

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Cayo Emilio Monteiro Gonçalves

**Problemas diretos e inversos no estudo de estrutura de sistemas líquidos  
e gasosos**

Belo Horizonte

2014



UFMG/ICEx/DQ 1006<sup>a</sup>

D 546<sup>a</sup>

Cayo Emilio Monteiro Gonçalves

**Problemas diretos e inversos no estudo de estrutura de sistemas líquidos  
e gasosos**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do  
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas  
Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Química – Físico-química

Belo Horizonte

2014

G635e  
2014  
D

Gonçalves, Cayo Emilio Monteiro  
Problemas diretos e inversos no estudo de estrutura  
de sistemas líquidos e gasosos [manuscrito] / Cayo  
Emilio Monteiro Gonçalves. 2014.  
[x], 59 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga.  
Coorientador: Emílio Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Dinâmica Molecular -  
Teses 3. Problemas inversos (Equações diferenciais) -  
Teses 4. Redes neurais (Computação) - Teses I. Braga,  
João Pedro, Orientador II. Borges, Emílio,  
Coorientador III. Título.

CDU 043

UFMG

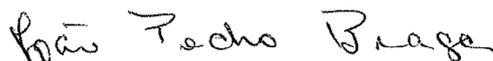
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5732  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



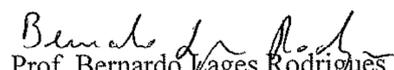
"Problemas Diretos e Inversos no Estudo de Estruturas de Sistemas Líquidos e Gasosos"

Cayo Emílio Monteiro Gonçalves

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. João Pedro Braga - Orientador  
UFMG

  
Prof. Heitor Avelino de Abreu  
UFMG

  
Prof. Bernardo Vages Rodrigues  
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2014.

*À minha futura esposa, Ana Paula.*

# Agradecimentos

---

Ao fim desta longa caminhada eu só tenho que agradecer a todos que contribuíram de forma positiva para este trabalho.

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador João Pedro Braga, pelos ensinamentos que levarei para a vida toda, e também pela paciência e dedicação que caracterizam quem ele é.

Ao meu co-orientador Emilio Borges, por todo aprendizado e por me indicar o caminho que quero continuar seguindo.

Ao professor Nelson pela inestimável colaboração neste trabalho.

Agradeço aos meus pais e meu irmão, por sempre estarem presentes, apoiando minha caminhada desde o começo.

Agradeço à minha noiva, Ana Paula, por ser meu porto seguro e me instigar a sempre aprender mais.

Ao meu avô, Emílio Osório Neto, por fazer parte não só da minha vida pessoal, mas também da profissional, com exemplos de personalidade e caráter que pretendo seguir.

Aos amigos Flávio, Leôncio, Tiago, Elder, Francisco e Henrique por fazerem parte da minha família.

Aos meus amigos de laboratório Márcio, Bárbara, Jessé e Vitor, pelos vários cafés filosóficos, pelas inúmeras dúvidas resolvidas e por fazerem parte deste trabalho.

Ao amigo Rubens, que faz parte de todo este trabalho, caminhando junto comigo desde a graduação.

Aos professores de viçosa e da UFMG que fundamentaram minha formação.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG por financiar este trabalho.

# Resumo

---

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo de propriedades microscópicas de dois sistemas, clusters de gases nobres e líquidos puros. Em ambos a propriedade em estudo é a estrutura interna, porém em cada caso ela será abordada de maneira diferente.

No primeiro será enfatizado o mecanismo de crescimento e a otimização de estruturas para o cluster  $Ar_nNO_2$  ( $n=1-22$ ), de interesse atmosférico. Para tal será apresentado os fundamentos teóricos para o desenvolvimento do estudo, mais especificamente a Dinâmica Molecular, um método clássico e determinístico de se analisar superfícies de energia potencial para se obter, principalmente, informações sobre a estrutura do sistema. Foi utilizada uma superfície de energia potencial não rígida que permite estudos a respeito da relaxação da estrutura, o que não é levado em conta nos pacotes comerciais. As segundas diferenças sobre as energias de ligação foram calculadas e as estruturas de estabilidade relativa são discutidas.

No segundo estudo é abordada a estrutura de líquidos, comumente descrita pela função de distribuição radial, que é uma função que conta a quantidade de átomos radialmente distribuídos em torno de um átomo central. Esta propriedade possui uma relação funcional com a intensidade de

espalhamento de raios x ou nêutrons, propriedade esta macroscópica e mensurável.

Retirar informações internas ao sistema a partir de medidas experimentais é caracterizado como Problema Inverso. Como as medidas possuem um erro experimental inerente, o problema pode não ter uma ou mais de três condições, continuidade, existência e unicidade. Quando isso ocorre ele é classificado como mal colocado, e requer métodos numéricos especiais para sua resolução e três diferentes foram aplicados para a obtenção da função de distribuição radial do argônio líquido. São eles a Decomposição em Valores Singulares, a Regularização de Tikhonov e a Rede Neural de Hopfield. É feito uma comparação da eficiência dessas metodologias e apresentado uma alternativa para facilitar o estudo de sistemas líquidos complexos, que é usar como informação inicial a função de distribuição radial da fase gasosa.

Palavras Chaves: Dinâmica Molecular, Problemas Inversos, Função de Distribuição Radial, Rede Neural de Hopfield

# Abstract

---

This work has as main objective the study of microscopic properties of two systems, clusters of noble gases and pure liquids. In both the property aimed is the internal structure, but in each case it is approached differently.

In the first one will be emphasized the mechanism of growth and the structure optimization for the cluster  $\text{Ar}_n\text{NO}_2$  ( $n=1-22$ ), of atmospheric interest. To this, the theoretical foundations for the development of the study will be presented, specifically the Molecular Dynamics, a classic and deterministic method of analyzing potential energy surfaces to remove, mainly, information about the system structure. The potential energy surface used was a non-rigid, which allows studies about the relaxation of the structure, that is not taken in account in the commercial programs. The second differences on the binding energies were calculated and the structures of relative stability are discussed.

The second study deals with the structure of liquids, usually described by the radial distribution function, that is a function which counts the number of atoms distributed radially around a central atom. This property has a functional relationship with the scattering intensity of x-rays or neutrons, this property macroscopic and measurable.

To retrieve internal informations about the system from experimental measures is said to be an Inverse Problem. Due to the fact that measures have inherent experimental error, the problem may not have one or more of three singularities, continuity, existence and unicity. When this occur, the problem is classified as ill posed, and requires especial numerical methods for their solution, and three different ones were applied to obtain the radial distribution function of liquid argon. They are the Singular Value Decomposition, the Tikhonov regularization and the Hopfield Neural Network. A comparison is made of the effectiveness of these methodologies and is presented an easier path to the study of complex liquid systems, which is use as initial information the radial distribution function of the gas phase.

Keywords: Molecular Dynamics, Inverse Problems, Radial Distribution Function, Hopfield Neural Network

## Sumário

---

### **Capítulo 1**

Introdução geral.....	1
-----------------------	---

### **Capítulo 2**

Dinâmica Molecular .....	4
Introdução .....	4
Dinâmica Molecular .....	6
Equações de Hamilton.....	8
Referências Bibliográficas.....	10

### **Capítulo 3**

Dinâmica do cluster $Ar_nNO_2$ ( $n=1-22$ ) .....	11
Introdução .....	11
Metodologia.....	13
Superfície de energia potencial .....	13
Algoritmo .....	15
Resultados e discussão .....	16
Estruturas $Ar_nNO_2$ ( $n=1-6$ ).....	17
Estruturas $Ar_nNO_2$ ( $n=7-12$ ).....	19
Estruturas $Ar_nNO_2$ ( $n=13-22$ ).....	21
Estruturas de estabilidades relativas .....	24
Conclusões .....	27

Referência Bibliográficas.....	28
--------------------------------	----

#### **Capítulo 4**

Problemas Inversos .....	29
Introdução .....	29
Decomposição em Valores Singulares .....	31
Regularização de Tikhonov .....	32
Rede Neural de Hopfield .....	34
Exemplo didático .....	39
Referências Bibliográficas.....	44

#### **Capítulo 5**

Função de Distribuição Radial .....	29
Introdução .....	46
Propriedades da Função de Distribuição Radial.....	48
Espalhamento de nêutrons e a Função de Distribuição Radial .....	50
Resultados e discussão .....	51
Conclusões .....	57
Referências Bibliográficas.....	58

## Lista de figuras e tabelas

---

Figura 3.1 – Ilustração da sequência do algoritmo. ....	15
Figura 3.2 – Estruturas estáveis para $Ar_n-NO_2$ ( $n=1-6$ ).....	18
Figura 3.3 – Estruturas estáveis para $Ar_n-NO_2$ ( $n=7-12$ ).....	20
Figura 3.4 – Estruturas estáveis para $Ar_n-NO_2$ ( $n=13-18$ ).....	22
Figura 3.5 – Estruturas estáveis para $Ar_n-NO_2$ ( $n=19-22$ ).....	23
Tabela 3.1 Mínimos globais e energia de ligação para a primeira camada de solvatação do cluster $Ar_nNO_2$ .....	25
Figura 3.6 – Segundas diferenças das energias de ligação do cluster $Ar_nNO_2$ ( $n=1-15$ ) .....	26
Figura 4.1 – Principais componentes de um neurônio biológico.....	35
Figura 4.2 – Analogia entre redes neurais biológicas e artificiais. ....	37
Tabela 4.1 – Valores dos vetores $x$ , $y$ e a resposta analítica para o problema, $f(y)$ . ....	40
Figura 4.3 – Resultado fazendo a inversa do kernel (linha preta), equação 4.21, comparado com o resultado analítico (pontos azuis).....	41
Figura 4.4 – Resultado para o exemplo utilizando a metodologia de DVS (linha preta) em comparação com o resultado analítico (pontos azuis). ....	42
Figura 4.5 – Resultados para o problema-exemplo usando a metodologia DVS (linha vermelha), HNH (linha preta), em comparação com a resposta analítica (pontos azuis). ....	43

Figura 5.1 – Intensidade simulada com a FDR calculada por Dinâmica Molecular (linha preta) e a intensidade experimental do espalhamento de nêutrons (pontos azuis).....	52
Figura 5.2 – Comparação do resultado utilizando a metodologia DVS (linha preta) com a FDR calculada por Dinâmica Molecular (pontos azuis). ....	53
Figura 5.3 – Curva-L para determinação do parâmetro de regularização. O melhor valor encontrado foi 0.04. ....	54
Figura 5.4 – Resultados da RT sem previsão inicial (pontos pretos) e com previsão inicial (linha preta) comparados com a FDR calculada por dinâmica (pontos azuis), sendo que a previsão (linha vermelha) foi a FDR do argônio na fase gasosa nas mesmas condições.....	55
Figura 5.5 – Resultado via RNH (linha preta) em comparação com o resultado esperado (pontos azuis), e a previsão inicial (linha vermelha). ....	56

# Introdução geral

---

O advento do computador trouxe à ciência uma poderosa ferramenta para realizar cálculos. E todas as áreas do conhecimento inclui algum tipo de cálculo, alguns mais fáceis e outros nada triviais, que sem uma poderosa calculadora não seriam resolvidos por demandar tempo demais.

Dentre as diversas áreas da ciência, a química é uma das mais interdisciplinares, envolvendo-se com várias outras áreas, como física, matemática, biologia e história. E talvez o principal ramo da química que mais se aproveitou da descoberta das super-calculadoras, o computador, foi a química teórica. Nela a matemática é a base, sendo fundamental para criar e testar modelos, fazer simulações, a fim de conseguirmos entender um pouco mais do intrincado jogo de forças no qual se insere toda a matéria.

Uma das pesquisas que vem sendo explorada pela química teórica nas últimas décadas é investigar a estrutura da matéria a níveis atômicos, a fim de conhecer mais a respeito das propriedades que a matéria apresenta a níveis microscópicos. O cálculo de estruturas de átomos, moléculas e até sistemas mais complexos como líquidos, tem recebido considerável atenção dos químicos ultimamente, prevendo não só a estrutura propriamente dita de um

dados sistema, mas também comportamentos, como interações intra e intermoleculares, propriedades físico-químicas e reações químicas.

Há uma infinidade de sistemas a serem estudados, com diferentes interesses e dificuldades. Neste trabalho dois sistemas serão pesquisados: gasoso e líquido. No sistema gasoso será estudado o mecanismo de crescimento e a otimização de estruturas do cluster  $Ar_nNO_2$  ( $n=1-22$ ), que ocorre na atmosfera do planeta. No capítulo 2 serão apresentados os fundamentos teóricos necessários ao estudo, especificamente a Dinâmica Molecular, que dentre várias outras, se destaca por sua simplicidade teórica, envolvendo apenas cálculos clássicos, ou seja, no qual o comportamento dos elétrons pode ser desprezado, dispensando o enorme esforço computacional de resolver a equação de Schrödinger. No capítulo 3 esta metodologia será aplicada para o estudo do sistema supracitado, apresentando resultados inéditos, mas que já foram relatados de forma semelhante para outros sistemas.

No segundo estudo, de sistemas líquidos, será abordada uma propriedade fundamental para a teoria de líquidos: a função de distribuição radial. Normalmente, devido à complexidade dos sistemas líquidos, essa propriedade é obtida apenas teoricamente, utilizando a Dinâmica Molecular. Porém será abordada uma alternativa diferente para a obtenção dessa propriedade, uma que lida diretamente com dados experimentais, os chamados Problemas Inversos. A função de distribuição radial possui uma relação funcional com a intensidade de espalhamento de raios x ou de nêutrons, e quando se parte de dados experimentais, aos quais sempre há algum ruído

associado, será mostrado que o problema só se resolve através dos Problemas Inversos.

A definição de Problemas Inversos será discutida no capítulo 4, bem como três diferentes metodologias para a resolução destes problemas. Ainda no capítulo 4 um problema didático será resolvido para melhor ilustrar suas características e no capítulo 5 as três metodologias serão aplicadas para a obtenção da função de distribuição radial do argônio líquido a partir de dados experimentais de espalhamento de nêutrons. Devido à dificuldade do problema, será testada a hipótese de se partir do conhecimento da propriedade desejada na fase gasosa e obter a mesma propriedade da fase líquida.

Todos os algoritmos usados para este trabalho foram desenvolvidos pelos autores.

# Dinâmica Molecular

---

## Introdução

Em simulações teóricas de sistemas químicos, o que difere um sistema do outro é a superfície de energia potencial que descreve as interações dos átomos que o compõe. À medida que o sistema cresce no número de átomos envolvidos, estas superfícies se tornam mais complexas e difíceis de serem tratadas, e proporcionalmente a demanda computacional aumenta. Neste contexto, a Dinâmica Molecular se destaca, sendo um dos métodos mais simples e, portanto, menos exigente, além de obter resultados tão satisfatórios quanto os outros métodos. Simulações clássicas de Dinâmica Molecular podem ser aplicadas a quaisquer sistemas em que os elétrons podem ser desconsiderados. O objeto de estudo são os movimentos dos núcleos e suas interações, e todas as consequências que estes podem acarretar nas propriedades do sistema. A Dinâmica Molecular clássica se torna então uma poderosa ferramenta principalmente em simulações de sistemas muito complexos, onde a demanda computacional para resolver a equação de

Schrödinger envolvendo os elétrons fica inviável e passam a ser, portanto, desconsiderados<sup>[1]</sup>.

Uma das principais áreas em que essa metodologia vem sendo satisfatoriamente empregada é na simulação de proteínas. Uma das dificuldades no estudo de enovelamento de proteínas cuja entropia emprega um papel importante é determinar a energia livre de ativação da reação, tanto experimentalmente quanto em simulações. A Dinâmica Molecular pode atuar na determinação de estruturas de equilíbrio e suas respectivas energias, importantes para se determinar perfis de mínimos de energia, dos quais pode-se inferir sobre constantes de reação e de difusão, além de caminhos de propagação de informações nesse tipo de sistema<sup>[2-4]</sup>.

