

**Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química**

Márcio Oliveira Alves

**Análise sensitiva aplicada à solução de
problemas diretos e inversos em química.**

**Belo Horizonte
2016**

UFMG / ICEx /DQ. 1140^a

T. 511^a

Márcio Oliveira Alves

Análise sensitiva aplicada à solução de problemas diretos e inversos em química.

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

Belo Horizonte
2016

Alves, Márcio Oliveira
A472a Análise sensitiva aplicada à solução de problemas
2016 diretos e inversos em química [manuscrito] /Marcio
T Oliveira Alves. 2016.
113 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

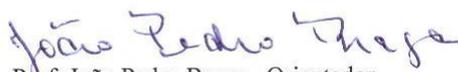
1. Físico-química - Teses 2.Mecânica estatística-
Teses 3. Física do estado sólido - Teses. 4. Líquidos
-Tese 5. Coeficientes viriais -Teses I.Braga, João
Pedro Orientador II. Título.

CDU 043

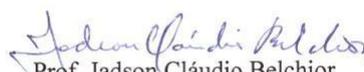
"Análise Sensitiva Aplicada à Solução de Problemas Diretos e Inversos em Química"

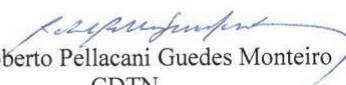
Márcio Oliveira Alves

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. João Pedro Braga - Orientador
UFMG


Prof. Hélio Anderson Duarte
UFMG


Prof. Jadson Cláudio Belchior
UFMG


Prof. Roberto Pellacani Guedes Monteiro
CDTN


Prof. Edilton de Souza Barcellos
UFV

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2016.

Esta tese foi realizada sob orientação do Prof.
João Pedro Braga e coorientação do Prof.
Emílio Borges

Dedico esta tese aos meus pais, Margarida e H3lio e 3s minhas irm3s, Marcela e Ma3sa

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por me conceder todas as oportunidades e colocar no meu caminho pessoas tão especiais.

Ao meu grande amigo e mestre, professor João Pedro, pela paciência, dedicação, e pela disposição incansável em ensinar.

Ao meu co-orientador, professor Emílio, pela atenção e contribuições.

À minha família, especialmente aos meus pais, Margarida e Hélio, pelo amor e exemplo.

Às minhas irmãs, Marcela e Maísa, pelo apoio e conselhos.

À minha namorada, Werônica, pelo carinho e companheirismo.

Aos meus colegas de laboratório, Cayo e Bárbara, pelas discussões científicas e companhia nos cafés.

Ao professor Nelson, pelas colaborações.

Aos professores Hélio, Heitor e Jadson, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho no exame de qualificação.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e atenção.

A todos os meus professores que contribuíram na minha educação, especialmente o professor Edilton, que me acompanha desde Viçosa.

A todos os meus amigos, que compartilharam comigo os momentos felizes e desafios.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Resumo

Os problemas na ciência usualmente são abordados de uma forma direta onde os dados de saída (efeito) são estudados a partir da entrada (causa). Contudo, a investigação pode ser procedida invertendo a lógica de causalidade, ou seja, determinando a causa a partir do seu efeito. Este tratamento teórico recebe a denominação de *problema inverso*. Para a solução deste tipo de problema o erro experimental não pode ser desprezado, e na presença dos mesmos, ele pode se tornar mal-colocado comprometendo seriamente a eficiência da inversão. Por conseguinte, torna-se necessário o emprego de técnicas robustas e adequadas como a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield. Uma ferramenta útil na solução de problemas inversos é a análise sensitiva, que avalia como variações nos dados de entrada afetam os dados de saída. Diante da importância deste tipo de abordagem, os trabalhos realizados nesta tese se enquadram na solução de problemas diretos e inversos, bem como no uso da análise sensitiva na solução dos mesmos.

Inicialmente, é proposta uma nova metodologia para a solução de problemas inversos mal-colocados que se baseia na regularização de Tikhonov e na rede neural de Hopfield. O novo método foi denominado como rede regularizada e foi aplicado para a solução de um problema matemático simples e os resultados da inversão foram satisfatórios.

Como problema direto, foi feito o cálculo do segundo coeficiente do virial quântico para o dímero de hélio a baixas temperaturas. Para a determinação desta propriedade utilizou-se um potencial recente para a descrição do sistema, além disso, foi avaliada a sensibilidade de alguns parâmetros do potencial no cálculo da propriedade termodinâmica. Os resultados neste trabalho foram satisfatórios, visto que o potencial usado fornece um valor para o segundo coeficiente do virial dentro do erro experimental.

Usando uma abordagem inversa, a distribuição de fônons experimental do alumínio foi determinada a partir da capacidade calorífica experimental. A distribuição de fônons invertida possui uma melhor qualidade se comparada á experimental, uma vez que a primeira fornece uma capacidade calorífica dentro do erro experimental, diferentemente da distribuição experimental.

Por fim, a função de distribuição radial do argônio líquido foi invertida a partir do seu fator de estrutura. Neste estudo avaliou-se principalmente a influência da rede regularizada (desenvolvida neste trabalho) na inversão desta propriedade. Para fins de comparação, a mesma propriedade foi invertida usando a rede neural de Hopfield e a regularização de Tikhonov. Como a função de distribuição radial possui várias oscilações, a rede regularizada forneceu melhores resultados na sua recuperação.

Palavras Chave: Problemas inversos, análise sensitiva, regularização de Tikhonov, rede neural de Hopfield, rede regularizada.

Abstract

Sensitivity Analysis Applied to Solve Direct and Inverse Problems in Chemistry

Problems in science are usually addressed in a direct scheme in which the output data (effects) are determined from an input (cause). However, studies can be done inverting the causality logic, and this approach is so called inverse problem. To solve this class of problems the experimental error must be considered, since it can cause problems to the inversion procedure. Therefore, robust methodologies are needed to figure them out, as the Tikhonov regularization and Hopfield neural network. An useful tool to solve inverse problems is the sensitivity analysis, which quantifies how the deviations on input parameters affect the output data. The subject of this thesis is the solution of direct and inverse problems and the use of sensitivity analysis to help solving them.

Firstly, it will be proposed a new method for the solution of ill-posed inverse problems, which is based on Tikhonov regularization and Hopfield neural network. The new method, which was labeled as regularized network, was applied to solve a simple problem and the inversion results were satisfactory.

As a direct problem, the calculation of the quantum second virial coefficient for helium dimer was done at low temperatures. For this property determination, a recent potential for the system description were used. Moreover, the sensitivity of some potential parameters was evaluated in the calculation for the thermodynamic property. The results of this study provides a second virial coefficient within the experimental error.

Using an inverse approach, the phonon distribution of aluminum was determined from experimental heat capacity. The inverted distribution has a better quality compared to experimental one, since the first provides the heat capacity within experimental error, unlike the experimental distribution.

Lastly, the radial distribution function of the liquid argon was inverted from its structure factor. This study assessed mainly the influence of regularized network (developed in this work) to retrieve this property. For comparison, the same property was inverted using the Hopfield neural network and the Tikhonov regularization. As the

radial distribution is a function with a many oscillations, the regularized network provided better results in its inversion.

Key words: inverse problems, sensitivity analysis, Tikhonov regularization, Hopfield neural network, regularized network.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação do problema direto e inverso	4
Figura 1.2: Exemplos de problemas diretos e inversos em química. (a) Relação entre a vibração molecular e espectroscopia de infravermelho. (b) Relação entre energia potencial e dados de espalhamento (seção de choque) e termodinâmicos (2º coeficiente do virial)	5
Figura 2.1: Esquema geral do neurônio de Pitts e McCulloch	17
Figura 3.1: Inversão da equação (3.2.1) usando a regularização de Tikhonov para $\lambda = 0$. $f(y)$ original (–) e invertida (o)	26
Figura 3.2: Inversão da equação (3.2.1) usando a regularização de Tikhonov para $\lambda = 10$. $f(y)$ original (–) e invertida (o)	26
Figura 3.3: (a) Curva L para a resolução do problema usando a regularização de Tikhonov. (b) Função $\kappa(\lambda)$ para determinação do valor ótimo de λ . O ponto máximo se encontra no máximo da curva cujo valor é $1,9 \times 10^{-3}$	28
Figura 3.4: Inversão do problema usando a regularização de Tikhonov. $f(y)$ original (–) e invertida (o)	29
Figura 3.5: (a) Evolução dos neurônios em função do tempo de aprendizagem. (b) Decréscimo da norma do resíduo	30
Figura 3.6: Inversão da função $f(y)$ via rede de Hopfield. $f(y)$ original (–) e invertida (o)	31
Figura 3.7: Aprendizado dos neurônios para parâmetro de regularização igual a $3,0 \times 10^{-1}$	32
Figura 3.8: (a) Curva L para a resolução do problema usando a regularizada de Tikhonov. (b) Função $\kappa(\lambda)$ para determinação do valor ótimo de λ . O ponto máximo se encontra no máximo da curva cujo valor é $2,9 \times 10^{-3}$	33
Figura 3.9: Inversão da função $f(y)$ via rede de Hopfield regularizada. $f(y)$ original (–) e invertida (o)	34
Figura 3.10: Comparação entre a função suave $f(y)$ (*) e oscilante $h(y)$ (–)	35
Figura 4.1: Representação gráfica da função $G(q) = \sum_{\text{PARES}} (2l+1)\delta_l(q)$	49
Figura 4.2: Representação gráfica da função $g(q) = G(q)qe^{-q^2/q_0^2}$ para $T = 30 \text{ K}$	49
Figura 4.3: Análise sensitiva paramétrica para os parâmetros C_6 (–), C_8 (...) e C_{10} (---) e γ (–:–) em unidades atômicas e $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	53
Figura 5.1: Exemplos de distribuição de fônons (–) para diferentes metais (potássio, molibdênio e ouro). Tais distribuições são comparadas com a distribuição dada pelo modelo de Debye (---). ⁴	64
Figura 5.2: Curva L para a inversão da distribuição de fônons a partir da regularização de Tikhonov	66
Figura 5.3: $g(v)$ original (curva contínua) ¹⁴ , invertido usando regularização de Tikhonov (círculos) e rede de Hopfield (cruzes)	67

Figura 5.4: Sensibilidade da capacidade calorífica em relação à distribuição de fônons	68
Figura 5.5: Propriedades termodinâmicas calculadas usando a distribuição de fônons refinada pela (a) regularização de Tikhonov e (b) rede de Hopfield. Entropia (o), entalpia (Δ), energia livre de Gibbs (\square). Os dados experimentais (linha cheia) foram retirados do trabalho de Giaque ¹³	70
Figura 6.1: Hierarquia das propriedades envolvidas nos problemas diretos e inversos em líquidos.....	76
Figura 6.2: Função de distribuição radial típica de um líquido comparando as oscilações com as camadas de solvatação	80
Figura 6.3: Exemplo típico da função de distribuição radial $g(r)$ de (a) gases, (b) líquidos e (c) sólidos em função da coordenada. Sendo R o raio atômico. Figura adaptada de Barrat e Hansen ⁷	81
Figura 6.4: Comparação entre a função de distribuição radial $g(r) - 1$ e a função de correlação direta $c(r)$. ²⁹	84
Figura 6.5: Função de distribuição radial e par-potencial efetivo. As oscilações na energia potencial representam a influência das demais partículas no par entre as partículas 1 e 2. ²⁹	85
Figura 6.6: Função de distribuição radial para o argônio gasoso a 85 K.....	89
Figura 6.7: (a) Curva L para a inversão da função da função de distribuição radial usando a regularização de Tikhonov. (b) Função $\kappa(\lambda)$. O melhor valor para o parâmetro de regularização é $3,3 \times 10^{-2}$	90
Figura 6.8: Inversão do $g(r)$ usando a regularização de Tikhonov (o). Os resultados estão comparados com a estimativa inicial (+) e função obtida via dinâmica molecular (-).....	91
Figura 6.9: Inversão do $g(r)$ usando a rede neural de Hopfield (o). Os resultados estão comparados com a estimativa inicial (+) e função obtida via dinâmica molecular	92
Figura 6.10: (a) Curva L para a inversão da função da função de distribuição radial usando a rede regularizada. (b) Função $\kappa(\lambda)$. O melhor valor para o parâmetro de regularização é $3,0 \times 10^{-3}$	94
Figura 6.11: Inversão do $g(r)$ usando a rede regularizada (o). Os resultados estão comparados com a estimativa inicial (+) e função obtida via dinâmica molecular (-)..	95

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Comparação entre as normas do resíduo e solução do problema inverso usando os diferentes métodos de inversão.....	34
Tabela 4.1: Parâmetros em unidades atômicas para o potencial do He-He	42
Tabela 4.2: Segundo coeficiente do virial para o ^4He . Unidades em $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	48
Tabela 4.3: Contribuição dos diferentes termos no cálculo do segundo coeficiente do virial quântico em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	50
Tabela 4.4: Sensibilidade relativa do segundo coeficiente do virial em relação a alguns parâmetros do potencial. As variações nos parâmetros foram realizadas para que $\Delta B = 0,01\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	52
Tabela 5.1: Comparação entre as capacidades caloríficas: experimental e calculadas. Unidades em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	69
Tabela 5.2: Erro percentual relativo da capacidade calorífica experimental e das capacidades caloríficas calculadas.....	71
Tabela 6.1: Comparação entre as normas do resíduo e solução na inversão do $g(R) - 1$ usando os diferentes métodos de inversão.....	93

Lista de símbolos

kernel de integração	K	Momento angular	l
Propriedade de entrada (invertida)	f	Deslocamento de fase	δ_l
Propriedade de saída	g	Massa reduzida	μ
Restrição da regularização de Tikhonov	L	Esféricos harmônicos	$Y_{l,m}$
Restrição 1ª derivada	H_1	Frequência	ν
Restrição 2ª derivada	H_2	Distribuição de fônons	$g(\nu)$
Parâmetro de regularização	λ	Função partição	Z
Energia da rede de Hopfield	E	Capacidade calorífica	C_V
Tempo de aprendizagem da rede	τ	Energia livre de Gibbs	G
Estado dos neurônios	u_i	Entalpia	H
Função ativação	$f(u_i)$	Entropia	S
Coordenada interatômica	r	Função de distribuição radial	$g(r)$
Densidade	ρ	Densidade local	$\rho^{(n)}$
Segundo coeficiente do virial	$B(T)$	Número de partículas	N
Temperatura	T	Potencial de pares	$u(r_{ij})$
Energia potencial	$E_p(r)$	Parâmetro de acoplamento	ξ
Constante de Planck	h	Função correlação direta	$c(r)$
Constante de Boltzmann	k	Par potencial efetivo	$w(r)$
Comprimento de onda térmico	λ_T	Valor absoluto vetor de espalhamento	Q
Função de onda	ψ	Fator de estrutura	$S(Q)$

Sumário

Capítulo 1: Introdução geral e objetivos	1
1.2 - Problemas diretos e inversos	2
1.2 - Análise sensitiva	6
1.3 - Trabalhos desenvolvidos	7
1.4 - Referências	9
Capítulo 2: Métodos numéricos para resolução de problemas inversos e avaliação da sensibilidade.	11
2.1- Representação matricial e Índice de condicionamento	12
2.2- Regularização de Tikhonov	13
2.3- Rede neural de Hopfield	16
2.4- Análise sensitiva	20
2.5- Referências	21
Capítulo 3: Rede Neural de Hopfield regularizada.....	22
3.1- Introdução	23
3.2- Fundamentos do método	23
3.3- Teste do método	24
3.4- Referências	36
Capítulo 4: Análise sensitiva para o segundo coeficiente do virial quântico.....	37
4.1 - Introdução	38
4.2 - Fundamentos Teóricos e Metodologia	40
4.2.1- Modelo de potencial	41
4.2.2- Fase de espalhamento	43
4.2.3- Segundo coeficiente do virial quântico	44
4.3 - Resultados e discussão	47
4.4 - Conclusões	53
4.5 - Referências	55
Capítulo 5: Refinamento da distribuição de fônons a partir da capacidade calorífica.....	58
5.1 - Introdução	59
5.2 - Fundamentos teóricos e metodologia	61
5.3 - Resultados e discussão	65
5.4 - Conclusões	71
5.5 - Referências	72
Capítulo 6: Inversão da função de distribuição radial em líquidos	74

6.1- Introdução	75
6.2 - Fundamentos teóricos	78
6.2.1- Propriedades da função de distribuição radial	78
6.2.2 – Obtenção da função de distribuição radial a partir da energia potencial... ..	82
6.2.3 - Relação entre a função de distribuição radial e dados do espalhamento para líquidos monoatômicos puros	87
6.3 - Resultados e discussão	88
6.4- Conclusão	95
6.5 - Referências	97
Capítulo 7: Considerações finais.....	99
Apêndice A: Método Renormalizado de Numerov.....	103
A.1- Método de Numerov	104
A.2- Método renormalizado de Numerov	105
A.2- Referências	107
Apêndice B:Trabalhos publicados	108

Capítulo 1:

Introdução geral e objetivos

1.1 - Problemas diretos e inversos

Tomando uma perspectiva histórica, pode-se dizer que o objetivo central da química é um melhor entendimento do mundo microscópico e suas implicações. No entanto, a interação com as propriedades de sistemas nesta escala não se dá de maneira direta, com isso, torna-se necessário o uso de teorias e postulados para uma melhor descrição dos mesmos. A validade destes modelos se dá na medida em que eles são capazes de descrever satisfatoriamente propriedades macroscópicas mensuráveis.

Caso os dados experimentais e microscópicos apresentem uma relação quantitativa para sua descrição, pode-se representá-la de uma maneira genérica por $K(f) = g$. Neste contexto, f representa os dados de entrada, que são propriedades internas, microscópicas e inacessíveis por medidas diretas. Por outro lado g simboliza os dados de saída macroscópicos que podem ser determinados experimentalmente. As propriedades f e g são conectadas pelo operador matemático K , que pode ser representado na forma integral, diferencial ou matricial. É importante ressaltar que o operador K pode se dar em uma série de etapas e operações para fornecer os dados de saída a partir da entrada.¹

Se o problema for abordado da forma apresentada anteriormente ele é definido como um *problema direto*. Na química e física molecular existem vários casos que podem ser enquadrados nesta definição. Como exemplo, tem-se a determinação de propriedades de transporte (coeficiente de viscosidade e virial) a partir do potencial de interação entre as moléculas do sistema.²

Por outro lado, também seria possível obter a superfície de potencial a partir de propriedades de transporte. Dessa forma, propriedades e parâmetros microscópicos são determinados se os dados macroscópicos mensuráveis forem conhecidos. Quando o problema recebe este tipo de tratamento ele é caracterizado como um *problema inverso*. Esta abordagem, mesmo que de forma implícita, é bastante comum à rotina de um químico, por exemplo, na elucidação da estrutura molecular a partir de dados espectroscópicos. Dessa forma, o problema inverso em química pode ser encarado como a determinação de dados microscópicos a partir de dados macroscópicos. No entanto ele pode apresentar uma definição mais abrangente considerando a inversão da lógica de causalidade, ou seja, se em um problema direto o efeito é determinado a partir da causa, no inverso, a causa é

determinada a partir do efeito.³ Portanto, tanto a causa quanto o efeito podem ser dados macroscópicos ou microscópicos.

Matematicamente, a resolução de um problema inverso resume-se em encontrar o operador inverso de K , ou seja, K^{-1} . Portanto, os dados de entrada são determinados conhecendo-se os dados de saída pela relação $K^{-1}(g) = f$. Na figura 1.1 é apresentada a relação hierárquica entre problemas diretos e inversos⁴. A primeira resolução de um problema inverso neste contexto foi feita por Abel em 1823, determinando a relação entre a trajetória de um pêndulo e o seu tempo de queda conhecido como braquistócrona. Tanto o operador inverso quanto o direto possuem uma forma integral e a conversão entre ambos é feita de forma analítica sendo denominada como transformada de Abel.⁴ A utilização desta transformada não se aplica somente ao problema da braquistócrona, mas em diversas áreas como espalhamento clássico⁵, análise de imagens⁶ e espectroscopia.⁷ Outras formas de inversão analítica para o operador K são as transformadas inversas de Fourier e Laplace.⁸

Contudo, na presença de ruídos, inerentes a qualquer medida experimental, matematicamente, o problema direto e inverso pode ser representado por $K(f) \approx g$ e $K^{-1}(g) \approx f$ respectivamente.⁹ Nestas condições, a inversão do operador K por meios analíticos se torna instável devido ao mal-condicionamento do sistema. Um problema mal-condicionado (ou mal-colocado), de acordo com a definição do matemático francês Hadamard, é aquele que não apresenta uma das características a seguir: ¹⁰

- para cada dado de g existe um valor de f ;
- a solução de f é única;
- a dependência de f em relação a g é contínua;

A implicação prática de um problema com estas características é a impossibilidade da inversão de forma analítica, uma vez que os ruídos, mesmo que pequenos, são extremamente amplificados e o resultado obtido no processo muitas vezes não possui significado ou conexão com o esperado. Até técnicas numéricas, como o método dos mínimos quadrados não resolve estes problemas de maneira satisfatória. Portanto, para a solução deste tipo de problema, torna-se necessário o emprego de técnicas adequadas. Uma alternativa é a utilização de métodos numéricos como a decomposição em valores singulares¹¹, regularização de Tikhonov¹², método de Monte-Carlo reverso e método de máxima entropia¹³. A importância dos problemas inversos tem sido enfatizada em diferentes

áreas da ciência, como diagnósticos médicos^{14,15}, controles em sistemas estocásticos¹⁶, reconstrução de imagens¹⁷ e mais recentemente em química¹⁸. A relação hierárquica entre problemas diretos e inversos usando exemplos da química se encontra na figura 1.2.

Outro método numérico robusto e estável para a solução de problemas inversos mal-condicionados é a rede neural de Hopfield, que foi implementada no grupo do Prof. João Pedro Braga.¹⁹ Esta metodologia se mostrou bastante eficiente e versátil na solução de problemas inversos em diferentes áreas da química, como espalhamento quântico²⁰, termodinâmica²¹, ressonância magnética nuclear²², cinética química²³, espectroscopia vibracional²⁴ e aniquilação de pósitrons²⁵.

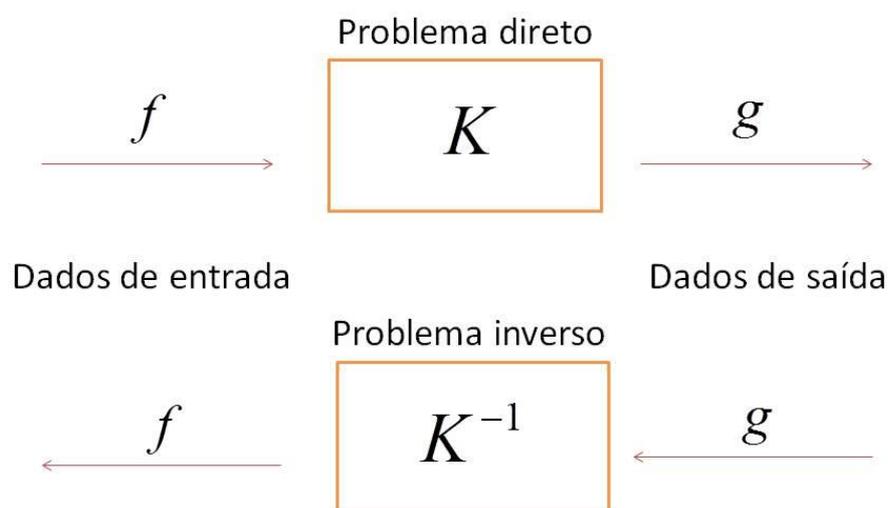


Figura 1.1: Representação do problema direto e inverso

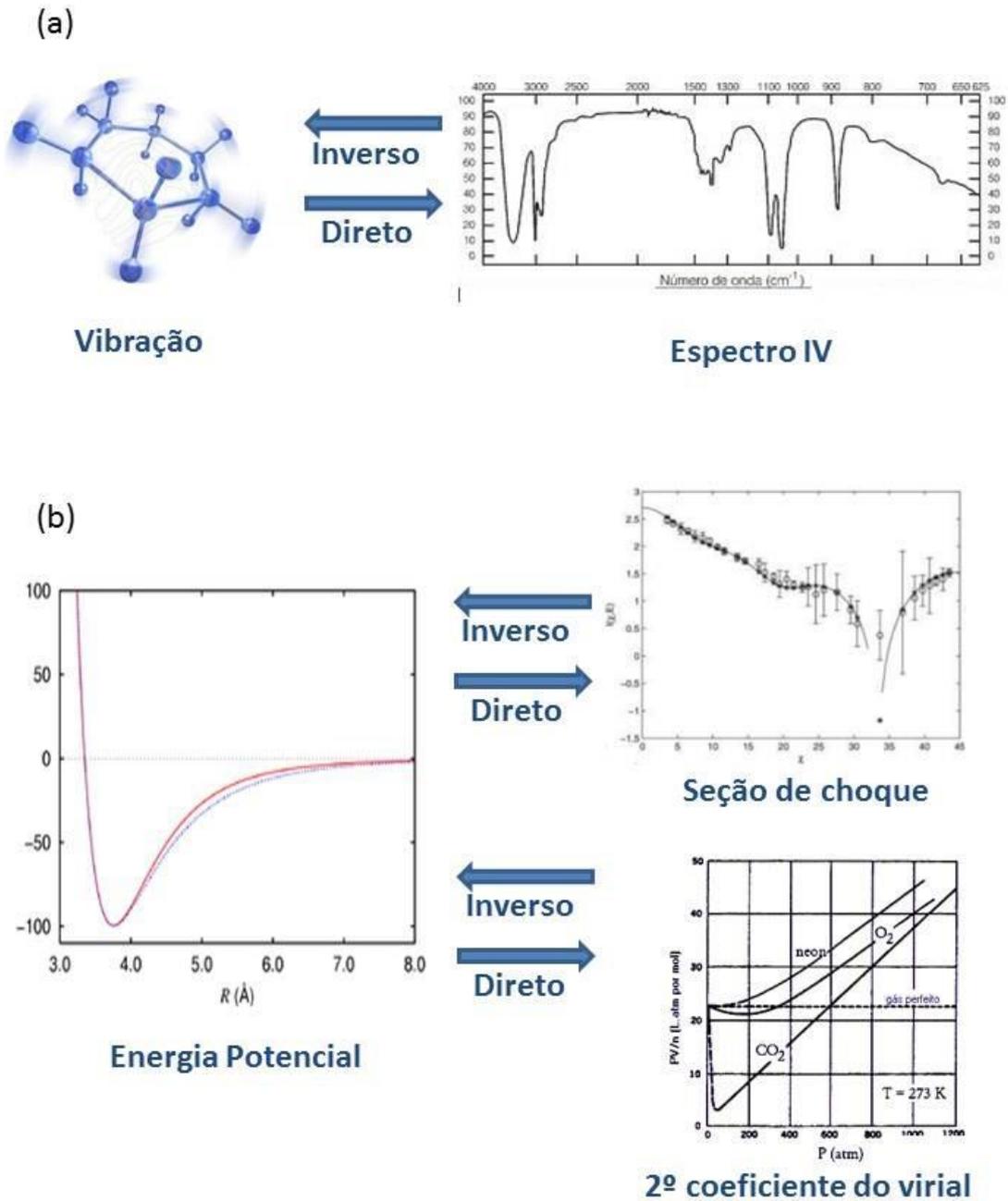


Figura 1.2: Exemplos de problemas diretos e inversos em química. **(a)** Relação entre a vibração molecular e espectroscopia de infravermelho. **(b)** Relação entre energia potencial e dados de espalhamento (seção de choque) e termodinâmicos (2º coeficiente do virial).

1.2 - Análise sensitiva

Uma pergunta pertinente no estudo de problemas inversos é: como alterações nos dados de entrada afetam os dados de saída? Tomando um exemplo da termodinâmica, quanto o coeficiente do virial seria afetado por uma pequena mudança na energia potencial? Este tipo de questionamento é respondido pela análise sensitiva, que é uma ferramenta numérica que quantifica a variação de g em relação a f . Geralmente, na determinação de uma propriedade macroscópica a partir de outra microscópica algumas etapas devem ser seguidas, como a solução de uma integral ou equação diferencial, por exemplo. Durante este processo de modelamento as informações microscópicas sobre cada ente constituinte do sistema são preteridas a favor de uma manifestação global, que geralmente é dado por um valor médio. Dessa forma, ocorre uma perda das informações relativa às propriedades microscópicas, que pode ser quantificada avaliando a sensibilidade do processo.²⁶

A análise sensitiva apresenta algumas características que podem ser úteis na solução de problemas inversos mal-colocados. A primeira delas é avaliar quão exato deve ser a propriedade de entrada para que a propriedade de saída esteja dentro de um limite tolerável de erro. A segunda é avaliar quais são as melhores condições para a resolução do problema inverso.²⁷ Por exemplo, o coeficiente do virial é uma função da temperatura e da coordenada entre as moléculas, dependendo do valor destas duas propriedades o resultado obtido na inversão pode ser satisfatório ou não. Por fim, a análise sensitiva é necessária quando o operador K não é dado em uma única etapa, portanto um operador numérico de etapa única é construído numericamente a partir da sensibilidade do processo.²⁸

Além do auxílio na resolução de problemas inversos, a análise sensitiva possui aplicações mais amplas, sendo empregada também em problemas diretos, sobretudo na área de otimização de processos²⁹ e controle molecular de reações³⁰.

1.3 - Trabalhos desenvolvidos

Os trabalhos desenvolvidos neste doutoramento enquadram-se dentro da abordagem da análise sensitiva e problemas inversos. As técnicas utilizadas na solução dos problemas inversos são a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield, que foram escolhidas devido a sua versatilidade e eficiência na solução de diferentes problemas. Os fundamentos matemáticos e numéricos de ambas as metodologias e da análise sensitiva serão apresentados no próximo capítulo.

Após serem apresentadas as metodologias para a solução de problemas inversos mal-colocados, no capítulo 3 será mostrado o desenvolvimento de um novo método para a solução de problemas inversos. Tal método, que será denominado de rede regularizada, baseia-se na regularização de Tikhonov e na rede neural de Hopfield buscando aliar as características e vantagens destas duas técnicas.

O capítulo 4, que consiste em um problema direto, apresenta o estudo da sensibilidade do segundo coeficiente do virial quântico em relação a um potencial recente para o dímero de hélio. Devido à pequena massa molecular do hélio, a baixas temperaturas os efeitos quânticos precisam ser considerados, dessa forma, as suas propriedades termodinâmicas devem ser calculadas utilizando a estatística adequada, no caso do ^4He , a estatística de Bose-Einstein. A qualidade de um potencial deve ser colocada à prova testando-o em relação a diferentes propriedades experimentais, e o segundo coeficiente do virial quântico faz bem este papel, sobretudo para a parte atrativa do potencial que apresenta uma grande influência neste dado. Com isso foi analisada a sensibilidade da propriedade termodinâmica frente a alguns parâmetros de um potencial recente que descreve o sistema.

No capítulo 5, desta vez um problema inverso, é estudado a relação entre a capacidade calorífica de um sólido e as suas frequências de vibração. A relação entre estas duas propriedades é conhecida desde o final do século XIX, na explicação da lei empírica de Dulong-Petit pelo princípio da equipartição da energia. Além disso, ela teve um importante papel no desenvolvimento da mecânica quântica devido ao trabalho de Einstein. No entanto, sabe-se que o sólido não vibra em uma única frequência, mas em uma distribuição denominada distribuição de fônons, que pode ser determinada experimentalmente a partir de difração de raios-X ou nêutrons. Entretanto, usando uma abordagem direta ela não fornece valores de capacidade calorífica dentro da faixa de erro tolerável, portanto, o

objetivo deste trabalho foi refinar a distribuição de fônons usando uma abordagem inversa. Conhecendo esta propriedade, também é possível determinar outras grandezas termodinâmicas, como a entropia e a energia livre de Gibbs.

