As otimizações dos parâmetros  $\alpha'$  e  $\beta'$  foram realizadas em Matlab utilizando-se o programa `fminsearchbnd`,[11] que implementa o método Simplex com restrições nos parâmetros, uma vez que  $\alpha', \beta' > 0$ . Como a função de Mittag-Leffler foi implementada de modo a corrigir os resultados obtidos pela aproximação PY para densidades mais altas, os valores iniciais para os parâmetros foram definidos como  $\alpha' = \beta' = 1$ . Durante cada iteração os resultados foram misturados segundo a expressão  $\gamma(r)^{i+1} = \frac{1}{2}\gamma(r)^{i+1} + \frac{1}{2}\gamma(r)^i$  para evitar instabilidades numéricas.[12]

## 8.4 Resultados

Os resultados para a pressão obtidos aqui serão comparados com aqueles adquiridos pelo método de Monte Carlo e utilizando-se a relação de fecho PY. Os resultados para  $T^* = 2,74$ ,  $T^* = 4,85$  e  $T^* = 1,556$  estão apresentados nas Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3, respectivamente.

Tabela 8.1: Resultados para  $\frac{P\sigma^3}{\epsilon}$  obtidos pelo método de Monte Carlo, PY e MLPY- $(\alpha', \beta')$  para  $T^* = 2,74$ .

$\rho^*$	$\frac{P_{MC}\sigma^3}{\epsilon}$ [13]	$\frac{P_{MC}\sigma^3}{\epsilon}$ [14]	$\frac{P_{PY,v}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{PY,c}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{MLPY,v}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{MLPY,c}\sigma^3}{\epsilon}$	$\alpha'$	$\beta'$
0,05	—	—	0,1346	0,1346	0,134606	0,134606	0,998183	1,006786
0,1	—	0,2658	0,2670	0,2669	0,266863	0,266863	0,993915	1,015087
0,3	0,8663	0,8549	0,8801	0,8674	0,869445	0,869445	0,954446	1,090375
0,55	2,499	2,4866	2,5989	2,4280	2,469393	2,469393	0,904147	1,083591
0,8	7,992	7,8912	7,9116	7,3160	7,489655	7,489655	0,896179	1,078135

Tabela 8.2: Resultados para  $\frac{P\sigma^3}{\epsilon}$  obtidos pelo método de Monte Carlo, PY e MLPY- $(\alpha', \beta')$  para  $T^* = 4,85$ .

$\rho^*$	$\frac{P_{MC}\sigma^3}{\epsilon}$ [13]	$\frac{P_{PY,v}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{PY,c}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{MLPY,v}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{MLPY,c}\sigma^3}{\epsilon}$	$\alpha'$	$\beta'$
0,05	—	0,2492	0,2492	0,249191	0,249191	0,997676	1,011325
0,2	1,127	1,1298	1,1279	1,128163	1,128163	0,994153	1,000216
0,4	2,979	2,9909	2,9616	2,966147	2,966147	0,972412	1,042976
0,6	6,683	6,6741	6,5813	6,598010	6,598010	0,965568	1,067519
0,8	14,704	14,1851	14,3121	14,272705	14,272705	0,998004	1,061212

Tabela 8.3: Resultados para  $\frac{P\sigma^3}{\epsilon}$  obtidos pelo método de Monte Carlo, PY, E. Lomba e L. L. Lee e MLPY- $(\alpha', \beta')$  para  $T^* = 1,556$ .

$\rho^*$	$\frac{P_{MC}\sigma^3}{\epsilon}$ [15]	$\frac{P_{PY,v}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{PY,c}\sigma^3}{\epsilon}$	Referência [4]	$\frac{P_{MLPY,v}\sigma^3}{\epsilon}$	$\frac{P_{MLPY,c}\sigma^3}{\epsilon}$	$\alpha'$	$\beta'$
0,4	0,344	0,3815	0,3366	0,3218	0,354878	0,354878	0,911031	1,084427
0,8	3,445	3,9284	2,7854	3,4481	3,296967	3,296967	0,676664	1,118000

Para baixas densidades, os parâmetros de Mittag-Leffler determinados são equivalentes àqueles que retomam a relação de fecho PY, como esperado a partir da construção do funcional gerador para esta aproximação. Na medida em que a densidade aumenta PY não satisfaz esta condição, com precisões diferentes ao se variar a temperatura, enquanto existe um conjunto de parâmetros para MLPY- $(\alpha', \beta')$  que garante a consistência na pressão.

Na Tabela 8.3 encontram-se também os dados obtidos por outra abordagem que garante a consistência na pressão proposta por E. Lomba e L. L. Lee.[4] Em todas as temperaturas é possível observar uma boa concordância entre os resultados obtidos aqui e aqueles encontrados na literatura.

As funções de distribuição radial para  $\rho^* = 0,55$  e  $T^* = 2,74$  obtidas por meio das relações de fecho PY e MLPY- $(\alpha', \beta')$  estão apresentadas na Figura 8.1 juntamente com a derivada do potencial de Lennard-Jones. Uma pequena diferença é observada ao se comparar

estes resultados. Porém, na equação (8.2) deve-se integrar o produto de  $g(r)$  com  $\frac{dU(r)}{dr}$  e esta variação é amplificada no cálculo da pressão do virial. Esta observação está de acordo com a análise feita por T. Myiata e Y. Ebato discutindo a importância da Primeira Região de Ascensão (PRA) no cálculo de quantidades termodinâmicas.[16]

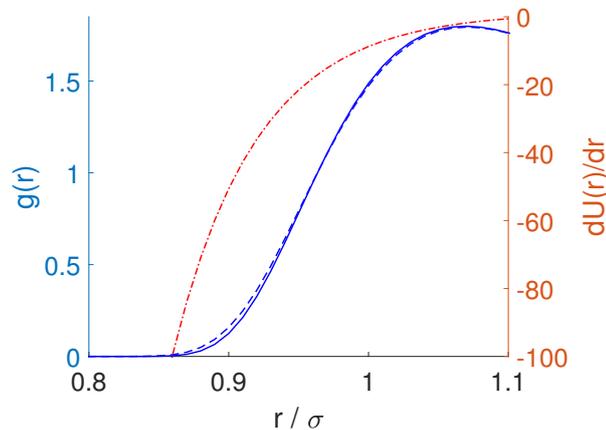


Figura 8.1: Funções de distribuição radial obtidas utilizando-se as aproximações PY (linha tracejada azul) e MLPY- $(\alpha', \beta')$  (linha cheia azul) juntamente com a derivada do potencial de Lennard-Jones (linha tracejada/pontilhada vermelha).

Na Figura 8.2 estão representados os resultados para a função de correlação direta obtidas pelas relações de fecho PY e MLPY- $(\alpha', \beta')$  nas mesmas temperatura e densidade utilizadas na Figura 8.1. Uma pequena variação nos resultados também é observada neste caso. Como na equação (8.1) é feita sobre as densidades, esta variação irá se acumular e modificar os resultados para a pressão de compressibilidade.

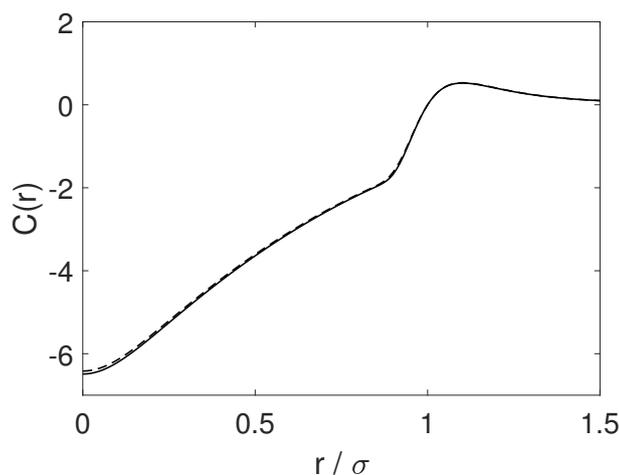


Figura 8.2: Funções de correlação direta obtidas utilizando-se as aproximações PY (linha tracejada) e MLPY- $(\alpha', \beta')$  (linha cheia).

As diferenças absolutas entre os resultados representados anteriormente estão apresentadas na Figura 8.3. Um maior desvio para  $g(r)$  é observado no intervalo da PRA, possibilitando

a aquisição da consistência na pressão em boa concordância com os resultados obtidos pelo método de Monte Carlo a densidades superiores, onde a aproximação PY não permite.

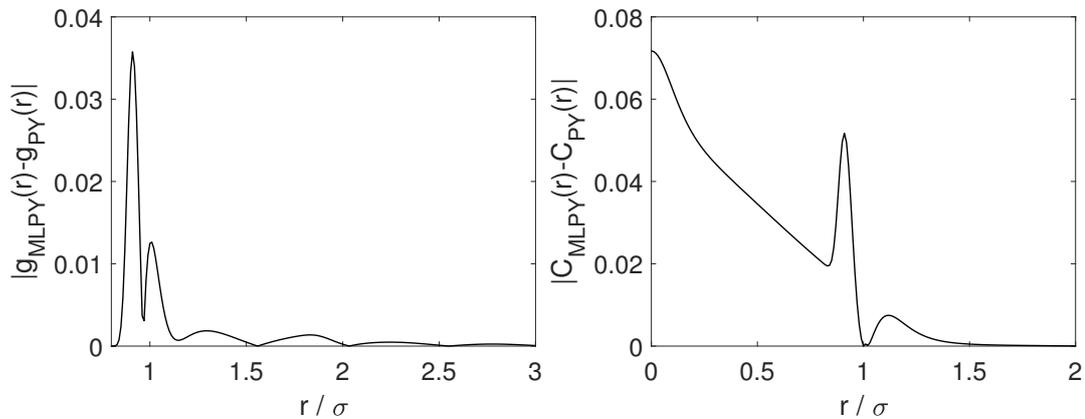


Figura 8.3: Diferença absoluta entre os resultados para  $g(r)$  e  $C(r)$  obtidas por meio das relações de fecho PY e MLPY- $(\alpha', \beta')$ .

Das Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3 é observado que resultados para  $\rho^* = 0,8$  possuem um maior desvio daquelas previstos pelo método de Monte Carlo. Isto é esperado de ocorrer em algum momento, uma vez que a flexibilização da função exponencial, apesar de garantir resultados com consistência na pressão, não proporcionam uma correção suficiente para o funcional gerador em densidades muito altas.

## 8.5 Conclusões

O funcional gerador proposto por J. K. Percus é discutido fisicamente dentro do método da expansão de Taylor para funcionais, uma vez que ela considera o limite de baixas densidades. Para evitar essa condição, um funcional gerador mais geral é proposto para o qual a relação de fecho PY se torna um caso particular. Este resulta em uma relação de fecho mais geral para a qual foi definida um segundo caso particular onde considera-se a função de Mittag-Leffler de dois parâmetros, que é uma generalização da função exponencial.

Uma vez que esta nova proposta modifica a relação de fecho até  $r^* = 2,5$ , como pode ser observado na Figura 6.1, é esperado que ela não apresente bons resultados para sistemas com interações de longo alcance, como aqueles contendo partículas carregadas. Entretanto, a relação de fecho HNC demonstrou-se eficiente nestes casos e, portanto, a modificação análoga dada pela relação de fecho MLHNC- $(\alpha', \beta')$  definida anteriormente poderia ser utilizada para refinar os resultados nestes casos.

A condição de consistência na pressão foi obtida para a relação de fecho  $MLPY-(\alpha',\beta')$  com precisão de mais de seis algarismos significativos em todas as temperaturas e densidades analisadas. Portanto, esta modificação simples se mostra útil, representando uma melhoria da relação de fecho PY para uma maior faixa de densidades.

## Bibliografia

- [1] LEE, Lloyd L. **Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids**. London: Butterworth-Heinemann, 1988.
- [2] Lado, Fred. Pressure-Consistent Integral Equation for Classical Fluids: Hard-Sphere Solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 11, p. 4828-4833, 1967.
- [3] HØYE, Johan S.; STELL, George. Thermodynamics of the MSA for simple fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 2, p. 439-445, 1977.
- [4] LOMBA, Enrique; LEE, Lloyd L. Consistency conditions for the integral equations of liquid structures. **International journal of thermophysics**, v. 17, n. 3, p. 663-672, 1996.
- [5] LEE, Lloyd L. The potential distribution-based closures to the integral equations for liquid structure: The Lennard-Jones fluid. **The Journal of chemical physics**, v. 107, n. 18, p. 7360-7370, 1997.
- [6] BOMONT, Jean-Marc; BRETONNET, Jean-Louis. A consistent integral equation theory for hard spheres. **The Journal of chemical physics**, v. 121, n. 3, p. 1548-1552, 2004.
- [7] TSEDNEE, Tsogbayar; LUCHKO, Tyler. Closure for the Ornstein-Zernike equation with pressure and free energy consistency. **Physical Review E**, v. 99, n. 3, p. 032130, 2019.
- [8] HENDERSON, Douglas; SOKOŁOWSKI, Stefan. The bridge function of a Lennard-Jones fluid calculated from a second-order Percus–Yevick equation. **The Journal of chemical physics**, v. 104, n. 8, p. 2971-2975, 1996.
- [9] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Thermodynamic consistency by a modified Percus–Yevick theory using the Mittag-Leffler function. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 576, p. 126065, 2021.
- [10] BRAGA, João Pedro. **Físico-química: Aspectos Moleculares e Fenomenológicos**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- [11] D'ERRICO, John. fminsearchbnd, fminsearchcon. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd-fminsearchcon>>. Acesso em: 10/06/2019.
- [12] BROYLES, A. A. Radial Distribution Functions from the Born-Green Integral Equation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 33, n. 2, p. 456-458, 1960.
- [13] KOLAFKA, Jiří; VÖRTLER, Horst L.; AIM, Karel; NEZBEDA, Ivo. The Lennard-Jones fluid revisited: Computer simulation results. **Molecular Simulation**, v. 11, n. 5, p. 305-319, 1993.
- [14] VERLET, Loup; WEIS, Jean-Jacques. Equilibrium theory of simple liquids. **Physical Re-**

**view A**, v. 5, n. 2, p. 939, 1972.

- [15] PANAGIOTOPOULOS, Athanassios Z.; SUTER, Ulrich W.; REID, Robert C. Phase diagrams of nonideal fluid mixtures from Monte Carlo simulation. **Industrial & engineering chemistry fundamentals**, v. 25, n. 4, p. 525-535, 1986.
- [16] MIYATA, Tatsuhiko; EBATO, Yuki. Thermodynamic significance to correct the location of first rising region in radial distribution function approximately estimated from Ornstein–Zernike integral equation theory for Lennard–Jones fluids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 217, p. 75-82, 2016.

## 9 A REDE NEURAL DE HOPFIELD LINEAR PARA A OBTENÇÃO DE FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO

### 9.1 Introdução

Em ciências pode-se ter duas classes de problemas: 1) o problema direto, que consiste em obter informações observadas experimentalmente a partir de modelos; 2) o problema inverso, que consiste em a partir de dados experimentais se obter as informações inerentes ao sistema. Esses problemas ainda podem ser classificados como lineares ou não-lineares. Neste capítulo, a atenção será voltada a um problema inverso linear. Considere um sistema de equações lineares representado por

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad (9.1)$$

O número de condição da matriz  $\mathbf{A}$ , calculado como  $\kappa(\mathbf{A}) = \frac{\sigma_{\max}(\mathbf{A})}{\sigma_{\min}(\mathbf{A})}$  com  $\sigma_{\max}(\mathbf{A})$  e  $\sigma_{\min}(\mathbf{A})$  sendo os valores singulares máximo e mínimo[1] indica o quão sensível a solução, i.e. vetor  $\mathbf{x}$ , é sensível em relação a ruídos que possam estar contidos no vetor  $\mathbf{b}$ . Desta forma, multiplicar a equação à esquerda pela inversa da matriz  $\mathbf{A}$  não resultará na solução correta para o problema se o número de condição da matriz for alta e o vetor  $\mathbf{b}$  conter erros. Portanto, outros métodos de solução, tais como Decomposição em Valores Singulares,[2] regularização de Tikhonov[3] ou Rede Neural de Hopfield (RNH),[4] devem ser empregados.

Ao se discutir sobre a consistência termodinâmica em capítulos anteriores fica evidente a importância das funções de correlação para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Entretanto, nem sempre é possível obter resultados precisos por meio da solução de equações integrais. Uma alternativa é a utilização da RNH para se resolver o problema inverso que consiste em recuperar estas funções a partir de dados experimentais para o espalhamento de nêutrons.

Neste capítulo as relações entre o fator de estrutura estático e as funções de correlação direta e de distribuição radial serão representadas como uma transformação linear e a RNH será aplicada para se resolver o problema. Neste capítulo serão apresentados resultados publicados em quatro artigos.[5–8]

## 9.2 Rede Neural de Hopfield

A Rede Neural de Hopfield simula o processo de aprendizagem do cérebro com todos os neurônios conectados entre si, como representado na Figura 9.1, e é definida por um conjunto de equações diferenciais.[9]

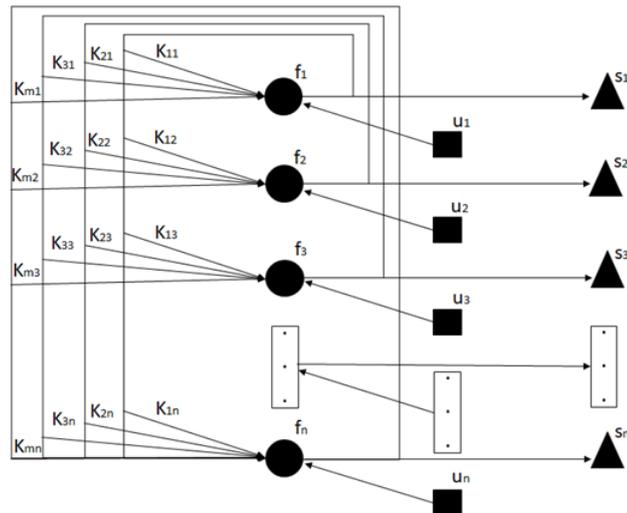


Figura 9.1: Representação para a Rede Neural de Hopfield.

Para se obter este conjunto de equações, pode-se definir uma função energia, similar ao Hamiltoniano de um sistema físico,

$$H \equiv \Phi(\mathbf{f}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{Kf} - \mathbf{s}\|_2^2 \quad (9.2)$$

Tomando-se a derivada em relação ao tempo e considerando  $f = f(u)$  como uma função monotonicamente crescente, denominada de função ativação e  $u$  denominado de estado do neurônio, tem-se

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{f})}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \Phi(\mathbf{f})}{\partial f_i} \frac{\partial f_i}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial t} \quad (9.3)$$

A condição de um erro monotonicamente decrescente,  $\frac{\partial \Phi(\mathbf{f})}{\partial t} < 0$ , é obedecida se

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi(\mathbf{f})}{\partial f_i} \quad (9.4)$$

Tomando-se a derivada da equação (9.2), esta condição de dissipação de energia torna-se

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\mathbf{K}^T \mathbf{K} \mathbf{f} + \mathbf{K}^T \mathbf{s} \quad (9.5)$$

Este conjunto de equações diferenciais, denominadas de equações de Hopfield para um problema linear,[10] pode ser resolvido iterativamente até que os neurônios tenham aprendido sobre o processo, i.e.  $\frac{du}{dt} = 0$ . Os programas utilizados neste trabalho foram escritos em Fortran and MATLAB.

Experimentos de espalhamento de nêutrons podem ser realizados para se obter o fator de estrutura estático para uma dada amostra. Como visto anteriormente, esta quantidade se relaciona com as funções de correlação direta e de distribuição radial por meio das equações (3.14) e (4.21). Definindo um vetor  $\mathbf{f}$  tanto como  $h(\mathbf{r})$  ou  $C(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{s}$  como um vetor relacionado ao fator de estrutura, a RNH pode ser utilizada para se resolver estes problemas. A transformada de Fourier pode ser escrita na forma algébrica como

$$\mathbf{Kf} = \mathbf{s} \quad (9.6)$$

onde

$$K_{ij} = w_{ij} 4\pi \rho_j^2 \frac{\sin(q_i r_j)}{q_i r_j} \quad (9.7)$$

Portanto, ambas as funções de correlação podem ser obtidas de dados experimentais. Aqui serão consideradas funções de ativação representadas em termos de tangentes hiperbólicas, determinando para cada caso as formas funcionais que sejam mais adequadas. Desta forma, para as funções de distribuição radial pode-se definir

$$f = c_1 \frac{\tanh(u) + 1}{2} - 1 \quad (9.8)$$

de modo que o resultado obtido obedeça  $g(r) \geq 0$  e com  $c_1$  sendo uma constante que deve ser ajustada para se recuperar os picos da função com os valores corretos. Para a função de correlação direta, defini-se

$$f = c_2 \tanh(u) \quad (9.9)$$

uma vez que esta função possui tanto valores positivos quanto negativos.

### 9.3 Argônio líquido

O resultado para o fator de estrutura obtido pelo espalhamento de nêutrons para o Argônio líquido a 85 K por J. L. Yarnell e colaboradores[11] é apresentado na Figura 9.2. O método sugerido por eles consiste em estender e suavizar os dados de  $S(q)$  com auxílio da dinâmica molecular, aplicar a transformada de Fourier inversa para se obter  $g(r)$ , suavizando a função quando necessário, e então aplicar a transformada de Fourier novamente para recalculer  $S(q)$ . O processo é repetido até que haja convergência. Nesse sentido, como os dados experimentais são alterados, perde-se o conceito de problema inverso. Neste trabalho será utilizado a RNH sem nenhum tratamento prévio dos dados experimentais.