Simulações por Dinâmica Molecular têm ajudado também no campo da nanoquímica, como no preenchimento de nanotubos de carbono, polimerização de fulerenos em nanotubos<sup>[5]</sup>, fraturas em estruturas de carbono<sup>[6]</sup>. Simulações de nanotubos, por exemplo, requerem potenciais mais complexos, que dependem das interações com o meio, um grande número de átomos na simulação e a evolução por um longo período.

Outra área onde a Dinâmica Molecular tem mostrado grandes resultados é na simulação de fraturas em materiais vítreos, cujas simulações dos átomos na região da ruptura tornam a compreensão da ação de fontes de stress mais elucidáveis, assim como a própria dinâmica do processo de quebra. Os estudos têm mostrado que campos locais de stress são significativamente mais importantes que o próprio stress macroscópico, fazendo com que as ligações sofram tal tensão que causa a eventual quebra das mesmas e a separação do material<sup>[7]</sup>.

Transferências de energia também podem ser calculadas com a Dinâmica Molecular. Simulações de colisões de partículas com o intuito de estudar, por exemplo, quais as contribuições que a vibração, rotação, translação, tem na energia total, bem como a importância da dependência entre vibração e rotação, também chamada de efeito de coriolis<sup>[8, 9]</sup>.

Já na área de dinâmica de clusters de sistemas atmosféricos (mas também se aplica para a maioria das áreas aqui citadas) a maioria dos pacotes para cálculos de estruturas moleculares usam métodos estocásticos em seus algoritmos, como o método de Monte Carlo, que se baseia em inúmeros sorteios randômicos para as posições de cada componente do sistema, e toma-se a estrutura de menor energia. Uma deficiência importante dessa metodologia, principalmente quando se trata de dinâmica de crescimento ou mecanismos de reações, é que efeitos de relaxação da estrutura são totalmente negligenciados, uma vez que depois de calculada a estrutura, ela se mantém rígida.

### *Dinâmica Molecular*

A Dinâmica Molecular é umas das mais simples metodologias para cálculos teóricos de estruturas moleculares porque trata apenas o movimento dos núcleos. Ela faz uso da aproximação de Born-Oppenheimer, na qual se considera que o movimento dos elétrons é independente do movimento dos núcleos, e que a nuvem eletrônica se ajusta instantaneamente às configurações nucleares<sup>[10]</sup>. Isso facilita os cálculos porque reduz drasticamente a quantidade de equações a serem resolvidas, uma vez que cada corpo –

elétrons e núcleos – tem seu sistema de equações. Apesar de parecer uma aproximação grosseira à primeira vista, tem excelente concordância com resultados experimentais se as propriedades a serem calculadas não dependerem essencialmente do comportamento dos elétrons, como é o caso da estrutura de clusters de sistemas atmosféricos. Ainda há o fato que para sistemas muito grandes existe a inviabilidade computacional porque o tempo para os cálculos seria proporcionalmente grande, como no caso de proteínas.

Este é, portanto, um método determinístico e clássico, diferente de outros métodos probabilísticos, como o Monte Carlo, ou quânticos, como os cálculos *ab initio* ou a teoria do funcional da densidade. Dessa forma, o movimento do sistema é inteiramente descrito com o conhecimento das condições iniciais e a superfície de energia potencial.

A Dinâmica Molecular necessita fundamentalmente de uma superfície de energia potencial, e quanto mais precisa e exata essa superfície, melhor os resultados que se pode obter. A superfície de energia potencial, também chamada de superfície de Born-Oppenheimer ou campo de forças, é uma descrição multidimensional da energia potencial de um sistema em termos das posições de seus constituintes elementares, que no caso de sistemas químicos se trata de átomos ou moléculas. Configurações ou estruturas estáveis do sistema são representadas por mínimos locais nessa superfície e em uma primeira aproximação descrevemos o sistema com a configuração do mínimo global, que seria a mais estável<sup>[10]</sup>.

Existe mais de uma forma que a Dinâmica Molecular usa para tratar as informações contidas numa superfície de energia potencial e extrair, por exemplo, estruturas estáveis. Uma através de cálculos matriciais envolvendo

as primeiras e as segundas derivadas da energia potencial da molécula<sup>[1]</sup>, e outra através da integração das equações de Hamilton, a qual foi usada neste trabalho. Ambas devem retornar os mesmos resultados, porém a integração das equações de Hamilton foi escolhida por envolver equações mais simples, apenas derivadas primeiras do potencial.

## Equações de Hamilton

Considerando que  $N$  partículas se movem em um campo central, ou seja, um campo radial, o Hamiltoniano total em coordenadas cartesianas pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = \sum_i^N \left[ \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(x_i, y_i, z_i) \right] \quad (2.1)$$

sendo  $m_i$  a massa de cada partícula  $i$ ,  $p_i$  o momento e  $V(x_i, y_i, z_i)$  a energia potencial total sobre a partícula  $i$ .

As equações de Hamilton são equivalentes às equações de Newton, porém escritas na forma diferencial e em função da posição e do momento, em vez de velocidade:

$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m} \quad (2.2)$$

$$\dot{y} = \frac{dy}{dt} = \frac{p_y}{m} \quad (2.3)$$

$$\dot{z} = \frac{dz}{dt} = \frac{p_z}{m} \quad (2.4)$$

$$\dot{p} = \frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial V}{\partial \alpha} \quad (2.5)$$

com  $\alpha$  sendo as coordenadas x, y e z.

O potencial  $V_i$  total sobre um átomo do sistema geralmente é descrito como a soma de potencias de pares nos casos mais simples, e estes por sua vez são escritos em função da separação entre o par,  $R_i$ . Nesse caso:

$$V(R_i) = V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.6)$$

com

$$R_i = [(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2 + (z_{i+1} - z_i)^2]^{1/2} \quad (2.7)$$

Para utilizar as coordenadas cartesianas x, y e z, faz-se necessário a seguinte correção:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V(R_i)}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial \alpha} \quad (2.8)$$

Derivando  $V_i$  em função das coordenadas e a propagando no tempo a partir de uma condição inicial para  $p$ , obtemos o comportamento do momento linear do átomo, que por sua vez é propagado novamente, dividido pela massa do átomo, para obter o comportamento da posição no tempo.

O resultado da propagação é como uma sequência de fotografias tiradas do sistema a intervalos constantes e curtos, detalhando o movimento de cada átomo do sistema afetado pelo potencial. A partir das coordenadas dos átomos, calcula-se o potencial total do sistema em cada tempo para, por exemplo, otimizar a estrutura, separando aquela que for a mais estável. A dinâmica de crescimento de um cluster será então a sequência de estruturas mais estáveis, na medida em que átomos forem adicionados à estrutura.

Porém, para propagar as equações 2.2 a 2.5, é necessário estabelecer as condições iniciais do sistema, ou seja, fornecer valores no tempo zero para as coordenadas e momentos de cada partícula.

## Referências Bibliográficas

- [1] E. G. Lewars, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, Second Edition, Springer-Verlag Berlin, Berlin, **2011**.
- [2] M. Cecchini, Y. Alexeev, M. Karplus *Structure*. **2010**, 18, 458-470.
- [3] M. Lei, J. Velos, A. Gardino, A. Kivenson, M. Karplus, D. Kern *Journal of Molecular Biology*. **2009**, 392, 823-836.
- [4] I. Adamovic, S. M. Mijailovich, M. Karplus *Biophysical Journal*. **2008**, 94, 3779-3789.
- [5] I. Suarez-Martinez, P. J. Higginbottom, N. A. Marks *Carbon*. **2010**, 48, 3592-3598.
- [6] Q. Lu, N. Marks, G. C. Schatz, T. Belytschko *Physical Review B*. **2008**, 77.
- [7] K. Muralidharan, J. H. Simmons, P. A. Deymier, K. Runge *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2005**, 351, 1532-1542.
- [8] E. Borges, J. P. Braga *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*. **2007**, 85, 983-988.
- [9] E. Borges, G. G. Ferreira, J. P. Braga, J. C. Belchior *International Journal of Quantum Chemistry*. **2006**, 106, 2643-2649.
- [10] L. W. Coelho, G. M. A. Junqueira, J. O. M. Herrera, S. D. Machado, B. D. Machado *Quimica Nova*. **1999**, 22, 396-404.

# Dinâmica do cluster $\text{Ar}_n\text{NO}_2$ ( $n=1-22$ )

---

## Introdução

Estruturas formadas por interações fracas do tipo van der Waals entre átomos ou átomos-moléculas ou moléculas-moléculas são nomeadas como complexos de van der Waals. Quando estas entidades químicas são formadas por um grande número de monômeros, este recebe o nome de clusters<sup>[1]</sup>.

O estudo de complexos de van der Waals formados por espécies moleculares ligadas a gases nobres têm sido alvo de várias pesquisas científicas na última década, uma vez que esses *clusters* são protótipos para a descrição e entendimento de interações químicas fracas<sup>[2-4]</sup>. A análise estrutural e dinâmica desses complexos em fase gasosa fornece informações essenciais sobre forças intermoleculares e mecanismos de reação, necessárias para a elaboração de modelos de fase condensada e em soluções<sup>[5, 6]</sup>.

Entretanto, um problema inerente a mecanismos de crescimento e cálculos de estrutura é o aumento de mínimos locais nos campos de força, pois o número de conformações possíveis aumenta de maneira considerável em relação ao tamanho do sistema e todas essas conformações são descritas por

diferentes configurações do mesmo campo de forças<sup>[3]</sup>. Porém, a mecânica molecular se destaca por sua relativa simplicidade teórica e computacional, além de sua eficiência para a obtenção de parâmetros realísticos referentes a sistemas macromoleculares em que efeitos eletrônicos não sejam imprescindíveis.

Uma vez obtida uma função que descreva a energia potencial da molécula ou complexo, ou várias funções que descrevam o potencial das interações dos átomos entre si, em relação às coordenadas de cada átomo, constrói-se o conjunto de equações diferenciais de Hamilton. Ao integrar essas equações no tempo, o resultado é uma relaxação da estrutura, que permite localizar na superfície de energia potencial seus mínimos locais, localizando, portanto, as estruturas mais estáveis para a molécula ou complexo.

Neste trabalho será utilizado um algoritmo em que é feita a correção da relaxação da estrutura utilizando a metodologia da propagação das equações de Hamilton, na qual desta vez a relaxação durante a evolução no tempo será permitida. Estes efeitos são especialmente importantes no caso do sistema aqui estudado, em que é feito a dinâmica de crescimento do cluster  $Ar_nNO_2$ ,  $n=1-22$ , adicionando um átomo de argônio de cada vez em torno do  $NO_2$ . Uma vez que se trata de uma estrutura ligada praticamente por interações fracas do tipo van der Waals, a amplitude de relaxação dos seus átomos não pode ser desprezada à medida que o sistema cresce.

É feito também uma comparação das estabilidades relativas de cada etapa do crescimento do cluster.

## Metodologia

### Superfície de energia potencial

A superfície de energia potencial utilizada para descrever o NO<sub>2</sub> é do tipo potencial de Morse para as duas ligações N-O e para a interação O-O um potencial harmônico simples, descrito como<sup>[7]</sup>:

$$V_{intra} = De(1 - e^{-(a \Delta R1)})^2 + De(1 - e^{-(a \Delta R2)})^2 + \frac{f_{33}}{2} \Delta R \quad (3.1)$$

em que  $De$  é a profundidade do poço de potencial em relação a uma distância entre átomos infinita e se relaciona com a largura do potencial e com a constante de vibração. Seus valores são  $De = 0,1145$ ,  $a = 1,2459$  e  $f_{33} = 0,05074$ . As duas ligações N-O têm a mesma expressão para a energia potencial uma vez que são quimicamente simétricas. A interação Ar-O foi descrita por uma superfície de potencial do tipo soma de pares<sup>[8]</sup>:

$$V_{Ar-O} = Ae^{(-bR_{Ar-O})} - \sum_n C_n X_n(R_{Ar-O}) R_{Ar-O}^{-n} \quad (3.2)$$

na qual  $X_n$  são as funções de *damping* que descrevem efeitos de sobreposição para as cargas eletrônicas e  $C_n$  são os coeficientes de energia de dispersão. Os parâmetros para o potencial são:  $A = 111,8$ ,  $b = 1,96$ ,  $R_0 = 6,46$ ,  $C_6 = 32,17$ ,  $C_8 = 590,0$  e  $C_{10} = 13176$ . O potencial Ar-N foi descrito pelo modelo de Lennard-Jones<sup>[9]</sup>:

$$V_{Ar-N} = 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{Ar-N}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{Ar-N}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

cujos parâmetro  $\varepsilon$  está relacionado com a profundidade do poço do potencial e  $\sigma$  é a distância finita cujo potencial intrapartícula é zero e seus valores são:  $\varepsilon = 7,4837 \times 10^{-4}$  e  $\sigma = 6,1813$ . A interação Ar-Ar foi descrita pelo potencial de Aziz<sup>[10]</sup>:

$$V_{Ar-Ar} = Ae^{(-\alpha R_{Ar-Ar} + \beta R_{Ar-Ar}^2)} - [\sum C_n R^{-n} g_n(R_{Ar-Ar})] f(R_{Ar-Ar}) \quad (3.4)$$

$$n=6,8,10,12,14$$

em que o primeiro termo é a interação do tipo campo auto-consistente e os segundos termos são os coeficientes de dispersão, nos quais:

$$g_n(R_{Ar-Ar}) = \left[ 1 - e^{-\left( \frac{2.1 R_{Ar-Ar}}{n} + \frac{0.109 R_{Ar-Ar}^2}{n^{0.5}} \right)} \right]^n \quad (3.5)$$

$$f(R_{Ar-Ar}) = 1 - R_{Ar-Ar}^{1.68} e^{(-0.78 R_{Ar-Ar})} \quad (3.6)$$

Os parâmetros do potencial de Aziz são:  $A=1,2518 \times 10^7$ ,  $\alpha=2,4041$ ,  $\beta=0,1680$ ,  $C_6=4,4031 \times 10^5$ ,  $C_8=2,9320 \times 10^6$ ,  $C_{10} = 2,6099 \times 10^7$ ,  $C_{12}=3,1512 \times 10^8$ ,  $C_{14}=4,9745 \times 10^9$ . Todas as variáveis e constantes que descrevem os diferentes potenciais foram transformadas para unidades atômicas (*au*).

## Algoritmo

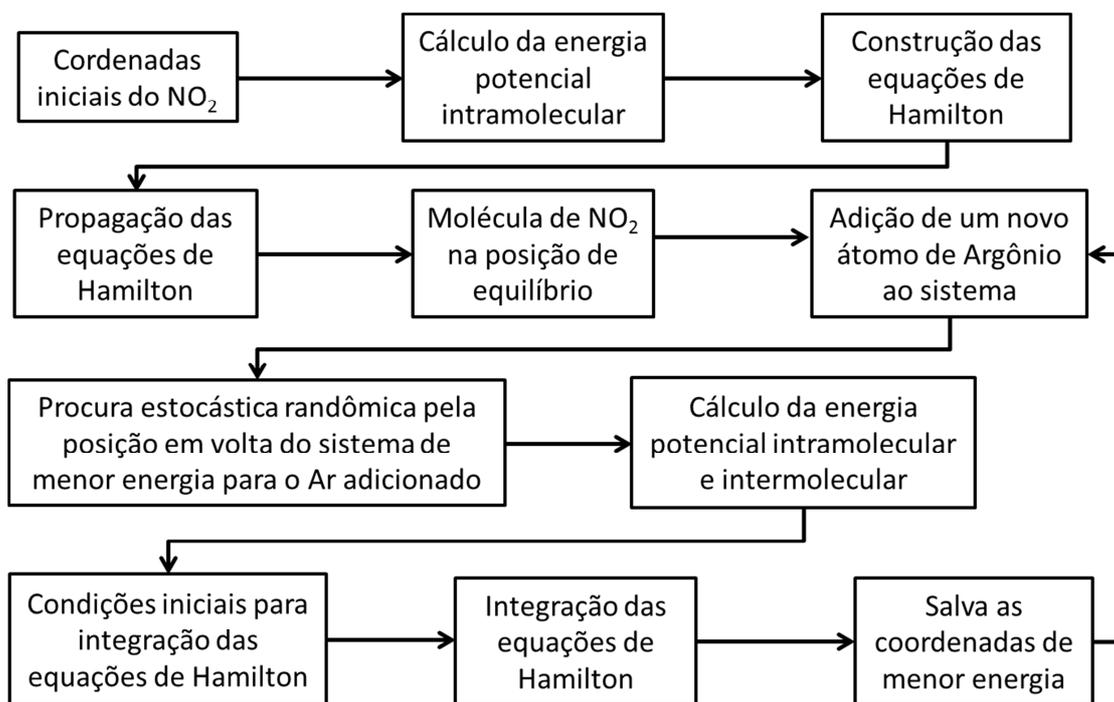


Figura 3.1 – Ilustração da sequência do algoritmo.

