

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

ÉDERSON D’MARTIN COSTA

**DETERMINAÇÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO
COEFICIENTE DE VISCOSIDADE QUÂNTICO ABORDANDO A TEORIA DE
PROBLEMAS INVERSOS**

Alfenas/MG

2017

ÉDERSON D’MARTIN COSTA

**DETERMINAÇÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO
COEFICIENTE DE VISCOSIDADE QUÂNTICO ABORDANDO A TEORIA DE
PROBLEMAS INVERSOS**

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

Alfenas/MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Costa, Éderson D'Martin

Determinação da função energia potencial a partir do coeficiente de viscosidade quântico abordando a teoria de problemas inversos. -- Alfenas/MG, 2017.

86 f.

Orientador: Nelson Henrique Teixeira Lemes

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2017.

Bibliografia.

1. Viscosidade. 2. Superfícies de energia potencial. 3. Problemas inversos (Equações diferenciais). I. Lemes, Nelson Henrique Teixeira. II. Título.

CDD-541.3

ÉDERSON D'MARTIN COSTA

DETERMINAÇÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO
COEFICIENTE DE VISCOSIDADE QUÂNTICO ABORDANDO A TEORIA DE
PROBLEMAS INVERSOS

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

Aprovada em: 3/2/2017

Prof. Dr. Nelson Henrique Teixeira Lemes
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Anibal Thiago Bezerra
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodríguez
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão
Instituição: CEFET-MG

Assinatura: 

Profa. Dra. Rita de Cássia Oliveira Sebastião
Instituição: UFMG

Assinatura: 

*Dedico aos meus pais, Bento e Vilma
e ao meu filho Felipe.*

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 coorientação, pelos ensinamentos, pelo incentivo e pela amizade;

Ao toda equipe do Grupo de Pesquisa em Química de Colóides da Unifal por compartilhar dos desafios;

Por fim, agradeço a CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Esta tese apresenta o problema que relaciona o coeficiente de viscosidade quântico e a função energia potencial para o sistema He-He. Primeiramente, com o propósito de se verificar uma recente função energia potencial resolveu-se o problema direto obtendo o coeficiente de viscosidade de 1 a 100 K, faixa em que os efeitos quânticos são importantes. Os valores calculados foram encontrados dentro da incerteza experimental atestando assim a função energia potencial para a descrição da propriedade. Em seguida, com o objetivo principal de se obter a função energia potencial a partir do coeficiente de viscosidade, abordou-se em primeiro lugar um problema inverso intermediário, o da obtenção da função energia potencial a partir de valores de deslocamento de fase. O deslocamento de fase é encontrado como um valor limite para distâncias em que a função energia potencial é desprezível, pela equação de Calogero. A equação de Calogero é uma equação diferencial de Riccati a qual depende da função energia potencial de modo não linear. Nesse sentido, para aplicar a Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional, um novo método para obter a sensibilidade do deslocamento de fase em relação a função energia potencial foi desenvolvido a partir da equação de Calogero, possibilitando abordar o problema. Finalmente, com a nova metodologia desenvolvida a função energia potencial pôde ser obtida a partir de dados de coeficiente de viscosidade dentro do tratamento quântico. O procedimento envolveu uma etapa linear, o da obtenção da seção de choque pelas integrais de colisão, e uma não linear, o da obtenção da função energia potencial a partir da seção de choque. Os problemas por serem mal-colocados foram resolvidos com a técnica de regularização, Regularização de Tikhonov, a qual demonstrou-se como uma técnica eficaz para estabilizar o problema. A função de energia potencial recuperada descreve o coeficiente de viscosidade com um erro médio de 1,6422 %, erro menor que o erro experimental (5 %).

Palavras-chaves: Coeficiente de viscosidade. Função energia potencial. Problemas inversos. Problema mal-colocado. Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional. Regularização de Tikhonov.

ABSTRACT

This thesis presents the problem of relating the quantum viscosity coefficient and potential energy function for the He-He system. First, in order to check a recent potential energy potential, the direct problem has been solved getting the viscosity coefficient from 1 to 100 K, range in which the quantum effects become important. The calculated values were found within the experimental uncertainty thus attesting the quality of the potential energy function for the description of the property. Then, with the main objective to get the potential energy function from the viscosity coefficient, first an intermediate inverse problem has been addressed, obtaining the potential energy function from the phase shift. Phase shift is found as a threshold value for distances at which the potential energy function is negligible, from Calogero equation. Calogero equation is a Riccati differential equation which depends on the potential energy function in a nonlinear way. Accordingly, to apply the Functional Sensitivity Analysis Approach, a new method for get the sensitivity of the phase shift relative to potential energy function has been developed from equation Calogero's. Finally, with the new methodology developed the potential energy function might be obtained from viscosity coefficient data within the quantum treatment. The procedure involved a linear step, to obtain the cross section through collision integrals, and a nonlinear step, obtaining the potential energy function from cross section. The problems are ill-posed and were solved with the regularization technique, Tikhonov regularization, which has been shown as an effective technique to stabilize the problem. The potential energy function recovered describes the viscosity coefficient with an average error of 1.6422 % that is less than the experimental error (5 %).

Key words: Viscosity coefficient. Potential energy function. Inverse problems. Ill-posed problem. Functional Sensitivity Analysis Approach. Tikhonov regularization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	– Fluxograma para o problema direto (i).	15
Figura 1.2	– Fluxograma para o problema inverso (iii).	16
Figura 4.1	– Deslocamento de fase para o ^4He , $k^* = \sigma k$	39
Figura 4.2	– Deslocamento de fase para o ^3He , $k^* = \sigma k$	39
Figura 4.3	– Coeficientes de viscosidade para o hélio de 1 a 5 K. (—) Resultados em aproximação de quinta ordem; (----) Resultados em aproximação de primeira ordem; Valores experimentais de Becker et al., ^{80,81} (\square) ^3He , (\circ) ^4He ; (*) Resultados de Hurly e Moldover. ¹⁸	41
Figura 4.4	– Coeficientes de viscosidade para o hélio de 12 a 22 K. (—) Resultados em aproximação de quinta ordem; (----) Resultados em aproximação de primeira ordem; Valores experimentais de Becker et al., ^{80,81} (\square) ^3He , (\circ) ^4He ; (*) Resultados de Hurly e Moldover. ¹⁸	42
Figura 4.5	– Desvios relativos dos coeficientes de viscosidade calculados em relação aos dados experimentais, He^4 : (—) Calculados com o potencial de Varandas. ¹⁹ (----) Hurly e Moldover. ¹⁸ Dados experimentais: (\circ) Becker e Misenta, ⁸¹ (\blacktriangledown) Coremans et al., ⁸² (\square) Clarke e Smith ⁸⁴ e (\diamond) Johnston e Grilly. ⁸³	43
Figura 4.6	– Sensibilidade do erro relativo em relação aos parâmetros do potencial, He^4	44
Figura 4.7	– Matriz \mathbf{S} avaliada em V_0 , $l = 2$	46
Figura 4.8	– Variação da fase: (círculos) Calculada resolvendo a equação diferencial. (asteriscos) Calculada pela equação de Fredholm (Equação 3.41), $l = 2$	47
Figura 4.9	– Potenciais: (linha contínua) $V(r)$ com $\sigma = 2,67 \text{ \AA}$ e $1,97 \text{ meV}$. (linha tracejada) $V_0(r)$ com $\sigma_0 = 0,99 \times \sigma$ e $\varepsilon_0 = 1,1 \times \varepsilon$. (pontos) V_{calc} , convergido após 5 iterações. $\lambda = 1 \times 10^5$	48
Figura 4.10	– Potenciais: (linha contínua) $V(r)$ com $\sigma = 2,67 \text{ \AA}$ e $1,97 \text{ meV}$. (linha tracejada) $V_0(r)$ com $\sigma_0 = 0,99 \times \sigma$ e $\varepsilon_0 = 1,1 \times \varepsilon$. (pontos) V_{calc} , convergido após 10 iterações, $\lambda = 1 \times 10^6$. Matriz sensibilidade fixa, $\mathbf{S} = \mathbf{S}(V_0)$	49

Figura 4.11	–	Deslocamento de fase: (linha contínua) calculada com o potencial de referência, $V(r)$. (pontos) calculada com o potencial recuperado. Matriz sensibilidade fixa, $\mathbf{S} = \mathbf{S}(V_0)$, $l = 2$, 10 iterações.	50
Figura 4.12	–	Seção de choque total invertida.	51
Figura 4.13	–	Curvas de níveis normalizadas para a seção de choque total, \mathbf{S}	52
Figura 4.14	–	Potenciais interatômicos: (—) Função energia potencial de referência. (-----) Estimativa inicial. (.....) Otimizada com três iterações.	52
Figura 4.15	–	Coefficientes de viscosidade para o He^4 : (—) Calculado usando a expressão analítica de Nacher. ⁶⁹ (-----) Referente a estimativa inicial V_0 . (.....) Referente ao potencial otimizado.	53
Figura A.1	–	Densidade de estados para o cobre.	69
Figura A.2	–	Capacidades caloríficas para o cobre. (○) Valores experimentais de Giaque e Meads. (—) Valores calculados usando a densidade de estados de Flinn. ⁹³	70
Figura A.3	–	Propriedades termodinâmicas calculadas a partir da densidade de estados obtida do trabalho de Flinn em comparação com os dados experimentais de Giaque e Meads.	71
Figura A.4	–	Solução invertida pela eliminação de Gauss com pivotamento parcial.	72
Figura A.5	–	Curva L, $10^{-30} \leq \lambda \leq 10^{-20}$	73
Figura A.6	–	Densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov.	73
Figura A.7	–	Matriz sensibilidade em termos relativos.	74
Figura A.8	–	Erro relativo para o C_V , valor calculado em relação ao dado experimental, valores em módulo.	76
Figura A.9	–	Erro relativo para o C_V , valor experimental em relação ao dado calculado com a densidade de estados otimizada.	76
Figura A.10	–	Propriedades calculadas a partir da densidade de estados otimizada para o cobre.	77
Figura B.1	–	Potencial de Eckart para diferentes valores do parâmetro a com $b = 8a$	81
Figura B.2	–	Coefficiente de reflexão R para o potencial de Eckart para diferentes valores de a com $b = 8a$, (linha contínua) exato, (asteriscos) solução numérica.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	–	Parâmetros da função energia potencial, todas as quantidades estão em unidades atômicas.	26
Tabela 4.1	–	Coeficientes de viscosidade calculados em função da temperatura. . .	40
Tabela 4.2	–	Fonte dos dados experimentais para os coeficientes de viscosidade. . .	41
Tabela 4.3	–	Desvio aceitável nos parâmetros para um erro de 0,5 % em μ , valores em módulo.	45
Tabela A.1	–	Capacidades caloríficas em comparação com os resultados experimentais de Giaouque e Meads.	75