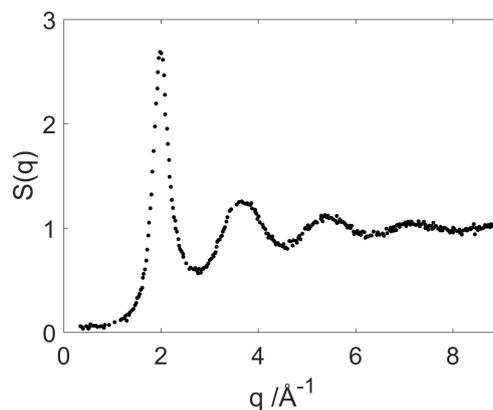


Figura 9.2: Fator de estrutura para argônio líquido a 85 K.

O vetor  $s$ , contendo os dados experimentais, possui dimensão 132 e o vetor  $f$ , contendo a informação da função de distribuição radial, foi definido com dimensão 60. A matriz  $K$ , com elementos calculados de acordo com a equação (9.7), tem dimensão  $132 \times 60$ . Neste caso tem-se o número de condição da matriz igual a  $4,33 \times 10^{26}$ . Como a RNH consiste em um conjunto de equações diferenciais para serem resolvidas é necessário fornecer uma condição inicial para se propagar a solução. Na Figura (9.3) estão representadas as soluções à esquerda considerando-se a condição inicial igual ao fator de Boltzmann, i.e.  $g(r)_{\text{ini}} = e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}$ , o resultado para baixas densidades, com  $U(r)$  representado pelo potencial de Lennard-Jones para o par Ar-Ar e à direita tomando como condição inicial uma constante igual a 1, resultado do limite da função de distribuição radial para longas distâncias.

Nota-se que os resultados obtidos são próximos ao apresentado por J. L. Yarnell e colaboradores, porém sem a necessidade de nenhum tratamento prévio dos dados experimentais. Isto sugere a RNH como um método robusto para a solução deste tipo de problema. Outro ponto

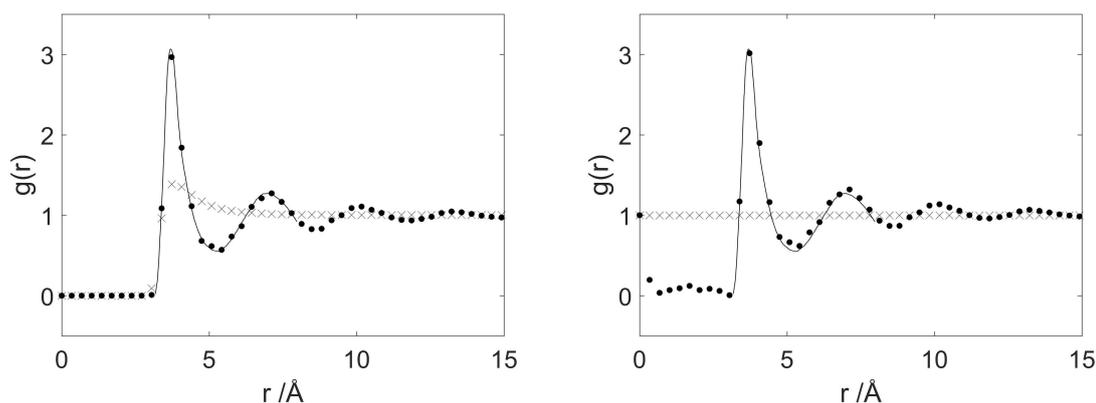


Figura 9.3: Condição inicial (x) utilizada para solução das equações de Hopfield, resultado apresentado por Yarnell *et al* (—) e obtido neste trabalho (●).

que deve ser ressaltado é que mesmo uma condição inicial simples, i.e.  $g(r)_{\text{ini}} = 1$ , é suficiente para a obtenção de bons resultados.

#### 9.4 Gálio líquido

Nesta seção o será realizado o estudo do gálio líquido a 959 K. À esquerda na Figura 9.4 está apresentado os dados previamente tratados para o fator de estrutura e à direita estão os resultados para a função de distribuição radial obtidas através de dinâmica molecular obtida por M. C. Bellisent-Funel e colaboradores[12] e por meio da RNH neste trabalho, juntamente com a condição inicial utilizada.

O método utilizado na referência [12] consiste em suavização dos dados experimentais, nas regiões necessárias, e o melhor resultado foi obtido para um  $S(q)$  corrigido para uma região estendida de  $q$ .

Para o resultado obtido no presente trabalho observa-se um pequeno pico antes do primeiro pico para  $g(r)$ . Isto pode ser decorrente de erros nos dados para os valores maiores de  $q$  ou da necessidade de um intervalo maior de dados para se realizar a inversão. Porém, como antes do primeiro pico sabe-se que  $g(r) = 0$ , esta anomalia não representa um problema relevante. Outro ponto a ser destacado é que para uma condição inicial simples, i.e.  $g(r)_{\text{ini}}$  representado por uma função de Heaviside, recupera-se a  $g(r)$  com grande precisão.

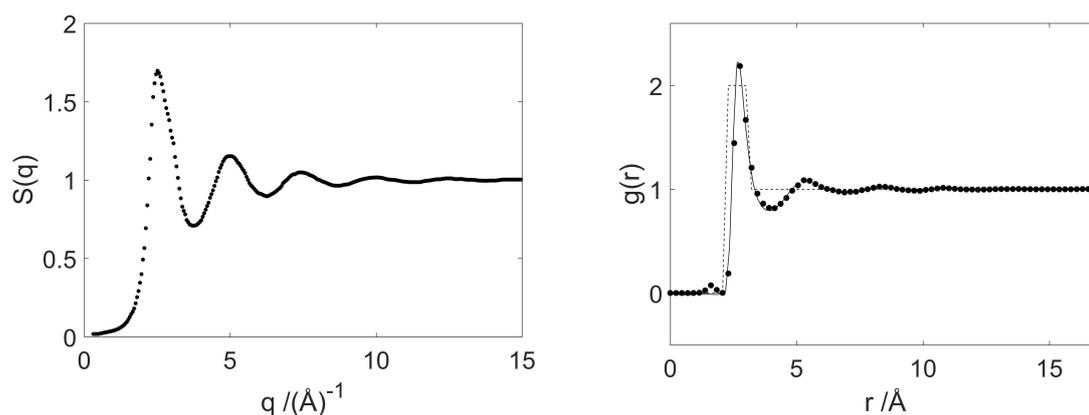


Figura 9.4: Dados para o fator de estrutura (esquerda) e  $g(r)$  obtido por dinâmica molecular (—), neste trabalho (●) e condição inicial considerada (- -).

## 9.5 Neônio líquido

Os dados necessários para realizar a inversão neste trabalho estão representados na Figura 9.5. O fator de estrutura foi obtido e tratado previamente por L. A. de Graaf e B. Mozer[13], o processo de suavização foi feito realizando-se um ajuste por mínimos quadrados.

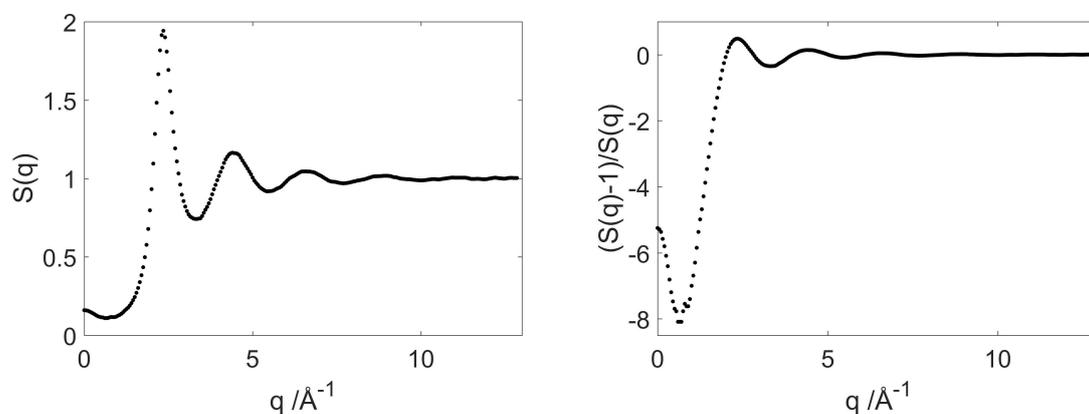


Figura 9.5: Dados experimentais utilizados para se realizar a inversão.

Os resultados para  $g(r)$  e  $C(r)$  obtidos por meio da RNH utilizando-se uma função degrau como condição inicial estão representadas na Figura 9.6, juntamente com os resultados apresentados na referência [13].

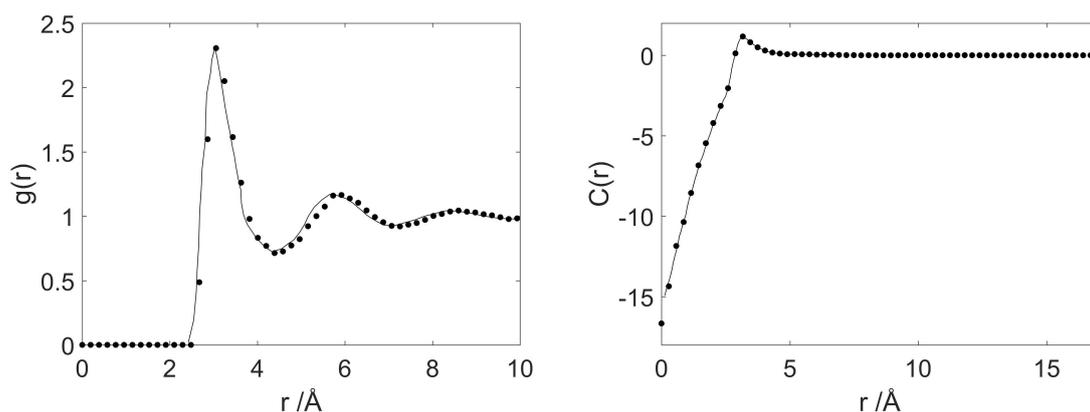


Figura 9.6: Dados para  $g(r)$  (esquerda) e  $C(r)$  (direita) obtido no trabalho de de Graaf e Mozer (—), neste trabalho (●).

É interessante notar que foram obtidas as duas incógnitas presentes na equação integral de Ornstein-Zernike. Desta forma, a RNH é uma alternativa para a solução deste problema a partir de dados experimentais e que não se restringe às limitações impostas pelas relações de fecho ou por um potencial modelo. Para ilustrar este ponto, a comparação destes resultados com aqueles obtidos resolvendo-se a equação integral de Ornstein-Zernike nas aproximações de PY e HNC estão apresentadas nas Figuras 9.7 e 9.8.

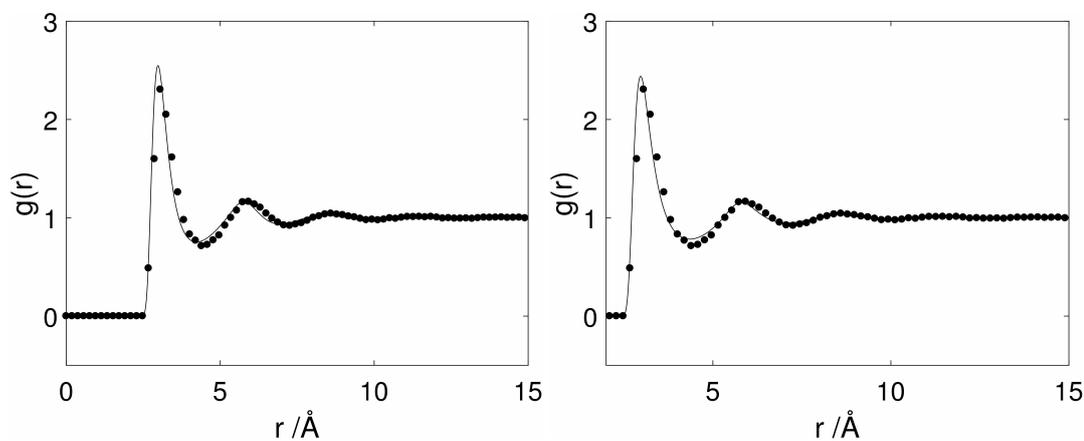


Figura 9.7: Função de distribuição radial para relação de fecho PY (esquerda) e para relação de fecho HNC (direita) para o Ne considerando o potencial de Lennard-Jones (—) e os resultados obtidos neste trabalho (●).

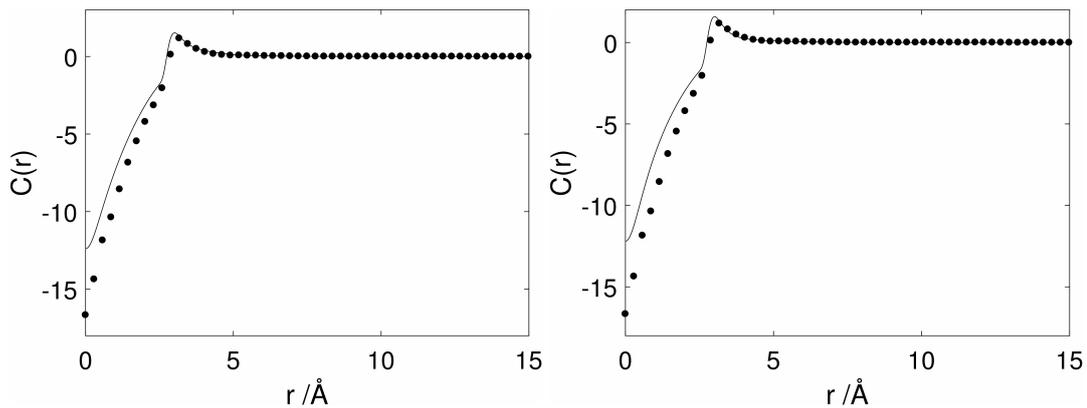


Figura 9.8: Função de distribuição direta para relação de fecho PY (esquerda) e para relação de fecho HNC (direita) para o Ne considerando o potencial de Lennard-Jones (—) e os resultados obtidos neste trabalho (●).

Portanto, a RNH pode ser tomada como um método robusto para a obtenção das soluções para a equação de Ornstein-Zernike quando dados experimentais para  $S(q)$  estão disponíveis.

## 9.6 Funções de distribuição radial parciais para um sistema multicomponente: $\text{GeSe}_3$

Nesta seção será feita a análise para o sólido vítreo  $\text{GeSe}_3$ . Os dados para os fatores de estrutura parciais obtidos por P. S. Salmon e colaboradores[14, 15] utilizados aqui para a realização da inversão encontram-se representados na Figura 9.9. Ao lado esquerdo estão apresentados os dados recalculados a partir dos resultados finais obtidos por P. S. Salmon e colaboradores e ao lado direito, aqueles obtidos experimentalmente.

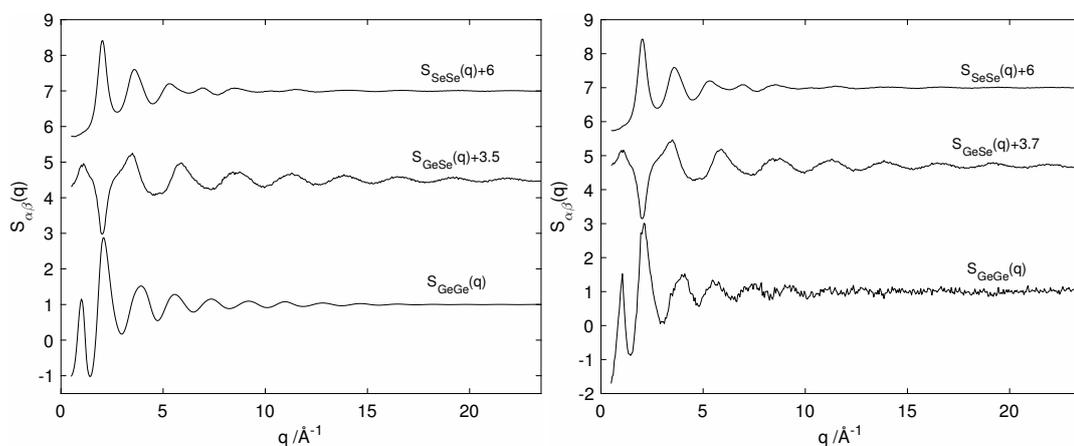


Figura 9.9: Fatores de estrutura parciais recalculados (esquerda) e experimentais (direita).

Inicialmente serão considerados os dados recalculados. Os valores para  $S_{\nu\mu}(q)$  foram obtidos considerando-se a aproximação de T. E. Farber e J. M. Ziman.[16] Desta forma, o

problema se resume em realizar a inversão considerando a equação (3.17) para cada par.

Assumindo que não se tenha nenhuma informação prévia sobre as funções de distribuição radial parciais para este sistema, será dada como condição inicial para todos os pares a seguinte função

$$g(r)_{\text{ini}} = \frac{1 + \tanh(2(r - 1))}{2} \quad (9.10)$$

garantindo assim o comportamento correto para  $g(r)$  nos limites de  $r \rightarrow 0$  e  $r \rightarrow \infty$ . Os resultados para o par Ge-Ge está apresentado na Figura 9.10. A partir da primeira condição inicial utilizada, lado esquerdo, obteve-se uma solução que apresenta oscilações em torno de  $g(r) = 1$  para grandes valores de  $r$ . Porém, a partir deste resultado foi possível propor uma segunda condição inicial, lado direito, para a qual foi obtido uma solução com o valor limite correto.

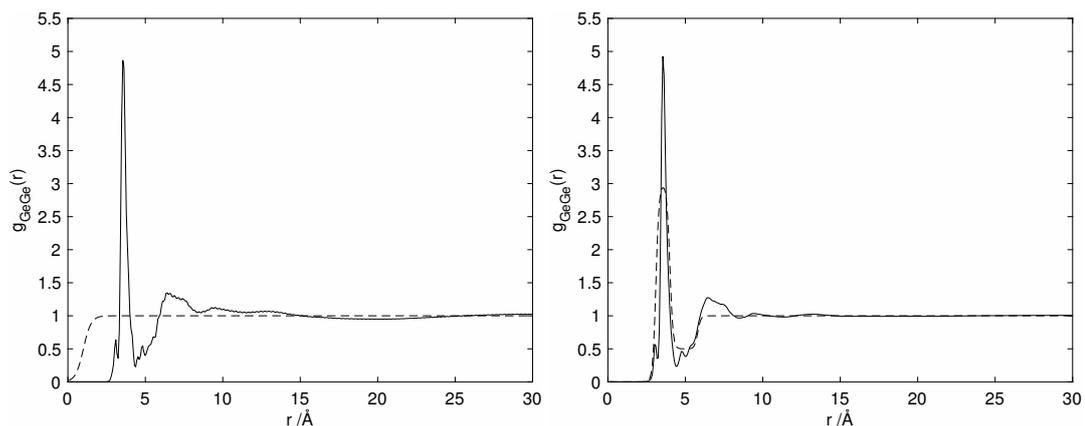


Figura 9.10: Função de distribuição radial para o par Ge-Ge: (linha cheia) solução obtida; (linha tracejada) condição inicial utilizada.

Para o par Ge-Se foi necessário realizar este procedimento oito vezes, das quais o primeiro, segundo, quinto e oitavo resultados estão apresentados na Figura 9.11. Um número maior de cálculos foi necessário já que, diferentemente do caso anterior, o primeiro resultado obtido não garante a ausência ou presença de um pico menor antes do daquele de maior intensidade ( $r < 2 \text{ \AA}$ ). Adicionalmente, inicialmente também foi obtido o resultado com oscilação ao redor do limite de  $g(r) = 1$ .