O algoritmo aplicado neste trabalho foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do professor João Pedro Braga e a figura 3.1 ilustra seu funcionamento. Inicialmente, é necessário otimizar a estrutura do  $\text{NO}_2$  isolado. A partir de uma configuração inicial, já próxima da estrutura mais estável conhecida para esta molécula, e a condição inicial de que todos os átomos estão parados, ou seja, momento igual a zero, as equações de Hamilton são construídas e propagadas no tempo. A cada passo da propagação, a energia total do sistema é calculada, e se ela for menor que a do passo anterior, a sua configuração é usada como condição inicial para o próximo passo. Dessa forma garante-se que a varredura na superfície caminhe em direção ao mínimo. Em seguida, um átomo de Argônio é adicionado ao sistema, sendo

que são dadas  $10^5$  posições iniciais randômicas com momento zero para ele, e depois de calculada a energia total para todas as configurações, é selecionada a de menor energia. Esta configuração é usada como condição inicial na etapa seguinte, a construção e propagação das equações de Hamilton, da mesma forma que para o  $\text{NO}_2$  isolado. Após o término da resolução destas equações, a estrutura que apresentar menor energia é isolada e tida como a mais estável. Partindo agora dessa estrutura, outro átomo é adicionado ao sistema e todo processo é repetido até se ter o número desejado de átomos de Argônio no sistema.

## Resultados e discussão

Quando as equações de Hamilton são integradas, toda a estrutura relaxa a fim de atingir uma energia potencial menor e mais próxima do mínimo global. Portanto é possível que de uma estrutura para outra, as posições dos átomos variem levemente, e nas estruturas obtidas essa relaxação foi observada com variações da ordem de  $10^{-7}$  Å, ou seja, a posição do  $\text{NO}_2$  e dos argônios se mantiveram a mesma em todas elas. Isso aconteceu porque o número de condições iniciais para o átomo de Argônio adicionado foi muito alto, o que sugere que antes da propagação o mínimo de energia encontrado é de fato já muito próximo do mínimo global. Os pacotes de programas comerciais utilizam geralmente em torno de vinte mil condições iniciais, e geralmente esse número diminui à medida que o sistema aumenta, enquanto neste trabalho foi usado, para todas as estruturas, um número cinco vezes maior de condições iniciais. De qualquer forma, o potencial total é muito

sensível à essa condição inicial, e mesmo que a variação seja tão pequena, somando essa variação em todos os átomos do sistema, o decréscimo na energia após a propagação das equações de Hamilton foi da ordem de  $10^{-3}$  eV.

### Estruturas $Ar_n-NO_2$ ( $n=1-6$ )

As estruturas para o cluster  $Ar_n-NO_2$  ( $n=1-6$ ) são apresentadas na figura 3.1. Na primeira estrutura, o primeiro Argônio tem como posição mais estável uma distância de 3,494 Å do átomo de Nitrogênio, 3,476 Å de um átomo de oxigênio e 3,698 Å do outro. No trímero  $Ar_2-NO_2$ , a distância Ar-Ar é 3,941 Å e o ângulo Ar-N-Ar é de 64,00°. Com a adição do terceiro Argônio, é formado o primeiro triângulo desses átomos, tendo como distância média Ar-Ar 3,857 Å. O mecanismo de crescimento do cluster é dado pela formação de vários desses triângulos, formando pentágonos aproximadamente equiláteros.

Diferentemente de alguns mecanismos de crescimento para outros clusters de Argônio<sup>[4]</sup>, que tendem a formar pirâmides em volta da molécula base, no caso do presente trabalho é observado que o crescimento se dá formando primeiramente um anel em volta  $NO_2$ , como pode ser observado até o cluster  $Ar_6-NO_2$ . Esse crescimento anelar já foi comentado na literatura para clusters de ozônio<sup>[3, 11]</sup>. Nesta estrutura o anel cobre metade do  $NO_2$ .

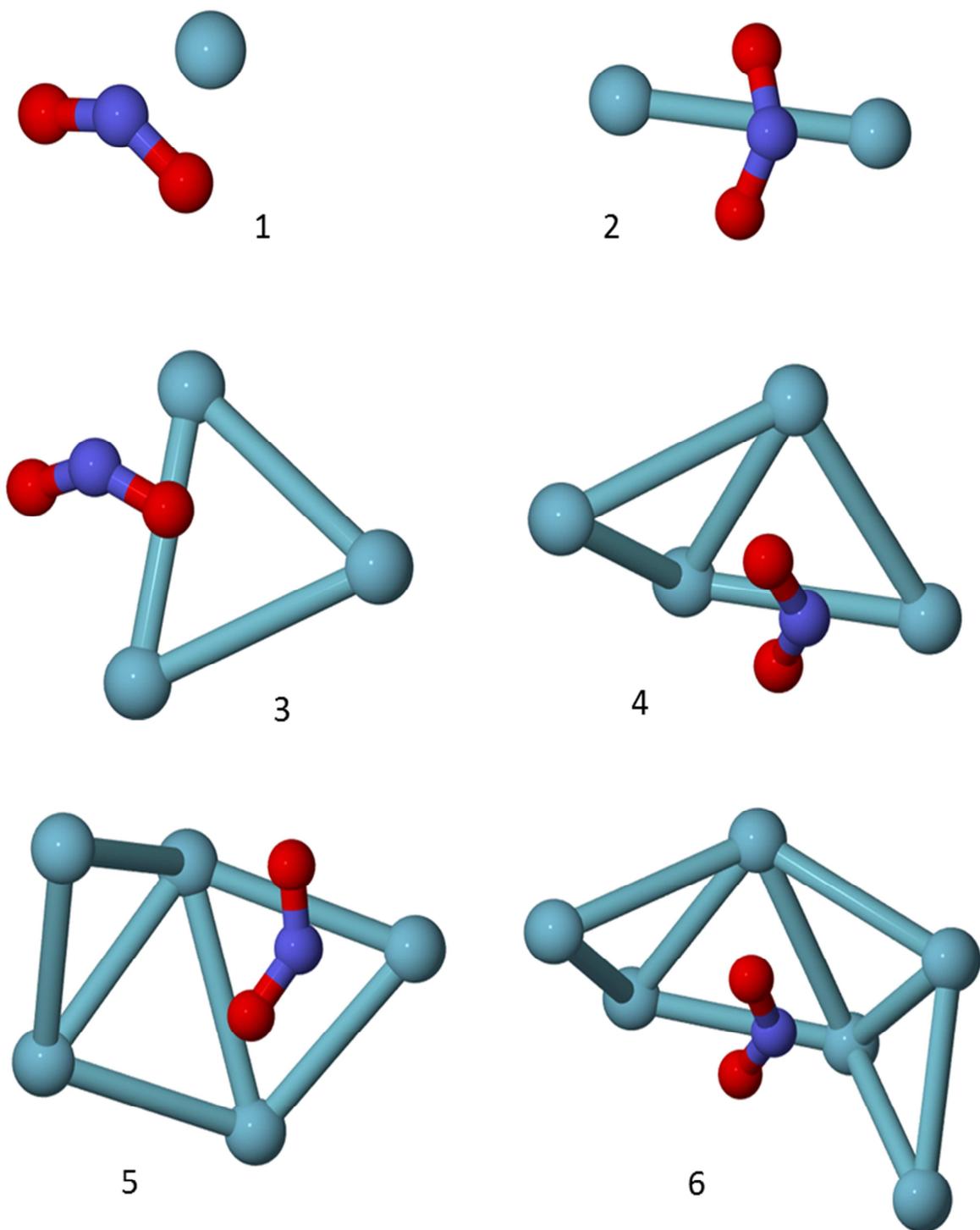
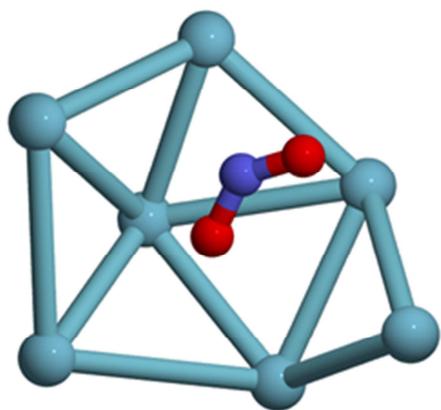


Figura 3.2 – Estruturas estáveis para  $Ar_n-NO_2$  ( $n=1-6$ )

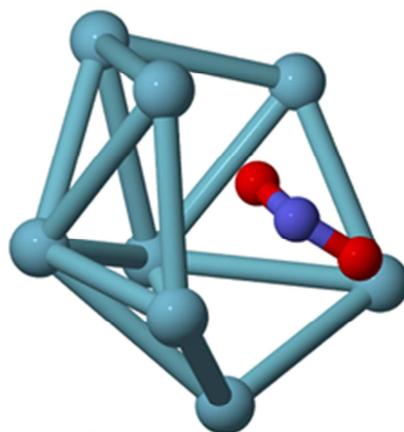
## Estruturas $Ar_n-NO_2$ ( $n=7-12$ )

Na figura 3.2, com a adição de mais três átomos são formadas três pirâmides pentagonais. Nesse ponto, metade da molécula de  $NO_2$  está solvatada e a distância Ar-N, considerando os átomos de argônio da base aberta, é de 3,783 Å. A estrutura  $Ar_{10}-NO_2$  apresenta quatro pirâmides de base pentagonal. Já para onze Argônios são formadas seis pirâmides de base pentagonal, e a parte aberta da estrutura também é um pentágono. A distância média entre os Argônios da base aberta da estrutura e o Nitrogênio diminui para 3,538 Å. Essas estruturas são passos preliminares até que a primeira camada de solvatação ao redor da molécula de  $NO_2$  seja formada e são energeticamente favoráveis já que cada átomo de Ar possui cinco interações vizinhas Ar-Ar muito próximas.

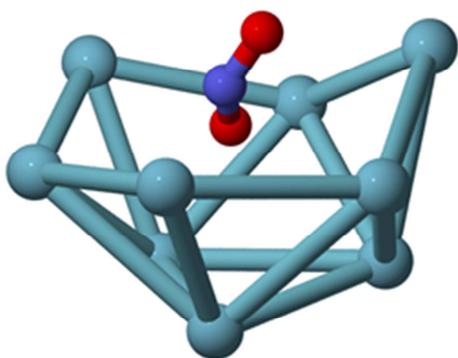
É interessante pontuar também que o fato das interações serem fracas garante a possibilidade de usar a estrutura otimizada anterior como condição inicial para a próxima estrutura. Ou seja, usar, por exemplo, a estrutura de com 5 átomos de argônio como estrutura inicial para a adição do sexto átomo.



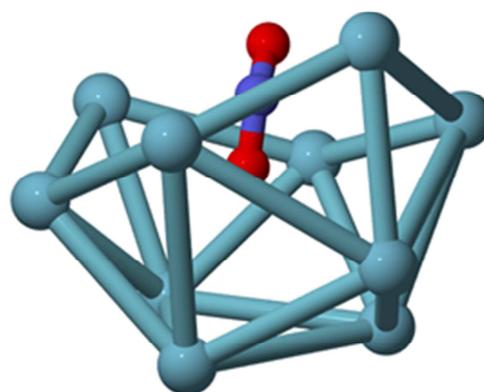
7



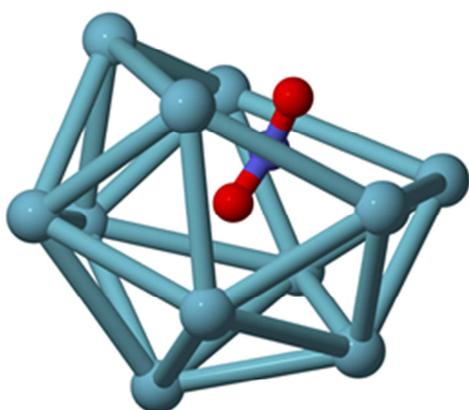
8



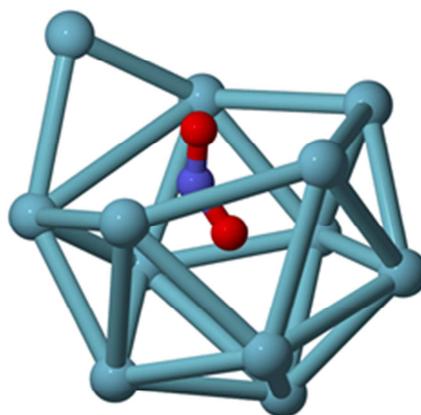
9



10



11



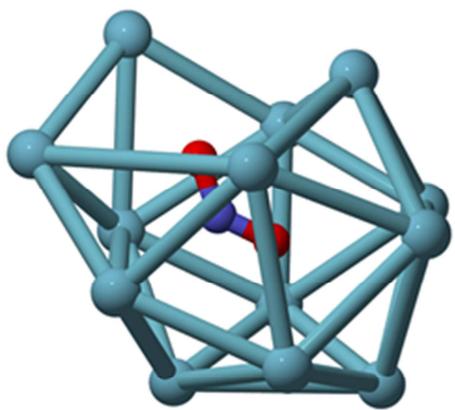
12

Figura 3.3 – Estruturas estáveis para  $Ar_n-NO_2$  ( $n=7-12$ )

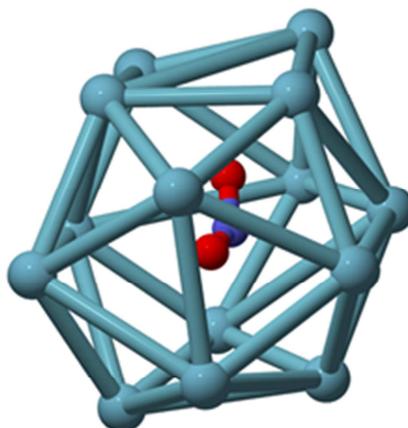
## Estruturas $Ar_n-NO_2$ ( $n=13-22$ )

As estruturas para o cluster  $Ar_n-NO_2$  ( $n=13-18$ ) são apresentadas na figura 3.3 e para o cluster  $Ar_n-NO_2$  ( $n=19-22$ ) na figura 3.4. No  $Ar_{13}-NO_2$  os dois últimos átomos são adicionados na parte inferior da estrutura, formando um hexágono distorcido e finalmente no  $Ar_{14}-NO_2$  a molécula de  $NO_2$  é totalmente solvatada, formando um poliedro de 24 lados triangulares. A maior distância Ar-Ar é de 8,630 Å. Para  $n=15$  é começada uma segunda camada de solvatação, formando agora uma pirâmide de base quadrada.

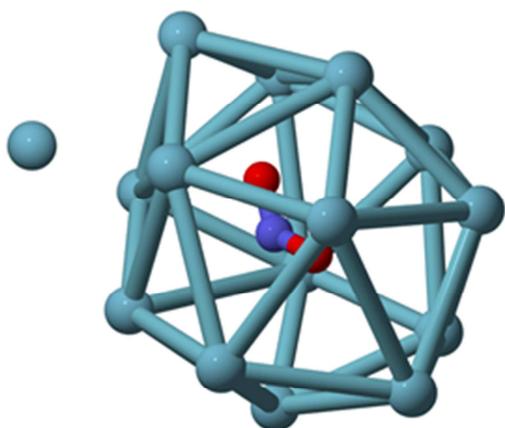
A partir do começo da formação da segunda camada de solvatação, a estrutura começa a ficar muito grande e menos provável, já que os átomos de Argônio ficam muito longe do  $NO_2$  e eles praticamente não há mais interação entre eles. Porém ainda assim é observada uma tendência de recobrir todo o sistema. A distância média entre a primeira e a segunda camada de solvatação é de 3,621 Å. Novamente, um comportamento parecido com o crescimento da primeira camada é observado na segunda, como é observado nas estruturas da figura 3.3 e 3.4.



