

UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
ALFENAS

ÉDERSON D'MARTIN COSTA

PROBLEMAS INVERSOS EM  
TERMODINÂMICA: TRATAMENTO  
QUÂNTICO E SEMICLÁSSICO

Alfenas/MG  
2013

**ÉDERSON D’MARTIN COSTA**

**PROBLEMAS INVERSOS EM  
TERMODINÂMICA: TRATAMENTO  
QUÂNTICO E SEMICLÁSSICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química. Orientador: Prof. Dr. Nelson Henrique Teixeira Lemes (UNIFAL). Co-orientador: Prof. Dr. João Pedro Braga (UFMG).

Alfenas/MG  
2013

Costa, Éderson D'Martin.

Problemas inversos em termodinâmica: tratamento quântico e semiclássico / Éderson D'Martin Costa. - 2013.

59 f. -

Orientador: Nelson Henrique Teixeira Lemes.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2013.

Bibliografia.

1. Calor Específico. 2. Fônons. 3. Tikhonov, A. N.. 4. Hélio.  
5. Coeficientes Viriais. I. Lemes, Nelson Henrique Teixeira. II. Título.

CDD: 541.3

ÉDERSON D'MARTIN COSTA

PROBLEMAS INVERSOS EM  
TERMODINÂMICA: TRATAMENTO  
QUÂNTICO E SEMICLÁSSICO

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 22/02/2013

Prof. Dr. Nelson Henrique Teixeira Lemes

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão

Instituição: UFMG-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. José Paulo Carvalho dos Santos

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: 

*Dedico aos meus pais,  
e àquela a quem minha alma ama.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nelson Henrique Teixeira Lemes, pela orientação, pela oportunidade, pelos ensinamentos, pelo incentivo, e sobretudo, pela amizade;

Ao Prof. Dr. João Pedro Braga, pela co-orientação, pelos ensinamentos, pelo incentivo e pela amizade;

Ao Prof. Dr. Luciano Sindra Virtuoso e toda equipe do Grupo de Pesquisa em Química de Colóides da Unifal, em especial ao colega Bruno Giordano Alvarenga, por compartilhar dos desafios;

Por fim, agradeço a CAPES pelo suporte financeiro.

## RESUMO

A dissertação apresenta a otimização da densidade de estados de fônons experimental do alumínio para se descrever o comportamento da capacidade calorífica em função da temperatura e outras propriedades termodinâmicas obtidas experimentalmente. A conexão da capacidade calorífica,  $C_V$ , e a densidade de estados de fônons,  $g(\nu)$ , se dá por uma equação integral de Fredholm de primeira ordem, o que implica que a obtenção de  $g(\nu)$  a partir de  $C_V$  será um problema mal-colocado. Utilizou-se a Regularização de Tikhonov para se refinar a densidade de estados de fônons experimental. No capítulo 3 aborda-se o cálculo do segundo coeficiente do virial quântico para um potencial recente do sistema He-He. O tratamento quântico permitiu a comparação dos dados calculados com resultados experimentais em temperaturas próximas a 10 K, temperatura onde os efeitos quânticos são importantes. O estudo foi realizado para verificar a qualidade do potencial. No capítulo 4 estudou-se a sensibilidade do segundo coeficiente do virial em relação ao potencial interatômico para temperaturas abaixo de 100 K, o método semiclássico foi utilizado. Buscou-se a melhor região dos dados do segundo coeficiente do virial para se refinar um potencial interatômico entre 2 e 5 angstrom. O problema inicialmente não-linear foi linearizado pelo método da análise sensitiva funcional, e assim representado, pode ser investigado. Neste caso, explorou-se a Regularização de Tikhonov para se obter uma solução apropriada para o potencial interatômico.

Palavras-chaves: Segundo coeficiente do virial. Potencial interatômico. Capacidade calorífica. Densidade de estados de fônons. Problemas inversos. Análise sensitiva. Regularização de Tikhonov.

## ABSTRACT

This dissertation shows the optimization of experimental phonon density of states for aluminum, to describe the behavior of heat capacity versus temperature as well as other experimentally obtained thermodynamic properties. The connection between heat capacity,  $C_V$ , and phonon density of states,  $g(\nu)$ , is given by a Fredholm first order integral equation, which means that obtaining  $g(\nu)$  from  $C_V$  will be an ill posed problem. We used the Tikhonov regularization to refine the experimental phonons density of states. In chapter 3 the calculation of the quantum second virial coefficient is discussed for a recent potential of the He–He system. The quantum treatment allowed the comparison of the calculated data with the experimental results at temperatures around 10 K ; temperatures where quantum effects are important. The study was conducted to verify the quality of this potential. In chapter 4 the sensitivity of the second virial coefficient was studied in relation to the interatomic potential for temperatures below 100 K, the semiclassical method was used. The best data region of the second virial coefficient was sought, to refine the interatomic potential within 2 and 5 angstroms. The originally nonlinear problem was linearized by the functional sensitivity analysis method and, represented in this way, could be investigated. In this case, the Tikhonov regularization was explored to give an appropriate solution to the interatomic potential.

Key words: Second virial coefficient. Interatomic potential. Heat capacity. Phonon density of states. Inverse Problems. Sensitivity analysis. Tikhonov regularization.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	– Densidade de estados para o alumínio, normalizada para $3N_A$ . . .	20
Figura 2.2	– Capacidade calorífica como uma função da temperatura. (○) Valores experimentais de Giauque e Meads. (—) Valores calculados a partir da densidade de estados obtida do trabalho de Walker. . .	20
Figura 2.3	– Propriedades termodinâmicas calculadas a partir da densidade de estados obtida do trabalho de Walker em comparação com os dados experimentais de Giauque e Meads. (○) Entropia experimental. (—) Entropia calculada. (□) $(H - H_0^0)/T$ experimental. (-----) $(H - H_0^0)/T$ calculada. (△) $-(G - H_0^0)/T$ experimental. (.....) $-(G - H_0^0)/T$ calculada. . . . .	22
Figura 2.4	– Densidade de estados obtida pela Equação 2.4, inversa de Moore-Penrose. . . . .	23
Figura 2.5	– Densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov a partir de uma aproximação inicial. (—□—) Aproximação inicial. (—*—) Densidade de estados otimizada. . . . .	23
Figura 2.6	– Diferença entre a densidade de estados inicial e a densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov. . . . .	24
Figura 2.7	– Norma da solução e norma do resíduo, ambos na forma logarítmica, para valores de $\lambda$ entre $10^{-30}$ a $10^{-24}$ . . . . .	24
Figura 2.8	– Capacidade calorífica como uma função da temperatura. (○) Valores experimentais de Giauque e Meads. (—) Valores calculados a partir da densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov. . . . .	25
Figura 2.9	– Propriedades calculadas a partir da densidade de estados otimizada. (○) Entropia experimental. (—) Entropia calculada. (□) $(H - H_0^0)/T$ experimental. (-----) $(H - H_0^0)/T$ calculada. (△) $-(G - H_0^0)/T$ experimental. (.....) $-(G - H_0^0)/T$ calculada. . . . .	27
Figura 3.1	– Potenciais interatômicos. (—○—) Potencial de Lennard-Jones. (—*—) Potencial de Varandas. (—□—) Diferença entre os dois potenciais, $E_p^{LJ} - E_p^{Var}$ . . . . .	37
Figura 3.2	– Deslocamento de fase na faixa de momento angular de $l = 0$ até $l = 12$ . (—) Utilizando o potencial de Varandas. (-----) Utilizando o potencial Lennard-Jones. . . . .	38
Figura 3.3	– Somas $G(q)$ . (—) Utilizando o potencial de Varandas. (-----) Utilizando o potencial de Lennard-Jones. . . . .	39

Figura 3.4	–	Comportamento da função integrada $g(q)$ para grandes valores de $q$ utilizando o potencial de Varandas, $T = 30$ K. . . . .	39
Figura 4.1	–	Segundo coeficiente do virial. (○) Valores experimentais obtidos da referência Dymond (2002), <sup>18</sup> as barras de erro representam o erro experimental. (—) Modelo clássico. (-----) Aproximação semiclássica, correção de terceira ordem. (.....) Quântico exato. . . . .	51
Figura 4.2	–	Efeito das correções quânticas adicionadas ao segundo coeficiente do virial. (○) Valores experimentais obtidos da referência Dymond (2002), <sup>18</sup> as barras de erro representam o erro experimental. (—) Modelo clássico. (-----) Correção de primeira ordem. (linha tracejada e pontilhada) Correção de segunda ordem. (.....) Correção de terceira ordem, aproximação semiclássica. . . . .	52
Figura 4.3	–	Termos de correção quântica para o segundo coeficiente do virial. Os termos $B_q^{(1)}$ , $B_q^{(2)}$ e $B_q^{(3)}$ estão multiplicados pelas constantes apropriadas mostradas na Equação 4.2. . . . .	53
Figura 4.4	–	Matriz sensibilidade em termos relativos para o potencial modificado com uma correção quântica . . . . .	54
Figura 4.5	–	(—) Potencial de Varandas. (—○—) Potencial modificado. (—*—) Potencial recuperado, $\lambda = 10, 5$ . . . . .	55
Figura 4.6	–	Diferença entre os potenciais modificado e recuperado. . . . .	55
Figura 4.7	–	(□) Calculado com o potencial de Varandas. (--○--) Calculado com o potencial modificado. (--*--) Calculado com o potencial recuperado, $\lambda = 10, 5$ . . . . .	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	–	Capacidades caloríficas calculadas do alumínio em comparação com os resultados experimentais de Giaouque e Meads. . . . .	21
Tabela 2.2	–	Capacidades caloríficas calculadas do alumínio a partir da densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov em comparação com os resultados experimentais de Giaouque e Meads. . . . .	26
Tabela 3.1	–	Parâmetros para o potencial descrito por Varandas, todas as quantidades estão em unidades atômicas. . . . .	36
Tabela 3.2	–	Termos de contribuição para o segundo coeficiente do virial utilizando o potencial de Varandas, unidades em $\text{cm}^3\text{mol}$ . . . . .	40
Tabela 3.3	–	Segundo coeficiente do virial para o $^4\text{He}$ a baixas temperaturas, $\Delta B = B_{\text{cal}} - B_{\text{exp}}$ , em que $B_{\text{cal}}$ é o segundo coeficiente do virial calculado com o potencial de Varandas. . . . .	41
Tabela 3.4	–	Segundo coeficiente do virial para o $^4\text{He}$ a baixas temperaturas. . . . .	42
Tabela 4.1	–	Termos de correção quântica para o segundo coeficiente do virial utilizando o potencial de Varandas, unidades em $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ . . . . .	53

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>12</b>
1.1	Justificativas	13
1.2	Objetivos	14
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REFINAMENTO DA DENSIDADE DE ESTADOS DE FÔNONS DE SÓLIDOS CRISTALINOS</b>	<b>16</b>
2.1	Introdução	16
2.2	Metodologia	17
2.2.1	Cálculo das capacidades caloríficas	17
2.2.2	Cálculo das propriedades termodinâmicas	18
2.2.3	Regularização de Tikhonov	18
2.3	Resultados e Discussão	20
2.3.1	Cálculo das capacidades caloríficas	20
2.3.2	Otimizando o espectro: Regularização de Tikhonov	22
2.4	Conclusão	27
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>29</b>
<b>3</b>	<b>CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL QUÂNTICO: UM TESTE PARA UM RECENTE POTENCIAL DO SISTEMA He–He</b>	<b>31</b>
3.1	Introdução	31
3.2	Metodologia	32
3.2.1	Método da fase variável	32
3.2.2	O método de ondas parciais	34
3.2.3	Coefficiente do virial quântico	34
3.2.4	Função energia potencial	35
3.3	Resultados e Discussão	37
3.3.1	Estado ligado	37
3.3.2	Segundo coeficiente do virial quântico exato	38
3.4	Conclusão	42
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>INVERSÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL SEMICLÁSSICO</b>	<b>47</b>
4.1	Introdução	47
4.2	Metodologia	48
4.2.1	Segundo coeficiente do virial calculado	48

4.2.2	Análise sensitiva . . . . .	49
<b>4.3</b>	<b>Resultados e Discussão . . . . .</b>	<b>51</b>
4.3.1	Cálculos do segundo coeficiente do virial . . . . .	51
4.3.2	Inversão do Potencial . . . . .	54
<b>4.4</b>	<b>Conclusão . . . . .</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A descrição dos fenômenos da natureza pode ser representada de forma matemática como  $K(f) = g$ , em que  $g$  representa alguma quantidade observável relacionada com a causa,  $f$  a quantidade relacionada com o efeito e  $K$  um operador que relaciona as quantidades  $f$  e  $g$ . O operador  $K$  pode ser um operador linear ou não linear, podendo ser do tipo integral, equação diferencial, equação de autovalor, ou outra função que relacione as quantidades.<sup>1</sup> O problema direto consiste em encontrar  $g$  a partir de  $K$  e  $f$ , em contrapartida, a busca de  $f$  a partir de  $K$  e  $g$ , constitui o problema inverso.<sup>1</sup> No problema direto a informação sempre é completa e precisa enquanto que no problema inverso a informação geralmente é incompleta e imprecisa. Matematicamente problemas inversos pertencem à classe de problemas mal-colocados. Segundo Hadamard<sup>2</sup> um problema é dito bem-colocado se cumpre as três condições abaixo:

- (i) a solução existe;
- (ii) a solução é única;
- (iii) a solução exibe dependência contínua (suave) com os dados de entrada.

Caso não satisfaça alguma das três condições, o problema é dito mal-colocado. Problemas discretos e finitos são chamados de mal-condicionados se a condição (iii) não se cumpre.<sup>3</sup> Como consequência, problemas dessa natureza possuirão a representação matricial do operador  $K$ , mal-condicionada, portanto, métodos tradicionais, como a eliminação de Gauss ou a decomposição LU,<sup>4</sup> serão inadequados para resolução dessa classe de problemas. Em seu lugar, métodos mais apropriados, como a Regularização de Tikhonov (RT) ou a Decomposição em Valores Singulares Truncada (TSVD) são utilizados.<sup>5-7</sup>

Esta dissertação está dividida em 4 capítulos: 1) Introdução geral; 2) Refinamento da densidade de estados de fônons de sólidos cristalinos; 3) Cálculo do segundo coeficiente do virial quântico: Um teste para um recente potencial do sistema He–He e 4) Inversão da função energia potencial a partir do segundo coeficiente do virial semiclássico. O capítulo 1 visa apresentar algumas definições, a organização da dissertação, justificativas e objetivos. No capítulo 2 aborda-se o problema linear, direto e inverso, relacionando a capacidade calorífica e a densidade de estados de fônons. No capítulo 3 aborda-se o problema direto da obtenção do segundo coeficiente do virial quântico para se testar um recente potencial para o sistema He–He e finalmente no capítulo 4 aborda-se o problema inverso não linear da obtenção do potencial interatômico a partir do segundo coeficiente do virial semiclássico. Todos os problemas inversos estudados são mal-condicionados, portanto a Regularização de Tikhonov foi explorada. Os problemas tem a característica comum de tratar de propriedades termodinâmicas a baixas temperaturas, portanto, o tratamento quântico ou semiclássico foi utilizado.

## 1.1 Justificativas

### Refinamento da densidade de estados de fônons de sólidos cristalinos

Em 1956 o trabalho de Walker<sup>8</sup> apresentou o espectro de fônons mais recente do alumínio. No entanto, o espectro encontrado por Walker não reproduz dados experimentais de capacidade calorífica a volume constante e outras propriedades termodinâmicas do alumínio dentro do erro experimental. A busca de um método para se refinar a densidade de estado de fônons ainda constitui um problema em aberto na literatura. A solução analítica, proposta por Montroll,<sup>9</sup> obtida por transformada de Fourier envolve uma dupla integral no plano complexo e instabilidade nos cálculos. A fórmula de inversão por meio da série de Möbius,<sup>10</sup> com complexidade similar, também não é eficiente ao lidar com dados experimentais. Este trabalho propõe um caminho alternativo ainda não explorado na literatura para otimizar o espectro de fônons e reproduzir as propriedades do alumínio dentro do erro experimental. A técnica proposta, Regularização Tikhonov, permite explorar a natureza intrínseca do mal-condicionamento do problema. O método de Tikhonov foi explorado anteriormente em vários problemas inversos mal-colocados, mostrando-se estável ao lidar com dados experimentais.

### Cálculo do segundo coeficiente do virial quântico: Um teste para um recente potencial do sistema He–He

O conhecimento acurado da superfície de energia potencial é um ponto crucial na área de físico-química teórica e aplicada. A comparação entre teoria e experimento é importante para se conferir a qualidade de um potencial proposto. Portanto, é importante refinar o potencial intermolecular entre pares quando dados experimentais novos e mais precisos são obtidos. A escolha do sistema He–He foi motivada porque um recente potencial para esse sistema, obtido por cálculo *ab initio* e publicado em 2010, ainda não foi confrontado com dados termodinâmicos e propriedades de transporte.<sup>11</sup> Devido a alta acurácia dos potenciais propostos para este sistema, propriedades físicas acuradas e método numéricos precisos são necessários para detectar discrepâncias entre os diferentes potenciais sugeridos. Nesse trabalho propomos que o teste para o potencial seja feito usando o segundo coeficiente do virial à baixas temperaturas. Busca-se verificar a observação experimental de um estado ligado por meio do Teorema de Levinson.