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	energia do mínimo da função energia potencial
$\eta_l(k)$	deslocamento de fase
\hbar	constante reduzida de Planck
λ	parâmetro de regularização
λ_1	coeficiente de condutividade térmica em primeira ordem
μ	coeficiente de viscosidade
μ_1	coeficiente de viscosidade em primeira ordem
μ_j	coeficiente de viscosidade em ordem j
$\Omega^{(2,2)}$	integral de colisão (2,2)
$\Omega^{(n,s)*}$	integral de colisão adimensional (n, s)
$\Omega^{(n,s)}$	integral de colisão (n, s)
σ	zero da função energia potencial
$\mathbf{Q}_0^{(2)}$	vetor aproximação inicial para a seção de choque
${}^3\text{He}$	hélio de massa 3
${}^4\text{He}$	hélio de massa 4
E	energia
E^*	energia adimensional
$f_\mu^{(j)}$	correção para o coeficiente de viscosidade de ordem j
h	constante de Planck
j_l	função esférica de Bessel de primeira espécie
k	número de onda

k^*	número de onda reduzido
k_B	constante de Boltzmann
m	massa
m_r	massa reduzida
$Q^{(n)*}$	seção de choque quântica adimensional (n)
$Q^{(n)}$	seção de choque quântica (n)
$Q_{BE}^{(n)}$	seção de choque dentro da estatística de Bose-Einstein
$Q_{FD}^{(n)}$	seção de choque dentro da estatística de Fermi-Dirac
r	distância
r_m	comprimento arbitrário
S_{η_l}	sensibilidade para o deslocamento de fase
T	temperatura
T^*	temperatura adimensional
$U(r)$	função energia potencial reduzida
$U_l(r)$	função energia potencial efetiva
$u_l(r)$	função de onda
$V(r)$	função energia potencial
$V_{cor}(r)$	contribuição de longo alcance de correlação
$V_{HF}(r)$	contribuição de curto alcance de Hartree-Fock
y_l	função esférica de Bessel de segunda espécie
$[Q^{(n)}]_{rig\ sph}$	seção de choque para a função energia potencial de esfera rígida (n)
S	matriz sensibilidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	COEFICIENTE DE VISCOSIDADE QUÂNTICO PARA O GÁS HÉLIO: UM NOVO POTENCIAL REVISITADO	18
2.2	INVERSÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO DESLOCAMENTO DE FASE	19
2.3	INVERSÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DE DADOS DE COEFICIENTE DE VISCOSIDADE A BAIXAS TEMPERATURAS	20
3	METODOLOGIA	22
3.1	PROBLEMA DIRETO	22
3.1.1	Coeficiente de Viscosidade	22
3.1.2	Integrais de colisão	23
3.1.3	Seção de choque quântica	24
3.1.4	Deslocamento de fase, $\eta_l(k)$	25
3.1.5	Função energia potencial	25
3.1.6	Análise da sensibilidade	26
3.2	INVERSÃO A PARTIR DO DESLOCAMENTO DE FASE	27
3.2.1	Método da Fase Variável	27
3.2.1.1	<i>Equação de fase para um problema geral</i>	27
3.2.1.2	<i>Equação de fase para o problema de espalhamento</i>	29
3.2.1.3	<i>Forma alternativa</i>	30
3.2.2	Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional	31
3.2.3	Obtenção da Derivada Funcional	32
3.3	INVERSÃO A PARTIR DO COEFICIENTE DE VISCOSIDADE	33
3.3.1	Determinação das integrais de colisão, $\Omega^{(2,2)}$	34
3.3.2	Obtenção da seção de choque total, $Q^{(2)}$	34
3.3.3	Aproximação inicial para a função energia potencial, V_0	35
3.3.4	Inversão da função energia potencial	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	PROBLEMA DIRETO	38

4.1.1	Deslocamento de fase	38
4.1.2	Coeficiente de viscosidade	40
4.1.3	Análise da sensibilidade	43
4.2	INVERSÃO A PARTIR DO DESLOCAMENTO DE FASE	45
4.2.1	Reprodução de $\delta\eta_l(k)$	45
4.2.2	Inversão do Potencial	47
4.3	INVERSÃO A PARTIR DO COEFICIENTE DE VISCOSIDADE	50
4.3.1	Inversão da seção de choque, $Q^{(2)}$	50
4.3.2	Inversão do potencial, V	51
5	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICES	64

1 INTRODUÇÃO

De forma geral, em ciência busca-se compreender as relações entre causa e efeito. A busca desta compreensão pode-se dar de maneira a apenas encontrar o modelo matemático que descreva a relação ou em um nível mais fundamental, descrever o porquê da relação matemática encontrada. Por exemplo, em química pode-se experimentalmente descrever a cinética de uma reação química e em etapa posterior justificar a relação encontrada baseando-se nas reações elementares para o processo.¹ Outro exemplo é a descrição das raias espectrais para o átomo de hidrogênio, em um primeiro momento encontrou-se uma relação experimental, fórmula de Balmer, e posteriormente tal relação foi primariamente entendida com o modelo de Bohr.² O problema de encontrar a relação entre causa e efeito é denominado problema de *identificação de modelo*.³

Uma vez identificado o modelo, ele pode ser utilizado para gerar resultados a partir de dados de entrada abordando o *problema direto*. São exemplos, encontrar a distribuição de espécies em um equilíbrio ácido-base a partir das constantes de acidez,⁴ determinar o perfil de formação de um produto em uma reação química a partir das constantes de velocidades,⁵ determinar o segundo coeficiente do virial a partir da função energia potencial,⁶ determinar as capacidades caloríficas a partir da densidade de estados de fônons,⁷ determinar a distribuição de temperatura a partir do espectro de potência radiada,⁸ obtenção do fator de estrutura a partir da distribuição radial,⁹ dentre outros.

Embora, possa-se tomar como arbitrária a distinção entre problema direto e inverso, habitua-se definir o problema direto como aquele onde se tem informações suficientes para conduzir a uma solução única e estável. Desta forma a maioria dos problemas abordados nos cursos de graduação em química são problemas diretos. Em química, o problema direto consiste frequentemente em obter propriedades macroscópicas a partir das microscópicas, assim o *problema inverso* consiste em obter propriedades microscópicas a partir das macroscópicas. O problema inverso é frequentemente *mal-colocado*.

Conforme definição de Jacques Hadarmard,¹⁰ um problema é classificado como mal-colocado quando pelo menos uma das condições não é satisfeita, a solução existe, ela é única, ou ela exibe uma dependência contínua (suave) com os dados de entrada. Para um problema discreto e finito, se a última condição não é satisfeita o problema é dito *mal-condicionado*.¹¹ As três condições

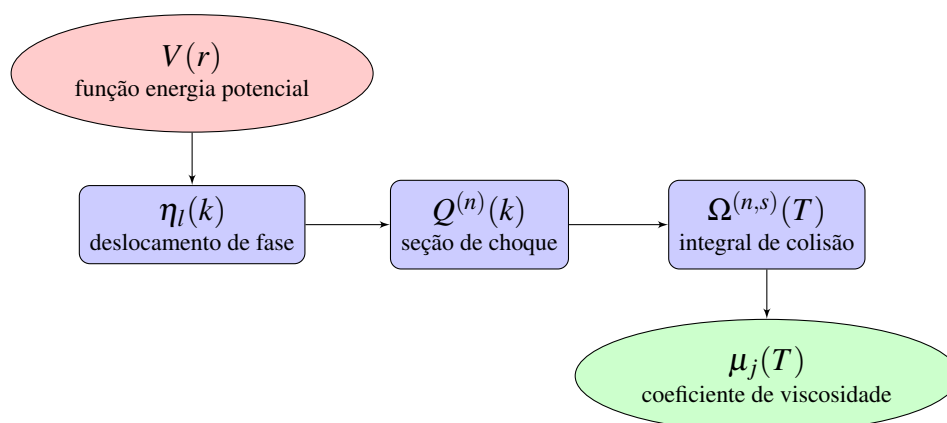
estão intimamente ligadas com a presença do erro experimental, o que causa instabilidade no processo de inversão.¹²

O mal-condicionado faz com que métodos numéricos tradicionais para recuperar a solução, como a eliminação de Gauss ou a decomposição LU falhem drasticamente para resolução desta classe de problemas,¹³ ou seja, nem sempre a minimização de uma função resíduo levará a uma solução satisfatória. Em contrapartida, métodos que levam em conta informações adicionais como a Regularização de Tikhonov ou Decomposição em Valores Singulares Truncada podem ser utilizadas para contornar a instabilidade do problema.¹⁴⁻¹⁶

Nesta tese aborda-se o problema inverso e conseqüentemente o problema direto, da obtenção da função energia potencial a partir do coeficiente de viscosidade quântico para o sistema hélio. Devido a natureza mal-condicionada do problema a Regularização de Tikhonov foi utilizada. A tese pode ser dividida nas seguintes partes: i) Abordagem ao problema direto; ii) Abordagem a um problema inverso intermediário e iii) Abordagem ao problema inverso.

No tópico (i) busca-se obter o coeficiente de viscosidade a partir da função energia potencial, bem como atestar a função energia potencial utilizada para determinação da propriedade. Para se verificar a qualidade do potencial, dados de viscosidade a baixas temperaturas (1-100 K) são obtidos e comparados com dados experimentais e teóricos. As etapas deste tópico podem ser acompanhadas no fluxograma apresentado na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Fluxograma para o problema direto (i).