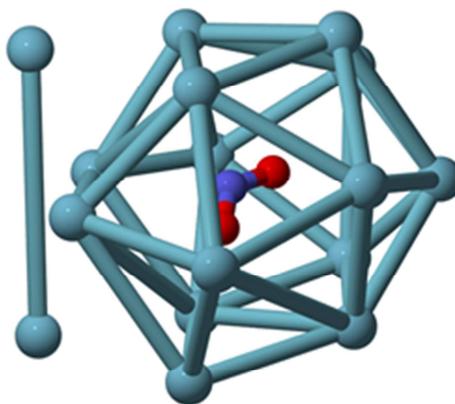
13



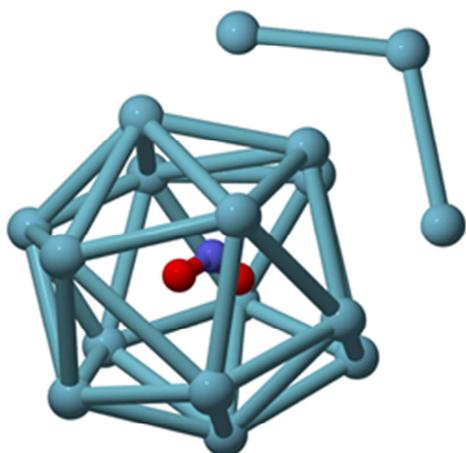
14



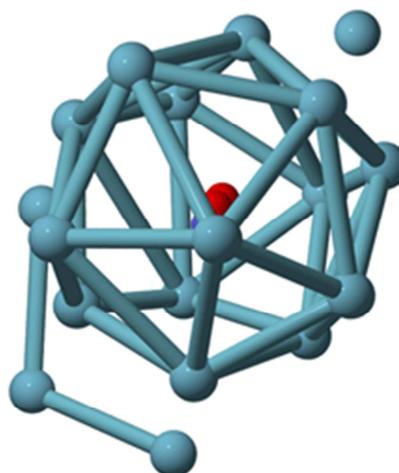
15



16

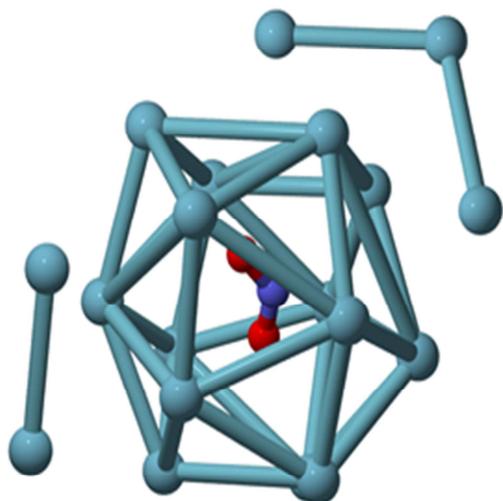


17

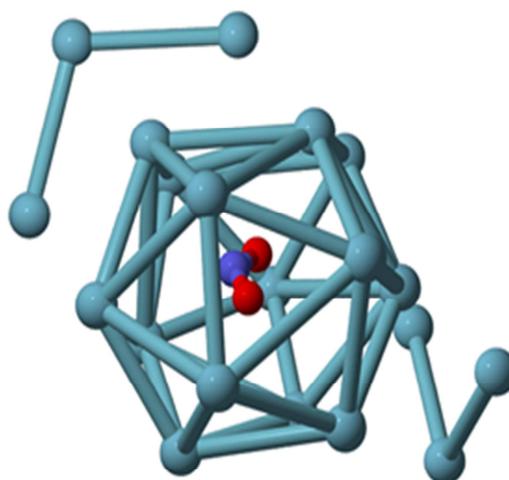


18

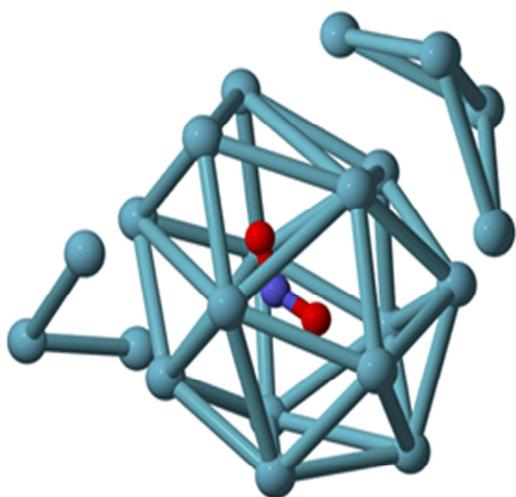
Figura 3.4 – Estruturas estáveis para  $Ar_n-NO_2$  ( $n=13-18$ )



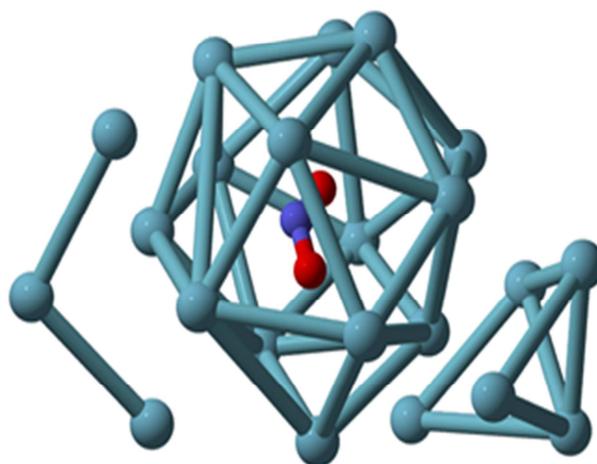
19



20



21



22

Figura 3.5 – Estruturas estáveis para  $Ar_n-NO_2$  ( $n=19-22$ )

## Estruturas de estabilidades relativas

As segundas diferenças sobre as energias de ligação, que são referentes às interações dos Argônios adicionados, uma vez que não há ligações de fato, indicam as estabilidades relativas das estruturas, e são calculadas pelo seguinte método:

$$\Delta^2 E_{lig} = 2E_{lig} - E_{lig_{n-1}} - E_{lig_{n+1}} \quad (3.7)$$

sendo

$$E_{lig} = -(V_n - V_{n-1}) \quad (3.8)$$

na qual  $E_{lig}$  e  $V_n$  são respectivamente as energias de ligação e a energia potencial total do enésimo cluster. Neste ponto considera-se que a energia total do cluster é apenas potencial, uma vez que a estrutura se encontra na posição de equilíbrio e, por definição, a energia cinética é zero.

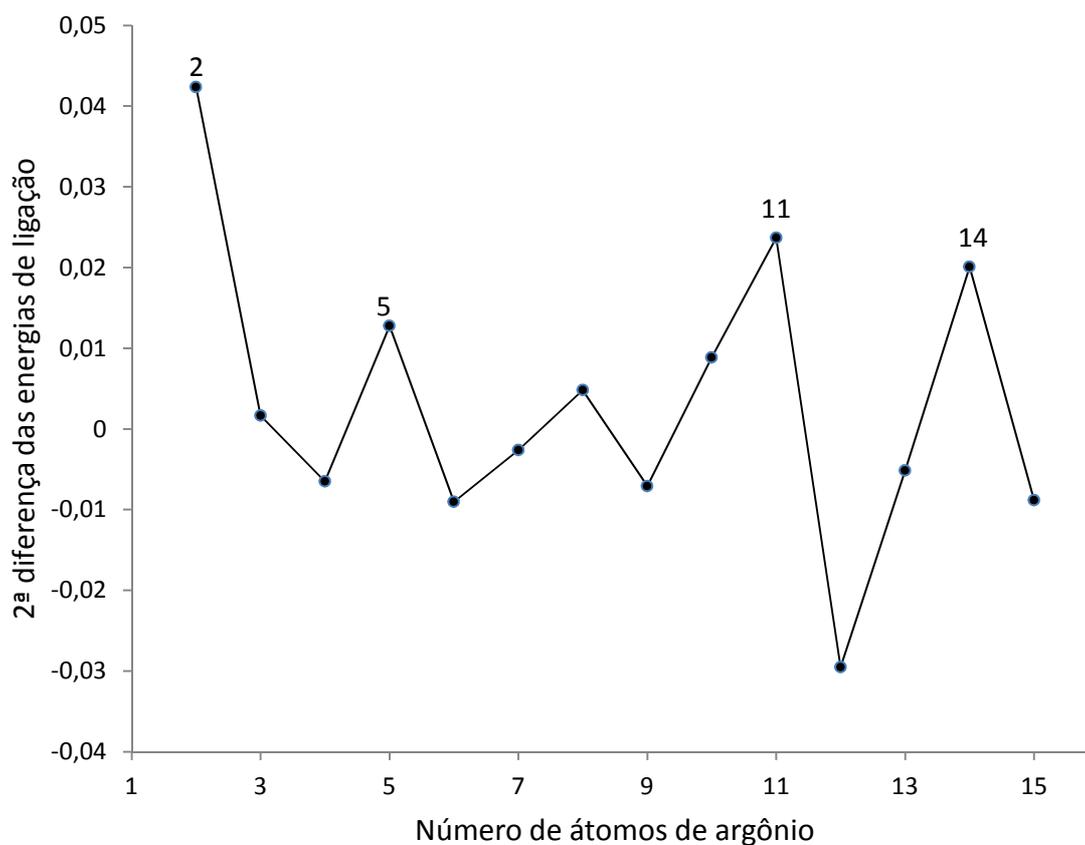
Uma vez que na segunda camada de solvatação os átomos de argônio ficam muito distantes, em  $n > 15$ , essas estruturas não serão consideradas para o cálculo da estabilidade relativa.

*Tabela 3.1 Mínimos globais e energia de ligação para a primeira camada de solvatação do cluster  $Ar_nNO_2$*

Número de Argônios	Mínimos Globais (eV)	Energias de ligação (eV)
1	-0,03582	-
2	-0,08104	0,04235
3	-0,12913	0,00165
4	-0,17844	-0,00649
5	-0,23546	0,01277
6	-0,28742	-0,00903
7	-0,34335	-0,00261
8	-0,40586	0,00482
9	-0,47013	-0,00707
10	-0,54323	0,00887
11	-0,61629	0,02368
12	-0,66563	-0,02951
13	-0,72076	-0,00512
14	-0,78680	0,02008
15	-0,84367	-0,00881

Partindo então das energias dos mínimos globais para cada Argônio adicionado, tabela 3.1, constrói-se o gráfico da figura 3.5, cujos picos característicos representam os complexos de  $Ar_n-NO_2$  mais estáveis. Essas estruturas são chamadas de estruturas mágicas, ou seja, clusters que existem com maior abundância em relação a seus vizinhos<sup>[3]</sup>. Foram encontrados picos para  $n = 2, 5, 11$  e  $14$  átomos de Argônio. As estabilidades relativas são de maneira geral, funções da simetria da estrutura, portanto os picos da figura 3.5 representam estruturas cuja maior estabilidade é devida a maior simetria em

relação aos seus vizinhos. A estabilidade relativa do  $\text{Ar}_5\text{-NO}_2$  ocorre devido a essa estrutura ser a chave para o mecanismo de crescimento das pirâmides pentagonais formadas nas estruturas maiores. A estrutura de maior simetria é a de 11 argônios, devido a presença das seis pirâmides, como discutido anteriormente. A estabilidade relativa do  $\text{Ar}_{14}\text{-NO}_2$  é devida a formação da primeira camada de solvatação, uma estrutura simétrica fechada.



*Figura 3.6 – Segundas diferenças das energias de ligação do cluster  $\text{Ar}_n\text{NO}_2$  ( $n=1-15$ )*

## Conclusões

A partir de uma simulação estocástica acoplada a uma simulação por dinâmica molecular foi possível determinar as estruturas mais estáveis para o cluster  $Ar_n-NO_2$  ( $n=1-22$ ) e com isso obter o mecanismo de crescimento do mesmo o qual ainda não foi relatado na literatura. Foi utilizado um método não rígido para o tratamento das superfícies de energia potencial e a propagação das equações de Hamilton permitiu a análise de efeitos de relaxação sobre as estruturas dos clusters e suas energias. A estrutura  $Ar_5-NO_2$  é a chave para o crescimento do cluster uma vez que é o princípio da formação das pirâmides pentagonais nas quais as estruturas maiores se baseiam. A estrutura de maior simetria é a de 11 argônios, na qual seis dessas pirâmides são formadas. No  $Ar_{14}-NO_2$  é formada a primeira camada de solvatação, num poliedro com 24 faces triangulares. A segunda camada de solvatação, apesar de ter aproximadamente o dobro da distância da primeira camada do  $NO_2$ , continua mantendo o padrão de crescimento e se mantém mais estável ao redor da molécula do que dispersa. Os presentes resultados são inéditos para o sistema  $Ar-NO_2$  e estão sendo preparados para serem divulgados na literatura.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. W. Castleman, K. H. Bowen; *Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100, 12911-12944.
- [2] G. G. Ferreira, E. Borges, J. P. Braga, J. C. Belchior; *International Journal of Quantum Chemistry*. 2006, 106, 2752-2762.
- [3] E. Borges, G. G. Ferreira, J. M. Oliveira, J. P. Braga; *Chemical Physics Letters*. 2009, 472, 194-199.
- [4] E. Borges, G. G. Ferreira, J. P. Braga; *International Journal of Quantum Chemistry*. 2008, 108, 2523-2529.
- [5] Z. Bacic, R. E. Miller; *Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100, 12945-12959.
- [6] G. Chalasinski, M. M. Szczesniak; *Chemical Reviews*. 2000, 100, 4227-4252.
- [7] V. K. Wang, J. Overend; *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 1974, A 30, 237-247.
- [8] A. J. C. Varandas, A. Pais, J. M. C. Marques, W. Wang; *Chemical Physics Letters*. 1996, 249, 264-271.
- [9] S. Raugei, G. Cardini, V. Schettino, H. J. Jodl; *Journal of Chemical Physics*. 1997, 106, 8196-8203.
- [10] R. A. Aziz; *Journal of Chemical Physics*. 1993, 99, 4518-4525.
- [11] M. Boeyuekata, E. Borges, J. C. Belchior, J. P. Braga; *Canadian Journal of Chemistry-*Revue Canadienne De Chimie**. 2007, 85, 47-55.

# Problemas Inversos

---

## Introdução

Em princípio, todo dado experimental contém informações de todas as propriedades microscópicas do qual ele depende. Porém, a medida de uma propriedade macroscópica é influenciada por inúmeros fatores e uma vez que o sistema geralmente se trata de mols de átomos, considerar todas as combinações de interações é impossível. Nesse caso, médias e aproximações são mais que bem vindas e necessárias, a fim de obter uma função tratável e bem definida, ainda mais considerando a precisão das medidas feitas. Em posse então desta função e dos valores das propriedades microscópicas do qual ela depende, pode-se trivialmente resolver essa função e prever o valor do dado experimental. Por outro lado, fazer o caminho inverso, de posse apenas do dado experimental inferir a respeito das propriedades microscópicas, quase sempre não é nada trivial, e este processo é chamado de Problema Inverso (PINV). A dificuldade aparece devido ao incontornável erro experimental. Suas oscilações aleatórias causam à função que descreve a propriedade uma ou mais de três condições: unicidade, continuidade e existência. Com isso fazer o

caminho inverso da função fica geralmente impossível. Se, devido ao erro, a função passa a ter uma ou mais dessas condições, ele é classificado como mal colocado, e para resolvê-lo serão necessários tratamentos especiais, que tentarão remover ou contornar essas condições. Dentre os mais comuns, destaca-se a Decomposição em Valores Singulares (DVS), Regularização de Tikhonov (RT), e Redes Neurais de Hopfield (RNH), que serão apresentados mais tarde.