### Inversão da função energia potencial a partir do segundo coeficiente do virial semiclássico

No tópico anterior abordamos o problema direto, nessa seção aborda-se o problema inverso. Inicialmente, pensou-se em usar o tratamento quântico exato para o cálculo do segundo coeficiente do virial, no entanto, o cálculo da fase pelo método de Calogero é demorado. Considerando que no cálculo do segundo coeficiente do virial precisamos

calcular a fase para vários valores de energia e momento angular, isto inviabiliza o uso deste caminho para construir a matriz  $\mathbf{S}$  ou o uso de redes neurais. Uma alternativa foi a implementação do método de expansão em ondas parciais ainda no item anterior, o que resultou num programa mais eficiente mas ainda lento para trabalhar no problema de inversão do potencial. Duas frentes se abrem neste momento, a construção de um programa mais eficiente para o cálculo da fase ou a busca de um método alternativo para o cálculo do segundo coeficiente do virial a baixas temperaturas. Este item explora o segundo caminho, onde utilizamos o método semiclássico para o cálculo do segundo coeficiente do virial, uma caminho que não envolve o cálculo da fase e ainda considera parcialmente os efeitos quânticos. O uso do método semiclássico tornou possível a construção da matriz  $\mathbf{S}$  para linearização do problema, estabelecendo uma rota semelhante ao do capítulo da capacidade calorífica para inversão do potencial a partir do segundo coeficiente do virial.

## 1.2 Objetivos

- Aplicar a Regularização de Tikhonov no problema da capacidade calorífica. Refinar a densidade de estados de fônons experimental do alumínio, de maneira a descrever a capacidade calorífica e outras propriedades termodinâmicas dentro do erro experimental;
- Testar a qualidade de um potencial recente da literatura para o sistema He–He, utilizando o segundo coeficiente do virial do sistema  $\text{He}_4$  a baixas temperaturas. Confrontar o potencial proposto com a previsão experimental de um estado ligado para o dímero de He;
- Construir a matriz sensibilidade para o segundo coeficiente do virial utilizando a teoria semiclássica, colocando o problema inverso do virial na forma linear. Aplicar a Regularização de Tikhonov na otimização do potencial interatômico do sistema He–He para reproduzir dados do segundo coeficiente do virial a baixas temperaturas.



**REFERÊNCIAS**

1. GROETSCH, C. W. *Inverse Problems - Activities for Undergraduates*. Washington: The Mathematical Association of America, 1999.
2. HADAMARD, J. *Lectures on Cauchy's Problems in Linear Partial Differential Equations*. New Haven: Yale University Press, 1923.
3. VELHO, H. F. C. *Problemas inversos: conceitos básicos e aplicações*. São José dos Campos, SP, 2001.
4. GOLUB, G. H. *Matrix Computations*. Baltimore: Johns Hopkins Univ Press, 1996.
5. RIELE, H. J. J. A Program for Solving First Kind Fredholm Integral Equations by means of Regularization. *Comput. Phys. Commun.*, v. 36, p. 423–432, 1985.
6. BRAGA, J. P. Numerical comparison between Tikhonov regularization and singular value decomposition methods using the L curve criterion. *J. Math. Chem.*, v. 29, n. 2, p. 151–161, 2001.
7. HANSEN, P. C. *Regularization Tools: A Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems*. Lyngby, 2008.
8. WALKER, C. B. X-Ray Study of Lattice Vibrations in Aluminum. *Phys. Rev.*, v. 103, n. 3, p. 547–557, ago. 1956.
9. MONTROLL, W. E. Frequency Spectrum of Crystalline Solids. *J. Chem. Phys.*, v. 10, p. 218–229, abr. 1942.
10. NAN-XIAN, C. Modified Möbius inverse formula and its applications in physics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 64, p. 1193–1195, 1990.
11. VARANDAS, A. J. C. Extrapolation to the Complete Basis Set Limit without Counterpoise. The Pair Potential of Helium Revisited. *J. Phys. Chem. A*, v. 114, n. 33, p. 8505–8516, ago. 2010.

## 2 REFINAMENTO DA DENSIDADE DE ESTADOS DE FÔNONS DE SÓLIDOS CRISTALINOS

### 2.1 Introdução

De acordo com o teorema da equipartição da energia a capacidade calorífica de um sólido a volume constante,  $C_V$ , é independente da temperatura. Este resultado é conhecido como a lei de Dulong-Petit,<sup>1</sup> onde a capacidade calorífica molar de todos os sólidos tem um valor constante de  $24,942 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Este resultado clássico tem uma boa concordância com os dados experimentais a altas temperaturas.<sup>1</sup> Entretanto, dados experimentais em uma faixa mais ampla de temperatura mostram que a capacidade calorífica se aproxima de zero a baixas temperaturas, este é mais um exemplo que expõe as limitações da mecânica clássica na descrição das propriedades dos materiais. Em 1907, Einstein propôs a primeira descrição teórica bem sucedida para descrever o comportamento qualitativo da capacidade calorífica em baixas temperaturas,<sup>2</sup> considerando um modelo quântico harmônico com uma única frequência de vibração. Este trabalho foi muito importante para o desenvolvimento dos fundamentos da física quântica.

O modelo de Einstein foi o primeiro a prever o decréscimo do  $C_V$  a baixas temperaturas e o comportamento esperado por Dulong-Petit a altas temperaturas, no entanto a teoria resultava em um comportamento limite errado para o  $C_V$  a baixas temperaturas. Melhorias no modelo de Einstein foram feitas por Debye em 1912<sup>1,3</sup> e o comportamento limite do  $C_V$  a baixas temperaturas foi compreendido. Debye sugeriu uma distribuição de probabilidades contínua para os modos de vibração (densidade de estados de fônons),  $g(\nu) = \alpha\nu^2$ , com um corte em  $\nu_m$  em que  $g(\nu)$  é máxima. No modelo de Debye a capacidade calorífica do sólido pode ser teoricamente determinada, como um problema direto, a partir da densidade de estados de fônons por uma equação integral de Fredholm de primeira ordem. Experimentalmente a distribuição  $g(\nu)$  pode ser obtida por espalhamento Raman (e Raleigh) e por espalhamento de neutrons.<sup>4</sup> Teoricamente a densidade de estado de fônons pode ser obtida por cálculo *ab initio*, por exemplo usando a teoria do funcional da densidade (DFT).<sup>1</sup> Por outro caminho, a recuperação de  $g(\nu)$  a partir dos dados de  $C_V$  é um problema inverso mal-colocado.<sup>5</sup>

O problema inverso pode ser resolvido analiticamente conforme trabalhos de Montroll (1942), Chen (1990) e Xianxi (1999).<sup>6-10</sup> A solução de Montroll é obtida por transformada de Fourier,<sup>6,9</sup> em que a densidade dos modos de vibração pode ser obtida pela integral dupla de dados da capacidade calorífica. A solução analítica não é prática pois envolve integração no plano complexo e instabilidade nos cálculos. A fórmula de inversão usando a série de Möbius para o problema da capacidade calorífica foi encontrada por Chen,<sup>7,8</sup> com complexidade similar para ser aplicada em cálculos numéricos, mas conveniente em casos analíticos especiais.<sup>9,11</sup> Recentemente, um novo algoritmo para a inversão da capacidade

calorífica é demonstrado por XianXi.<sup>10</sup> Este procedimento foi descrito como sendo mais conveniente numericamente, mas ainda tem implementação difícil. Em geral, a aplicação do caminho analítico não é simples e não explora a natureza intrínseca de problemas mal-colocados.<sup>9,12</sup>

De forma alternativa, o método da máxima entropia foi aplicada para o cálculo da densidade de estados de fônons a partir de dados de calor específico.<sup>4,13</sup> No presente capítulo buscamos recuperar a densidade de estados para o alumínio de maneira a descrever dados de capacidade calorífica experimentais. Empregamos a Regularização de Tikhonov, método de regularização bem sucedido na resolução de problemas mal-colocados,<sup>14,15</sup> utilizando uma distribuição de frequência experimental como aproximação inicial. As propriedades termodinâmicas, entropia, variação de entalpia, e energia de Gibbs também são calculadas e comparadas com dados experimentais.

## 2.2 Metodologia

Neste trabalho, considerou-se apenas a capacidade calorífica da rede, capacidade calorífica devido ao incremento da energia vibracional, principal forma de assimilação de energia térmica na maioria dos sólidos.<sup>16</sup> A dependência da função partição com o volume não foi considerada devida a aproximação harmônica.<sup>17</sup>

### 2.2.1 Cálculo das capacidades caloríficas

Teoricamente, as capacidades caloríficas podem ser calculadas pela resolução da equação

$$C_V(T) = k \int_0^\infty \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} g(\nu) d\nu, \quad (2.1)$$

em que  $h$  representa a constante de Planck,  $k$  a constante de Boltzmann e  $g(\nu)$  a densidade de estados normalizada para área igual a  $3N$ , em que  $N$  é o número de partículas.<sup>8</sup>

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 3N. \quad (2.2)$$

A densidade de estados inicial foi obtida do trabalho de Walker<sup>18</sup> utilizando o software Engauge Digitizer 4.1.

Para resolução numérica da Equação 2.1, realizou-se a discretização escrevendo a equação como o somatório  $C_V(T_i) = k \sum_{j=1}^n K(T_i, \nu_j) g(\nu_j) \Delta\nu_j$ , onde  $\Delta\nu_j$  são pesos apropriados. Assim, para várias temperaturas pode-se escrever a expressão matricial para as capacidades caloríficas como  $\mathbf{C} = \mathbf{K}\mathbf{g}$ , em que  $K_{i,j} = k K(T_i, \nu_j) \Delta\nu_j$  e  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{g}$  são vetores colunas que contém as capacidades caloríficas para  $m$  temperaturas e a densidade de estados para  $n$  frequências, respectivamente. Para a construção da matriz  $\mathbf{K}$  utilizou-se a

quadratura de Gauss-Legendre, com uma base  $34 \times 60$ , ou seja, 34 valores de temperatura e 60 valores de frequência. As frequências estão entre  $0,01 \times 10^{13}$  e  $1 \times 10^{13}$  Hz, as temperaturas são as mesmas do trabalho de Giaque e Meads.<sup>19</sup>

### 2.2.2 Cálculo das propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas entropia, entalpia e energia de Gibbs foram calculadas pelas expressões

$$S = \int_0^\infty \left[ \frac{h\nu}{T(e^{h\nu/kT} - 1)} - k \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] g(\nu) d\nu,$$

$$H = \frac{h}{2} \int_0^\infty \nu g(\nu) d\nu + h \int_0^\infty \frac{\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} g(\nu) d\nu$$

$$G = \frac{h}{2} \int_0^\infty \nu g(\nu) d\nu + kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) g(\nu) d\nu$$

As integrais foram resolvidas numericamente utilizando-se a quadratura de Gauss-Legendre, com 60 pontos nas frequências entre  $0,01 \times 10^{13}$  e  $1 \times 10^{13}$ . Para as propriedades que não são absolutas, isto é, entalpia e energia de Gibbs, utilizou-se  $T_0 = 0$  K para a temperatura do estado de referência.<sup>3,9</sup>

### 2.2.3 Regularização de Tikhonov

As funções  $g(\nu)$  e  $C_V(T)$  são conectadas por uma equação integral de Fredholm de primeira ordem (Equação 2.1), o que caracteriza o problema como mal-colocado.<sup>20</sup>

Uma primeira tentativa para encontrar  $\mathbf{g}$  a partir de  $\mathbf{C}$ , poderia ser feita diretamente pela resolução do problema de minimização

$$\mathbf{g} = \arg \min_{\mathbf{g} \in \mathbb{R}^n} \|\mathbf{K}\mathbf{g} - \mathbf{C}\|_2^2, \quad (2.3)$$

cuja solução para  $m \neq n$  pode ser dada pela inversa de Moore-Penrose,

$$\mathbf{g} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{C}. \quad (2.4)$$

Entretanto, a grande dificuldade encontrada, é que, pelo fato da matriz se originar da discretização de um problema mal-colocado, o problema de minimização torna-se muito sensível a pequenas variações no vetor  $\mathbf{C}$  e o erro na solução será amplificado tornando a solução inapropriada.<sup>21</sup> Uma alternativa é a Regularização de Tikhonov.

A Regularização de Tikhonov consiste em adicionar restrições ao problema de mini-



## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Cálculo das capacidades caloríficas

A Figura 2.1 apresenta a densidade de estados obtida do trabalho de Walker.<sup>18</sup> O resultado para os cálculos de  $C_V$ , são apresentados na Figura 2.2 e na Tabela 2.1 em comparação com os dados experimentais de Giauque e Meads.<sup>19</sup>

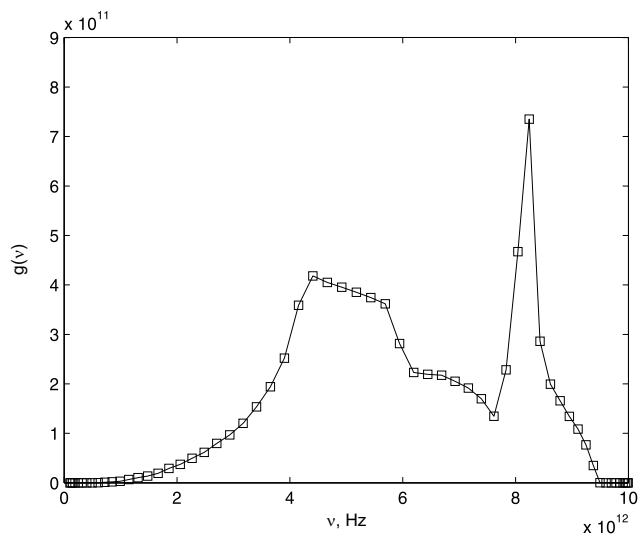


Figura 2.1 – Densidade de estados para o alumínio, normalizada para  $3N_A$ .  
Fonte: Do autor, adaptada de Walker (1956).<sup>18</sup>

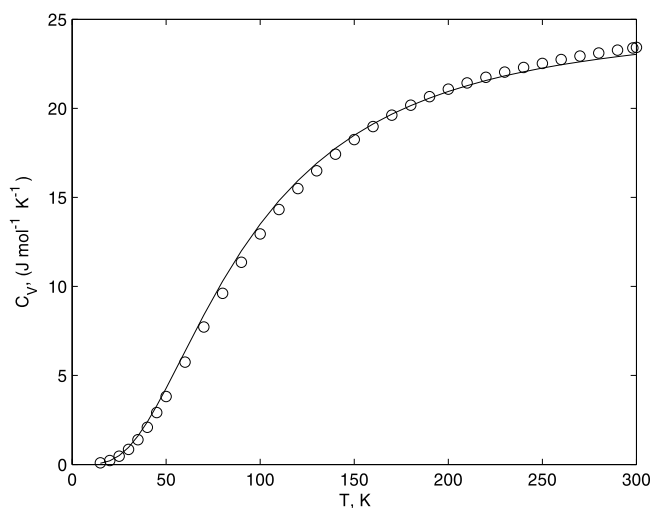


Figura 2.2 – Capacidade calorífica como uma função da temperatura. (○) Valores experimentais de Giauque e Meads. (—) Valores calculados a partir da densidade de estados obtida do trabalho de Walker.

Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).<sup>19</sup>

Tabela 2.1 – Capacidades caloríficas calculadas do alumínio em comparação com os resultados experimentais de Giauque e Meads.

$T, \text{K}$	$C_V^{\text{exp}}$	$C_V^{\text{cal}}$	$ *E_r , \%$	$T, \text{K}$	$C_V^{\text{exp}}$	$C_V^{\text{cal}}$	$ *E_r , \%$
	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$				$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		
15	0,092	0,065	29	150	18,24	18,49	1,3
20	0,23	0,21	7	160	18,98	19,12	0,77
25	0,469	0,496	5,9	170	19,62	19,67	0,3
30	0,849	0,960	13,0	180	20,18	20,15	0,1
35	1,39	1,60	15	190	20,66	20,57	0,4
40	2,09	2,39	14	200	21,08	20,94	0,64
45	2,92	3,30	13	210	21,43	21,27	0,73
50	3,82	4,28	12	220	21,74	21,56	0,84
60	5,752	6,352	10,4	230	22,04	21,82	1,0
70	7,722	8,392	8,67	240	22,29	22,05	1,1
80	9,613	10,29	7,1	250	22,52	22,26	1,2
90	11,35	12,00	5,7	260	22,74	22,44	1,3
100	12,94	13,50	4,3	270	22,94	22,61	1,4
110	14,32	14,81	3,4	280	23,10	22,76	1,5
120	15,49	15,94	2,9	290	23,27	22,90	1,6
130	16,49	16,92	2,6	298,1	23,39	23,01	1,7
140	17,42	17,76	1,9	300	23,42	23,03	1,7

Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).<sup>19</sup>

\* $E_r$  representa o erro relativo percentual.