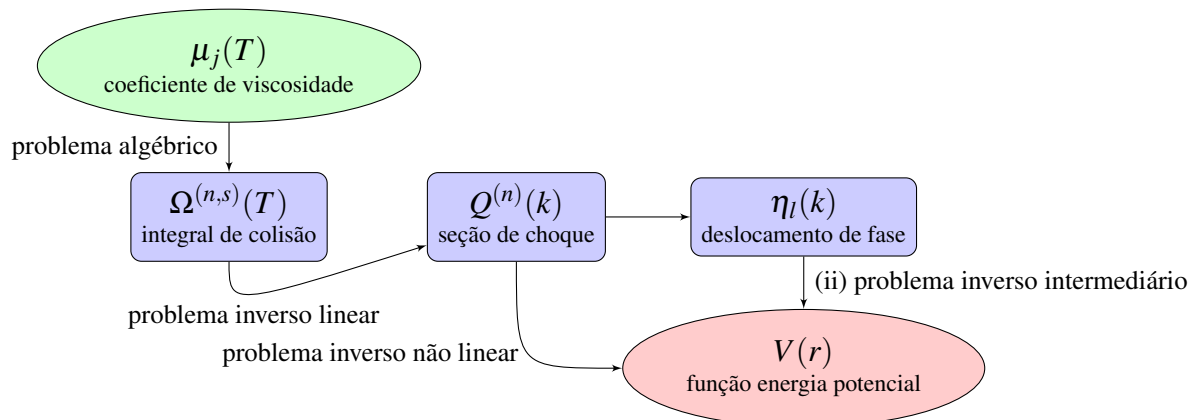
Fonte: Do autor.

Antes de abordar o problema inverso da obtenção da função energia potencial a partir do coeficiente de viscosidade, uma etapa auxiliar é necessária, o desenvolvimento da teoria para obtenção da matriz sensibilidade do deslocamento de fase em relação a função energia potencial. A

matriz é fundamental para a inversão a partir de dados de propriedades de transporte a baixas temperaturas. No tópico (ii) desenvolve-se essa teoria e também se inverte a função energia potencial a partir de valores de deslocamento de fase em função da energia (problema inverso intermediário). A metodologia desenvolvida neste tópico é importante para construir a matriz sensibilidade da seção de choque em relação a função energia potencial.

No tópico (iii), conforme fluxograma apresentado na Figura 1.2, finalmente a função energia potencial é invertida a partir do coeficiente de viscosidade a baixas temperaturas. Primeiramente resolve-se o problema algébrico da obtenção da integral de colisão a partir de dados de coeficiente de viscosidade. Resolvendo-se um problema inverso linear recupera-se a seção de choque a partir da integral de colisão. Com ajuda da teoria desenvolvida no tópico (ii) a função energética potencial pode agora ser invertida a partir da seção de choque. O caminho proposto aborda dados a baixas temperaturas, faixa necessária para a inversão na região do poço potencial. Ao contrário dos trabalhos da literatura, aborda-se o tratamento quântico, necessário para a descrição das propriedades do hélio.

Figura 1.2 – Fluxograma para o problema inverso (iii).



Fonte: Do autor.

A tese também conta com três apêndices, o primeiro deles tem como objetivo apresentar a aplicação da Regularização de Tikhonov a um problema da termodinâmica, inversão da densidade de estados de fônons a partir de dados de capacidade calorífica para o cobre. Para inversão da densidade de estados utiliza-se a Regularização de Tikhonov e a restrição de não negatividade, obtendo assim, o espectro de frequências refinado para o sistema. A abordagem a esse problema inverso já havia sido iniciada no mestrado, portanto é uma extensão do trabalho anterior. No segundo apêndice, o problema direto de obtenção dos coeficientes de transmissão e reflexão pelo método da amplitude variável a partir de uma barreira potencial é abordado. O

apêndice apresenta uma versão equivalente ao método da fase variável (Equação de Calogero) e sua obtenção utilizando o método da variação dos parâmetros em semelhança ao tópico (ii) dessa tese. Já o último apêndice apresenta um aprimoramento da técnica para obtenção das sensibilidades necessárias para a abordagem dos problemas inversos anteriores. É obtida uma representação integral que permite um cálculo mais rápido e preciso eliminando cálculos desnecessários. Também, é obtida diretamente a densidade de sensibilidade ao invés da sensibilidade, permitindo assim escolher uma quadratura mais adequada para o problema.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nesta seção apresenta-se os trabalhos relevantes no que se trata, à abordagem do problema direto (seção 2.1), problema inverso intermediário (seção 2.2) e problema inverso final (seção 2.3).

2.1 COEFICIENTE DE VISCOSIDADE QUÂNTICO PARA O GÁS HÉLIO: UM NOVO POTENCIAL REVISITADO

Especialmente para fluidos, tem-se que a teoria cinética e a mecânica estatística fornecem expressões bem-sucedidas para determinação de propriedades no equilíbrio e fora do equilíbrio (transporte).¹⁷ As expressões teóricas, ou conjunto de expressões, geralmente conectam a função energia potencial a inúmeras propriedades termofísicas.¹⁸ Portanto, uma vez conhecida essa função a determinação de uma grande quantidade de propriedades torna-se possível. Desta forma, muitos estudos concentram-se atualmente na determinação das mais refinadas funções energias potenciais.^{19,20}

A função energia potencial pode ser obtida por um procedimento direto ajustando-se parâmetros de modelos propostos de maneira a descrever o máximo de propriedades experimentais possíveis. Dados como, segundo coeficiente do virial e coeficientes de viscosidade são utilizados.²¹ Por este caminho, a suposição para forma particular da função energia potencial e o número de parâmetros ajustáveis limitam a flexibilidade da curva. Alternativamente, métodos de inversão direta, sem contudo assumir uma forma *a priori* para a função, podem ser utilizados.²²⁻²⁴ Neste caso, a precisão das propriedades que o potencial pode descrever é limitada pela precisão dos dados experimentais utilizados para a inversão. Por fim, a função energia potencial pode ser obtida por um caminho *ab initio* em que a mecânica quântica e constantes fundamentais são utilizadas. Devido a precisão das constantes fundamentais e o sucesso de algumas aproximações pode-se obter a previsão de propriedades termofísicas com precisão maior que as dos resultados experimentais. Particularmente para o gás hélio, com o estado da arte atual, a proposta de utilização de dados teóricos como padrões tem sido considerada por Aziz et al. em 1995,²⁵ Hurly e Moldover em 2000,¹⁸ e por Hurly e Mehl²⁶ e Bich et al.²⁷ em 2007.

O bom êxito de uma proposta para a função energia potencial pode ser verificado pelo sucesso

da descrição de propriedades empíricas.^{18,26,28,29} A qualidade da função sempre deve ser colocada em xeque, a medida que novos, e mais precisos dados experimentais são obtidos.⁶ Em 2013, temos avaliado uma recente proposta para a função energia potencial descrita por Varandas para o sistema hélio.¹⁹ O estudo concentrou-se no cálculo do segundo coeficiente do virial quântico para o isótopo ^4He a baixas temperaturas, os valores calculados estiveram dentro da incerteza experimental.⁶

Nessa tese uma extensão do trabalho anterior é realizada, busca-se testar a função energia potencial frente a propriedade de transporte, coeficiente de viscosidade. Até então, a função energia potencial¹⁹ não fora confrontada com essa propriedade. A propriedade calculada é particularmente importante na área da metrologia para calibração de termômetros e viscosímetros.¹⁸

A primeira parte dos resultados e discussão tratará desse problema, a abordagem a esse problema direto permitirá compreender melhor o problema inverso abordado nas seções posteriores. O tratamento quântico junto a aproximação de quinta ordem será utilizado. Os cálculos serão realizados para ambos, ^4He e ^3He . Os valores são comparados com dados experimentais e valores teóricos.

2.2 INVERSÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DO DESLOCAMENTO DE FASE

Os dados experimentais prontamente disponíveis para inversão da função energia potencial podem ser as seções de choque diferenciais ou totais ou as integrais de colisão obtidas a partir dos coeficientes de viscosidade de cisalhamento. Um problema inverso intermediário consiste em inverter a função energia potencial a partir do deslocamento de fase. O deslocamento de fase é uma quantidade que não pode ser obtida experimentalmente, deve ser calculada para descrição teórica das propriedades a baixas temperaturas, isto é, em que o tratamento quântico é necessário.¹⁷

Como será apresentado na metodologia, pode-se calcular o deslocamento de fase utilizando o método das ondas parciais. Por esse caminho a resolução da equação de Schrödinger é necessária, e com o *Método Renormalizado de Numerov* propaga-se razões da função de onda a fim de encontrar o deslocamento de fase.³⁰ Alternativamente, o deslocamento de fase pode ser obtido pelo *Método da Fase Variável*, neste caso a fase é obtida diretamente a partir da resolução

de uma equação diferencial de primeira ordem para a fase (Equação de fase). O método foi primeiramente apresentado por Morse e Allis em 1933 para momento angular igual a zero³¹ e posteriormente generalizado para momentos angulares diferentes de zero por Drukarev.³² Em especial Calogero contribuiu para divulgação do método com uma série de trabalhos iniciada em 1963.³³ O método da fase variável será usado nesse estudo.

A partir da equação de fase é possível estabelecer um caminho para o cálculo da matriz sensibilidade \mathbf{S} . Os elementos da matrix, expressam a sensibilidade do deslocamento de fase $\eta_l(k)$, em relação a uma variação do potencial $V(r)$. A matriz \mathbf{S} é a quantidade fundamental para a inversão do potencial.³⁴ Busca-se extrair informações das forças intermoleculares a partir da fase.