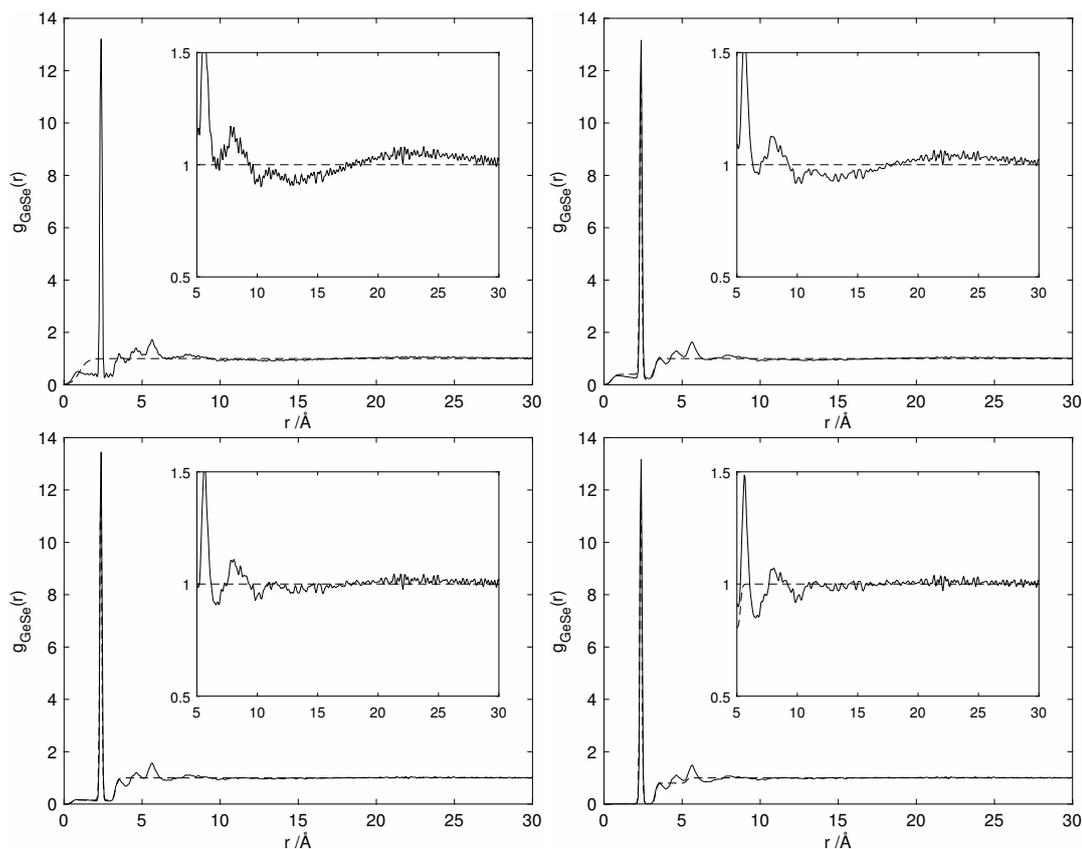


Figura 9.11: Radial distribution function for the pair Ge-Se: (full line) solution acquired; (dashed line) initial condition used.

Portanto, realizando-se o ajuste das condições iniciais baseando-se nos resultados de cada cálculo anterior foi possível observar a função antes do pico de maior intensidade convergindo para zero e o limite para grandes valores de  $r$  convergindo para o valor correto. As mesmas observações foram feitas para o par Se-Se, como apresentado na Figura 9.12 para o primeiro, segundo, sexto e oitavo resultados. Os valores para a função erro em cada caso estão apresentadas na Tabela 9.1.

Tabela 9.1: Resultados para a função erro para cada caso apresentado utilizando-se os dados recalculados por P. S. Salmon e colaboradores.

Par	$\frac{1}{2} \ \mathbf{Kf} - \mathbf{s}\ _2^2$
Ge-Ge	$6,3324 \times 10^{-4}$
Ge-Se	0,0297
Se-Se	0,0026

A diferença considerável observada para o par Ge-Ge se deve ao fato de que P. S. Salmon e seus colaboradores realizaram uma suavização dos dados experimentais para este par, uma vez que estes continham ruídos com grandes amplitudes.

Os primeiros resultados para todos os pares apresentaram oscilações para grandes valores de  $r$ . Porém, foi possível corrigir este comportamento redefinindo-se a condição inicial e

repetindo os cálculos. As pequenas flutuações observadas para os pares Ge-Se e Se-Se estão de acordo com os ruídos contidos nos dados para  $S_{GeSe}(q)$  e  $S_{SeSe}(q)$ .

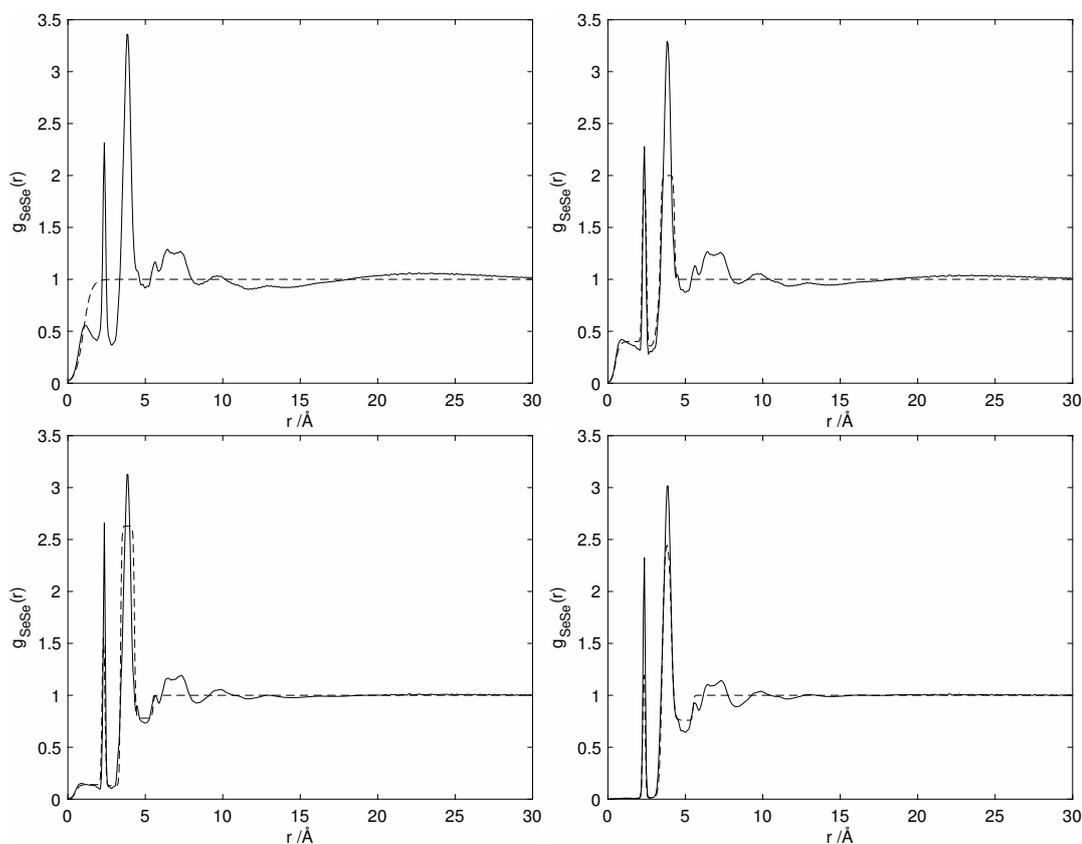


Figura 9.12: Radial distribution function for the pair Se-Se: (full line) solution acquired; (dashed line) initial condition used.

As soluções obtidas neste trabalho estão comparadas com aquelas apresentadas por P. S. Salmon e colaboradores na Figura 9.13, demonstrando que foi possível obter resultados precisos.

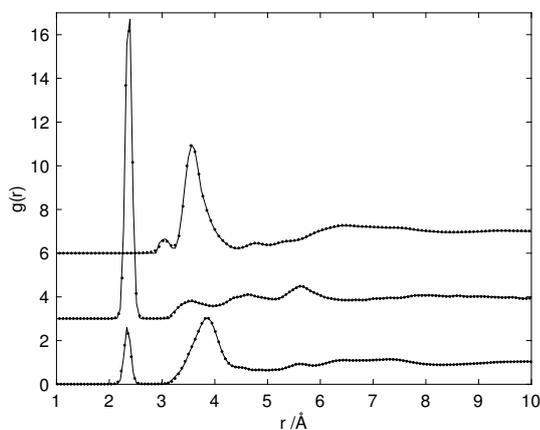


Figura 9.13: Funções de distribuição parciais: (pontos) obtidas neste trabalho; (linha cheia) obtidas por P. S. Salmon e colaboradores. Os dados para os pares Se-Se, Ge-Se e Ge-Ge estão deslocados de um fator de 0, 3 e 6, respectivamente.

A última condição inicial determinada foi também utilizada para se realizar a inversão dos dados experimentais, apresentados ao lado direito da Figura 9.9. Os resultados estão representados na Figura 9.14, onde observa-se grandes oscilações para o par Ge-Ge devido aos ruídos nos dados. Porém, o comportamento da solução está de acordo com aquele obtido anteriormente. Para os outros pares, obteve-se resultados com boa concordância.

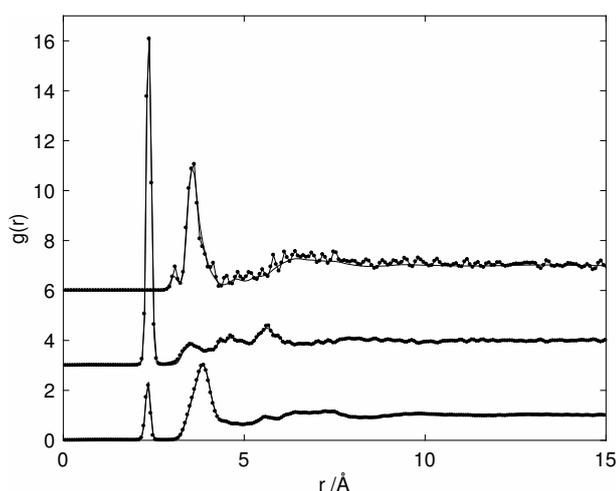


Figura 9.14: Funções de distribuição parciais: (pontos com linhas) obtidas neste trabalho utilizando-se os dados experimentais; (linha cheia) obtidas por P. S. Salmon e colaboradores. Os dados para os pares Se-Se, Ge-Se e Ge-Ge estão deslocados de um fator de 0, 3 e 6, respectivamente.

Os fatores de estrutura parciais recalculados neste trabalho, os experimentais e aqueles recalculados por P. S. Salmon e colaboradores estão comparados na Figura 9.15 e na Tabela 9.2.

Tabela 9.2: Função erro calculada utilizando-se os resultados obtidos por P. S. Salmon e colaboradores e aqueles recuperados neste trabalho utilizando-se os dados experimentais.

Par	$\Phi(\mathbf{f})$ P. S. Salmon e colaboradores	$\Phi(\mathbf{f})$ neste trabalho
Ge-Ge	2,2170	0,6740
Ge-Se	0,1515	0,0382
Se-Se	0,0127	0,0063

Os valores da norma do erro para  $S_{GeGe}(q)$  não podem ser diretamente comparados, uma vez que P. S. Salmon e colaboradores utilizaram dados suavizados e aqui considerou-se os dados com grandes erros experimentais. Desta forma, os valores maiores para  $\Phi(\mathbf{f})$  são justificados em ambas as abordagens.

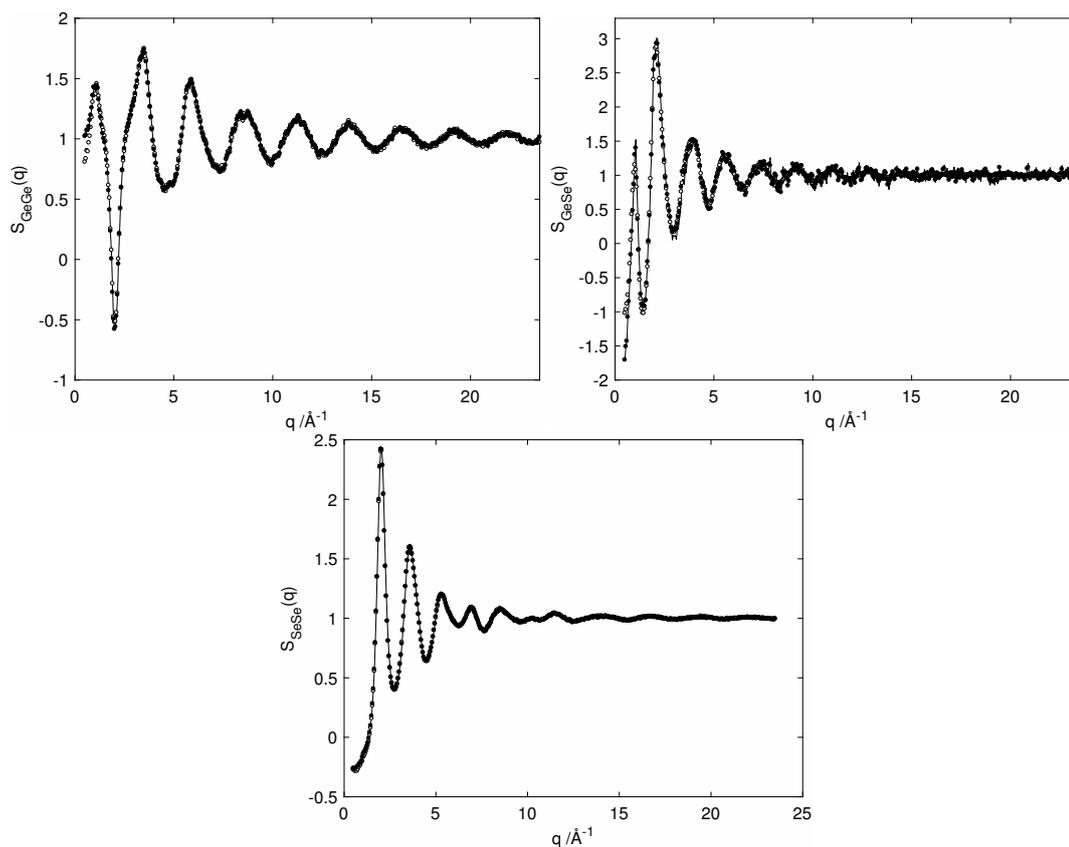


Figura 9.15: Fatores de estrutura parciais: (linha cheia) dados experimentais; (círculos brancos) recalculados por P. S. Salmon e colaboradores; (círculos pretos) recalculados neste trabalho a partir dos dados experimentais.

A partir dos dados apresentados na Tabela 9.2 e Figura 9.15 percebe-se que fatores de estrutura estáticos recalculados neste trabalho estão em maior concordância do que aqueles obtidos na referência [14].

Comparando-se o método da Rede Neural de Hopfield para líquidos puros monoatômicos e um sólido vítreo multicomponente, a única diferença observada é a necessidade de se realizar os cálculos mais vezes, ajustando-se a condição inicial.

## 9.7 Conclusões

Neste capítulo foi introduzido método da Rede Neural de Hopfield como uma alternativa de solução para o problema inverso envolvendo dados experimentais para o fator de estrutura estático. Foi observado que para este caso não há a necessidade de um tratamento prévio dos dados, economizando esforço computacional e evitando qualquer variação nos resultados obtidos decorrente de aproximações no ajuste.

Além disso, a partir do mesmo conjunto de dados experimentais é possível obter tanto a função de distribuição radial quanto a função de correlação direta. Ou seja, a partir de dados experimentais é possível se obter as soluções para a equação de Ornstein-Zernike sem a necessidade de supor uma relação de fecho ou um modelo para a função de energia potencial.

O método da RNH foi também aplicado para se resolver o problema inverso considerando-se dados para um sólido vítreo multicomponente. Foi observado que mesmo em casos mais complexos é possível obter resultados precisos, necessitando apenas realizar contas de modo consecutivo ajustando-se as condições iniciais. Evidenciando ainda mais a robustez do método para este tipo de aplicação.

## Bibliografia

- [1] BELSLEY, David A.; KUH, Edwin; WELSCH, Roy E. **Regression diagnostics: Identifying influential data and sources of collinearity**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [2] LEON, Steven J. **Linear algebra with applications**. New York: Prentice Hall, 2010.
- [3] TIKHONOV, Andrei Nikolaevich; GONCHARSKY, Aleksandr Vladimirovich; STEPANOV, Viatcheslav Vasilievitch; YAGOLA, Anatoly G. **Numerical methods for the solution of ill-posed problems**. Berlin: Springer, 2013.
- [4] HOPFIELD, John J. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA**, v. 79, n. 8, p. 2554–2558, 1982.
- [5] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro; ALVES, Márcio Oliveira; GONÇALVES, Cayo Emilio Monteiro. Neural network in the inverse problem of liquid argon structure factor: from gas-to-liquid radial distribution function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 139, n. 2, p. 29, 2020.
- [6] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Indirect Solution of Ornstein-Zernike Equation Using the Hopfield Neural Network Method. **Brazilian Journal of Physics**, v. 50, n. 5, p. 489-494, 2020.
- [7] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Radial distribution function for liquid gallium from experimental structure factor: a Hopfield neural network approach. **Journal of Molecular Modeling**, v. 26, n. 8, p. 1-5, 2020.
- [8] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro. Partial radial distribution functions for a two-component glassy solid, GeSe<sub>3</sub>, from scattering experimental data using an artificial intelligence framework. **Journal of Molecular Modeling**, v. 28, n. 4, p. 1-7, 2022.
- [9] HOPFIELD, John J.; TANK, David W. “Neural” computation of decisions in optimization problems. **Biological cybernetics**, v. 52, n. 3, p. 141-152, 1985.
- [10] BRAGA, João Pedro; de ALMEIDA, Marcelo Barros; BRAGA, Antônio de Pádua; BELCHIOR, Jadson Cláudio. Hopfield neural network model for calculating the potential energy function from second virial data. **Chemical Physics**, v. 260, n. 3, p. 347-352, 2000.
- [11] YARNELL, J. L.; KATZ, M. J.; WENZEL, R. G.; KOENIG, S. H. Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K. **Physical Review A**, v. 7, n. 6, p. 2130, 1973.
- [12] BELLISSENT-FUNEL, M. C.; CHIEUX, P.; LEVESQUE, D.; WEIS, J. J. Structure factor and effective two-body potential for liquid gallium. **Physical Review A**, v. 39, n. 12, p.

6310, 1989.

- [13] DE GRAAF, L. A.; MOZER, B. Structure study of liquid neon by neutron diffraction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 10, p. 4967-4973, 1971.
- [14] ROWLANDS, Ruth F.; ZEIDLER, Anita; FISCHER, Henry E.; SALMON, Philip S. Structure of the intermediate phase glasses GeSe<sub>3</sub> and GeSe<sub>4</sub>: The deployment of neutron diffraction with isotope substitution. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 133, 2019
- [15] SALMON, Philip S.; ZEIDLER, Anita. Data sets for the Frontiers in Materials article entitled “Structure of the intermediate phase glasses GeSe<sub>3</sub> and GeSe<sub>4</sub>: The deployment of neutron diffraction with isotope substitution”. 2019.
- [16] FABER, T. E.; ZIMAN, J. M. A theory of the electrical properties of liquid metals: III. The resistivity of binary alloys. **Philosophical Magazine**, v. 11, n. 109, p. 153-173, 1965.

## 10 A REDE NEURAL DE HOPFIELD-GÂTEAUX LINEAR

### 10.1 Introdução

No capítulo anterior foi apresentado o método da RNH para a solução de problemas inversos, aplicando ao caso particular de se obter as funções de correlação direta e de distribuição radial a partir de dados experimentais para o fator de estrutura estático. Neste capítulo as equações de Hopfield serão obtidas utilizando-se a derivada de Gâteaux, que generaliza algumas definições da derivada usual.

A derivada de ordem fracionária pode ser definida de diversas formas. Para uma revisão histórica e teórica sobre este assunto sugere-se ao leitor as referências.[1–3] Entretanto, diversas definições propostas não garantem todas as propriedades conhecidas no cálculo usual, como por exemplo a derivada de constantes ser zero ou a regra da cadeia. Isto impõe dificuldades quando se tenta conciliar estas formulações para o cálculo fracionário com problemas físicos e químicos.

Uma definição extensamente utilizada na literatura é aquela proposta por Caputo,[4–6] apesar desta não obedecer a regra da cadeia. Por este motivo, a derivada de Caputo não poderia ser utilizada na dedução das equações de Hopfield. Mesmo com esta limitação, ela tem sido aplicada dentro do contexto das Redes Neurais de Hopfield.[7–10] Nestes casos considera-se a equação usual e altera-se a derivada de ordem inteira pela de ordem fracionária.

Uma outra definição que garante as propriedades usuais do cálculo foi proposta por R. Khalil e colaboradores, denominada de Derivada Fracionária Conformal (DFC).[11] Como esta definição é um caso particular para a Derivada Linear Estendida de Gâteaux (DLEG),[12] as equações de Hopfield podem ser rigorosamente estabelecidas de um modo mais geral. Sendo assim, a garantia da minimização da função erro é naturalmente obtida. Esta forma mais geral será denominada aqui de Redes Neurais de Gâteaux-Hopfield (RNGH).

Neste capítulo serão introduzidos os conceitos necessários para se o desenvolvimento do trabalho. Então, a DLEG será utilizada para se obter as equações de Hopfield, de modo análogo àquele apresentado no capítulo anterior. A solução para uma equação integral de Fredholm de primeiro tipo será obtida para se testar o método e então o problema inverso envolvendo os dados de espalhamento de nêutrons será feito dentro do novo formalismo. Para se resolver estes problemas é necessário definir na DLEG uma função  $\psi$ . Neste trabalho, esta será definida

de modo que se obtenha uma equação similar à CFD, porém sem a limitação no termo referente à ordem da derivada fracionária. O método desenvolvido se mostra como uma melhoria das Redes de Hopfield usuais, uma vez que se obtém a convergência mais rapidamente.