Embora, qualitativamente, a tendência geral dos dados sejam concordantes, os valores calculados apresentam um grande desvio em relação aos dados experimentais. O máximo do desvio ocorre na temperatura mais baixa de 15 K, ao redor de 30%, desvio semelhante também é apresentado no trabalho de Walker<sup>18</sup> próximo de 24%. Segundo Giauque e Meads<sup>19</sup> acima de 35 K os dados de  $C_V$  possuem a precisão de 0,1 a 0,2%, a 20 K um erro de 1% e a 15 K um erro de 2 a 3%. Assim, nenhum dos resultados calculados se encontram dentro dessas faixas de erro.

Segundo Walker (1956)<sup>18</sup> uma primeira explicação para o desvio pode ser atribuída ao erro na densidade de estados que está relacionado com o erro nas constantes de forças interatômicas utilizadas na construção do espectro.<sup>18</sup> No entanto Walker destaca que, a densidade de estados pode ser considerada razoavelmente precisa, particularmente a baixas frequências.<sup>18</sup> Outra hipótese, está relacionada com o erro do modelo em considerar que as oscilações atômicas são harmônicas, porém, ainda no trabalho de Walker<sup>18</sup> uma correção que inclui termos anarmônicos reduz o erro de 24% para 9%, erro aceito devido ao erro nas constantes de força.<sup>18</sup> O erro de 9% ainda é bastante acima do erro experimental.

Na Figura 2.3 também são apresentados os valores experimentais e calculados a partir da densidades de estados da Figura 2.1 para as propriedades, entropia,  $S$ , variação de entalpia, sendo dada como  $(H - H_0^0)/T$ , e energia de Gibbs, sendo dado como  $-(G - H_0^0)/T$ .

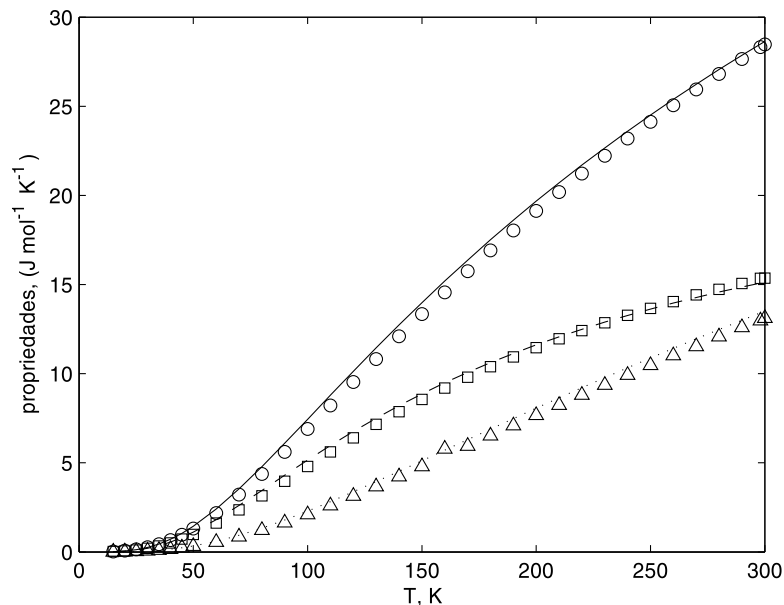


Figura 2.3 – Propriedades termodinâmicas calculadas a partir da densidade de estados obtida do trabalho de Walker em comparação com os dados experimentais de Giauque e Meads. (○) Entropia experimental. (—) Entropia calculada. (□)  $(H - H_0^0)/T$  experimental. (----)  $(H - H_0^0)/T$  calculada. (△)  $-(G - H_0^0)/T$  experimental. (.....)  $-(G - H_0^0)/T$  calculada.

Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).<sup>19</sup>

A diferença entre os dados calculados e experimentais são significativamente altas a baixas temperaturas, ocorrendo um desvio máximo ao redor de 40 a 60%, na temperatura de 15 K. O erro nas propriedades, conforme Giauque e Meads,<sup>19</sup> são equivalentes aos erros das capacidades caloríficas. A soma dos quadrados dos resíduos ( $SQR$ ) para entropia, entalpia e energia de Gibbs foram, respectivamente, 5,9141, 1,5407 e 2,8962.

### 2.3.2 Otimizando o espectro: Regularização de Tikhonov

Uma vez que agora estamos buscando uma densidade de estados apropriada para descrever as capacidades caloríficas abordamos o problema inverso, de  $C_V$  obter  $g(\nu)$ . Como visto na seção 2.2.3 a conexão entre  $C_V$  e  $g(\nu)$  é dada por uma equação integral de Fredholm de 1ª ordem. Neste caso a obtenção de  $g(\nu)$  não pode ser dada de forma satisfatória diretamente pela Equação 2.4. A solução por esse caminho é apresentado na Figura 2.4.

A solução embora apresente um resíduo  $\|\mathbf{Kg} - \mathbf{C}\|_2$  mínimo não é fisicamente aceitável



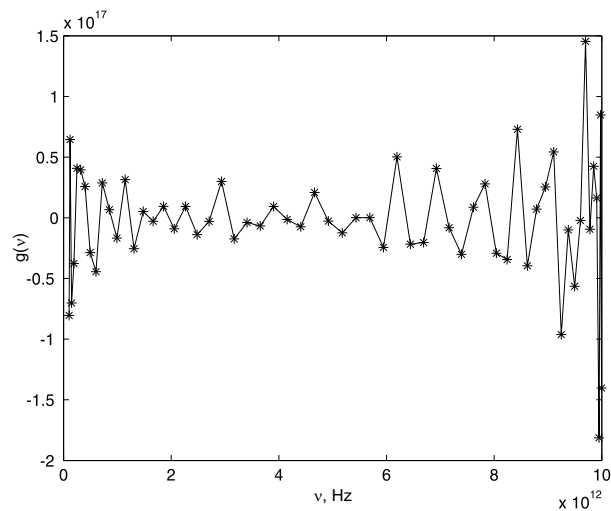


Figura 2.4 – Densidade de estados obtida pela Equação 2.4, inversa de Moore-Penrose.  
Fonte: Do autor.

em relação ao resultado experimental. O ruído em  $\mathbf{C}$  e o alto índice de condicionamento de  $\mathbf{K}$ ,  $\text{cond}(\mathbf{K}) = 6,2043 \times 10^{16}$ , são suficientes para amplificar o erro na solução tornando-a inapropriada.

Diante disso, devemos minimizar a diferença entre os dados experimentais, todavia, ainda obtendo uma solução adequada para  $g(\nu)$ , para isso, optou-se pela Regularização de Tikhonov descrita na seção 2.2.3.

A densidade de estados otimizada pela Regularização de Tikhonov considerando  $a_0 = 1$ ,  $a_1 = a_2 = 0$  e utilizando a densidade de estados de Walker como uma aproximação inicial (FIGURA 2.1) é apresentada na Figura 2.5.

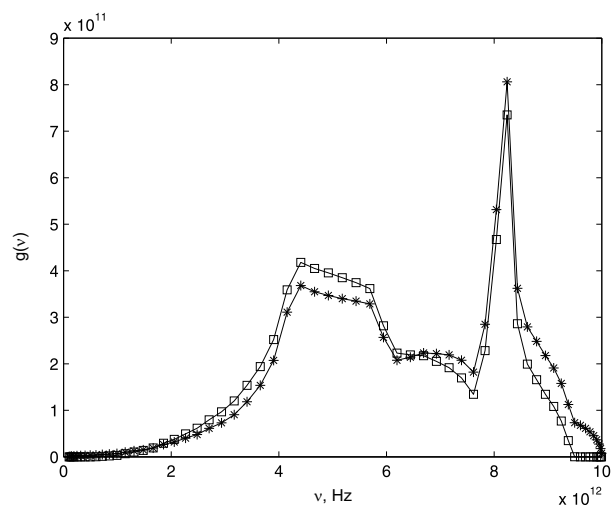


Figura 2.5 – Densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov a partir de uma aproximação inicial. (—□—) Aproximação inicial. (—\*—) Densidade de estados otimizada.

Fonte: Do autor, aproximação inicial adaptada de Walker (1956).<sup>18</sup>

A diferença  $d$ , entre a densidade de estados inicial e densidade de estados otimizada é apresentada na Figura 2.6.

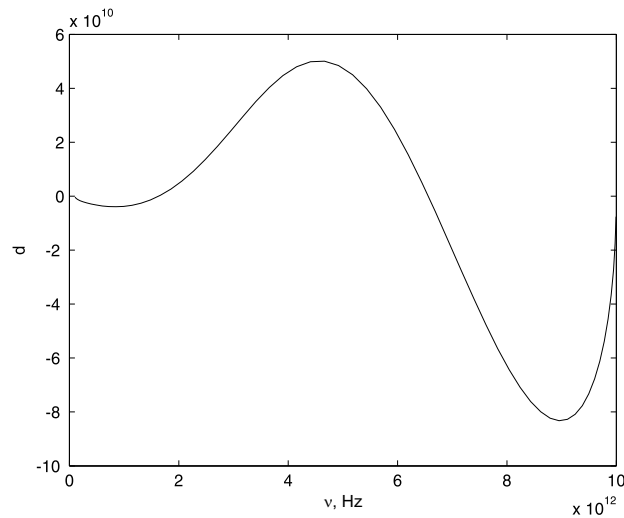


Figura 2.6 – Diferença entre a densidade de estados inicial e a densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov.

Fonte: Do autor.

A densidade de estados obtida apresenta um padrão semelhante a densidade de estados experimental, com uma modificação menos pronunciada a baixas frequências, o que está de acordo com a afirmação de Walker, de que o espectro possa ser considerado razoavelmente preciso, particularmente a baixas frequências.<sup>18</sup> A medida em que se aumenta a frequência a diferença tende a aumentar.

O valor do parâmetro de regularização foi avaliado como  $\lambda = 3,43 \times 10^{-25}$  a partir da curva L (FIGURA 2.7).

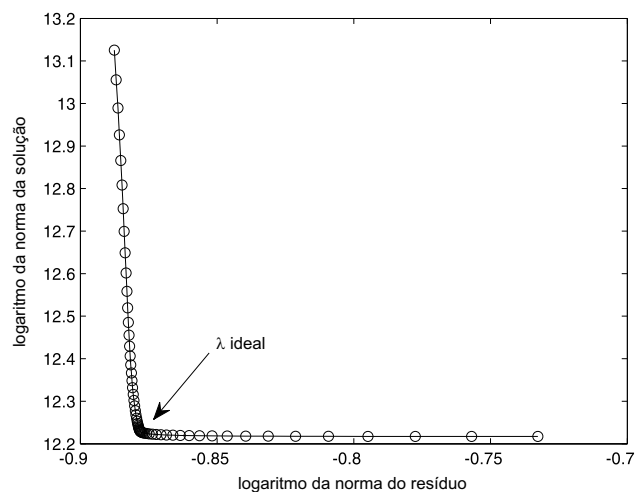


Figura 2.7 – Norma da solução e norma do resíduo, ambos na forma logarítmica, para valores de  $\lambda$  entre  $10^{-30}$  a  $10^{-24}$ .

Fonte: Do autor.

As capacidades caloríficas calculadas com a nova densidade de estados são apresentadas na Figura 2.8 e na Tabela 2.2.

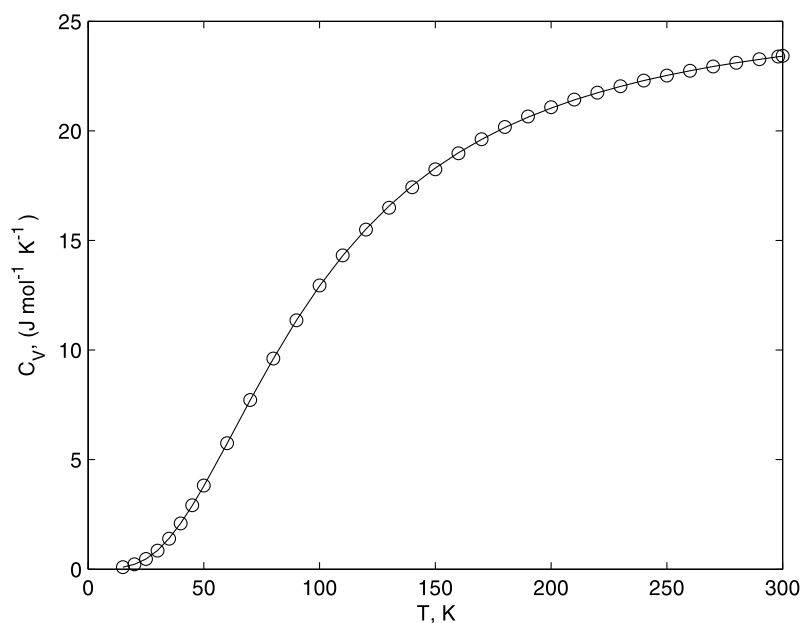


Figura 2.8 – Capacidade calorífica como uma função da temperatura. (○) Valores experimentais de Giauque e Meads. (—) Valores calculados a partir da densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov.

Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).<sup>19</sup>

Os dados calculados apresentam uma excelente concordância com os dados experimentais, onde o maior erro, 2%, ocorre na temperatura mais baixa, 15 K. Todos os valores calculados se encontram dentro da faixa do erro experimental.

Tabela 2.2 – Capacidades caloríficas calculadas do alumínio a partir da densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov em comparação com os resultados experimentais de Giauque e Meads.

$T, K$	$C_V^{\text{exp}}$	$C_V^{\text{cal}}$	$ *E_r , \%$	$T, K$	$C_V^{\text{exp}}$	$C_V^{\text{cal}}$	$ *E_r , \%$
	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$				$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		
15	0,092	0,094	2	150	18,24	18,30	0,31
20	0,23	0,22	1	160	18,98	19,00	0,13
25	0,469	0,465	0,7	170	19,62	19,61	0,04
30	0,849	0,857	0,9	180	20,18	20,15	0,13
35	1,39	1,41	1,2	190	20,66	20,62	0,17
40	2,09	2,10	0,2	200	21,08	21,04	0,19
45	2,92	2,90	0,56	210	21,43	21,41	0,087
50	3,82	3,80	0,47	220	21,74	21,74	0,04
60	5,752	5,732	0,35	230	22,04	22,03	0,03
70	7,722	7,710	0,16	240	22,29	22,29	0,002
80	9,613	9,607	0,07	250	22,52	22,53	0,04
90	11,35	11,35	0,01	260	22,74	22,74	0,001
100	12,94	12,92	0,18	270	22,94	22,93	0,02
110	14,32	14,30	0,077	280	23,10	23,11	0,005
120	15,49	15,52	0,15	290	23,27	23,26	0,02
130	16,49	16,58	0,49	298,1	23,39	23,38	0,053
140	17,42	17,50	0,42	300	23,42	23,41	0,065

Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).<sup>19</sup>

\* $E_r$  representa o erro relativo percentual.

Os resultados para as propriedades são apresentados na Figura 2.9.

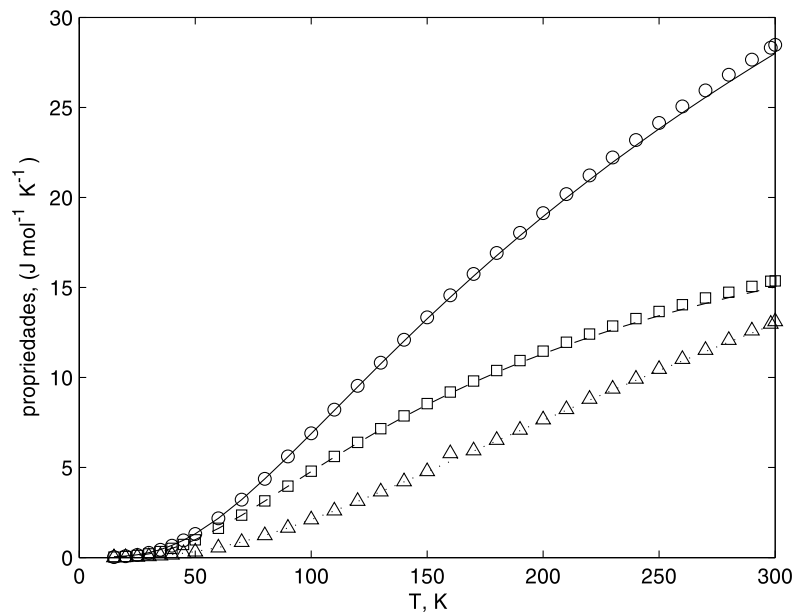


Figura 2.9 – Propriedades calculadas a partir da densidade de estados otimizada. (○) Entropia experimental. (—) Entropia calculada. (□)  $(H - H_0^0)/T$  experimental. (----)  $(H - H_0^0)/T$  calculada. (△)  $-(G - H_0^0)/T$  experimental. (.....)  $-(G - H_0^0)/T$  calculada.

Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).<sup>19</sup>

Ocorre também, uma melhora significativa nos resultados para os cálculos das propriedades. O erro máximo na menor temperatura é reduzido para a faixa de 30 a 40%. A *SQR* para entropia, entalpia e energia de Gibbs, caem de 5,9141 para 1,5786, de 1,5407 para 0,8865 e de 2,8962 para 0,3008, respectivamente. Assim, mostra-se, que a otimização do espectro não só melhora os valores das capacidades calorífica mas também os valores das propriedades termodinâmicas. No entanto, embora os resultados para as propriedades termodinâmicas utilizando a densidade de estados refinada diminua a *SQR*, ela não produz valores dentro do erro experimental para as propriedades. Tal observação, pode estar relacionada a não consideração dos termos anarmônicos para os cálculos, acarretando um efeito sobre-estimado na modificação da densidade de estados inicial. Outro ponto a ser estudado, está relacionado com a contribuição eletrônica para a capacidade calorífica, que embora seja pequena na faixa de temperatura estudada, deve ser melhor estudado.

## 2.4 Conclusão

A regularização de Tikhonov, mostrou-se um método satisfatório no refinamento da densidade de estados de fônons para descrever a capacidade calorífica e as propriedades termodinâmicas, entropia, entalpia e energia de Gibbs. O refinamento é menos pronunciado a baixas frequências, o que está de acordo com a afirmação de Walker, de que o espectro obtido em seu trabalho possa ser considerado razoavelmente preciso particular-

mente a baixas frequências.<sup>18</sup> O método mostrou-se robusto para o refinamento de dados experimentais e de simulação computacional, ao contrário do caminho analítico proposto na literatura. Os dados calculados para as capacidades caloríficas foram encontrados dentro da faixa do erro experimental. O valor do parâmetro de regularização, avaliado pela curva-L, é de  $\lambda = 3,43 \times 10^{-25}$ .

O refinamento da densidade de estados de fônons não só melhora os valores das capacidades calorífica mas também os valores das propriedades termodinâmicas. A *SQR* para entropia, entalpia e energia de Gibbs, caem de 5,9141 para 1,5786, de 1,5407 para 0,8865 e de 2,8962 para 0,3008, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

1. KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
2. EINSTEIN, A. Die Planckshe Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annalen der Physik*, v. 22, p. 180–190, 1907.
3. HILL, T. L. *An Introduction to statistical thermodynamics*. New York: Dover, 1986.
4. HAGUE, J. P. Determining the phonon density of states from specific heat measurements via maximum entropy methods. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. 2397–2405, 2005.
5. HADAMARD, J. *Lectures on Cauchy's Problems in Linear Partial Differential Equations*. New Haven: Yale University Press, 1923.
6. MONTROLL, W. E. Frequency Spectrum of Crystalline Solids. *J. Chem. Phys.*, v. 10, p. 218–229, abr. 1942.
7. NAN-XIAN, C. Modified Möbius inverse formula and its applications in physics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 64, p. 1193–1195, 1990.
8. NAN-XIAN, C.; CHEN, Y.; LI, G. Theoretical investigation on inversion for the phonon density of states. *Phys. Lett. A*, v. 149, p. 357–364, 1990.
9. NAN-XIAN, C. *Möbius Inversion in Physics*. New Jersey: World Scientific, 2010.
10. XIANXI, D. et al. A concrete realization of specific heat-phonon spectrum inversion for YBCO. *Phys. Lett. A*, v. 264, p. 68–73, 1999.
11. NAN-XIAN, C.; ER-QIAN, R. Unified solution of the inverse capacity problem. *Phys. Rev. E*, v. 57, n. 2, p. 1302–1307, fev. 1998.
12. PINDOR, A. J. Comment on “Modified Möbius Inverse Formula and Its Applications in Physics”. *Phys. Rev. Lett.*, v. 66, n. 7, p. 957, fev. 1991.
13. KOK, W. C. Determination of the Phonon Density of States from Specific Heat Data. *Solid State Commun.*, v. 74, n. 8, p. 843–845, 1990.
14. LEMES, N. H. T. et al. Potential energy function from differential cross-section data: An inverse quantum scattering theory approach. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 108, p. 2623–2627, nov. 2008.
15. SUN, X.; JAGGARD, D. L. The inverse blackbody radiation problem: A regularization solution. *J. Appl. Phys.*, v. 62, n. 11, p. 4382–4386, dez. 1987.
16. CALLISTER JR., W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering - An Interactive e. text*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
17. IBACH, H.; LÜTH, H. *Solid-State Physics - An Introduction to Principles of Materials Science*. 4. ed. New York: Springer, 2009.
18. WALKER, C. B. X-Ray Study of Lattice Vibrations in Aluminum. *Phys. Rev.*, v. 103, n. 3, p. 547–557, ago. 1956.

19. GIAUQUE, W. F.; MEADS, P. F. The Heat Capacities and Entropies of Aluminum and Copper from 15 to 300°K. *J. Americ. Chem. Soc.*, v. 63, p. 1897–1901, jul. 1941.
20. WING, G. M.; ZAHRT, J. A. *A Primer on Integral Equations of the First Kind*. Philadelphia: SIAM, 1991.
21. BAZÁN, F. S. V.; BORGES, L. S. Métodos para Problemas Inversos de Grande Porte. In: BARCELOS, C. A. Z.; ANDRADE E. X. L. BOAVENTURA, M. (Ed.). *Notas em Matemática Aplicada*. São Paulo: SBMAC, 2009. v. 39.
22. RIELE, H. J. J. A Program for Solving First Kind Fredholm Integral Equations by means of Regularization. *Comput. Phys. Commun.*, v. 36, p. 423–432, 1985.
23. BRAGA, J. P. Numerical comparison between Tikhonov regularization and singular value decomposition methods using the L curve criterion. *J. Math. Chem.*, v. 29, n. 2, p. 151–161, 2001.
24. HANSEN, P. C. *Regularization Tools: A Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems*. Lyngby, 2008.



### 3 CÁLCULO DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL QUÂNTICO: UM TESTE PARA UM RECENTE POTENCIAL DO SISTEMA He–He

#### 3.1 Introdução

Propriedades termodinâmicas dos gases podem ser teoricamente determinadas, por um caminho direto, a partir da função energia potencial. Esta função, pode ser obtida por cálculos *ab initio*, pelo ajuste paramétrico de modelos para descrever dados experimentais ou pelo caminho inverso. No caminho inverso obtém-se a solução diretamente dos dados experimentais, através da aplicação de um operador inverso. O refinamento do potencial é frequente na medida que novos e mais acurados experimentos são realizados. O novo potencial deve ser testado sempre que novos dados tornam-se disponíveis.

Atualmente, valores experimentais precisos de propriedades do hélio, como o segundo coeficiente do virial a baixas temperaturas, foram determinados;<sup>1</sup> e a existência de dímeros  $^4\text{He}_2$  foi comprovada experimentalmente.<sup>2</sup> Assim, em posse dessas informações, a comparação entre os resultados teóricos previstos pelo potencial e as evidências experimentais representa um importante teste para se verificar a qualidade do potencial interatômico proposto para o hélio.

Numerosos potenciais interatômicos do sistema He–He são discutidos na literatura.<sup>3–6</sup> O mais recente, é o obtido por cálculos *ab initio* apresentado em 2010 no trabalho de Varandas.<sup>7</sup> No entanto, este ainda não foi confrontado com dados de propriedades termodinâmicas e de transporte. O potencial proposto reproduz os valores esperados para o mínimo do potencial e a distância de equilíbrio.<sup>7</sup>

Devido a pequena massa do He os efeitos quânticos tornam-se importantes, particularmente a temperaturas próximas de 10 K.<sup>8,9</sup> Esta é uma motivação para se determinar o coeficiente do virial nesta faixa de temperatura e conseqüentemente verificar a descrição mecânico-quântico do virial.

Neste capítulo um teste quantitativo para o potencial de Varandas foi feito utilizando dados acurados do segundo coeficiente do virial a baixas temperaturas.<sup>10</sup> O teorema de Levinson<sup>11,12</sup> foi usado para identificar o número de estados ligados. O isótopo  $^3\text{He}$  é um férmion enquanto  $^4\text{He}$  é um bóson e as propriedades desses dois sistemas não são similares.<sup>13–17</sup> Neste capítulo, concentrou-se apenas no isótopo  $^4\text{He}$ . Cálculos similares podem ser feitos para se determinar as propriedades do  $^3\text{He}$ .

O deslocamento de fase da onda espalhada foi determinado pelo método de expansão em ondas parciais<sup>11,18,19</sup> e pelo método da fase variável.<sup>20</sup> No método das ondas parciais, a equação radial resultante foi integrada usando o método de Numerov.<sup>21</sup> No método da fase variável a equação foi resolvida pelo método de Euler. O número de estados ligados e o segundo coeficiente do virial quântico foram determinados a partir do deslocamento da fase para diferentes momentos angulares.<sup>11,13,17</sup> A baixas temperaturas o segundo coeficiente

do virial é sensível a forma do poço potencial<sup>22</sup> e potenciais que lentamente caem para zero são capazes de suportar um estado ligado. Assim o teste sugerido é um bom critério para analisar o poço de potencial e a interação de longo alcance.

### 3.2 Metodologia

Uma importante ferramenta para investigação da estrutura da matéria é o processo de espalhamento. Classicamente o experimento pode ser descrito, de maneira bem simples, pelo seguinte processo: é feito incidir um feixe de partículas sobre um alvo e o resultado da colisão é registrado em detectores. Da análise da trajetória das partículas incidentes com o alvo, tiram-se conclusões sobre, por exemplo, a estrutura do alvo e da interação alvo-partícula incidente. A partícula é espalhada na região de influência do potencial e detectada, afastada da região de colisão, em um ângulo de espalhamento  $\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo formado entre o eixo  $z$  (direção incidente) e a direção da partícula espalhada.<sup>23</sup>

Na mecânica quântica, antes da colisão, uma onda plana representa a partícula livre que se move em direção à região de influência do potencial. A função de onda espalhada incorpora a distorção introduzida pelo potencial espalhador na onda plana incidente, e pode ser expressa, para potenciais centrais e longe do centro espalhador, por um deslocamento de fase na onda plana incidente. O deslocamento de fase  $\delta(l)$ , onde  $l$  representa o momento angular orbital, depende do potencial espalhador  $E_p(|\vec{r}|)$ .

Um dos termos para o segundo coeficiente do virial quântico é função do deslocamento de fase (Equação 3.11). O deslocamento de fase para um dado potencial interatômico pode ser determinado pelo método da fase variável ou pelo método da expansão em ondas parciais.

#### 3.2.1 Método da fase variável

Fazendo as mudanças de variáveis na Equação de onda radial de Schrödinger  $U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} E_p(r)$  e  $R(r) = \frac{u_l(r)}{r}$ , obtém-se

$$\frac{d^2 u_l(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0, \quad (3.1)$$

em que  $k$  é o número de onda para o movimento relativo na coordenada do sistema do centro de massa,  $l$  o momento angular orbital e  $U(r)$  é uma função do potencial de interação.

A solução  $u_l(r)$  e sua derivada  $\frac{du_l(r)}{dr}$  podem ser parametrizadas, em termos de uma amplitude  $A(r)$  e uma fase  $\delta_l(r)$ , através das relações

$$u_l(r) = A(r) \text{sen}(kr + \delta_l(r)), \quad (3.2)$$

$$\frac{du_l(r)}{dr} = A(r)k \cos(kr + \delta_l(r)). \quad (3.3)$$

Derivando a segunda destas relações,  $\frac{du_l(r)}{dr}$ , com relação a  $r$ , e substituindo o resultado na Equação 3.1, teremos

$$\frac{1}{A(r)} \frac{dA(r)}{dr} \cos(kr + \delta_l(r)) - \left[ \frac{d\delta_l(r)}{dr} + \frac{U(r)}{k} + \frac{l(l+1)}{kr^2} \right] \sin(kr + \delta_l(r)) = 0. \quad (3.4)$$

Derivando a parametrização proposta para  $u_l(r)$  e comparando o resultado com a parametrização proposta para  $\frac{du_l(r)}{dr}$ , tem-se

$$\frac{du_l(r)}{dr} = \frac{dA(r)}{dr} \sin(kr + \delta_l(r)) + A(r) \cos(kr + \delta_l(r)) \left[ k + \frac{d\delta_l(r)}{dr} \right] = A(r)k \cos(kr + \delta_l(r)), \quad (3.5)$$

segue que

$$\frac{dA(r)}{dr} \sin(kr + \delta_l(r)) = -A(r) \frac{d\delta_l(r)}{dr} \cos(kr + \delta_l(r)). \quad (3.6)$$

Usando a relação acima podemos eliminar  $A(r)$  da Equação 3.4, que fica como

$$\frac{d\delta_l(r)}{dr} \cos^2(kr + \delta_l(r)) + \left[ \frac{d\delta_l(r)}{dr} + \frac{U(r)}{k} + \frac{l(l+1)}{kr^2} \right] \sin^2(kr + \delta_l(r)) = 0. \quad (3.7)$$

Finalmente,<sup>20</sup>

$$\frac{d\delta_l(r)}{dr} = -\frac{1}{k} \left[ U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tan^2(kr + \delta_l(r)). \quad (3.8)$$

A Equação 3.8 não envolve nenhuma aproximação teórica para resolução da equação de Schrödinger, no entanto, a precisão com que se obtém o deslocamento de fase está condicionada à resolver a equação diferencial até um grande valor de  $r$ , i.e. o deslocamento de fase é a fase a grandes valores de  $r$ . O valor limite para  $r$  se torna maior para valores de momento angular orbital maiores. Um resultado para o deslocamento da fase utilizando a Equação 3.8, para  $l = 0$  e valores de  $r$  de  $10^{-5}$  a 5000 com passo 0,1 é  $\delta_l = 0,2336$ , o valor tido como referência para a solução é de 0,238.<sup>24</sup> A precisão com que se obtém  $\delta_l$  pode ser melhorada aumentando-se o valor limite para  $r$ , no entanto, os cálculos tornam-se mais demorados, inviabilizando o cálculo do segundo coeficiente do virial por esse caminho, que exige que a fase seja calculada várias vezes. O método da fase variável é apresentado aqui para se introduzir o conceito de fase.

Para se obter a fase optou-se por utilizar o método das ondas parciais, neste caso, o problema de valor inicial é substituído por um problema de valor de contorno. O método das ondas parciais fornece um valor preciso para a fase com um tempo computacional menor.<sup>24</sup>

### 3.2.2 O método de ondas parciais

Para a função energia potencial simétrica esférica  $E_p(r)$ , uma solução de forma  $\psi(r, \theta) = \sum_l C_l P_l(\cos \theta) \frac{\psi_l(r)}{r}$ , com  $P_l(\cos \theta)$  sendo funções de Legendre e  $\psi_l(r)$  a parte radial, é admitida na equação de Schrodinger independente do tempo.

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{2\mu E_p(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_l(r) = 0, \quad (3.9)$$

com  $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$ ,  $l$  o momento angular,  $\mu$  a massa reduzida e  $E$  a energia de movimento relativo. Para um potencial zero, esta equação tem uma solução geral  $\psi_l(r) = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr)$ , em que,  $j_l(kr)$  e  $n_l(kr)$  são respectivamente, as funções esféricas de ordem  $l$  de Bessel e Neumann.

A aproximação geralmente utilizada para resolver o problema do espalhamento é a análise de onda parcial e consiste em investigar o deslocamento da onda espalhada em distâncias grandes do centro de espalhamento. Uma partícula livre de energia  $E$  e momento angular  $l$  tem solução assintótica de formula  $\text{sen}(kr - \frac{l\pi}{2})/kr$ . Após a colisão, a função espalhada carrega informação sobre o alvo, e pode ser representado como,

$$\psi_l(r \rightarrow \infty) \propto \frac{1}{kr} \text{sen}(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l). \quad (3.10)$$

O deslocamento de fase foi calculado pelo método de Numerov renormalizado como descrito na referência,<sup>21,25</sup> o método é um robusto procedimento numérico para resolver a Equação 3.9. Utilizou-se um programa em linguagem fortran já desenvolvido pelo grupo de pesquisa.