Os trabalhos pioneiros no assunto são Fröberg (1947)³⁵ e Hylleraas (1948)³⁶. Ambos trabalhos, tratam o problema com momento angular fixo. A energia é mantida fixa no primeiro, enquanto que no segundo é variada. O trabalho de Hylleraas é limitado a potenciais sem estados ligados.³⁷ Vários autores ocupam-se do assunto entre 1949 e 1957,³⁸⁻⁴³ todavia, todos esses trabalhos possuem limitadas aplicações abordando funções energias potenciais mas realistas.

Na segunda parte dos resultados e discussão, discute-se a metodologia desenvolvida para inversão da função energia potencial a partir do deslocamento de fase, a metodologia é indispensável para a inversão a partir do coeficiente de viscosidade. Resultados numéricos serão apresentados para uma função energia potencial teste onde se obtém um excelente resultado na inversão.

2.3 INVERSÃO DA FUNÇÃO ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DE DADOS DE COEFICIENTE DE VISCOSIDADE A BAIXAS TEMPERATURAS

Como apresentado anteriormente a função energia potencial é uma quantidade fundamental para determinação de inúmeras propriedades. A função energia potencial obtida por um tratamento *ab initio* é unicamente aproximada, portanto, existe um grande interesse em técnicas de inversão a partir de dados experimentais.³⁴

Na última seção dos resultados e discussão a inversão da função energia potencial a partir de dados de coeficiente de viscosidade a baixas temperaturas para o sistema hélio será abordada. O sistema hélio foi escolhido, pois assim como o hidrogênio, cálculos quânticos são necessários devido a sua pequena massa.^{6,18,26} Os dados de coeficiente de viscosidade foram tomados

abaixo de 5 K, faixa adequada para refinar a região do poço potencial.

O problema da inversão do potencial a partir de dados de coeficientes de viscosidade tem sido explorado por alguns autores,^{24,44-50} em sua maioria aplicando o procedimento heurístico desenvolvido por Maitland e colaboradores,⁴⁴ frequentemente a altas temperaturas onde a teoria clássica é válida. O caminho apresentado nessa tese aborda a inversão dentro do tratamento quântico diferente de outros trabalhos.

A partir dos coeficientes de viscosidade os valores das integrais de colisão são obtidos diretamente. A seção de choque total é obtida por meio da resolução de uma equação integral de Fredholm que conecta o valor da integral de colisão à seção de choque total. O problema em questão, é mal colocado, portanto, a Regularização de Tikhonov foi utilizada para estabilizar o problema.¹⁴

O problema que conecta a função energia potencial à seção de choque total é um problema não linear, assim sendo, o problema foi linearizado em termos das sensibilidades.²³ No tratamento clássico, a seção de choque total é calculada com o auxílio do ângulo de espalhamento, no entanto, no tratamento quântico, deve-se levar em conta os efeitos de difração e os efeitos de simetria, o que leva uma dependência da seção de choque total com o deslocamento de fase.¹⁷ A sensibilidade da seção de choque total é obtida por meio da derivação direta da expressão concebida dentro da estatística de Bose-Einstein, as sensibilidades para o deslocamento de fase necessárias são calculadas com o método desenvolvido nessa tese.

Na etapa de inversão do potencial a partir da seção de choque total o problema foi escrito em escala logarítmica o que diminuiu o número de condicionamento da matriz sensibilidade. Essa estratégia, mais o procedimento de regularização, foi utilizado para recuperar a função energia potencial. O potencial invertido mostrou excelente concordância quando comparado a um potencial de referência além de descrever o coeficiente de viscosidade dentro da incerteza experimental.

3 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia para a obtenção do coeficiente de viscosidade a partir da função energia potencial (problema direto), a metodologia para inversão da função energia potencial a partir do deslocamento de fase (problema inverso intermediário), e a metodologia para inversão da função energia potencial a partir do coeficiente de viscosidade (problema inverso).

3.1 PROBLEMA DIRETO

O problema direto aqui apresentado mostrará a conexão entre a função energia potencial e a propriedade de transporte coeficiente de viscosidade.

3.1.1 Coeficiente de Viscosidade

Em primeira aproximação o coeficiente de viscosidade como função da temperatura T é expresso por,¹⁷

$$\mu_1 = \frac{5(\pi m k_B T)^{1/2}}{16\pi r_m^2 \Omega^{(2,2)*}(T)} \quad (3.1)$$

enquanto que, para aproximações de ordem superiores, tem-se $\mu_n = \mu_1 f_\mu^{(n)}$. A quantidade m é a massa, $\Omega^{(2,2)}$ é a integral de colisão, k_B a constante de Boltzmann, e r_m é um comprimento arbitrário, neste caso foi utilizado a distância em que a função energia potencial é mínima.^{17,18,51} A função $f_\mu^{(n)}$ surge ao se buscar a solução da equação de Boltzmann em que expressões truncadas são utilizadas, $f_\mu^{(n)}$ possui uma fraca dependência com a temperatura, sendo próxima da unidade. A expressão para o cálculo de $f_\mu^{(n)}$ é apresentada no apêndice A do trabalho de Viehland e colaboradores.⁵² Na abordagem do problema direto o coeficiente de viscosidade foi calculado utilizando a aproximação de quinta ordem.

3.1.2 Integrais de colisão

O tratamento utilizado é baseado na solução de Chapman-Enskog da equação de Boltzmann considerando uma baixa densidade. Na teoria os fluxos das propriedades moleculares são formulados em termos dos polinômios de Sonine de onde se obtém as integrais de colisão $\Omega^{(n,s)}$. Essas integrais estabelecem a conexão entre a função energia potencial e os parâmetros de colisão.⁵³

As integrais $\Omega^{(n,s)}$ são dadas por

$$\Omega^{(n,s)} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_r} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-\gamma^2) \gamma^{2s+3} Q^{(n)} d\gamma, \quad (3.2)$$

em que m_r é a massa reduzida do sistema, $\gamma^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r k_B T}$ sendo \hbar a constante reduzida de Planck e k o número de onda, e $Q^{(n)}$ a seção de choque quântica. Considerando $T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}$ e $E^* = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r \varepsilon}$, em que ε é a energia do mínimo da função energia potencial, tem-se $\gamma^2 = \frac{E^*}{T^*}$ e pode-se escrever a integral de colisão em sua forma adimensional

$$\begin{aligned} \Omega^{(n,s)*} &= \frac{2}{(s+1)! [Q^{(n)}]_{\text{rig sph}}} \left(\frac{2\pi m_r}{k_B T} \right)^{1/2} \Omega^{(n,s)} \\ &= [(s+1)! T^{*(s+2)}]^{-1} \int_0^\infty \exp(-E^*/T^*) E^{*(s+1)} Q^{(n)*} dE^*. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Neste caso a seção de choque quântica adimensional $Q^{(n)*}$ é dada dividindo-se a seção de choque quântica pela seção de choque para a função energia potencial de esfera rígida $[Q^{(n)}]_{\text{rig sph}}$,

$$Q^{(n)*} = \frac{Q^{(n)}}{[Q^{(n)}]_{\text{rig sph}}} = \frac{Q^{(n)}}{\left[1 - \frac{1}{2} \frac{1+(-1)^n}{1+n} \right] \pi r_m^2}. \quad (3.4)$$

A integração foi realizada utilizando a regra de Simpson até a convergência da sexta casa decimal. Interpolação por Spline Cúbica foi utilizada para obtenção de valores necessários de $Q^{(n)*}(E^*)$.

3.1.3 Seção de choque quântica

A expressão para a seção de choque quântica é obtida considerando que a seção diferencial de choque clássica é igual ao módulo quadrático da amplitude da onda espalhada. Em primeira aproximação, para o cálculo do coeficiente de viscosidade é necessário a seção de choque quântica $Q^{(n)}$ para $n = 2$, enquanto que, para a aproximação de quinta ordem, requer-se o cálculo para $n = 2, 4, 6$. As expressões para $Q^{(n)}$, as quais dependem do deslocamento de fase η_l , foram obtidas do trabalho de Meeks e colaboradores^{51,54,55}

$$Q^{(2)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_l^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \text{sen}^2(\eta_l - \eta_{l+2}) \quad (3.5)$$

$$Q^{(4)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_l^{\infty} \frac{2(l+1)(l+2)(2l^2+6l-3)}{(2l-1)(2l+3)(2l+7)} \text{sen}^2(\eta_l - \eta_{l+2}) \\ + \frac{(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)}{(2l+3)(2l+5)(2l+7)} \text{sen}^2(\eta_l - \eta_{l+4}) \quad (3.6)$$

$$Q^{(6)} = \frac{8\pi}{k^2} \sum_l^{\infty} \frac{15(l+1)(l+2)(l^4+6l^3+l^2-24l+9)}{(2l-3)(2l+1)(2l+3)(2l+7)(2l+9)} \text{sen}^2(\eta_l - \eta_{l+2}) \\ + \frac{3(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(2l^2+10l-5)}{(2l-1)(2l+3)(2l+5)(2l+7)(2l+11)} \text{sen}^2(\eta_l - \eta_{l+4}) \\ + \frac{(l+1)(l+2)(l+3)(l+4)(l+5)(l+6)}{(2l+3)(2l+5)(2l+7)(2l+9)(2l+11)} \text{sen}^2(\eta_l - \eta_{l+6}). \quad (3.7)$$

As expressões acima são válidas para partículas com spin nulo, com l par para partículas que obedecem a estatística de Bose-Einstein e l ímpar para partículas que obedecem a estatística de Fermi-Dirac. O ^4He é um bóson com spin total zero, portanto as expressões com l par podem ser utilizadas diretamente. O ^3He é um férmion apresentando spin $\frac{1}{2}$, neste caso o valor de $Q^{(n)}$ é expresso por $Q^{(n)} = \frac{3}{4}Q_{\text{FD}}^{(n)} + \frac{1}{4}Q_{\text{BE}}^{(n)}$. As quantidades $Q_{\text{BE}}^{(n)}$ e $Q_{\text{FD}}^{(n)}$ são calculadas com as expressões acima para spin nulo, com l par e ímpar, respectivamente.