Problemas inversos em química em geral encaixam-se em uma classe em que a função pode ser representada pela integral de Fredholm<sup>[1]</sup>:

$$\int_0^{\infty} K(x, y) f(x) = g(y) \quad (4.1)$$

na qual  $g(y)$  são os dados de entrada, ou seja, os dados experimentais,  $f(x)$  são os dados de saída, ou a propriedade que se deseja obter e  $K(x, y)$  é um operador, chamado de kernel, que transforma  $g$  em  $f$ .

As três metodologias a serem usadas nesse trabalho já foram empregadas na resolução de outros problemas em química que se incluem na classe de integrais de Fredholm, como termodinâmica<sup>[2, 3]</sup>, cinética química<sup>[4, 5]</sup>, espalhamento atômico<sup>[6]</sup> e ressonância magnética<sup>[7]</sup>.

Na teoria de líquidos, os PINVS também podem ser usados para estudar informações microscópicas de um sistema a partir de experiências macroscópicas. Uma informação que é de suma importância para a teoria de líquidos é a Função de Distribuição Radial (FDR), uma propriedade microscópica que geralmente é obtida por simulações teóricas e será discutida a seguir. A FDR tem uma relação funcional com a intensidade de

espalhamento de raios x ou nêutrons, uma propriedade macroscópica, e essa função se enquadra na classe de integrais de Fredholm.

Os problemas inversos em líquidos começaram com o trabalho de Johnson *et al*, no qual eles tentaram obter a estrutura molecular de alguns líquidos a partir de dados de espalhamento de raios x<sup>[8]</sup>. Outro trabalho a respeito de metais líquidos foi o de Seemann e Ruppertsberg<sup>[9]</sup>. O argônio líquido em especial tem recebido muita atenção ao longo dos anos<sup>[10-12]</sup> já que é um dos sistemas mais interessantes para desenvolvimentos de modelos por ser extensamente descrito na literatura.

### Decomposição em Valores Singulares

Na tentativa de remover a singularidade da matriz  $K \in R^{m \times n}$ , a técnica DVS faz uma decomposição do kernel do tipo<sup>[13]</sup>:

$$K = U\Sigma V^T \quad (4.2)$$

no qual  $U \in R^{m \times m}$ ,  $\Sigma \in R^{m \times n}$  e  $V \in R^{n \times n}$ . A matriz  $\Sigma$  é diagonal, cujos elementos,  $\sigma_i$ , são únicos, positivos, e aparecem em ordem decrescente na diagonal. Substituindo na equação de Fredholm:

$$Kf = U\Sigma V^T f = g \quad (4.3)$$

Isolando  $f$  na equação acima dará a solução do problema via DVS:

$$f = V\Sigma^{-1}U^T g \quad (4.4)$$

Ou então:

$$f_n = \sum_j^n \frac{u_j^T g}{\Sigma_{j,j}} v_j \quad (4.5)$$

onde  $v_j$  e  $u_j^T$  são, respectivamente a  $j$ -ésima coluna de  $V$  e da transposta de  $U$ . A equação 4.5 deve ser truncada em  $n = k$ , sendo  $k = \text{rank}(\Sigma)$ , como determinado pela condição de Picard<sup>[14]</sup>. Dessa forma usa-se apenas  $\sigma_i$  diferentes de zero, o que é equivalente a excluir o espaço nulo do kernel.

### Regularização de Tikhonov

Regularização de Tikhonov é um método que tem por objetivo diminuir o erro entre a resposta encontrada e a correta. Isso é feito procurando o mínimo da norma<sup>[1, 15]</sup>:

$$\min_f \|Kf - g\|_2^2 \quad (4.6)$$

sob a seguinte restrição:

$$\|Lf\|_2^2 \leq \vartheta^2 \quad (4.7)$$

na qual  $\vartheta$  é um número positivo pequeno, e o operador  $L$  é usualmente escrito como:

$$Lf = a_0 \|f - \hat{f}\|_2^2 + a_1 \left\| \frac{df}{dy} \right\|_2^2 + a_2 \left\| \frac{d^2f}{dy^2} \right\|_2^2 \quad (4.8)$$

sendo  $\hat{f}$  uma previsão inicial para a resposta e  $a_0$ ,  $a_1$  e  $a_2$  parâmetros que podem assumir o valor de zero ou um, dependendo das condições impostas.

A solução pode ser então entendida como achar o mínimo do funcional:

$$\Phi(f) = \|Kf - g\|_2^2 + \lambda \|Lf\|_2^2 \quad (4.9)$$

com  $\lambda$  sendo um chamado parâmetro de regularização, que deve ser determinado. Desenvolvendo as normas, tem-se que a solução é dada por:

$$[K^T K + \lambda(a_0 I + a_1 H_1 + a_2 H_2)]f = K^T g + \lambda \hat{f} \quad (4.10)$$

no qual  $I$  é a matriz identidade,  $H_1$  é dado por:

$$H_1 = \begin{pmatrix} 1 & -1 & & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 2 & -1 \\ & & & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

e  $H_2$ :

$$H_2 = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & & & & \\ -2 & 5 & -4 & 1 & & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \\ & & & 1 & -4 & 5 & -2 \\ & & & & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

O parâmetro de regularização,  $\lambda$ , deve balancear duas contribuições, o mínimo da norma do resíduo,  $\Omega = \|Kf - g\|_2$  e o mínimo da norma da solução,  $\sigma = \|f\|_2$ . O balanço correto entre  $\Omega = \Omega(\lambda)$  e  $\sigma = \sigma(\lambda)$  é alcançado ao analisar um gráfico de  $\log(\rho)$  X  $\log(\Omega)$ , que devido ao seu formato peculiar, é chamado de curva-L. O melhor valor do parâmetro de regularização, ou seja, aquele que melhor balanceia o resíduo e a solução, é aquele que corresponde ao ponto de máxima curvatura<sup>[16]</sup>.

No presente trabalho,  $a_0 = 1$ ,  $a_1 = a_2 = 0$ , o que simplifica a equação 4.10 para:

$$[K^T K + \lambda(a_0 I)]f = K^T g + \lambda \hat{f} \quad (4.13)$$

## Rede Neural de Hopfield

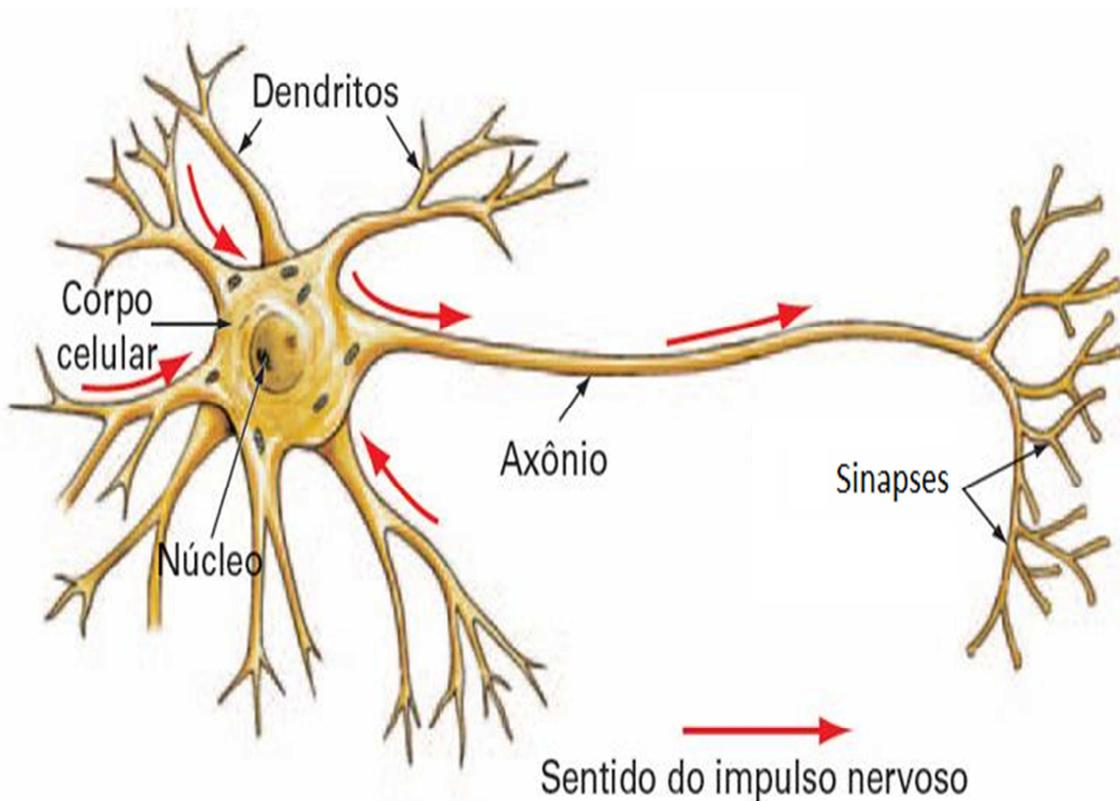
Outra forma de minimizar a função erro é utilizando o algoritmo genético RNH. Este tem se mostrado eficiente e rápido na resolução de problemas lineares e não lineares.

Com o início dos estudos a respeito do funcionamento do cérebro humano, no século XIX, começaram as investigações sobre redes neurais. Em 1892 foi descoberto o neurônio, que seriam pequenas unidades celulares que formavam as fibras nervosas do sistema nervoso humano. Uma rede neural biológica é um conjunto de fibras nervosas distribuídas apropriadamente<sup>[17]</sup>. O neurônio tem a capacidade de receber sinais elétricos dos neurônios imediatos, processar e passar adiante estes sinais. A explicação mais aceita para este fenômeno propõe que após receberem os sinais elétricos, os neurônios avaliam de alguma forma o peso médio dessas informações de entrada e limitam através de uma função de inibição não-linear a amplitude do sinal processado. Assim sendo, através de um mecanismo seletivo, os sinais de saída serão função tanto das entradas como dos pesos relativos a essas entradas.

É conhecido atualmente que o processamento não-linear dos neurônios acontece devido à taxa de variação de concentração de íons  $K^+$ , presentes dentro do neurônio, em relação à concentração de íons  $Na^+$ , existentes ao redor da célula neuronal<sup>[18]</sup>. Este gradiente de concentração acarreta numa diferença de potencial, que ocasiona um fluxo não-linear de corrente elétrica entre as partes externa e interna do neurônio, passando pela membrana

celular. Numa rede neuronal biológica, os neurônios podem receber e enviar sinais elétricos, que serão função das diferenças de potencial entre eles.

O neurônio é dividido em quatro partes principais, como é mostrado na figura 4.1. Os *dendritos* são os receptores de sinais elétricos vindos da vizinhança. Os sinais são processados dentro do *corpo celular*, transportados através do *axônio*, uma longa fibra. Na extremidade final do neurônio, os sinais são passados para outros neurônios através de unidades inibitórias chamadas de *sinapses*, que controlam a diferença de potencial na rede.



*Figura 4.1 – Principais componentes de um neurônio biológico*

Apesar dos avanços no entendimento do funcionamento dos neurônios individuais contribuírem para a neurologia, modelar o mecanismo de funcionamento de uma rede, que possibilita um alto nível de funcionalidades como percepção e cognição, mostrava-se uma tarefa árdua. O

desenvolvimento de modelos funcionais para a descrição do trabalho conjunto dos neurônios só tornou-se possível com o advento de computadores mais robustos. O primeiro modelo foi desenvolvido por McCulloch e Pitts, conhecido como unidade binária *threshold*<sup>[19]</sup>. Assim iniciou-se uma busca por processos de aprendizagem em que os pesos entre os neurônios fossem automaticamente encontrados, o que capacitaria a rede neuronal artificial para o cálculo de funções específicas. Nesse âmbito, o neurônio também recebia uma informação de entrada e retornava uma saída, que assumia valores 0 ou 1, dependendo da superação ou não da entrada, de uma determinada condição de corte, chamada *threshold*. Demonstrou-se então que cálculos envolvendo funções matemáticas arbitrárias poderiam ser realizados por um sistema formado por neurônios artificiais reunidos em um estado de automação, desde que valores de pesos compatíveis fossem fornecidos<sup>[20]</sup>.

Em 1962 foi desenvolvido um processo de aprendizagem interativo, conhecida como *single layer perceptron*, um tipo específico de rede com uma camada única de neurônios. A aprendizagem sempre convergia para um conjunto de pesos que possibilitava a obtenção da função desejada<sup>[21]</sup>. Em 1969, Minsky e Papert mostraram que na verdade a *single layer perceptrons* só se aplicava a um pequeno número de funções<sup>[22]</sup> e houve um desencorajamento à eficiência mesmo de redes mais elaboradas, com múltiplas camadas, as chamadas *multi layer perceptrons*.

Pouco se avançou nessa área desde então, até o início dos anos 80, sendo que em 1982 Hopfield restaurou o interesse em redes neurais com seu trabalho, uma rede neuronal com múltiplas camadas descrita em termos de uma função erro, em funcionamento estocástico. Dessa forma, desde que

devidamente treinados, os neurônios possibilitariam qualquer tipo de comportamento desejado<sup>[23]</sup>.

Em 1996 surgiu um processo de aprendizagem chamado de *backpropagation*, no qual ficou estabelecido o treinamento de redes neurais multicamadas para o cálculo de qualquer função matemática<sup>[24]</sup>. Desde então, a inteligência artificial tornou-se um campo de pesquisa amplamente estudado, em diversas áreas da ciência.

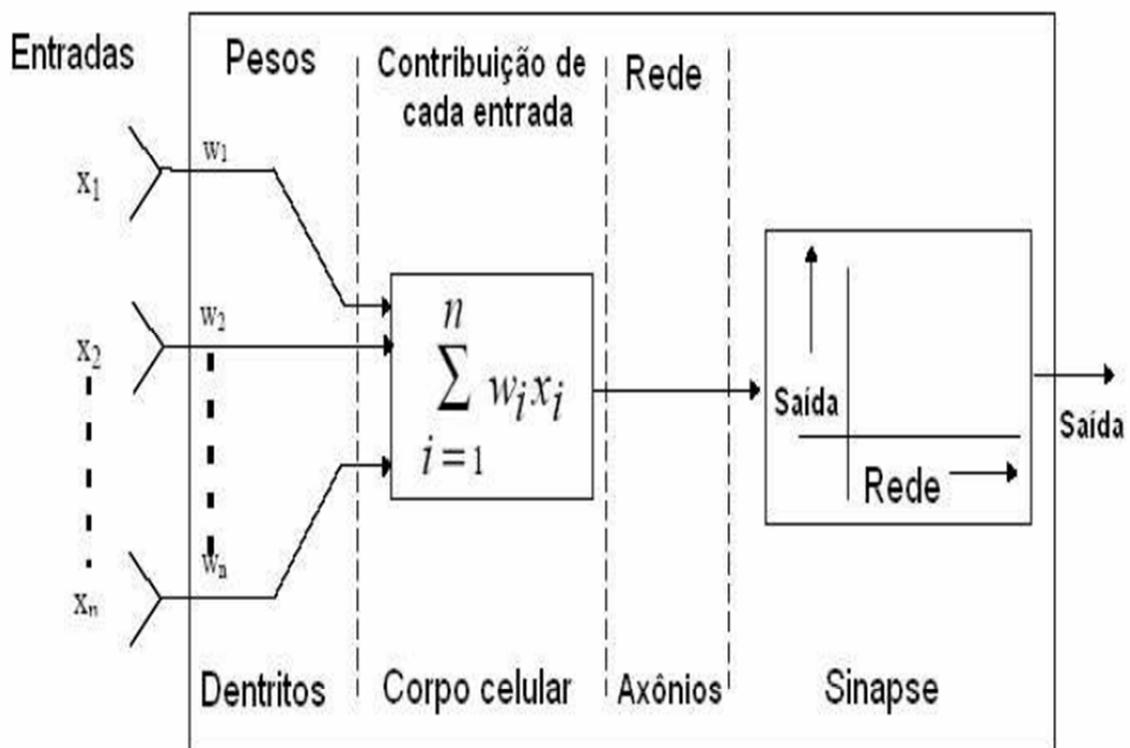


Figura 4.2 – Analogia entre redes neurais biológicas e artificiais.