### 3.2.3 Coeficiente do virial quântico

A equação de estado para o hélio pode ser representado como  $pV = Nk_B T [1 + B(T)/\bar{V}]$  em que  $\bar{V}$  é o volume molar e  $B(T)$  é o segundo coeficiente do virial. O segundo coeficiente de virial clássico não é apropriado para descrever a equação de estado à temperaturas abaixo de 100 K.<sup>14</sup> Ao invés, a expressão exata para o segundo coeficiente do virial quântico relacionando o deslocamento de fase e a energia do estado ligado, tem sido usada para uma descrição precisa de sistema.<sup>13,26,27</sup> O segundo coeficiente do virial quântico é dado por

$$\begin{aligned} B(T) &= B_{\text{ideal}} + B_{\text{bound}} + B_{\text{phase}} \\ &= - \left( \frac{4\pi\hbar^2}{\mu k_B T} \right)^{3/2} \left[ \frac{1}{16} + \left( e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1 \right) + \frac{2}{\pi q_0^2} \int_0^\infty e^{-q^2/q_0^2} G(q) q dq \right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

em que  $\epsilon$  é a energia de ligação de  $\text{He}_2$  para um momento angular  $l$  igual a zero,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e

$$\begin{aligned} G(q) &= \sum_{\text{par}} (2l + 1) \delta_l(q) \\ q^2 &= 2\mu\sigma^2 E/\hbar^2 \\ q_0^2 &= 2\mu\sigma^2 k_B T/\hbar^2 \end{aligned}$$

com  $\sigma = 2,556 \text{ \AA}$ . As variáveis adimensionais  $q^2 = 2\mu\sigma^2 E/\hbar^2$  e  $q_0^2 = 2\mu\sigma^2 k_B T/\hbar^2$  foram convenientemente introduzidas na formulação do problema. Como a energia aumenta o deslocamento de fase tenderá gradualmente para zero e o termo integral na Equação 3.11 gradualmente convergirá. O cálculo da integral foi realizado com precisão de 5 algarismos significativos.

A parte ideal do segundo coeficiente do virial,  $B_{\text{ideal}}$ , leva em conta a estatística de Bose e nenhuma força intermolecular é considerada. Este termo é importante a baixas temperaturas e aproxima-se de zero a altas temperaturas. A inclusão de níveis de energia discretos com um estado roto-vibracional para o  $\text{He}_2$  dentro da função partição origina o segundo termo na Equação 3.11,  $B_{\text{bound}}$ . A contribuição do estado contínuo aparece no terceiro termo,  $B_{\text{phase}}$  em que o deslocamento de fase é considerado. Este termo é o mais importante para se determinar o segundo coeficiente do virial do hélio.

### 3.2.4 Função energia potencial

Dados na literatura<sup>3-6</sup> dão ao dímero de He uma profundidade de poço de 10,9 K e uma distância de equilíbrio nuclear com 2,97  $\text{\AA}$ , suportando apenas um único estado roto-vibracional, com uma energia de aproximadamente 1,176 mK.<sup>28</sup> Esta é a energia de estado de ligação mais fraca já descoberta. Como consequência desta interação extremamente fraca a função de onda deve ser deslocalizada sobre uma distância intermolecular muito grande. A distância intermolecular média para o hélio em seu estado fundamental é calculado como  $\langle r \rangle = 52 \text{ \AA}$ .<sup>28</sup>

O valor mínimo de energia ( $-11,0 \text{ K}$ ) e a distância de equilíbrio ( $r_e = 2,96 \text{ \AA}$ ) preditos pelo potencial de Varandas, estão de acordo com os valores descritos na literatura. Neste capítulo investigamos o potencial de Varandas,<sup>7</sup> pela comparação do segundo coeficiente do virial quântico com os resultados experimentais a baixas temperaturas. Outro potencial, Lennard-Jones com parâmetros da referência Kilpatrick (1954),<sup>13</sup> também é usado para guiar e comparar os cálculos.

O potencial descrito por Varandas é dado por uma adição da parte de curto e longo alcance,

$$E_p(r) = V_{\text{HF}}(r) + V_{\text{cor}}(r) \quad (3.12)$$

A contribuição de Hartree-Fock é dada por

$$V_{\text{HF}}(r) = Dr^\alpha \left( 1 + \sum_{i=1}^N a_i (r - r_e)^i \right) \exp(-\gamma(r - r_e)) \quad (3.13)$$

e a parte de longo alcance do potencial é dada por

$$V_{\text{cor}}(r) = - \sum_{n=6,8,10-16} C_n \chi_n(r) r^{-n} \quad (3.14)$$

em que

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1}$$

$$B_n = \beta_0 n^{-\beta_1 n}$$

$$\chi_n(r) = [1 - \exp(-A_n r / \rho - B_n r^2 / \rho^2)]^n$$

Os parâmetros necessários para definir este potencial são apresentados na Tabela 3.1. O potencial é apresentado na Figura 3.1 em comparação com o potencial de Lennard-Jones.

Tabela 3.1 – Parâmetros para o potencial descrito por Varandas, todas as quantidades estão em unidades atômicas.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$D$	$2,909582149142803 \times 10^{-5}$	$\beta_1$	0,09574
$\alpha_0$	16,36606	$C_6$	1,4646
$\alpha_1$	0,70172	$C_8$	14,112
$a_1$	$-2,677678262034801 \times 10^{-1}$	$C_{10}$	178,13
$a_2$	$2,345720241868299 \times 10^{-2}$	$C_{11}$	-76,7
$a_3$	$1,459174818996908 \times 10^{-2}$	$C_{12}$	3093
$a_4$	$1,237617600368155 \times 10^{-5}$	$C_{13}$	-3806,0
$Re$	5,60323206384019	$C_{14}$	72016
$\gamma$	2,17613250152118	$C_{15}$	-171000,0
$\rho$	10,9424025	$C_{16}$	2276994
$\beta_0$	17,19338		

Fonte: Varandas, (2010).<sup>7</sup>

O potencial de Lennard-Jones é dado por

$$E_p^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.15)$$

em que os parâmetros são obtidos com base em,  $\epsilon/k = 10,22 \text{ K}$  e  $N\sigma^3 = 10,06 \text{ cm}^3$ .<sup>13</sup>

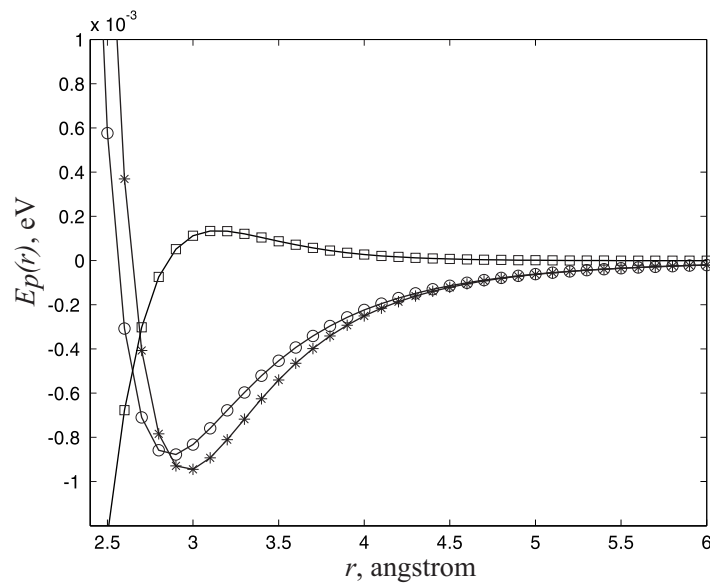


Figura 3.1 – Potenciais interatômicos. (—○—) Potencial de Lennard-Jones. (—\*—) Potencial de Varandas. (—□—) Diferença entre os dois potenciais,  $E_p^{\text{LJ}} - E_p^{\text{Var}}$ .  
 Fonte: Do autor.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Estado ligado

A determinação do segundo coeficiente do virial quântico requer a solução da equação de Schrödinger e depois, com condições limites apropriadas, o cálculo do deslocamento de fase. O algoritmo renormalizado de Numerov, que propaga razões da função de onda, foi utilizado para calcular a matriz espalhamento de onde o deslocamento de fase foi determinado. A propagação destas razões faz com que o método renormalizado seja muito atrativo devido a estabilidade numérica. Uma análise crítica deste método é apresentada na referência Braga e Murrell (1984).<sup>25</sup>

A Figura 3.2 apresenta o deslocamento de fase para o potencial de Varandas na faixa de momento angular entre  $l = 0$  a  $l = 12$  com parâmetro de energia de  $0 < q < 7$ . Os resultados utilizando o potencial de Lennard-Jones são apresentados com a linha pontilhada. Fica evidente o comportamento diferente no momento angular  $l = 0$ , devido a previsão do estado ligado pelo potencial de Varandas. Para um dado  $l$ , por exemplo,  $l = 4$ , o deslocamento de fase permanece nulo até  $q$  próximo a 1,5, este comportamento está relacionado com a influência do potencial repulsivo, após esta energia, a força atrativa é predominante e o deslocamento de fase aumenta alcançando seu máximo. Posteriormente, o potencial de curto alcance torna-se dominante e a curva vai para grandes valores negativos.

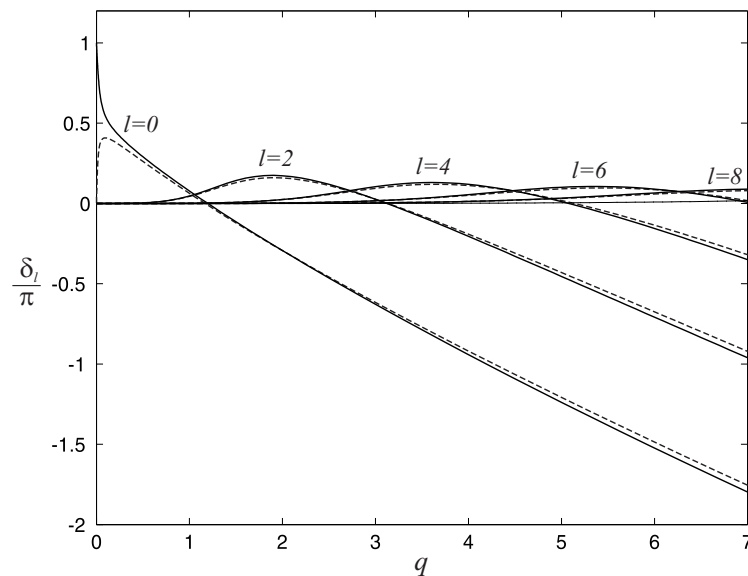


Figura 3.2 – Deslocamento de fase na faixa de momento angular de  $l = 0$  até  $l = 12$ . (—) Utilizando o potencial de Varandas. (-----) Utilizando o potencial Lennard-Jones.

Fonte: Do autor.

O teorema de Levinson relaciona o deslocamento de fase de energia zero e o número de estados ligados suportados pelo potencial como,

$$\delta_l(q \rightarrow 0) = n_l \pi, \quad (3.16)$$

em que  $n_l$  é o número de estados ligados para um dado momento angular.<sup>25</sup> O potencial de Lennard-Jones<sup>13</sup> não suporta o estado ligado para o  ${}^4\text{He}-{}^4\text{He}$  diferentemente do potencial de Varandas, que acomoda um estado ligado para o momento angular zero. A molécula  ${}^4\text{He}_2$  foi experimentalmente detectada nas referências.<sup>2,29-33</sup> Não há estado ligado para o par  ${}^3\text{He}$  ou  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ , de acordo com cálculos preliminares.

### 3.3.2 Segundo coeficiente do virial quântico exato

Para um grande valor de momento angular, o termo centrífugo dominará o processo de colisão e o espalhamento ocorrerá com energia potencial negligenciável, assim o deslocamento de fase cairá para zero. Portanto, a quantidade  $G(q)$  (FIGURA 3.3) necessária para calcular o segundo coeficiente do virial convergirá para um momento angular máximo,  $l_{\max}$ . Pela conservação do momento angular, pode se estimar esse máximo como  $l_{\max} \approx k r_{\max}$  em que  $r_{\max}$  é a faixa efetiva do potencial e  $k$  o número de onda. A curva  $G(q)$  apresenta um pico primário próximo a  $q = 0$  para o potencial de Varandas, que é previsto pelo teorema de Levinson.



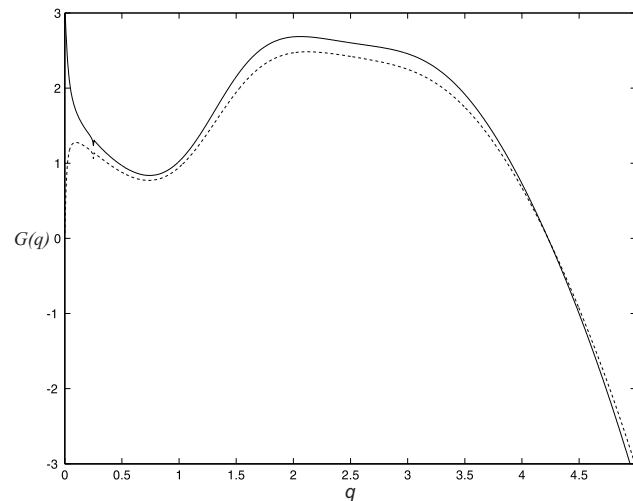


Figura 3.3 – Somas  $G(q)$ . (—) Utilizando o potencial de Varandas. (----) Utilizando o potencial de Lennard-Jones.

Fonte: Do autor.

Na Figura 3.4 é mostrada a quantidade  $g(q) = G(q)e^{-q^2/q_0^2}q$  usando o potencial de Varandas. Na faixa de momento angular máximo,  $20 < l_{\max} < 80$ , obtém-se uma convergência mínima de 4 (baixas temperaturas) a 5 (altas temperaturas) algarismos significativos para o intervalo de energia  $0 < q < 80$ . Para temperaturas abaixo de 30 K, o processo de integração foi realizado até  $q = 14$ , i.e. o ponto de convergência para a energia. O deslocamento de fase foi calculado a intervalos  $\Delta q = 0,005$ . A integração numérica foi realizada usando o método de Simpson juntamente com a rotina de interpolação “cubic spline”.<sup>34</sup> Obteve-se a precisão de 4 a 5 algarismos significativos no processo de integração.

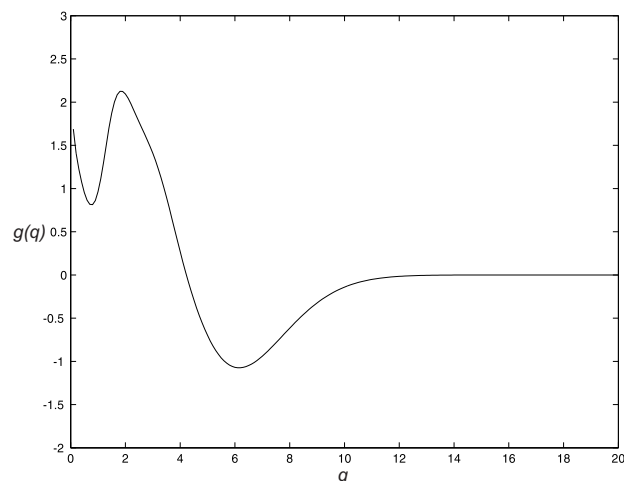


Figura 3.4 – Comportamento da função integrada  $g(q)$  para grandes valores de  $q$  utilizando o potencial de Varandas,  $T = 30$  K.

Fonte: Do autor.

Para determinar o segundo coeficiente do virial quântico, como descrito na Equação 3.11, três contribuições são consideradas. O primeiro termo é a contribuição do gás ideal

de Bose-Einstein, o segundo termo é a contribuição do estado ligado e o terceiro termo está relacionado com a interação atômica, determinada pela informação do deslocamento de fase. Na Tabela 3.2 mostra-se as contribuições individuais desses três termos de 3 K a 100 K.

Tabela 3.2 – Termos de contribuição para o segundo coeficiente do virial utilizando o potencial de Varandas, unidades em  $\text{cm}^3\text{mol}$ .

$T/\text{K}$	$B$	$B_{\text{phase}}$	$B_{\text{ideal}}$	$B_{\text{bound}}$
3,0	-119,67	-105,97	-13,614	$-8,5402 \times 10^{-2}$
4,0	-84,698	-75,814	-8,8424	$-4,1601 \times 10^{-2}$
5,5	-56,552	-51,049	-5,4842	$-1,8764 \times 10^{-2}$
7,0	-40,563	-36,733	-3,8196	$-1,0268 \times 10^{-2}$
9,0	-27,564	-24,939	-2,6200	$-5,4778 \times 10^{-3}$
11,0	-19,307	-17,365	-1,9390	$-3,3169 \times 10^{-3}$
13,0	-13,604	-12,093	-1,5092	$-2,1845 \times 10^{-3}$
15,0	-9,4351	-8,2159	-1,2177	$-1,5275 \times 10^{-3}$
17,5	-5,5823	-4,6150	-0,96628	$-1,0390 \times 10^{-3}$
20,0	-2,7118	-1,9202	-0,79089	$-7,4409 \times 10^{-4}$
29,0	3,4108	3,8640	-0,45296	$-2,9390 \times 10^{-4}$
40,0	6,9847	7,2644	-0,27962	$-1,3154 \times 10^{-4}$
41,0	7,2062	7,4758	-0,26945	$-1,2366 \times 10^{-4}$
45,0	7,9821	8,2165	-0,23434	$-9,7986 \times 10^{-5}$
60,0	9,8550	10,007	-0,15221	$-4,7732 \times 10^{-5}$
75,0	10,852	10,960	-0,10891	$-2,7324 \times 10^{-5}$
90,0	11,427	11,509	-0,082851	$-1,7321 \times 10^{-5}$
100,0	11,675	11,746	-0,070739	$-1,3299 \times 10^{-5}$

Fonte: Do autor.