3.1.4 Deslocamento de fase, $\eta_l(k)$

Para estabelecer as seções de choque quântica deve-se calcular o deslocamento de fase $\eta_l(k)$ que é obtido da solução numérica da equação radial de Schrödinger para a função energia potencial $V(r)$,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0, \quad (3.8)$$

em que o número de onda se relaciona com a energia E por $k = \frac{(2m_r E)^{1/2}}{\hbar}$. Para grandes valores de r , o comportamento assintótico da função de onda, $u_l(r)$, é da forma

$$u_l(r) \simeq kr [j_l(kr) \cos(\eta_l) - y_l(kr) \text{sen}(\eta_l)] \quad (3.9)$$

em que j_l e y_l são as funções esféricas de Bessel, respectivamente. A fase é obtida comparando as funções de onda com as soluções assintóticas a diferentes distâncias, r_1 e r_2 , na região onde a função energia potencial é negligenciável,

$$\tan \eta_l = \frac{K j_l(kr_2) - j_l(kr_1)}{K y_l(kr_2) - y_l(kr_1)}, \quad (3.10)$$

em que $K = \frac{r_2 u_l(r_1)}{r_1 u_l(r_2)}$.⁵⁶

O deslocamento de fase foi obtido calculando-se K pelo Método Renormalizado de Numerov que é um robusto procedimento numérico para resolver a Equação 3.8, descrito em detalhes no trabalho de Johnson (1977).³⁰ A integração foi realizada até 65 Å com passo 5×10^{-4} Å. Tais condições satisfazem o critério de convergência de que o desvio padrão de três valores sucessivos de η_l seja menor que 10^{-9} .²⁶

3.1.5 Função energia potencial

Utilizou-se a função energia potencial descrita por Varandas.¹⁹ A função possui uma contribuição de curto alcance de Hartree-Fock, $V_{\text{HF}}(r)$, e uma contribuição de longo alcance de correlação, $V_{\text{cor}}(r)$,

$$V(r) = V_{\text{HF}}(r) + V_{\text{cor}}(r), \quad (3.11)$$

em que,

$$V_{\text{HF}}(r) = D \left[1 + \sum_{i=1}^N a_i (r - r_e)^i \right] \exp[-\gamma(r - r_e)] \quad (3.12)$$

e

$$V_{\text{cor}}(r) = - \sum_{n=6,8,10-16} C_n \chi_n(r) r^{-n}. \quad (3.13)$$

A quantidade $\chi_n(r)$ é da forma

$$\chi_n(r) = [1 - \exp(-A_n r / \rho - B_n r^2 / \rho^2)]^n, \quad (3.14)$$

com $A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1}$ e $B_n = \beta_0 n^{-\beta_1 n}$.

Os parâmetros necessários são os apresentados na Tabela 3.1 mais os parâmetros de amortecimento, $\rho = 10,9424025$, $\alpha_0 = 16,36606$, $\alpha_1 = 0,70172$, $\beta_0 = 17,19338$ e $\beta_1 = 0,09574$, todos em unidades atômicas.

Tabela 3.1 – Parâmetros da função energia potencial, todas as quantidades estão em unidades atômicas.

	Parâmetros V_{HF}	Parâmetros V_{cor}
D	$2,909582149142803 \times 10^{-5}$	C_6 1,4646
a_1	$-2,677678262034801 \times 10^{-1}$	C_8 14,112
a_2	$2,345720241868299 \times 10^{-2}$	C_{10} 178,13
a_3	$1,459174818996908 \times 10^{-2}$	C_{11} -76,7
a_4	$1,237617600368155 \times 10^{-5}$	C_{12} 3093
r_e	5,60323206384019	C_{13} -3806,0
γ	2,17613250152118	C_{14} 72016
		C_{15} -171000,0
		C_{16} 2276994

Fonte: Varandas, (2010).¹⁹

3.1.6 Análise da sensibilidade

A estimativa da sensibilidade do erro relativo do coeficiente de viscosidade $\frac{\Delta\mu}{\mu}$ em relação a uma perturbação em um parâmetro θ da função energia potencial, foi avaliada pela quantidade $\frac{\partial\mu}{\partial\theta} \frac{1}{\mu}$. O estudo foi feito para os parâmetros de dispersão C_6 , C_8 e C_{10} e para o parâmetro de curto alcance γ . A derivada foi calculada numericamente pelo método de Euler considerando

$$\Delta\theta = 10^{-5}\theta.$$

3.2 INVERSÃO A PARTIR DO DESLOCAMENTO DE FASE

Nessa seção desenvolve-se a metodologia para obtenção da sensibilidade do deslocamento de fase em relação a uma perturbação na função energia potencial. As sensibilidades são quantidades necessárias para Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional, técnica utilizada na inversão.

3.2.1 Método da Fase Variável

O método para recuperar a matriz sensibilidade do deslocamento de fase em relação a função energia potencial faz uso do método da fase variável para desenvolvimentos posteriores. Nesta seção será apresentada a derivação da equação de fase a partir da equação radial de Schrödinger. As referências principais consideradas são os trabalhos de Ronveaux de 1969,⁵⁷ e o trabalho de Calogero de 1963.⁵⁸

3.2.1.1 Equação de fase para um problema geral

Primeiro considera-se a equação diferencial de segunda ordem

$$u''(x) + P(x)u'(x) + Q(x)u(x) = V_1(x)u(x) + V_2(x)u'(x). \quad (3.15)$$

Agora toma-se duas soluções linearmente independentes, $u_1(x)$ e $u_2(x)$, da forma homogênea associada, isto é:

$$u_1''(x) + P(x)u_1'(x) + Q(x)u_1(x) = 0 \quad (3.16)$$

$$u_2''(x) + P(x)u_2'(x) + Q(x)u_2(x) = 0 \quad (3.17)$$

Utilizando o método da variação dos parâmetros, procura-se uma solução particular para o problema original da forma,

$$u(x) = C_1(x)u_1(x) + C_2(x)u_2(x). \quad (3.18)$$

Considera-se a suposição

$$C_1'(x)u_1(x) + C_2'(x)u_2(x) = 0 \quad (3.19)$$

para simplificar a primeira e a segunda derivada de $u(x)$.⁵⁹ Substituindo $u(x)$ e suas derivadas na Equação 3.15 tem-se:

$$C_1'(x)u_1'(x) + C_2'(x)u_2'(x) = C_1(x)[V_1(x)u_1(x) + V_2(x)u_1'(x)] + C_2(x)[V_1(x)u_2(x) + V_2(x)u_2'(x)] \quad (3.20)$$

As Equações 3.19 e 3.20 compõe o sistema,

$$\begin{cases} C_1'(x)u_1(x) + C_2'(x)u_2(x) = 0 \\ C_1'(x)u_1'(x) + C_2'(x)u_2'(x) = C_1(x)[V_1(x)u_1(x) \\ \quad \quad \quad + V_2(x)u_1'(x)] + C_2(x)[V_1(x)u_2(x) + V_2(x)u_2'(x)] \end{cases} \quad (3.21)$$

ou na forma matricial, $\mathbf{WC}' = \mathbf{VWC}$,

$$\mathbf{W}(x) = \begin{bmatrix} u_1(x) & u_2(x) \\ u_1'(x) & u_2'(x) \end{bmatrix} \quad \mathbf{C}'(x) = \begin{bmatrix} C_1'(x) \\ C_2'(x) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{V}(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ V_1(x) & V_2(x) \end{bmatrix}$$

O vetor \mathbf{C}' é encontrado por $\mathbf{C}' = \mathbf{MC}$ com $\mathbf{M} = \mathbf{W}^{-1}\mathbf{VW}$, isto é,

$$\begin{aligned} C_1'(x) &= M_{11}(x)C_1(x) + M_{12}(x)C_2(x) \\ C_2'(x) &= M_{21}(x)C_1(x) + M_{22}(x)C_2(x). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Derivando a fase, definida como $S(x) = \frac{C_2(x)}{C_1(x)}$, obtém-se,

$$S'(x) = M_{21}(x) + [M_{22}(x) - M_{11}(x)]S(x) - M_{12}(x)S^2(x) \quad (3.23)$$

ou

$$S'(x) = \frac{u_1(x) + u_2(x)S(x)}{\det \mathbf{W}} \{V_1(x)[u_1(x) + u_2(x)S(x)] + V_2(x)[u_1'(x) + u_2'(x)S(x)]\}. \quad (3.24)$$

Neste último caso, para avaliar os elementos da matriz \mathbf{M} , calcula-se a inversa de \mathbf{W} considerando sua adjunta $\overline{\mathbf{W}}$, ou seja, $\mathbf{W}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{W}} \overline{\mathbf{W}}$.

3.2.1.2 Equação de fase para o problema de espalhamento

Agora partimos da equação radial de Schrödinger,⁶⁰

$$\frac{d^2 u_l(r; k)}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r; k) = 0, \quad (3.25)$$

rearranjando,

$$\frac{d^2 u_l(r; k)}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r; k) = U(r) u_l(r; k) \quad (3.26)$$

com

$$U(r) = \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2}. \quad (3.27)$$

Portanto, comparando com a Equação 3.15 temos $V_1 = U(r)$ e $V_2 = 0$. Duas soluções linearmente independentes para o problema homogêneo associado são $kr j_l(kr)$ e $kr y_l(kr)$, em que j_l e y_l são as funções esféricas de Bessel. Essas soluções implicam $\det \mathbf{W} = k$. A solução para o problema original será dada por

$$u_l(k; r) = C_1(r) kr j_l(kr) + C_2(r) kr y_l(kr). \quad (3.28)$$

Substituindo as quantidades na Equação 3.24 resulta

$$S'(r) = \frac{U(r)}{k} [kr j_l(kr) + kr y_l(kr) S(r)]^2. \quad (3.29)$$

Considerando $S(r) = \frac{C_2(r)}{C_1(r)} \equiv -\tan \eta_l(k; r)$ tem-se finalmente a equação diferencial para a fase (Equação de Calogero),

$$\frac{d\eta_l(k; r)}{dr} = -\frac{U(r)}{k} [\cos \eta_l(k; r) kr j_l(kr) - \sin \eta_l(k; r) kr y_l(kr)]^2, \quad (3.30)$$

que é a equação do método da fase variável. A fase a ser considerada é dada por $\eta_l(k) = \eta_l(k, r \rightarrow \infty)$.