## 10.2 Derivada de Gâteaux

A Derivada Linear e Extendida de Gâteaux (DLEG) é definida como[12]

$$df^{\text{leg}}(t; \psi) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(t + \epsilon\psi(t, \alpha)) - f(t)}{\epsilon} \quad (10.1)$$

se  $f(t)$  e  $g(t)$  são funções diferenciáveis nesta definição e  $\lambda$ ,  $a$  e  $b$  constantes, esta derivada obedece as regras

1.  $d(af + bg)^{\text{leg}}(t; \psi) = ad(f)^{\text{leg}}(t; \psi) + bd(g)^{\text{leg}}(t; \psi)$
2.  $d(\lambda)^{\text{leg}}(t; \psi) = 0$
3.  $d(fg) = gd(f)^{\text{leg}}(t; \psi) + fd(g)^{\text{leg}}(t; \psi)$
4.  $d\left(\frac{f}{g}\right)^{\text{leg}}(t; \psi) = \frac{gd(f)^{\text{leg}}(t; \psi) - fd(g)^{\text{leg}}(t; \psi)}{g^2}$

Neste trabalho serão consideradas somente funções no espaço euclidiano. Seja  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$  uma função diferenciável na definição DLEG no conjunto de variáveis  $\mathbf{t} = (t_1, t_2, \dots, t_n) \in T \subset \mathbb{R}^n$ , esta pode ser representada como  $\mathbf{f} = (f_1, f_2, \dots, f_m) \in \mathbb{R}^m$ . Seja  $\psi(t, \alpha) : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^n$  com  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Então, a DLEG é dada por[12]

$$d\mathbf{f}^{\text{leg}}(t; \psi) = (\langle \nabla f_1, \psi(t, \alpha) \rangle, \langle \nabla f_2, \psi(t, \alpha) \rangle, \dots, \langle \nabla f_m, \psi(t, \alpha) \rangle) \quad (10.2)$$

onde  $\nabla f_j = \left( \frac{\partial}{\partial t_1}, \frac{\partial}{\partial t_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial t_n} \right) f_j$  e  $\langle \nabla f_j, \psi(t, \alpha) \rangle$  representa o produto escalar de  $\nabla f_j$  com  $\psi(t, \alpha)$ . Neste trabalho serão consideradas funções  $f$  tais que  $f_j = f_j(t)$  para  $t \in \mathbb{R}$ , ou seja  $n = 1$ . Tem-se da equação (10.2) que para este caso

$$d(\mathbf{f})^{\text{leg}}(t; \psi) = \psi \frac{d\mathbf{f}}{dt} \quad (10.3)$$

Se  $\psi$  for definido como  $t^{1-\alpha}$  com  $\alpha \leq 1$  recupera-se a definição para a Derivada Fracionária Conformacional (DFC) proposta por R. Khalil e colaboradores. Dada uma função  $f : \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}$ , sua DFC de ordem  $\alpha \in (0, 1]$  é dada por

$$T_\alpha(f(t)) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(t + \epsilon t^{1-\alpha}) - f(t)}{\epsilon} \quad (10.4)$$

A equação (10.3) será útil para a dedução das equações no método da Rede Neural de Hopfield-Gâteaux (RNHG). Considerando-se duas funções  $f : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}^m$  e  $g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^p$ , tal que  $f \circ g : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ . Se  $n = 1$  pode-se escrever utilizando-se a regra da cadeia que

$$d(\mathbf{f}(\mathbf{g}(t)))^{leg}(t; \psi) = \psi \left( \frac{\partial f_1}{\partial g_1} \frac{\partial g_1}{\partial t} + \frac{\partial f_1}{\partial g_2} \frac{\partial g_2}{\partial t} + \dots + \frac{\partial f_1}{\partial g_p} \frac{\partial g_p}{\partial t}, \dots, \right. \\ \left. \frac{\partial f_m}{\partial g_1} \frac{\partial g_1}{\partial t} + \frac{\partial f_m}{\partial g_2} \frac{\partial g_2}{\partial t} + \dots + \frac{\partial f_m}{\partial g_p} \frac{\partial g_p}{\partial t} \right) \quad (10.5)$$

Este resultado pode ser generalizado e esta propriedade será utilizada mais a frente.

### 10.3 Rede Neural de Hopfield-Gâteaux

As equações de Hopfield-Gâteaux serão obtidas nesta seção e será considerado somente o caso de problemas lineares, como os apresentados no capítulo anterior. De modo semelhante, defini-se a função energia como

$$\Phi(t) = \frac{1}{2} \|\mathbf{Kf} - \mathbf{g}\|^2 \quad (10.6)$$

com  $\mathbf{f} = \mathbf{f}(t)$ . Observando que  $\Phi(t)$  é uma função composta. Seja  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^p$  e  $\Phi : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$ , então  $\Phi$  é uma função composta de  $\Phi$  e  $f$  tal que  $\Phi \circ f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ . Sob a definição da DLEG tem-se para um problema com dois neurônios que

$$d(\Phi(t))^{leg}(t; \psi) = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f_1} \right)_{f_2} d(f_1(t))^{leg}(t; \psi) + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f_2} \right)_{f_1} d(f_2(t))^{leg}(t; \psi) \quad (10.7)$$

na qual a equação (10.5) foi utilizada com  $n = 1$ ,  $p = 2$  e  $m = 1$ . Para que a função energia seja monotonicamente decrescente no tempo, tem-se que impor  $d(\Phi(t))^{leg}(t; \psi) < 0$ . Para satisfazer esta condição é necessário definir

$$\begin{aligned}
d(f_1(t))^{leg}(t; \psi) &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f_1} \right)_{f_2} \\
d(f_2(t))^{leg}(t; \psi) &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f_2} \right)_{f_1}
\end{aligned} \tag{10.8}$$

Como no método HNN usual tem-se  $f_1 = f(u_1(t))$ , com  $f$  e  $u$  possuindo os significados usuais.

$$\begin{aligned}
d(\Phi(t))^{leg}(t; \psi) &= \psi \left[ \frac{d\Phi}{df_1} \frac{df_1}{du_1} \frac{du_1}{dt} + \frac{d\Phi}{df_2} \frac{df_2}{du_2} \frac{du_2}{dt} \right] = \\
\frac{d\Phi}{df_1} \frac{df_1}{du_1} d(u_1(t))^{leg}(t; \psi) &+ \frac{d\Phi}{df_2} \frac{df_2}{du_2} d(u_2(t))^{leg}(t; \psi)
\end{aligned} \tag{10.9}$$

Como  $\frac{df}{du} > 0$ , tem-se que

$$\begin{aligned}
d(u_1(t))^{leg}(t; \psi) &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f_1} \right)_{f_2} \\
d(u_2(t))^{leg}(t; \psi) &= - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial f_2} \right)_{f_1}
\end{aligned} \tag{10.10}$$

Da equação (10.6) retira-se que

$$\Phi(t) = \frac{1}{2} [(K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1)^2 + (K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)^2] \tag{10.11}$$

Portanto

$$\begin{aligned}
d(u_1(t))^{leg}(t; \psi) &= -K_{11} (K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1) - K_{21} (K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2) \\
d(u_2(t))^{leg}(t; \psi) &= -K_{12} (K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1) - K_{22} (K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)
\end{aligned} \tag{10.12}$$

O conjunto de equações de (10.12) pode ser reescrito na forma matricial, de modo que será válido para qualquer dimensão, como

$$d(\mathbf{u}(t))^{leg}(t; \psi) = -\mathbf{K}^T \mathbf{K} \mathbf{f} + \mathbf{K}^T \mathbf{g} \tag{10.13}$$

ou ainda

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{1}{\psi} [-\mathbf{K}^T \mathbf{K} \mathbf{f} + \mathbf{K}^T \mathbf{g}] \tag{10.14}$$

Para  $\psi = 1$  retoma-se o conjunto de equações diferenciais do método RNH. Neste trabalho será utilizado  $\psi = t^{1-\alpha}$  como na definição para derivada fracionária proposta por R. Khalil e colaboradores, porém nesse contexto o parâmetro  $\alpha$  pode assumir qualquer valor no conjunto dos números reais.

Considerando a equação (10.14) e esta escolha particular para  $\psi$  é possível propagar as equações de Hopfield-Gâteaux resolvendo-se o conjunto de equações

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{1}{t^{1-\alpha}} [-\mathbf{K}^T \mathbf{K} \mathbf{f} + \mathbf{K}^T \mathbf{g}] \quad (10.15)$$

Para evitar singularidades, a condição inicial será dada em  $t_0 > 0$ .

#### 10.4 Sistema protótipo

Como um primeiro teste para validação da RNHG será considerado um problema razoavelmente simples representado por uma equação integral de Fredholm de primeira ordem,[13]

$$g(x) = \int_a^b K(x,y) f(y) dy \quad (10.16)$$

com

$$\begin{aligned} K(x,y) &= (x+y)^{-1} \\ f(y) &= y^{-1} \end{aligned} \quad (10.17)$$

Será escolhido neste caso particular  $a = 1$  e  $b = 5$ . Este problema também foi utilizado em outro trabalho para se discutir a Decomposição em Valores Singulares e a Regularização de Tikhonov.[14]

O problema foi definido de modo que a matriz  $\mathbf{K}$  tenha dimensão  $22 \times 22$ . Neste caso a condição da matriz é de  $8,1167 \times 10^{18}$ .

## 10.5 Solução numérica

Considerando a equação (10.15) o ponto fixo para este conjunto de equações diferenciais, i.e.  $\frac{d\mathbf{u}}{dt} = 0$ , é  $\mathbf{u}$  tal que

$$\mathbf{Kf}(\mathbf{u}(t)) = \mathbf{g} \quad (10.18)$$

Pode-se perceber que este resultado é independente de  $\alpha$ , mas este parâmetro irá influenciar na convergência para o ponto fixo. Para ajudar a entender esta influência pode-se considerar a solução para o conjunto de equações de Hopfield-Gâteaux pelo método de Euler,

$$\mathbf{u}_{i+1} = \mathbf{u}_i + \frac{h}{t_i^{1-\alpha}} [\mathbf{K}'\mathbf{Kf}_i - \mathbf{K}'\mathbf{g}] \quad (10.19)$$

D. Zhao e M. Luo[12] interpretaram a DLEG como uma modificação da velocidade clássica tanto em direção (para duas ou mais dimensões) quanto em magnitude. Deste ponto de vista, o conjunto de equações de Hopfield-Gâteaux podem ser interpretadas como uma modificação da taxa de aprendizagem do método de Hopfield usual, denominada daqui em diante de taxa de aprendizagem clássica.

## 10.6 Dependência da convergência em $\alpha$ e $\psi$

Dos argumentos apresentados na seção anterior é possível estimar a dependência da convergência em  $\alpha$  e  $\psi$ . Para  $\psi = t^{1-\alpha}$  e  $\alpha < 1$  a taxa de aprendizagem clássica será modificada de modo que irá decair com o tempo e a rede neural irá ter um rápido aprendizado no início do processo. Deste modo, se a condição inicial não for próxima o suficiente da solução exata, a rede neural irá necessitar de um tempo maior para aprender e para valores de tempo ainda maiores ela não será capaz de aprender mais, uma vez que  $\frac{1}{\psi} = 0$  para  $t \gg 0$ . Para  $\alpha > 1$  a taxa de aprendizagem será modificada para zero no início do processo, porém após um curto intervalo de tempo ela começará a aumentar até o ponto em que a rede neural aprenda totalmente sobre o processo, demandando um tempo menor do que no método RNH usual. O efeito da variação de  $\alpha$  no tempo computacional será analisado a seguir.

Os valores de  $\alpha$  e os respectivos tempos de computação para a solução do problema

protótipo estão apresentados na Tabela 10.1 e a evolução temporal da função energia para cada  $\alpha$  estão representadas na Figura 10.1. O critério de parada foi estabelecido como  $\Phi = 10^{-11}$ .

Tabela 10.1: Dependência do tempo de computação para diferentes valores de  $\alpha$ .

$\alpha$	Tempo /s
1	5,828122
1.5	2,090320
2	1,244758
2.5	0,887580
3	0,706472
3.5	0,659272
4	0,509641
6	0,356831
8	0,298397
10	0,263862

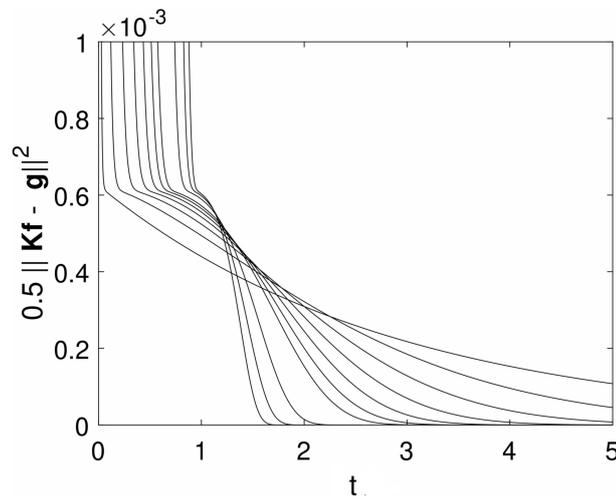


Figura 10.1: Função energia para  $\alpha$  iguais a 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 6, 8 e 10.

A representação da evolução temporal da função de ativação para  $\alpha = 1, 5$  e  $10$  estão representadas na Figura 10.2. Como previsto anteriormente, para  $\alpha > 1$  a rede neural não irá aprender no início do processo, mas após algum tempo ela rapidamente converge para o ponto fixo.

Para este caso particular, observou-se um tempo de computação 22 vezes menor para  $\alpha = 10$ , quando comparado com  $\alpha = 1$ . Na Figura 10.1 também é possível observar um limite para o tempo de aprendizagem na medida em que  $\alpha$  aumenta.

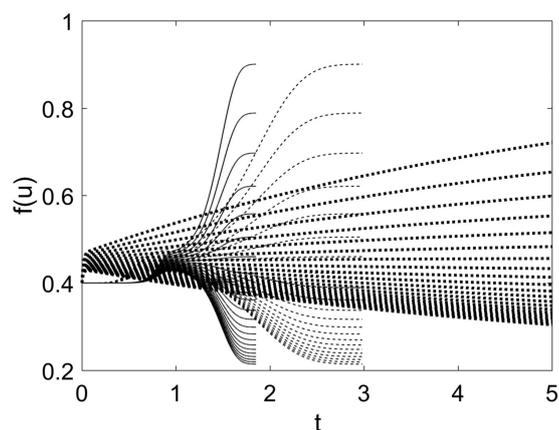


Figura 10.2: Evolução temporal da função de ativação para  $\alpha$  igual a 1 ( $\cdots$ ), 5 ( $- -$ ) and 10 ( $-$ ).

### 10.7 Aplicação ao problema inverso do argônio líquido

O fator de estrutura para o argônio líquido a 85 K, com os ruídos experimentais, tratado no capítulo anterior será novamente considerado para se realizar a inversão utilizando-se o novo método proposto neste capítulo. Os resultados, considerando o vetor  $r$  com dimensão 60, estão apresentados na Figura 10.3.

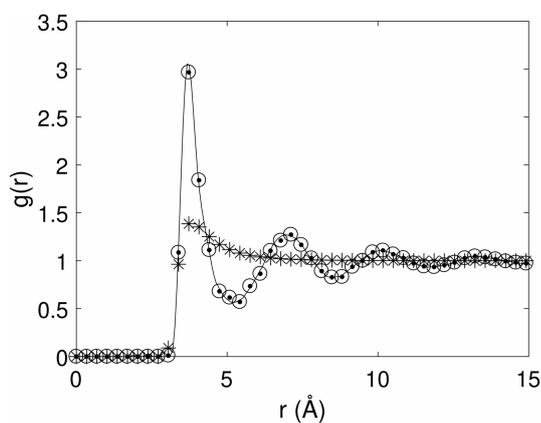


Figura 10.3: Resultados obtidos pela RNHG ( $\circ$ ), pela RNH[15] ( $\bullet$ ), condição inicial ( $*$ ) e o apresentado por J. L. Yarnell e colaboradores[16] ( $-$ ).

Observa-se que todas as soluções convergem para o mesmo resultado, dada a mesma condição inicial, como esperado. A evolução da função energia para valores distintos de  $\alpha$  estão apresentados na Figura 10.4.

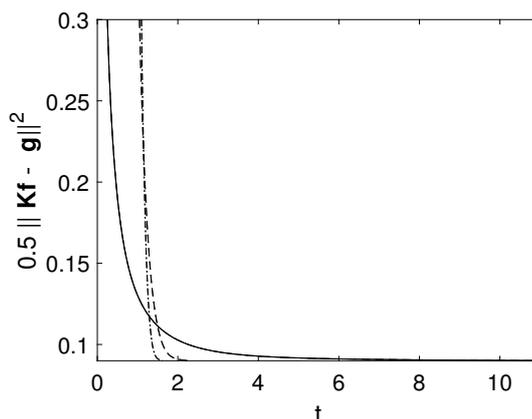


Figura 10.4: Evolução temporal da função energia para  $\alpha$  igual a: (—) 1; (- -) 5; (-·) 10.

Os tempos para computação destes resultados para  $\alpha = 1, 5$  e  $10$  foram, respectivamente 6 minutos, 1 minuto e 45 segundos. Portanto a RNHG é um método ainda mais robusto do que o método RNH usual, uma vez que os mesmos resultados são obtidos com um menor esforço computacional. O método de solução numérica ainda pode ser melhorado fazendo a extensão do método de Euler para o de Runge-Kutta de quarta ordem.

## 10.8 Conclusões

Neste capítulo foi proposto uma generalização para a Rede Neural de Hopfield, na qual a taxa de aprendizagem clássica é modulada pelo parâmetro  $\alpha$ , presente na Derivada Linear e Extendida de Gâteaux. Observou-se uma diminuição considerável no tempo computacional para a solução tanto do problema protótipo quanto para o tratamento de dados experimentais contendo ruídos. Ou seja, da mesma forma que a RNH usual não necessita de um tratamento prévio do conjunto de dados experimentais, a RNHG também não necessita.

É interessante notar que uma redução significativa para o problema inverso do argônio líquido foi observada, passando de 6 minutos para 45 segundos ao se considerar  $\alpha = 10$ . Neste caso foram considerados 60 pontos para o vetor  $r$ , o que significa que foram resolvidas 60 equações diferenciais acopladas. Esta redução do tempo de computação é ainda mais importante em problemas onde há a necessidade de se considerar vetores com dimensões maiores, onde a RNH levaria ainda mais tempo retornar o resultado. Portanto, esta generalização se mostra um método ainda mais robusto para a solução de problemas inversos.

## Bibliografia

- [1] PODLUBNY, Igor. Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications. New York: Elsevier, 1998.
- [2] KENNETH S. Miller; ROSS, Bertram. An introduction to the fractional calculus and fractional differential equations. New York: Wiley, 1993.
- [3] TARASOV, Vasily E. Review of some promising fractional physical models. **International Journal of Modern Physics B**, v. 27, n. 09, p. 1330005, 2013.
- [4] BALEANU, Dumitru; AGRAWAL, Om P. Fractional Hamilton formalism within Caputo's derivative. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 56, n. 10, p. 1087-1092, 2006.
- [5] MURIO, Diego A. Time fractional IHCP with Caputo fractional derivatives. **Computers & Mathematics with Applications**, v. 56, n. 9, p. 2371-2381, 2008.
- [6] ALMEIDA, Ricardo. A Caputo fractional derivative of a function with respect to another function. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 44, p. 460-481, 2017.
- [7] ZHANG, Shuo; YU, Yongguang; HU, Wei. Robust stability analysis of fractional-order Hopfield neural networks with parameter uncertainties. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2014, 2014.
- [8] KASLIK, Eva; SIVASUNDARAM, Seenith. Nonlinear dynamics and chaos in fractional-order neural networks. **Neural Networks**, v. 32, p. 245-256, 2012.
- [9] ZHANG, Shuo; YU, Yongguang; WANG, Hu. Mittag-Leffler stability of fractional-order Hopfield neural networks. **Nonlinear Analysis: Hybrid Systems**, v. 16, p. 104-121, 2015.
- [10] BOROOMAND, Arefeh; MENHAJ, Mohammad B. Fractional-order Hopfield neural networks. In: KÖPPEN, M.; KASABOV, N.; COGHILL, G. (eds) **Advances in Neuro-Information Processing. ICONIP 2008. Lecture Notes in Computer Science**. Berlin: Springer, 2009. v. 5506, p. 883–890. ISBN 978-3-642-02490-0.
- [11] KHALIL, Roshdi; AL HORANI, Mohammed; YOUSEF, Abdelrahman; SABABHEH, Mohammed. A new definition of fractional derivative. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 264, p. 65-70, 2014.
- [12] ZHAO, Dazhi; LUO, Maokang. General conformable fractional derivative and its physical interpretation. **Calcolo**, v. 54, n. 3, p. 903-917, 2017.
- [13] TE RIELE, Herman J. J. A program for solving first kind Fredholm integral equations by means of regularization. **Computer physics communications**, v. 36, n. 4, p. 423-432, 1985.

- [14] BRAGA, João Pedro. Numerical comparison between Tikhonov regularization and singular value decomposition methods using the L curve criterion. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 151-161, 2001.
- [15] CARVALHO, Felipe Silva; BRAGA, João Pedro; ALVES, Marcio Oliveira; GONÇALVES, Cayo Emilio Monteiro. Neural network in the inverse problem of liquid argon structure factor: from gas-to-liquid radial distribution function. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 139, n. 2, p. 29, 2020.
- [16] YARNELL, J. L.; KATZ, M. J.; WENZEL, R. G.; KOENIG, S. H. Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K. **Physical Review A**, v. 7, n. 6, p. 2130, 1973.