Por fim, no capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos na inversão da função de distribuição radial do argônio líquido a partir de dados do espalhamento de nêutrons. Esta função representa como é a disposição das camadas de solvatação em um líquido e sua importância reside na descrição completa da estrutura molecular deste estado. Além disso, conhecendo a função de distribuição radial e o potencial de interação é possível determinar as propriedades termodinâmicas do líquido. Para a inversão desta função a partir dos dados de espalhamento, primeiramente deve-se dar uma estimativa inicial, que foi feita usando a distribuição do gás, a qual possui uma determinação simples. Com isso, partindo de uma propriedade do estado gasoso foi possível encontrar a mesma propriedade para o líquido. A função de distribuição radial foi invertida usando a regularização de Tikhonov, a rede neural de Hopfield e a rede regularizada (método desenvolvido neste trabalho).

1.4 - Referências

1. E. Borges, *Problemas Diretos e Inversos em Dinâmica Molecular, Espectroscopia Vibracional, Cinética Química e Espalhamento Quântico*. Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
2. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis e R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Willey & Sons, New York, 1954.
3. J. B. Bastos Filho, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2008, **30**, 3301-3312.
4. J. P. Braga, *Notas em problemas inversos*, Não publicado.
5. M. O. Alves, J. M. Oliveira, N. H. Teixeira Lemes e J. P. Braga, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, **112**, 3141-3146.
6. A. M. Cormack, *Journal of Applied Physics*, 1963, **34**, 2722-2727.
7. A. Scheeline e J. P. Walters, *Analytical Chemistry*, 1976, **48**, 1519-1530.
8. R. J. Beerends, H. G. ter Morsche, J. C. van den Berg e E. M. van de Vrie, *Fourier and Laplace transforms*, Cambridge University Press, Cambridge, 2013.
9. N. H. T. Lemes, *Problemas Inversos não Lineares e Algoritmos de Otimização*, Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
10. J. Hadamard, *Le probleme de gauchy et les equations aux derivees partielles lineaires hyperboliques*, Hermann, Paris, 1932.
11. J. P. Braga, *Journal of Mathematical Chemistry*, 2001, **29**, 151-161.
12. A. N. Tikhonov e V. Arsénine, *Méthodes de Résolution de Problèmes Mal Posés*, Mir, Moscow, 1974.
13. J. P. Hague, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2005, **17**, 2397-2405.
14. C. T. Liauh, T. C. Shih, H. W. Huang e W. L. Lin, *Medical Physics*, 2004, **31**, 208-217.
15. A. V. Chvetsov, D. Calvetti, J. W. Sohn e T. J. Kinsella, *Medical Physics*, 2005, **32**, 501-514.

16. J. C. Santamarina e D. Fratta, *Discrete signals and inverse problems: An introduction to engineers and scientists.*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2005.
17. P. M. Meaney, E. Demidenko, N. K. Yagnamurthy, D. Li, M. W. Fanning e K. D. Paulsen, *Medical Physics*, 2001, **28**, 2358-2369.
18. P. K. Egeberg, *Analytica Chimica Acta*, 1999, **392**, 183-189.
19. N. H. T. Lemes, E. Borges e J. P. Braga, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, **18**, 1342-1347.
20. N. H. T. Lemes, E. Borges, R. V. Sousa e J. P. Braga, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2008, **108**, 2623-2627.
21. J. L. Neves, J. P. Braga, A. P. Braga e M. B. de Almeida, *Inverse Problems in Engineering*, 2002, **10**, 153-162.
22. R. C. O. Sebastiao e J. P. Braga, *Journal of Magnetic Resonance*, 2005, **177**, 146-151.
23. N. H. Lemes, E. Borges e J. P. Braga, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2009, **96**, 84-87.
24. E. Borges, N. H. T. Lemes e J. P. Braga, *Chemical Physics Letters*, 2006, **423**, 357-360.
25. V. C. Viterbo, R. C. O. Sebastiao, R. P. G. Monteiro, W. F. Magalhaes e J. P. Braga, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2005, **16**, 93-97.
26. H. Rabitz, *Science*, 1989, **246**, 221-226.
27. N. H. T. Lemes, R. C. O. Sebastiao e J. P. Braga, *Inverse Problems in Science and Engineering*, 2006, **14**, 581-587.
28. T. Ho e H. Rabitz, *Journal of Chemical Physics*, 1988, **89**, 5614-5623.
29. P. Ahmadi e I. Dincer, *Applied Thermal Engineering*, 2011, **31**, 2529-2540.
30. K. Moore e H. Rabitz, *Nature Chemistry*, 2012, **4**, 72-73.

Capítulo 2:

Métodos numéricos para resolução de problemas inversos e avaliação da sensibilidade.

2.1- Representação matricial e Índice de condicionamento

O primeiro passo na solução de um problema inverso mal-colocado é representá-lo na sua forma matemática adequada. Para operadores integrais uma maneira bastante simples e eficiente de representação é a equação de Fredholm de primeira ordem, geralmente escrita como ¹

$$\int_a^b K(x, y) f(y) dy = g(x) \quad (2.1.1)$$

Sendo x e y variáveis reais. A relação integral em (2.1.1) pode ser representada também em uma forma discreta

$$\sum_{j=1} w_j K_{ij} f_j = g_j \quad (2.1.2)$$

onde w_j simboliza o peso da integração numérica, o índice i o número de pontos na discretização e o índice j a quantidade de dados disponíveis para a grandeza de saída g . A base discreta em (2.1.2) pode ser construída utilizando diferentes métodos de integração numérica, como o trapézio e quadraturas gaussianas. A equação (2.1.2) também pode ser escrita na forma matricial, com isso ela se torna

$$Kf = g \quad (2.1.3)$$

com $K \in R^{m \times n}$, $f \in R^n$ e $g \in R^m$. Como um sistema linear pode ser representado em uma base matricial, a inversão de f consiste em resolver um sistema de equações lineares. A princípio, a solução do problema se mostra bastante simples, uma vez que pode-se fazer $f = K^{-1}g$. Entretanto, esta afirmativa é verdadeira somente se a matriz K for invertível, ou seja, se ela apresentar determinante diferente de zero. Caso este valor seja nulo, ou próximo disso, surge uma instabilidade no processo de inversão e o problema admite somente soluções aproximadas. Tal instabilidade pode ser quantificada avaliando o condicionamento da matriz K , que é definido por ²

$$\text{cond}(A) = \|K\|_2 \|K^{-1}\|_2 \quad (2.1.4)$$

sendo $\|K\|_2^2$ e $\|K^{-1}\|_2^2$ as respectivas normas da matriz K e da sua inversa. A notação $\|x\|_2^2$ refere-se à norma euclidiana dos elementos x_{ij} que compõem um vetor ou matriz². O índice de condicionamento reflete como uma perturbação em δg altera a solução em δf , dessa forma

$$\frac{\|\delta f\|_2^2}{\|f\|_2^2} \leq \text{cond}(A) \frac{\|\delta g\|_2^2}{\|g\|_2^2} \quad (2.1.5)$$

Isto implica que em problemas com grandes índices de condicionamento uma pequena perturbação nos dados de saída fornece uma solução inaceitável para $Kf = g$. Nestas condições o problema é classificado como mal-condicionado.

2.2- Regularização de Tikhonov

Uma maneira de remover a singularidade de problemas inversos mal-colocados é usando a regularização de Tikhonov³ cujo algoritmo é apresentado e detalhado no trabalho de Braga¹.

A princípio, uma propriedade f pode ser obtida a partir de g minimizando o seguinte funcional

$$\min \|Kf - g\|_2^2 \quad (2.2.1)$$

Neste caso, a solução do problema será similar à determinação de f pelos métodos dos mínimos quadrados, ou seja, minimizar o quadrado entre a diferença de um valor calculado da propriedade g e o seu valor de referência

$$\min \sum (K_{ij}f_i - g_j)^2 \quad (2.2.2)$$

No caso da regularização de Tikhonov, além da condição em (2.2.1), uma nova restrição deve ser levada em consideração

$$\|Lf\|_2^2 \leq \delta \quad (2.2.3)$$

sendo δ uma pequena perturbação e L um operador dado por

$$Lf = a_0 \| f - \hat{f} \| + a_1 \left\| \frac{df}{dx} \right\|_2^2 + a_2 \left\| \frac{d^2f}{dx^2} \right\|_2^2 \quad (2.2.4)$$

onde a_0, a_1 e a_2 são restrições que podem ser iguais a 1 ou 0. A propriedade \hat{f} é uma estimativa inicial necessária para a resolução do problema. Os dois últimos termos representam as restrições nas derivadas primeira e segunda na solução. Como o problema é resolvido de forma matricial, tais representações também devem ser colocadas da mesma maneira. Considerando um caso arbitrário em que f possua 4 valores discretos e tomando a definição da derivada⁴

$$\frac{df}{dx} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (2.2.5)$$

Aplicando isto na restrição da primeira derivada, tem-se

$$a_1 \left\| \frac{df}{dx} \right\|_2^2 = \frac{a_1}{h^2} [(f_2 - f_1)^2 + (f_3 - f_2)^2 + (f_4 - f_3)^2] \quad (2.2.6)$$

E calculando as derivadas parciais

$$\frac{\partial \|Lf\|_2^2}{\partial f_1} = -\frac{a_1}{h^2} [2(f_2 - f_1)] = 2\frac{a_1}{h^2} (f_1 - f_2) = 0$$

$$\frac{\partial \|Lf\|_2^2}{\partial f_2} = -\frac{a_1}{h^2} [2(f_2 - f_1) + 2(f_3 - f_2)] = 2\frac{a_1}{h^2} (f_1 + 2f_2 - f_3) = 0$$

$$\frac{\partial \|Lf\|_2^2}{\partial f_3} = -\frac{a_1}{h^2} [2(f_3 - f_2) + 2(f_4 - f_3)] = 2\frac{a_1}{h^2} (f_2 + 2f_3 - f_4) = 0$$

$$\frac{\partial \|Lf\|_2^2}{\partial f_4} = -\frac{a_1}{h^2} [2(f_4 - f_3)] = 2\frac{a_1}{h^2} (f_4 - f_3) = 0 \quad (2.2.7)$$

Estas equações podem ser organizadas na seguinte forma matricial

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{pmatrix} \quad (2.2.8)$$

De uma forma generalizada, a restrição da primeira derivada pode ser dada por

$$\left\| \frac{df}{dx} \right\|_2^2 = H_1 = \begin{bmatrix} 1 & -1 & & & & & \\ -1 & 2 & -1 & & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & & \\ & & & -1 & 2 & -1 & \\ & & & & & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.2.9)$$

De maneira similar, a restrição á segunda derivada pode ser feita da mesma forma sabendo que a definição da derivada segunda é

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} \quad (2.2.10)$$

Portanto, a restrição à segunda derivada em uma forma generalizada é dada pela seguinte matriz

$$\left\| \frac{d^2 f}{dx^2} \right\|_2^2 = H_2 = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & & & & & & & & \\ -2 & 5 & -4 & 1 & & & & & & & \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & & & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & & & & \\ & & & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & & \\ & & & & 1 & -4 & 5 & -2 & & & \\ & & & & & 1 & -2 & 1 & & & \end{bmatrix} \quad (2.2.11)$$

Com isso, a solução do problema inverso via regularização de Tikhonov se dá com a soma das restrições em (2.2.1) e (2.2.4). Logo, o seguinte funcional deve ser minimizado

$$\Phi(f) = \| Kf - g \|_2^2 + \lambda \| Lf \|_2^2 \quad (2.2.12)$$

A propriedade representada por λ é denominada parâmetro de regularização, que é o principal responsável por eliminar o mal-condicionamento do problema. Caso o parâmetro

de regularização apresente um valor igual a zero, a determinação de f se resume á resolução do problema por mínimos quadrados, ou seja,

$$(\mathbf{K}^T \mathbf{K})f = \mathbf{K}^T \mathbf{g}$$

$$f = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} (\mathbf{K}^T \mathbf{g}) \quad (2.2.13)$$

Adicionando todas as restrições possíveis, a expressão geral para o problema torna-se

$$(\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda(a_0 \mathbf{I} + a_1 \mathbf{H}_1 + a_2 \mathbf{H}_2))f = \mathbf{K}^T \mathbf{g} + \lambda \hat{f} \quad (2.2.14)$$

Usualmente, somente a primeira restrição é levada em conta, ou seja, $a_0 = 1$, $a_1 = 0$ e $a_2 = 0$, portanto a equação (2.2.14) torna-se

$$(\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda \mathbf{I})f = \mathbf{K}^T \mathbf{g} + \lambda \hat{f}$$

$$f = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{K}^T \mathbf{g} + \lambda \hat{f}) \quad (2.2.15)$$

Em relação ao parâmetro de regularização, ele é determinado resolvendo a equação (2.2.15) para diferentes valores de λ e deve-se escolher um valor onde o mínimo da norma do resíduo $\Omega = \|\mathbf{K}f - \mathbf{g}\|_2^2$ e da solução $\rho = \|\mathbf{g}\|_2^2$ são balanceados. Este procedimento é denominado curva L , devido ao formato característico do gráfico que representa estes dados. Um exemplo da curva L se encontra na figura 3.3 do próximo capítulo. O melhor valor para o parâmetro de regularização é aquele que se encontra no ponto máximo da curvatura.¹

2.3- Rede neural de Hopfield

Dentre as diferentes formas existentes para a solução de problemas computacionais complexos está a rede neural artificial. Esta metodologia busca simular o comportamento do cérebro humano no seu processo de aprendizagem, baseando-se na estrutura e organização dos neurônios. O modelo que busca descrever este processo biológico supõe

que existem conexões entre os neurônios e a informação é propagada pela rede por meios de sinais elétricos que chegam a eles através dos dendritos. No corpo do neurônio estes sinais são processados e gerados novos impulsos que são enviados para as demais células vizinhas através do axônio. O contato entre o axônio e o dendrito é denominado sinapse.⁵

Um modelo genérico para a simulação computacional de um neurônio, proposto em 1943 por McCulloch e Pitts, encontra-se na figura 2.1. Neste exemplo, x_1, x_2, \dots, x_N representam os terminais de entrada deste neurônio com os demais. As sinapses são dadas pelos pesos w_1, w_2, \dots, w_n , que podem possuir valores negativos ou positivos dependendo da sua natureza. No corpo do neurônio os valores de entrada são somados com o seu respectivo peso, este resultado é modulado por uma função ativação que converte o resultado em uma saída binária (0 ou 1). A escolha do valor correto depende da superação do resultado da soma, ou não, de um limite definido como *threshold*.⁶

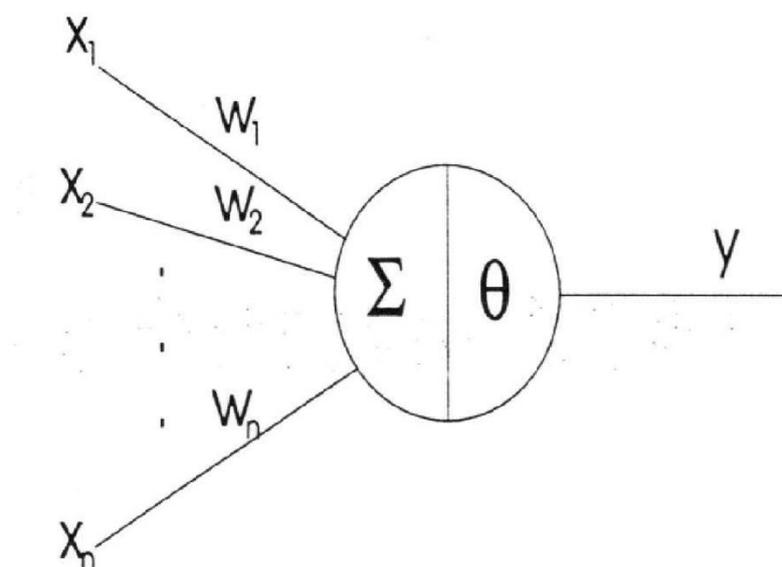


Figura 2.1: Esquema geral do neurônio de Pitts e McCulloch.⁶

O esquema apresentado no parágrafo anterior é apenas genérico, pois existem diversos detalhes que dependem da forma e da arquitetura da rede. Por exemplo, a rede pode apresentar uma ou várias camadas de neurônios, além disso, a informação pode ser propagada de forma direta ou recorrente. Entre elas, uma rede de bastante destaque é a rede dinâmica de Hopfield proposta inicialmente em 1982.⁷ Este modelo constitui em uma

rede recorrente formada por uma única camada com todos os neurônios conectados entre si, que são relacionados a uma função energia.

Assim como a regularização de Tikhonov, a rede de Hopfield pode ser aplicada para remover a singularidade de problemas inversos mal-colocados. O algoritmo para a resolução deste tipo de problema está descrito no trabalho de Lemes *et al.*⁸ Neste exemplo os estados dos diferentes neurônios são representados por u_i , cujo o impulso nervoso é dado por uma função ativação $a(u_i)$, que deve ser não linear e monotonicamente crescente. Em relação à energia da rede, ela é dada por

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m o_j^2 \quad (2.3.1)$$

a propriedade o_j representa o resíduo entre a propriedade calculada P_j^{cal} e a experimental P_j^{exp} , sendo m o número de dados experimentais. portanto

$$o_j = P_j^{cal} - P_j^{exp} = \left(\sum_{i=1}^n K_{ij} f_i \right) - g_j \quad (2.3.2)$$

Usando uma representação matricial a equação (2.3.1) resume-se à norma do resíduo, ou seja, $E = \frac{1}{2} \|Kf - g\|_2^2$. Portanto, a energia da rede é uma função do erro entre as propriedades calculadas e experimentais, além disso, ela é também uma função de $a(u_i)$, u_i e do tempo de processamento (ou aprendizado) τ , dessa forma a derivada de E em relação τ é

$$\frac{dE}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(o_j \frac{\partial P_j^{cal}}{\partial a_i} \frac{\partial a_i}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right) \quad (2.3.3)$$

O objetivo principal da rede é fazer com que a energia sempre decresça em relação ao tempo de aprendizado,

$$\frac{\partial E}{\partial \tau} < 0 \quad (2.3.4)$$

Isto ocorre se duas restrições forem obedecidas. Em primeiro lugar assume-se que,

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \sum_{j=1}^m \frac{\partial P_j^{cal}}{\partial a_i} o_j \quad (2.3.5)$$

e posteriormente, com uma segunda restrição sendo imposta,

$$\frac{\partial a_i}{\partial u_i} \geq 0 \quad (2.3.6)$$

Para que a função ativação seja crescente e não linear, usualmente escolhem-se funções do tipo sigmoide ou tangente hiperbólica para esta finalidade. Portanto, se as condições apresentadas anteriormente forem seguidas, o algoritmo proposto tem a importante propriedade de sempre diminuir o erro entre o valor teórico e o experimental. Em outra linguagem, a rede neural irá sempre aprender.

A relação entre o problema inverso e os parâmetros da rede é feita associando os estados dos neurônios u_i com a propriedade a ser invertida, enquanto o número de neurônios i usados no processo é igual ao tamanho da base de discretização do operador K . Diante desta relação pode-se concluir que o problema inverso consiste em determinar o estado dos neurônios u_i integrando a equação (2.3.5). Caso a relação entre as propriedades f e g seja linear a equação diferencial pode ser escrita como

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \left(\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n K_{ji} K_{ij} c_j + \sum_{j=1}^n K_{ji} g_j \right) \quad (2.3.7)$$

Ou alternativamente, na forma matricial

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -(K^T K f + K^T g) \quad (2.3.8)$$

Para a solução de uma equação diferencial é necessário fornecer uma condição inicial para a sua propagação, com isso a propriedade é invertida refinando-a sucessivamente. O critério de convergência é alcançado quando a energia da rede atinge o seu valor mínimo, ou seja, entre todas as soluções possíveis a rede fornece aquela que apresenta a menor norma do resíduo.

2.4- Análise sensitiva

A análise sensitiva de um processo pode ser procedida de duas formas: paramétrica ou funcional.⁹ Na primeira, são avaliados como a variação nos parâmetros p_i , que não dependem de outras variáveis, afetam no valor de uma propriedade calculada Q . A análise sensitiva paramétrica pode ser generalizada em uma expansão de Taylor,¹⁰

$$\delta Q = \sum_i^N \frac{\delta Q}{\delta p_i} \delta p_i + \sum \sum \frac{\delta^2 Q}{\delta p_i \delta p_j} \delta p_i \delta p_j + \dots \quad (2.4.1)$$

sendo N o número de parâmetros do modelo. O primeiro e o segundo termo da expansão correspondem respectivamente aos coeficientes de sensibilidade de primeira e segunda ordem. Isto significa que em uma primeira ordem a análise sensitiva da propriedade global é feita separadamente em cada parâmetro. Em uma segunda ordem, a sensibilidade é realizada avaliando a influência de dois parâmetros simultaneamente e assim por diante. Usando um exemplo do coeficiente do virial, as propriedades p_i poderiam ser parâmetros do potencial, já a propriedade Q é uma propriedade passível de medição experimental, neste caso, o próprio segundo coeficiente do virial.

Na segunda forma de análise sensitiva, em vez de variar separadamente parâmetros independentes para a avaliação da sensibilidade, é variada uma função dependente de outras variáveis. Usando o exemplo genérico da equação de Fredholm na forma matricial, representada pela equação (2.1.3), caso a relação entre f e g seja linear, a sensibilidade do processo é ¹¹

$$K\delta f = \delta g \quad (2.4.2)$$

Portanto, para problemas lineares a matriz de sensibilidade se resume ao operador K .

2.5- Referências

1. J. P. Braga, *Journal of Mathematical Chemistry*, 2001, **29**, 151-161.
2. S. J. Leon, *Linear Algebra with Applications*, Pearson, New Jersey, 2009.
3. A. N. Tikhonov e V. Arsénine, *Méthodes de Résolution de Problèmes Mal Posés*, Mir, Moscow, 1974.
4. R. V. de Souza, Problemas Diretos e Inversos em Química e Física Médica, Tese, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
5. P. Wilde, *Neural Network Models*, Springer Verlag, London, 1995.
6. A. P. Braga, A. P. L. Carvalho e T. B. Ludermir, *Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações*, Livros Técnicos Científicos, Rio de Janeiro, 2000.
7. J. J. Hopfield, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences*, 1982, **79**, 2554-2558.
8. N. H. T. Lemes, E. Borges e J. P. Braga, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, **18**, 1342-1347.
9. H. Rabitz, *Science*, 1989, **246**, 221-226.
10. T. D. Iordanov, G. K. Schenter e B. C. Garrett, *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, **110**, 762-771.
11. N. H. T. Lemes, R. C. O. Sebastiao e J. P. Braga, *Inverse Problems in Science and Engineering*, 2006, **14**, 581-587.

Capítulo 3:

Rede Neural de Hopfield regularizada

3.1- Introdução

No capítulo anterior foram apresentadas as técnicas para a solução de problemas inversos mal-colocados, especificamente a regularização de Tikhonov e a Rede neural de Hopfield. A primeira delas busca aperfeiçoar o processo de inversão minimizando simultaneamente os valores da norma do resíduo e da solução.^{1, 2} Já a rede neural busca apenas minimizar o resíduo, ou seja, a diferença entre uma propriedade calculada usando o dado invertido e uma propriedade de referência, usualmente dada por uma propriedade experimental.^{3, 4}

O objetivo deste capítulo é apresentar o desenvolvimento de uma metodologia que aplica à rede neural de Hopfield um tratamento similar ao da regularização de Tikhonov, buscando assim a minimização da norma da solução junto com a norma do resíduo. Apesar de a rede ser mais eficiente na diminuição da norma do resíduo, o seu algoritmo não possibilita um controle na norma da solução. Dessa forma, a nova metodologia torna a rede neural de Hopfield mais versátil, pois possibilita a determinação de valores que apresentem uma norma da solução mais adequada.

Inicialmente a rede regularizada será aplicada a um problema numérico mais simples. Além disso, para verificar a eficiência do método proposto o mesmo problema será resolvido usando a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield (sem a regularização). Posteriormente, o método aqui apresentado será usado para a inversão da função de distribuição radial de líquidos.

3.2- Fundamentos do método

Como mencionado no capítulo anterior, a inversão de uma propriedade via a rede neural de Hopfield se dá pela integração da equação diferencial (2.3.7) ou (2.3.8) e neste processo têm-se somente a minimização da norma do resíduo. Se a esta mesma equação for aplicada as restrições usadas na regularização de Tikhonov dadas em (2.2.4) a

adaptação à rede neural de Hopfield é feito somando à equação (2.3.7) a restrição $\lambda \|Lf\|_2^2$.

Com isso, a equação diferencial da rede regularizada torna-se

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -(K^T Kf + K^T g + \lambda \|Lf\|_2^2) \quad (3.2.1)$$

Explicitamente, a equação para a rede regularizada com todas as restrições torna-se

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -(K^T Kf + K^T g + \lambda(a_0 I + a_1 H_1 + a_2 H_2)f) \quad (3.2.2)$$

As propriedades e parâmetros dados na equação acima são as mesmas apresentadas no capítulo anterior. Dessa forma, o termo $\lambda a_0 I$ tem por objetivo controlar a norma da solução, enquanto os termos $\lambda a_1 H_1$ e $\lambda a_2 H_2$ controlam as normas da primeira e segunda derivada respectivamente. Como mencionado anteriormente, os parâmetros a_0 , a_1 e a_2 podem ser igual a 0 ou 1. Caso a referida restrição seja desejada escolhe-se um valor igual a 1, por outro lado, se a restrição não for usada, escolhe-se um valor igual a 0.

A escolha para o valor ótimo para o parâmetro de regularização se dá de forma similar à usada para encontra-lo via regularização de Tikhonov, ou seja, a equação (3.2.1) é propagada para vários valores do parâmetro de regularização sendo que o melhor valor é aquele que balanceia a norma da solução e do resíduo. Com isso, a curva L é construída e este valor se encontra no seu ponto máximo de inflexão.

3.3- Teste do método

O método proposto será testado na resolução de uma integral de Fredholm com a seguinte solução analítica¹

$$\int_a^b \left(\frac{1}{x+y} \right) \frac{1}{y} dy = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{1+x/a}{1+x/b} \right) \quad (3.3.1)$$

Os limites inferiores e superiores de integração são respectivamente 1 e 5. Comparando a integral acima com a integral de Fredholm dada pela equação (2.1.1), o kernel de integração $K(x, y)$ é representado por $\left(\frac{1}{x+y}\right)$ e a função a ser invertida $f(y)$, que possui $1/y$ como valor exato. Em relação aos domínios das variáveis x e y ambos vão de 1 a 5.

O esquema de discretização necessário para a solução da integral será dado por uma base quadrada, neste caso $i = j = 8$. A fim de simular melhor dados experimentais um erro aleatório máximo de 5% foi introduzido na propriedade de saída g . A estimativa inicial para $f(y)$ foi tomada com um vetor nulo para todos os valores de y . Para analisar o quão mal-colocado será o processo de inversão o índice de condicionamento da matriz K foi calculado⁵ usando a equação (2.1.4) e seu valor é igual a $8,97 \times 10^{11}$. Este alto índice significa que o problema é definido como mal-colocado e métodos usuais, como mínimos quadrados, não podem resolvê-lo.

Em relação à inversão de $f(y)$ usando a regularização de Tikhonov a curva L foi construída resolvendo o problema para diferentes valores de λ . Neste caso, um maior valor deste parâmetro favorece maiores valores para norma do resíduo e, conseqüentemente, menores valores para a norma da solução. Por exemplo, para $\lambda = 0$, a norma do resíduo apresenta um valor nulo, enquanto a norma da solução apresenta um valor igual $5,68 \times 10^5$. Como mencionado no capítulo anterior, este caso em específico representa a solução por mínimos quadrados. Os resultados para esta inversão estão apresentados na figura 3.1 e pode-se observar que a inversão não foi satisfatória, visto que os valores da propriedade invertida apresentam grandes oscilações em torno do valor exato. Este é um bom exemplo para mostrar o quão mal-condicionamento é o problema.

Por outro lado, caso o parâmetro de regularização assuma um valor grande, igual a 10, por exemplo, o que representa um valor alto para este problema, a norma da solução apresentará um valor muito pequeno, praticamente próximo à zero. Por outro lado a norma do resíduo apresentará um valor grande, próximo à unidade. Os resultados desta inversão são apresentados na figura 3.2. Novamente observa-se que a solução não é adequada para a inversão da propriedade desejada, uma vez que os valores obtidos são bem pequenos não condizendo com o resultado esperado.

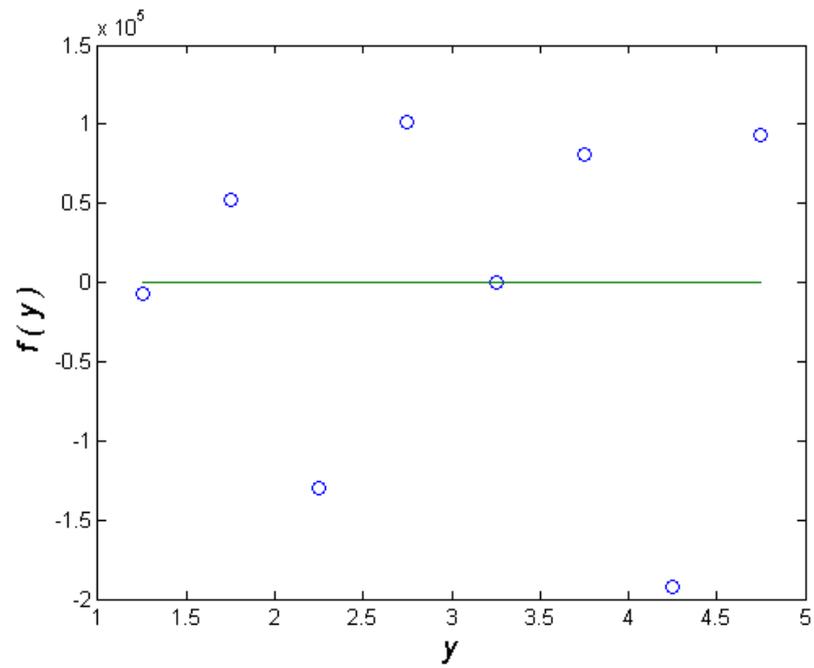


Figura 3.1: Inversão da equação (3.3.1) usando a regularização de Tikhonov para $\lambda = 0$. $f(y)$ original (—) e invertida (o).

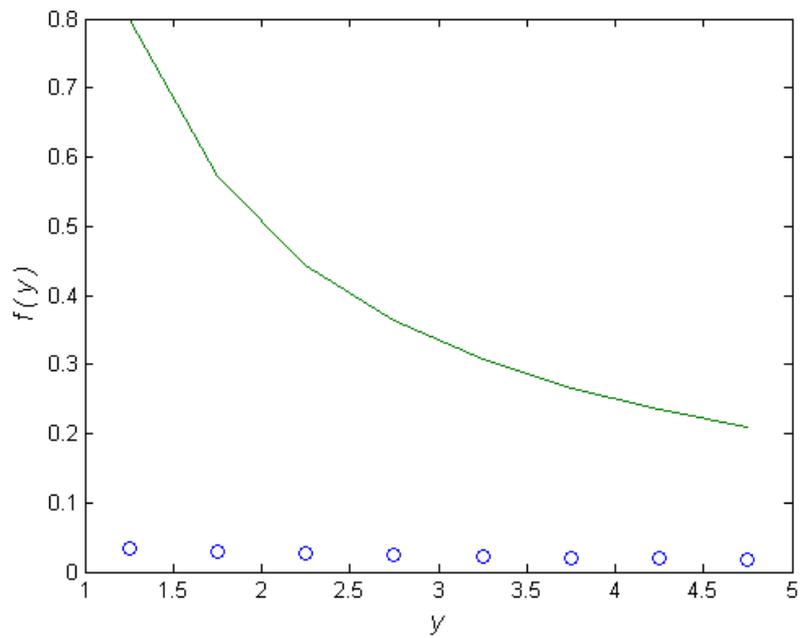


Figura 3.2: Inversão da equação (3.3.1) usando a regularização de Tikhonov para $\lambda = 10$. $f(y)$ original (—) e invertida (o).