O termo do gás ideal quântico,

$$-\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu k_B T}\right)^{3/2} \frac{1}{16},$$

é importante a baixas temperaturas e perde importância com o aumento da temperatura. Por exemplo, a 3 K a contribuição é de 11% e a 100 K é de 0,7%. Esta contribuição é sempre negativa e pode ser desprezada para a temperatura ambiente.

Devido a existência da molécula diatômica  $^4\text{He}_2$  faz-se necessário considerar o termo do estado ligado,

$$-\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu k_B T}\right)^{3/2} \left(e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} - 1\right).$$

Esta contribuição para o virial representa 0,07% a 3 K e decresce para altas temperaturas para  $10^{-4}\%$  a 100 K, muito menos que o termo de correção do gás ideal quântico. De fato, um erro na energia do estado ligado não produzirá um efeito considerável nos dados do segundo coeficiente do virial.

Por outro lado, a contribuição do deslocamento de fase para o cálculo do virial,

$$-\left(\frac{4\pi\hbar^2}{\mu k_B T}\right)^{3/2} \frac{2}{\pi q_0^2} \int_0^\infty e^{-q^2/q_0^2} G(q) q dq$$

é representativa, portanto, o coeficiente do virial quântico a baixas temperaturas é um bom teste para novas funções potenciais. Por exemplo,  $B_{\text{phase}}$  a 3 K representa 88,6% da contribuição total.

O cálculo foi conduzido até a precisão de 4-5 algarismos significativos, os resultados são apresentados na Tabela 3.3 e 3.4 em comparação com resultados experimentais e teóricos.

Tabela 3.3 – Segundo coeficiente do virial para o  $^4\text{He}$  a baixas temperaturas,  $\Delta B = B_{\text{cal}} - B_{\text{exp}}$ , em que  $B_{\text{cal}}$  é o segundo coeficiente do virial calculado com o potencial de Varandas.

$T$ , K	$B_{\text{exp}}$ , $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{cal}}$ , $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$				$\Delta B$ , $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
	Steur <sup>35</sup>	Varandas <sup>a</sup>	Gaiser <sup>1</sup>	Mehl <sup>36</sup>	Hurly <sup>37</sup>	
3,0	-120,3	-119,67	—	-120,49	-120,06	0,6
4,0	-85,3	-84,70	-84,90	-85,27	-84,96	0,6
5,5	-56,9	-56,55	—	—	—	0,4
7,0	-40,8	-40,56	-40,73	-40,85	—	0,2
9,0	-27,69	-27,56	-27,66	-27,77	-27,646	0,13
11,0	-19,38	-19,31	-19,36	-19,47	-19,366	0,07
13,0	-13,65	-13,60	-13,63	—	—	0,05
15,0	-9,47	-9,43	-9,44	—	—	0,04
17,5	-5,61	-5,58	—	—	—	0,03
20,0	-2,75	-2,71	-2,71	-2,787	-2,729	0,04
29,0	3,35	3,41	—	—	—	0,06
40,0	6,89	6,985	—	6,956	6,986	0,10
41,0	7,11	7,206	—	—	—	0,10
45,0	7,88	7,982	—	7,957	7,985	0,10
60,0	9,74	9,855	—	9,838	9,860	0,12
75,0	10,74	10,852	—	—	—	0,11
90,0	11,32	11,427	—	11,416	11,4314	0,11
100,0	11,58	11,675	—	11,665	—	0,10

Fonte: Do autor, Steur (1987),<sup>35</sup> Gaiser (2009),<sup>1</sup> Mehl (2009)<sup>36</sup> e Hurly (2007).<sup>37</sup>

<sup>a</sup> Calculado neste trabalho.

Tabela 3.4 – Segundo coeficiente do virial para o  $^4\text{He}$  a baixas temperaturas.

$T/\text{K}$	$B_{\text{exp}}, \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$B_{\text{cal}}, \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		
	Steur <sup>35</sup>	Este trabalho <sup>a</sup>	Kilpatrick <sup>13a</sup>	Este trabalho <sup>b</sup>
3,0	-120,3	-109,85	-110,13	-119,67
4,0	-85,3	-77,884	-78,11	-84,70
5,5	-56,9	-52,080	—	-56,55
7,0	-40,8	-37,385	-37,53	-40,56
9,0	-27,69	-25,417	-25,53	-27,56
11,0	-19,38	-17,805	-17,90	-19,31
13,0	-13,65	-12,542	-12,63	-13,60
15,0	-9,47	-8,6935	-8,77	-9,43
17,5	-5,61	-5,1340	—	-5,58
20,0	-2,75	-2,4799	-2,53	-2,71
29,0	3,35	3,1919	3,15	3,41

Fonte: Do autor, Steur (1987)<sup>35</sup> e Kilpatrick (1954).<sup>13</sup>

<sup>a</sup> Calculado utilizando o potencial de Lennard-Jones;

<sup>b</sup> Calculado utilizando o potencial de Varandas.

De fato, existe uma família de potenciais que reproduzem o segundo coeficiente do virial dentro do erro experimental. Por exemplo, o potencial usado nesse trabalho é similar ao potencial de Przybytek (2010)<sup>38</sup> que reproduz o coeficiente do virial. Os dados apresentam uma excelente concordância, dificultando concluir qual potencial é mais apropriado. O erro no segundo coeficiente do virial calculado com o potencial de Varandas em relação aos dados experimentais está entre  $0,1 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  para temperaturas acima de 10 K, aumentando para  $0,63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  a 3 K. Guiado pelo erro experimental  $0,6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  para a temperatura mais baixa, pode-se concluir que o potencial usado no presente cálculo é apropriado para essa faixa temperatura.<sup>35,39</sup>

### 3.4 Conclusão

Realizou-se o cálculo do segundo coeficiente do virial quântico para o sistema  $^4\text{He}_2$  para um recente potencial sobre a faixa de temperatura de 3 a 100 K. Cálculos nessa faixa de temperatura com os modelos clássico e semiclássico não são suficientes para descrever adequadamente os dados do segundo coeficiente do virial. Nossos resultados estão em acordo com os resultados experimentais dentro da sua faixa de erro. Por exemplo, a diferença entre nossos resultado teóricos e os dados experimentais é  $0,63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  para  $T = 3 \text{ K}$  e  $0,095 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  para  $T = 100 \text{ K}$

As contribuições devido, ao estado ligado, a interação de Bose-Einstein e ao deslocamento de fase foram discutidas. Os primeiros dois termos mostraram ter pequena

influência sobre o coeficiente do virial. Por exemplo, a 3 K a contribuição do estado ligado é 0,07% e a de Bose-Einstein 11%, enquanto que, nessa mesma temperatura, o termo do deslocamento de fase contribui com 89% to total do coeficiente do virial. A previsão do estado ligado foi verificada pelo teorema de Levinson.

Resultados similares foram encontrados por outros autores para diferentes potenciais. Assim os cálculos teóricos usando a literatura recente<sup>1,36,37,40</sup> prova o grande nível de precisão nas funções potenciais para reproduzir o segundo coeficiente do virial. De fato, é difícil selecionar qual potencial melhor descreve as interações hélio-hélio a baixas temperaturas, portanto um conjunto de potenciais é aceitável.

## REFERÊNCIAS

1. GAISER, C.; FELLMUTH, B. Helium virial coefficients - a comparison between new highly accurate theoretical and experimental data. *Metrologia*, v. 46, n. 5, p. 525–533, out. 2009.
2. LUO, F. et al. The weakest bond: Experimental observation of helium dimer. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 4, p. 3564–3567, fev. 1993.
3. PACHUCKI, K.; KOMASA, J. Radiative correction to the helium dimer interaction energy. *J. Chem. Phys.*, v. 124, n. 6, p. 064308–1–064308–4, fev. 2006.
4. TANG, K. T.; TOENNIES, J. P. The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. *J. Chem. Phys.*, v. 118, n. 11, p. 4976–4983, mar. 2003.
5. JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. An accurate potential energy curve for helium based on *ab initio* calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 107, n. 3, p. 914–919, jul. 1997.
6. JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. Modern He-He potentials: Another look at binding energy, effective range theory, retardation, and Efimov states. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 22, p. 9626–9630, dez. 1995.
7. VARANDAS, A. J. C. Extrapolation to the Complete Basis Set Limit without Counterpoise. The Pair Potential of Helium Revisited. *J. Phys. Chem. A*, v. 114, n. 33, p. 8505–8516, ago. 2010.
8. ENSS, C.; HUNKLINGER, S. *Low-Temperature Physic*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
9. PETHICK, C. J.; SMITH, H. *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
10. DYMOND, J. H. et al. *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
11. BERNSTEIN, B. R. *Atom-Molecule Collision Theory, A Guide For The Experimentalist*. New York: Plenum Press, 1979.
12. HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1964.
13. KILPATRICK, J. et al. Second Virial Coefficients of He<sup>3</sup> and He<sup>4</sup>. *Phys. Rev.*, v. 94, n. 5, p. 1103–1110, jun. 1954.
14. BOYD, M. E.; LARSEN, S. Y.; KILPATRICK, J. E. Quantum Mechanical Second Virial Coefficient of a Lennard-Jones Gas Helium. *J. Chem. Phys.*, v. 50, n. 9, p. 4034–4055, maio 1969.
15. SISKKA, P. E. et al. Intermolecular Potentials from Crossed Beam Differential Elastic Scattering Measurements. III. He+He and Ne+Ne. *J. Chem. Phys.*, v. 55, n. 12, p. 5762–5770, dez. 1971.

16. FARRAR, J. M.; LEE, Y. T. Intermolecular Potentials from Crossed Beam Differential Elastic-Scattering Measurements. V. Attractive Well of He<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 12, p. 5801–5807, jun. 1972.
17. BURGMANS, A. L. J.; FARRAR, J. M.; LEE, Y. T. Attractive well of He–He from <sup>3</sup>He–<sup>4</sup>He differential elastic scattering measurements. *J. Chem. Phys.*, v. 64, n. 4, p. 1345–1350, fev. 1976.
18. CHILD, M. S. *Molecular Collision Theory*. New York: Academic Press, 1974.
19. MURRELL, J. N.; BOSANAC, S. D. *Introduction to the theory of atomic and molecular collisions*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1989.
20. LEMES, N. H. T. et al. Parametric sensitivity analysis for the helium dimers on a model potential. *Quim. Nova*, v. 35, n. 5, p. 910–913, 2012.
21. JOHNSON, B. R. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem. *J. Chem. Phys.*, v. 67, p. 4086–4093, nov. 1977.
22. LEMES, N. H. T.; SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P. Potential energy function from second virial data using sensitivity analysis. *Inverse Prob. Sci. Eng.*, v. 14, n. 6, p. 581–587, set. 2006.
23. LEMES, N. H. T. *Problemas inversos em termodinâmica. Estudos dinâmicos em colisões atômicas e moleculares*. Tese (Mestrado em Química) — Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.
24. JOACHAIN, C. J. *Quantum Collision Theory*. Amsterdam: North-Holland Pub. Co., 1975.
25. BRAGA, J. P.; MURRELL, J. N. The bound, metastable and virtual states of rare gas hydrides. *Mol. Phys.*, v. 53, p. 295–299, 1984.
26. COLCLOUGH, A. R. The temperature dependence of pressure-volume and acoustic second virial coefficients for <sup>4</sup>He in the quantum region. *Metrologia*, v. 15, p. 183–193, 1979.
27. KIHARA, T. Virial Coefficients and Models of Molecules in Gases. B. *Rev. Mod. Phys.*, v. 27, n. 4, p. 412–423, out. 1955.
28. GRISENTI, R. E. et al. Determination of the bond length and binding energy of the helium dimer by diffraction from a transmission grating. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 2284–2287, 2000.
29. MEYER, E. S.; MESTER, J. C.; SILVEIRA, I. F. Comment on “The weakest bond: Experimental observation of helium dimer” [J. Chem. Phys. 98, 3564 (1993)]. *J. Chem. Phys.*, v. 100, n. 5, p. 4021–4022, mar. 1994.
30. LUO, F. et al. Response to “Comment on ‘The weakest bond: Experimental observation of helium dimer’ ” [J. Chem. Phys. 100, 4021 (1994)]. *J. Chem. Phys.*, v. 100, n. 5, p. 4023–4024, mar. 1994.
31. SCHÖLLKOPF, W.; TOENNIES, J. P. Nondestructive mass selection of small van der waals clusters. *Science*, v. 266, n. 5189, p. 1345–1348, nov. 1994.

32. LUO, F.; GIESE, C. F.; GENTRY, W. R. Direct measurement of the size of the helium dimer. *J. Chem. Phys.*, v. 104, n. 3, p. 1151–1154, jan. 1996.
33. FOCSA, C.; BERNATH, P.; COLIN, R. The Low-Lying States of He<sub>2</sub>. *J. Mol. Spectrosc.*, v. 191, n. 1, p. 209–214, set. 1998.
34. FORSYTHE, G. E.; MALCOLM, M. A.; MOLER, C. B. *Computer Methods for Mathematical Computations*. New York: Prentice-Hall, 1977.
35. STEUR, P. P. M.; DURIEUX, M.; MCCONVILLE, G. T. Analytic Expressions for the Virial Coefficients  $B(T)$  and  $C(T)$  of <sup>4</sup>He between 2.6 K and 300 K. *Metrologia*, v. 24, p. 69–77, 1987.
36. MEHL, J. B. Ab initio properties of gaseous helium. *C.R. Phys.*, v. 10, n. 9, p. 859–865, nov. 2009.
37. HURLY, J. J.; MEHL, J. B. He-4 thermophysical properties: New *ab initio* calculations. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, v. 112, n. 2, p. 75–94, mar. 2007.
38. PRZYBYTEK, M. et al. Relativistic and Quantum Electrodynamics Effects in the Helium Pair Potential. *Phys. Rev. Lett.*, v. 104, n. 18, p. 1–4, maio 2010.
39. BERRY, K. H. NPL-75 - Low-Temperature gas thermometry scale from 2.6-K to 27.1-K. *Metrologia*, v. 15, p. 89–115, 1979.
40. HURLY, J. J.; MOLDOVER, M. R. *Ab Initio* Values of the Thermophysical Properties of Helium as Standards. *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, v. 105, n. 5, p. 667–688, set. 2000.



## 4 INVERSÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO SEGUNDO COEFICIENTE DO VIRIAL SEMICLÁSSICO

### 4.1 Introdução

No capítulo 3 abordou-se um problema direto, em que dado um potencial interatômico obteve-se a propriedade macroscópica de interesse, o segundo coeficiente do virial. Neste capítulo abordamos o problema inverso, de obter o potencial interatômico a partir do segundo coeficiente do virial.

Anteriormente, Lemes e colaboradores<sup>1</sup> apresentaram um caminho para a inversão de um potencial puramente repulsivo (Potencial de Born-Mayer) a partir de dados do segundo coeficiente do virial a temperaturas elevadas,  $500 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$ . A Regularização de Tikhonov e a Decomposição em Valores Singulares Truncada foram utilizadas para a inversão do potencial do sistema He–He, os métodos apresentaram excelentes resultados mostrando a potencialidade do caminho sugerido para inversão do potencial a partir do segundo coeficiente do virial. Os métodos sugeridos foram mais abrangentes que alguns métodos analíticos limitados pela restrição da escolha de uma função específica para o segundo coeficiente do virial.

Em 2000 Braga e colaboradores<sup>2</sup> apresentaram um trabalho similar, também para um potencial repulsivo. Dados para o sistema He–Ne foram simulados. A novidade desse trabalho foi a utilização de um modelo linear de redes neurais de Hopfield para a inversão do potencial.

Em 2006 o trabalho de Lemes e colaboradores<sup>3</sup> apresentou a inversão do potencial interatômico completo, isto é, para a parte repulsiva e atrativa. Utilizou-se a expressão clássica para o segundo coeficiente do virial e o método da análise sensitiva funcional para a linearização do problema inicialmente não linear.<sup>4</sup> A expressão clássica é apropriada para descrever o coeficiente do virial em temperaturas intermediárias, acima da temperatura de Boyle. No trabalho de Lemes (2006) dados para o sistema Ar–Ar foram simulados entre 100 a 1500 K, com valores para o potencial entre  $1,5 - 40 \text{ \AA}$ . A faixa de temperatura dos dados do segundo coeficiente do virial está relacionada, como foi demonstrado, com a região do potencial que pode ser melhor invertida.<sup>3</sup>

Nesse capítulo utilizamos a aproximação semiclássica, em que a correção quântica de Boltzmann é considerada nos cálculos para o segundo coeficiente do virial do sistema He–He.<sup>5-7</sup> Tal aproximação é adequada para descrever o segundo coeficiente do virial até aproximadamente a temperatura de 30 K. Investiga-se neste capítulo, se a adição de dados a temperaturas menores, que utilizada nos trabalhos anteriores do grupo, possibilita a recuperação de um potencial mais preciso na região do poço de energia potencial.