## 11 APLICAÇÃO DE *PHYSICS INFORMED NEURAL NETWORKS* NO ESTUDO DE LÍQUIDOS

### 11.1 Introdução

Redes neurais vêm sendo extensivamente utilizadas para aplicações em química, como por exemplo no estudo de cinética,[1–4] na previsão de propriedades físicas de materiais poliméricos[5] e de grandezas termodinâmicas.[6] As redes mais amplamente utilizadas são aquelas denominadas de *Multilayer-Perceptron* (MLP), podendo ser utilizadas para problemas de classificação ou regressão. Entretanto, recentemente outras redes vem sendo propostas como as *Thermodynamics-based Artificial Neural Networks*[7] e *Physics Informed Neural Networks* (PINN),[8] esta última sendo posteriormente estendida e denominada *Fractional Physics Informed Neural Networks*.[9]

As PINNs têm sido utilizadas para se resolver problemas de transferência de calor,[10] mecânica de fluidos,[11] fluxo de alta velocidade[12] e possuindo também aplicações na área médica.[13] Um ponto que todas estas aplicações possuem em comum é a solução de equações diferenciais. Porém, a forma como esta rede foi elaborada permite a solução de outros problemas.

Redes como a MLP já foram utilizadas no estudo da física do estado líquido por R. E. A. Goodall e A. A. Lee[14] no trabalho onde estes autores consideraram dados de simulação para realizar uma regressão. O resultado previsto pela rede foi uma função ponte que garante uma relação de fecho com resultados mais precisos do que aquelas mais comumente utilizadas, mesmo considerando outros potenciais que não foram utilizados nas simulações afim de se adquirir os dados para o treinamento da rede.

Neste capítulo serão discutidas as aplicações das PINNs para a aquisição da solução para equação de Ornstein-Zernike e o problema inverso para a obtenção da função de distribuição radial,  $g(r)$ , a partir do fator de estrutura estático,  $S(q)$ , será revisitado utilizando-se esta abordagem. Após se introduzir os conceitos necessários para o entendimento das redes MLP e PINN, os resultados preliminares serão apresentados.

## 11.2 Rede *Multilayer Perceptron* (MLP)

Uma rede MLP consiste em uma camada de entrada, uma sequência de camadas escondidas e uma camada de saída.[15] Na Figura 11.1 está representada uma rede com uma entrada, uma saída e três camadas escondidas constituídas de  $n$  neurônios totalmente conectados. Porém, o número de entradas e saídas irão variar de acordo com o problema estudado e não é necessário que todas as camadas internas tenham a mesma quantidade de neurônios e estes não precisam estar totalmente conectados.

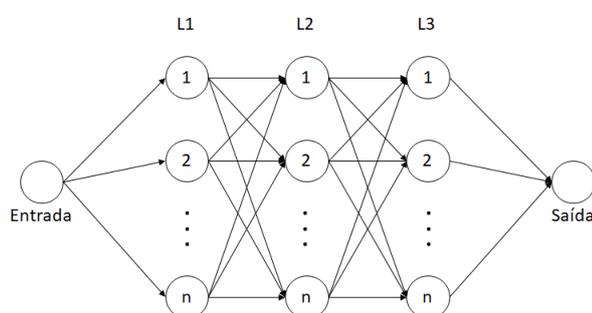


Figura 11.1: Esquema de uma rede MLP com neurônios totalmente conectados.

Cada conexão entre os neurônios representa um peso, de modo que temos para cada neurônio na camada  $L1$ .

$$o_i^{(1)} = W_i^{(1)} \times \text{Entrada} + b_i^{(1)}, \quad i = 1, \dots, n \quad (11.1)$$

onde  $W_i$  e  $b_i$  representam o peso e *bias*, respectivamente. Fazendo uma analogia com a regressão linear, o peso seria o equivalente à inclinação e o *bias* ao intercepto. É comum ainda que se aplique uma transformação nestes resultados antes de passá-los adiante para a próxima camada. Esta transformação é denominada função ativação. Desta forma, temos para os neurônios na segunda camada

$$o_i^{(2)} = \sum_j W_{ji}^{(2)} \times f(o_j^{(1)}) + b_i^{(2)}, \quad i = 1, \dots, n \quad (11.2)$$

Procedendo-se consecutivamente desta forma até se obter o valor para a saída. As funções de ativação podem ainda variar de uma camada para outra. O problema consiste então em determinar quais os valores para  $W$  e  $b$  irão garantir que o resultado previsto pela rede coincida com o valor alvo desejado.

### 11.3 Physics Informed Neural Networks (PINN)

Nas *Physics Informed Neural Networks* a construção do modelo é análogo ao da MLP, porém este conta ainda com uma parte adicional que irá lidar com as informações sobre a física do problema. Um exemplo está representado na Figura 11.2.

A rede representada consiste em uma parte exatamente igual àquela exemplificada anteriormente, porém os resultados previstos pela parte em azul da rede são utilizados na parte verde. Então, a função custo a ser minimizada é construída baseando-se na saída da rede em azul e nas restrições contidas na região verde da representação.

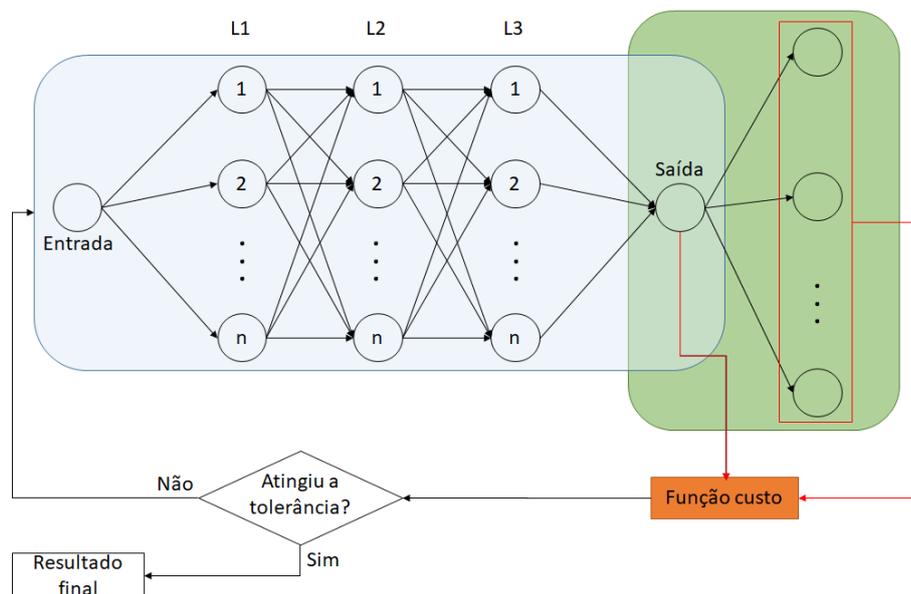


Figura 11.2: Esquema de uma PINN com neurônios totalmente conectados.

Um exemplo simples para este problema seria resolver a equação diferencial  $\frac{dy(x)}{dx} = -x$  com a condição inicial  $y(0) = 1$ . Desta forma,  $x$  seria a entrada da rede e  $y(x)$  a saída. Na segunda parte da PINN obtém-se a derivada  $\frac{dy(x)}{dx}$ , defini-se  $f = \frac{dy(x)}{dx} + x$  e  $ci = y(0) - 1$ . Desta forma, tem-se a função custo dada por

$$L = |y(x_1) - 1|^2 + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{dy(x_i)}{dx} + x_i \right|^2 \quad (11.3)$$

Ao se achar os parâmetros da rede que minimizam a função  $L$ , chega-se a um modelo que retorna a função  $y(x)$  garantindo tanto a condição imposta pela equação diferencial quanto pela condição inicial escolhida.

## 11.4 Detalhes numéricos gerais

Os programas desenvolvidos neste capítulo foram escritos em Python utilizando-se o tensorflow[16] e Keras[17] para montar os modelos. Foi observado que o algoritmo Adam[18], normalmente utilizado, não tem uma boa performance para os problemas abordados. Para isto, utilizou-se o Método Truncado de Newton,[19, 20] implementado na biblioteca scikit-learn.[21]

O método utilizado para realizar o ajuste dos parâmetros aceita somente um único vetor contendo as variáveis. Como os modelos construídos no tensorflow/Keras são armazenados como tensores, utilizou-se uma função denominada *Function Factoring*, definida em um algoritmo para se resolver a equação de Helmholtz utilizando-se uma PINN,[22] a qual irá converter estes tensores em um vetor.

## 11.5 Aplicação na solução da equação de Ornstein-Zernike

Para a solução da equação de Ornstein-Zernike será dado como entrada a coordenada  $r$  e a rede irá retornar o valor para  $\Gamma(r) = r\gamma(r)$ . A escolha para esta função se baseia no fato de que, para densidades maiores,  $\gamma(r)$  possui valores muito altos para  $r \rightarrow 0$  e oscila muito próximo de zero na medida em que  $r$  aumenta. Desta forma,  $\Gamma(r)$  é uma função que não possui uma mudança de característica muito drástica. De modo análogo defini-se  $\mathcal{C}(r) = rC(r)$ , para a qual escreve-se a transformada de Fourier como[23]

$$\mathcal{F}\{\mathcal{C}(r)\}(q_j) = \tilde{\mathcal{C}}(q_j) = 4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{N-1} \mathcal{C}(r_i) \sin(r_i q_j) \quad (11.4)$$

onde  $\Delta r = \frac{R_{\max}}{N}$ ,  $r_i = i\Delta r$ ,  $q_j = j\Delta q$  e  $\Delta q = \frac{\pi}{R_{\max}}$ . A equação de Ornstein-Zernike no espaço recíproco pode ser reescrita em termos de  $\Gamma(r)$  e  $\mathcal{C}(r)$  como

$$\tilde{\Gamma}(q) = \frac{\rho\tilde{\mathcal{C}}^2(q)}{q - \rho\tilde{\mathcal{C}}(q)} \quad (11.5)$$

Desta forma a adaptação da PINN neste caso consiste em substituir a equação diferencial por uma sequência de operações, como se segue: 1) do valor estimado fornecido pela rede,  $\hat{\Gamma}(r)$ , calcula-se  $\mathcal{C}(r)$  por meio de uma relação de fecho definida; 2) obtém-se  $\mathcal{F}\{\mathcal{C}(r)\}(q)$  da

equação (11.4); 3) Obtém-se  $\mathcal{F}\{\Gamma(r)\}(q)$  da equação (11.5); 4) aplica-se a transformada de Fourier inversa para se obter  $\Gamma(r)$ , sendo esta dada por

$$\Gamma(r) = \mathcal{F}^{-1}\left\{\tilde{\Gamma}(q)\right\}(r_i) = \frac{\Delta q}{2\pi^2} \sum_{j=1}^{N-1} \tilde{\Gamma}(q_j) \sin(r_i q_j) \quad (11.6)$$

A função custo é definida então como

$$L = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \left| \Gamma(r_i) - \hat{\Gamma}(r_i) \right|^2 \quad (11.7)$$

Minizar  $L$  garante que a função dada pela rede PINN irá satisfazer a equação de Ornstein-Zernike para uma dada relação de fecho.

### 11.5.1 Aspectos numéricos

Determinou-se o modelo que melhor aprende a solução do problema como sendo constituído de duas redes paralelas ( $RP_1, RP_2$ ) possuindo três camadas ( $L_1, L_2$  e  $L_3$ ), uma terceira ( $RP_3$ ) possuindo seis camadas ( $L_1, L_2, \dots, L_6$ ) e mais duas redes paralelas ( $RP_4, RP_5$ ) com uma camada interna. Em todas as redes paralelas termina-se com uma camada,  $L_{out}$ , constituída por um único neurônio. Para se obter a saída deste modelo soma-se todas os resultados obtidos em todas as camadas  $L_{out}$ .

Nas camadas  $L_1, L_2$  e  $L_3$  de  $RP_1$  e  $RP_2$  foram utilizados 15 neurônios com função de ativação  $\tanh$  em todas as camadas e ativação linear em  $L_{out}$ . Em  $RP_3$  foram utilizadas 6 camadas também contendo 15 neurônios com função de ativação  $\tanh$  em todas as camadas, inclusive na  $L_{out}$ . Na quarta rede paralela foi utilizado uma camada com 50 neurônios e função de ativação  $0,025 \times \tanh$  nas duas camadas que a constitui. A quinta rede paralela é formada por uma camada com 25 neurônios e função de ativação  $0,001 \times \tanh$  tanto nesta camada quando em  $L_{out}$ .

Uma representação geral para ilustrar esta PINN está apresentada na Figura 11.3. A escolha de um modelo contendo redes paralelas se deve ao fato de que desta forma o modelo poderá aprender as diferentes características da solução por mais de uma via.

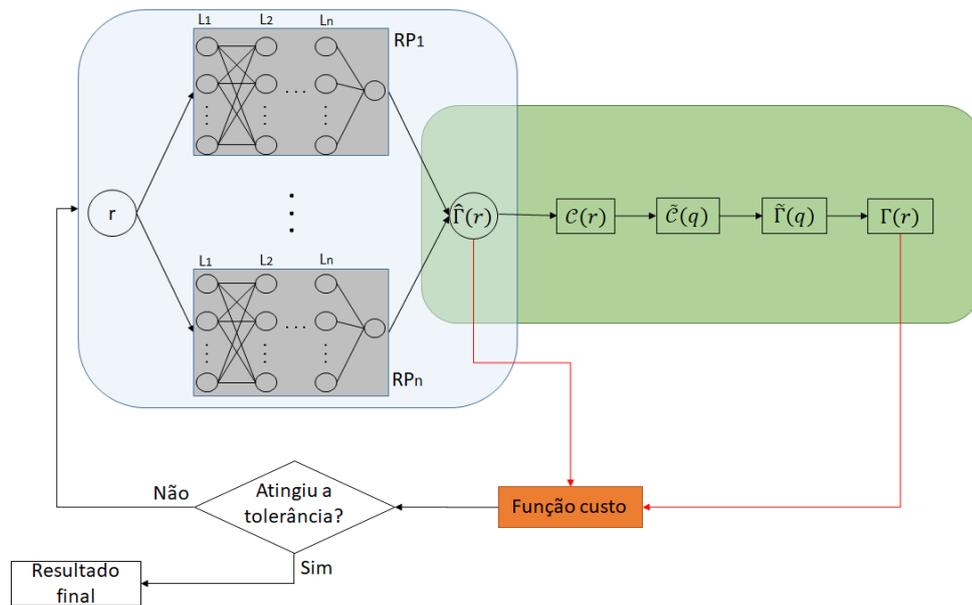


Figura 11.3: Esquema geral da PINN considerada para se resolver a equação de Ornstein-Zernike.

Este modelo será aplicado para se resolver a equação de Ornstein-Zernike considerando a aproximação de Percus-Yevick para  $\rho^* = 0,1, 0,5, 0,9$  e a aproximação Hyperneted-Chain para  $\rho^* = 0,1$  e  $0,9$ , considerando  $T^* = 2,0$  em ambos os casos, afim de se testar o modelo para soluções com diferentes graus de complexidade. O valor máximo para a coordenada espacial e número de pontos na função definidos foram, respectivamente  $r_{\max}^* = 20$  e  $N = 800$ .

### 11.5.2 Resultados para as aproximações de Percus-Yevick e HNC

Para se obter a solução do problema utilizando-se a PINN, inicialmente faz-se um pré-ajuste dos parâmetros do modelo para a aquisição de uma condição inicial mais apropriada do que aquela ao se atribuir valores aleatórios para os pesos e *bias*.

Como  $\gamma(r)$  possui o valor máximo para  $r = 0$  e decresce até atingir o primeiro mínimo, enquanto que para  $r \rightarrow \infty$  esta função tende a zero, pode se supor uma condição inicial do tipo  $\Gamma_{ini}(r) = cre^{-br}$ , onde  $c$  e  $b$  são parâmetros a serem definidos. Desta forma, procura-se evitar mínimos locais para a função custo que não representam uma solução para o problema. A condição inicial utilizada neste caso está apresentada na Figura 11.4, onde utilizou-se  $c = 10$  e  $b = 3$ .

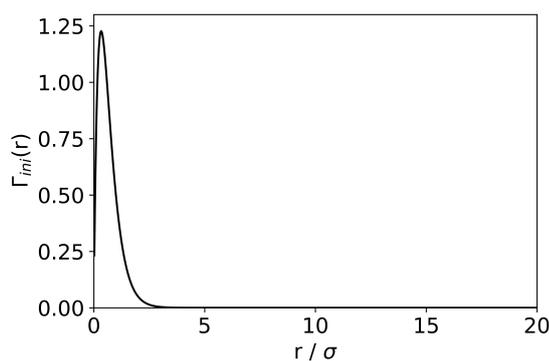


Figura 11.4: Condição inicial para  $\Gamma(r)$  considerada para se obter soluções para a equação de Ornstein-Zernike nas aproximações de PY e HNC.

Os resultados apresentados nas Figuras 11.5, 11.6 e 11.7 demonstram a capacidade da rede aprender a função de correlação indireta mesmo nos casos onde esta contém oscilações com baixas amplitudes para valores maiores de  $r$ .

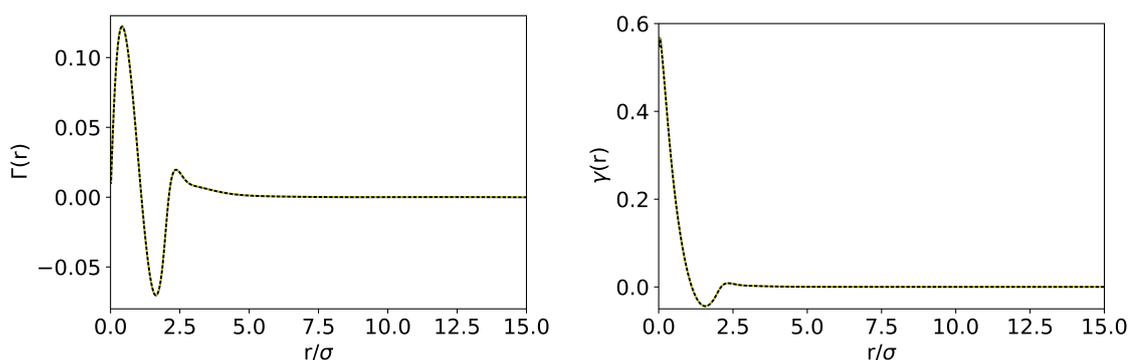


Figura 11.5: Resultados para  $\gamma(r)$  e  $\Gamma(r)$  obtidos considerando  $\rho^* = 0,1$  e a aproximação PY: (linha cheia preta) resultado obtido pela PINN e (linha pontilhada amarela) resultado obtido utilizando-se o método descrito anteriormente.

Uma rede mais simples poderia ser utilizada para se resolver o problema para  $\rho^* = 0,1$ , por exemplo, mas optou-se por uma rede mais complexa para que a mesma rede pudesse ser utilizada em todos os casos testados.

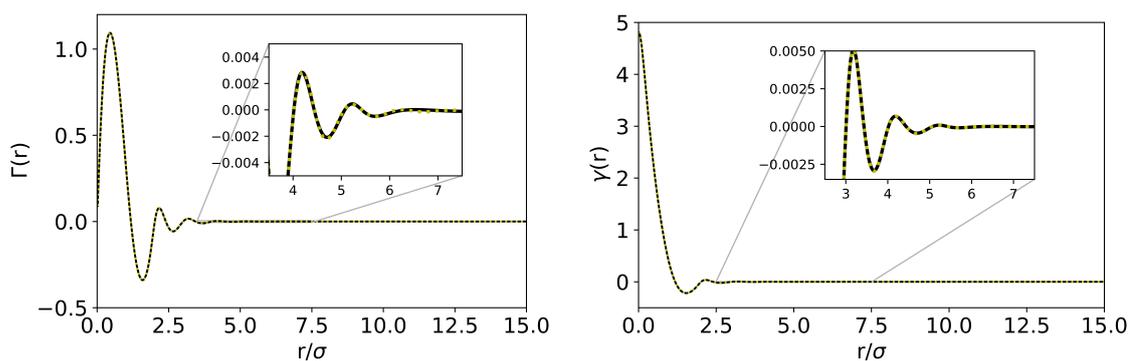


Figura 11.6: O mesmo da Figura 11.5 considerando  $\rho^* = 0,5$ .

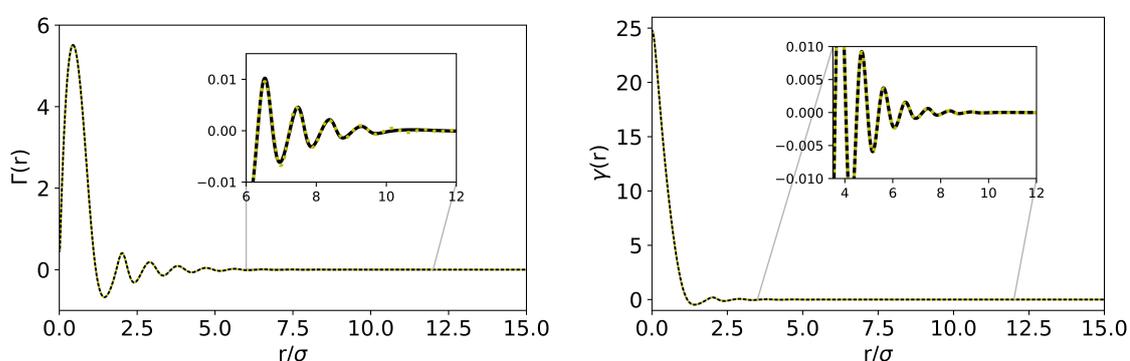


Figura 11.7: O mesmo da Figura 11.5 considerando  $\rho^* = 0,9$ .

A evolução da função custo ao longo das interações está representada na Figura 11.8. É possível notar que a rede demora mais tempo para aprender as soluções na medida em que estas se tornam mais complexas.