3.2.1.3 Forma alternativa

Se rearranjarmos a equação radial (Equação 3.25) como

$$\frac{d^2 u_l(r; k)}{dr^2} + k^2 u_l(r; k) = U_l(r) u_l(r; k) \quad (3.31)$$

com

$$U_l(r) = \frac{2m_r V(r)}{\hbar^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (3.32)$$

Duas soluções linearmente independentes para o problema homogêneo associado serão $\text{sen}(kr)$ e $-\text{cos}(kr)$, que resulta $\det \mathbf{W} = k$. Assim, a solução é da forma

$$u_l(k; r) = \mathcal{C}_1(r) \text{sen}(kr) - \mathcal{C}_2(r) \text{cos}(kr). \quad (3.33)$$

Substituindo as quantidades na Equação 3.24 resulta

$$S'(r) = \frac{U_l(r)}{k} [\text{sen}(kr) - \text{cos}(kr) S(r)]^2. \quad (3.34)$$

Considerando $S(r) = \frac{\mathcal{C}_2(r)}{\mathcal{C}_1(r)} \equiv -\tan \gamma_l(k, r)$ tem-se finalmente uma forma alternativa para a equação da fase (Equação de Calogero),

$$\frac{d\gamma_l(r; k)}{dr} = -\frac{U_l(r)}{k} \text{sen}^2[kr + \gamma_l(r; k)] \quad (3.35)$$

Da Equação 3.28 e das condições assintóticas para as funções esféricas de Bessel,

$$j_l(kr) \sim \frac{\text{sen}(kr - l\pi/2)}{kr} \quad n_l(kr) \sim -\frac{\text{cos}(kr - l\pi/2)}{kr}$$

verifica-se que o comportamento assintótico para $u_l(k; r)$ deverá ser da forma,

$$u_l(k; r) \sim \text{sen}[kr - l\pi/2 + \eta_l(k)] \quad (3.36)$$

ou

$$u_l(k; r) \sim \text{sen}(kr) \cos[\eta_l(k) - l\pi/2] + \cos(kr) \text{sen}[\eta_l(k) - l\pi/2] \quad (3.37)$$

Portanto, se considerarmos a solução assintótica da Equação 3.33 e compararmos com a Equação 3.37 obtém-se a relação

$$\frac{\mathcal{C}_2(r \rightarrow \infty)}{\mathcal{C}_1(r \rightarrow \infty)} = -\tan[\eta_l(k) - l\pi/2], \quad (3.38)$$

ou seja, a contribuição do termo centrífugo, $\frac{l(l+1)}{r^2}$, implicará,

$$\eta_l(k) = \gamma_l(k) + \frac{l\pi}{2}. \quad (3.39)$$

A utilização da Equação 3.35 tem a vantagem de não ser necessário o cálculo das funções esféricas de Bessel.

A solução da Equação 3.35 a cada ponto r , digamos $r = s$, $\gamma_l(k; s)$, possui um significado físico imediato. Será a fase produzida pelo nova função energia potencial, $U_l(r, s)$,

$$U_l(r, s) = \begin{cases} U_l(r), & r \leq s \\ 0, & r > s, \end{cases} \quad (3.40)$$

isto é, consiste na solução para a função energia potencial efetiva, truncada no ponto s . Assim, pode-se identificar as contribuições para o deslocamento de fase referentes a diferentes regiões do potencial.

3.2.2 Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional

Se se considera uma pequena perturbação na função energia potencial, $\delta V(r) = \alpha \xi(r)$, em que α é um parâmetro pequeno e $\xi(r)$ é uma função arbitrária contínua, então qual será a perturbação no deslocamento de fase, $\delta \eta_l(k)$. A resposta a essa questão, em primeira ordem, isto é no limite de $\alpha \rightarrow 0$, é expressa matematicamente pela equação integral de Fredholm de primeira ordem,

$$\delta \eta_l(k) = \int \frac{\delta \eta_l(k)}{\delta V(r)} \delta V(r) dr. \quad (3.41)$$

A equação é totalmente geral, e pode-se estabelecer similares expressões para outras propriedades.³⁴ Considerando a Equação 3.41 pode-se buscar recuperar a função energia potencial, a partir de um conjunto bem resolvido de deslocamentos de fase, $\{\eta_l^{\text{obs}}(k_i)\}_{i=1}^M$, com o seguinte procedimento:

1. A partir de uma aproximação inicial para a função energia potencial, $V^0(r)$, calcula-se a fase para várias energias e estabelece-se o vetor, $\vec{\eta}_l^0$, e conseqüentemente o vetor diferença $\Delta\vec{\eta}_l^0 = \vec{\eta}_l^{\text{obs}} - \vec{\eta}_l^0$.
2. Obtém-se $\Delta\vec{V}^0$, resolvendo a Equação 3.41 em sua forma discretizada considerando a aproximação $\Delta\vec{\eta}_l^0 = \mathbf{S}\Delta\vec{V}^0$. A matriz \mathbf{S} possui elementos

$$S_l(k_i, r_j) = \frac{\delta\eta_l(k_i)}{\delta V(r_j)} \Delta r_j; \quad (3.42)$$

3. Uma nova função energia potencial é obtida por $\vec{V}(r) \equiv \vec{V}^0(r) + \Delta\vec{V}^0$.

O procedimento pode ser repetido considerando a função energia potencial otimizada como a nova aproximação inicial. O critério de parada baseia-se na concordância entre a propriedade calculada com a nova função energia potencial e o conjunto de dados.⁶¹ O método é semelhante ao método de Newton. A aproximação considerando a Equação 3.41 é conhecida como *Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional*.⁶²

A aproximação da análise de sensibilidade funcional tem sido explorada em vários problemas da química, por exemplo, cinética química,⁶³ problemas de espalhamento,^{34,61} dinâmica clássica,^{64,65} e em mecânica molecular.⁶⁶

3.2.3 Obtenção da Derivada Funcional

Resolver a Equação 3.41 em sua forma discretizada ($\Delta\vec{\eta}_l^0 = \mathbf{S}\Delta\vec{V}^0$) depende do conhecimento da matriz \mathbf{S} . O caminho usual para o cálculo da matriz envolve a resolução da equação de Schrödinger em um demorado processo.³⁴ Nessa seção será estabelecido um caminho alternativo com a finalidade de simplificar o procedimento e evitar os cálculos das funções de onda. O procedimento descrito nessa seção é o principal resultado dessa parte da metodologia.

Considerando que $S_l(k, r; r) = \frac{d\gamma_l(k; r)}{dV(r)}$, deriva-se a equação de fase (Equação 3.35), com respeito a função energia potencial em um ponto particular, r' , $\frac{\partial}{\partial V(r')} \left(\frac{d\gamma_l}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(\frac{\partial \gamma_l}{\partial V(r')} \right)$, para obter,

$$\frac{dS_l(r; k, r')}{dr} = -\frac{1}{k} [G(r'; r) \text{sen}^2[kr + \gamma_l(k; r)] + U_l(r) \text{sen} \{2[kr + \gamma_l(k; r)]\} S_l(k, r'; r)], \quad (3.43)$$

em que $G(r; r')$ é definida como,

$$G(r; r') \equiv \frac{dU_l(r)}{dV(r')} = \begin{cases} \frac{2m_r}{\hbar^2}, & \text{se } r = r' \\ 0, & \text{se } r \neq r' \end{cases}. \quad (3.44)$$

As Equações 3.35 e 3.43 compõe o sistema de equações diferenciais que deve ser resolvido acopladamente:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma_l(r; k)}{dr} = -\frac{U_l(r)}{k} \text{sen}^2[kr + \gamma_l(r; k)] \\ \frac{dS_l(r; k, r')}{dr} = -\frac{1}{k} [G_l(r; r') \text{sen}^2[kr + \gamma_l(r; k)] + U_l(r) \text{sen} \{2[kr + \gamma_l(r; k)]\} S_l(r; k, r')] \end{cases} \quad (3.45)$$

A resolução no limite de $r \rightarrow \infty$, fornecerá o deslocamento de fase, $\eta_l(k) = \gamma_l(k) + \frac{l\pi}{2}$, e $S_l(k, r')$, um elemento da matriz \mathbf{S} . As condições iniciais para resolução do sistema são $\gamma_l(k; r_0) = -kr_0$ e $S_l(k, r'; r_0) = 0$. O sistema é resolvido para vários valores de k e r' para construir \mathbf{S} .

3.3 INVERSÃO A PARTIR DO COEFICIENTE DE VISCOSIDADE

Essa seção tratará da inversão da função energia potencial a partir de dados de coeficiente de viscosidade, ou equivalentemente, a partir das integrais de colisão. O algoritmo apresentado anteriormente, onde a matriz sensibilidade em relação a fase é obtida, é aplicado para vários momentos angulares e várias energias.

3.3.1 Determinação das integrais de colisão, $\Omega^{(2,2)}$

Conforme apresentado na seção 3.1.1, o coeficiente de viscosidade, μ_n , como função da temperatura, T , é expresso por,

$$\mu_n = \frac{5(\pi m k_B T)^{1/2}}{16\pi r_m^2 \Omega^{(2,2)}(T)} f_\mu^{(n)} \quad (3.46)$$

em que, m é a massa, k_B a constante de Boltzmann e $\Omega^{(2,2)}$ a integral de colisão.^{17,67} O resultado é baseado na solução da equação de Boltzmann de Chapman-Enskog para fluidos a baixas densidades e pequenos gradientes das quantidades físicas.⁵³ O fator $f_\mu^{(n)}$ é uma função fraca da temperatura que quase nunca desvia da unidade por mais que 1 %.⁶⁸ Para recuperar $\Omega^{(2,2)}(T)$ a partir de valores experimentais de $\mu(T)$ pode-se usar valores de $f_\mu^{(n)}$ calculados com um potencial razoável para o sistema, o erro introduzido neste caso é muito pequeno quando comparado com o erro experimental nos valores de $\mu(T)$.⁶⁸

Os valores de $\Omega^{(2,2)}(T)$ foram obtidos por meio da Equação 3.46 usando valores de $\mu(T)$ calculados com a expressão analítica proposta por Nacher.⁶⁹ A expressão analítica de Nacher⁶⁹ descreve de maneira satisfatória os dados experimentais de 1 a 5 K, isto é, dentro da incerteza experimental. O fator $f_\mu^{(n)}$ foi tomado como a unidade.