De acordo com estes resultados observa-se que a principal função do parâmetro de regularização é amenizar as oscilações da função invertida. Para encontrar o melhor valor de λ , o problema é resolvido para vários valores do mesmo, em um procedimento denominado curva-L, cujos resultados estão representados na figura 3.3 (a). O valor ótimo para parâmetro de regularização é aquele que se encontra no ponto de maior inflexão da curvatura. Neste caso seria em um valor de coordenada de $\log \|kf - g\|_2^2 \approx 1,6$ e $\log \|f\|_2^2 \approx 0,09$. No entanto, como esta região não está acentuada, torna-se difícil determiná-lo apenas visualmente. Com isso, tomando a derivada dos valores da norma da solução e da norma do resíduo em relação a λ tem-se a seguinte relação⁶

$$\kappa(\lambda) = \frac{\rho' \Omega'' - \rho'' \Omega'}{((\rho')^2 + (\Omega')^2)^{3/2}} \quad (3.3.2)$$

Os valores para a função $\kappa(\lambda)$ encontram-se na figura 3.3 (b) e o valor ótimo de λ , igual a $1,9 \times 10^{-3}$, corresponde ao ponto máximo $\kappa(\lambda)$. Com este parâmetro de regularização a função $f(y)$ foi invertida e este resultado se encontra na figura 3.4. Nesta inversão as normas do resíduo e da solução valem respectivamente 0,0273 e 1,2316.

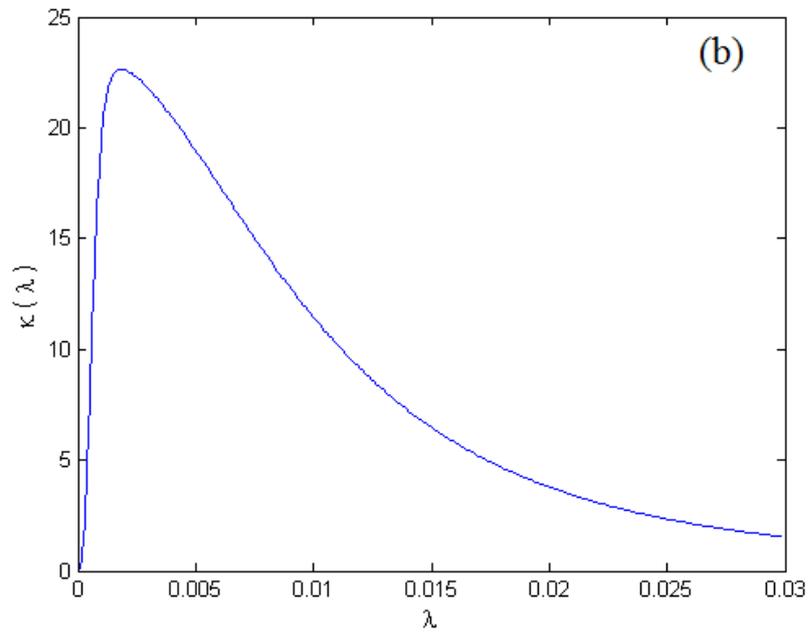
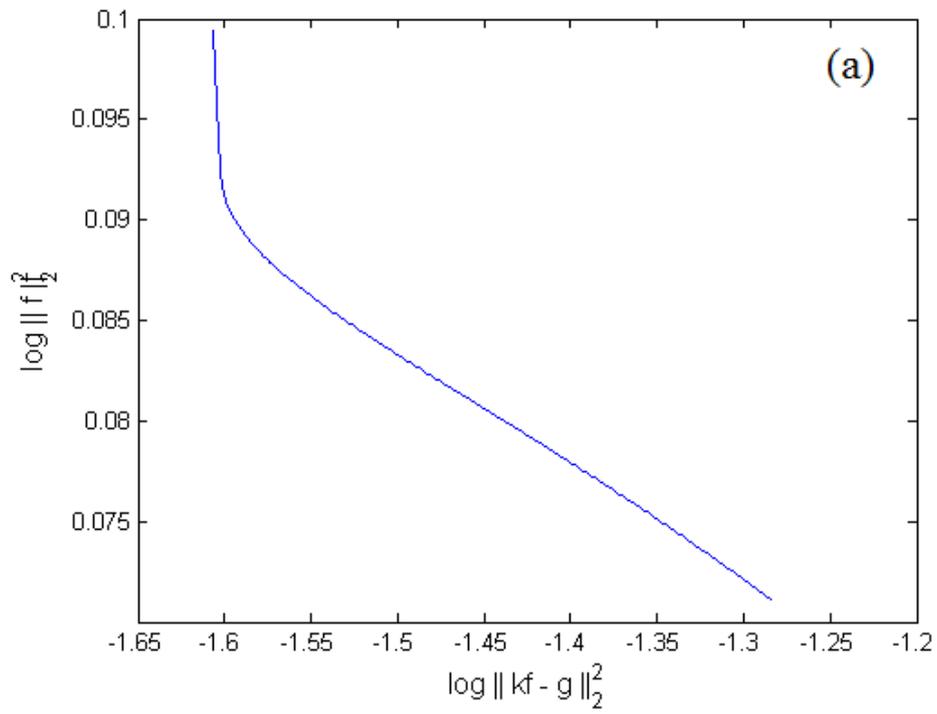


Figura 3.3: (a) Curva L para a resolução do problema usando a regularização de Tikhonov. (b) Função $\kappa(\lambda)$ para determinação do valor ótimo de λ . O ponto máximo se encontra no máximo da curva cujo valor é $1,9 \times 10^{-3}$.

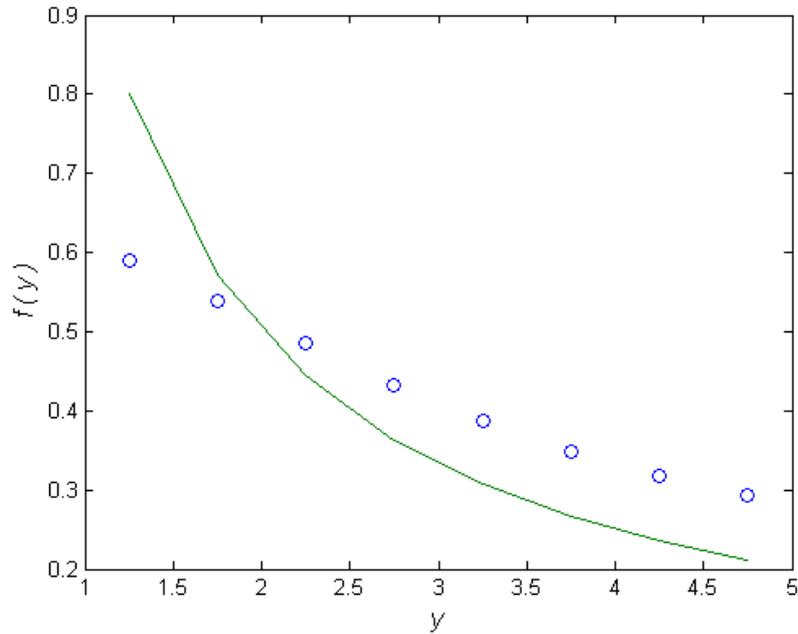


Figura 3.4: Inversão do problema usando a regularização de Tikhonov. $f(y)$ original (—) e invertida (o).

O mesmo problema foi resolvido via rede neural de Hopfield utilizando a mesma base quadrada com $N = 8$. Neste caso, cada ponto da propriedade invertida é representado por um neurônio. A equação diferencial (2.3.7) foi propagada usando como integrador o método de Runge-Kutta de 4ª ordem de passo variável com função ativação $f(u) = \tanh(u)$. A figura 3.5 (a) representa a evolução do estado de cada um dos 8 neurônios do problema em função do tempo de aprendizagem da rede. Como a estimativa inicial para a solução é um vetor nulo, todos os neurônios partem desta posição e a evolução com o tempo se dá a fim de minimizar a norma do resíduo. A convergência ocorre quando os estados dos neurônios não variam com o tempo de aprendizagem, ou seja, com o número de passos discretos necessários para a integração numérica da equação diferencial. Ademais, uma representação do decréscimo da norma do resíduo em função do tempo de aprendizagem se encontra na figura 3.5 (b).

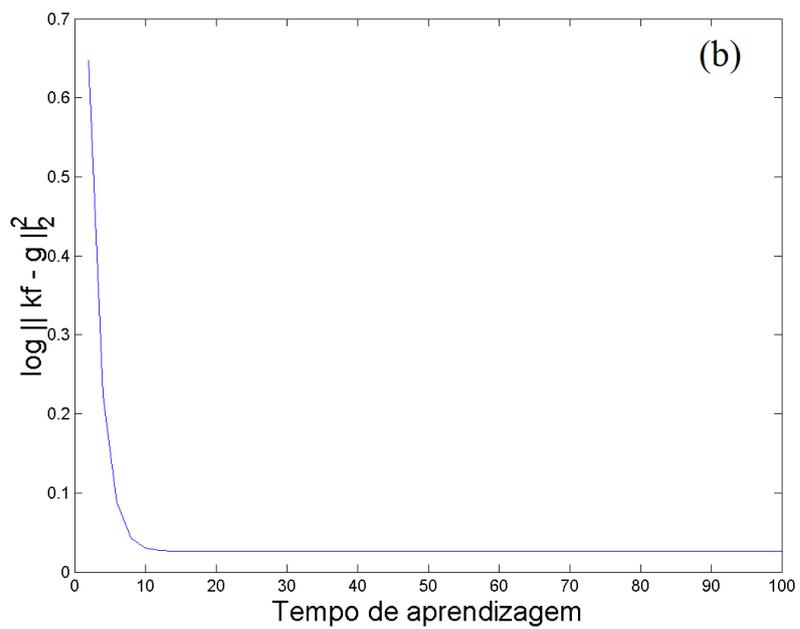
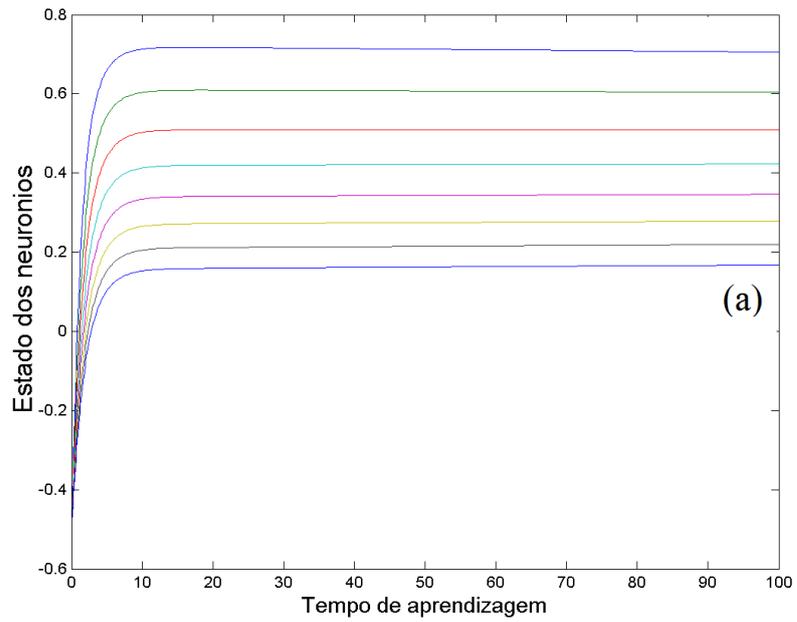


Figura 3.5: (a) Evolução dos neurônios em função do tempo de aprendizagem. (b) Decréscimo da norma do resíduo.

Em relação à propriedade $f(y)$ invertida usando a rede de Hopfield, os resultados estão apresentados na figura 3.6. Pode-se observar que a inversão apresentou um resultado satisfatório, uma vez que os valores da propriedade invertida estão próximos ao esperado. Sobre as normas do resíduo e da solução, os respectivos valores foram 0,0262 e 1,2546. Comparando estes resultados com os obtidos pela regularização de Tikhonov, observa-se que se por um lado a norma do resíduo foi menor usando a rede neural, a norma da solução foi maior.

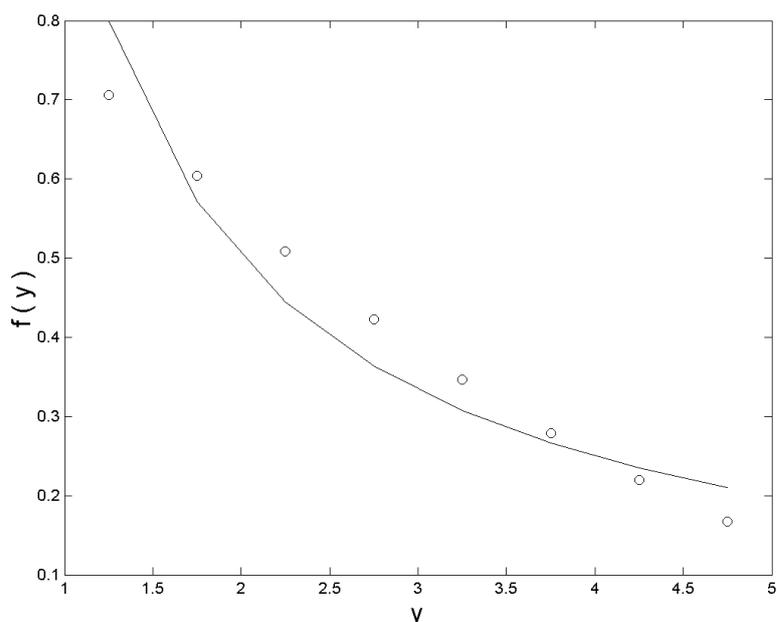


Figura 3.6: Inversão da função $f(y)$ via rede de Hopfield. $f(y)$ original (—) e invertida (o).

Similar à regularização de Tikhonov, para a inversão de $f(y)$ usando a rede regularizada, o melhor valor para o parâmetro de regularização deve ser determinado usando a curva L. Os resultados encontram-se na figura 3.8 (a), com o valor ótimo igual a $2,8 \times 10^{-3}$, que corresponde ao mínimo da curva. Para uma melhor detecção deste ponto foi construída também a função κ em função λ e o valor foi o mesmo encontrado no método curva L (figura 3.8 (b)). A figura 3.7 apresenta o comportamento dos neurônios perante a um valor alto para o parâmetro de regularização para o problema, especificamente igual a $3,0 \times 10^{-1}$. Percebe-se que a introdução deste dado na resolução do problema faz com que os neurônios adquiriram valores mais próximos, e conseqüentemente, diminuindo a norma da solução.

Em relação aos resultados obtidos na inversão usando o valor ótimo do parâmetro de regularização, os mesmos estão apresentados na figura 3.9. Os valores da função $f(y)$ se encontram próximo ao esperado, além disso, apresentam norma do resíduo e da solução respectivamente igual a 0,0259 e 1,2521. Comparando estes resultados com os obtidos usando a rede sem o parâmetro de regularização pode-se observar uma melhora nos dois valores. Os dados da norma da solução e do resíduo utilizando as diferentes metodologias se encontram na tabela 3.1.

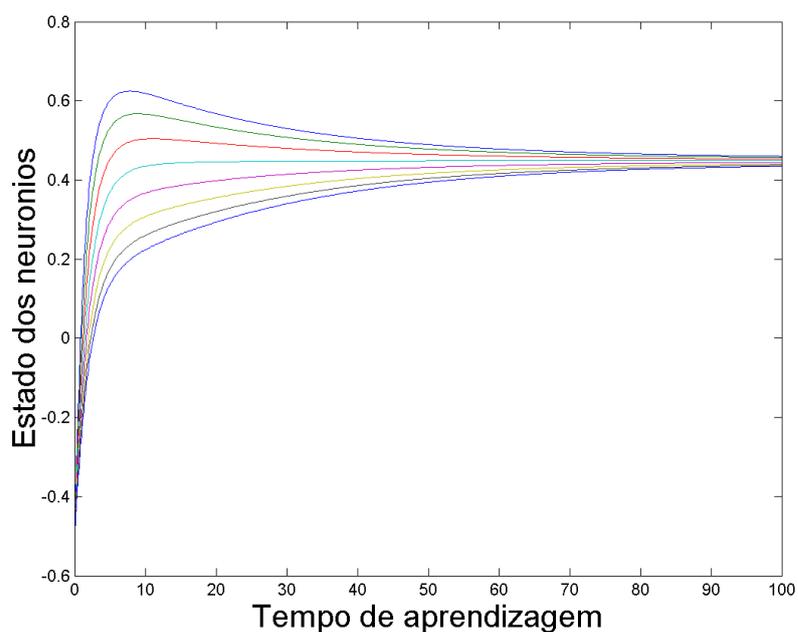


Figura 3.7: Aprendizado dos neurônios para parâmetro de regularização igual a $3,0 \times 10^{-1}$.

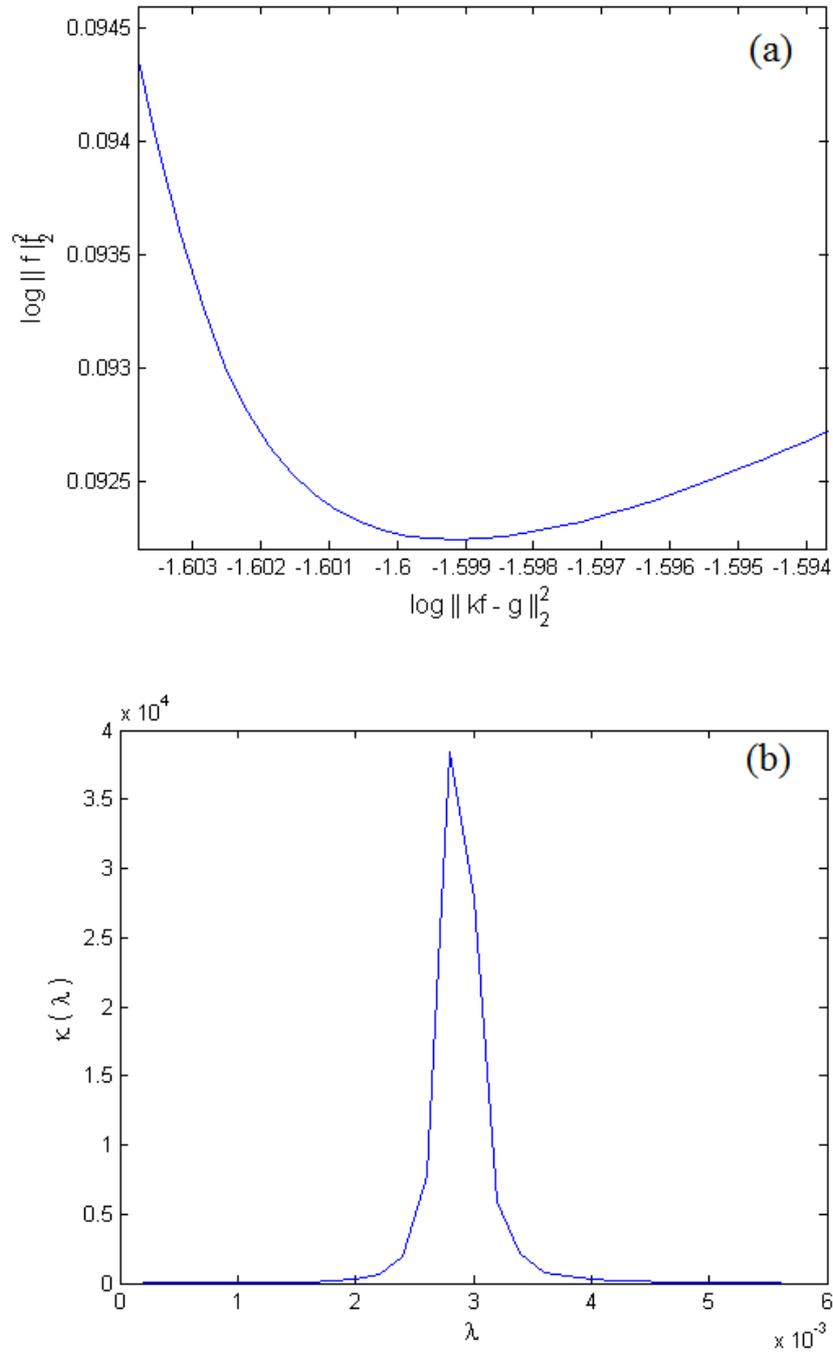


Figura 3.8: (a) Curva L para a resolução do problema usando a regularizada de Tikhonov. (b) Função $\kappa(\lambda)$ para determinação do valor ótimo de λ . O ponto máximo se encontra no máximo da curva cujo valor é $2,9 \times 10^{-3}$.

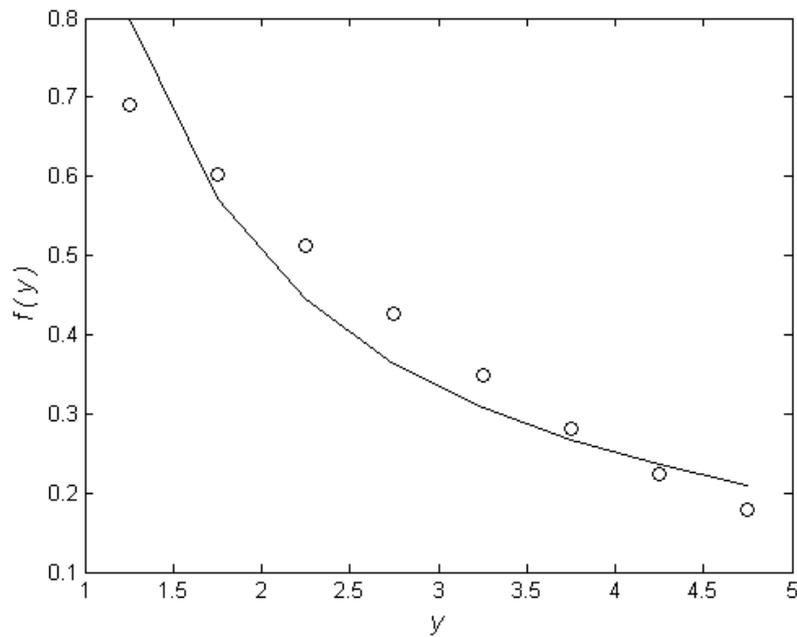


Figura 3.9: Inversão da função $f(y)$ via rede de Hopfield regularizada. $f(y)$ original (—) e invertida (o).

Tabela 3.1: Comparação entre as normas do resíduo e solução do problema inverso usando os diferentes métodos de inversão.

	Regularização de Tikhonov	Rede neural de Hopfield	Rede de Hopfield regularizada
Norma do resíduo	0,0273	0,0262	0,0259
Norma da solução	1,2316	1,2546	1,2521

Pelos dados da tabela acima, observa-se que apesar de uma diminuição na norma da solução, que é o principal objetivo no desenvolvimento deste método, o decréscimo deste valor foi bastante discreto, especificamente na terceira casa decimal. Percebe-se também uma ligeira diminuição na norma do resíduo. Estes resultados pouco significativos podem ser explicados devido a dois fatores. O primeiro deles refere-se à simplicidade do problema resolvido. Neste caso, como mencionado anteriormente, a discretização da equação (3.3.1) foi realizada em uma base quadrada com apenas 8 pontos. No caso de problemas reais, a base não apresentará somente este número de elementos. Com uma base maior e com os erros inerentes a qualquer medida experimental, pode surgir uma maior sobreposição de informações entre os elementos da matriz K , o que provoca um aumento significativo no mal-condicionamento do problema.

O segundo fator refere-se às características da função invertida, $f(y) = 1/y$. Pode-se observar que esta função é bastante suave uma vez que não possui oscilações. Funções com estas características tendem a possuir um valor pequeno da norma da solução, se comparado a outras com grandes oscilações. Usando como comparação uma função arbitrária com oscilações em torno de $f(y) = 1/y$ definida por

$$h(y) = |2\text{sen}(10y)| / y \quad (3.3.2)$$

considerando um caso com 50 pontos discretos no intervalo entre 1 a 5, a função $f(y)$ apresenta uma norma igual a 2,9217 enquanto $h(y)$ possui um valor bem superior, igual a 4,1579. Uma representação destas duas funções se encontra na figura 3.10.

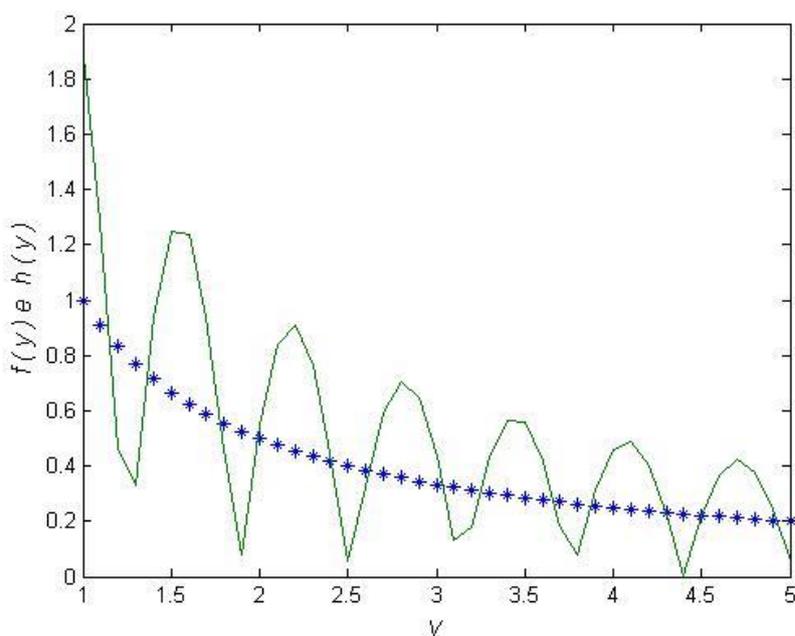


Figura 3.10: Comparação entre a função suave $f(y)$ (*) e oscilante $h(y)$ (—).

Anteriormente, foi apresentado que o principal objetivo do parâmetro de regularização introduzido à rede é o abaixamento da norma da solução. Caso, a função a ser invertida apresente muitas oscilações, a metodologia aqui apresentada pode ser bastante útil. Um problema real que apresenta uma solução com estas características é a inversão da função de distribuição radial de líquidos. Dessa forma, a rede regularizada será aplicada para a resolução deste problema, cujos resultados serão apresentados no capítulo 6 desta tese.

3.4- Referências

1. J. P. Braga, *Journal of Mathematical Chemistry*, 2001, **29**, 151-161.
2. A. N. Tikhonov e V. Arsénine, *Méthodes de Résolution de Problèmes Mal Posés*, Mir, Moscow, 1974.
3. N. H. T. Lemes, E. Borges e J. P. Braga, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, **18**, 1342-1347.
4. J. J. Hopfield, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences*, 1982, **79**, 2554-2558.
5. S. J. Leon, *Linear Algebra with Applications*, Pearson, New Jersey, 2009.
6. P. C. Hansen, *Rank-Deficient and Discrete Ill-Posed Problems*, SIAM, Philadelphia 1998.

Capítulo 4:

Análise sensitiva para o segundo coeficiente do virial quântico

4.1 - Introdução

A energia potencial é de grande importância na química e física molecular, uma vez que ela pode fornecer uma descrição completa do sistema. Entre as suas principais aplicações está o estudo da dinâmica de processos moleculares^{1, 2}. A forma funcional da energia potencial, bem como as suas características, depende diretamente dos tipos de partículas que constituem o sistema. Usualmente, ela pode ser descrita como a soma de um termo repulsivo com outro atrativo. A parte repulsiva, proveniente da interação entre as nuvens eletrônicas, pode ser dada por um termo de Born-Mayer, que é proporcional a $\exp(-r)$, sendo r a coordenada entre os átomos. Já a parte atrativa depende da forma com que se dá a interação. Por exemplo, no caso da atração entre cargas pontuais o potencial é proporcional $-1/r$, enquanto a interação representada por forças de dispersão é proporcional a $-1/r^6$. O estudo da energia potencial formado por sistemas constituídos por mais de dois corpos ou moléculas é mais complexo, visto que a mesma não é isotrópica, pois depende da orientação relativa entre as suas partículas constituintes³.

Usando uma abordagem direta, a energia potencial pode ser encontrada por métodos *ab initio*, no qual a equação de Schrödinger é resolvida para diferentes valores da coordenada, construindo assim a superfície de energia. Outra alternativa são os métodos semi-empíricos, onde a solução das equações da mecânica quântica são facilitadas pela introdução de dados experimentais. Por fim, têm-se os métodos empíricos, que se baseiam no ajuste dos parâmetros de uma dada forma funcional a partir de dados experimentais que dependem diretamente da energia potencial.⁴

A partir de uma metodologia inversa a energia potencial pode ser determinada a partir da seção de choque⁵ e o segundo do coeficiente do virial⁶. Este último apresenta um importante papel, sobretudo no estudo de gases imperfeitos e líquidos. Neste caso, os dados experimentais desta propriedade termodinâmica podem ser usados para a validação de modelos que visam a descrição destes sistemas⁷.

Para a maioria das situações, o segundo coeficiente do virial pode ser calculado a partir de uma abordagem clássica. No entanto, quando o sistema se encontra a baixas temperaturas o tratamento clássico se torna inadequado, pois nestas condições os efeitos quânticos devem ser considerados, sobretudo para substâncias com pequenas massas moleculares como o hélio.⁸ Como a relação entre a energia potencial e as propriedades termodinâmicas se dá pela mecânica estatística, a descrição para sistemas a baixas

temperaturas não pode ser feita usando a estatística de Boltzmann, mas sim a estatística de Bose-Einstein ou de Fermi-Dirac. Por exemplo, o isótopo ^4He é caracterizado como um bóson, portanto ele obedece à estatística de Bose-Einstein, por outro lado, o isótopo ^3He é um férmion e por isso segue a estatística de Fermi-Dirac.^{9, 10}

Além de uma descrição quântica para o segundo coeficiente do virial, o hélio apresenta uma série de peculiaridades no seu comportamento. Por exemplo, a ligação formada devido às forças de dispersão de van der Waals entre dois átomos deste elemento é conhecida como a ligação mais fraca e com maior distância média.¹¹ Além disso, o hélio pode apresentar, dependendo das condições, superfluidez no estado líquido.⁸

Uma importante aplicação para o segundo coeficiente do virial quântico se encontra na calibração e padronização de dispositivos que operam a temperaturas muito baixas. Em condições extremas surge uma dificuldade em se obter medidas precisas de propriedades experimentais, com isso o cálculo de propriedades termodinâmicas a partir de potenciais ab initio combinados a dados experimentais encontram grande utilidade na metrologia. Ademais, o gás hélio é amplamente empregado como padrão para a determinação empírica de propriedades termodinâmicas de outras substâncias.¹²⁻¹⁴

Para o estudo adequado destas e de outras propriedades do hélio de maneira eficaz, torna-se necessário o emprego de potenciais desenvolvidos com grande precisão. Portanto, valores experimentais do segundo coeficiente do virial quântico, e outras propriedades, podem ser usados para o aperfeiçoamento destes modelos. Especificamente, para o He-He vários potenciais precisos são apresentados na literatura.¹⁵⁻¹⁶ O mais recente deles, proposto por Varandas¹⁶, descreve adequadamente o mínimo do potencial e a distância de equilíbrio. No entanto, este mesmo ainda não foi testado frente a diferentes propriedades de transporte e termodinâmicas.