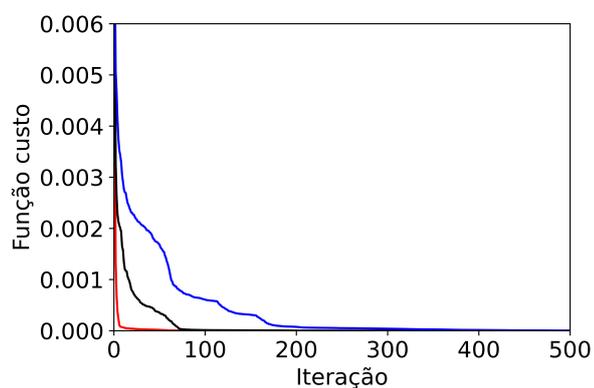


Figura 11.8: Evolução da função custo, para o caso da aproximação de Percus-Yevick, ao longo das 500 primeiras iterações para  $\rho^* = 0,1$  (vermelho),  $0,5$  (preto) e  $0,9$  (azul).

Os resultados para a aproximação HNC estão apresentados nas Figuras 11.9 e 11.10. Neste caso percebe-se que, dados os critérios para definir a convergência, a rede não aprendeu as oscilações que ocorrem para  $r^* > 6$ . Porém, essas oscilações são pequenas e ao se recuperar

a função de interesse,  $\gamma(r)$ , percebe-se que a previsão da rede é apropriada.

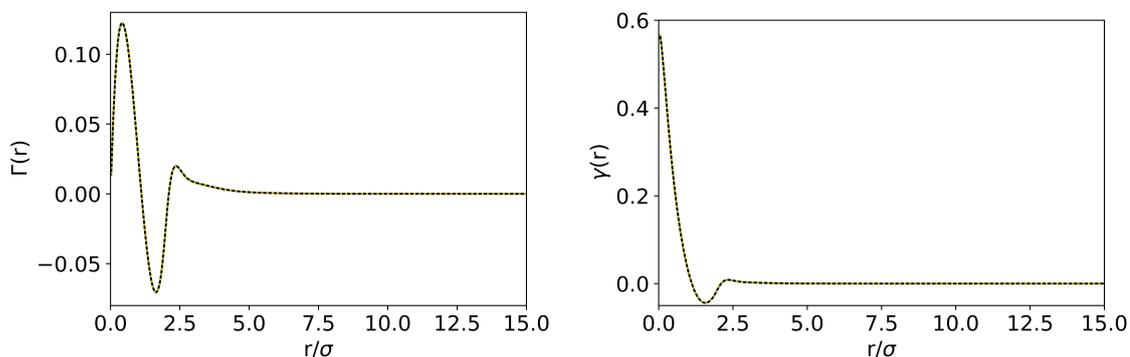


Figura 11.9: O mesmo da Figura 11.5 considerando a aproximação HNC e  $\rho^* = 0,1$ .

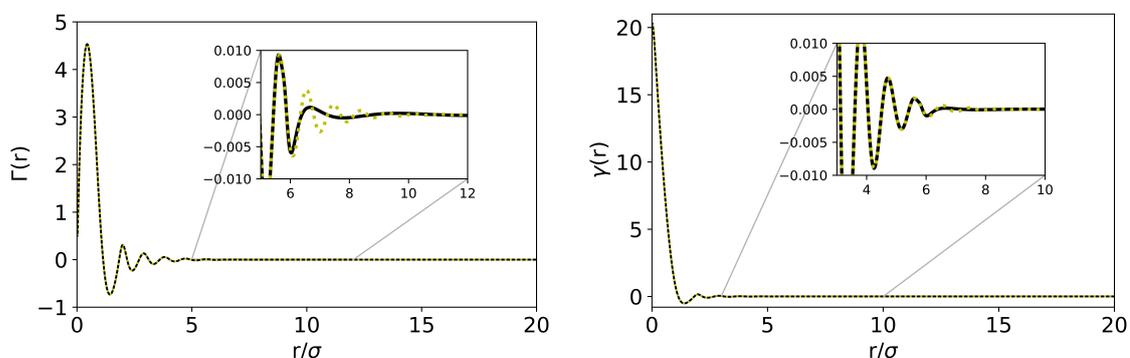


Figura 11.10: O mesmo da Figura 11.5 considerando a aproximação HNC e  $\rho^* = 0,9$ .

Desta forma, a aplicabilidade de uma PINN para a solução da equação do Ornstein-Zernike é demonstrada e a eficiência da rede pode ser melhorada explorando-se outros modelos e outras funções de ativação.

Dada o alto grau de oscilações na função  $\Gamma(r)$  uma alternativa, a ser investigada, para a arquitetura da rede seria uma PINN constituída de uma RP com função de ativação  $\cos$  nas camadas internas e outra RP com função de ativação  $\tanh$  nas camadas internas, ambas com ativação linear no último neurônio. Os dois resultados seriam então multiplicados para se obter a saída final para a primeira parte da rede. Desta forma, espera-se que a rede tenha uma maior capacidade para aprender o comportamento oscilatório correto da solução.

## 11.6 Soluções no ponto crítico

Para estados com temperatura e densidade próximos ao ponto crítico, a função de correlação

total,  $h(r)$ , tem o comportamento assintótico descrito pela equação[25]

$$h(r) \simeq \left( \frac{1}{4\pi\rho^*\lambda} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (11.8)$$

onde os parâmetros  $\lambda$  e  $\kappa$  são calculados como

$$\lambda = \frac{2\pi\rho^*}{3} \int_0^\infty C(r)r^4 dr$$

$$\kappa = \left[ \frac{1 - 4\pi\rho^* \int_0^\infty C(r)r^2 dr}{\lambda} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11.9)$$

Considerando a aproximação de Percus-Yevick e o potencial de Lennard-Jones truncado em  $r^* = 6$ , ou seja,  $U(r) = 0$  para  $r^* > 6$ , D. Henderson e R. D. Murphy[25] determinaram a temperatura e densidade críticas como sendo, respectivamente,  $T_c^* = 1,312$  e  $\rho_c^* = 0,278$ . Neste caso o método iterativo, para  $r_{\max}^* = 60$  e  $N = 1500$ , se demonstra instável durante o processo de solução e ao final converge para um resultado que não decresce de acordo com a exponencial (11.8), como pode ser observado na Figura 11.11. O erro foi calculado, de modo análogo à função custo da rede, como  $Erro = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} |\gamma_{\text{anterior}}(r_i) - \gamma_{\text{novo}}(r_i)|^2$  e também está apresentado na Figura 11.11.

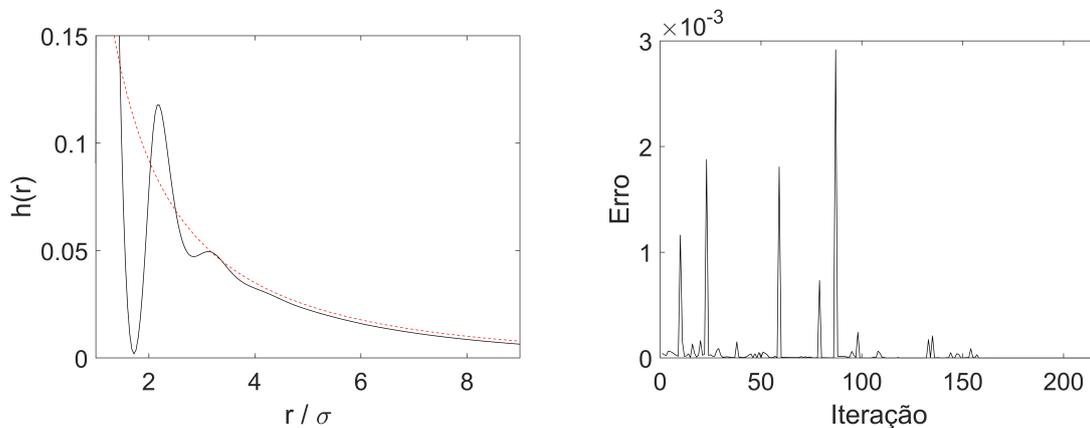


Figura 11.11: Resultado para a equação de Ornstein-Zernike utilizando-se o método iterativo (esquerda) e evolução do erro (direita).

Desta forma a PINN pode ser utilizada para garantir que a função  $\Gamma(r)$  forneça as soluções para a equação de Ornstein-Zernike e que a função  $h(r)$  possua o comportamento assintótico correto para maiores valores de  $r$  estabelecendo-se uma função custo  $L = L_{OZ} + L_{\text{assint}}$ , onde  $L_{OZ}$  é dada pela equação (11.7) e

$$L_{\text{assint}} = \frac{1}{N'} \sum_{r^* \geq r'}^{r_{\max}^*} \left| \hat{h}(r) - \left( \frac{1}{4\pi\rho^*\lambda} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \right|^2 \quad (11.10)$$

sendo  $N'$  o número de pontos considerados,  $r'$  o valor a partir do qual serão considerados os resultados e  $\hat{h}(r)$  o valor previsto a partir dos resultados obtidos pela rede. Neste estudo foi definido  $r' \approx 8$ .

### 11.6.1 Aspectos numéricos

Para a solução deste problema utilizou-se um modelo, como representado na Figura 11.12, consistindo de seis camadas internas contendo 160, 80, 40, 20, 10 e 5 neurônios utilizando-se a função de ativação tanh.

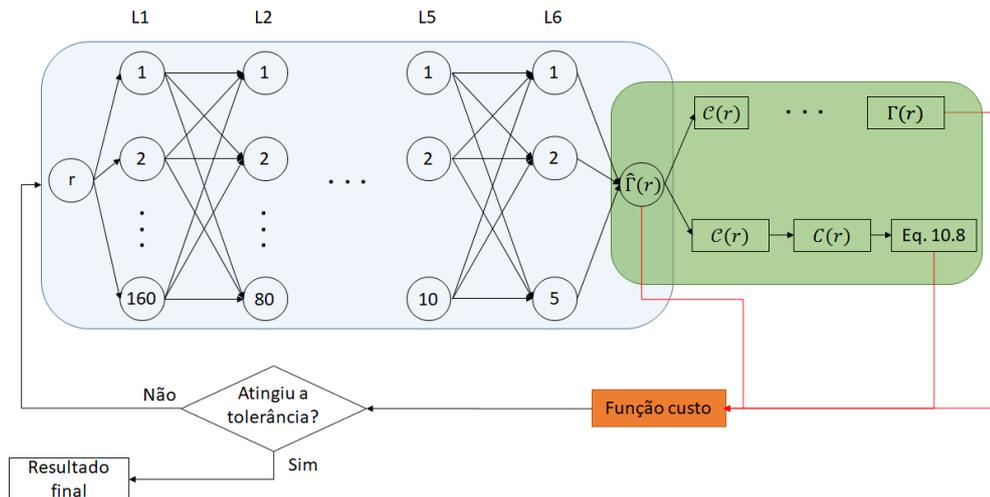


Figura 11.12: Esquema da PINN para solução da equação de Ornstein-Zernike próximo ao ponto crítico.

Na camada de saída, onde utilizou-se a ativação linear, obtém-se a estimativa para  $\Gamma(r)$ . Este resultado é então utilizado de duas maneiras: a primeira consistindo em realizar as etapas descritas na seção anterior e a segunda consistindo em calcular o limite de altos valores de  $r$  dado pela equação (11.8). O valor máximo para a coordenada espacial e número de pontos na função foram, respectivamente,  $r_{\max}^* = 60$  e  $N = 1500$ .

### 11.6.2 Resultados para a aproximação de Percus-Yevick

A condição inicial utilizada neste caso foi a mesma daquela apresentada na Figura 11.4,

para o novo intervalo de  $r^*$  definido. O resultado obtido pela rede está apresentado na Figura 11.13.

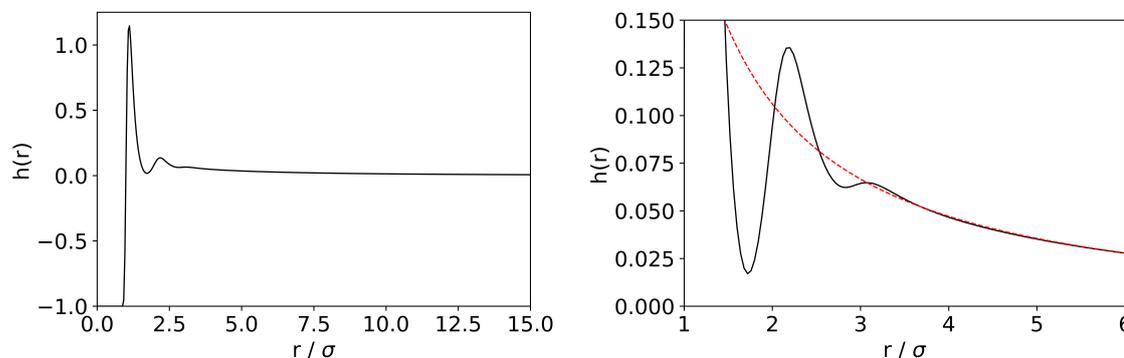


Figura 11.13: Resultado para  $h(r)$  no ponto crítico utilizando-se a PINN. À direita tem-se o intervalo  $1 \leq r^* \leq 6$  e o resultado para a eq. (11.8).

Pode-se perceber ao comparar este resultado com os valores obtidos ao se utilizar a equação (11.8) que o modelo proposto, juntamente com a função custo apropriada, foi capaz de aprender a solução com o comportamento assintótico correto, o que não pode ser garantido ao utilizar o método iterativo. Outra vantagem ao se aplicar a PINN é a estabilidade do método enquanto este se aproxima da solução, como pode ser observado na Figura 11.14.

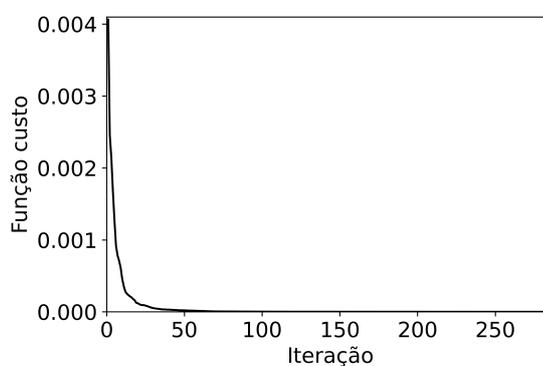


Figura 11.14: Evolução da função custo ao longo das iterações.

Uma comparação entre os resultados para  $\Gamma(r)$  obtidos pela PINN e pelo método iterativo está apresentada na Figura 11.15.

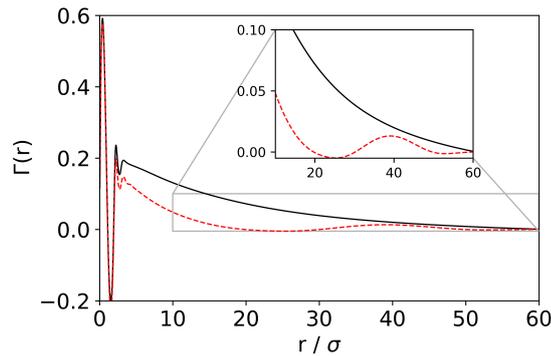


Figura 11.15: Comparação entre os resultados para  $\Gamma(r)$  para os dois métodos discutidos: (linha cheia preta) o resultado obtido pela PINN e (linha tracejada vermelha) aquele adquirido pelo método iterativo.

Um ponto a ser observado é que a função  $\Gamma(r)$  prevista pela PINN decresce monotonicamente para zero, o que é esperado uma vez que  $H(r) = rh(r)$  também é decrescente e  $\mathcal{C}(r) = r(\gamma(r) + 1) \left( e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} - 1 \right) = 0$  para altos valores de  $r$ . Uma comparação entre  $\Gamma(r)$  e o comportamento assintótico para  $H(r)$  está apresentada na Figura 11.16.

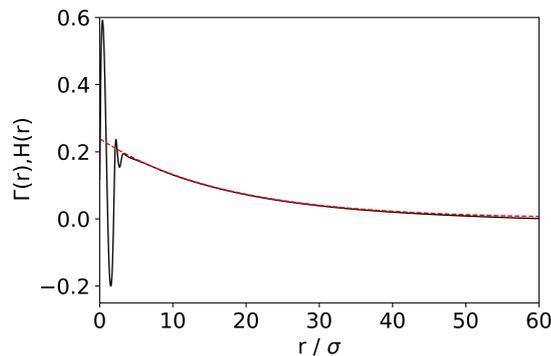


Figura 11.16: Comparação entre os resultados para (linha cheia preta)  $\Gamma(r)$  e (linha tracejada vermelha) comportamento assintótico de  $H(r)$ .

Já para o resultado previsto pelo método iterativo obteve-se oscilações na medida em que  $r$  aumenta. Desta forma, o resultado obtido utilizando-se a rede neural garante consistência com o resultado previsto pela teoria no caso limite.

## 11.7 Invertendo dados de espalhamento de nêutrons

Nesta seção o problema inverso de se obter a função de distribuição radial a partir de dados experimentais para o espalhamento de nêutrons será desenvolvido utilizando-se a PINN. Serão considerados os dados para o argônio líquido à 85 K.

### 11.7.1 Aspectos numéricos

Para este problema um modelo capaz de aprender é definido como apresentado na Figura 11.17. Foi utilizado a função de ativação tanh nas camadas internas e a função linear para a saída.

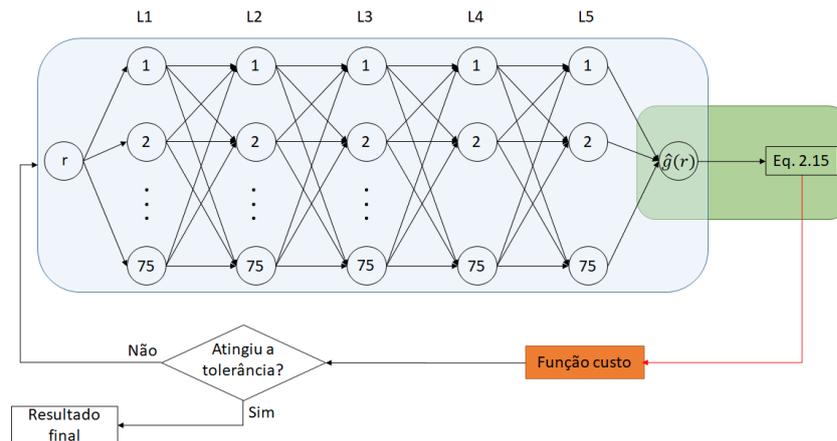


Figura 11.17: Representação da PINN utilizada para recuperar  $g(r)$  a partir de dados experimentais para  $S(q)$ .

Nesta rede a primeira parte recebe  $r$  como entrada e retorna  $g(r)$ . Então este dado de saída é utilizado para se calcular o fator de estrutura estático, equação (3.15), que será comparado com o dado experimental. A função custo neste caso será dada por

$$L = \frac{1}{N'} \sum_{i=1}^{N'} |S(q_i) - S_{\text{exp}}(q_i)|^2 \quad (11.11)$$

sendo  $N'$  o número de pontos experimentais disponíveis. Neste caso  $N' = 132$  e para a função  $g(r)$  definiu-se  $r_{\text{max}} = 20$  e  $N = 200$ .

### 11.7.2 Resultados para Ar líquido

A condição inicial utilizada neste problema é o resultado para a função de distribuição radial no limite de baixas densidades,  $g(r) = e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}$ , que está apresentada na Figura 11.18.

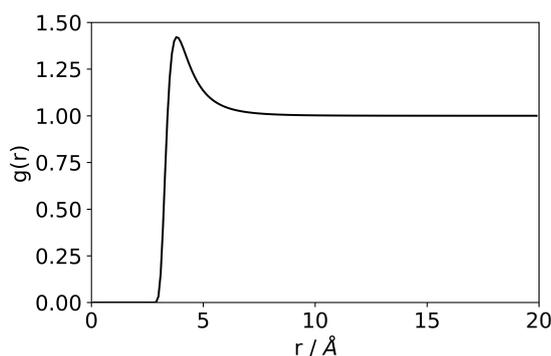


Figura 11.18: Condição inicial para  $g(r)$  considerada para se resolver o problema inverso.

Os dados de  $S(q)$  para o argônio líquido à 85 K estão representados à esquerda na Figura 11.19, juntamente com os valores recalculados. Percebe-se que o resultado obtido está em excelente concordância com os valores experimentais.

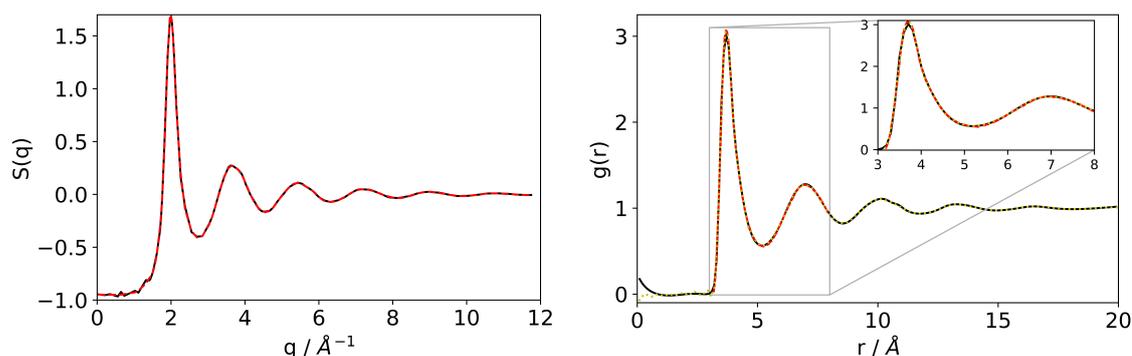


Figura 11.19: Esquerda: dado de  $S(q)$  experimental (linha tracejada vermelha) e recuperado pela PINN (linha cheia preta). Direita: valor de  $g(r)$  obtidos pela rede (linha cheia preta), pela Rede Neural de Hopfield (linha pontilhada amarela) e por J. L. Yarnell e colaboradores[24] (linha tracejada vermelha).