3.3.2 Obtenção da seção de choque total, $Q^{(2)}$

Como apresentado na seção 3.1.2 as integrais de colisão $\Omega^{(2,2)}(T)$ se relacionam com a seção de choque total $Q^{(2)}(E)$ por meio de uma equação integral linear. Neste caso, a equação é colocada na forma,

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \frac{1}{4\pi(k_B T)^4} \int_0^\infty \exp(-E/k_B T) E^3 Q^{(2)} dE, \quad (3.47)$$

em que, a energia E se relaciona com o número de onda k por $k = 2\pi\sqrt{2mE}/h$, sendo h a constante de Planck.

A quantidade $Q^{(2)}(E)$ é obtida resolvendo-se a equação $\mathbf{\Omega}^{(2,2)} = \mathbf{KQ}^{(2)}$ decorrente da discretização total da Equação 3.47. A solução é dada por meio da Regularização de Tikhonov,

$$\mathbf{Q}^{(2)} = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda \mathbf{I})^{-1} (\mathbf{K}^T \mathbf{\Omega}^{(2,2)} + \lambda \mathbf{Q}_0^{(2)}), \quad (3.48)$$

em que λ é o parâmetro de regularização e $\mathbf{Q}_0^{(2)}$ é uma estimativa inicial calculada com uma aproximação inicial para a função energia potencial, V_0 .

O cálculo de $\mathbf{Q}_0^{(2)}$ dentro da estatística de Bose-Einstein dada por,

$$Q^{(2)}(k) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin^2[\eta_{l+2}(k) - \eta_l(k)], \quad (3.49)$$

passa pela avaliação do deslocamento de fase, $\eta_l(k) = \gamma_l(k, r \rightarrow \infty) + \frac{l\pi}{2}$, que é obtido pela equação de Calogero (Equação de fase 3.35),

$$\frac{d\gamma_l(r; k)}{dr} = -\frac{1}{k} \left[\frac{8\pi^2 m_r}{h^2} V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \sin^2[kR + \gamma_l(r; k)]. \quad (3.50)$$

A solução numérica para a fase foi obtida pelo método de Euler com passo 10^{-2} Å de 1,5 a 70000 Å. Na Equação 3.49 o somatório foi realizado para momento angular par l de 0 a 20. Mais detalhes sobre a equação diferencial de Calogero podem ser encontrados na seção 3.2.1 ou nas referências Lemes et al.,⁷⁰ e Viterbo et al..⁷¹

3.3.3 Aproximação inicial para a função energia potencial, V_0

A estimativa inicial para a função energia potencial, V_0 , necessária para inversão, é obtida pela expressão,⁷²

$$V_0(r) = \begin{cases} V(r), r \leq r_1 \\ V(r) \times \left\{ 1 + \epsilon \left[1 - \cos^2 \left[\pi \left(\frac{r-r_1}{r_2-r_1} \right) \right] \right] \right\}, r_1 < r < r_2 \\ V(r), r \geq r_2 \end{cases} \quad (3.51)$$

A função adiciona uma perturbação controlada pelo parâmetro ϵ no intervalo de r_1 a r_2 . Como o objetivo é obter o potencial na região do poço, região importante para caracterização do estado ligado, tomou-se $r_1 = 2,4$ Å, $r_2 = 4,5$ Å e $\epsilon = 0,2$. O potencial $V(r)$ é o potencial de Varandas,¹⁹ tido aqui como um potencial de referência.

3.3.4 Inversão da função energia potencial

Para inversão da função energia potencial utilizou-se o Método da Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional (seção 3.2.2), conforme procedimento abaixo.

1. A partir de uma aproximação inicial para a função energia potencial, V_0 , calcula-se a seção de choque total para várias energias e estabelece-se se o vetor, $\mathbf{Q}_0^{(2)}$, e conseqüentemente o vetor diferença $\Delta\mathbf{Q}_0^{(2)} = \mathbf{Q}_{\text{obs}}^{(2)} - \mathbf{Q}_0^{(2)}$. A quantidade $\mathbf{Q}_{\text{obs}}^{(2)}$ é a seção de choque obtida a partir dos valores experimentais de $\mu(T)$.
2. Agora obtém-se a diferença de uma melhor estimativa para a função energia potencial em relação a aproximação inicial, $\Delta\mathbf{V}_0$, decorrente da diferença da seção de choque total, $\Delta\mathbf{Q}_0^{(2)}$, por

$$\Delta\mathbf{Q}_0^{(2)} = \mathbf{S}'\Delta\mathbf{V}_0, \quad (3.52)$$

onde os elementos da matriz \mathbf{S}' são definidos por $S'(k, r) = \frac{\partial Q^{(2)}(k)}{\partial V(r)}$.

3. Uma nova função energia potencial é obtida por $\mathbf{V} = \mathbf{V}_0 + \Delta\mathbf{V}_0$, podendo o processo ser repetido iterativamente.

A resolução da Equação 3.52, como será mostrado na seção de discussões, é mais convenientemente escrita na forma logarítmica,

$$\Delta \ln \mathbf{Q}_0^{(2)} = \mathbf{S} \Delta \ln \mathbf{V}_0, \quad (3.53)$$

em que os elementos de \mathbf{S} são definidos por $S = S'(k, r) \frac{V(r)}{Q^{(2)}(k)}$. A solução utilizando a Regularização de Tikhonov será dada por

$$\mathbf{V}_1 = \mathbf{V}_0 [1 + (\mathbf{S}^T \mathbf{S} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{S}^T \Delta \ln \mathbf{Q}_0^{(2)}], \quad (3.54)$$

em que λ é o parâmetro de regularização e \mathbf{I} a matriz identidade.

Derivando-se a Equação 3.49 em relação ao potencial obtém-se as sensibilidades $S'(k, r) =$

$$\frac{\partial Q^{(2)}(k)}{\partial V(r)},$$

$$S'(k, r) = \frac{8\pi}{k^2} \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)} \sin[2(\eta_{l+2}(k) - \eta_l(k))] \times [S_{\eta_{l+2}}(k, r) - S_{\eta_l}(k, r)]. \quad (3.55)$$

As sensibilidades para o deslocamento de fase S_{η_l} são calculadas conforme método desenvolvido na seção 3.2.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados para o problema direto, problema inverso intermediário e problema inverso final.

4.1 PROBLEMA DIRETO

O problema direto trata da obtenção do coeficiente de viscosidade a partir da função energia potencial.

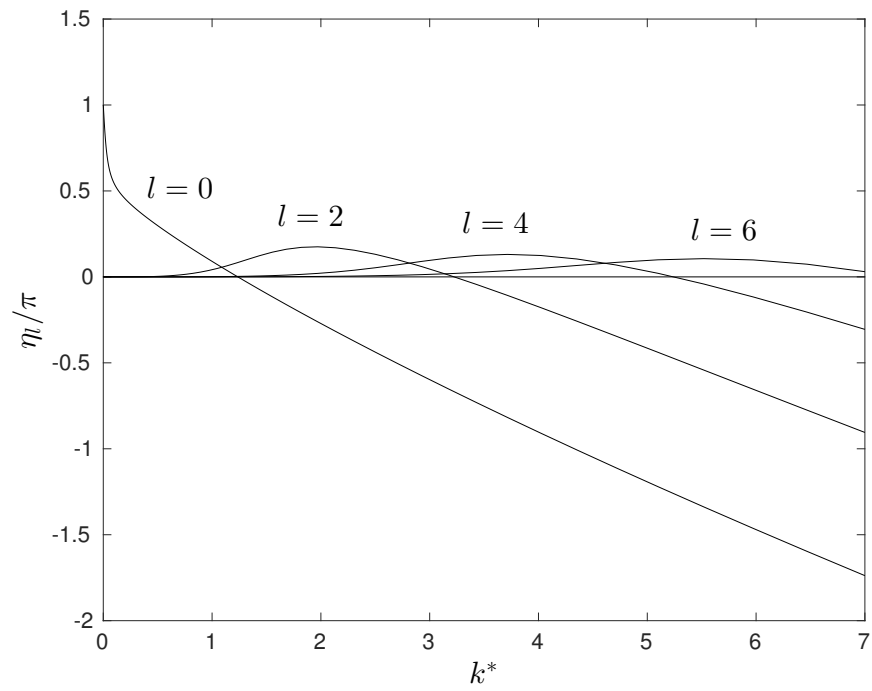
4.1.1 Deslocamento de fase

Os resultados para os cálculos de deslocamento de fase, η_l (para $l = 0, 2, 4$ e 6), são apresentados na Figura 4.1 para o ^4He com parâmetro de número de onda reduzido, $k^* = \sigma k$, entre 0 e 7. O deslocamento de fase foi convenientemente dividido por π para se verificar o número de estados ligados como descrito pelo teorema de Levinson, $\eta_l(k \rightarrow 0) = n_l \pi$, onde n_l é o número de estados ligados para um dado momento angular.⁷³ Os resultados para o ^3He são apresentados na Figura 4.2 (para $l = 0, 1, 2, 3$ e 4) com parâmetro de número de onda reduzido entre 0 e 5.

Como se verifica nas figuras, nos limites para energia igual a zero, apenas o ^4He suporta um estado ligado para momento angular igual a zero. O resultado está de acordo com alguns trabalhos que tem experimentalmente detectado a molécula $^4\text{He}_2$.⁷⁴⁻⁷⁹ Não se tem observações experimentais para a molécula de $^3\text{He}_2$, portanto, o potencial também descreve esse fato.