Portanto, o objetivo deste trabalho é determinar o segundo coeficiente do virial quântico usando o potencial proposto por Varandas. Dessa forma, este trabalho se enquadra em uma abordagem direta do problema. A propriedade termodinâmica foi calculada para o sistema ^4He para baixas temperaturas, especificamente de 3 a 100K. Além disso, foi feita a análise sensitiva do segundo coeficiente do virial quântico frente a diferentes parâmetros do potencial, ou seja, como a variação dos principais parâmetros que descrevem a superfície influencia no valor final da propriedade termodinâmica calculada.

4.2 - Fundamentos Teóricos e Metodologia

A equação de estado de um gás real pode ser escrita na forma¹⁷

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (4.2.1)$$

sendo k a constante de Boltzmann, ρ a densidade, T a temperatura e p a pressão. O 2º e 3º coeficientes do virial, que são dependentes da temperatura, são dados por $B_2(T)$ e $B_3(T)$, respectivamente. Estas grandezas fornecem como a interação entre as partículas do sistema se manifesta termodinamicamente. Por exemplo, o segundo coeficiente do virial fornece a interação entre duas partículas, enquanto o terceiro fornece a interação entre três partículas e assim por diante. Desta forma, as propriedades termodinâmicas possuem uma dependência direta com a energia potencial $E_p(r)$. Como este trabalho abordará somente o segundo coeficiente do virial, o mesmo será denominado apenas por $B(T)$. Classicamente, esta propriedade pode ser calculada pela relação integral¹⁸

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 \left(1 - \exp\left(\frac{-E_p(r)}{kT}\right) \right) dr \quad (4.2.2)$$

A equação acima é válida para situações em que o comprimento de onda térmico λ_T do sistema é suficientemente pequeno, especificamente, com um valor menor que o diâmetro do átomo. O comprimento de onda térmico é dado por¹⁷

$$\lambda_T = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (4.2.3)$$

sendo h é a constante de Planck e m a massa das partículas. Por esta relação pode-se observar que λ_T cresce para situações em que a massa e a temperatura do sistema se tornam suficientemente pequenas. Nestas condições a equação (4.2.2) não descreve corretamente o segundo coeficiente do virial, portanto, a propriedade termodinâmica deve ser calculada quanticamente.

Um sistema no qual esta abordagem deve ser empregada é para o hélio a baixas temperaturas. Especificamente, o resultado clássico para $B(T)$ não é apropriado na sua descrição para temperaturas abaixo de 100 K. A expressão quântica exata para o cálculo do segundo coeficiente do virial pode ser determinada dividindo-a em três contribuições^{19, 20}: i) gás ideal quântico; ii) estados ligados; iii) fase de espalhamento. Com os respectivos termos, a expressão do virial é escrita como

$$B(T) = B_{IDEAL} + B_{LIG} + B_{FASE} \quad (4.2.4)$$

A forma como cada um destes termos é calculada será explicitado na seção 4.2.3.

4.2.1- Modelo de potencial

Para a descrição do sistema e do cálculo do segundo coeficiente do virial, uma superfície de potencial bastante precisa desenvolvida por Varandas foi a escolhida. Este modelo é dado por um termo de Hartree-Fock de curto alcance e um termo de correlação de longo alcance¹⁶

$$E_P(r) = V_{HF}(r) + V_{COR}(r) \quad (4.2.5)$$

onde

$$V_{HF}(r) = D \left(1 + \sum_{i=1}^4 a_i (r - r_e)^i \right) \exp(-\gamma(r - r_e)) \quad (4.2.6)$$

$$V_{COR} = - \sum_{n=6,8,10-16} C_n x_n(r) r^{-n} \quad (4.2.7)$$

sendo C_n os coeficientes de dispersão, cujos valores se encontram na tabela 4.1, e x_n uma função de amortecimento dada por

$$\begin{aligned} x_n &= [1 - \exp(-A_n r / \rho - B_n r^2 / \rho^2)]^n \\ A_n &= \alpha_0 n^{-\alpha_1} \\ B_n &= \beta_0 n^{-\beta_1 n} \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

Os parâmetros em unidades atômicas para esta função são: $\rho = 10,9424025$, $\alpha_0 = 16,36606$, $\alpha_1 = 0,70172$, $\beta_0 = 0,09574$ e $\beta_1 = 0,09574$. Os demais parâmetros necessários para a construção do potencial são dados na tabela 4.1

Tabela 4.1: Parâmetros em unidades atômicas para o potencial do He-He.

Parâmetros V_{HF}		Coeficientes de dispersão	
D	$2,90582149142803 \times 10^{-5}$	C_6	1.4646
a_1	$-2.677678262034801 \times 10^{-1}$	C_8	14.112
a_2	$2.345720241868299 \times 10^{-2}$	C_{10}	178.13
a_3	$1.459174818996908 \times 10^{-2}$	C_{11}	-76.7
a_4	$1.237617600368155 \times 10^{-5}$	C_{12}	3093
r_e	5.60323206384019	C_{13}	-3806.0
γ	2.17613250152118	C_{14}	72016
		C_{15}	-171000.0
		C_{16}	2276994

Dados na literatura mostram que o potencial para o dímero de He apresenta um mínimo de energia de 10,9 K a uma distância internuclear de 2,97 Angstroms²¹. Este sistema suporta apenas um único estado rotovibracional com uma energia igual a -1,176 mK, que é a ligação mais fraca já detectada²². Devido a esta interação extremamente fraca, a função de onda deve ser deslocalizada sobre uma grande distância, o que proporciona uma distância média de ligação próximo a 50 Angstrom²³. O valor mínimo de energia com a sua respectiva distância interatômica previsto pelo potencial de Varandas estão de acordo os resultados obtidos previamente na literatura.

4.2.2- Fase de espalhamento

O termo referente à fase do espalhamento deve ser determinado resolvendo a equação de Schrödinger na forma adequada com as suas devidas condições de contorno. Neste tipo de processo a função de onda deve ser diferente de zero em condições assintóticas por não se tratar de um estado ligado. A equação de Schrödinger neste caso é²⁴

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{2\mu E_p(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_l(r) = 0 \quad (4.2.9)$$

sendo $k^2 = 2\mu E / \hbar^2$, l o momento angular, μ a massa reduzida e E a energia de colisão. Após o processo de colisão, a onda espalhada torna-se

$$\psi_l(r) = A \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (4.2.8)$$

A fase acumulada δ_l fornece toda a informação necessária na descrição do processo de espalhamento. Além disso, este parâmetro fornece a forma com que a energia potencial influencia no movimento dos átomos, no caso da partícula livre, $\delta_l = 0$. Entre os métodos para a determinação da fase estão a aproximação de Born²⁵, o método semi-clássico JWKB (abreviação dos autores: Jeffreys, Wentzel, Kramer e Brillouin)²⁶, a equação de Calogero²⁷ e o método renormalizado de Numerov²⁸. Devido à grande precisão e baixo custo computacional, a última metodologia foi a escolhida para a determinação da fase acumulada. Uma descrição mais detalhada do método renormalizado de Numerov se encontra no apêndice A desta tese.

Por se tratar de uma solução numérica, são necessários vários valores de l , que correspondem ao número de ondas parciais. Usualmente este valor é determinado usando a aproximação $l_{MAX} \approx kr_{MAX}$, sendo r_{MAX} o limite da ação do potencial. A quantidade l_{MAX} é o momento angular máximo requerido para convergência da seção de choque. Como o parâmetro k depende da energia de colisão, maiores valores de energia necessitam de um maior número de momentos angulares. Para o modelo de potencial usado neste trabalho a faixa de momentos angulares foi $20 < l_{MAX} < 80$.

4.2.3- Segundo coeficiente do virial quântico

A dedução da expressão exata do segundo coeficiente do virial quântico foi proposta inicialmente por Beth e Uhlenbeck^{17, 29} e novas versões foram desenvolvidas posteriormente por Kilpatrick¹⁹ e Kihara³⁰. A dedução completa desta expressão é bastante longa, portanto, neste trabalho serão apresentados apenas alguns fundamentos físicos referentes ao $B(T)$ quântico. Uma discussão mais detalhada, além de um tratamento rigoroso, pode ser encontrada nas referências citadas anteriormente.

A ideia básica para o desenvolvimento $B(T)$, é analisar como se relaciona as probabilidades de distribuição das partículas num sistema quântico. Retornado à equação (4.2.2), para uma expressão quântica do segundo coeficiente do virial, o termo de Boltzmann $e^{-\frac{E_p(r)}{kT}}$ deve ser substituído por¹⁷

$$S_{quan}(r) = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \phi_n * \phi_n \quad (4.2.10)$$

Sendo E_n autovalores dos diferentes níveis de energia e as ϕ_n autofunções referentes ao movimento relativo entre as partículas. A autofunção para o sistema é dada por

$$\phi_n = \frac{1}{r} \psi_l(r) Y_{l,m} \quad (4.2.11)$$

$Y_{l,m}$ representa os esféricos harmônicos. A influência direta da energia potencial se encontra em $\psi_l(r)$, pois a função de onda apresenta a fase acumulada δ_l devido à ação de $E_p(r)$. Após algumas considerações a respeito das propriedades e normalização destas funções, tem-se a seguinte expressão

$$B(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) B_l \quad (4.2.12)$$

$$B_l(T) = - \left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} dq \exp(-q^2/q_0^2) \frac{d\delta_l}{dq} \quad (4.2.13)$$

Sendo $q^2 \equiv 2\mu\lambda_T^2 E / \hbar^2$ e $q_0^2 \equiv 2\mu\lambda_T^2 k_B T / \hbar^2$. Estas duas grandezas se relacionam respectivamente com a energia de colisão E e com a temperatura T . Na ausência da energia potencial o deslocamento de fase não existirá e conseqüentemente $B_l = 0$. As equações fornecem somente a influência contínua da energia potencial no valor da propriedade termodinâmica. Não é levado em consideração aspectos da simetria e anti-simetria das funções de onda, efeitos dos estados discretos de energia e a estatística adequada na distribuição das partículas do sistema.

Na ausência de forças intermoleculares a descrição termodinâmica do gás não é dada pela equação de estado dos gases ideais, pois esta equação é proveniente da estatística de Boltzmann, que é clássica. Para sistemas quânticos, deve-se usar a estatística de Bose-Einstein ou Fermi-Dirac, pois nestes casos quando $E_p(r) \rightarrow 0$, $B \neq 0$. Dessa forma um termo que possibilite estas restrições deve ser adicionado à equação (4.2.12), com isso, o segundo coeficiente do virial para bósons e férmions é dado respectivamente por

$$B(T)_{\text{BOSON}} = -\frac{1}{16} \left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu k T} \right)^{3/2} + \sum_{\text{PARES}} (2l+1) B_l \quad (4.2.14)$$

$$B(T)_{\text{FERMION}} = +\frac{1}{16} \left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu k T} \right)^{3/2} + \sum_{\text{IMPARES}} (2l+1) B_l \quad (4.2.15)$$

No caso de bósons, o primeiro termo da soma deve ser negativo. Como estas partículas não obedecem ao princípio da exclusão de Pauli, as mesmas podem ocupar o mesmo estado quântico, possibilitando que elas permaneçam em níveis energéticos mais baixos. Este comportamento confere uma “compressão” ao gás ideal quântico, dessa forma $B_{\text{BOSON}} < B_{\text{IDEAL}}$. Por outro lado, os férmions obedecem ao princípio da exclusão de Pauli, dessa forma existe uma limitação em relação à ocupação dos níveis energéticos. Portanto, este comportamento irá conferir uma característica de “expansão” ao gás, fazendo com que $B_{\text{FERMION}} > B_{\text{IDEAL}}$. Em relação á restrição dos momentos angulares, ela se relaciona com a simetria e anti-simetria das funções de onda que os bósons e férmions apresentam, respectivamente. Dessa forma os bósons admitem somente momentos angulares pares, enquanto os férmions permitem apenas os ímpares.

Por fim, tem-se a contribuição dos estados quânticos discretos. Neste caso, a possibilidade da presença de um estado ligado ocasiona em uma diminuição da pressão do sistema, portanto $B_{LIG} < 0$. Assim, o termo dos estados discretos é dado por,

$$B_{IDEAL} = -\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu kT}\right)^{3/2} \sum_n g_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \quad (4.2.16)$$

sendo ε_n a energia e g_n o peso de uma possível degenerescência do estado n .

Após as considerações anteriores, o segundo coeficiente do virial quântico pode ser calculado para o He⁴ a partir da equação (4.2.4). A notação e expressão definitiva utilizada neste trabalho é similar às utilizadas nos trabalhos de Boyd³¹ e Colclough²⁰. Os termos específicos da equação (4.2.4) (gás ideal, estado ligado e fase de espalhamento) para o referido sistema são, respectivamente

$$B_{IDEAL} = -\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu kT}\right)^{3/2} \frac{1}{16} \quad (4.2.17)$$

$$B_{LIG} = -\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right) \quad (4.2.18)$$

$$B_{FASE} = -\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\pi q_0^2} \int_0^\infty e^{-q^2/q_0^2} G(q) q dq - 1 \right) \quad (4.2.19)$$

sendo

$$G(q) \equiv \sum_{PARES} (2l+1) \delta_l(q) \quad (4.2.20)$$

Como o He⁴ apresenta apenas um estado roto-vibracional ($\varepsilon_n = -1,176$ mK) sem degenerescência o somatório em (4.2.16) pode ser omitido.

4.3 - Resultados e discussão

O segundo coeficiente do virial quântico para dímero de ^4He foi calculado usando como protótipo o potencial de Varandas. Os resultados são apresentados na tabela 4.2, onde é feita uma comparação entre os dados calculados e os valores experimentais. O erro para a propriedade calculada neste trabalho está na faixa de $0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para uma temperatura abaixo de 10 K. A incerteza na medida cresce para $0,63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ para temperaturas próximas a 3 K. Como o erro experimental encontra-se na faixa de $0,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pode-se admitir que o potencial usado para os cálculos é adequado para estas temperaturas.

Para a determinação do termo da fase de espalhamento, primeiro deve-se calcular o $G(q)$ dado na equação (4.2.20). Os resultados para esta função são dados na figura 4.1. Esta propriedade pode ser entendida relacionando-a com as características observadas no espalhamento quântico e sobre como a fase acumulada se manifesta na influência da energia potencial. Por exemplo, caso a colisão se dê sobre a influência da parte atrativa do potencial, a fase acumulada apresentará um valor positivo, que ocorre para colisões com baixos valores de energia. Isto é observado principalmente para o hélio, uma vez que a parte atrativa do potencial deste sistema é extremamente fraca³². Observando a figura 4.1, o valor de $G(q)$ é positivo para pequenos valores de q , devido à fase acumulada positiva, proveniente da influência atrativa do potencial. O pico primário para $q \approx 0$ é devido ao único estado ligado presente no sistema, previsto pelo teorema de Levinson³³. Já o próximo máximo representa a influência do mínimo do potencial.

Por outro lado, caso a parte repulsiva apresente influência no movimento das partículas do sistema, a fase acumulada será negativa. Isto ocorre para grandes valores de energia, e de acordo com a figura 4.1, para as situações em que q é maior que 4.

Tabela 4.2: Segundo coeficiente do virial para o ^4He . Unidades em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

T/K	Experimental	Calculado
3,0	-120,3	-119,67
4,0	-85,3	-84,70
5,5	-56,9	-56,55
7,0	-40,8	-40,56
9,0	-27,69	-27,56
11,0	-19,38	-19,31
13,0	-13,65	-13,60
15,0	-9,47	-9,43
17,5	-5,61	-5,58
20,0	-2,75	-2,71
29,0	3,35	3,41
40,0	6,89	6,98
41,0	7,88	7,98
45,0	7,11	7,20
60,0	7,88	7,98
75,0	10,74	10,85
90,0	11,32	11,42
100,0	11,58	11,67

Em relação à propriedade definida por $g(q) \equiv G(q)qe^{-q^2/q_0^2}$, ela foi calculada para diferentes valores de q e os resultados estão apresentados na figura 4.2 para uma temperatura igual a 30 K. A influência da parte atrativa e repulsiva do potencial pode se observada nesta figura. O primeiro máximo, para $q \approx 0$, representa o único o estado ligado do sistema. Já o próximo máximo, refere-se ao mínimo do potencial. Os valores negativos de $g(q)$ representam a influência da parte repulsiva do potencial. Na medida em que os valores de q aumentam, o valor da propriedade $g(q)$ tende a zero, visto que para grandes valores na energia de colisão, a energia potencial apresenta pouca influência no comportamento do gás. Como o termo da fase representa a influência direta da energia potencial sobre as propriedades termodinâmicas do sistema, para grandes valores de q o gás apresenta um comportamento ideal.

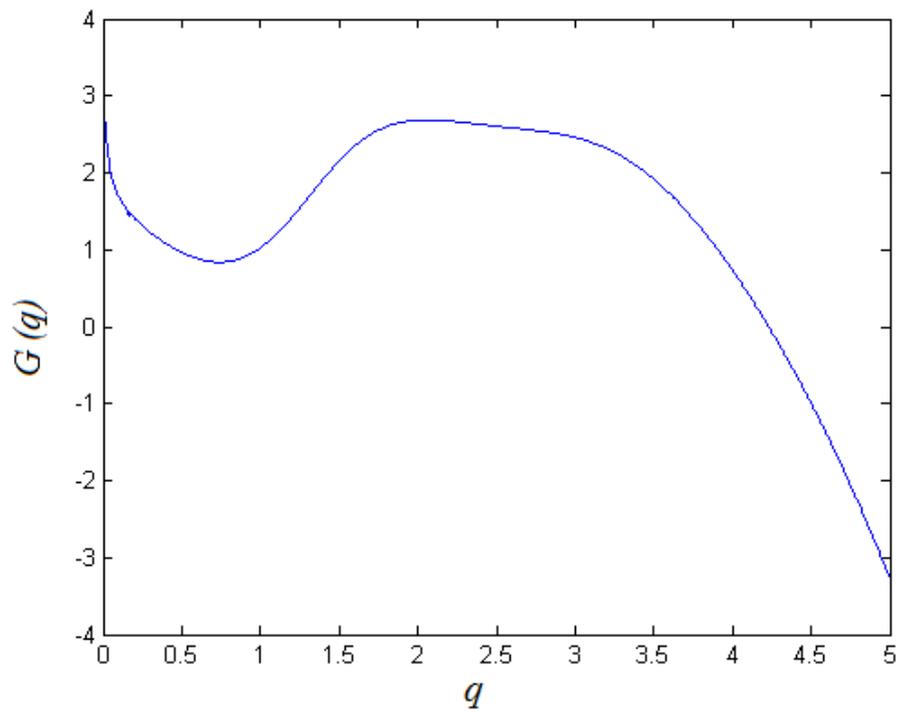


Figura 4.1: Representação gráfica da função $G(q) = \sum_{\text{PARES}} (2l+1)\delta_l(q)$.

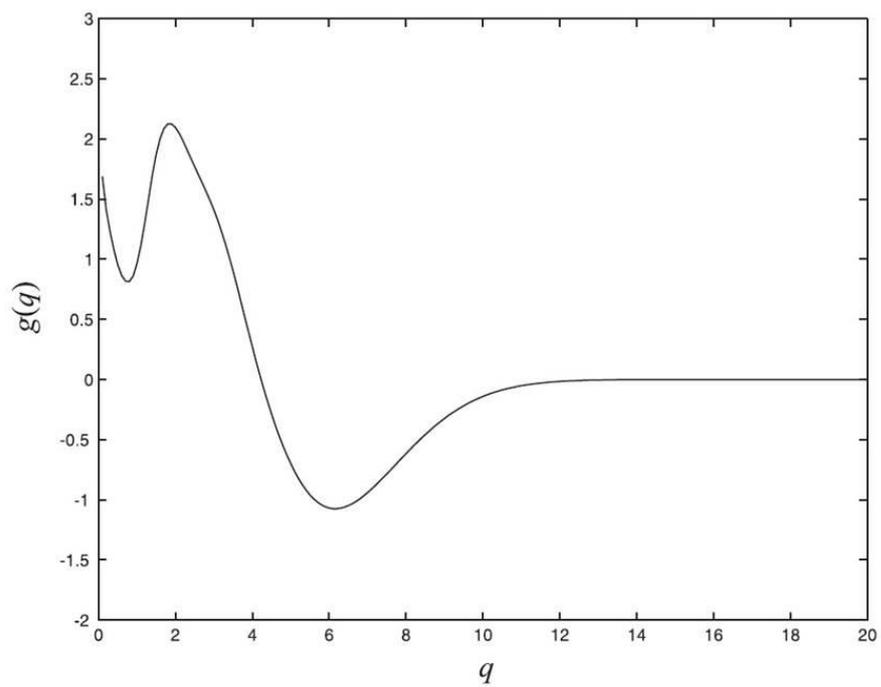


Figura 4.2: Representação gráfica da função $g(q) = G(q)qe^{-q^2/q_0^2}$ para $T = 30\text{ K}$

A contribuição individual de cada termo no cálculo do segundo coeficiente do virial é apresentada na tabela 4.3. Pode-se perceber que o termo que apresenta maior influência é o da fase de espalhamento, que reflete diretamente como a energia potencial do sistema afeta no resultado final da propriedade termodinâmica. Para temperaturas abaixo de 20 K tem-se um valor negativo para este termo, pois nestas condições, o gás torna-se mais compressível devido a uma maior influência da parte atrativa do potencial. Na medida em que a temperatura aumenta, a energia média das colisões também aumenta, portanto o potencial repulsivo passa a ser predominante no comportamento do gás. Devido ao pequeno valor do mínimo de energia do sistema He-He, esta inversão de comportamento ocorre a uma temperatura relativamente baixa.

Tabela 4.3: Contribuição dos diferentes termos no cálculo do segundo coeficiente do virial quântico em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

T/K	B	B_{IDEAL}	B_{LIG}	B_{FASE}
3,0	-119,67	13,614	$-8,5402 \times 10^{-2}$	-105,97
4,0	-84,698	-8,8424	$-4,1601 \times 10^{-2}$	-75,814
5,5	-56,552	-5,4842	$-1,8764 \times 10^{-2}$	-51,049
7,0	-40,563	-3,8196	$-1,0268 \times 10^{-2}$	-36,733
9,0	-27,564	-2,6200	$-5,4778 \times 10^{-3}$	-24,939
11,0	-19,307	-1,9390	$-3,3169 \times 10^{-3}$	-17,365
13,0	-13,604	-1,5092	$-2,1845 \times 10^{-3}$	-8,2159
17,5	-2,7118	-0,99628	$-1,0390 \times 10^{-3}$	-4,6150
20,0	-2,7118	-0,79089	$-7,4409 \times 10^{-4}$	-1,9202
29,0	3,4108	-0,45296	$-2,9390 \times 10^{-4}$	3,8640
40,0	6,9847	-0,27962	$-1,3154 \times 10^{-4}$	7,2644
41,0	7,9821	-0,26945	$-1,2366 \times 10^{-4}$	7,4758
45,0	7,2062	-0,23434	$-9,7986 \times 10^{-5}$	8,2165
60,0	7,9821	-0,15221	$-4,7732 \times 10^{-5}$	10,007
75,0	10,852	-0,10891	$-2,7324 \times 10^{-5}$	10,960
90,0	11,427	-0,082851	$-1,7321 \times 10^{-5}$	11,509
100,0	11,675	-0,070739	$-1,3299 \times 10^{-5}$	11,746

Como mencionado anteriormente, a baixas temperaturas, um gás sem interação não é descrito pela equação de estado do gás ideal. Isso ocorre, pois nestas condições a estatística de Boltzmann, que fornece a equação de estado do gás ideal, não é adequada para descrevê-lo. No caso do ^4He deve-se usar a estatística de Bose-Einstein, uma vez que este isótopo se caracteriza como um bóson. Este comportamento pode ser entendido analisando o termo do gás ideal quântico. Devido à característica de condensação desta estatística, esta contribuição é sempre negativa e se torna menos importante na medida em que a temperatura do sistema aumenta, uma vez que a temperaturas suficientemente altas a estatística de Bose-Einstein converge para a estatística de Boltzmann. Por exemplo, a uma temperatura de 3 K este termo contribui com aproximadamente 11%, enquanto a 100 K ela contribui com menos de 1%.

Em relação ao termo do estado ligado, ele é o menos importante, devido ao pequeno valor do mínimo de energia potencial, o que fornece somente um único estado rotovibracional com momento angular nulo. A sua influência é quase nula no valor total de $B(T)$ a 3 K e torna-se menos importante com o aumento da temperatura. Em comparação com os demais termos, esta contribuição pode ser praticamente desprezada.

Uma questão importante é avaliar como deve ser a energia potencial para que ela reproduza uma propriedade desejada. Para isto, foi feita a análise sensitiva paramétrica do segundo coeficiente do viral quântico em 1ª ordem, de acordo com a equação (2.4.1), página 20. Os parâmetros escolhidos foram os coeficientes de dispersão C_6 , C_8 e C_{10} , além do parâmetro γ , presente na parte repulsiva do potencial. Os valores destes parâmetros se encontram na tabela 4.1. As mudanças realizadas nestes parâmetros visam uma variação final de $0,01\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$ no cálculo da propriedade termodinâmica. Estes resultados encontram-se na tabela 4.4 e são apresentados como a sensibilidade relativa entre estes parâmetros. Também é apresentada a incerteza no ajuste dos parâmetros usados na construção do potencial¹⁶.

De acordo com os resultados da tabela 4.5, observa-se que a uma temperatura de 10 K, o parâmetro que apresenta maior sensibilidade é o coeficiente de dispersão C_6 , enquanto o coeficiente com menor sensibilidade é o e C_{10} , sendo que o primeiro apresenta uma sensibilidade 50 vezes maior que este último. Quando a temperatura é aumentada, a 100 K, por exemplo, a sensibilidade de todos os coeficientes diminui, pois nestas condições

a energia potencial do sistema possui uma menor influência no valor final da propriedade termodinâmica. Além disso, nestas condições, observa-se uma maior diminuição na sensibilidade dos coeficientes de dispersão. Como estes parâmetros representam a influência da parte atrativa do potencial, eles se tornam menos importantes a altas temperaturas. Por outro lado, por representar a parte repulsiva do potencial, a diminuição da sensibilidade do parâmetro γ é menos significativa se comparada às dos coeficientes de dispersão. A relação entre a sensibilidade destes parâmetros com o aumento da temperatura está apresentada também na figura 4.3.

Tabela 4.4: Sensibilidade relativa do segundo coeficiente do virial em relação a alguns parâmetros do potencial. As variações nos parâmetros foram realizadas para que $\Delta B = 0,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

	Parâmetro	Variação / u.a	Sensibilidade relativa	Incerteza / u.a
$T = 10 \text{ K}$	C_6	2×10^{-4}	50	10^{-12}
	C_8	10^{-3}	10	10^{-8}
	C_{10}	10^{-2}	1	10^{-6}
	γ	10^{-3}	10	---
$T = 100 \text{ K}$	C_6	10^{-3}	10	10^{-12}
	C_8	10^{-2}	1	10^{-8}
	C_{10}	10^{-2}	1	10^{-6}
	γ	2×10^{-3}	5	---

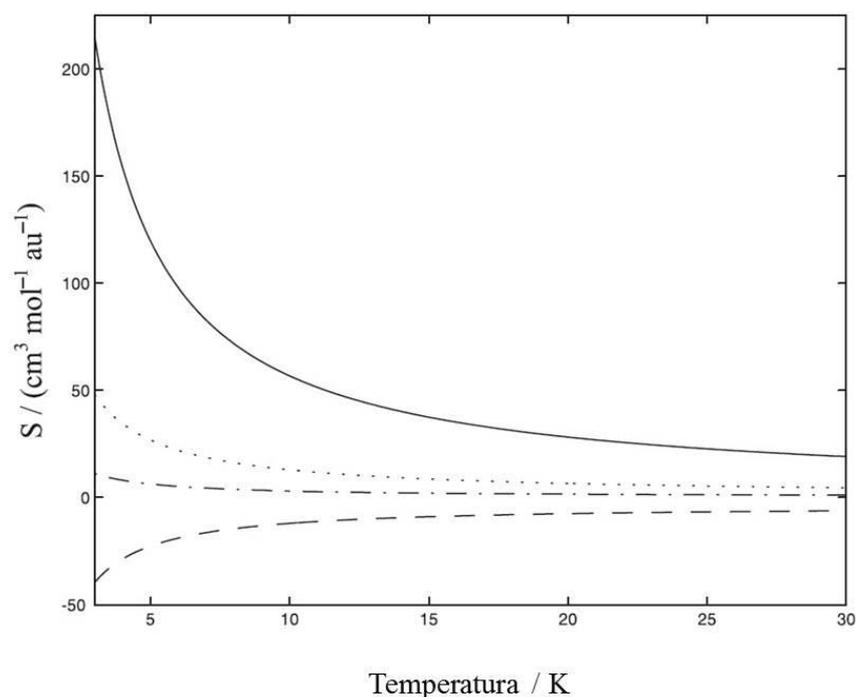


Figura 4.3: Análise sensível paramétrica para os parâmetros C_6 (—), C_8 (...) e C_{10} (-.-) e γ (- : -) em unidades atômicas e $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

4.4 - Conclusões

O segundo coeficiente virial quântico para o sistema ^4He foi calculado no presente trabalho usando um potencial recente no intervalo de temperatura entre 3 a 100 K. Nestas condições uma abordagem clássica não é suficiente para descrever corretamente este sistema. No entanto, o tratamento quântico forneceu resultados condizentes com os dados experimentais. Por exemplo, a diferença entre os resultados teóricos e experimentais foram $0,63 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ e $0,0095 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ para as temperaturas de 3 K e 100 K respectivamente.

As diferentes contribuições para o cálculo da propriedade termodinâmica foram discutidas, como o termo de Bose-Einstein, o do estado ligado e o da fase de espalhamento. O primeiro dos três mostrou a menor influência entre os demais, sobretudo para temperaturas mais elevadas. Por outro lado, os demais termos apresentam contribuições

mais significativas, por exemplo, o termo do gás ideal quântico é 11 % e o da fase de espalhamento é 89% para o segundo coeficiente do virial.

Para verificar como variações na energia potencial afetam o cálculo da propriedade termodinâmica, foi procedida a análise sensitiva paramétrica. As variações provocadas em cada parâmetro foram na verdade maiores que a incerteza presente na construção da energia potencial. Por exemplo, para estar dentro do erro experimental, o coeficiente de dispersão C_6 deve ter uma incerteza na ordem de 10^{-4} u.a., o que é bem maior que os 10^{-14} u.a., a incerteza envolvida no ajuste deste parâmetro.

Os cálculos teóricos feitos neste trabalho usando o potencial de Varandas estão dentro da incerteza experimental permitida. A análise sensitiva mostrou que a precisão dos parâmetros do potencial está além do necessário para reproduzir o segundo coeficiente do virial quântico, portanto, um conjunto de potenciais é aceitável.