Na figura 4.2 é ilustrada a comparação de uma rede neural biológica com a artificial. Os sinais elétricos da rede biológica correspondem aos dados de entrada na rede artificial e os diferentes pesos para as entradas são definidos nos dendritos. A combinação neurônio-peso ocorre no corpo celular e os axônios formam a rede artificial propriamente dita, isto é, a propagação dos

estados neuronais. Finalmente, as saídas das informações devidamente moduladas por uma função não-linear na rede neuronal artificial, correspondem às sinapses biológicas.

A RNH tenta simular o comportamento do cérebro humano em um algoritmo simples, descrito como um conjunto de equações diferenciais acopladas<sup>[23, 25]</sup>:

$$\frac{du(t)}{dt} = Tf(u(t)) + I \quad (4.14)$$

com  $T = -(K^T K)$   $I = K^T g$  e  $u(t)$  é o chamado estado do neurônio. O dado de saída,  $f$ , a ser determinado, é representado como  $f(u(t))$  e é chamado de função de ativação, que é análogo ao sinal transmitido entre os neurônios. A função é escrita da seguinte forma:

$$f(u(t)) = \frac{1 + \tanh(u(t))}{2} \quad (4.15)$$

Hopfield mostrou que a resolução da equação 4.14 é o mesmo que achar o mínimo da função erro:

$$\Phi(f) = \|Kf - g\|_2^2 \quad (4.16)$$

se a condição  $\frac{df}{du} > 0$  é satisfeita, como é o caso da função tangente hiperbólica. Se esta condição é satisfeita, a cada passo das equações diferenciais o erro sempre diminui, e desta forma é dito que os neurônios sempre aprendem. A RNH necessita de uma previsão inicial para a solução, assim como a RT, para começar a propagação das equações diferenciais e que dependendo da complexidade do problema a ser resolvido, pode ser igual à zero ou precisar de uma previsão mais próxima da real solução.

## Exemplo didático

Para ilustrar melhor a utilidade e a necessidade de se aplicar PINVs em alguns problemas, será discutido um problema para o qual há solução analítica<sup>[26]</sup>.

Considere a seguinte integral:

$$\int_a^b \left( \frac{1}{x+y} \right) \frac{1}{y} dy = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{1+x/a}{1+x/b} \right) \quad (4.17)$$

Fazendo analogia com a equação de Fredholm, equação 4.1, definimos:

$$K(x, y) = \frac{1}{x+y} \quad (4.18)$$

$$f(y) = \frac{1}{y} \quad (4.19)$$

$$g(x) = \frac{1}{x} \ln \left( \frac{1+x/a}{1+x/b} \right) \quad (4.20)$$

Na forma matricial, o problema é resumido à:

$$Kf = g \quad (4.21)$$

A forma mais óbvia de resolver o problema é isolar  $f$  na equação 4.21, ou seja:

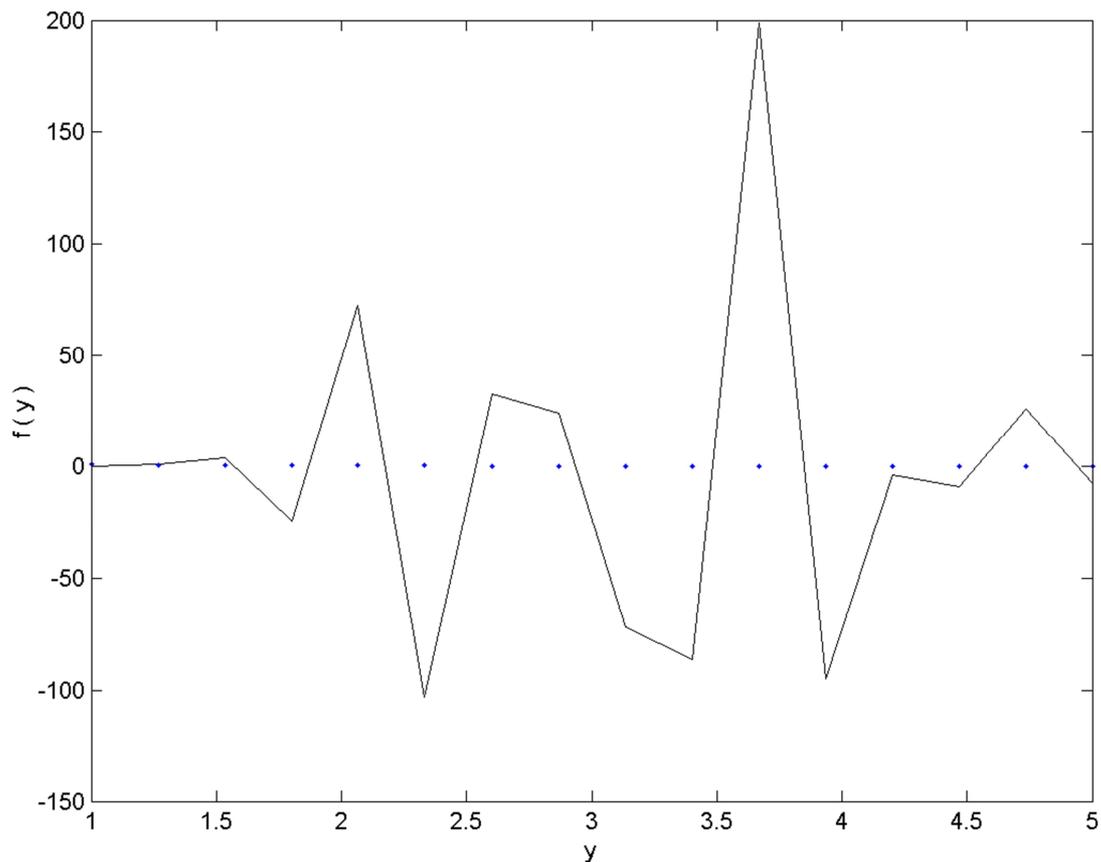
$$f = K^{-1}g \quad (4.22)$$

Fornecendo valores para os limites de integração, seja  $a = 1$  e  $b = 5$ , e impondo que  $x$  varie de 1 a 5 também, o problema fica definido. Representando o problema numa base trapezoidal diga-se, de 16 pontos, teremos o vetor  $x$  será igual ao  $y$ , e o valor esperado para  $f(y)$  será:

*Tabela 4.1 – Valores dos vetores  $x$ ,  $y$  e a resposta analítica para o problema,  $f(y)$ .*

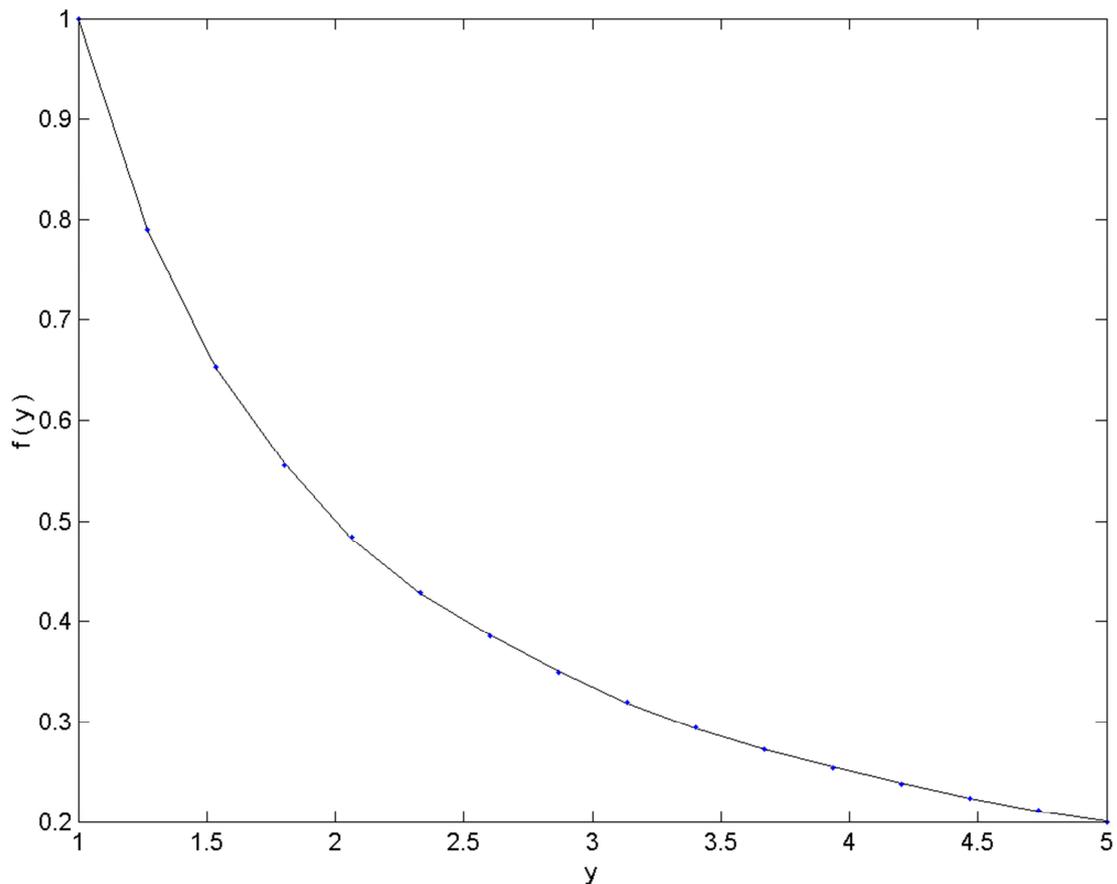
$x = y$	$f(y)$
1,00	1,00
1,27	0,79
1,53	0,65
1,80	0,56
2,07	0,48
2,33	0,43
2,60	0,38
2,87	0,35
3,13	0,32
3,40	0,29
3,67	0,27
3,93	0,25
4,20	0,24
4,47	0,22
4,73	0,21
5,00	0,20

Resolvendo o problema utilizando a equação 4.21 retorna o seguinte resultado:



*Figura 4.3 – Resultado fazendo a inversa do kernel (linha preta), equação 4.21, comparado com o resultado analítico (pontos azuis).*

Claramente o problema não foi resolvido. Isso porque o índice de condicionamento do seu kernel,  $1,29 \times 10^{18}$ , o caracteriza como problema mal colocado, e por isso não se resolve de maneira convencional, uma vez que o kernel possui pelo menos uma das três condições: existência, unicidade e continuidade. A forma correta de proceder é usar uma das três metodologias aqui citadas, a DVS, a RT ou a RNH. Para ilustrar a eficiência dos PINVs, a figura 4.4 mostra a solução para este mesmo problema utilizando a metodologia de DVS, que das três é a menos robusta.

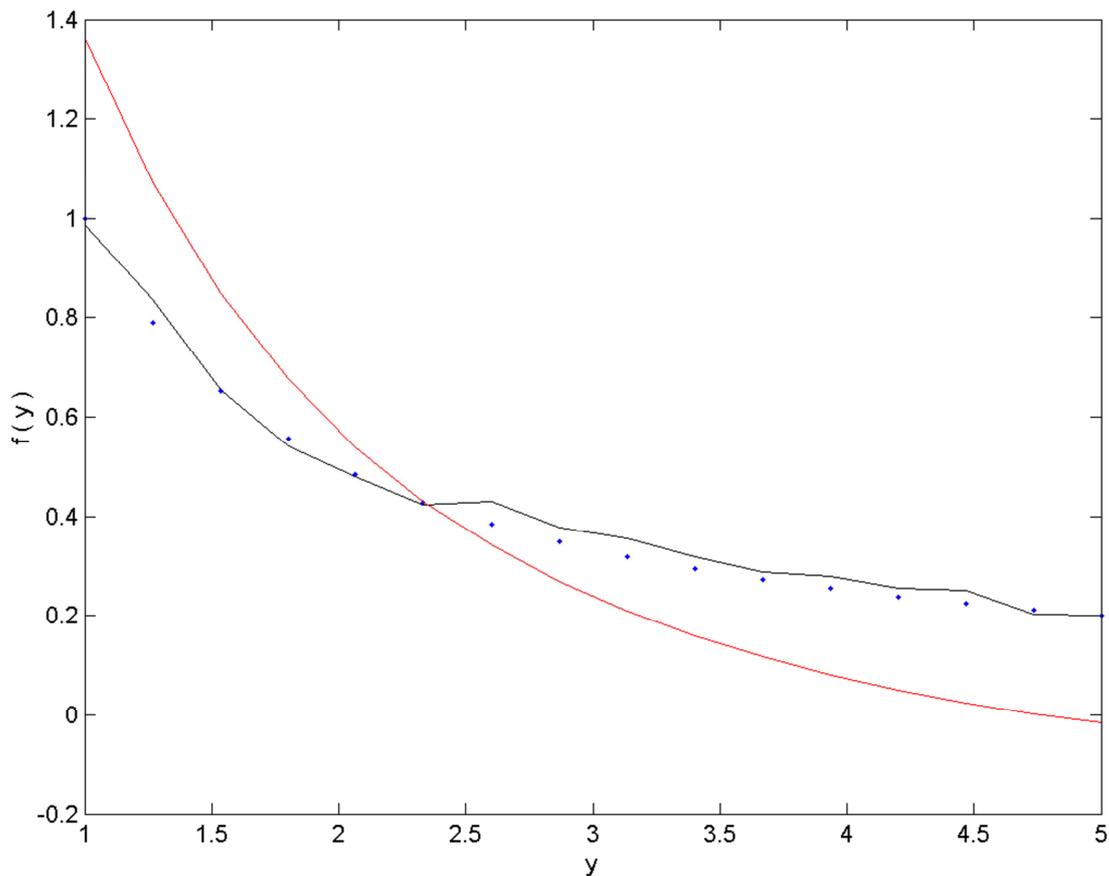


*Figura 4.4 – Resultado para o exemplo utilizando a metodologia de DVS (linha preta) em comparação com o resultado analítico (pontos azuis).*

O resultado apresentado na figura 4.4 é para o DVS sem nenhum erro nos dados de entrada. Quando há algum erro ou ruído nos dados, a inversão fica comprometida, como é mostrado abaixo.

Na figura 4.5 é apresentado o resultado usando agora a HNH, que de acordo com os trabalhos no qual vem sendo empregada, é a mais robusta e eficiente de todas. Para mostrar sua melhor eficiência em comparação ao DVS, por exemplo, foi adicionando um erro aleatório de 10% aos dados de entrada, ou seja, ao  $g$ , para simular um erro experimental, tanto para a rede quanto para a DVS. Como a rede precisa de uma previsão inicial para a resposta, foi fornecida a própria resposta acrescida de um erro aleatório de 10% também.

Esse erro de 10% é um valor razoável para erros em várias medidas experimentais e, portanto, serve muito bem ao propósito da simulação.



*Figura 4.5 – Resultados para o problema-exemplo usando a metodologia DVS (linha vermelha), HNH (linha preta), em comparação com a resposta analítica (pontos azuis).*

A metodologia DVS é em geral melhor empregada para dados em que há um erro muito pequeno, pois o tamanho do espaço nulo cresce proporcionalmente ao erro. Um espaço nulo muito grande significa menos valores singulares para a DVS trabalhar.

Dessa forma fica claro a necessidade de tratamentos matemáticos especiais para problemas inversos mal colocados, como a DVS ou as RNH.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. N. Tikhonov, V. Arsénine in Solutions of ill-Posed Problems, Vol. (Ed.^Eds.: Editor), Mir, City, **1974**.
- [2] N. H. T. Lemes, J. P. Braga, J. C. Belchior *Chemical Physics Letters*. **1998**, 296, 233-238.
- [3] R. C. O. Sebastiao, N. H. T. Lemes, L. S. Virtuoso, J. P. Braga *Chemical Physics Letters*. **2003**, 378, 406-409.
- [4] N. H. Lemes, E. Borges, J. P. Braga *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. **2009**, 96, 84-87.
- [5] E. Borges, D. C. Menezes, J. P. Braga *International Journal of Quantum Chemistry*. **2012**, 112, 3240-3245.
- [6] N. H. T. Lemes, E. Borges, R. V. Sousa, J. P. Braga *International Journal of Quantum Chemistry*. **2008**, 108, 2623-2627.
- [7] R. C. O. Sebastiao, J. P. Braga *Journal of Magnetic Resonance*. **2005**, 177, 146-151.
- [8] M. D. Johnson, N. H. March, Hutchins.P *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*. **1964**, 282, 283-+.
- [9] Ruppertsb.H, H. J. Seemann *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrofysik Physik Und Physikalische Chemie*. **1965**, A 20, 104-&.
- [10] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, S. H. Koenig *Physical Review A*. **1973**, 7, 2130-2144.
- [11] B. E. Kirstein, C. J. Pings *Journal of Chemical Physics*. **1977**, 66, 5730-5756.
- [12] T. Pfeleiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Todheide, B. Kirchner, H. Huber, H. E. Fischer *Journal of Chemical Physics*. **1999**, 111, 2641-2646.