Os valores para  $g(r)$  recuperados estão apresentados à direita na Figura 11.19, juntamente com os dados obtidos por J. L. Yarnell e colaboradores[24] e aqueles determinados utilizando-se a Rede Neural de Hopfield. A PINN recuperou de modo preciso os resultados para todos os picos da função  $g(r)$ . Para pequenos valores de  $r$  não obteve-se  $g(r) = 0$ . Porém, uma vez que este resultado é bem estabelecido, isto não representa uma desvantagem do método.

## 11.8 Conclusões

Neste capítulo foi introduzido o conceito das *Physics Informed Neural Networks* e estas foram aplicadas para se resolver o problema direto de se obter soluções para a equação de

Ornstein-Zernike e o problema inverso de se adquirir a função de distribuição radial a partir de dados experimentais para o espalhamento de nêutrons.

Dado o alto grau de oscilações da função  $\Gamma(r)$ , o modelo utilizado não aprendeu de modo preciso as pequenas oscilações para  $r$  grande. Porém, como estes valores são pequenos, o modelo proposto apresentou um desempenho que garante um bom grau de precisão na aquisição dos resultados para  $\gamma(r)$ .

Outro problema resolvido consiste em obter a solução para a equação de Ornstein-Zernike no ponto crítico, onde a função de correlação total deve decrescer exponencialmente para valores maiores de  $r$ . Por meio do uso da PINN foi possível garantir esta condição ao incorporá-la na função custo, um passo que não pode ser feito no método iterativo. Além disso, o resultado adquirido para  $\Gamma(r)$  utilizando-se o método iterativo possui oscilações para valores maiores de  $r$ , enquanto que aquele obtido pela PINN decresce monotonicamente, como o esperado.

A PINN também se mostrou eficiente no desenvolvimento do problema inverso de se recuperar a função de distribuição radial a partir de dados experimentais para o fator de estrutura estático. Onde foi observado apenas um desvio nos resultados para  $r$  próximo de zero, onde sabe-se o valor exato para  $g(r)$ . Portanto, este fato não diminui a robustez do método proposto.

Os cálculos feitos neste capítulo abrem caminhos para outros desenvolvimentos nesta linha, uma vez que a função custo pode incorporar uma vasta gama de informações. Desta forma, um procedimento análogo pode ser desenvolvido afim de se estabelecer soluções para a equação do Ornstein-Zernike que satisfaçam muitas propriedades simultaneamente como, por exemplo, consistência na pressão, que recuperem equações de estado previstas tanto por simulações computacionais quanto experimentalmente e que recuperem o fator de estrutura estático experimental. Desta forma, a aplicação de PINNs para o estudo da teoria de líquidos se mostra bastante promissora.

## Bibliografia

- [1] KUANG, Dongyang; XU, Bang. Predicting kinetic triplets using a 1d convolutional neural network. **Thermochimica acta**, v. 669, p. 8-15, 2018.
- [2] MURAVYEV, Nikita V.; LUCIANO, Giorgio; ORNAGHI JR, Heitor Luiz; SVOBODA, Roman; VYAZOVKIN, Sergey. Artificial neural networks for pyrolysis, thermal analysis, and thermokinetic studies: the status quo. **Molecules**, v. 26, n. 12, p. 3727, 2021.
- [3] SEBASTIÃO, Rita de Cássia de Oliveira; BRAGA, João Pedro; YOSHIDA, Maria Irene. Artificial neural network applied to solid state thermal decomposition. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 74, n. 3, p. 811-818, 2003.
- [4] SEBASTIÃO, Rita de Cássia de Oliveira; BRAGA, João Pedro; YOSHIDA, Maria Irene. Competition between kinetic models in thermal decomposition: analysis by artificial neural network. **Thermochimica Acta**, v. 412, n. 1-2, p. 107-111, 2004.
- [5] ZHANG, Zhong; FRIEDRICH, Klaus. Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. **Composites Science and technology**, v. 63, n. 14, p. 2029-2044, 2003.
- [6] CHOUAI, A.; LAUGIER, S.; RICHON, D. Modeling of thermodynamic properties using neural networks: Application to refrigerants. **Fluid phase equilibria**, v. 199, n. 1-2, p. 53-62, 2002.
- [7] MASI, Filippo; STEFANO, Ioannis; VANNUCCI, Paolo; MAFFI-BERTHIER, Victor. Thermodynamics-based Artificial Neural Networks for constitutive modeling. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 147, p. 104277, 2021.
- [8] RAISSI, Maziar; PERDIKARIS, Paris; KARNIADAKIS, George E. Physics-informed neural networks: A deep learning framework for solving forward and inverse problems involving nonlinear partial differential equations. **Journal of Computational physics**, v. 378, p. 686-707, 2019.
- [9] PANG, Guofei; LU, Lu; KARNIADAKIS, George Em. fPINNs: Fractional physics-informed neural networks. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 41, n. 4, p. A2603-A2626, 2019.
- [10] CAI, Shengze; WANG, Zhicheng; WANG, Sifan; PERDIKARIS, Paris; KARNIADAKIS, George Em. Physics-informed neural networks for heat transfer problems. **Journal of Heat Transfer**, v. 143, n. 6, p. 060801, 2021.
- [11] CAI, Shengze; MAO, Zhiping; WANG, Zhicheng; YIN, Minglang; KARNIADAKIS, George Em. Physics-informed neural networks (PINNs) for fluid mechanics: A review. **Acta Mechanica Sinica**, v. 37, p. 1727-1738, 2022.
- [12] MAO, Zhiping; JAGTAP, Ameya D.; KARNIADAKIS, George Em. Physics-informed neural networks for high-speed flows. **Computer Methods in Applied Mechanics and**

- Engineering**, v. 360, p. 112789, 2020.
- [13] COSTABAL, Francisco Sahli; YANG, Yibo; PERDIKARIS, Paris; HURTADO, Daniel E.; KUHL, Ellen. Physics-informed neural networks for cardiac activation mapping. **Frontiers in Physics**, v. 8, p. 42, 2020.
- [14] GOODALL, Rhys E. A.; LEE, Alpha, A. Data-driven approximations to the bridge function yield improved closures for the Ornstein–Zernike equation. **Soft Matter**, v. 17, n. 21, p. 5393-5400, 2021.
- [15] VANG-MATA, Ruth (Ed.). **Multilayer Perceptrons: Theory and Applications**. New York: Nova Science Publishers, 2020.
- [16] ABADI, Martín et al. {TensorFlow}: A System for Large-Scale Machine Learning. In: **12th USENIX symposium on operating systems design and implementation (OSDI 16)**. 2016. p. 265-283.
- [17] GULLI, Antonio; PAL, Sujit. **Deep learning with Keras**. Birmingham: Packt Publishing Ltd, 2017.
- [18] KINGMA, Diederik P.; BA, Jimmy. Adam: A method for stochastic optimization. arXiv preprint arXiv:1412.6980, 2014.
- [19] NOCEDAL, J.; WRIGHT, Stephen J. **Numerical Optimization**. New York: Springer, 2006.
- [20] NASH, Stephen G. Newton-type minimization via the Lanczos method. **SIAM Journal on Numerical Analysis**, v. 21, n. 4, p. 770-788, 1984.
- [21] PEDREGOSA, Fabian et al. Scikit-learn: Machine learning in Python. **the Journal of machine Learning research**, v. 12, p. 2825-2830, 2011.
- [22] GITHUB. GitHub, 2020. Solução para a equação de Helmholtz utilizando PINN. Disponível em: <https://github.com/omniscientoctopus/Physics-Informed-Neural-Networks/tree/main/TensorFlow/Helmholtz%20Equation>. Acesso em: 28, março de 2022.
- [23] LADO, F. Numerical fourier transforms in one, two, and three dimensions for liquid state calculations. **Journal of Computational Physics**, v. 8, n. 3, p. 417-433, 1971.
- [24] YARNELL, J. L.; KATZ, M. J.; WENZEL, R. G.; KOENIG, S. H. Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K. **Physical Review A**, v. 7, n. 6, p. 2130, 1973.
- [25] HENDERSON, Douglas; MURPHY, R. D. Critical Point in the Percus-Yevick Theory. **Physical Review A**, v. 6, n. 3, p. 1224, 1972.

## 12 Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho no estudo de líquidos iniciou-se com a aplicação das Redes Neurais de Hopfield para se resolver o problema inverso utilizando-se dados experimentais para o fator de estrutura estático. Então, iniciaram-se os estudos para o entendimento do problema direto que consiste na dedução da equação de Ornstein-Zernike e dos métodos numéricos para resolvê-la. Os resultados desta etapa do trabalho estão apresentados nos quatro primeiros capítulos desta tese. Foi mantido o maior grau de detalhamento possível para que o leitor consiga acompanhar todo o desenvolvimento com base somente na revisão teórica contida nestes capítulos iniciais. Porém, alguns tópicos não foram discutidos em detalhes por dependerem de uma discussão mais profunda em outros assuntos: como, por exemplo, a teoria do espalhamento quântico necessária para se deduzir os resultados para a seção de choque diferencial. Ao longo deste trabalho foram utilizadas as linguagens de programação Python, Fortran e MATLAB para o desenvolvimento dos programas necessários.

Durante os estudos para o entendimento da dedução para as relações de fecho, optou-se pelo método que emprega derivadas funcionais. Ao se analisar os casos particulares para as aproximações de Percus-Yevick e Hypernetted-Chain, observou-se que havia a possibilidade de propor uma generalização para estes resultados. Com base na hipótese de como outras escolhas a partir desta generalização poderiam melhorar os resultados obtidos pelas duas aproximações usuais, novas relações de fecho foram propostas e observou-se que a mPY e MLHNC- $(\alpha', \beta')$  apresentaram uma melhoria considerável para os resultados da função de distribuição radial considerando-se o sistema de esferas rígidas com densidades mais altas. Um ponto observado foi que estas duas novas propostas, assim como as relações de fecho PY e HNC usuais, são termodinamicamente inconsistentes em relação ao cálculo da pressão. Este tópico foi tratado com mais detalhes para o caso de um líquido de Lennard-Jones utilizando-se a relação de fecho MLPY- $(\alpha', \beta')$ . Observou-se que variando-se os parâmetros é possível garantir a consistência na pressão e que para densidades mais baixas a relação de fecho PY é recuperada.

Concomitantemente ao desenvolvimento das novas relações de fecho, as RNH foram empregadas para sistemas com diferentes graus de complexidade: iniciando por líquidos de argônio e neônio, em seguida foram utilizados dados para o gálio líquido e, por fim, considerou-se um sólido vítreo multicomponente constituído por átomos de germânio e selênio. Em todos os casos a RNH obteve resultados precisos, se comparados com aqueles recuperados utilizando-se outros métodos numéricos.

Com a crescente aplicação de equações diferenciais de ordem fracionária para modelagem de sistemas anômalos, surgiram propostas na literatura para Redes Neurais de Hopfield Fracionárias. No entanto, muitas das definições para derivadas fracionárias não obedecem às regras de derivação usuais do cálculo, o que pode dificultar a dedução para as equações de Hopfield. Investigando sobre as diferentes definições para derivadas fracionárias encontrou-se uma que tem as regras de derivação usuais, denominada derivada fracionária conformacional de Khalil, e que é ainda um caso particular para a denominada derivada linear e estendida de Gâteaux. Uma nova dedução para as equações de Hopfield foi feita utilizando-se esta definição e foram obtidos resultados necessitando-se um tempo de integração menor em relação ao método usual. Desta forma, para casos onde se tem muitos dados experimentais e/ou equações acopladas este novo método pode representar uma melhoria considerável se comparado com a RNH usual.

Durante o estudo de métodos numéricos para a solução da equação de Ornstein-Zernike, foi levantada a hipótese de que esta poderia ser resolvida utilizando-se uma RNH não linear. Porém, para a solução das equações era necessário um passo de integração muito pequeno, o que inviabiliza a aplicação do método para este caso em particular. Porém, estudando outros métodos em *Machine Learning* notou-se que as *Physics Informed Neural Networks* poderiam resolver o problema. Diferentemente da RNH, a PINN não necessita da solução de equações diferenciais e a dificuldade deste método, assim como em muitos outros em *Machine Learning*, reside em determinar o melhor modelo para se obter a solução do problema. Os modelos empregados se mostraram efetivos para a solução da equação de Ornstein-Zernike e para a obtenção da função de distribuição radial a partir de dados experimentais, constituindo uma alternativa ao método da RNH. Uma observação importante a ser feita é que para sistemas no ponto crítico, onde a função de correlação total deve decrescer exponencialmente, a PINN permitiu garantir este comportamento assintótico ao se utilizar a função custo apropriada.

Os resultados obtidos pela PINN representam um importante avanço dentro da teoria do estado líquido, uma vez que outras funções custo e modelos podem ser aplicados para a solução de diversos problemas utilizando-se as teorias existentes em conjunto com dados experimentais e/ou de simulações. Portanto, o capítulo final deste trabalho representa o início de uma linha de pesquisa com uma extensa lista de aplicações possíveis.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA 2019

## CERTIFICADO

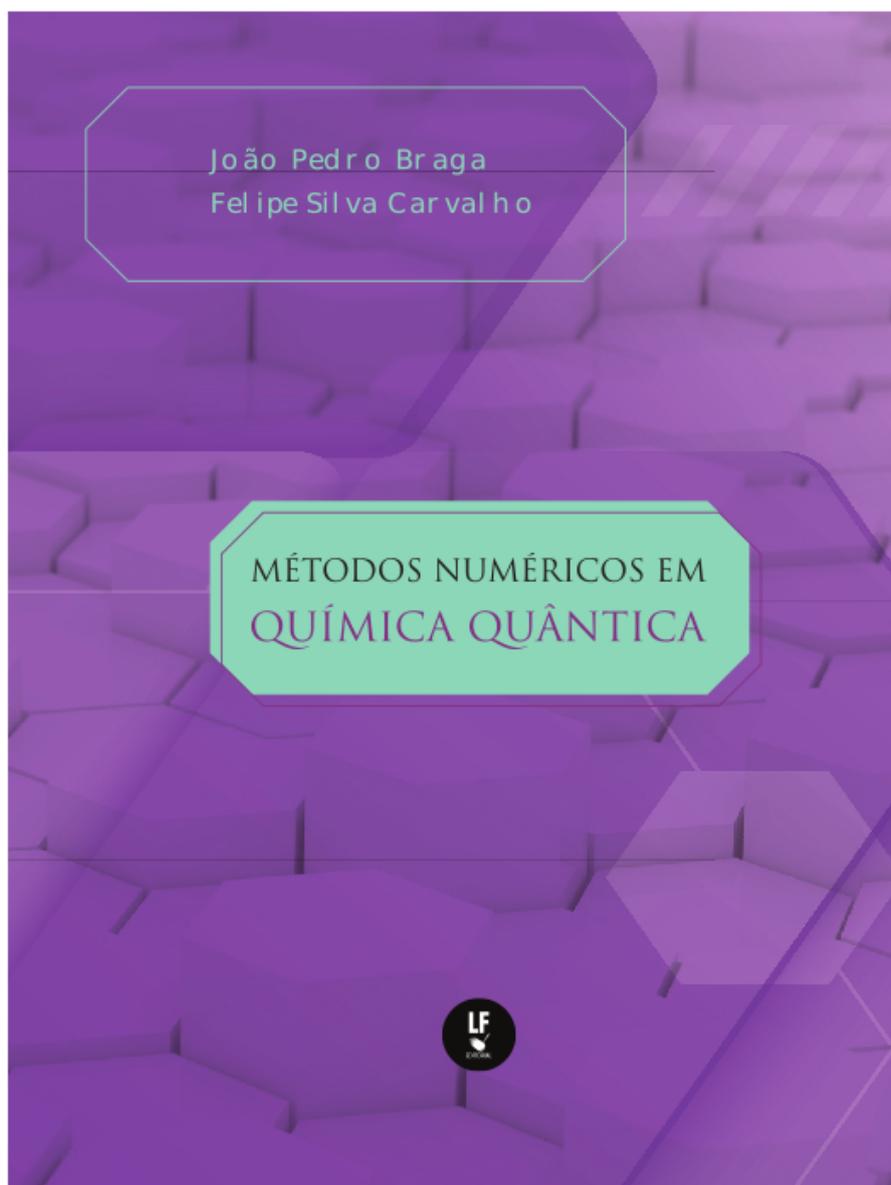
Certificamos que o trabalho "*Fractional differential equations in solid state chemical kinetics*", de autoria de **Felipe S. Carvalho, João P. Braga e Rita C. O. Sebastião**, apresentado na forma de Pôster, foi premiado com uma menção honrosa no **XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica**, realizado em João Pessoa-PB, no período de 10 a 14 de novembro de 2019.

João Pessoa-PB, 14 de novembro de 2019.

Profª Elizete Ventura do Monte  
Coordenadora Geral do Evento

Apoio:



**Anexo B – Produções bibliográficas durante o doutorado**



## Partial radial distribution functions for a two-component glassy solid, $\text{GeSe}_3$ , from scattering experimental data using an artificial intelligence framework

Felipe Silva Carvalho<sup>1</sup> · João Pedro Braga<sup>1</sup>

Received: 10 January 2022 / Accepted: 8 February 2022  
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

### Abstract

The Hopfield neural network has been applied successfully to solve ill-posed inverse problems in simple monoatomic liquids structure using scattering experimental data to retrieve the radial distribution function,  $g(r)$ , and direct correlation function,  $C(r)$ . In this work, the method was extended to a more complex system: a two-component glassy solid,  $\text{GeSe}_3$ . To acquire results with correct peak intensities and behavior for large values of  $r$ , it was necessary to carry out the calculations a few times by adjusting the initial conditions to solve a set of coupled equations. However, the new initial conditions are simple and can be defined based on the results obtained at each run. In this sense, the method robustness is also evident while retrieving the radial distribution function for more complex systems from experimental data.

**Keywords** Hopfield neural network · Ill-posed problems · Scattering experimental data · Radial distribution function · Glassy solid

### Introduction

The structural study and calculation of the radial distribution function,  $g(r)$ , from scattering experimental data for glassy materials have been carried out by P. S. Salmon and his co-workers [1–6]. The method used to retrieve the information about  $g(r)$  in their works consists essentially in performing a least-squares fit of the density function, related to  $g(r)$ , using a sum of gaussian functions, as described in references [7, 8].

The set of experimental data obtained in scattering experiments is known as the static structure factor,  $S(q)$ , which relates to the  $g(r)$  by a linear transformation,  $\mathbf{K}\mathbf{g} = \mathbf{s}$ , as will be discussed later. The condition number of the  $\mathbf{K}$  matrix is very large and, therefore, this problem cannot be solved by

multiplying the inverse of  $\mathbf{K}$  on both sides, since small variations in the data vector  $\mathbf{s}$  will cause larger deviations in  $\mathbf{g}$ .

This kind of problem is known as ill-posed inverse problem [9] and can be solved using methodologies such as the singular value decomposition [10], Tikhonov regularization [11], or Hopfield neural network (HNN) [12, 13]. Since the Hopfield neural network has demonstrated to be a very robust method for retrieving the radial distribution function from scattering data for pure liquids [14–16], in this work, it will be applied to data acquired for the glassy  $\text{GeSe}_3$  [3, 17].

### The Hopfield neural network

The Hopfield neural network is an algorithm which simulates the brain learning process through a set of coupled differential equations. It is composed of fully connected neurons [12, 13] in a scheme which one neuron does not interact with itself. A HNN-based algorithm excluding this restriction was proposed by Vemuri [18] to solve first kind Fredholm equations. This methodology has been explored in other fields of research, other than to retrieve structural information, by the present group [19–22]. To derive the Hopfield equations, one must define an error function as

This paper belongs to Topical Collection XXI - Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT2021)

✉ Felipe Silva Carvalho  
 felipe.s.carvalho\_qui@hotmail.com  
 João Pedro Braga  
 jjppbraga@gmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil



## Radial Distribution Function for a Hard Sphere Liquid: A Modified Percus-Yevick and Hypernetted-Chain Closure Relations

Felipe S. Carvalho \*<sup>a</sup> and João Pedro Braga \*<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

Establishment of the radial distribution function by solving the Ornstein-Zernike equation is still an important problem, even more than a hundred years after the original paper publication. New strategies and approximations are common in the literature. A crucial step in this process consists in defining a closure relation which retrieves correlation functions in agreement with experiments or molecular simulations. In this paper, the functional Taylor expansion, as proposed by J. K. Percus, is applied to introduce two new closure relations: one that modifies the Percus-Yevick closure relation and another one modifying the Hypernetted-Chain approximation. These new approximations will be applied to a hard sphere system. An improvement for the radial distribution function is observed in both cases. For some densities a greater accuracy, by a factor of five times compared to the original approximations, was obtained.