4.5 - Referências

1. E. Borges, G. G. Ferreira e J. P. Braga, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2008, **108**, 2523-2529.
2. E. Borges, G. G. Ferreira, J. M. Oliveira e J. P. Braga, *Chemical Physics Letters*, 2009, **472**, 194-199.
3. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, San Diego, 3 ed edn., 2011.
4. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall New Jersey, 5 ed edn., 1990.
5. M. O. Alves, J. M. Oliveira, N. H. Teixeira Lemes e J. P. Braga, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, **112**, 3141-3146.
6. N. H. T. Lemes, R. C. O. Sebastiao e J. P. Braga, *Inverse Problems in Science and Engineering*, 2006, **14**, 581-587.
7. D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper e Row, New York, 1976.
8. C. J. Pethick e H. Smith, *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
9. D. A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics*, University Science Books, 1973.
10. T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison Wesley, Boston, 1960.
11. L. L. Lohr e S. M. Blinder, *Journal of Chemical Education*, 2007, **84**, 860-863.
12. R. A. Aziz, A. R. Janzen e M. R. Moldover, *Physical Review Letters*, 1995, **74**, 1586-1589.
13. E. F. May, M. R. Moldover, R. F. Berg e J. J. Hurly, *Metrologia*, 2006, **43**, 247-258.
14. M. R. Moldover e M. O. McLinden, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, **42**, 1193-1203.
15. A. R. Janzen e R. A. Aziz, *Journal of Chemical Physics*, 1997, **107**, 914-919.

16. A. J. C. Varandas, *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**, 8505-8516.
17. E. Beth e G. E. Ulenbech, *Physica*, 1936, **3**, 729-745.
18. J. P. Braga, *Físico-Química: Aspectos moleculares e fenomenológicos.*, Editora UFV, Viçosa, 2003.
19. J. E. Kilpatrick, W. E. Keller, E. F. Hammel e N. Metropolis, *Physical Review*, 1954, **94**, 1103-1110.
20. A. R. Colclough, *Metrologia*, 1979, **15**, 183-193.
21. A. R. Janzen e R. A. Aziz, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**, 9626-9630.
22. R. E. Grisenti, W. Schollkopf, J. P. Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Kohler e M. Stoll, *Physical Review Letters*, 2000, **85**, 2284-2287.
23. W. Schollkopf e J. P. Toennies, *Science*, 1994, **266**, 1345-1348.
24. J. N. Murrell e S. D. Bosanac, *Introduction to the theory of atomic and molecular collisions* John Wiley & Sons, New York, 1989.
25. M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press, New York, 1974.
26. M. N. Sergeenko, *Modern Physics Letters A*, 1997, **12**, 2859-2871.
27. N. H. T. Lemes, J. P. Braga, M. O. Alves e E. D. Costa, *Journal of Molecular Modeling*, 2014, **20**, 6.
28. B. R. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, 1977, **67**, 4086-4093.
29. E. Beth e G. E. Ulenbech, *Physica*, 1937, **9**, 915-924.
30. T. Kihara, *Reviews of Modern Physics*, 1955, **27**, 412-423.
31. M. E. Boyd, S. Y. Larsen e J.E. Kilpatrick, *Journal of Chemical Physics*, 1966, **45**, 499-507.
32. M. O. Alves, *Estudo clássico, quântico e semi-clássico em colisões elásticas para o sistema He₂*, Dissertação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte 2012.

33. N. H. T. Lemes, V. D. Viterbo, R. C. O. Sebastiao e J. P. Braga, *Quimica Nova*, 2012, **35**, 910-913.

Capítulo 5:

Refinamento da distribuição de fônons a partir da capacidade calorífica

5.1 - Introdução

A capacidade calorífica tem um importante papel histórico no estudo do comportamento microscópico de sólidos, fornecendo a validade experimental para muitos modelos teóricos. Por exemplo, se tratando de vários sólidos metálicos, dados experimentais fornecem um valor próximo a $3Nk = 24,942 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para temperaturas próximas a ambiente. Neste contexto N se refere ao número de átomos e k à constante de Boltzmann. Estes resultados são conhecidos como Lei de Dulong-Petit, e podem ser explicados classicamente pelo princípio da equipartição da energia. Neste modelo assume-se que as vibrações entre os átomos que compõem o sólido são harmônicas e cada uma delas contribui com $\frac{1}{2}kT$ para a energia cinética média e $\frac{1}{2}kT$ para a energia potencial em cada um das dimensões, ou seja, são 3 graus de liberdade para a energia cinética e 3 para a potencial. Dessa forma, o número de graus de liberdades do sólido metálico deverá ser 6, o que fornece $3NkT$ para a energia total do sistema e $3Nk$ para a capacidade calorífica ¹.

No entanto, a baixas temperaturas o princípio da equipartição falha na descrição da capacidade calorífica de sólidos, uma vez que os efeitos quânticos devem ser considerados. Este problema foi resolvido no começo do século XX por Einstein. Baseando-se no trabalho da radiação do corpo negro de Planck, Einstein propôs que as energias de vibração em um sólido devem ser quantizadas e dependem de um modo vibracional específico do material. Dessa forma foi possível reproduzir os dados da capacidade calorífica do diamante a baixas temperaturas usando este modelo².

Apesar do sucesso do trabalho de Einstein, a suposição de que o sólido apresente uma única frequência de vibração não é verdadeira. Dessa forma, em 1912 Debye, sugeriu uma distribuição contínua de frequências $g(\nu)$, conhecida como distribuição de fônons. Neste modelo tal distribuição é proporcional a ν^2 , com um limiar máximo de frequência ν_{MAX} , que corresponde ao comprimento de onda de vibração mínimo, valor que deve ser maior ou igual à distância média de ligação. O interessante do modelo de Debye é o fato de o $g(\nu)$ ser determinado baseando-se na teoria clássica de meios elásticos e fornecer ótimos resultados para capacidade calorífica a temperaturas próximas ao 0 K, nestas condições o valor da propriedade termodinâmica é proporcional a T^3 .³

Entretanto, em situações reais a distribuição de frequências não é tão simples como os modelos de Einstein e Debye. Uma distribuição mais adequada pode ser encontrada via cálculos *ab initio* aplicando-se a condição de contorno periódica de Born-von-Karman⁴ ou por meio da teoria funcional de densidade (DFT)⁵. Experimentalmente, pode-se determinar o $g(\nu)$ usando-se o espalhamento de raios-X ou nêutrons.⁶

Pelos trabalhos de Einstein e Debye pode-se concluir que se a distribuição de fônons for conhecida é possível determinar a sua capacidade calorífica, portanto, esta relação caracteriza-se como um problema direto. O kernel direto que transforma as propriedades referidas é dado por uma equação integral. Por outro lado, é possível também obter a função $g(\nu)$ conhecendo a capacidade calorífica empregando uma abordagem inversa. A solução deste tipo de problema inverso foi discutida de maneira formal inicialmente por Montroll⁷, no qual o kernel inverso que relaciona as duas propriedades também possui uma forma integral.

Algumas soluções analíticas foram obtidas usando transformadas de Fourier, no qual a distribuição de fônons é recuperada da capacidade calorífica, cujos kernels inversos são integrais em planos complexos⁸. No entanto, estas alternativas não possuem fins práticos, uma vez que as resoluções destas integrais são instáveis. Outra alternativa para a resolução do problema é a aplicação da equação inversa de Möbius, a qual foi apresentada inicialmente por Chen em termos de somatórios da transformada inversa de Laplace^{9, 10}. Novamente, esta expressão exata é numericamente instável quando aplicada a dados reais, uma vez que a transformada inversa de Laplace se caracteriza como um problema inverso mal-colocado.

Devido ao insucesso das soluções analíticas deste tipo de problema, torna-se necessário o emprego de métodos numéricos para este fim. No entanto, o número de trabalhos disponíveis na literatura para a solução numérica do problema inverso da capacidade calorífica ainda é bastante escasso. Especificamente têm-se o trabalho de Hague, em que a distribuição de fônons é determinada a partir da capacidade calorífica usando os métodos de máxima entropia e Monte Carlo reverso¹¹. Recentemente, Naumov e Musikin, propuseram um novo método numérico para a solução do problema. Partindo-se uma distribuição inicial simples, o $g(\nu)$ é sucessivamente aprimorado a fim de se reproduzir dados da capacidade calorífica¹².

Diante das alternativas limitadas para a solução deste problema inverso, o objetivo do presente trabalho é inverter a distribuição de fônons do alumínio a partir de dados

experimentais da capacidade calorífica, obtidos por calorimetria, usando regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield, que foram apresentadas no capítulo 2. A escolha destas duas metodologias se deu devido à versatilidade e eficiência que estas duas técnicas apresentaram na solução de problemas inversos em diferentes áreas da química, conforme apresentado no capítulo 1. Dados experimentais da distribuição de fônons do metal serão usados como estimativa inicial para a solução do problema. Ao se calcular a capacidade calorífica a partir do $g(\nu)$ experimental, observa-se que os valores obtidos para esta propriedade não se encontram dentro da sua incerteza experimental^{13, 14}. Desta forma, as técnicas para a solução de problemas inversos mal-colocados serão usadas para refinar os dados experimentais da distribuição de fônons.

5.2 - Fundamentos teóricos e metodologia

A forma com que as partículas se distribuem nos diferentes estados e níveis energéticos de um sistema microscópico é dado pela distribuição de Boltzmann. A normalização desta distribuição é denominada função partição, que possui uma grande importância na termodinâmica estatística, visto que a partir dela é possível determinar todas as propriedades termodinâmicas macroscópicas. Dessa forma, o desafio neste tipo de estudo é conhecer como as características microscópicas do sistema se relacionam quantitativamente com a função partição.¹⁵

No caso de sólidos cristalinos com vibrações harmônicas, a função partição Z pode ser escrita caso a distribuição de fônons do material seja conhecida¹⁶

$$\ln Z(u) = -\int_0^{\infty} \frac{u\nu}{2} d\nu - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-u\nu}) g(\nu) d\nu \quad (5.2.1)$$

sendo $u = h/T$, onde h é a constante de Planck. Como mencionado anteriormente, existem modelos simples para $g(\nu)$ como o de Einstein, no qual o sólido vibra em uma única frequência específica, ou o modelo de Debye, em que a distribuição de frequências é proporcional a ν^2 . Em relação à distribuição de fônons reais, são apresentados exemplos na figura 5.1 para diferentes metais. Estes dados são comparados com a distribuição dada pelo modelo de Debye. Apesar de os modelos de Einstein e Debye não descreverem

corretamente a distribuição de fônons, eles estão presentes nas distribuições reais. Por exemplo, para baixas frequências a distribuição é proporcional a ν^2 , similar ao modelo de Debye, estas frequências específicas são denominadas como fônons acústicos. Por outro lado, as distribuições possuem picos de frequência similar ao modelo de Einstein, que por sua vez, são denominadas como fônons ópticos.⁴

Para a determinação da capacidade calorífica a partir da distribuição de fônons primeiro deve-se usar a relação termodinâmica desta propriedade com a energia interna U

14

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5.2.2)$$

Por sua vez, a energia interna possui uma relação direta com a função partição dada por

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (5.2.3)$$

Por fim, tem-se a expressão final para a capacidade calorífica a volume constante

$$C_V = k_B \int_0^\infty \frac{(u\nu)e^{u\nu}}{(e^{u\nu} - 1)^2} g(\nu) d\nu \quad (5.2.4)$$

A integração da equação (5.2.4) para o modelo de Einstein apresenta uma solução analítica que é dada por

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{-\theta/T} - 1)^2} \quad (5.2.5)$$

onde $\theta = h\nu/k$. Como pode ser observado, a grandeza θ está diretamente relacionada com a frequência de vibração do sólido e possui unidade de medida de temperatura. No trabalho original de Einstein, este valor foi ajustado a fim de reproduzir os dados experimentais da capacidade calorífica do diamante.¹⁷

Para a inversão da distribuição de fônons usando a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield o esquema de discretização dado em (2.1.2), página 12, foi feito usando uma base trapezoidal. Neste contexto a entrada é dada por $g(\nu)$ enquanto a saída representada por C_V . A representação vetorial destas duas grandezas será dado por g e c

respectivamente. Dessa forma, a representação discreta e matricial do problema torna-se, respectivamente

$$c_j = \sum_i K_{ij} g_i$$

$$C = K g \quad (5.2.6)$$

Além da capacidade calorífica, outras propriedades termodinâmicas, como S , H e G podem ser determinadas a partir da função partição, a relação entre elas é dada por ¹⁵

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + k \ln Z \quad (5.2.7)$$

$$H = kT \left(\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \right) \quad (5.2.8)$$

$$G = -kT \left(\ln Z - V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \right) \quad (5.2.9)$$

Substituindo nas expressões acima a relação entre a função partição e a distribuição de fônons, que é dada pela equação (5.2.1), têm-se as relações finais destas propriedades termodinâmicas como função de $g(\nu)$

$$S = k_B \int_0^\infty \left[\frac{(u\nu)}{(e^{u\nu} - 1)} - \ln(1 - e^{-u\nu}) \right] g(\nu) d\nu \quad (5.2.10)$$

$$H = h \int_0^\infty \left[\frac{\nu}{2} + \frac{\nu}{e^{u\nu} - 1} \right] g(\nu) d\nu \quad (5.2.11)$$

$$G = h \int_0^\infty \left[\frac{\nu}{2} + \frac{1}{u} \ln(1 - e^{-u\nu}) \right] g(\nu) d\nu \quad (5.2.12)$$

Usando estas relações, as respectivas propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir da distribuição de fônons refinada.

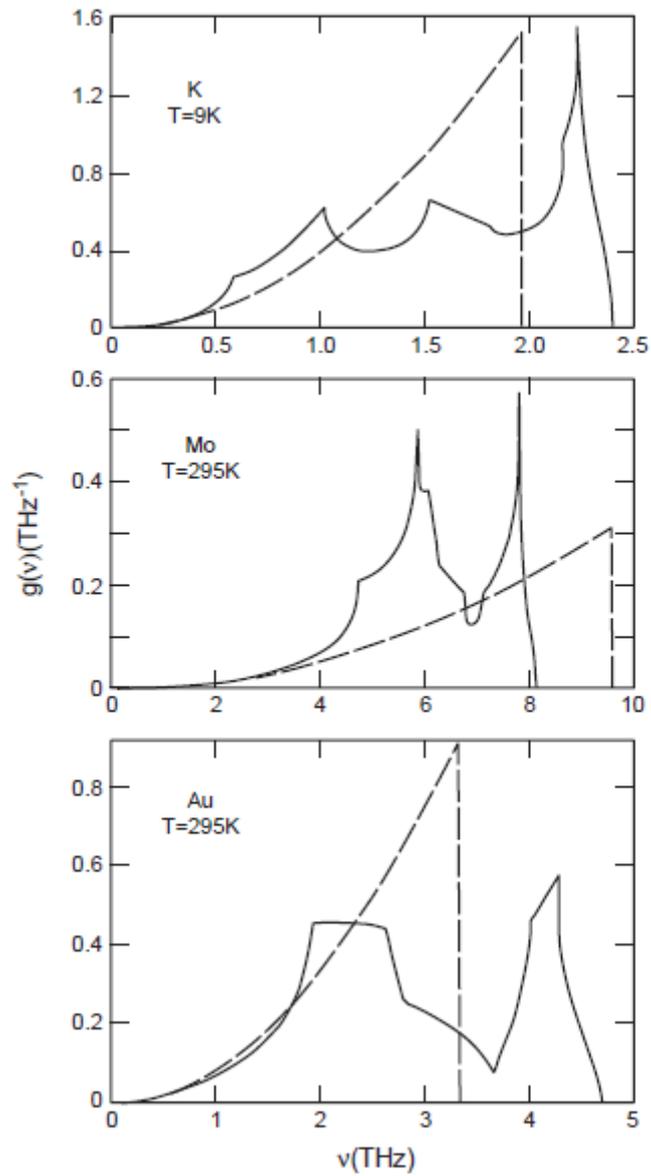


Figura 5.1: Exemplos de distribuição de fônons (–) para diferentes metais (potássio, molibdênio e ouro). Tais distribuições são comparadas com a distribuição dada pelo modelo de Debye (---).⁴

5.3 - Resultados e discussão

Dados experimentais da capacidade calorífica do alumínio apontam uma incerteza média de 2,5 % para temperaturas abaixo de 15 K, 1 % até 20 K e 0,25 % para temperaturas acima de 30 K¹³. Se for usada uma função $g(\nu)$ obtida experimentalmente a partir do espalhamento de raios-X e calculada a capacidade calorífica para este metal, as incertezas nas respectivas faixas de temperatura seriam 29 %, 9,2 % e 1,0%,¹⁴ e na média geral este valor seria de 5%. Os dados da capacidade calorífica usando esta distribuição de frequência estão apresentados na tabela 5.1. Com isso, conclui-se que a propriedade calculada não está dentro da faixa de incerteza permitida.

A importância da teoria de problemas inversos pode ser enfatizada neste ponto. Começando com uma estimativa inicial simples, como a distribuição de fônons experimental que não descreve adequadamente os dados experimentais da capacidade calorífica, é possível encontrar uma função de melhor qualidade que reproduza a capacidade calorífica dentro da faixa de incerteza aceitável.

A distribuição de fônons do alumínio foi refinada em uma faixa de frequência de 0 a 10 THz com um vetor g com 60 componentes, sendo 34 pontos experimentais da capacidade calorífica. Dessa forma a matriz K apresentará uma dimensão de 34 x 60. A matriz que representa o kernel de integração possui um índice de condicionamento na ordem de 10^{16} , o que indica que pequenas perturbações alteram consideravelmente a inversão do problema, dessa forma ele é caracterizado como mal-colocado.

Para a recuperação do $g(\nu)$ usando a regularização de Tikhonov foi construída a curva L resolvendo a equação (2.2.14) para vários valores de λ . Estes resultados estão apresentados na figura 5.2 e o melhor parâmetro, que balanceia a norma do resíduo e da solução, possui um valor de $3,43 \times 10^{-25}$. Este parâmetro é aquele que se encontra no ponto de maior inflexão.

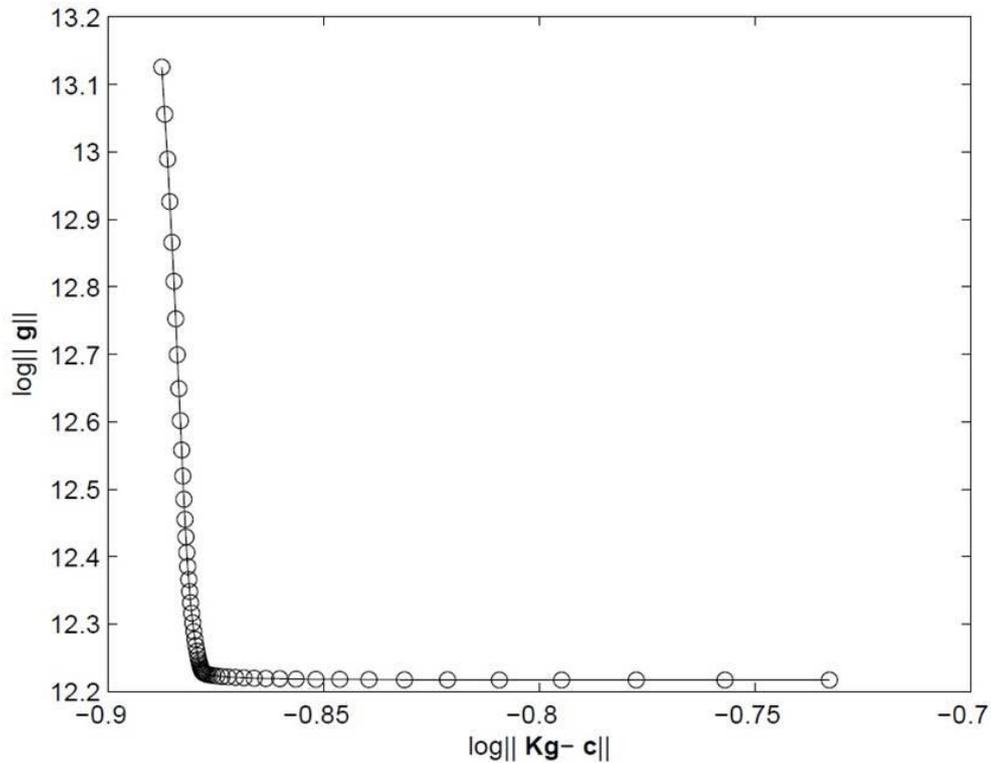


Figura 5.2: Curva L para a inversão da distribuição de fônons a partir da regularização de Tikhonov.

Usando a mesma base discreta, a distribuição de fônons do alumínio foi refinada usando rede neural de Hopfield. A equação diferencial (2.3.7), página 19, foi resolvida usando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo variável e foi usada $f(u) = \tanh(u)$ como função ativação. Neste caso a norma do resíduo convergiu para um valor igual a 0,1349.

As distribuições de fônons invertidas usando as duas metodologias, bem como a distribuição original, estão apresentadas na figura 5.3. Embora as funções $g(\nu)$ invertidas apresentem as mesmas características da obtida experimentalmente elas fornecem uma melhor descrição para a capacidade calorífica experimental. Fica evidente que as principais diferenças se concentram nas frequências de Debye e Einstein, próximas a 4,7 e 8,9 THz respectivamente. Estas regiões são determinantes na resolução da equação (5.2.4) para a determinação da capacidade calorífica.

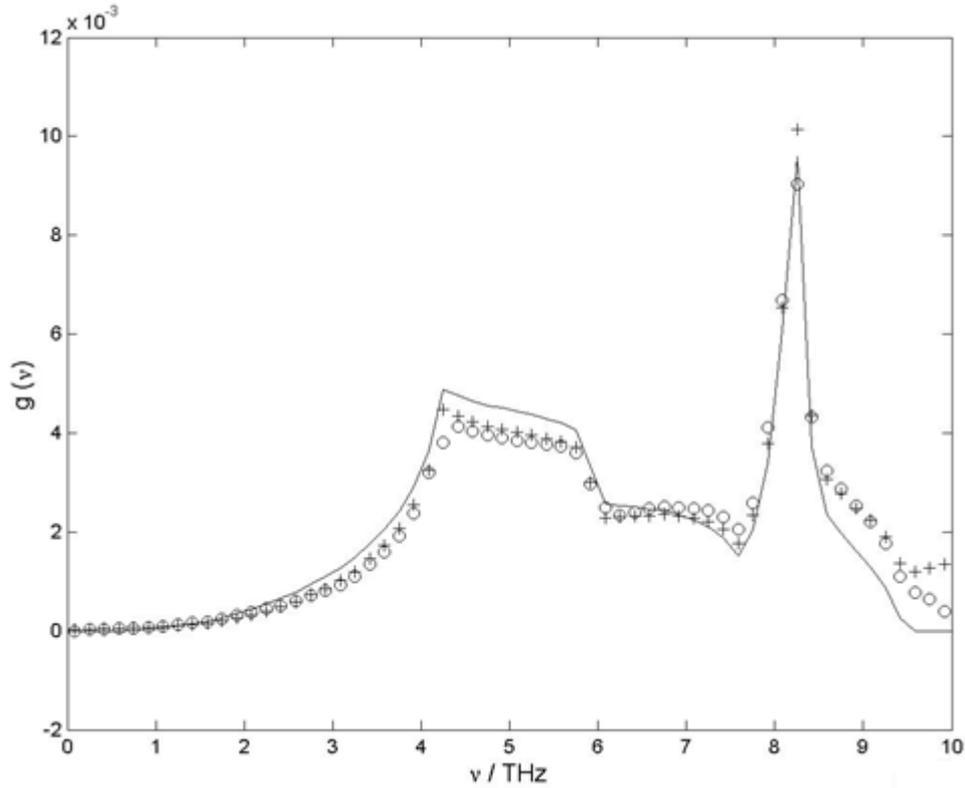


Figura 5.3: $g(\nu)$ original (curva contínua)¹⁴, invertido usando regularização de Tikhonov (círculos) e rede de Hopfield (cruzes).

Os argumentos qualitativos apresentados no parágrafo anterior podem ser mais bem entendidos avaliando a sensibilidade do processo. Como a equação (5.2.4) apresenta uma relação linear entre as propriedades $g(\nu)$ e C_V , a matriz de sensibilidade resume-se ao kernel de integração da equação (5.2.4), página 42. Para uma análise mais conveniente a matriz de sensibilidade $S(T, \nu)$ foi construída em uma forma logarítmica

$$S(T, \nu) = \frac{d \ln C_V(T)}{d \ln g(\nu)} \quad (5.3.1)$$

As curvas de nível da matriz de sensibilidade estão apresentadas na figura 5.4. Estes dados fornecem quais são os melhores valores de temperatura e frequência para a inversão da distribuição de fônons. As regiões do gráfico no qual as linhas estão mais próximas entre si representam os pontos com maior valor de sensibilidade. Por exemplo, para temperaturas abaixo de 25 K, a informação só pode ser retirada a partir de frequências menores que 3

THz. Entre as temperaturas de 25 K a 300 K deverá ser fornecer um $g(\nu)$ na faixa de 1 THz a 9 THz. Além disso, pode-se a observar a grande sensibilidade nas frequências de Debye e Einstein, que se encontram, respectivamente, próximo a 4 e 8 THz.

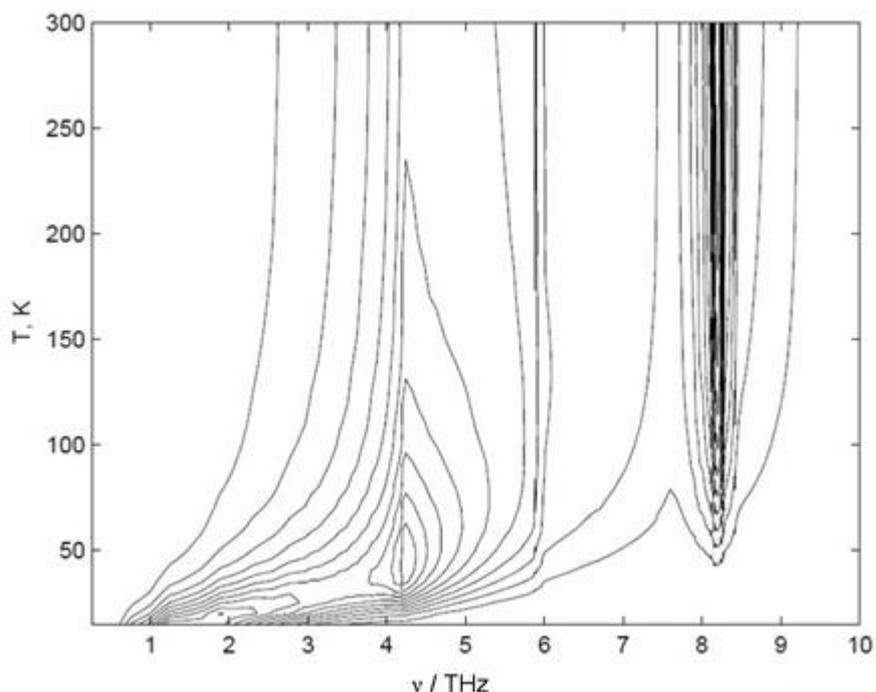


Figura 5.4: Sensibilidade da capacidade calorífica em relação à distribuição de fônons.

As distribuições refinadas foram utilizadas para recalcular a capacidade calorífica. Estes dados estão apresentados na tabela 5.1, junto com os resultados obtidos experimentalmente por Giauque e os cálculos feitos usando o $g(\nu)$ obtido por Walker. Pelos dados na tabela 5.1 pode-se concluir que as distribuições refinadas pela regularização de Tikhonov e da rede de Hopfield são mais adequadas para descrever a capacidade calorífica, uma vez que o erro médio obtido por estas novas funções é inferior ao fornecido pela distribuição original. Estes dados estão especificados na tabela 5.2.

Tabela 5.1: Comparação entre as capacidades caloríficas: experimental e calculadas. Unidades em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

T/K	C_v Experimental ¹³	$g(\nu)$ experimental	$g(\nu)$ refinado com Tikhonov	$g(\nu)$ refinado com Hopfield
15,00	0.0924	0.0650	0.0935	0.0955
20,00	0.2072	0.2259	0.2225	0.2241
25,00	0.4917	0.4685	0.4655	0.4603
30,00	0.9518	0.8492	0.8570	0.8482
35,00	1.5879	1.3889	1.4054	1.4000
40,00	2.3750	2,0917	2,0963	2,0985
45,00	3,2767	2,9199	2,9035	2,9142
50,00	4,2552	3,8152	3,7974	3,8146
60,00	6,3129	5,7520	5,7320	5,7537
70,00	8,3469	7,7224	7,7103	7,7163
80,00	10,2428	9,1632	9,6066	9,6140
90,00	11,9489	11,3535	11,3524	11,3504
100,00	13,4526	12,9431	12,9193	12,9099
110,00	14,7623	14,3153	14,3043	14,2898
120,00	15,8962	15,4949	15,5175	15,5004
130,00	16,8754	16,4948	16,5757	16,5576
140,00	17,7213	17,4234	17,4970	17,4794
150,00	18,4531	18,2434	18,2995	18,2834
160,00	19,0880	18,9754	18,9996	18,9856
170,00	19,6407	19,6197	19,6118	19,6004
180,00	20,1234	20,1761	20,1488	20,1401
190,00	20,5468	20,6571	20,6214	20,6154
200,00	20,9194	21,0796	21,0386	21,0355
210,00	21,2487	21,4269	21,4082	21,4078
220,00	21,5408	21,7448	21,7369	21,7391
230,00	21,8009	22,0376	22,0300	22,0348
240,00	22,0332	22,2982	22,2924	22,2996
250,00	22,2415	22,5187	22,5280	22,5374
260,00	22,4288	22,7404	22,7402	22,7517
270,00	22,5978	22,9370	22,9319	22,9454
280,00	22,7508	23,1044	23,1055	23,1209
290,00	22,8896	23,2675	23,2633	23,2804
298,10	22,9928	23,2930	23,3807	23,3991
300,00	23,0159	23,4223	23,4070	23,4257

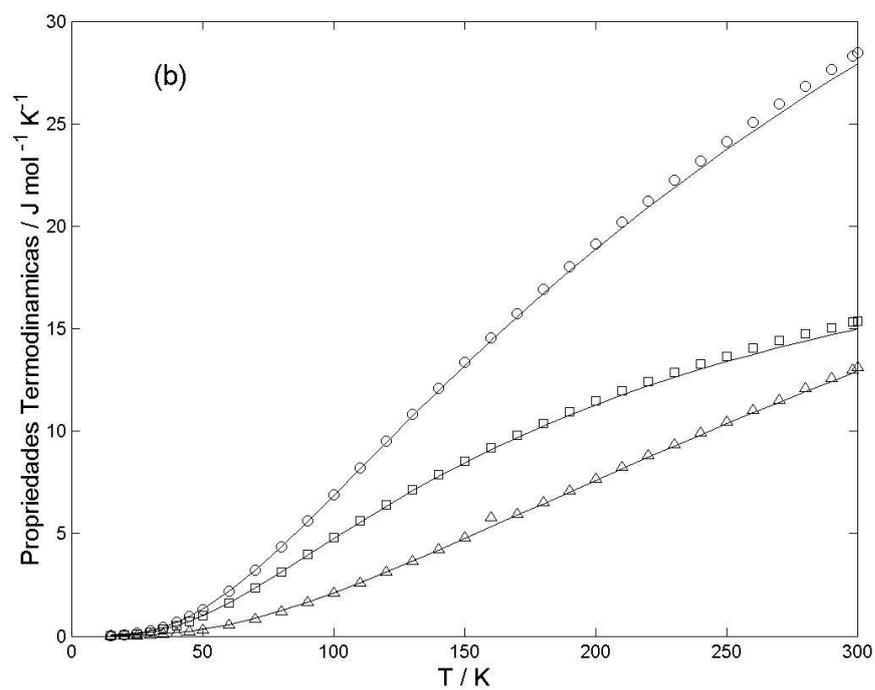
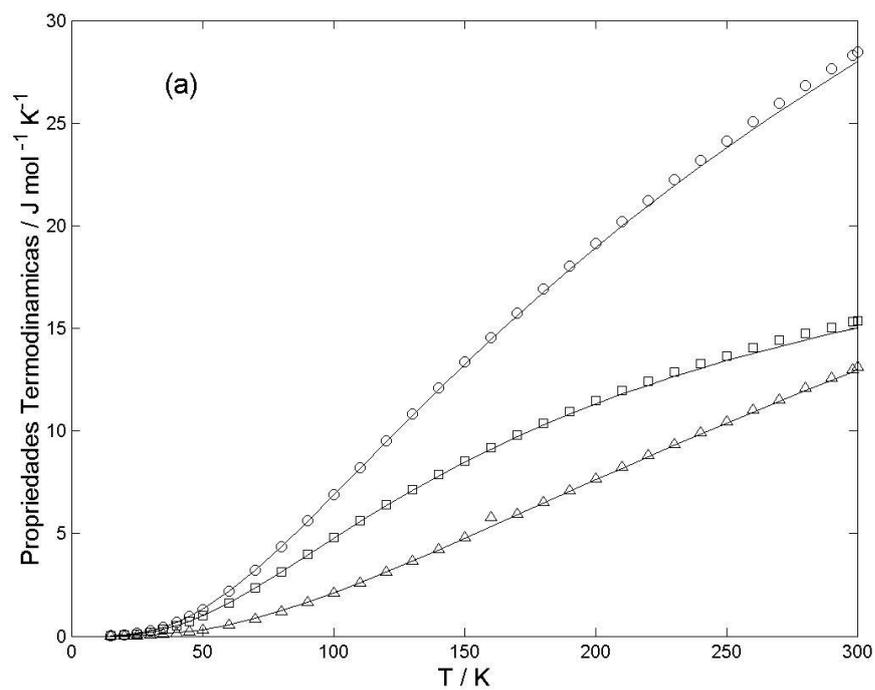


Figura 5.5: Propriedades termodinâmicas calculadas usando a distribuição de fônons refinada pela (a) regularização de Tikhonov e (b) rede de Hopfield. Entropia (o), entalpia (Δ), energia livre de Gibbs (\square). Os dados experimentais (linha cheia) foram retirados do trabalho de Giauque¹³.