- [13] G. H. Golub, C. F. V. Loan, Matrix computations (3rd ed.), Johns Hopkins University Press, **1996**.
- [14] P. C. Hansen, Rank-deficient and discrete ill-posed problems: numerical aspects of linear inversion, Society for Industrial and Applied Mathematics, **1998**.
- [15] A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, A. G. Yagola, Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems, Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**.
- [16] J. P. Braga *Journal of Mathematical Chemistry*. **2001**, 29, 151-161.
- [17] S. Cajal, A New Concept of the Histology of the Central Nervous System, Hafner, New York, **1977**.
- [18] P. D. Wasserman, Neural computing: theory and practice, Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1989**.
- [19] W. McCulloch, W. Pitts *The bulletin of mathematical biophysics*. **1943**, 5, 115-133.
- [20] M. L. Minsky, Computation: finite and infinite machines, Prentice-Hall, Inc., New York, **1967**.
- [21] F. Rosenblatt, Principles of Neurodynamics, Prentice-Hall, New York, **1962**.
- [22] M. Minsky, S. A. Papert, Perceptrons, MIT Press, Massachusetts, **1969**.
- [23] J. J. Hopfield *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences*. **1982**, 79, 2554-2558.
- [24] D. E. Rumelhart, J. L. McClelland, Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition, MIT Press, Massachusetts, **1986**.
- [25] D. W. Tank, J. J. Hopfield *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **1987**, 84, 1896-1900.
- [26] J. P. Braga; Notas não publicadas.

# Função de Distribuição Radial

---

## Introdução

Usando a referência do laboratório, as moléculas no estado líquido estão randomicamente distribuídas. Entretanto, num nível microscópico, elas estabelecem uma relação entre si, que é caracterizada pela Função de Distribuição Radial (FDR)<sup>[1]</sup>. Esta propriedade correlaciona a probabilidade de se encontrar uma segunda molécula a uma distância  $r$ , sendo que a primeira está centrada na origem. Esta função tem um papel importante para a teoria de líquidos, uma vez que ela traz um completo entendimento a respeito da estrutura molecular do sistema, bem como a determinação de propriedades termodinâmicas<sup>[2]</sup>. Dentre as várias utilidades da FDR, pode-se destacar, dentro da teoria de líquidos, seu uso em cálculos de estrutura e termodinâmica de sistemas binários<sup>[3]</sup>, soluções iônicas<sup>[4]</sup>, proteínas<sup>[5-7]</sup> e sistemas coloidais<sup>[8-10]</sup>.

Teoricamente, a FDR é obtida a partir de cálculos de dinâmica molecular ou mecânica estatística. Experimentalmente, ela pode ser determinada em

experimentos de espalhamento de raios x ou de nêutrons<sup>[11]</sup>. Obter a FDR de dados de espalhamento é um problema inverso, e ambas propriedades são relacionadas por uma transformada de Fourier<sup>[12, 13]</sup>. Os cálculos para previsão teórica da FDR de líquidos em geral são muito demorados e dependem de computadores robustos, uma vez que é necessário simular uma quantidade muito grande de partículas sobre uma superfície de energia potencial precisa. Já o cálculo via problemas inversos são muito rápidos, em geral levam alguns segundos, e necessita apenas de alguns dados experimentais de espalhamento. Claro que quanto menor o ruído dos dados, mais fácil será a inversão, podendo as vezes ser resolvido apenas via transformada de Fourier, mas mesmo com qualidades relativamente baixas dos dados experimentais, a metodologia dos problemas inversos traz melhores resultados. É dito também que a propriedade obtida via problemas inversos será sempre a mais precisa para aquele dado, uma vez que ele trata e reproduz o resultado experimental, sempre minimizando o erro da resposta.

O problema a ser tratado neste trabalho é obter a partir de dados experimentais de espalhamento de nêutrons de uma amostra de argônio líquido a 85 K<sup>[12]</sup>, a FDR correspondente. E uma vez que o problema é mal colocado, as três metodologias, DVS, RT e RNH serão testadas e comparadas entre si. Para o caso em questão, a FDR já é bem descrita na literatura, porém para inúmeros outros sistemas líquidos não. Mas sabe-se que é muito mais fácil conhecer a FDR da fase gasosa, já que, como será mostrado, ela é dada pelo inverso da exponencial da energia potencial apenas. Então, será testada a hipótese de usar apenas a informação experimental de espalhamento e o conhecimento da FDR da fase gasosa para obter a FDR da fase líquida. Uma

vez que é muito mais fácil calcular teoricamente a FDR da fase gasosa do que da fase líquida, esse artifício, partir de uma informação do gás para obter a mesma informação do líquido, poderá ser aplicado ao cálculo da FDR de sistemas mais complexos, como soluções, exigindo um esforço mínimo quando comparado com os métodos atuais.

### Propriedades da Função de Distribuição Radial

Considerando  $\rho(r)$  a densidade local do fluido como uma função da coordenada  $r$ , e  $\rho_0$  a densidade média global, a FDR é definida como<sup>[1]</sup>:

$$G(r) = \rho(r) / \rho_0 \quad (5.1)$$

Esta propriedade tem relação com o número de partículas no líquido,  $N$ , e dessa forma a função pode ser normalizada da seguinte forma<sup>[2]</sup>:

$$\int_0^{\infty} \rho(r) G(r) 4 \pi r^2 dr = N \quad (5.2)$$

Como consequência da definição da FDR, ela deve ter valor igual a uma unidade para valores muito grandes de  $r$ . Este comportamento indica que o líquido se desorganiza em grandes distâncias, diferentemente de cristais, que se mantêm organizados sob as mesmas condições<sup>[1]</sup>. Por outro lado, para pequenos valores de  $r$ , a FDR deve ser zero, já que é impossível encontrar uma segunda molécula. Isto acontece devido à repulsão das nuvens eletrônicas entre as moléculas. Para valores intermediários de  $r$ , a FDR deve oscilar, apresentando diferentes camadas de solvatação na estrutura do líquido.

Para gases, a FDR pode ser analisada a partir da distribuição de Boltzmann. Uma vez que  $\rho(r)$  pode ser escrita como  $\frac{\Delta N(r)}{\Delta V}$ , sendo  $\Delta N(r)$  o número de partículas entre  $r$  e  $r + \Delta r$ , a equação 5.1 se torna:

$$G(r) = \frac{\Delta N(r)}{\rho_0 \Delta V} \quad (5.3)$$

Da distribuição de Boltzmann, sabe-se que:

$$N(r_{max}) = \rho \int_0^{r_{max}} e^{-\beta E_p(r)} dV \quad (5.4)$$

com  $E_p(r)$  sendo a energia potencial total do líquido, que num limite de pequenas densidades pode ser aproximada pela soma de pares, e  $\beta = 1/kT$ .

Dessa forma, podemos escrever a FDR de gases como:

$$G(r) = e^{-\beta E_p(r)} \quad (5.5)$$

Para o sistema estudado neste trabalho, argônio líquido a 85 K, a energia potencial pode ser dada pelo modelo de Lennard-Jones:

$$E_p(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (5.6)$$

Os parâmetros  $\varepsilon$  e  $r_m$  são, respectivamente,  $1,65 \times 10^{-27}$  J e  $0,36 \text{ \AA}^{[14]}$ . Uma vez que as interações de muitos corpos são negligenciadas, a RDF deve apresentar apenas um pico, centrado na coordenada de equilíbrio,  $r_m$ .

## Espalhamento de nêutrons e a Função de Distribuição

### Radial

Sob o ponto de vista de um problema direto, a intensidade de espalhamento,  $I(q)$ , pode ser obtida da FDR,  $G(r)$ , pela equação:

$$I(q) = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^\infty r [G(r) - 1] \text{sen}(qr) dr \quad (5.7)$$

sendo  $q$  o vetor de espalhamento. Como a FDR e a intensidade de espalhamento formam um par de Fourier, a equação invertida é<sup>[12]</sup>:

$$G(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty q [I(q) - 1] \text{sen}(qr) dq \quad (5.8)$$

Como dito anteriormente, a função (direta) pode ser representada por uma integral de Fredholm, equação 4.1, que na forma matricial é escrita como:

$$K f = g \quad (5.9)$$

sendo  $K = \left( \frac{4\pi\rho_0}{q} r \text{sen}(qr) dr \right)$ ,  $f = G(r) - 1$  e  $g = I(q)$ .

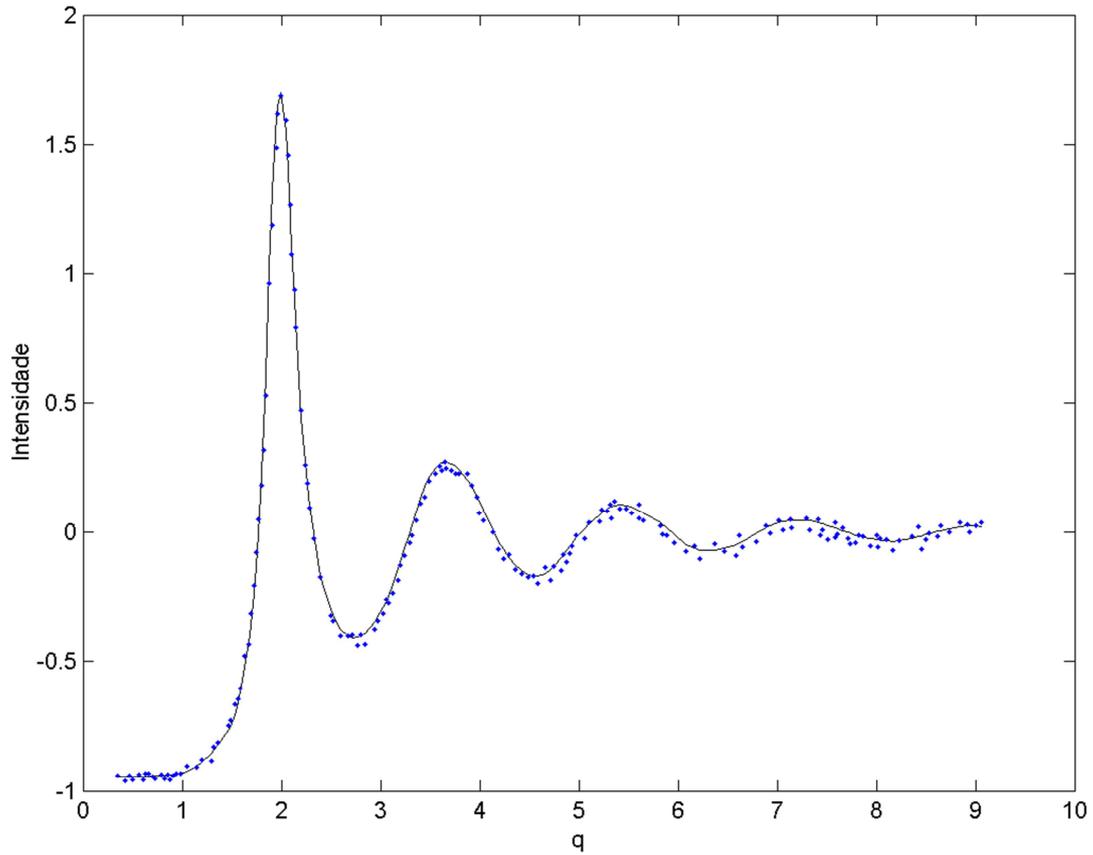
Entretanto, devido ao fato da função ser mal colocada, a transformada de Fourier é instável diante do erro experimental. Qualquer oscilação é amplificada proporcionalmente com o número de condicionamento do kernell, que para o problema deste trabalho é da ordem de  $10^{19}$ , o que torna o problema extremamente mal colocado. Dessa forma se faz necessário usar metodologias para remover ou evitar as condições que acompanham o erro experimental.

## Resultados e discussão

Antes de começar a gerar resultados propriamente ditos, há um teste a ser feito, para verificar a qualidade dos dados e o correto funcionamento do algoritmo desenvolvido para o problema. Dois conjuntos de dados foram retirados do trabalho de Yarnell *et al*, a intensidade do espalhamento de nêutrons sobre uma amostra de argônio líquido a 85 K e com densidade igual a  $0,02125 \text{ \AA}^{-3}$ , e a FDR do sistema, calculada por dinâmica molecular e que será utilizada como comparação com os resultados da inversão.

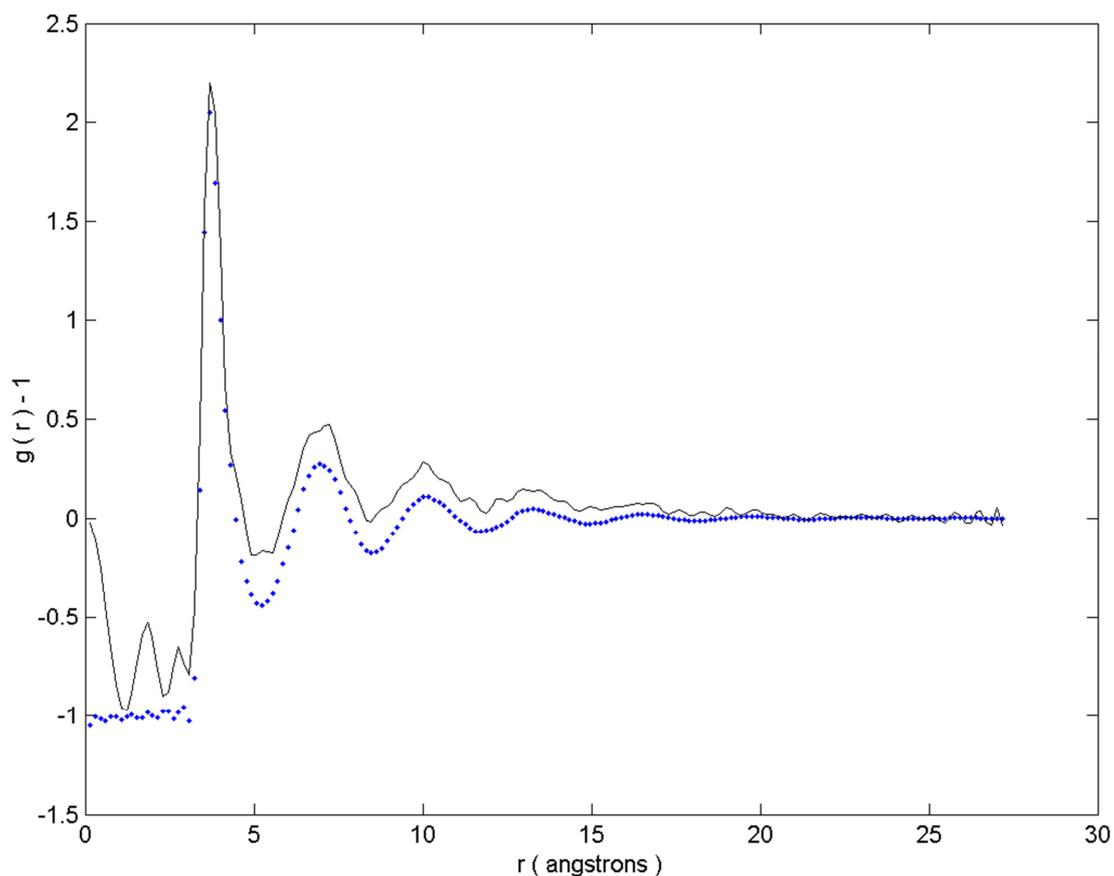
O teste realizado foi verificar se a FDR fornecida reproduz a intensidade experimental, resolvendo a equação 5.7. Para resolver numericamente a integral, os dados foram discretizados numa base trapezoidal de 176 pontos. A base trapezoidal se aplica muito bem em PINVs, melhor que uma quadratura gaussiana, por exemplo, porque não oscila em torno de um valor médio, tendo o passo fixo.