**Keywords:** Ornstein-Zernike equation, correlation functions, functional Taylor expansion, hard sphere system

### Introduction

The study of liquids is important since it involves systems with several applications in biological sciences, condensed matter systems and industry, for example. Predicting thermodynamic properties of these systems will demand some theoretical approach, such as molecular dynamics, Monte Carlo (MC) or the integral equation theory (IET). The IET has the advantage of being less time consuming. However, the accuracy of this approach will depend on some approximations such as the model potential of interaction in the system and the relation between correlation functions, which will be discussed.

One well known IET to obtain distribution functions, which can be used to calculate thermodynamic quantities, was proposed by Ornstein and Zernike.<sup>1</sup> Nevertheless, this approach needs an additional equation to be solved, called closure relation. Several approximations for the closure relation have been published, such as Percus-Yevick (PY),<sup>2</sup> Hypernetted-Chain (HNC)<sup>3,4</sup> Verlet,<sup>5</sup> Tsednee and Luchko<sup>6</sup> and Carvalho and Braga.<sup>7</sup>

Another method consists in retrieving the distribution functions directly from experimental data, which has been carried out routinely by another methods, as in the works

of Kaplow *et al.*,<sup>8</sup> North *et al.*,<sup>9</sup> Yarnell *et al.*<sup>10</sup> and more recently the works by Amano *et al.*<sup>11</sup> and Carvalho and Braga.<sup>12-14</sup>

The PY closure relation is in good agreement with MC calculations for low densities, in which it is observed pressure consistency. However, both PY and HNC approximations diverge from the expected result at higher densities, consequently leading to the thermodynamic inconsistency. New closure relations to avoid this issue have been published recently.<sup>6,7</sup>

In this work, the functional Taylor expansion method, proposed by Percus,<sup>15</sup> will be applied to obtain modified PY and HNC closure relations to correct the results at higher densities.

### Methodology

#### Theoretical background

The radial distribution,  $g(\mathbf{r})$ , and direct correlation,  $C(\mathbf{r})$ , functions can be acquired by solving the Ornstein-Zernike equation, given by<sup>1</sup>

$$h(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) + \rho \int C(\mathbf{r}-\mathbf{s})h(\mathbf{s})d\mathbf{s} \quad (1)$$

with  $\rho$  being the number density of the system. Since there

\*e-mail: felipecarv1811@ufmg.br; jpbraga@ufmg.br



## Thermodynamic consistency by a modified Percus–Yevick theory using the Mittag-Leffler function

F.S. Carvalho<sup>\*</sup>, J.P. Braga

Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 January 2021  
Received in revised form 29 March 2021  
Available online 4 May 2021

#### Keywords:

Closure relations  
Functional Taylor expansion  
Generating functional  
Two-parameter Mittag-Leffler function  
Pressure consistency

### ABSTRACT

Closure relations that satisfies thermodynamical consistencies are very important, for it implies physical consistent Ornstein–Zernike equation solutions. The method proposed by Percus (1962), which uses the functional Taylor expansion to obtain closure relations, is presented along with the particular generating functional considered to retrieve the Percus–Yevick (PY) approximation. The main assumption for this particular case, which takes into account the low density limit, is discussed. Based on this argument, it was proposed a modified generating functional with no prior considerations about the system density. As an example, the two-parameters Mittag-Leffler function was used. Since it generalizes the exponential function, the parameters determined at low densities retrieves the PY approximation. For higher densities it was possible to obtain parameters which lead to pressure consistent results, in good agreement with those found in literature.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Solution of the Ornstein–Zernike equation [1], which can be expanded to more complex systems by means of the Reference Interaction Site Model, is important to understand the liquid state theory.[2] Since this equation has two unknown functions, it must be solved simultaneously with a closure relation. Several approximations to this additional equation has been proposed, as the Percus–Yevick (PY) [3], Hypernetted–Chain (HNC) [4,5], Kovalenko–Hirata [6], Kobryn–Gusarov–Kovalenco [7], Verlet [8] and Luchko–Tsednee [9]. The radial distribution and direct correlation functions, respectively denoted by  $g(\mathbf{r})$  and  $C(\mathbf{r})$ , are solutions to this problem. Correlation functions knowledge is an important step to understand the structural and thermodynamical properties of a given system. This can be done theoretically, as discussed in this work, or from experimental data information.[10–14] Recently the Hopfield Neural Network was proposed as an alternative approach to solve this problem indirectly, along with scattering experimental data [15].

Pressure calculation can be obtained by the virial expansion,  $P_v$ , or by compressibility factor,  $P_c$ , relation. The radial distribution and direct correlation functions, respectively, are used to perform these calculations.[16] However, some closure relations, as PY and HNC, will not give the same results for  $P_v$  and  $P_c$ , depending on the conditions considered. Therefore, the closure relation is said to have inconsistency on pressure. Several papers has been published through the decades to avoid this issue. For more informations the reader is referred to the works by F. Lado [17], J. S. Høye and G. Stell [18], E. Lomba and L. L. Lee [19], L. L. Lee [20], J.-M. Bomont and J.-L. Bretonnet [21] and by T. Luchko and T. Tsednee [9]. The problem of defining a closure relation is sometimes reduced to find an approximation to the Bridge function [22] and free parameters can be used to guarantee thermodynamical consistencies. The path independence of the

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [felipecarv1811@ufmg.br](mailto:felipecarv1811@ufmg.br) (F.S. Carvalho), [jpbaga@ufmg.br](mailto:jpbaga@ufmg.br) (J.P. Braga).



## Neural network in the inverse problem of liquid argon structure factor: from gas-to-liquid radial distribution function

F. S. Carvalho<sup>1</sup> · J. P. Braga<sup>1</sup> · M. O. Alves<sup>2</sup> · C. E. M. Gonçalves<sup>1</sup>Received: 6 August 2019 / Accepted: 15 December 2019 / Published online: 22 January 2020  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

### Abstract

Within the framework of the inverse problem theory, together with the dynamical Hopfield neural, the radial distribution function of liquid argon was obtained from neutron scattering data. A modest initial condition, the Boltzmann factor for a pair potential or an ideal gas radial distribution function, was used to propagate the neural differential equations. In both cases, the inverted data were obtained with great accuracy. The present work shows that a combination of the inverse theory approach, together with the Hopfield neural network, is a powerful method to obtain liquid properties. Results are obtained almost instantaneously and can be applied for more complex systems.

**Keywords** Hopfield neural network · Liquid argon · Radial distribution function · Inverse problems

### 1 Introduction

Predicting an experimental outcome from a theoretical model is called a direct problem, whereas retrieving some information, usually microscopic, from experimental measurements is known as an inverse problem [1]. Inverting experimental data is an ill-posed problem, since the solution cannot be unique, not continuous with respect to the data or even do not exist [2]. Methods, such as singular value decomposition, Tikhonov regularization or Hopfield neural network, have to be used to solve an ill-posed inverse problem in order to avoid the singularity [3–5]. Among these approaches, the Hopfield neural network method that is based on the brain learning process with all neurons connected and not divided into layers of neurons has the

important property to minimize the residual norm. It has been reported as a very powerful method to solve ill-posed problems for several problems [6–8]. This methodology will be used in the present work to obtain the radial distribution function,  $g(R)$ , for liquid argon from neutron scattering experimental data and compared with the radial distribution function obtained by Yarnell et al., both given in reference [9].

Two initial condition necessary to solve this problem will also be analysed and discussed from the physical and chemical point of view: (a) one taken a gas-like behaviour, using the Lennard-Jones as a prototype and (b) an ideal gas initial condition, that is, an initial guess with  $g(R) = 1$  for the whole range of interatomic coordinate. In both cases, inverted results were also obtained with a great accuracy, indicating that the combination of the inversion problem framework and experimental data can be an alternative to obtain important liquid properties.

### 2 Theoretical background

In quantum mechanics scattering process, the wavefunction that satisfies Schrodinger equation has to satisfy the boundary condition,

$$\psi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{r} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (1)$$

“Festschrift in honor of Prof. Fernando R. Ornellas” Guest Edited by Adélia Justino Aguiar Aquino, Antonio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho & Francisco Bolivar Correto Machado.

✉ F. S. Carvalho  
felipe.s.carvalho\_qui@hotmail.com

J. P. Braga  
jjppbraga@gmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Química, CEFET, Contagem, Minas Gerais, Brazil



## Radial distribution function for liquid gallium from experimental structure factor: a Hopfield neural network approach

F. S. Carvalho<sup>1</sup> · J. P. Braga<sup>1</sup>

Received: 9 January 2020 / Accepted: 2 June 2020 / Published online: 3 July 2020  
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

### Abstract

Hopfield neural network was used to retrieve liquid gallium radial distribution function from an experimental structure factor, obtained at 959 K. The inversion framework was carried out under two initial conditions: (a) a constant radial distribution function corresponding to an ideal gas and (b) a step function, simulating a gas with square well potential of interaction. Both situations lead to accurate inverse results if compared with the radial distribution function obtained by Bellisent-Funel et al., using the Fourier transform method and Monte Carlo simulation. The Hopfield neural network has shown to be a powerful strategy to calculate the radial distribution function from experimental data.

**Keywords** Hopfield neural network · Radial distribution function · Structure factor · Liquid gallium

### Introduction

In a neutron scattering experiment, the structure factor,  $S(q)$ , is defined as the scattering intensity normalized to a term dependent on the scattering length. The experimental  $S(q)$  can be used to calculate thermodynamic and transport properties [1], such as the radial distribution function,  $g(R)$ , which is the reduced probability to find a pair of particles at a distance  $R$  from each other, independently on other particle positions and system momenta. The inverse ill-posed problem of recovering the radial distribution function from the structure factor using the Hopfield neural network (HNN) is the subject of the present work.

Extending the structure factor using molecular dynamics results, followed by an inverse Fourier transform, is one approach to obtain a first estimation for  $g(R)$ . From

this result, a new structure factor is calculated by the Fourier transform. This procedure is recursively done and, if there are no systematic errors, it may converge within a few interactions [2]. Since this approach modifies the experimental data by extending its values together with several smooth steps, the concept of inverse problem is lost.

Gallium has some interesting properties, such as its low melting point at 29.8 °C, the increase in the density from stable solid to liquid phase, two solid phases with larger density than liquid state which are metastable at normal pressure, crystalline forms that may present covalent or metallic aspects [3–5], and the Ga I phase is the only example of quasi-molecular metal [6].

The HNN method, which has been successfully applied to several ill-posed problems [7–10], consists in solving a set of differential equations, simulating the brain learning process [11, 12]. In the present work, it will be applied to calculate  $g(R)$  from the experimental structure factor data for liquid gallium at 959 K, which has atomic density of  $0.0490 \text{ \AA}^{-3}$ , measured in a neutron scattering experiment by Bellisent-Funel et al. [13].

Two simple initial conditions to solve the set of differential equations will be used: (a) a constant equals to 1, which is the limit for large values of  $R$ , and (b) a step function, which is the radial distribution function for a gas with square well potential of interaction. The results obtained for both cases are very accurate.

This paper belongs to Topical Collection *XX-Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT2019)*

✉ F. S. Carvalho  
 felipe.s.carvalho\_qui@hotmail.com

J. P. Braga  
 jppbraga@gmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil



## Indirect Solution of Ornstein-Zernike Equation Using the Hopfield Neural Network Method

F. S. Carvalho<sup>1</sup>  · J. P. Braga<sup>1</sup>Received: 21 May 2020 / Published online: 6 August 2020  
© Sociedade Brasileira de Física 2020

### Abstract

Microscopic information, such as the pair distribution and direct correlation functions, can be obtained from experimental data. From these correlation functions, thermodynamical quantities and the potential interaction function can be recovered. Derivations of Ornstein-Zernike equation and Hopfield Neural Network method are given first, as a theoretical background to follow the present work. From these two frameworks, structural information, such as the radial distribution ( $g(r)$ ) and direct correlation ( $C(r)$ ) functions, were retrieved from neutron scattering experimental data. The problem was solved considering simple initial conditions, which does not require any previous information about the system, making it clear the robustness of the Hopfield Neural Network method. The pair interaction potential was estimated in the Percus-Yevick (PY) and hypernetted chain (HNC) approximations and a poor agreement, compared with the Lennard-Jones 6-12 potential, was observed for both cases, suggesting the necessity of a more accurate closure relation to describe the system. In this sense, the Hopfield Neural Network together with experimental information provides an alternative approach to solve the Ornstein-Zernike equations, avoiding the limitations imposed by the closure relation.

**Keywords** Ornstein-Zernike equation · Radial distribution function · Direct correlation function · Hopfield Neural Network

### 1 Introduction

Correlation functions are important for thermodynamics and structural studies in liquid state theory [1]. These functions are related to the structure factor ( $S(q)$ ), which can be measured experimentally. Studies based on theoretical models and molecular dynamics (MD) simulations to fit experimental data can be found in literature, as those presented by L. Verlet [2], in which a hard sphere model is used to fit experimental data of  $S(q)$  for noble gases, and Martin et al. [3], in which MD data is used to propose an “experimental” bridge function for molten lithium. Machine learning techniques have been applied to describe the potential energy function for a more realistic simulation [4], from which the correlation functions may be accurately calculated.

Prediction of an experimental result from a theoretical model is known as a direct problem, whereas retrieving information from experimental data is considered an inverse one [5]. In this last case, if one of the three conditions is not satisfied [6]: (a) for each  $\mathbf{f} \in \mathbb{R}^n$  there exists a  $\mathbf{g} \in \mathbb{R}^m$ , such that  $\mathbf{K}\mathbf{f} = \mathbf{g}$ , (b) the solution,  $\mathbf{f}$ , is unique in  $\mathbb{R}^n$ , and (c) the dependence of  $\mathbf{f}$  on  $\mathbf{g}$  is continuous, the problem is to be classified as ill-posed. Some methodologies, such as the singular value decomposition, the Tikhonov regularization, or the Hopfield Neural Network (HNN), must be applied to handle this kind of problem [7–9]. The HNN method, which is based on the brain learning process, has been proved to be a robust method if applied to physical and chemical problems, since it is not sensitive to experimental error [10–13].

Retrieving the pair and direct correlation functions, respectively denoted by  $g(r)$  and  $C(r)$ , from experimental static structure factor data is the main objective of the present work. Analogous problems appear, for example, in calculation of radial distribution function for liquid argon from neutron scattering experimental data [13], in the study of natural fibers and synthetic polymers by X-ray diffraction [14] or concentrated electrolyte solutions [15]. There are some methods reported in literature to carry on this specific

✉ J. P. Braga  
jpbaga@ufmg.br

F. S. Carvalho  
felipe.s.carvalho.qui@hotmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil



## Fractional kinetics on thermal analysis: application to lumefantrine thermal decomposition

F. S. Carvalho<sup>1</sup> · J. P. Braga<sup>1</sup> · M. B. F. Marques<sup>1,2</sup> · R. C. O. Sebastião<sup>1</sup>Received: 10 December 2019 / Accepted: 23 March 2020 / Published online: 10 June 2020  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

### Abstract

The fractional derivative concept to treat non-isothermal solid state thermal decomposition was employed in this work. Simulated data were compared with the exact solutions for the method validation. Calculated fractional kinetics data for four heating rates were initially considered and the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method demonstrate that, although the activation energy is not retrieved, it can be useful to determine a single or multistep process. Experimental thermal decomposition data of lumefantrine heated at 5, 10, 15, and 20 °C min<sup>-1</sup> were fitted for a single-step process. The kinetic parameters were retrieved for integer and fractional kinetics, considering some ideal and general models. Application of the KAS method to these data demonstrated an activation energy dependent on the conversion rate, indicating a multistep process. Five data subintervals were fitted separately using the general model with variable derivative order. It was found a process that occurs with integer order derivative until  $\alpha = 0.3$  and fractional order for  $\alpha > 0.3$  with combination of simultaneous reactions, since the parameters do not correspond to any ideal model. The determined activation energies showed the same increasing behavior observed in the KAS approach. The results for multistep process presented an error 10<sup>2</sup> times smaller if compared with the best result, considering a single-step process. Therefore, the fractional kinetic model presents a powerful extension to the usual thermal data analysis.

**Keywords** Fractional derivative · Thermal decomposition · Fractional kinetics

### Introduction

Since the beginning of twentieth century, it is reported in the literature studies on thermal decomposition of solids [1–6]. Methods to acquire kinetic model parameters, such as activation energy and frequency factor, can be found in the literature. For example, those proposed by Kissinger [7], Flynn and Wall [8], Ozawa [9] and a more accurate method

known as the Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [10]. Also, thermal analysis data can be treated by means of the model fitting or the isoconversional methods [11]. Artificial neural network has also been applied to understand kinetic process [12, 13]. An optimization method, in which it is not required the numerical solution of differential or integral equations, has been recently proposed in the literature [14]. However, these methods are based on the assumption of an integer order derivative model.

The first mention to the fractional calculus was made in a letter from l'Hôpital to Leibniz in 1695. After this, several definitions were proposed and a theoretical and historical review can be found in [15–17]. One important application on a kinetic process is the use of fractional derivative to model anomalous luminescence decay, which results in a single solution both to exponential and non-exponential behavior [18]. From these results, one can suppose other kinetic models also described by a fractional order derivative.

Knowledge of the thermal behavior of drugs is critical in the pre-formulation stage as some unit operations require or generate heat [19]. In this context, good

This paper belongs to Topical Collection XX - Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT2019).

✉ F. S. Carvalho  
felipe.s.carvalho.qui@hotmail.com

J. P. Braga  
jpbraga@ufmg.br

<sup>1</sup> Departamento de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Farmácia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Rodovia MGT 367 - Km 583, n<sup>o</sup> 5000, Diamantina, MG, Brasil



<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200024>

*J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 31, No. 7, 1392-1400, 2020  
Printed in Brazil - ©2020 Sociedade Brasileira de Química

Article

## Hopfield Neural Network-Based Algorithm Applied to Differential Scanning Calorimetry Data for Kinetic Studies in Polymorphic Conversion

Bárbara C. R. Araujo,<sup>a</sup> Felipe S. Carvalho,<sup>a</sup> Maria Betânia F. Marques,<sup>a</sup>  
João Pedro Braga<sup>a</sup> and Rita C. O. Sebastião<sup>a</sup>✉

<sup>a</sup>Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais,  
Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brazil

A general kinetic equation to simulate differential scanning calorimetry (DSC) data was employed along this work. Random noises are used to generate a thousand data, which are considered to evaluate the performance of Levenberg-Marquardt (LM) and a Hopfield neural network (HNN) based algorithm in the fitting process. The HNN-based algorithm showed better results for two different initial conditions: exact and approximated values. After this statistical analysis, DSC experimental data at three heating rates for losartan potassium, an antihypertensive drug, was adjusted by the HNN method using different initial conditions to obtain the activation energy and frequency factor. Additionally, it was possible to recover the parameters for the kinetic model with accuracy, showing that the conversion is described by a complex process, once these values do not correspond to any ideal models described in the literature.

**Keywords:** kinetic study, neural network, DSC, thermal analysis

### Introduction

Differential scanning calorimetry (DSC) is an accurate technique widely used to investigate the material thermal behavior and can be applied in kinetic studies on polymorphic conversion.<sup>1</sup> In this experiment, the temperature is linearly increased and quantitative calorimetric information is obtained.<sup>2</sup> The main physical-chemical properties investigated by this technique are the glass transition,<sup>3,4</sup> heat capacity discontinuity in the glass transition,<sup>5</sup> purity,<sup>6</sup> heat of fusion and heat of reactions. Solid materials as polymers and drugs have their properties and/or kinetic of polymorphic conversion extensively explored by this technique.<sup>7-9</sup>

Kinetic study from DSC experimental data assumes the process obeys Arrhenius law. The kinetic triplet (activation energy, pre-exponential factor and kinetic model) can be determined from the general equation:

$$\frac{d\alpha}{dT} = A/\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

with  $\alpha$  as the conversion degree,  $\beta$  the heating rate,  $A$  the frequency factor,  $E_a$  the activation energy,  $R$  the gas constant and  $T$  the temperature. A general kinetic model can be

considered,  $f(\alpha) = \alpha^m(1 - q\alpha)^n$ , in which the mechanism, depending on the  $m$ ,  $n$  and  $q$  parameters, describes the physics and chemistry of the process.<sup>10-12</sup> Traditionally, equation 1 is used together with DSC data and fitted by Levenberg-Marquardt (LM) algorithm to determine the kinetic triplet. Neural network can also be used to successfully fit experimental data with high accuracy and reduced computational effort.<sup>13-16</sup>

The artificial neural network application to filter and deconvolute calorimetric signals was initially proposed by Sbirrazzuoli and Brunel.<sup>13</sup> In their study, synthetic DSC curves were adjusted and the error analysis established by an objective function defined as the difference between synthetic and determined data.

In this work, the Hopfield neural network (HNN)-based algorithm is proposed to fit synthetic DSC curves and to retrieve the kinetic parameters ( $\ln A$ ,  $E_a$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $q$ ). This procedure has already been explored by the present research group in other works.<sup>15-20</sup> The performance of the network is investigated using a thousand curves with added random noise of 2.5% at point-by-point. Also, the proposed method is tested against LM algorithm with respect to accuracy and computational time to determine the parameters.

After this theoretical analysis, experimental data of losartan potassium (LOK), an antihypertensive drug, during its polymorphic conversion is investigated. To generalize

✉e-mail: ritacos@ufmg.br