Tabela 5.2: Erro percentual relativo da capacidade calorífica experimental e das capacidades caloríficas calculadas.

T/K	C_V experimental	$g(\nu)$ original	$g(\nu)$ refinado com Tikhonov	$g(\nu)$ refinado com Hopfield
15,00	2,5 %	29 %	1,6 %	3,5 %
20,00	1 %	9 %	7 %	8 %
25-300	0,25 %	4 %	0,2 %	0,2 %

Com as distribuições refinadas foram calculadas as propriedades termodinâmicas S , H e G usando as equações (5.2.10), (5.2.11) e (5.2.12), respectivamente. Estes resultados estão apresentados na figura 5.5 e pode-se perceber que estas novas funções fornecem valores condizentes com os dados experimentais¹³. Os valores para a entalpia e energia livre estão representados respectivamente na forma $(H - H(T_0))/T$ e $(G - G(T_0))/T$, sendo $T_0 = 298,15\text{ K}$.

5.4 - Conclusões

A teoria de problemas inversos foi usada para a recuperação da distribuição de fônons a partir de dados experimentais da capacidade calorífica via regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield. A eficiência destes métodos foi testada e explorada no presente trabalho. Começando com uma função de distribuição experimental modesta, foi possível recuperar uma nova densidade de estados que fornece uma capacidade calorífica dentro da faixa de erro experimental, próximos a 2 % para temperaturas acima de 20 K, fato que não foi observado quando se aplicou a distribuição de fônons original para este fim.

Para verificar como as variações na distribuição de fônons influenciam na capacidade calorífica foi procedida a análise sensitiva do processo. As regiões que apresentaram uma maior sensibilidade foram as regiões próximas às frequências de Einstein e Debye, que apresentam um valor próximo a 4 e 8 THz respectivamente.

Por fim foram calculadas outras propriedades termodinâmicas usando as distribuições de frequência invertidas. As propriedades calculadas foram a entropia, entalpia e energia livre e os resultados obtidos estavam de acordo com os dados experimentais disponíveis.

5.5 - Referências

1. J. P. Braga, *Físico-Química: Aspectos moleculares e fenomenológicos.*, Editora UFV, Viçosa, 2003.
2. J. P. Braga, *Química Nova*, 2001, **24**, 693-699.
3. T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addison Wesley, Boston, 1960.
4. D. C. Wallace, *Statistical Physics of Crystals and Liquids*, World Scientific Publishing, Singapoure, 2002.
5. A. R. Ferreira, M. J. F. Martins, E. Konstantinova, R. B. Capaz, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro e A. A. Leitaó, *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, **184**, 1105-1111.
6. J. Dawidowski, G. J. Cuello, M. M. Koza, J. J. Blostein, G. Aurelio, A. F. Guillermet e P. G. Donato, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, **195**, 389-399.
7. E. W. Montrol, *Journal of Chemical Physics*, 1942, **10**, 218-229.
8. C. Nanxian, *Mobius Inversion Problem*, World Scientific, New York, 2010.
9. N. X. Chen, Y. Chen e G. Y. Li, *Physics Letters A*, 1990, **149**, 357-364.
10. N. X. Chen e E. Q. Rong, *Physical Review E*, 1998, **57**, 6216-6217.
11. J. P. Hague, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2005, **17**, 2397-2405.
12. V. N. Naumov e A. E. Musikhin, *Physica B-Condensed Matter*, 2015, **476**, 41-49.
13. W. Giaouque e J. Meads, *Journal of Chemical Physics*, 1941, **63**, 423-432.
14. C. B. Walker, *Physical Review*, 1956, **103**, 547-557.
15. J. P. Braga, *Termodinâmica Estatística de Átomos e Moléculas*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2013..
16. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 2004.

17. A. Einstein, *Annalen der Physik*, 1907, **22**, 180-190. Traduzido por M.F. Barroso disponível em, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2005, **27**, 63-67

Capítulo 6:

Inversão da função de distribuição radial em líquidos

6.1- Introdução

O sucesso de uma teoria molecular depende da sua capacidade de reproduzir satisfatoriamente propriedades macroscópicas mensuráveis. Em muitas situações a mecânica estatística é bastante útil nesta previsão. Por exemplo, esse tipo de abordagem pode fornecer expressões analíticas usando modelos bastante simples na descrição de alguns sólidos e gases. Entretanto, quando se trata de líquidos, mesmo para sistemas relativamente simples, são necessários métodos mais refinados da mecânica estatística. Em geral recorre-se a simulações computacionais como dinâmica molecular e o método de Monte Carlo¹, mas isso não soluciona completamente o problema. Modelos sobre líquidos são desejáveis e devem ser estudados.

As primeiras teorias de destaque relacionadas ao tratamento teórico de líquidos são: a teoria das estruturas significantes de Eyring² e a teoria de células de Lennard-Jones e Devonshire³. Ambas datam da década de 30, e com o passar dos anos perderam espaço para as modelagens que envolvem simulações computacionais¹. Para maioria dos casos o líquido pode ser modelado classicamente, exceto aqueles que possuem baixa massa molecular como hidrogênio e neônio. No entanto, mesmo tratando o problema classicamente, a modelagem de um líquido não é uma tarefa simples. Comparando-o com os gases, a dificuldade surge principalmente devido à interação de muitos corpos. Por outro lado, se comparado ao sólido, o líquido não apresenta uma estrutura de rede organizada.⁴ Dessa forma, mesmo com o uso de computadores são necessários modelos simples de energia potencial, em geral soma de pares.

Em relação à organização molecular do líquido, se for tomada uma referência externa sabe-se que as moléculas são randomicamente distribuídas, no entanto elas possuem uma estrutura local organizada que é caracterizada por uma propriedade denominada função de distribuição radial. Esta função correlaciona a probabilidade de se encontrar duas moléculas em função da distância entre elas.⁵ Portanto, ela pode ser interpretada como são dispostas as camadas de solvatação radial em um líquido tomando como referência uma partícula no centro. Usualmente esta propriedade é denominada como $g(r)$. A grande importância da função de distribuição radial, além de fornecer uma compreensão do líquido ao nível molecular, é a possibilidade de se encontrar propriedades termodinâmicas a partir dela usando a mecânica estatística.⁶ Apesar de esta propriedade ter

uma aplicação com mais destaque no estudo de líquidos ela também pode ser determinada para sólidos e gases.⁷

A função de distribuição radial pode ser encontrada de diferentes maneiras. Usando simulações computacionais como dinâmica molecular⁸ ou método de Monte Carlo⁹. A partir da mecânica estatística ela pode ser determinada usando as aproximações de Born-Green-Yvon e Kirkwood, ou resolvendo a equação integral de Ornstein-Zernike.⁶ Em todos estes exemplos a energia potencial do sistema deve ser conhecida. Dentre as principais técnicas experimentais para o estudo da estrutura microscópica de líquidos estão o espalhamento de luz^{10, 11}, nêutrons^{12, 13} e raios-X^{14, 15}, pois a forma com que o padrão de espalhamento é gerado depende diretamente do formato da função de distribuição radial. Portanto, determinar o $g(r)$ por estes meios é caracterizado como um problema inverso.

Como a função de distribuição radial pode ser calculada conhecendo energia potencial, outro problema inverso em líquidos é a obtenção da energia potencial do sistema a partir da função de distribuição radial.^{16, 17} Neste caso o problema inverso resume-se a obtenção de uma propriedade microscópica a partir de outra também microscópica. Uma forma de hierarquizar os problemas inversos em líquidos encontra-se no esquema da figura 6.1.

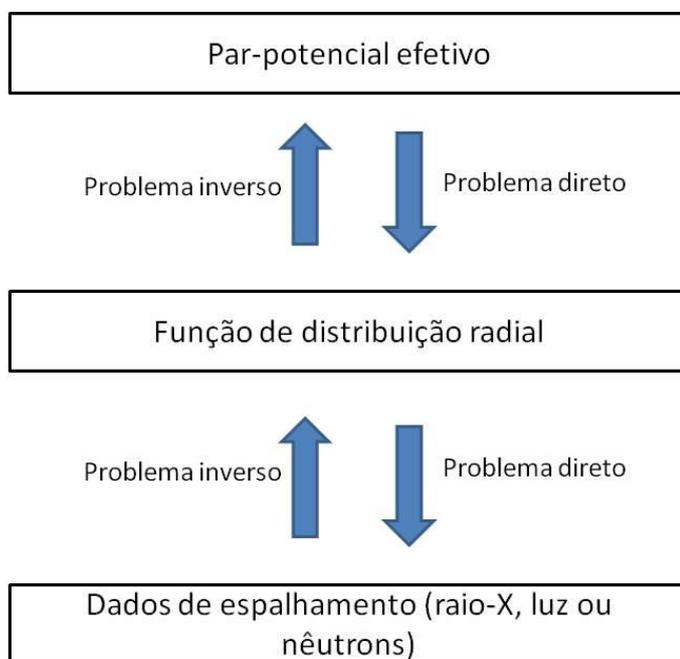


Figura 6.1: Hierarquia das propriedades envolvidas nos problemas diretos e inversos em líquidos.

A possibilidade de obter a função de distribuição radial a partir da distribuição angular na intensidade de raios-X foi apresentada inicialmente no trabalho de Debye e Mencke¹⁸, no qual a relação matemática foi deduzida usando o teorema integral de Fourier. Apesar da sua importância, estes trabalhos abordaram somente o aspecto formal e matemático do problema, desconsiderando a sua possibilidade de aplicação em exemplos reais. Uma tentativa em abordar o problema usando dados experimentais foi feita por Johnson e colaboradores em um trabalho pioneiro, na tentativa de se obter a energia potencial de metais líquidos a partir de dados de raios-X (entre eles estão Li, K e Na)¹⁹. Outro trabalho envolvendo o estudo de metais líquidos foi o de Seaman e Rupesberg, onde a função de distribuição radial do alumínio foi determinada usando também a técnica de espalhamento de raios-X. Um aspecto importante deste trabalho foi a determinação da mesma propriedade para o alumínio sólido. Desta forma, é possível fazer uma diferenciação entre a estrutura microscópica do sólido e do líquido¹⁵. O mesmo tipo de estudo foi feito recentemente no trabalho de Dahlborg e colaboradores²⁰

Com o passar dos anos, um tipo de sistema que recebeu bastante atenção neste tipo de análise foi o argônio em fase condensada. Como exemplo tem-se os trabalhos de Gingrich e Tompson²¹ e Kirstein e Pings²² onde a estrutura molecular deste líquido foi determinada usando difração de raios-X. O argônio líquido também foi estudado através do espalhamento de nêutrons, como exemplo, os trabalhos de Yarnell et al.¹³ e Pfeleiderer et al.²³ O destaque para este último trabalho é que a função de distribuição radial foi determinada sobre diferentes condições termodinâmicas, inclusive próximo ao seu ponto crítico.

Recentemente, os estudos de problemas inversos em líquidos possuem um grande enfoque na determinação da função de distribuição radial e da energia potencial do sistema para macromoléculas em soluções²⁴. Especificamente, nestes trabalhos são abordados o estudo de emulsões¹¹ e soluções de proteínas^{10, 11, 14, 25}. Este interesse surge devido à importância tecnológica deste estudo, sobretudo na produção de alimentos derivados do leite²⁶, na descrição no processo de precipitação de proteínas²⁷ e na formação de clusters em mecanismos de doenças²⁸.

O objetivo deste trabalho é a obtenção da função de distribuição radial do argônio líquido a partir do espalhamento de nêutrons usando a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield. Ademais, a rede regularizada, cuja metodologia foi apresentada no

capítulo 3 desta tese, também foi usada no processo de inversão. Para recuperar esta função uma estimativa inicial é necessária, que será feita usando a função de distribuição radial para o argônio gasoso nas mesmas condições, a qual possui uma determinação bastante simples. Os dados experimentais de espalhamento de nêutrons para a inversão foram retirados do trabalho de Yarnell e colaboradores¹³.

6.2 - Fundamentos teóricos

6.2.1- Propriedades da função de distribuição radial

Em um fluido pode-se definir por $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ a sua densidade local em relação a uma partícula. Devido à interação inerente entre as partículas, a posição da segunda partícula fica condicionada à localização da primeira, a da terceira à segunda e assim sucessivamente. Portanto, a densidade local $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ referente à n partículas pode ser dada como uma função das densidades independentes ρ^n de acordo com a expressão⁴

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (6.2.1)$$

neste caso $g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ é uma função correlação entre as densidades independentes. Usualmente esta função é abordada tomando como relação apenas 2 partículas, dessa forma têm-se $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Esta escolha se dá uma vez que a função correlação entre duas partículas pode ser determinada experimentalmente por dados de espalhamento. De maneira simplificada ela é simbolizada apenas por $g(r)$ e é conhecida como função de distribuição radial. Neste contexto, r representa a coordenada entre as partículas 1 e 2.⁶

De acordo com as definições anteriores, conclui-se que o número de partículas encontradas num elemento esférico entre r e $r+dr$ é dado por $\rho(r)g(r)4\pi r^2$, sendo r o raio em relação á partícula 1. Dessa forma, a função de distribuição radial pode ser normalizada tomando como relação o número total de moléculas do líquido N integrando o produto em um elemento esférico de volume ⁶

$$\int_0^{\infty} \rho(r)g(r)4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (6.2.2)$$

Como o $g(r)$ se refere à posição e a influência relativa entre as partículas do líquido, para grandes valores de r esta função deve tender à unidade. Este comportamento pode ser explicado considerando que para grandes valores da coordenada, as moléculas que compõem o líquido não sofrem a ação do potencial em relação à molécula da origem. Com isso, a distribuição deve ser totalmente randômica, e as densidades locais serão independentes uma da outra, assim a função correlação será igual a 1. Esta característica difere o líquido do sólido, uma vez que o último apresenta uma estrutura organizada a longas distâncias⁵.

Por outro lado, se $r \rightarrow 0$, a forte repulsão entre as nuvens eletrônicas impossibilita que sejam encontradas partículas nesta região. Para valores intermediários da coordenada, primeiro observa-se um máximo no valor de $g(r)$ que representa a primeira camada de solvatação, depois a função decresce e começa a oscilar representando as demais camadas de solvatação, que possuem alturas cada vez menores. Tal comportamento pode ser observado na figura 6.2, que mostra um exemplo genérico de uma função de distribuição radial⁷.

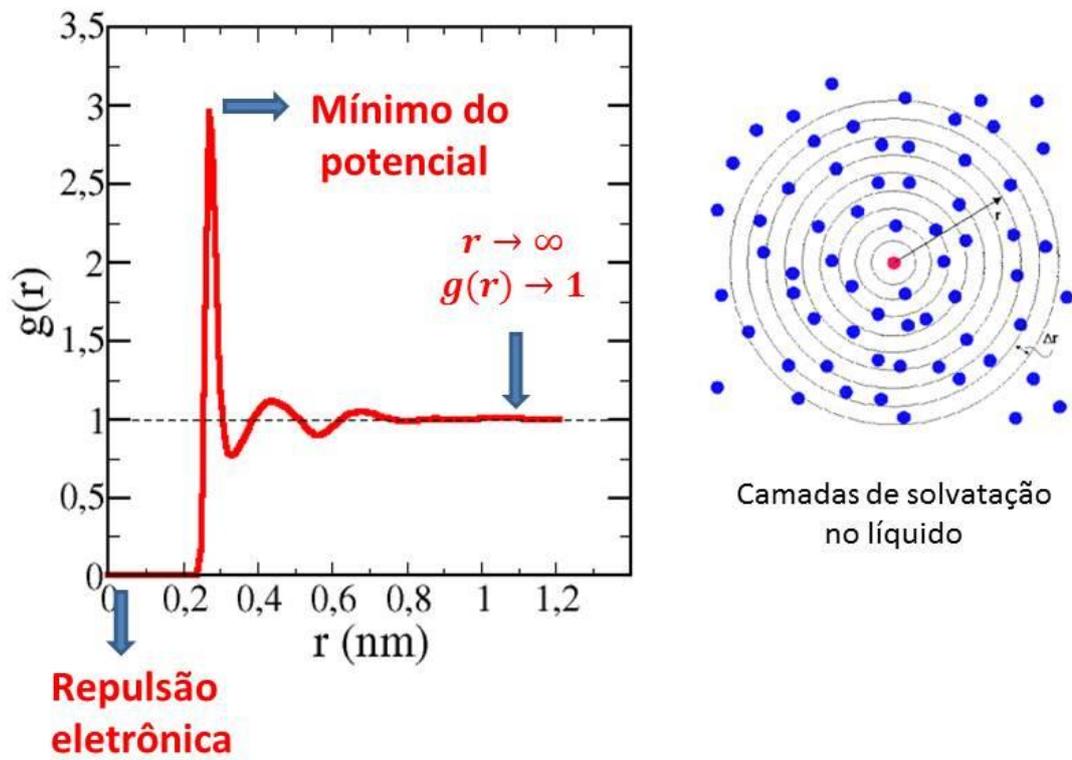


Figura 6.2: Função de distribuição radial típica de um líquido comparando as oscilações com as camadas de solvatação.

Apesar de a função de distribuição radial representar a interação entre pares de partículas, ela possui a influência das demais partículas vizinhas nas suas características. Devido à alta densidade do líquido a função deve levar em consideração interações em ordens maiores. Tais interações podem ser observadas nas oscilações presentes na função. Em relação ao $g(r)$ do gás, existirá apenas um pico, pois devido à baixa densidade deste estado, a influência das partículas 3, 4, ..., N pode ser negligenciada. Exemplos para as funções de distribuição radial para o gás, líquido e sólido estão apresentados na figura 6.3.

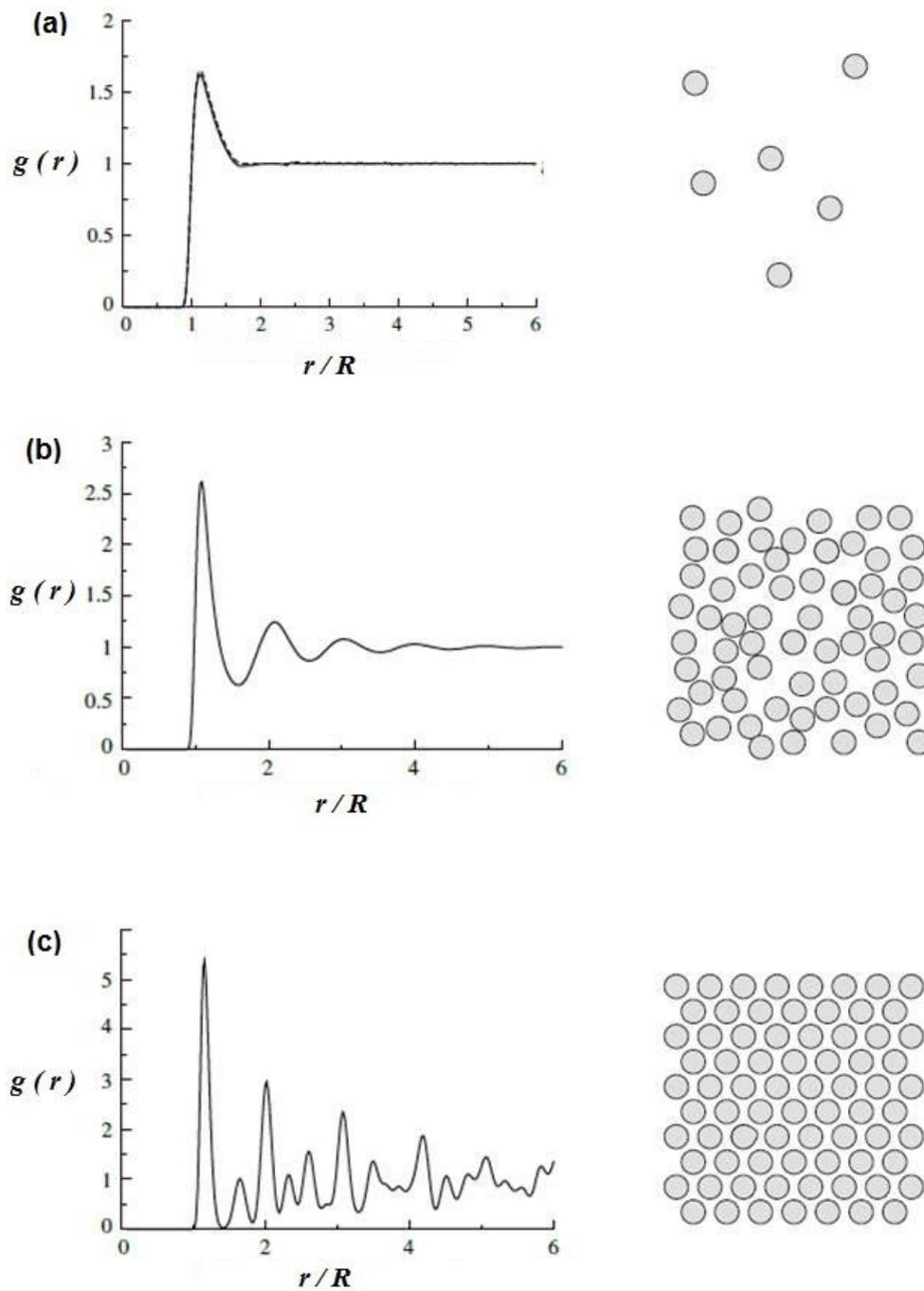


Figura 6.3: Exemplo típico da função de distribuição radial $g(r)$ de **(a)** gases, **(b)** líquidos e **(c)** sólidos em função da coordenada. Sendo R o raio atômico. Figura adaptada de Barrat e Hansen⁷.

6.2.2 – Obtenção da função de distribuição radial a partir da energia potencial.

Como apresentado previamente, a função de distribuição radial pode ser determinada conhecendo-se a energia potencial. No começo da década de 50, Metropolis e colaboradores propuseram o método estocástico de Monte Carlo que possibilitou a solução de problemas em diferentes áreas da ciência. Um dos primeiros problemas resolvidos foi a determinação da função de distribuição radial de um líquido composto por esferas rígidas.⁹ Em 1967 Verlet determinou o $g(r)$ para o argônio líquido via dinâmica molecular para várias temperaturas e densidades. Neste trabalho foi considerado que a interação entre os átomos se dava pelo potencial de Lennard-Jones. A partir da função de distribuição radial foram determinadas algumas propriedades termodinâmicas como fator de compressibilidade e o coeficiente do virial, cujos resultados estavam de acordo com os dados experimentais.⁸

Outra alternativa para a solução deste tipo problema pode ser feita pela mecânica estatística. A vantagem no uso desta abordagem é a conveniência da inversão da energia potencial a partir da função de distribuição radial. Isto se deve ao fato do $g(r)$ ser determinado a partir da energia potencial por uma relação integral. A primeira proposta para a solução deste problema foi a equação integral de Kirkwood²⁹

$$kT \ln g(r_{12}, \xi) = \xi u(r_{12}) + \rho \int_0^\xi \int_V u(r_{13}) g(r_{13}; \xi') [g(r_{23}) - 1] dr_3 d\xi' \quad (6.2.2)$$

sendo ρ é a densidade do fluido. O parâmetro ξ é denominado parâmetro de acoplamento e determina como uma partícula do fluido interage com as demais. Por exemplo, se ξ é igual a 0 significa que não há interação alguma e se ξ é igual 1 existe um acoplamento total. A energia potencial entre as partículas é dada por $u(r_{ij})$. Como mencionado na seção anterior, a função de distribuição radial entre as partículas 1 e 2 sofre influência das demais. Esta característica é explicitamente observada nesta equação integral, pois a função $g(r_{12})$ depende diretamente das funções $g(r_{13})$ e $g(r_{23})$. Esta propriedade faz com que a equação (6.2.2) não possa ser caracterizada como uma equação integral de Fredholm de 1ª ordem. Além disso, esta característica é comum às demais equações integrais para a descrição do estado líquido.

Outra equação integral, proposta na mesma época que a equação de Kirkwood, é a de Born-Yvon-Green³⁰

$$\ln g(r_{12}) = -\frac{\xi u(r_{12})}{kT} + \frac{\pi\rho}{r_{12}} \int_0^{\infty} K(r_{12} - r_{23}, \xi) - K(r_{12} + r_{23}, \xi) r_{23} [g(r_{23}) - 1] dr_{23} \quad (6.2.4)$$

Sendo os kernels presentes na integral acima iguais a

$$K(r_{12} - r_{23}, \xi) = -\frac{2}{kT} \int_{|r_{12}-r_{23}|}^{\infty} (r_{13} - (r_{12} - r_{23})^2) u'(r_{13}) g(r_{13}, \xi) dr_{13}$$

$$K(r_{12} + r_{23}, \xi) = -\frac{2}{kT} \int_{|r_{12}-r_{23}|}^{\infty} (r_{13} - (r_{12} + r_{23})^2) u'(r_{13}) g(r_{13}, \xi) dr_{13} \quad (6.2.5)$$

A partir do final da década de 1950 uma nova classe de equações integrais foi determinada a partir da teoria do funcional de líquidos. Todas estas equações são baseadas na equação de Ornstein Zernike, a qual é denominada como a equação definitiva da função correlação e foi proposta inicialmente em 1914. No entanto, por necessitar de aproximações e transformações, a sua solução para fins práticos se deu somente no final da década de 1950. Em relação à equação de Ornstein-Zernike, a mesma é dada por²⁹

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) dr_{13} \quad (6.2.6)$$

sendo $h(r) \equiv g(r) - 1$. A função $c(r)$ é denominada correlação direta, que representa somente a correlação entre pares, desconsiderando assim a influência da terceira partícula no seu comportamento. Um gráfico típico das duas funções $c(r)$ e $h(r)$ pode ser visto na figura 6.4.

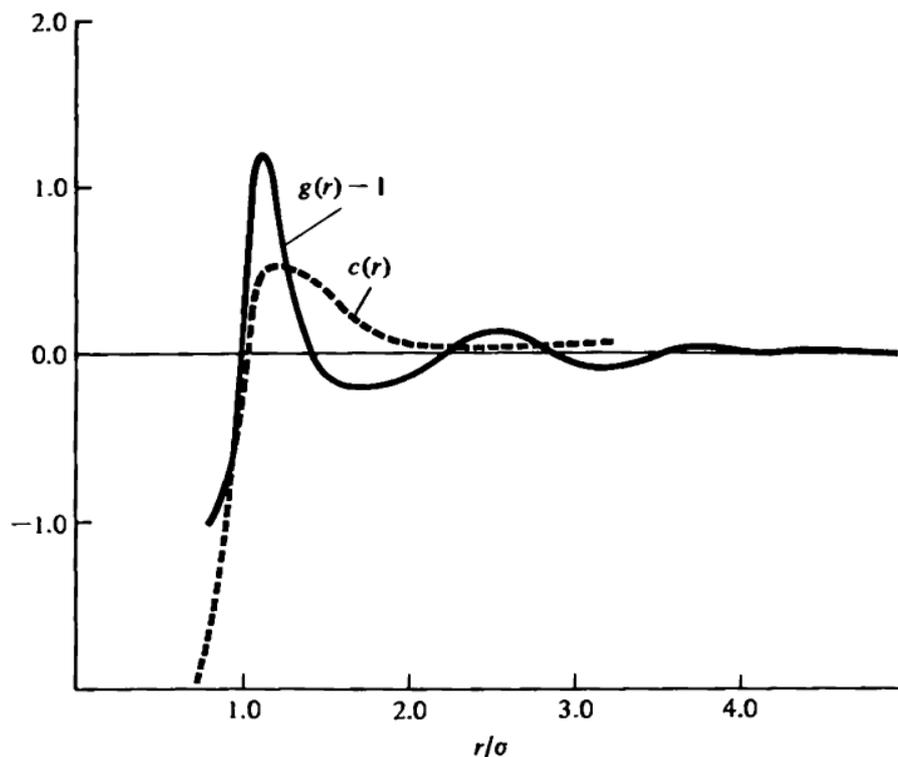


Figura 6.4: Comparação entre a função de distribuição radial $g(r) - 1$ e a função de correlação direta $c(r)$.²⁹

Pela figura acima observa-se que a função $c(r)$ pode ser definida como o fator de Boltzmann da energia potencial diatômica, ou seja,

$$c(r) = \exp(-E_p(r)/kT) \tag{6.2.6}$$

Esta igualdade é evidente, visto que pela definição de $c(r)$ é considerado apenas pela interação entre as partículas 1 e 2. Por outro lado, a função $g(r)$ pode ser dada pelo fator de Boltzmann do par-potencial efetivo $w(r)$, que representa a energia potencial efetiva de um par de partículas sendo influenciado pelas demais, dessa forma

$$g(r) = \exp(-w(r)/kT) \tag{6.2.7}$$

Uma representação entre a função de distribuição radial e o par-potencial efetivo encontra-se na figura 6.5.