O problema inverso abordado nesse capítulo é caracterizado como um problema mal-colocado, como consequência, a representação matricial do operador  $K$ , que conecta o

virial com o potencial, será mal condicionada. Assim, métodos tradicionais, como a eliminação de Gauss ou a decomposição LU,<sup>8</sup> serão inadequados para resolução de problemas dessa natureza. Em seu lugar, métodos mais apropriados, como a Regularização de Tikhonov (RT) ou a Decomposição em Valores Singulares Truncada (TSVD) são utilizados.<sup>9-11</sup>

O problema não linear foi linearizado pelo método da análise sensitiva funcional, colocando o problema na forma  $\delta\mathbf{B} = \mathbf{S}\delta\mathbf{E}_p$ . O método consiste em construir a matriz  $\mathbf{S}$ , que avalia a sensibilidade do segundo coeficiente do virial com respeito a uma perturbação no potencial interatômico.<sup>4</sup> A perturbação do potencial em uma região de alta sensibilidade irá causar uma grande mudança na propriedade macroscópica ao passo que a mesma perturbação causará uma pequena mudança em uma região de baixa sensibilidade.<sup>4</sup> A análise sensitiva funcional tem sido explorada em vários problemas da química, por exemplo, cinética química,<sup>12</sup> problemas de espalhamento,<sup>13,14</sup> dinâmica clássica,<sup>4,15</sup> e em mecânica molecular.<sup>16</sup>

A análise sensitiva foi aplicada para recuperar a função energia potencial usando dados do segundo coeficiente do virial a baixas temperaturas. Neste capítulo a matriz sensibilidade foi construída utilizando o modelo semiclássico para o segundo coeficiente do virial. Com a aproximação em série, envolvida no método, o problema original é colocado na forma linear, neste caso, seguindo o procedimento utilizado no capítulo 2, obteve-se o potencial interatômico através do método de regularização de Tikhonov. A matriz sensibilidade que conecta o potencial e o segundo coeficiente do virial é calculada em função da temperatura e da distância interatômica, a partir de sua análise pode-se obter qual região do potencial em  $r$  é mais adequada para ser apurada a partir de um conjunto de dados experimentais em  $T$ .<sup>3</sup>

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Segundo coeficiente do virial calculado

Para os cálculos do segundo coeficiente do virial corrigido  $B_{\text{corr}}$ , ou segundo coeficiente do virial semiclássico, utilizou-se as correções quânticas conforme apresentada em Kihara (1955).<sup>6</sup> Neste caso, diferente do capítulo anterior, o segundo coeficiente do virial é obtido por integrais da função energia potencial  $E_p$  e de suas derivadas  $E'_p$ ,  $E''_p$  e  $E'''_p$ .<sup>5-7</sup> O segundo coeficiente do virial semiclássico é definido por

$$B_{\text{class}} = 2\pi N_A \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\beta E_p)] r^2 dr, \quad (4.1)$$

e mais 3 termos de correção quântica  $B_q^{(1)}$ ,  $B_q^{(2)}$  e  $B_q^{(3)}$ , tal que

$$B_{\text{corr}} = B_{\text{class}} + \frac{\hbar^2}{m} B_q^{(1)} + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 B_q^{(2)} + \left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^3 B_q^{(3)} \dots \quad (4.2)$$

Na equação acima,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\beta = 1/k_B T$ , em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura,  $\hbar$  é a constante de Planck sobre  $2\pi$ ,  $m$  é a massa do átomo de hélio e  $E_p$  a função energia potencial. Os termos de correção quântica são dados por

$$B_q^{(1)} = \frac{\pi\beta^3 N_A}{6} \int_0^\infty \exp(-\beta E_p) E_p'^2 r^2 dr, \quad (4.3)$$

$$B_q^{(2)} = -\frac{\pi\beta^4 N_A}{6} \int_0^\infty \exp(-\beta E_p) \left( \frac{E_p''^2}{10} + \frac{E_p'^2}{5r^2} + \frac{\beta E_p'^3}{9r} - \frac{\beta^2 E_p'^4}{72} \right) r^2 dr \quad (4.4)$$

e

$$B_q^{(3)} = \pi\beta^5 N_A \int_0^\infty \exp(-\beta E_p) \left( \frac{E_p''^2}{840} + \frac{E_p''^2}{140r^2} + \frac{\beta E_p''^3}{756} + \frac{\beta E_p' E_p''^2}{180r} + \frac{\beta E_p'^3}{945r^3} - \frac{\beta^2 E_p'^2 E_p''^2}{720} - \frac{\beta^2 E_p'^4}{6480r^2} - \frac{\beta^3 E_p'^5}{2160r} + \frac{\beta^4 E_p'^6}{25920r} \right) r^2 dr. \quad (4.5)$$

Para o cálculo do segundo coeficiente do virial utilizou-se a quadratura de Gauss-Legendre com 200 pontos em  $r$ , entre  $0,5 - 20 \text{ \AA}$ . Os dados foram calculados no intervalo de temperatura de  $20 - 100 \text{ K}$ . As derivadas do potencial em relação a  $r$  foram calculadas numericamente por aproximações de quarta ordem, obtidos a partir da expansão em série de Taylor.

#### 4.2.2 Análise sensitiva

Para se recuperar a função energia potencial a técnica da análise sensitiva funcional foi aplicada. As equações integrais apresentadas acima podem ser colocadas na forma geral

$$\mathcal{B}(T_i) = \int_0^\infty K[T_i, E_p(r), r] dr, \quad (4.6)$$

que após discretização tem-se

$$B(T_i) = \sum_{j=1}^{\infty} K[T_i, E_p(r_j), r_j] \Delta r_j. \quad (4.7)$$

A partir de uma estimativa inicial para a função energia potencial  $E_p^{(0)}$ , calcula-se o segundo coeficiente do virial para várias temperaturas  $\mathbf{B}_{\text{cal}}$  e a diferença  $\delta\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{exp}} - \mathbf{B}_{\text{cal}}$ , em que  $\mathbf{B}_{\text{exp}}$  é o valor do coeficiente do virial experimental. Considerando o potencial em

cada distância interatômica como um parâmetro a ser otimizado na Equação 4.7, pode-se estimar a diferença entre o potencial ótimo e a estima inicial utilizando a expansão de Taylor de 1ª ordem

$$\delta B(T_i) \approx \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\partial B(T_i)}{\partial E_p(r_j)} (E_p^{\text{ótimo}}(r_j) - E_p^{(0)}(r_j)) ,$$

assim para várias temperaturas pode-se escrever a expressão matricial  $\delta \mathbf{B} = \mathbf{S} \delta \mathbf{E}_p$ , onde  $S_{ij} = \frac{\partial B(T_i)}{\partial E_p(r_j)}$  e  $\delta \mathbf{E}_p = \mathbf{E}_p^{\text{ótimo}} - \mathbf{E}_p^{(0)}$ . Neste caso, devido ao mal-condicionamento do problema  $\delta \mathbf{E}_p$  não pode ser dado adequadamente por  $\delta \mathbf{E}_p = \mathbf{S}^{-1} \delta \mathbf{B}$ .

Neste caso buscou-se a solução pela regularização de Tikhonov apresentada em detalhes no capítulo 2, assim o incremento no potencial  $\delta \mathbf{E}_p$  expressa-se por

$$\delta \mathbf{E}_p = [\mathbf{S}^T \mathbf{S} + \lambda(a_0 \mathbf{I} + a_1 \mathbf{H}_1 + a_2 \mathbf{H}_2)]^{-1} (\mathbf{S}^T \delta \mathbf{B} + \lambda a_0 \delta \hat{\mathbf{E}}_p) ,$$

considerou-se  $\delta \hat{\mathbf{E}}_p = \mathbf{0}$ ,  $a_1 = a_2 = 0$  e  $a_0 = 1$ . As matrizes  $\mathbf{S}$  são construídas por

$$S_{ij}^{\text{class}} = 2\pi\beta N_A \exp(-\beta E_p) r_j^2 \Delta r_j$$

$$S_{ij}^{q_1} = \frac{\pi\beta^3 N_A}{6} [-\beta \exp(-\beta E_p) E_p'^2 + 2E_p' E_p'' \exp(-\beta E_p)] r_j^2 \Delta r_j$$

$$S_{ij}^{q_2} = \frac{\pi\beta^3 N_A}{6} \left[ -\beta \exp(-\beta E_p) \left( \frac{E_p''^2}{10} + \frac{E_p'^2}{5r_j^2} + \frac{\beta E_p'^3}{9r_j} - \frac{\beta^2 E_p'^4}{72} \right) + \exp(-\beta E_p) \left( \frac{2E_p'' E_p'''}{10} + \frac{2E_p' E_p''}{5r_j^2} + \frac{3\beta E_p'^2 E_p''}{9r_j} - \frac{4\beta^2 E_p'^3 E_p''}{72} \right) \right] r_j^2 \Delta r_j$$

$$S_{ij}^{q_3} = \pi\beta^5 N_A \left[ -\beta \exp(-\beta E_p) \left( \frac{E_p''^2}{840} + \frac{E_p'^2}{140r_j^2} + \frac{\beta E_p'^3}{756} + \frac{\beta E_p' E_p''^2}{180r_j} + \frac{\beta E_p'^3}{945r_j^3} - \frac{\beta^2 E_p'^2 E_p''^2}{720} - \frac{\beta^2 E_p'^4}{6480r_j^2} - \frac{\beta^3 E_p'^5}{2160r_j} + \frac{\beta^4 E_p'^6}{25920r_j} \right) - \exp(-\beta E_p) \left( \frac{2E_p''' E_p^{IV}}{840} + \frac{2E_p'' E_p'''}{140r_j^2} + \frac{3\beta E_p'^2 E_p'''}{756} + \frac{\beta(E_p'^3 + 2E_p' E_p'' E_p''')}{180r_j} + \frac{3\beta E_p'^2 E_p''}{945r_j^3} - \frac{\beta^2(2E_p' E_p'^3 + 2E_p'^2 E_p'' E_p''')}{720} - \frac{4\beta^2 E_p'^3 E_p''}{6480r_j^2} - \frac{5\beta^3 E_p'^4 E_p''}{2160r_j} + \frac{6\beta^4 E_p'^5 E_p''}{25920} \right) \right] r_j^2 \Delta r_j$$

em que  $E_p$ ,  $E_p'$ ,  $E_p''$ ,  $E_p'''$  e  $E_p^{IV}$  estão indexados em  $j$  como funções de  $r_j$  e  $\beta$  está indexado em  $i$  pela definição  $\beta_i = 1/k_B T_i$ . A matriz sensibilidade para o problema incluindo todos os termos é a soma das matrizes sensibilidades.

Para os cálculos de  $\mathbf{S}$ , utilizou-se a quadratura de Gauss-Legendre com 200 pontos em  $r$ , entre  $0,5 - 20 \text{ \AA}$ , no intervalo de temperatura entre 20 e 100 K. A estimativa inicial  $E_p^{(0)}$ , necessária para inversão do potencial foi obtida pela expressão abaixo

$$E_p^{(0)}(r) = \begin{cases} E_p(r), r \leq r_1 \\ E_p(r) \times \left\{ 1 + \epsilon \left[ 1 - \cos^2 \left[ \pi \left( \frac{r-r_1}{r_2-r_1} \right) \right] \right] \right\}, r_1 \leq r \leq r_2 \\ E_p(r), r \geq r_2 \end{cases} \quad (4.8)$$

A função adiciona um erro médio  $\epsilon$ , ao longo do potencial entre  $r_1$  e  $r_2$  de maneira suave.<sup>17</sup> O potencial de referência  $E_p$ , é o potencial de Varandas.

### 4.3 Resultados e Discussão

#### 4.3.1 Cálculos do segundo coeficiente do virial

A Figura 4.1 mostra a comparação entre o segundo coeficiente do virial experimental,<sup>18</sup> quântico exato obtido no capítulo 3, semiclássico e clássico.

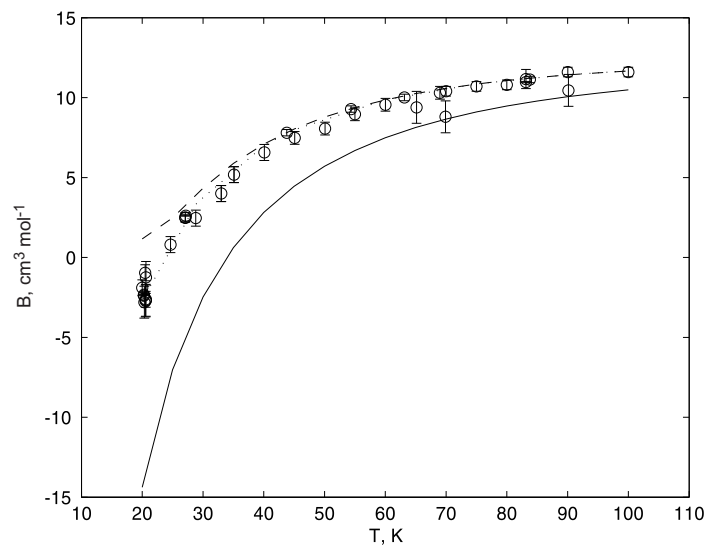


Figura 4.1 – Segundo coeficiente do virial. (○) Valores experimentais obtidos da referência Dymond (2002),<sup>18</sup> as barras de erro representam o erro experimental. (—) Modelo clássico. (----) Aproximação semiclássica, correção de terceira ordem. (.....) Quântico exato.

Fonte: Do autor, valores experimentais de Dymond (2002).<sup>18</sup>

A Figura 4.1 mostra claramente a necessidade de se considerar as contribuições quânticas para os cálculos do segundo coeficiente do virial na faixa de temperatura de 20 – 100 K. O quântico exato reproduz os valores dentro do erro experimental; a aproximação semiclássica descreve o resultado experimental até aproximadamente a temperatura mínima de 30 K;

já o modelo clássico não é adequado para descrever o resultado experimental. Abaixo da temperatura de 30 K a aproximação semiclássica passa a ter um erro significativo, a 20 K a aproximação já não é mais válida.

Na Figura 4.2 é mostrado o efeito das correções quânticas adicionadas ao segundo coeficiente do virial clássico. A soma dos quadrados dos resíduos  $SQR$ , definida como  $SQR = \sum_{i=1}^m (B_{\text{exp}} - B_{\text{cal}})^2$ , foram de  $1,612 \times 10^3$ , 172,2637, 112,7111, e 122,4860  $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^2$ , para o segundo coeficiente do virial clássico, correção de primeira ordem, segunda ordem e terceira ordem  $B_{\text{corr}}$ , respectivamente. Verifica-se que apenas a primeira correção quântica já acrescenta uma melhoria significativa do segundo coeficiente do virial, diminuindo em aproximadamente 10 vezes a  $SQR$ , de  $1,612 \times 10^3$  para 172,2637  $(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})^2$ . O aumento da  $SQR$  da correção de 2 ordem para a de 3 ordem se deve ao erro aleatório nos dados experimentais.

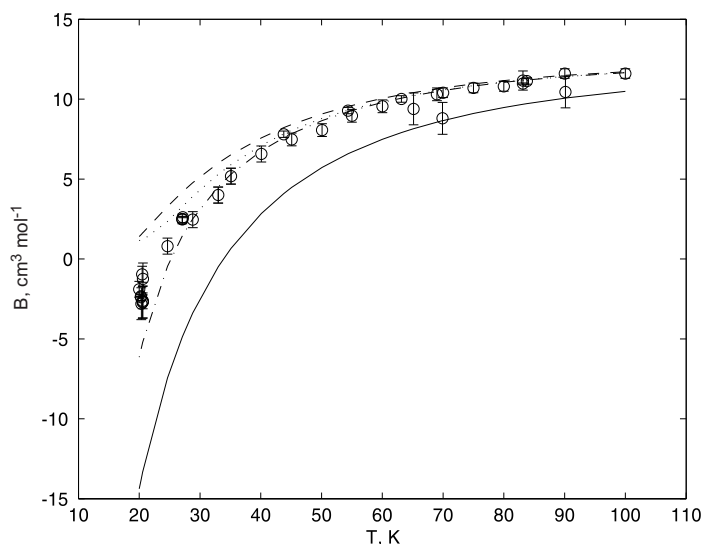


Figura 4.2 – Efeito das correções quânticas adicionadas ao segundo coeficiente do virial. (○) Valores experimentais obtidos da referência Dymond (2002),<sup>18</sup> as barras de erro representam o erro experimental. (—) Modelo clássico. (----) Correção de primeira ordem. (linha tracejada e pontilhada) Correção de segunda ordem. (.....) Correção de terceira ordem, aproximação semiclássica. Fonte: Do autor, valores experimentais de Dymond (2002).<sup>18</sup>

Os três termos de correção quântica (Equação 4.2) utilizando o potencial de Varandas são apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 4.3. O termo de terceira ordem contribui menos que 2% do total acima de 50 K. O termo de segunda ordem representa menos que 5% acima desta mesma temperatura e o primeiro termo representa 38% do total a 50 K. O enorme desvio entre o segundo coeficiente do virial semiclássico e o coeficiente do virial clássico para baixas temperaturas mostra que os efeitos quânticos tornam-se dominantes. Com altas temperaturas as contribuições quânticas tendem para zero.