Na figura 5.1, é apresentada a resolução do problema direto,  $Kf = g$ , utilizando a FDR fornecida por Yarnell *et al*, e comparando com a intensidade fornecida pelo mesmo. A norma da diferença das duas intensidades, a simulada e a experimental, foi de 0,4028.



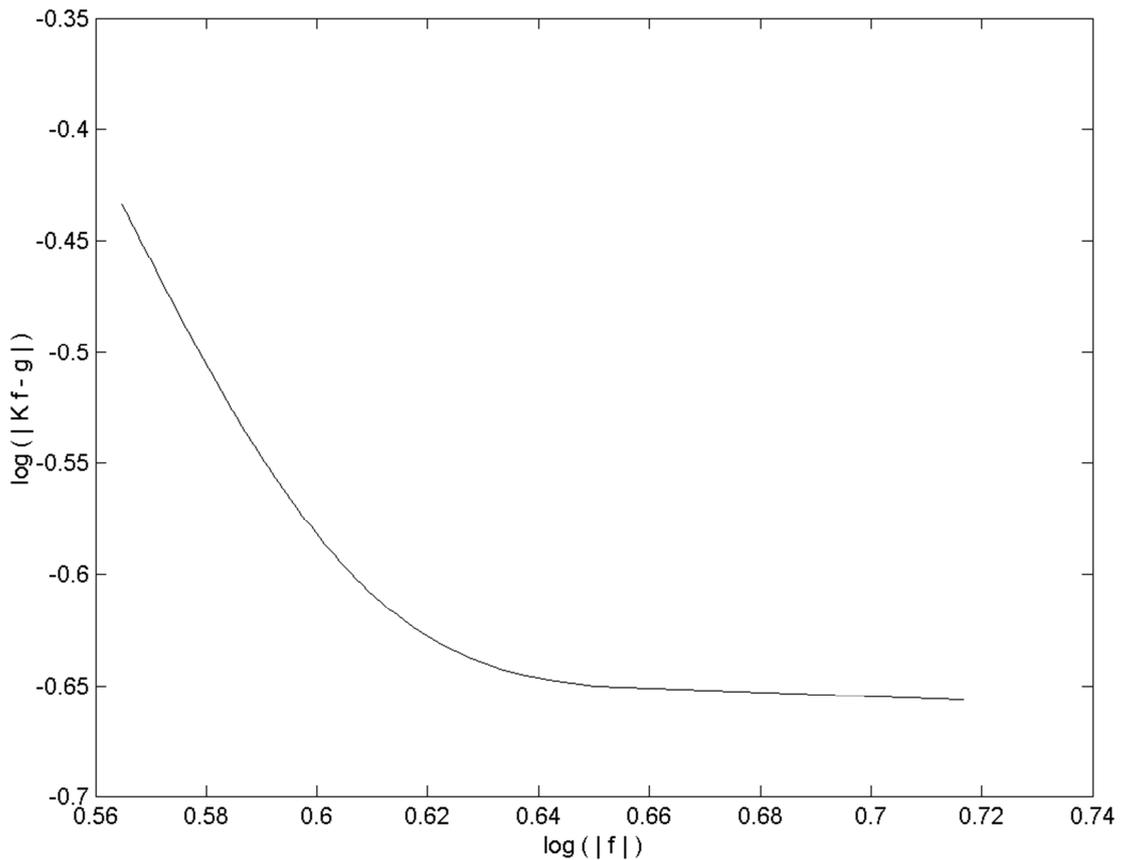
*Figura 5.1 – Intensidade simulada com a FDR calculada por Dinâmica Molecular (linha preta) e a intensidade experimental do espalhamento de nêutrons (pontos azuis).*

O resultado do problema usando DVS é apresentado na figura 5.2. A norma do resíduo foi de 2.531.



*Figura 5.2 – Comparação do resultado utilizando a metodologia DVS (linha preta) com a FDR calculada por Dinâmica Molecular (pontos azuis).*

Observa-se claramente que a técnica tem dificuldades de resolver a parte em  $r < 4$ , mas isso não é um problema uma vez que é conhecido que o valor da FDR para essa região deve ser zero.

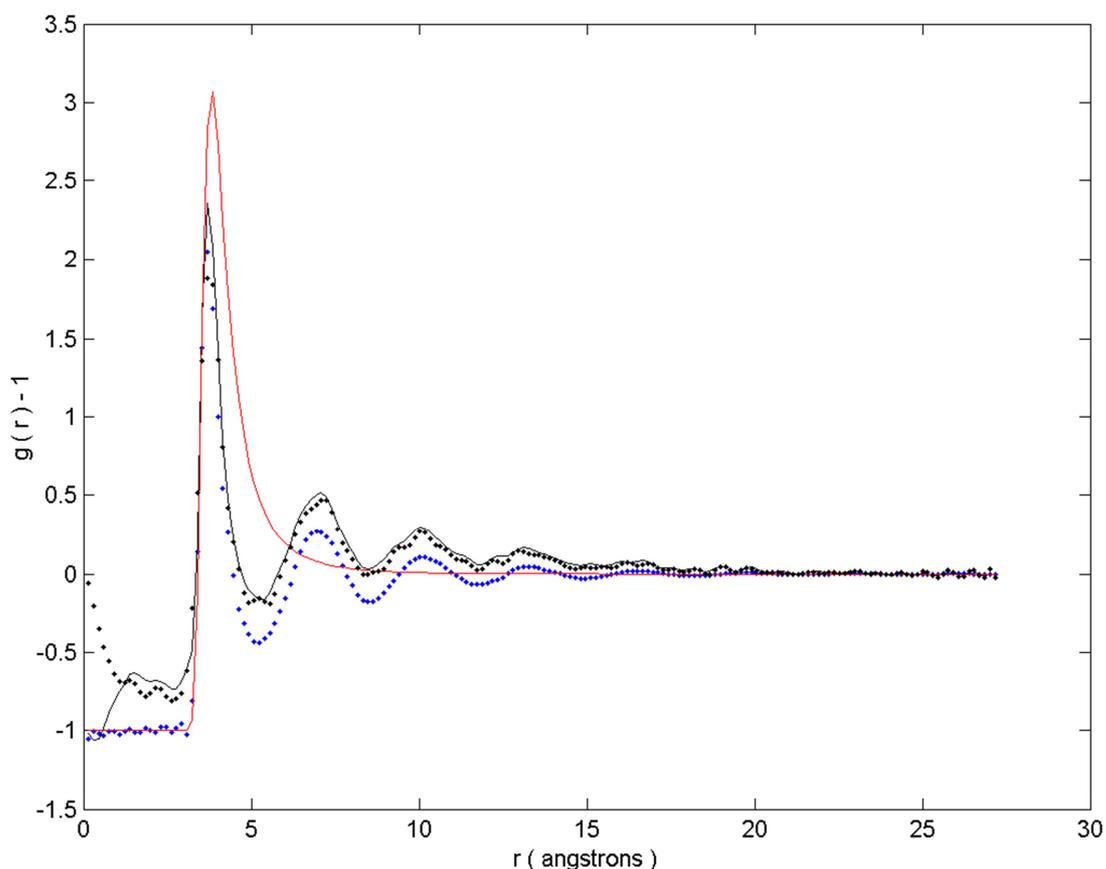


*Figura 5.3 – Curva-L para determinação do parâmetro de regularização. O melhor valor encontrado foi 0.04.*

Para resolver o problema usando RT, primeiro é necessário construir a curva-L para poder determinar o parâmetro de regularização. A figura 5.3 apresenta a curva-L, sendo que o melhor valor para  $\lambda$ , referente à curvatura máxima, foi de 0.04. O resultado utilizando desta vez a metodologia RT sem ( $\hat{f} = 0$ ) e com uma previsão inicial é apresentada na figura 5.4. Observa-se que a previsão inicial para a resposta ajudou principalmente na região  $r < 4$ , e a norma do resíduo sem previsão foi de 2.5074 enquanto que com a previsão foi de 2.1914.

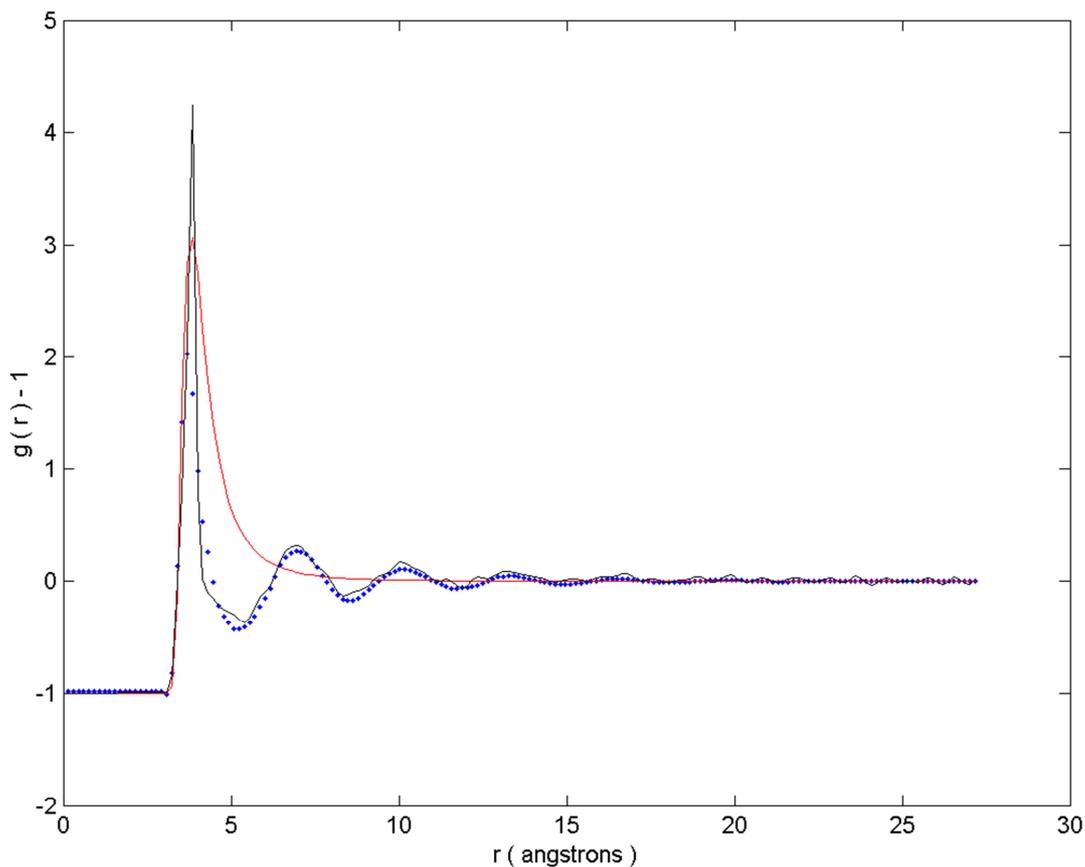
Assim como a DVS, a RT apresentou uma superestimação da FDR, sendo que apenas o primeiro pico foi bem simulado. Uma vez que o índice de

condicionamento do problema é extremamente alto, oscilações muito pequenas nos dados já provocam grandes desvios na resposta, portanto até o erro devido à integração numérica, em geral desprezível, influí no resultado.



*Figura 5.4 – Resultados da RT sem previsão inicial (pontos pretos) e com previsão inicial (linha preta) comparados com a FDR calculada por dinâmica (pontos azuis), sendo que a previsão (linha vermelha) foi a FDR do argônio na fase gasosa nas mesmas condições.*

Esperava-se que os resultados da RNH, figura 5.5, fossem os melhores, com base nos trabalhos anteriores em que essa metodologia é aplicada a outros problemas em química, porém foi a que teve a maior norma do resíduo, igual a 7,1198.



*Figura 5.5 – Resultado via RNH (linha preta) em comparação com o resultado esperado (pontos azuis), e a previsão inicial (linha vermelha).*

A norma do resíduo é apenas um dos parâmetros para se avaliar a qualidade da inversão, mas observa-se graficamente que a RNH foi a que simulou melhor as características que a FDR deve ter, havendo discrepância em relação ao resultado obtido via Dinâmica Molecular apenas no primeiro pico. Será feita uma análise sensitiva do problema, para entender melhor quais parâmetros influenciam mais na oscilação e o alto valor do índice de condicionamento do problema. Em geral, quanto maior este índice, mais difícil é a inversão, portanto o trabalho requer mais estudos.

## Conclusões

Três metodologias diferentes para resolução de PINVs foram aplicadas para obter a FDR do argônio líquido a partir de dados de espalhamento de nêutrons, a DVS, RT e RNH, e os resultados foram comparados com a FDR oriunda de cálculos de Dinâmica Molecular.

O kernell do problema possui um índice de condicionamento extremamente alto, o que além de caracteriza-lo como mal colocado, dificulta a inversão.

O resultado obtido via DSV apresentou oscilações e uma superestimação da FDR. Com a metodologia RT, essa oscilação diminuiu consideravelmente, porém ainda foi observado valores mais altos que a referência teórica. A RNH apresentou os melhores resultados, apesar da norma do resíduo alta devido a uma discrepância no primeiro pico. Essa pode ter sido causada pela estimativa inicial para a resposta usada, a FDR do argônio gasoso, que apresenta apenas um pico que é muito mais alto que o da fase líquida.

Para o argônio líquido, a literatura já dispõe de informações sobre a sua FDR, assim como para alguns sistemas mais simples, como líquidos puros, atômicos ou moléculas simples como a água. Porém, em casos de sistemas mais complexos, como soluções e líquidos moleculares, essa informação praticamente não existe e deve-se recorrer a simulações teóricas de Dinâmica Molecular, o que demanda muito tempo e esforço computacional. Utilizando então a metodologia de PINVs estas duas principais dificuldades da dinâmica se resolvem, uma vez que mesmo um computador doméstico tem capacidade

de resolver os cálculos em segundos. A única exigência é obter um conjunto de dados de espalhamento de raios x ou nêutrons e conhecer um modelo simples, como soma de pares, para a energia potencial da fase gasosa para realizar os cálculos. Portanto os resultados aqui apresentados representam o primeiro passo para a resolução do problema para sistemas mais complexos, como soluções. Foi apresentada uma alternativa rápida e fácil para se obter a estimativa inicial necessária tanto à RT quanto à RNH, evitando simulações teóricas via Dinâmica Molecular, a FDR da fase gasosa.

## Referências Bibliográficas

- [1] J. G. Kirkwood J.; Chemical Physics. 1939, 7, 919-925.
- [2] D. A. McQuarrie; Statistical mechanics, Harper & Row, New York, 1975.
- [3] G. Kahl, B. Bildstein, Y. Rosenfeld; Physical Review E. 1996, 54, 5391-5406.
- [4] A. P. Lyubartsev, S. Marcelja; Physical Review E. 2002, 65.
- [5] R. Bauer, M. Hansen, S. Hansen, L. Ogendal, S. Lomholt, K. Qvist, D. Harne; Journal of Chemical Physics. 1995, 103, 2725-2737.
- [6] O. D. Velev, E. W. Kaler, A. M. Lenhoff; Biophysical Journal. 1998, 75, 2682-2697.
- [7] M. Glantz, A. Hakansson, H. L. Mansson, M. Paulsson, L. Nilsson; Langmuir. 2010, 26, 12585-12591.
- [8] R. Rajagopalan; Langmuir. 1992, 8, 2898-2906.
- [9] G. Fritz; Journal of Chemical Physics. 2006, 124.
- [10] G. Fritz-Popovski; Journal of Chemical Physics. 2009, 131.
- [11] J. N. Murrell, A. D. Jenkins; Properties of Liquids and solutions, Wiley, Chichester, 1994.

[12] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, S. H. Koenig; *Physical Review A*. 1973, 7, 2130-2144.

[13] B. E. Kirstein, C. J. Pings; *Journal of Chemical Physics*. 1977, 66, 5730-5756.

[14] J. A. White; *Journal of Chemical Physics*. 1999, 111, 9352-9356.