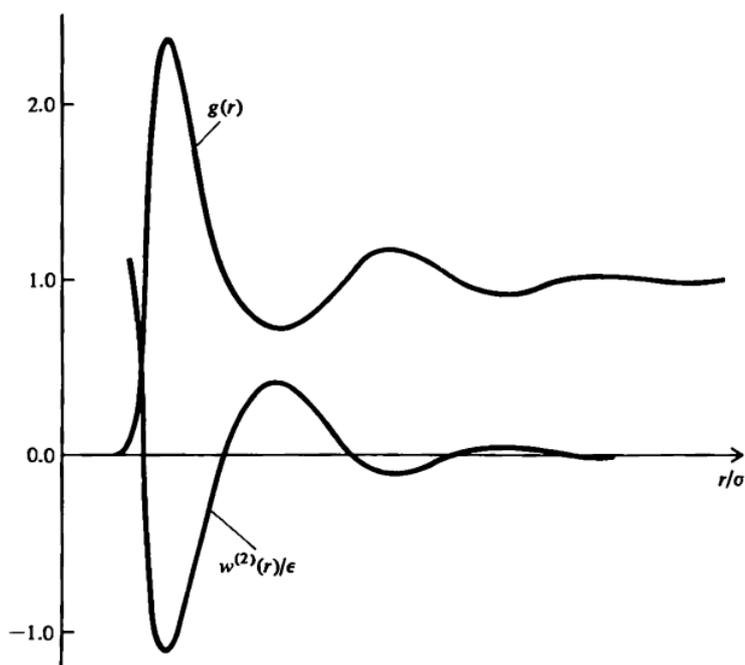


Figura 6.5: Função de distribuição radial e par-potencial efetivo. As oscilações na energia potencial representam a influência das demais partículas no par entre as partículas 1 e 2.²⁹

Como as equações integrais apresentadas anteriormente, a equação de Ornstein-Zernike mostra que a função de distribuição radial que representa a interação entre as partículas 1 e 2 sofre a influência de uma terceira partícula. Portanto, para baixos valores de densidade ρ a relação integral, que contém a influência da terceira partícula, torna-se desprezível. Dessa forma, o $g(r)$ será dado simplesmente pela função de correlação direta, ou seja, a função correspondente ao gás. As demais equações integrais, de Kirkwood e Born-Yvon-Green, também apresentam a mesma característica, ou seja, a função de distribuição radial tende ao valor referente do gás para baixos valores de densidade.

Apesar de ser considerada a equação definitiva da função correlação, a equação de Ornstein-Zernike não apresenta solução exata, sendo necessário o uso de aproximações para resolvê-la. As duas relações usadas para a sua resolução são: *Percus-Yevik* e *Hypernetted-chain*. Ambas são baseadas na seguinte aproximação

$$c(r) = g_{Total}(r) - g_{indireto}(r) \quad (6.2.8)$$

Isto significa que a função de distribuição radial é a soma simples da função de correlação direta $c(r_{1,2})$ mais uma parte indireta, referente às partículas 3,4,etc. Sobre a equação de *Percus-Yevik*, ela é dada pela seguinte relação

$$y(r_{12}) = 1 + \rho \int f(r_{13})y(r_{13})h(r_{23})dr_3 \quad (6.2.9)$$

sendo as propriedades

$$y(r) = g(r) \exp\left(\frac{u(r)}{kT}\right)$$

$$f(r) = c(r) / y(r) \quad (6.2.10)$$

Já a aproximação *Hypernetted-chain* é dada por

$$\ln y(r_{12}) = \rho \int \left[h(r_{13}) - \ln g(r_{13}) - \frac{u(r_{13})}{kT} \right] [g(r_{23}) - 1] dr_3 \quad (6.2.11)$$

Enquanto a equação de *Percus-Yevik* apresenta melhores resultados para potenciais de curto alcance, a *Hypernetted-chain* apresenta melhores resultados para potenciais de longo alcance, por isso, ela é mais utilizada para o estudo de soluções de macromoléculas.⁴

A solução das equações (6.2.9) e (6.2.11) não é trivial demandando para este fim métodos sofisticados. No entanto, a aproximação de *Percus-Yevik* possui solução analítica para potenciais de esferas rígidas, apesar de não fornecer um resultado explícito para o $g(r)$, mas somente uma expressão analítica para o fator de compressibilidade.^{31, 32}

6.2.3 - Relação entre a função de distribuição radial e dados do espalhamento para líquidos monoatômicos puros

O fator de estrutura $S(Q)$ (propriedade experimental determinada a partir do espalhamento de nêutrons ou raios-X) pode ser obtido conhecendo o $g(r)$. Caso esta função seja isotrópica (dependa apenas de r) a expressão será¹³

$$S(Q) - 1 = 4\pi n_0 \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) \left(\frac{\sin Qr}{Qr} \right) dr \quad (6.2.12)$$

sendo n_0 o número de densidade (número de partículas por unidade de volume) e Q o valor absoluto do vetor de espalhamento que depende do comprimento de onda da radiação λ e da intensidade do raio espalhado no ângulo θ . Especificamente,¹²

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (6.2.13)$$

A relação entre $g(r)$ e $S(Q)$ pode ser invertida por uma transformada de Fourier, uma vez que o vetor de espalhamento é o espaço recíproco da coordenada. Com isso¹³

$$g(r) - 1 = 2\pi^2 n_0 \int_0^\infty Q^2 (S(Q) - 1) \left(\frac{\sin Qr}{Qr} \right) dQ \quad (6.2.14)$$

No entanto, esta relação é válida somente na ausência de erros experimentais, pois na presença dos mesmos o problema torna-se mal-condicionado impossibilitando a inversão.

Para a resolução do problema inverso usando regularização de Tikhonov ou a rede neural de Hopfield, é necessário aplicar o esquema de discretização à equação (6.2.12), similar ao descrito do capítulo 2, com isso, ela se torna

$$S(Q_j) - 1 = \sum_i w_{ij} K_{ij} [g(r_i) - 1] \quad (6.2.15)$$

Sendo o índice j o número de pontos experimentais da intensidade em função de Q , o índice i é o tamanho da base de discretização, w_{ij} são os pesos da integração numérica e $K_{ij} = r_i^2 (\sin Q_j r_i) / (Q_j r_i)$ o kernel de integração.

6.3 - Resultados e discussão

O fator de estrutura experimental para a determinação da função de distribuição radial foi obtido por espalhamento de nêutrons, que estão disponíveis no trabalho de Yarnell *et al*³. A matriz K foi construída com uma dimensão de 176x120 pontos discretos em uma base trapezoidal. Para avaliar como as perturbações nos dados experimentais afetam na inversão do problema, foi calculado o índice de condicionamento, que possui um valor na ordem de 10¹⁹. Com isso, conforme detalhado no capítulo 2, o problema pode ser considerado como mal-colocado.

Para a inversão da função de distribuição radial deve ser dada uma estimativa inicial. Portanto, foi usado o $g(r)$ do argônio gasoso, que é simplesmente o fator de Boltzmann para a energia potencial⁵

$$g(r) = \exp\left(-\frac{E_p(r)}{kT}\right) \quad (6.3.1)$$

Sendo a temperatura igual a 85 K, mesmo valor utilizado no trabalho original. A energia potencial do sistema $E_p(r)$ foi dada por um modelo de Lennard-Jones

$$E_p(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] \quad (6.3.7)$$

Com os parâmetros ε e r_m igual a $1,65 \times 10^{-27}$ J e 0,36 Å respectivamente³³.

Como mencionado anteriormente, para baixas densidades, a interação de muitos corpos no gás pode ser desconsiderada, portanto, a função de distribuição radial apresenta um único pico, centrado na coordenada do mínimo do potencial, neste caso o valor do parâmetro r_m . Para o líquido, esta consideração não pode ser feita, uma vez que a contribuição de muitos corpos não pode ser desprezada. A função $g(r)$ para o argônio gasoso é apresentada na figura 6.6.

Usando esta informação prévia, a função de distribuição radial foi invertida a partir do fator de estrutura usando a regularização de Tikhonov. Para encontrar o valor ótimo do parâmetro de regularização, a curva L foi construída para diferentes valores de λ . Estes

resultados são apresentados na figura 6.7 (a) e o valor ótimo para o parâmetro de regularização é aquele que balanceia a norma do resíduo $\|Kg - s\|_2^2$ e a norma da solução $\|g\|_2^2$. Graficamente ele se encontra no valor máximo de curvatura. Entretanto, não foi possível definir com precisão o valor de λ usando a curva L . Para uma determinação mais precisa foi construído a função $\kappa(\lambda)$, dada pela equação (3.3.2), e estes resultados estão dispostos na figura 6.7 (b). Em relação aos valores da norma do resíduo e da solução encontrados na resolução do problema, as mesmas valem respectivamente 0,9855 e 3,8179.

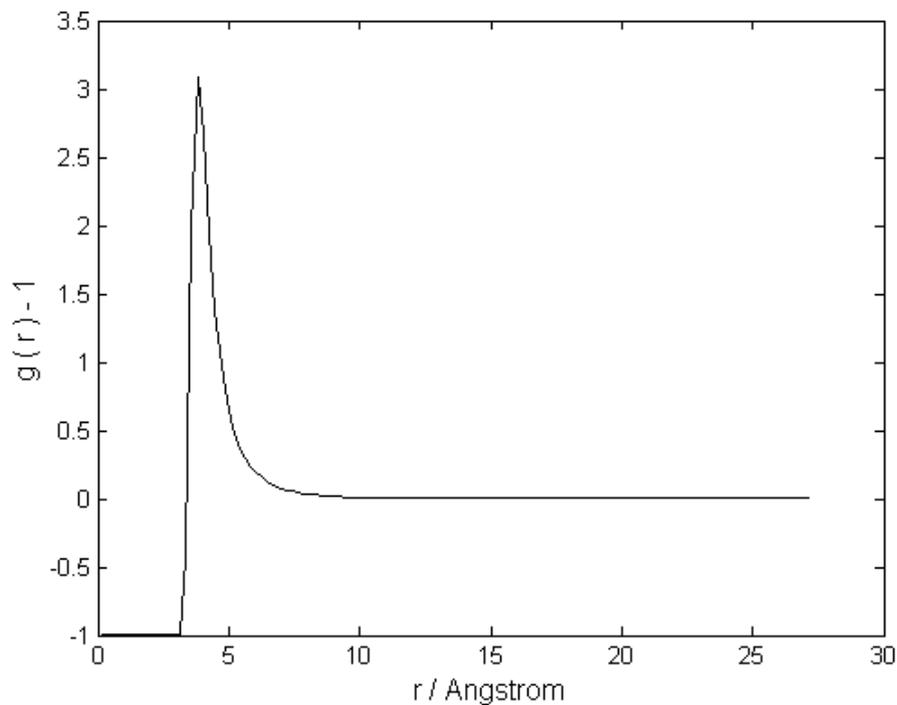


Figura 6.6: Função de distribuição radial para o argônio gasoso a 85 K.

A função de distribuição radial invertida, $g(r) - 1$, é apresentada na figura 6.8, fazendo uma comparação com o resultado obtido pela dinâmica molecular e com a estimativa inicial usada para a resolução do problema. Embora estes dois resultados apresentem algumas diferenças, o $g(r)$ invertido possui as características necessárias para esta função, por exemplo, o primeiro pico apresenta uma altura maior que a dos

demais. A principal discrepância está nos valores anteriores à primeira camada de solvatação, para $r < 4$ Å, nestas condições o valor para o $g(r)$ deve ser nulo.

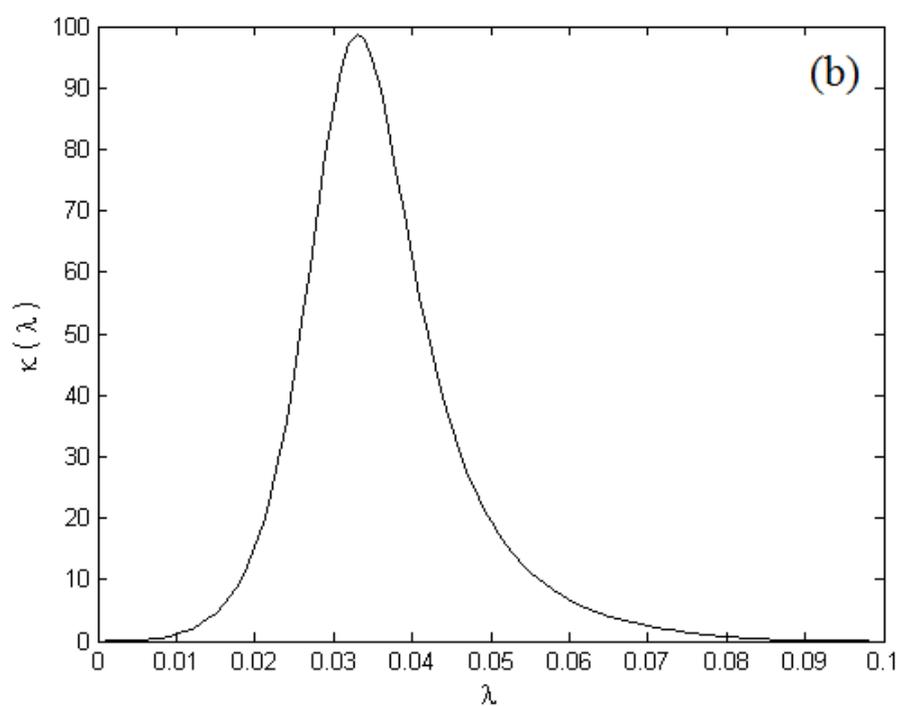
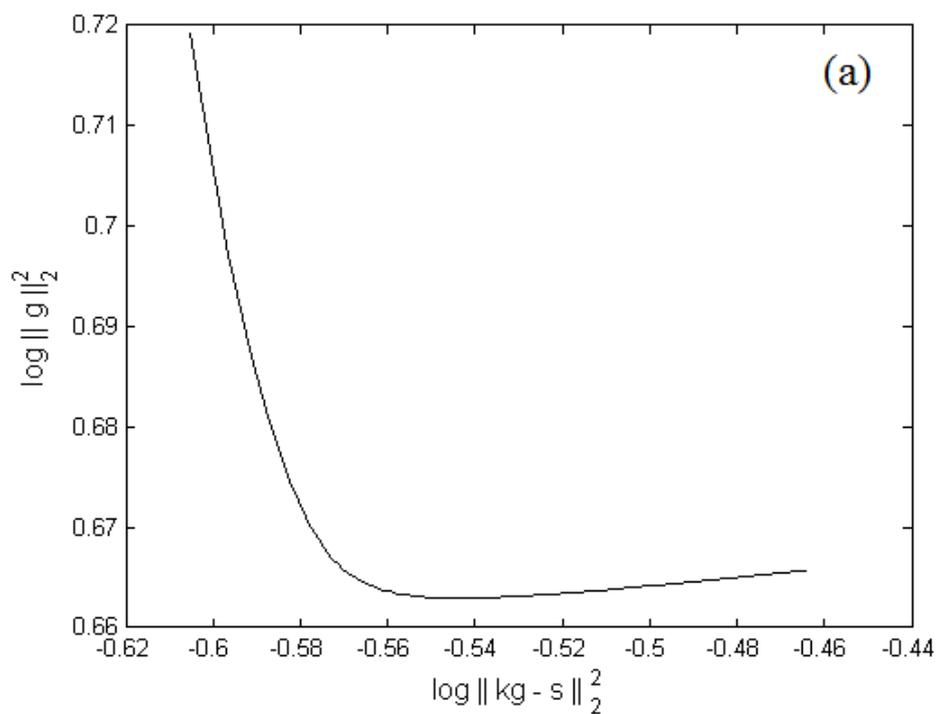


Figura 6.7: (a) Curva L para a inversão da função da função de distribuição radial usando a regularização de Tikhonov. (b) Função $\kappa(\lambda)$. O melhor valor para o parâmetro de regularização é $3,3 \times 10^{-2}$.

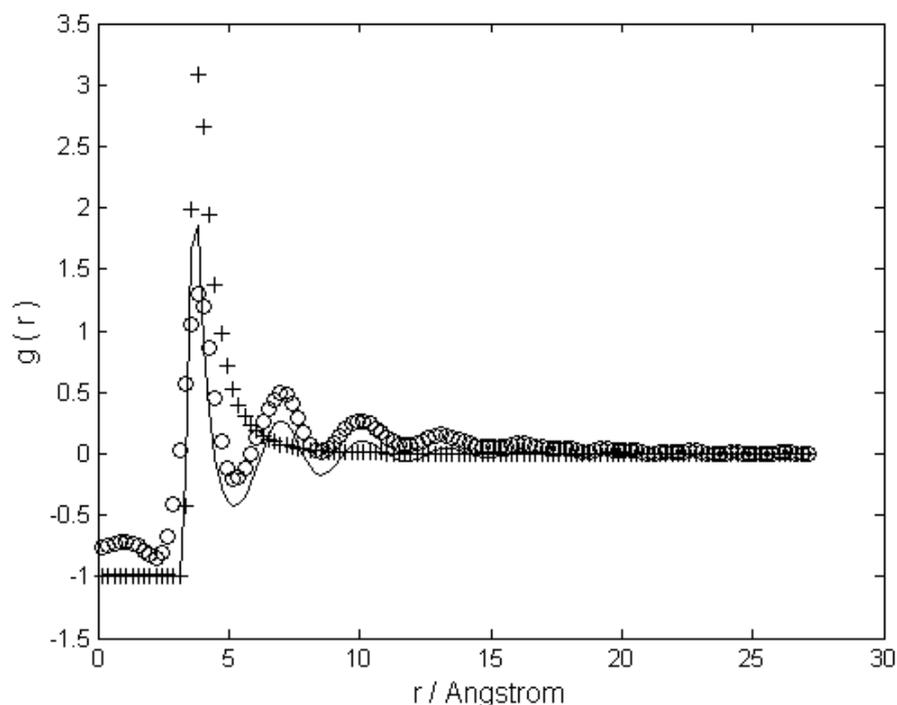


Figura 6.8: Inversão do $g(r)$ usando a regularização de Tikhonov (o). Os resultados estão comparados com a estimativa inicial (+) e função obtida via dinâmica molecular (-).

Para a recuperação do $g(r)$ usando a rede de Hopfield, foi usada a mesma base discreta para o operador K junto com a estimativa inicial para a função de distribuição radial do argônio gasoso. A equação diferencial em (2.3.7) foi integrada usando o método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo variável. Em relação à função ativação, foi escolhida $2 \tanh(u) + 1$ em detrimento da $\tanh(u)$, que usualmente é a usada na inversão de propriedades usando a rede de Hopfield. Esta escolha se deu devido ao domínio que estas duas funções possuem. A função $g(r) - 1$ possui como domínio os valores entre -1 e 2. Como o domínio da função $\tanh(u)$ é entre -1 e 1 ela não inverte satisfatoriamente a propriedade, uma vez que ela não engloba os valores da função $g(r) - 1$. Por outro lado, $2 \tanh(u) + 1$ possui um domínio entre -1 e 3 o que possibilita a inversão da função de distribuição radial.

Os resultados obtidos na inversão usando a rede neural de Hopfield se encontram na figura 6.9 e os valores da norma do resíduo e da solução foram respectivamente 0,2974 e 4,9943. Comparando estes últimos valores com os obtidos pela regularização de Tikhonov, pode-se observar a rede neural de Hopfield fornece uma menor norma do resíduo. Por outro lado, o valor da norma da solução é menor na inversão usando o primeiro método. A função invertida pela rede de Hopfield se encontra na figura 6.9.

Os resultados obtidos usando a rede foram melhores se comparados aos da regularização de Tikhonov, uma vez que os mesmos apresentam características físicas mais adequadas á função de distribuição radial. A principal mudança está nos valores anteriores à primeira camada de solvatação, com $r < 4$ Å. Nesta região o valor de $g(r)$ foi nulo, assim como o esperado. A principal discrepância em relação aos resultados da dinâmica molecular se encontra no primeiro pico, uma vez que a função invertida apresenta uma altura maior. Se for feita uma comparação entre a altura dos picos do $g(r) - 1$ da estimativa inicial e da dinâmica, observa-se que o primeiro apresenta um valor superior, isso resulta em um pico mais elevado do $g(r) - 1$ invertido pela rede neural de Hopfield.

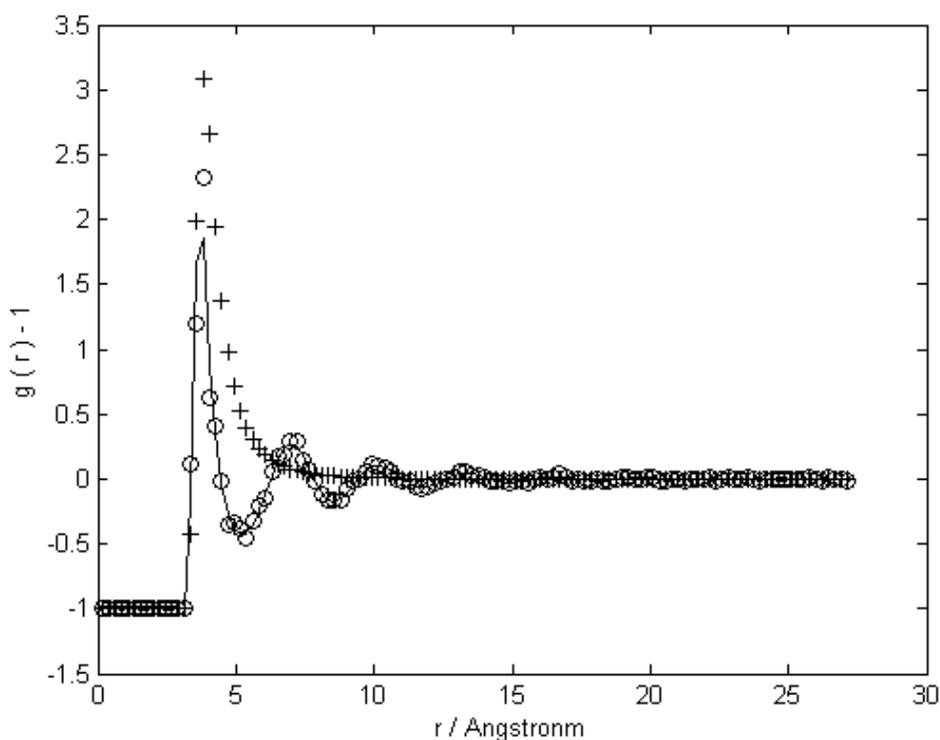


Figura 6.9: Inversão do $g(r)$ usando a rede neural de Hopfield (o). Os resultados estão comparados com a estimativa inicial (+) e função obtida via dinâmica molecular (-).

Para a recuperação do $g(r) - 1$ usando a rede regularizada, as condições como: discretização da base; integração da equação diferencial; estimativa inicial e função ativação foram iguais às usadas na inversão usando a rede neural de Hopfield sem a regularização. Similar à metodologia empregada na regularização de Tikhonov, o problema foi resolvido para diferentes valores do parâmetro de regularização. A curva L e a função $\kappa(\lambda)$ foram construídas e os resultados se encontram na figura 6.10. De acordo com estes dados constata-se que o valor ótimo para λ é $3,0 \times 10^{-3}$.

A função de distribuição radial invertida usando a rede regularizada se encontra na figura 6.11. Comparando-a com os resultados das demais metodologias, pode-se observar que os dados da rede regularizada estão de total acordo com os obtidos pela dinâmica molecular. Fazendo uma análise gráfica, o principal ganho desta última inversão em relação aos determinados pela rede de Hopfield (sem a regularização) se encontra no primeiro pico (primeira camada de solvatação). A diminuição do primeiro pico se dá devido à ação do parâmetro de regularização na diminuição da norma da solução.

Ademais, as normas do resíduo e solução foram respectivamente 0,2960 e 4,6726. Comparando estes dados com os das demais metodologias observa-se que a rede regularizada apresenta simultaneamente as vantagens da regularização de Tikhonov (menor norma da solução) e da rede neural de Hopfield (menor norma do resíduo). Tais comparações podem ser visualizadas na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Comparação entre as normas do resíduo e solução na inversão do $g(R) - 1$ usando os diferentes métodos de inversão.

	Regularização de Tikhonov	Rede neural de Hopfield	Rede de Hopfield regularizada
Norma do resíduo	0,9855	0,2974	0,2960
Norma da solução	3,8179	4,9943	4,6726

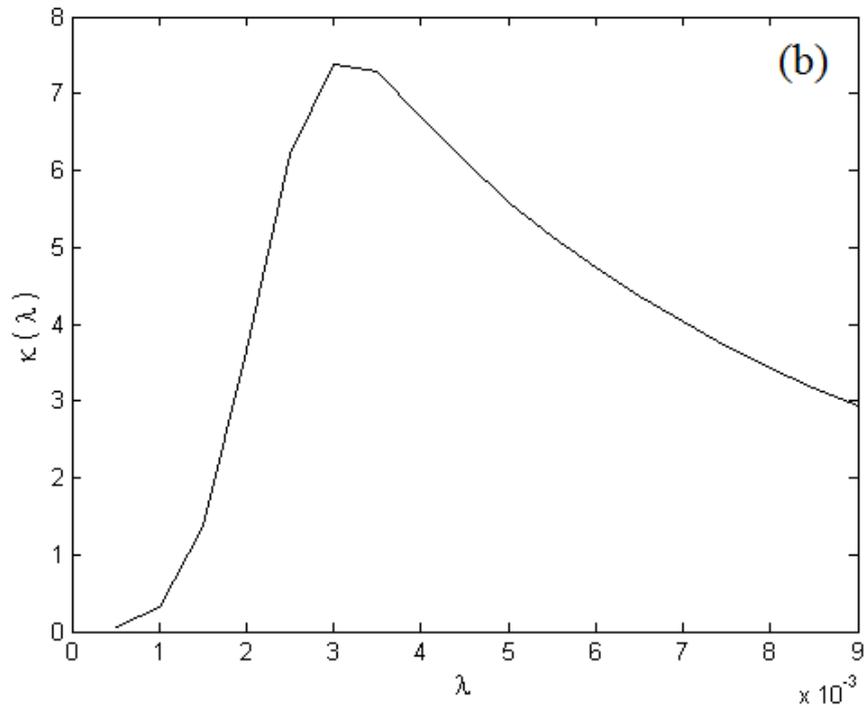
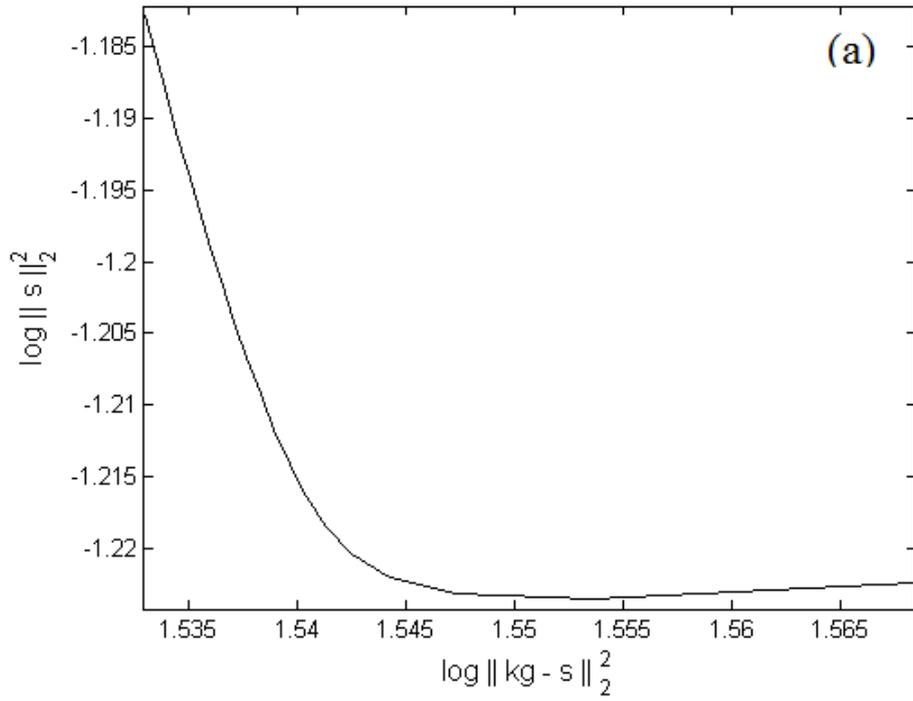


Figura 6.10: (a) Curva L para a inversão da função da função de distribuição radial usando a rede regularizada. (b) Função $\kappa(\lambda)$. O melhor valor para o parâmetro de regularização é $3,0 \times 10^{-3}$.

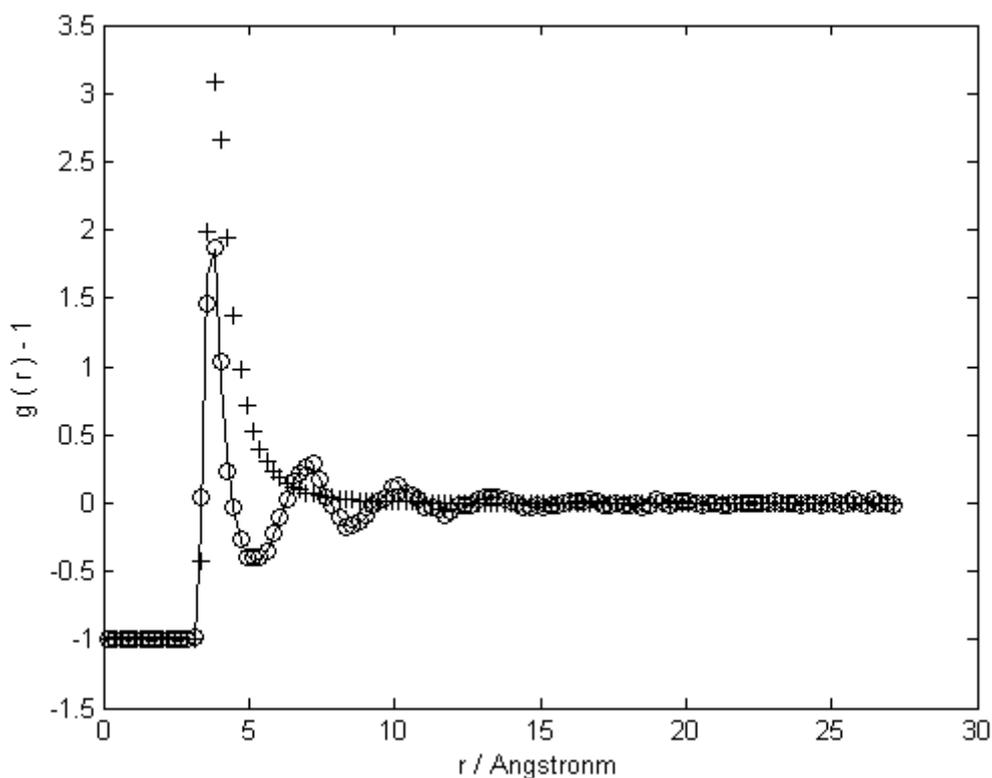


Figura 6.11: Inversão do $g(r)$ usando a rede regularizada (o). Os resultados estão comparados com a estimativa inicial (+) e função obtida via dinâmica molecular (-).

6.4- Conclusão

Neste trabalho a função de distribuição radial do argônio líquido foi invertida a partir de dados experimentais do fator de estrutura. Como a segunda é o espaço recíproco da primeira, matematicamente a inversão pode ser feita de forma analítica através da transformada de Fourier. No entanto, na presença de erros experimentais o problema se torna mal-colocado e a inversão usando esta metodologia é inviável.

Dessa forma foram escolhidos métodos numéricos para a recuperação do $g(r)$. As metodologias escolhidas foram a regularização de Tikhonov, a rede neural de Hopfield e a

rede regularizada. Para a resolução de problemas inversos é necessário fornecer uma estimativa inicial, e isto foi feito usando o $g(r)$ para o argônio gasoso, que possui uma determinação muito simples, uma vez que ela é o fator de Boltzmann da energia potencial do par argônio-argônio. Esta consideração pode ser feita pelo fato da interação de muitos corpos ser desprezada em sistemas com baixas densidades.