Tabela 4.1 – Termos de correção quântica para o segundo coeficiente do virial utilizando o potencial de Varandas, unidades em  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

$T, \text{K}$	$B_{\text{corr}}$	$B_{\text{class}}$	$B_q^{(1)}$	$B_q^{(2)}$	$B_q^{(3)}$
20	1,1579	-14,382	15,785	-7,5421	7,2974
25	2,4779	-7,0341	10,453	-3,5745	2,6335
30	4,3305	-2,4704	7,6133	-1,9904	1,1780
35	5,8767	0,61047	5,8908	-1,2316	0,60697
40	7,0881	2,8114	4,7518	-0,82073	0,34565
45	8,0342	4,4492	3,9507	-0,57773	0,21205
50	8,7805	5,7061	3,3608	-0,42415	0,13776
55	9,3766	6,6941	2,9108	-0,32194	0,093665
60	9,8584	7,4856	2,5577	-0,25103	0,066085
65	10,252	8,1297	2,2741	-0,20015	0,048077
70	10,576	8,6606	2,0420	-0,16259	0,035889
75	10,845	9,1028	1,8490	-0,13419	0,027385
80	11,070	9,4745	1,6863	-0,11227	0,021296
85	11,258	9,7891	1,5474	-0,095061	0,016836
90	11,417	10,057	1,4277	-0,081331	0,013505
95	11,551	10,287	1,3236	-0,070228	0,010973
100	11,665	10,485	1,2323	-0,061141	0,0090179

Fonte: Do autor.

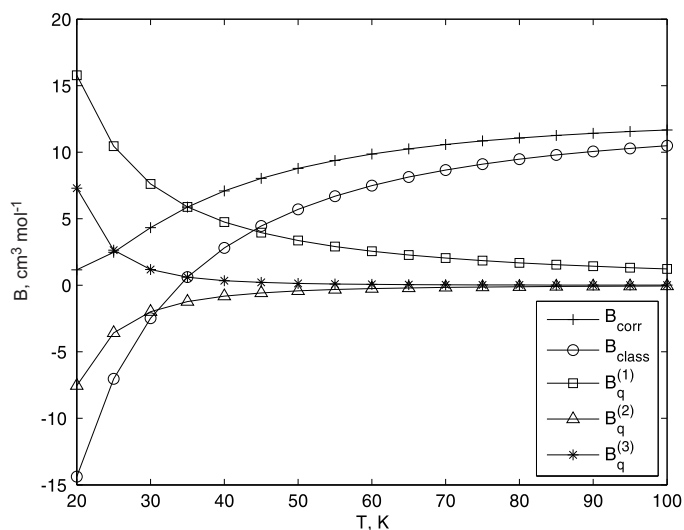


Figura 4.3 – Termos de correção quântica para o segundo coeficiente do virial. Os termos  $B_q^{(1)}$ ,  $B_q^{(2)}$  e  $B_q^{(3)}$  estão multiplicados pelas constantes apropriadas mostradas na Equação 4.2.

Fonte: Do autor.

### 4.3.2 Inversão do Potencial

Como vimos na seção 4.3.1, a influência dos termos quânticos aumenta a medida que temos temperaturas mais baixas. Porém, considerando o potencial de Varandas como um potencial modelo, verifica-se que apenas a primeira correção quântica já descreve de forma satisfatória o virial a partir de 45 K, portanto buscou-se a inversão do potencial considerando-se apenas a primeira correção quântica.

Primeiramente introduziu-se uma modificação no potencial de Varandas de maneira que o virial produzido contivesse um desvio maior ou igual ao erro nos dados experimentais ( $0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).<sup>19</sup> A mudança foi introduzida de  $2,7026 \text{ \AA}$  a  $4,3475 \text{ \AA}$  utilizando a equação 4.8 com  $\epsilon = 0,3$ . O virial foi calculado de 45 a 100 K, com intervalos de 5 K. A Figura 4.4 mostra a matriz sensibilidade em termos relativos  $S'_{ij} = S_{ij} \times \frac{E_P(r_j)}{B(T_i)}$  para o potencial modificado com a primeira correção quântica.

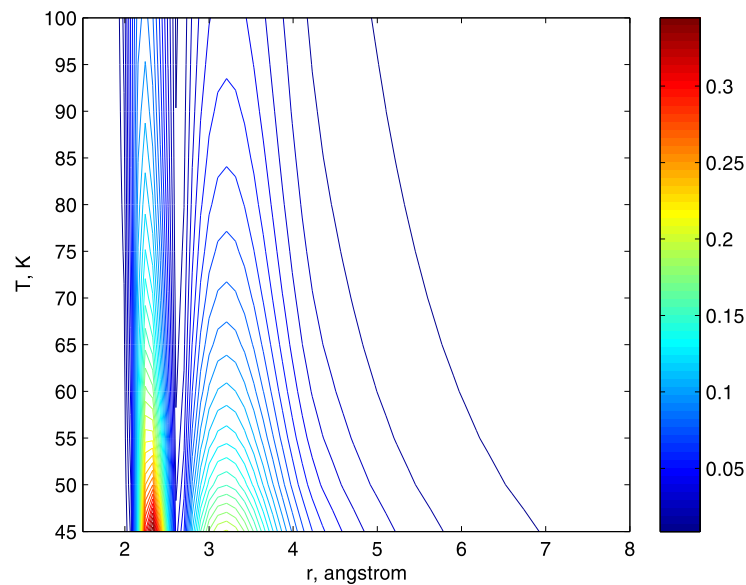


Figura 4.4 – Matriz sensibilidade em termos relativos para o potencial modificado com uma correção quântica

Fonte: Do autor.

Observa-se na região onde se encontram as curvas de níveis, que modificações no potencial de  $2$  a  $5 \text{ \AA}$ , possuem influência em toda a faixa de temperatura estudada, 45 a 100 K. Sendo assim, espera-se que a modificação introduzida no potencial de Varandas, entre  $2,7026 \text{ \AA}$  a  $4,3475 \text{ \AA}$ , modifique o coeficiente do virial em toda a faixa de temperatura. Também pode-se concluir que em um processo de inversão ocorrerá mudanças no potencial na região de  $r$  onde a sensibilidade é maior. Na Figura 4.5 apresenta-se o potencial invertido com uma interação, usando a matriz sensibilidade apresentada e o método de Regularização de Tikhonov.



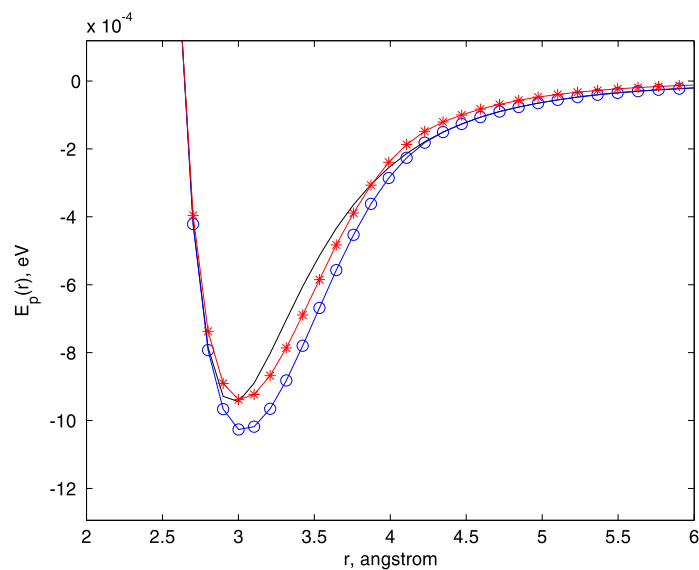


Figura 4.5 – (—) Potencial de Varandas. (—○—) Potencial modificado. (—\*—) Potencial recuperado,  $\lambda = 10, 5$ .

Fonte: Do autor.

Neste caso conseguiu-se refinar o potencial modificado em relação ao potencial de Varandas, a soma dos quadrados dos resíduos  $SQR$ , foi reduzida de  $SQR = 1,65 \times 10^{-7}$  para  $SQR = 4,55 \times 10^{-8}$ . O potencial recuperado reproduz a profundidade de poço de 10,9 K e a distância de equilíbrio  $r_e = 3,0 \text{ \AA}$ . A Figura 4.6 apresenta a diferença entre o potencial modificado (estimativa inicial) e o recuperado.

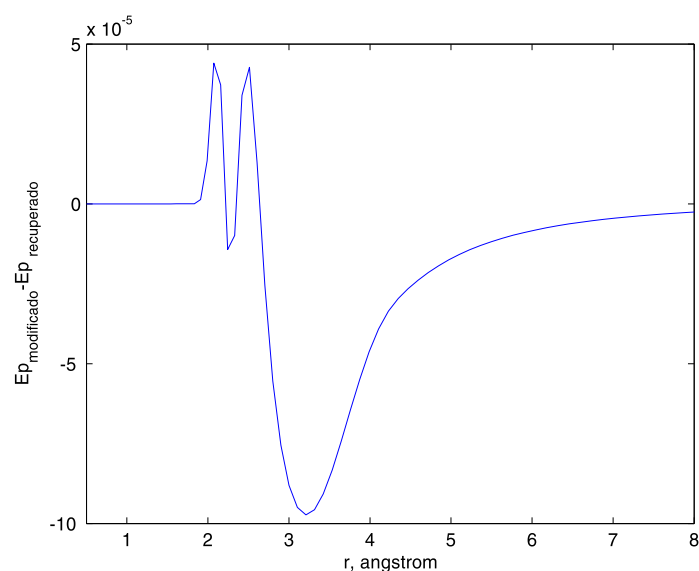


Figura 4.6 – Diferença entre os potenciais modificado e recuperado.

Fonte: Do autor.

Observa-se que as modificações ocorreram nas regiões previstas pela matriz sensibilidade, ou seja, o estudo da matriz sensibilidade é um caminho adequado para se investigar onde ocorrerá mudanças no potencial em um processo de inversão. O coeficiente do virial é mostrado na Figura 4.7.

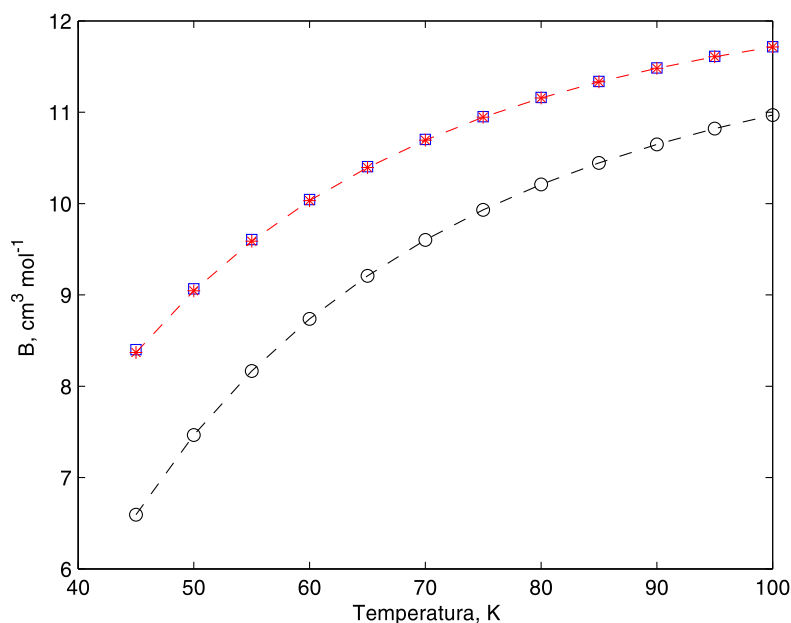


Figura 4.7 – (□) Calculado com o potencial de Varandas. (---○---) Calculado com o potencial modificado. (---\*---) Calculado com o potencial recuperado,  $\lambda = 10,5$ .  
Fonte: Do autor.

Em relação ao coeficiente do virial reduziu-se a  $SQR$  de  $SQR = 16,87$  para  $SQR = 0,0020$  reproduzindo os dados com excelente concordância.

#### 4.4 Conclusão

Calculou-se o segundo coeficiente do virial considerando-se os três termos quânticos, a contribuição de cada termo foi avaliada. Abaixo da temperatura de 30 K a aproximação semiclássica passa a ter um erro significativo, a 20 K a aproximação já não é mais válida. As contribuições do segundo e terceiro termo são mais importantes nas menores temperaturas, à temperaturas acima de 50 K o terceiro termo contribui menos que 2% e o segundo menos que 5%.

Por meio da análise sensitiva investigou-se a correlação entre a variação do potencial e o segundo coeficiente do virial. Como observado, a partir da matriz sensibilidade os dados do segundo coeficiente do virial são bastante informativos na região de 2 Å até próximo a 5 Å. A regularização de Tikhonov mostrou-se um método satisfatório para contornar o mal-condicionamento do problema, o parâmetro de regularização foi avaliado como  $\lambda = 10,5$ .

O método da análise sensitiva funcional é baseado na expansão de Taylor em primeira ordem, em se tratando em poucas iterações, a aproximação inicial não pode estar muito afastada do potencial real. Portanto, o método é a apropriado para obter um refinamento de um potencial inicial.

O método apresentado neste capítulo pode ser usado em sistemas semelhantes, um estudo similar pode ser realizado para o  ${}^3\text{He}$ , a estratégia geral serve para outros problemas não lineares colocados na forma  $K(f) = g$ .

Refinou-se uma estimativa para o potencial em relação ao potencial de Varandas, a soma dos quadrados dos resíduos  $SQR$ , foi reduzida de  $SQR = 1,65 \times 10^{-7}$  para  $SQR = 4,55 \times 10^{-8}$ . Em relação ao coeficiente do virial reduziu-se a  $SQR$  de  $SQR = 16,87$  para  $SQR = 0,0020$  reproduzindo os dados com excelente concordância.

## REFERÊNCIAS

1. LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P.; BELCHIOR, J. C. Spherical potential energy function from second virial coefficient using Tikhonov regularization and truncated singular value decomposition. *Chem. Phys. Lett.*, v. 296, n. 6, p. 233–238, nov. 1998.
2. BRAGA, J. P. et al. Hopfield neural network model for calculating the potential energy function from second virial data. *Chem. Phys.*, v. 260, p. 347–352, 2000.
3. LEMES, N. H. T.; SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P. Potential energy function from second virial data using sensitivity analysis. *Inverse Prob. Sci. Eng.*, v. 14, n. 6, p. 581–587, set. 2006.
4. JUDSON, R. S.; RABITZ, H. On understanding the relationship between structure in the potential surface and observables in classical dynamics: A functional sensitivity analysis approach. *J. Chem. Phys.*, v. 86, p. 3886–3900, abr. 1987.
5. BOYD, M. E.; LARSEN, S. Y.; KILPATRICK, J. E. Quantum Mechanical Second Virial Coefficient of a Lennard-Jones Gas Helium. *J. Chem. Phys.*, v. 50, n. 9, p. 4034–4055, maio 1969.
6. KIHARA, T. Virial Coefficients and Models of Molecules in Gases. B. *Rev. Mod. Phys.*, v. 27, n. 4, p. 412–423, out. 1955.
7. HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1964.
8. GOLUB, G. H. *Matrix Computations*. Baltimore: Johns Hopkins Univ Press, 1996.
9. RIELE, H. J. J. A Program for Solving First Kind Fredholm Integral Equations by means of Regularization. *Comput. Phys. Commun.*, v. 36, p. 423–432, 1985.
10. BRAGA, J. P. Numerical comparison between Tikhonov regularization and singular value decomposition methods using the L curve criterion. *J. Math. Chem.*, v. 29, n. 2, p. 151–161, 2001.
11. HANSEN, P. C. *Regularization Tools: A Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems*. Lyngby, 2008.
12. RABITZ, H.; KRAMER, M.; DACOL, D. Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 34, p. 419–461, 1983.
13. GUZMAN, R.; RABITZ, H. Forward and inverse functional variations in elastic scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 86, n. 3, p. 1395–1406, fev. 1987.
14. HO, T.; RABITZ, H. Determination of the interatomic potential from elastic differential cross-sections at fixed energy - functional sensitivity analysis approach. *J. Chem. Phys.*, v. 90, n. 3, p. 1519–1525, fev. 1989.
15. GUZMAN, R.; RABITZ, H. Inverse problems in chemical dynamics: The calculation of inverse coefficients. *J. Chem. Phys.*, v. 86, n. 3, p. 1387–1394, fev. 1987.
16. SUSNOW, R. et al. Sensitivity of Molecular Structure to Intramolecular Potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 95, n. 22, p. 8585–8597, 1991.

17. KEIL, M.; DANIELSON, L. J. Sensitivity of experimental measurements in fitting interatomic potential energy curves. *Can. J. Phys.*, v. 66, n. 2, p. 159–163, 1988.
18. DYMOND, J. H. et al. *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
19. STEUR, P. P. M.; DURIEUX, M.; MCCONVILLE, G. T. Analytic Expressions for the Virial Coefficients  $B(T)$  and  $C(T)$  of  $^4\text{He}$  between 2.6 K and 300 K. *Metrologia*, v. 24, p. 69–77, 1987.