As funções obtidas usando os métodos mencionados forneceram resultados satisfatórios, pois continham as características necessárias para a função de distribuição radial. Em relação ao resultado obtido pela regularização de Tikhonov, a principal discrepância estava na região para pequenos valores de r , anteriores à primeira camada de solvatação. A rede de Hopfield forneceu uma função mais adequada. Se comparado aos resultados da dinâmica molecular, houve apenas uma diferença em relação à altura do primeiro pico. Este problema foi corrigido usando a rede regularizada. Ademais, ela forneceu os menores valores numéricos para a norma da solução e do resíduo. Apesar dos resultados satisfatórios, esta nova metodologia ainda deve ser testada na inversão de outros problemas para que a sua eficácia seja mais bem apreciada.

6.5 - Referências

1. J. N. Murrell e A. D. Jenkins, *Properties of Liquids and Solutions*, John Willey & Sons, New York, 1994.
2. H. Eyring e M. S. Jhon, *Significant liquid structures*, Wiley, New York, 1969.
3. J. E. Lennard-Jones e A. F. Devonshire, *Journal*, 1937, **53**, 163.
4. J. P. Hansen e I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Elsevier Science, 2006.
5. J. Kirkwood, *Journal of Chemical Physics*, 1939, **7**, 919-925.
6. D. A. McQuairre, *Statistical Thermodynamics*, University Science Books, New York, 1973.
7. J. L. Barrat e J. P. Hansen, *Basic concepts for simple and complex liquids*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
8. L. Verlet, *Physical Review*, 1967, **159**, 98-103.
9. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *Journal of Chemical Physics*, 1953, **21**, 1087-1092.
10. T. Fukasawa e T. Sato, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 3187-3196.
11. G. Fritz-Popovski, A. Bergmann e O. Glatter, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 5872-5880.
12. G. Fritz, *Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**, 214707(1-6).
13. J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel e S. H. Koenig, *Physical Review A*, 1973, **7**, 2130-2144.
14. G. Fritz-Popovski, *Journal of Chemical Physics*, 2009, **131**, 114902(1-6)
15. H. Ruppertsberg e H. J. Seaman, *Journal*, 1965, **20**, 104-109.
16. Y. Rosenfeld e G. Kahl, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1997, **9**, L89-L98.
17. A. P. Lyubartsev e A. Laaksonen, *Physical Review E*, 1995, **52**, 3730-3737.
18. P. Debye e H. Mencke, *Physik Zeits*, 1930, **33**, 593.

19. M. D. Johnson, P. Hutchinson e N. H. March, *Royal Society London, Serie-A*, 1964, **282**, 283.
20. U. Dahlborg, M. J. Kramer, M. Besser, J. R. Morris e M. Calvo-Dahlborg, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, **361**, 63-69.
21. N. S. Gingrich e C. W. Tompson, *Journal of Chemical Physics*, 1962, **36**, 2398-2340.
22. B. E. Kirstein e C. J. Pings, *Journal of Chemical Physics*, 1977, **66**, 5730-5756.
23. T. Pfleiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Todheide, B. Kirchner, H. Huber e H. E. Fischer, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **111**, 2641-2646.
24. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3 ed, Academic Press, San Diego, 2011.
25. T. Sumi, H. Imamura, T. Morita, Y. Isogai e K. Nishikawa, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 25492-25497.
26. M. Glantz, A. Hakansson, H. L. Mansson, M. Paulsson e L. Nilsson, *Langmuir*, 2010, **26**, 12585-12591.
27. A. Tardieu, S. Finet e F. Bonnete, *Journal of Crystal Growth*, 2001, **232**, 1-9.
28. A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf e P. Schurtenberger, *Nature*, 2004, **432**, 492-495.
29. D. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper e Row, New York, 1976.
30. T. Hill, *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*, Dover Publications, New York, 1956.
31. E. Thiele, *Journal of Chemical Physics*, 1963, **39**, 474-479.
32. M. S. Wertheim, *Physical Review Letters*, 1963, **10**, 321-323.
33. J. A. White, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **111**, 9352-9356.

Capítulo 7:

Considerações finais

Na presente tese foram realizados estudos de problemas diretos e inversos em química. Como auxílio nas soluções de alguns destes foi utilizada a análise sensitiva, que quantifica como os dados de entrada alteram uma propriedade calculada. Especificamente, foram estudados três problemas distintos: i) cálculo do segundo coeficiente do virial quântico a baixas temperaturas; ii) inversão da distribuição de fônons de sólidos a partir da capacidade calorífica; iii) inversão da função distribuição radial de líquidos a partir de dados de espalhamento de nêutrons.

O primeiro trabalho realizado nesta tese, que se caracteriza como um problema direto, foi a determinação do segundo coeficiente do virial quântico para o dímero de hélio a partir de um potencial recente do sistema. A baixas temperaturas uma abordagem clássica não é adequada para a descrição correta do sistema, portanto, nestas condições as propriedades termodinâmicas devem ser calculadas quanticamente. Os resultados obtidos teoricamente no cálculo do segundo coeficiente do virial se encontram dentro da incerteza experimental. A fim de se verificar a eficiência do potencial usado para a determinação da propriedade termodinâmica, foi realizada a análise sensitiva paramétrica do problema. Em outras palavras, verificou-se como a variação de alguns parâmetros afeta no valor final do segundo coeficiente do virial. A sensibilidade de todos os parâmetros diminuiu com o aumento da temperatura e as suas variações são maiores que a incerteza empregada na construção do potencial. De acordo com estas informações, pode-se concluir que o potencial utilizado é adequado na descrição do segundo coeficiente do virial quântico.

Os problemas inversos deste trabalho foram resolvidos usando a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield. A escolha destas duas metodologias se deu devido à versatilidade que elas possuem na solução de diferentes tipos de problemas inversos mal-colocados encontrados em química.

Além disso, o desenvolvimento de uma nova técnica foi apresentado nesta tese, a qual busca aliar as características e vantagens da rede neural Hopfield e da regularização de Tikhonov. Portanto, ela recebeu a denominação de rede regularizada. Os detalhes teóricos da nova metodologia foram apresentados no capítulo 3, bem como a sua aplicação em um problema numérico simples. Os resultados foram comparados com as inversões usando as outras técnicas, no entanto, os resultados obtidos não apresentaram uma melhora significativa. O objetivo principal para o desenvolvimento da rede regularizada foi a inversão da função de distribuição radial de líquidos. Devido às suas grandes oscilações, o parâmetro de regularização inserido à rede melhorou consideravelmente a qualidade da propriedade invertida. Apesar dos resultados satisfatórios, a técnica desenvolvida precisa de

ser testada em outros trabalhos para que a sua eficiência seja avaliada. Uma situação em que esta metodologia deve ser testada futuramente é no problema inverso da capacidade calorífica. Os resultados deverão ser comparados com aqueles obtidos pelos métodos tradicionais na inversão de problemas mal-colocados, como a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield.

Em relação ao problema inverso da distribuição de fônons de sólidos a partir de dados da capacidade calorífica, são encontradas na literatura algumas alternativas analíticas para a resolução do problema. Entretanto, todas são instáveis e não apresentam fins práticos. Dessa forma, torna-se necessário o emprego de soluções numéricas para o problema. Especificamente, neste trabalho foi invertida a distribuição de fônons do alumínio usando a regularização de Tikhonov e a rede neural de Hopfield. Como estimativa inicial, foi usada a distribuição de fônons experimental do metal, a qual não reproduz a capacidade calorífica dentro do erro experimental. Por outro lado, o valor invertido reproduz a propriedade termodinâmica dentro do erro experimental, dessa forma, foi possível concluir que a metodologia utilizada na solução de problemas inversos pode ser usada para refinar uma propriedade experimental. Ademais, a partir da nova distribuição de frequências outras propriedades termodinâmicas foram calculadas, como entropia e a energia livre de Gibbs. Estes resultados estão de acordo com os experimentais. Além disso, foi procedida a análise sensitiva funcional a fim de identificar em quais regiões de frequência e temperatura o cálculo da capacidade calorífica apresenta maior sensibilidade. Tais regiões foram as frequências de Einstein e Debye.

Por fim, foi estudado a inversão da função de distribuição radial do argônio líquido a partir do seu fator de estrutura, que é obtido a partir de medidas de espalhamento. A importância da função da distribuição radial no estudo de líquidos se dá devido a sua capacidade de fornecer uma descrição completa no estudo deste estado. Como estimativa inicial, foi empregada a função de distribuição radial do argônio gasoso, que é simplesmente o fator de Boltzmann da energia potencial. A inversão foi feita usando a rede neural de Hopfield, a regularização de Tikhonov e a rede regularizada, metodologia desenvolvida nesta tese. A inversão utilizando as duas primeiras metodologias foi satisfatória, no entanto, apresentaram alguns problemas, sobretudo na inversão das regiões próximas ao primeiro pico da função de distribuição radial. Utilizando a rede regularizada, tais problemas foram resolvidos, além de observar uma diminuição considerável na norma da solução.

Como atualmente a maior parte dos problemas inversos em líquidos está relacionada com a inversão de função de distribuição radial e da energia potencial de macromoléculas

em soluções, o próximo passo é testar as técnicas usadas neste trabalho nas inversões destes sistemas. No entanto, para que este tipo de problema seja abordado é necessário que a equação de Ornstein-Zernike seja resolvida para a determinação da energia potencial destes sistemas. Portanto, a continuação deste trabalho de problemas inversos em líquidos reside em estudar as soluções empregadas para a solução desta equação.

Apêndice A:

Método Renormalizado de Numerov

A.1- Método de Numerov

O método de Numerov é uma alternativa numérica para a resolução de equações diferenciais unidimensionais dadas pela forma^{1,2}

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = U(x) + V(x) \quad (\text{A.1.1})$$

Pode-se observar que a equação de Schrödinger apresenta esta mesma forma, sendo, por exemplo, a parte cinética dada por $U(x)$ e parte potencial, juntamente com o ser termo centrífugo, por $V(x)$. Os termos cinético e potencial da equação podem ser dados juntamente pela forma

$$Q(x) = \frac{2\mu}{h^2}(E - V(x)) \quad (\text{A.1.2})$$

Dessa forma a equação (A.1.1) torna-se

$$\left(\frac{d}{dx^2} + Q(x) \right) \psi(x) = 0 \quad (\text{A.1.3})$$

Para representar o problema de uma maneira genérica será utilizado como referência a coordenada x , entretanto, o mesmo pode ser resolvido em função da coordenada radial r .

Considerando como h um passo discreto da integração, a solução da equação (A.1.3) pode ser feita fazendo a soma de $\psi(x+h)$ com $\psi(x-h)$ e expandindo o resultado em uma série de Taylor. Dessa forma tem-se a seguinte expressão a ser resolvida

$$[1 - T(x+h)]\psi(x+h) - [2 + 10T(x)]\psi(x) + [1 - T(x-h)]\psi(x-h) = 0 \quad (\text{A.1.4})$$

Sendo $T(x) = -h^2Q(x)/12$. Dessa forma, dado os termos $\psi(x-h)$ e $\psi(x)$ é possível calcular o termo subsequente, ou seja, $\psi(x+h)$.

A.2- Método renormalizado de Numerov

Em 1977 Johnson propôs alterações no método apresentado na seção anterior a fim de torna-lo mais eficiente. Para isso foi introduzida as seguintes transformações, sendo a primeira delas dada por³

$$F(x) = [1 - T(x)]\psi(x) \quad (\text{A.2.1})$$

Com isso, a equação (A.1.4) torna-se

$$F(x+h) - [1 - T(x)]^{-1} [2 + 10T(x)]F(x) + F(x-h) = 0 \quad (\text{A.2.2})$$

A outra transformação é feita definido a razão entre as funções $F(x)$, ou seja

$$R(x) = F(x+h)[F(x)]^{-1} \quad (\text{A.2.3})$$

Substituindo a nova transformação em (A.2.2) tem-se a expressão final do método renormalizado de Numerov

$$R(x) = [1 - T(x)]^{-1} [2 + 10T(x)] - [R(x-h)]^{-1} \quad (\text{A.2.4})$$

De acordo com estes passos, observa-se que o método aqui apresentado possui duas vantagens em relação ao original. A primeira delas consiste na necessidade de apenas uma estimativa inicial referente à $\psi(x-h)$ para a determinação de $\psi(x)$ e dos valores subsequentes. A segunda vantagem, e a que garante a grande eficiência do método, é a definição dada por (A.2.3), neste caso é propagado a razão entre as funções $F(x-h)$ e $F(x)$, tornando a solução da equação diferencial bastante suave, visto que estas funções são renormalizadas em cada passo da integração.

A utilização do método renormalizado de Numerov para o espalhamento quântico é feito propagando a equação diferencial até o ponto em que o potencial efetivo (potencial interatômico e centrífugo) torna-se desprezível. A partir daí, a solução da equação de Schrödinger é dado pela combinação linear das funções de Ricatti-Bessel, que na sua forma assintótica são dadas por

$$j_l = \text{sen} \left(kx - \frac{\pi l}{2} + \eta_l \right) \quad (\text{A.2.5})$$

$$g_l = \cos\left(kx - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right) \quad (\text{A.2.6})$$

Observando estas funções percebe-se que a o momento angular manifesta-se na função de onda como uma fase acumulada. Além do termo centrífugo, as funções acima também apresentam um termo η_l proveniente da interação do potencial interatômico.

A.2- Referências

1. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5 ed, 1990.
2. J. Gonzalez and D. Thompson, *Computers in Physics*, 1997, **11**, 514-515.
3. B. R. Johnson, *Journal of Chemical Physics*, 1977, **67**, 4086-4093.

Apêndice B:

Trabalhos publicados



Quantum Second Virial Coefficient Calculation for the ^4He Dimer on a Recent Potential

Éderson D'Martin Costa,^a Nelson H. T. Lemes,^a Márcio O. Alves,^b
Rita C. O. Sebastião^b and João P. Braga^{*b}

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Alfenas,
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700, Centro, 37130-000 Alfenas-MG, Brazil.

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais,
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, 31270-010 Belo Horizonte-MG, Brazil.

Este trabalho concentra-se no cálculo do segundo coeficiente virial quântico, a partir de um potencial desenvolvido recentemente. Este coeficiente foi determinado com 4-5 algarismos significativos na faixa de temperatura de 3 a 100 K. Nossos resultados estão dentro do erro experimental. Três contribuições para o valor total deste coeficiente são o espalhamento quântico (contribuição de estados no contínuo), o estado ligado (contribuição de estados discretos) e o gás ideal quântico; discutimos estas contribuições separadamente. A contribuição mais importante é do espalhamento quântico, enquanto que as contribuições menores são dos estados discretos. Uma análise da sensibilidade foi realizada em função da temperatura para um parâmetro na região de curto alcance do potencial e para três parâmetros na região de longo alcance do potencial. Para ambas as temperaturas consideradas, 10 e 100 K, o coeficiente de dispersão C_6 foi o mais significativo, e o termo dispersão C_{10} foi o menos significativo para o resultado total. Em geral, a precisão exigida para descrever os potenciais diminui com o aumento da temperatura. A precisão total e a relação dos parâmetros com os erros experimentais são discutidas.

This paper focuses on the calculation of the quantum second virial coefficient, under a recently developed potential. This coefficient was determined to within 4-5 significant figures in the temperature range from 3 to 100 K. Our results are within experimental error. The three contributions to the overall value of the coefficient are the quantum scattering (continuum state contribution), the bound state (discrete state contribution) and the quantum ideal gas; we discuss these contributions separately. The most significant contribution is from the scattering states, whereas the smaller contributions are from the discrete states. A sensitivity analysis was performed as a function of temperature for one parameter in the short-range region of the potential and for three parameters in the long-range regions of the potential. For both temperatures considered, 10 and 100 K, the C_6 dispersion coefficient was the most significant, and the C_{10} dispersion term was the least significant to the overall result. In general, the precision required to describe the potential decays as the temperature increases. The overall accuracy and the relationship of the parameters to the experimental errors are discussed.

Keywords: quantum virial, helium-helium, scattering phase shift.

Introduction

A quantum second virial coefficient calculation provides important information that is necessary for analyzing model potentials, for this calculation involves low temperature data.¹ These potential energy function can be obtained by a direct procedure, such as fitting parameters to experimental data, or, conversely, by

an inverse problem treatment, in which experimental properties are treated first.²⁻⁵ The potential refinement is very important in chemistry and is performed whenever new reliable data become available. Accurate values of helium properties, such as the low-temperature experimental virial coefficient, can be determined⁶⁻⁸ and experimental $^4\text{He}_2$ dimers can be identified.⁹⁻¹⁵ Thus, a comparison between theory and experiment is an important test for the quality of the interatomic He potential.

*e-mail: jpbaga@netuno.icc.ufmg.br

Radial distribution function from x-ray scattering data: the inverse problem

Cayo E. M. Gonçalves* (PG)¹, Marcio O. Alves (PG)¹, João P. Braga (PQ)¹, Nelson H. T. Lemes² (PQ)

*cayoquimica@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

²Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas.

Keywords: Inverse problems, radial distribution function, Hopfield neural network, Tikhonov regularization, SVD.

INTRODUCTION

To better describe and understand any system it is important to know its structure. Depending on the quality of the structure data, several other informations about the system can be inferred, such as the potential field¹. Thus is fundamental to have an accurate data, with the minimal error². But when it comes to describe the structure of a liquid system, one may have some difficulties due to the very nature of a liquid, and also because of the accuracy of the available data. One of the ways to represent the structure of a system, and particularly useful to liquids, is the Radial Distribution Function (RDF, or $g(r)$), that counts the number of particles radially spread around a center. The RDF can be calculated from molecular dynamics simulations, for example, but can also be obtained from other proprieties that can be experimentally determined, such as x-ray or neutron scattering^{3,4}.

To retrieve theoretical information from experimental data is called an inverse problem. Since the problem of inverting the RDF from experimental scattering data is a rank deficient case, powerful mathematical methods are required to solve it, and two different ones will be used and compared in the present work, applied to a liquid aluminum simulated system, The Singular Value Decomposition (SVD) and the Hopfield Neural Network (HNN).

RESULTS AND DISCUSSION

The $g(r)$ original data was obtained from Ruppertsberg and Seemann work³, and from that the related scattering intensity, $i(q)$, in which q is the scattering vector, was simulated using equation 1 and the results are shown in figure 1. Then a random noise was inserted into $i(q)$, simulating an experimental error, and so that this one could be inverted by SVD method to obtain the inverted RDF. Figure 2 compares the result from our inversion with the original $g(r)$ data. The HNN inversion is being implemented in the present moment.

$$i(q) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (1)$$

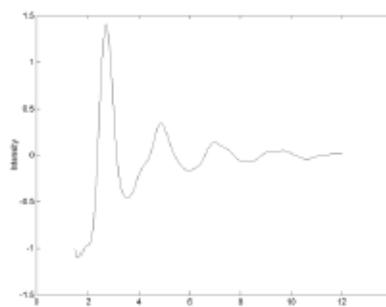


Figure 1. Simulated intensity of liquid aluminum at 670 °C
Lol man

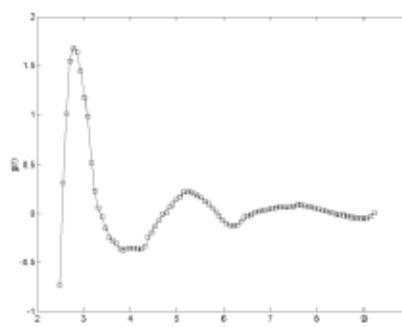


Figure 2. Result from the inversion by SVD (full line) compared with the original $g(r)$ (squares).

CONCLUSIONS

The SVD inversion returned a very good result, due to the fact that the original data was simulated. The HNN result is expect to be even better, allowing the inversion to work with noisy data.

ACKNOWLEDGMENTS

Thanks to CNPq and FAPEMIG

¹Braga, J. P.; de Almeida, M. B.; Braga, A. P.; Belchior, J. C.; *Chem Phys.*, 260, 347, (2000).

²Bandad, M.; Alavi, S.; Najafi, B.; Keshavarzi, E.; *Chem Phys.*, 325, 554, (2006).

³Ruppertsberg, H. and Seemann, H. J.; *Z. Naturforsch.*, 20a, 104, (1965).

⁴Yamell, J. L.; Katz, M. J.; Wenzel, R. G.; Koenig, S. H.; *Phys. Rev. A*, 7, 2130, (1973).

Refining the phonon density of states from heat capacity

Márcio Oliveira Alves (PG)¹, Ederson D’Martin Costa (PG)², Nelson Henrique Teixeira Lemes (PQ)², João Pedro Braga (PQ)¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.

²Instituto de Química, Universidade Federal Alfenas, Alfenas, Minas Gerais.

Keywords: Phonon DOS, heat capacity, refining, Hopfield network

INTRODUCTION

The relation between the phonon density of states (DOS) and the heat capacity has an important role in the history of the physics of condensed matter, mainly due to the Einstein’s work in the beginning of the twenty century. The interest in this field increased along the years, since the knowledge of the phonon DOS gives a helpful understanding about the solid state features. Therefore, it is necessary to find alternatives ways to obtain this property. It can be done in a theoretical scheme, using *ab initio* calculations or experimentally using x-ray or neutron scattering data.

Usually, the experimental phonon DOS does not reproduces the heat capacity with an acceptable error. An alternative way to handle this problem is refine the phonon DOS from heat capacity using an inverse methodology. Since the problem is ill-posed, traditional methods like least squares are not useful. Some powerful techniques to solve ill-posed inverse problems are the Tikhonov regularization, singular value decomposition and Hopfield neural network.²

METHODS

The relation between heat capacity $C_V(T)$ and phonon DOS $g(\nu)$ is given by

$$C_V(T) = \int_0^\infty \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{(h\nu/k_B T)}}{(1 - e^{(h\nu/k_B T)})^2} g(\nu) d\nu$$

with k_B and h the Boltzmann and Planck constants respectively.

The Hopfield neural network was used to improve the experimental phonon DOS. In this approach the $g(\nu)$ is amended by decreasing the error between the calculated heat capacity and the experimental value of this property. When the error stops to decrease the $g(\nu)$ function has been inverted and refined.

RESULTS AND DISCUSSION

Metallic copper was chosen as prototype. Its experimental data for heat capacity and the phonon DOS were taken for Giauque³ and Flinn⁴.

The $g(\nu)$ original and refined are shown in Figure 1. Table 1 shows the relation between the heat capacity calculated using the original and modified phonon DOS. The results were also compared with the experimental value.

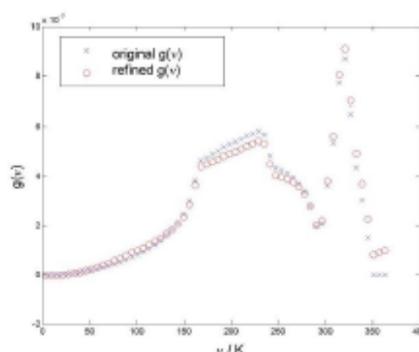


Figure 1. Original (blue crosses) and refined (red circles) phonon DOS.

Table 1. Comparison between experimental value of heat capacity (in units $J mol^{-1} K^{-1}$) and the calculated using the original and refined phonon DOS.

T/K	Experimental	Original	Refined
15	0.17	0.16	0.17
20	0.477	0.432	0.469
25	0.975	0.930	0.984
30	1.72	1.68	1.73
35	2.66	2.64	2.68
40	3.77	3.77	3.77
45	4.978	4.989	4.970
50	6.237	6.253	6.207
60	8.655	8.737	8.654

CONCLUSIONS

The Hopfield neural network provided goods results for improving the $g(\nu)$. Using the experimental data for heat capacity as reference, this new function yielded better values for this property in comparison the original phonon DOS.

ACKNOWLEDGMENTS

We would to thank to CNPq and CAPES for financial support.

¹ Wallace, D.C. *Statistical Physics of Crystal and Liquids* (World Scientific Publishing Company, 2002).

² N. H. T. Lemes, E. Borges and J. P. Braga *J.Braz. Chem.Soc.* **18**, 1342-1347 (2007).

³ W. F. Giauque and P. F. Meads. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1897-1901 (1941).

⁴ P. A. Flinn, G. M. McMannus and J. A. Rayne *Phys. Rev.* **123**, 809-812 (1961).

Phonon density of states from the experimental heat capacity: an improved distribution function for solid aluminium using an inverse framework

Éderson D'M. Costa · Nelson H. T. Lemes ·
Márcio O. Alves · João P. Braga

Received: 12 February 2014 / Accepted: 17 June 2014 / Published online: 2 August 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract In this study it is reported the retrieval of the phonon density of states for solid aluminium from the temperature dependent heat capacity, the inverse heat capacity problem. The singularity in this ill posed problem was removed by the Tikhonov approach with the regularization parameter calculated as the L curve maximum curvature. A sensitivity analysis was also coupled to the numerical inversion. For temperatures ranging from 15 K to 300 K the heat capacity results, calculated from the inverted phonon density of states, yields an average error of about 0.3 %, within the experimental errors that ranged from 2 % to 3 %. The predicted entropy, enthalpy and Gibbs free energy are also within experimental errors.

Keywords Density of states · Heat capacity · Solid state · Physical chemistry · Tikhonov regularization

Introduction

Classical statistical mechanics theory states that the molar heat capacity of solids shall have the same value, 24.942J

mol⁻¹ K⁻¹ (the Dulong-Petit law), a result which is in good agreement with experimental data at higher temperatures [1]. However, this behaviour is in contrast with that observed for low temperatures experimental data. The discrepancies between the classical theory and experiment data at low temperatures were qualitatively explained in 1907 by Einstein [2], who took into account a quantum vibrational model with a single frequency.

Further theoretical developments were reported by Debye in 1912 [1, 3, 4] to explain the heat capacity behaviour at the low temperatures limit. Debye suggested a continuous distribution of vibrational modes in the form, $g(\nu) = \alpha\nu^2$ with a cut-off at a maximum frequency ν_m and a normalization constant of α . In models developed by Einstein and Debye the heat capacity can be obtained as a direct problem, by integrating a model phonon distribution function over the frequency.

This phonon density of states (i.e. the number of oscillators in the frequency interval ν and $\nu + d\nu$) is typically measured by X-ray [5] or inelastic neutron scattering [6]. The phonon density of states can also be obtained by *ab initio* calculation such as in the density functional theory (DFT) [7]. However, the determination of $g(\nu)$ from experimental thermodynamic data is considered an inverse problem. The phonon density of states and heat capacity are connected by Fredholm's integral form of the first order, a well known ill posed problem [8].

The inverse heat capacity problem can be formally solved in analytical form, which was first described by Montroll [9], and subsequently investigated by other authors [10–13]. Analytical solutions have been obtained by Fourier transforms [9, 10], in which the density of the vibration modes can be solved by double complex integrals of heat capacity data. The exact closed-form solution is not of practical significance, because the integrand is unstable. The Möbius

This paper belongs to Topical Collection Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT2013)

E. D'M. Costa · N. H. T. Lemes
Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas,
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 700 - Centro, Alfenas/MG, 37130-
000, Brazil
e-mail: nelson.lemes@unifal-mg.edu.br

M. O. Alves (✉) · J. P. Braga
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais,
Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte/MG,
31270-010, Brazil
e-mail: marcio28oa@yahoo.com.br

Implementação do parâmetro de regularização à rede neural de Hopfield para a solução de problemas inversos em química

Márcio Oliveira Alves^{*1,2}, Cayo Emilio Monteiro¹, João Pedro Braga¹, Nelson Henrique Teixeira Lemes³

¹Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos 6627, 31270-901, Belo Horizonte, MG

²Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Unidade Contagem, Avenida Doutor Antônio Chagas Diniz 655, 32210-160, Contagem, MG

³Universidade Federal de Alfenas, Rua Gabriel Monteiro da Silva 700, 37130-000, Alfenas MG

*e-mail: marcioalves@deii.cefetmg.br

Palavras chave: Problema inverso, rede neural de Hopfield, parâmetro de regularização, função de distribuição radial.

INTRODUÇÃO

A obtenção de informações microscópicas a partir de dados experimentais é de extrema importância na química. Quando o estudo é realizado desta forma ele é denominado problema inverso. Entre as metodologias empregadas para a solução deste tipo de problema está a rede neural de Hopfield, processo que simula o comportamento do cérebro humano buscando diminuir a diferença entre um dado experimental e a mesma propriedade calculada. Em outras palavras, a propriedade que se deseja inverter é determinada quando a norma do resíduo atinge um valor mínimo¹.

No entanto, para que os valores da propriedade invertida não possuam grandes oscilações é desejável que a norma da solução apresente também um valor pequeno. Com isso, baseando-se na regularização de Tikhonov², será adicionado ao algoritmo da rede um parâmetro de regularização que busca encontrar um valor ótimo entre as normas da solução e do resíduo.

Como teste desta metodologia, será invertida a função de distribuição radial (propriedade microscópica) do argônio líquido a partir do seu fator de estrutura (propriedade experimental). A propriedade invertida é de grande importância no estudo de líquidos, pois determina completamente a estrutura molecular deste tipo de sistema³.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Numa abordagem direta a função de distribuição radial $g(R)$ fornece o fator de estrutura $S(Q)$ pela relação

$$S(Q) - 1 = 4\pi n_0 \int_0^\infty r^2 (g(R) - 1) \left(\frac{\sin QR}{QR} \right) R dR \quad (01)$$

Sendo R a coordenada relativa entre duas partículas do líquido, Q o fator de estrutura e n_0 o número de densidade. Em uma representação geral, a solução do problema inverso consiste em propagar a seguinte equação diferencial

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = K^T K \xi + K^T S - \lambda \xi + \lambda (I + H_1 + H_2) \xi$$

Sendo K a representação matricial do kernel de integração em (01). ξ e S representam respectivamente o vetor com os dados do $g(R)$ e $S(Q)$. O parâmetro de regularização é dado por λ e pode ser encontrado por um procedimento determinado curva L que otimiza os valores da norma da solução e do resíduo².

Usando dados experimentais do trabalho de Yamell et al.³ a função de distribuição radial do argônio líquido foi invertida usando a rede de Hopfield com e sem o parâmetro de regularização. Os resultados estão

apresentados na figura 1 e foram comparados com os obtidos por dinâmica molecular³.

As oscilações na função $g(R)$ podem ser interpretadas como as camadas de solvatação no líquido de acordo com a coordenada R . Os resultados da inversão, a principal discrepância se encontra no primeiro pico. Em relação ao $g(R)$ invertido a partir da rede com o parâmetro de regularização a função obtida se encontra na figura 2, pode-se observar que o resultado se adequa melhor aos dados obtidos por dinâmica molecular, sobretudo no primeiro pico.

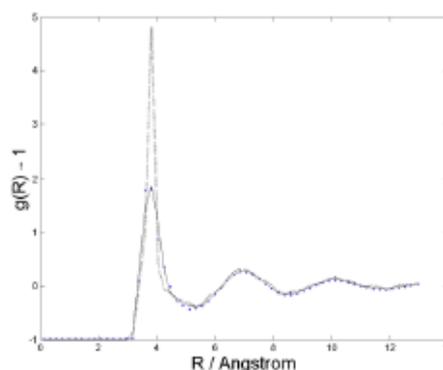


Figura 1. $g(R)$ invertido (contínua) sem o parâmetro de regularização. $g(R)$ obtido por dinâmica molecular (pontos)³.

CONCLUSÕES

A introdução do parâmetro de regularização à rede de Hopfield melhorou consideravelmente a qualidade da propriedade invertida, tornando-a mais próxima do valor adequado.

AGRADECIMENTOS

Gostariamos de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Lemes, N.H.T.; Borges, E. e Braga, J.P., *J. Bras.Chem. Soc.* 2007, 18, 1342.
- Braga, J.P.; *J. Math. Chem.* 2001, 29, 151
- Yamell, J.L.; Katz, M.J.; Wenzel, R.G. e Koenig, S.H. *Phys. Rev.A.* 1973, 7, 2130