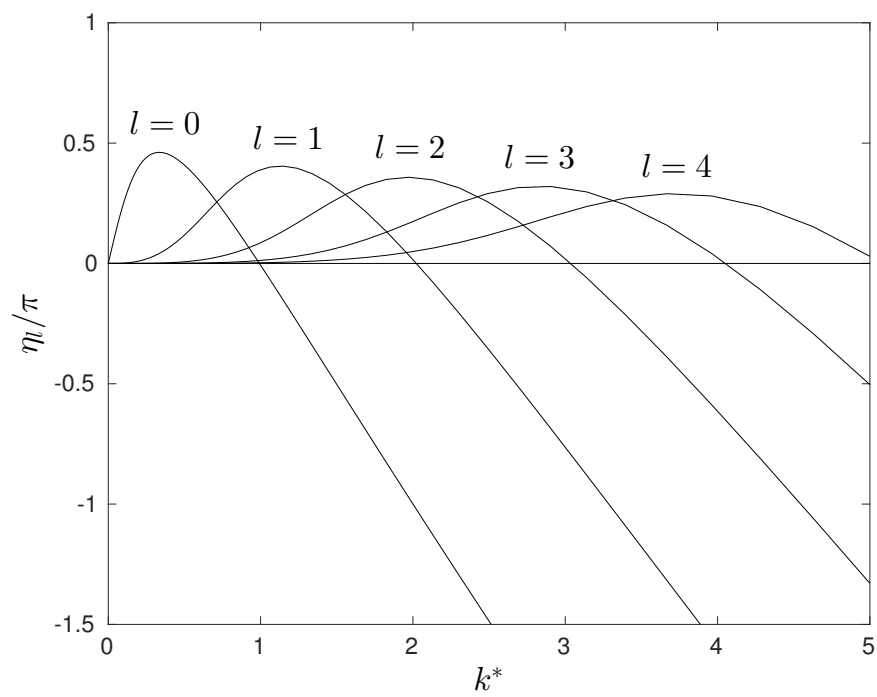
Com exceção desses casos, o deslocamento de fase cresce até um certo valor máximo e depois decresce a medida que a energia diminui. O deslocamento de fase positivo resulta da parte atrativa do potencial.¹⁷ Para um certo valor fixo de número de onda k e com a modificação do momento angular, verifica-se que a fase torna-se desprezível a medida que o número quântico aumenta. A observação desse comportamento é útil, pois permite, encontrar o valor limite de l para os cálculos dos somatórios na seção de choque para faixas de energias específicas.

Figura 4.1 – Deslocamento de fase para o ^4He , $k^* = \sigma k$.



Fonte: Do autor.

Figura 4.2 – Deslocamento de fase para o ^3He , $k^* = \sigma k$.



Fonte: Do autor.

4.1.2 Coeficiente de viscosidade

Os coeficientes de viscosidade para ^4He e ^3He foram calculadas de 1 a 100 K utilizando o tratamento quântico e a aproximação de quinta ordem. Os resultados estão sumarizados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Coeficientes de viscosidade calculados em função da temperatura.

^4He		^3He		^4He		^3He	
T, K	$\mu, \mu\text{Pa s}$	T, K	$\mu, \mu\text{Pa s}$	T, K	$\mu, \mu\text{Pa s}$	T, K	$\mu, \mu\text{Pa s}$
1,00	0,3302	0,5628	12,00	2,3883	2,1614		
1,20	0,3415	0,6678	14,00	2,6511	2,3790		
1,40	0,3593	0,7664	16,00	2,8987	2,5864		
1,60	0,3854	0,8541	18,00	3,1341	2,785		
1,80	0,4193	0,9290	20,00	3,3593	2,9758		
2,00	0,4596	0,9911	22,50	3,6291	3,2049		
2,25	0,5171	1,0529	25,00	3,8876	3,4250		
2,50	0,5802	1,1005	27,50	4,1355	3,6374		
2,75	0,6469	1,1380	30,00	4,3757	3,8430		
3,00	0,7154	1,1685	35,00	4,8351	4,2369		
3,50	0,8526	1,2185	40,00	5,2710	4,6115		
4,00	0,9851	1,2633	45,00	5,6880	4,9704		
4,50	1,1098	1,3090	50,00	6,0889	5,3159		
5,00	1,2261	1,3575	60,00	6,8526	5,9740		
6,00	1,4364	1,4637	70,00	7,5729	6,5968		
7,00	1,6237	1,5783	80,00	8,2606	7,1912		
8,00	1,7951	1,6967	90,00	8,9209	7,7622		
9,00	1,9547	1,8156	100,00	9,5579	8,3136		
10,00	2,1057	1,9333					

Fonte: Do autor.

Em comparação com os resultados obtidos por Hurly e Moldover¹⁸ tem-se o módulo dos desvios relativos, $|dr_\mu|$, menores que $|dr_\mu| = 0,7070\%$ para o ^4He e $|dr_\mu| = 1,1984\%$ para o ^3He . De modo geral os desvios estão menores que o erro das medidas experimentais, portanto os resultados descrevem os dados experimentais de maneira análoga. O máximo dos desvios ocorre nas temperaturas menores onde erro experimental é maior. A Tabela 4.2 apresenta a fonte dos dados experimentais utilizadas para a comparação.

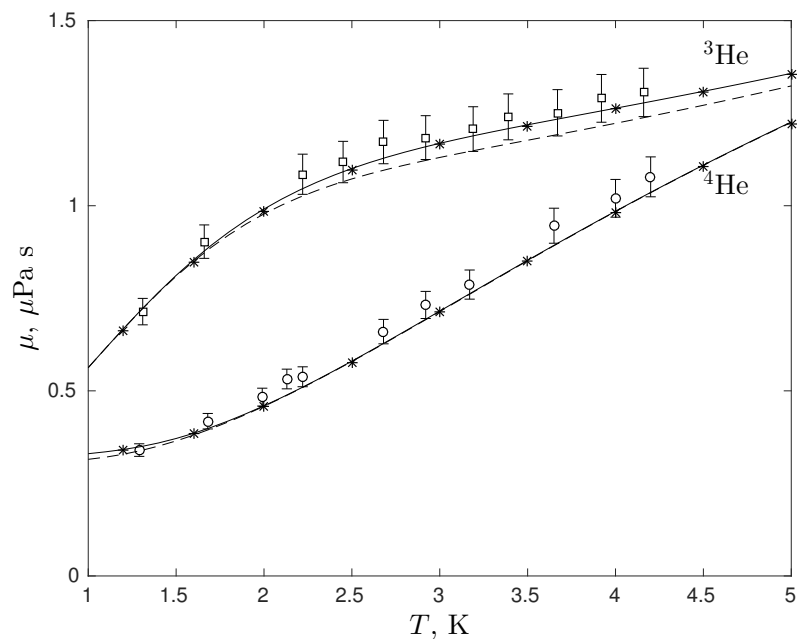
Tabela 4.2 – Fonte dos dados experimentais para os coeficientes de viscosidade.

Artigo	Faixa de temperatura, K	Nº de pontos	Precisão, %
Becker et al. ⁸⁰	1,3 - 4,2	11	5
Becker e Misenta ⁸¹	14 - 20	5	3
Coremans et al. ⁸²	20 - 80	7	2
Johnston e Grilly ⁸³	80 - 300	12	3
Clarke e Smith ⁸⁴	70 - 400	10	0,5

Fonte: Do autor.

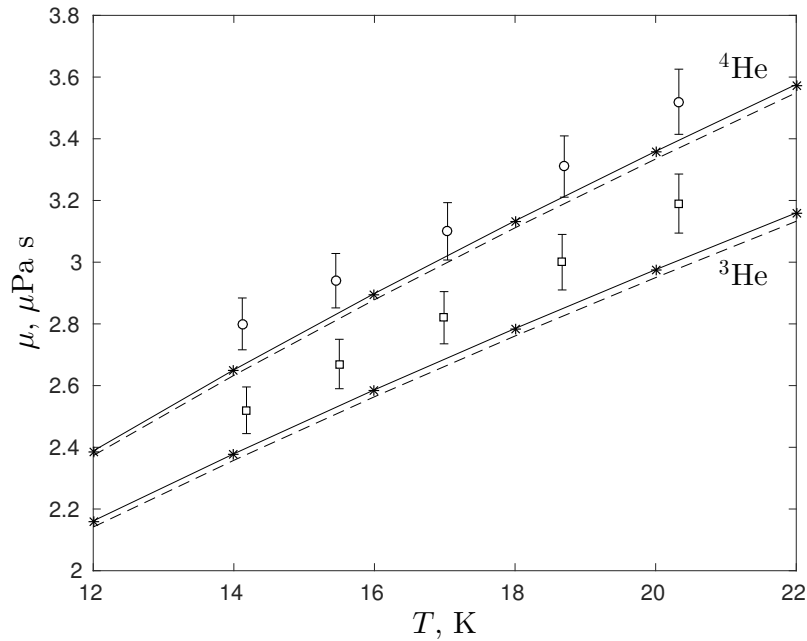
As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os resultados para os cálculos dos coeficientes de viscosidade em aproximação de primeira e quinta ordem em comparação com os dados experimentais de Becker et al.,^{80,81} e os resultados de Hurly e Moldover.¹⁸

Figura 4.3 – Coeficientes de viscosidade para o hélio de 1 a 5 K. (—) Resultados em aproximação de quinta ordem; (-----) Resultados em aproximação de primeira ordem; Valores experimentais de Becker et al.,^{80,81} (□) ³He, (○) ⁴He; (*) Resultados de Hurly e Moldover.¹⁸



Fonte: Do autor.

Figura 4.4 – Coeficientes de viscosidade para o hélio de 12 a 22 K. (—) Resultados em aproximação de quinta ordem; (-----) Resultados em aproximação de primeira ordem; Valores experimentais de Becker et al.,^{80,81} (\square) ^3He , (\circ) ^4He ; (*) Resultados de Hurly e Moldover.¹⁸



Fonte: Do autor.

Verifica-se uma boa concordância com os dados experimentais de 1 a 5 K, os resultados experimentais são melhores descritos com a aproximação de quinta ordem, com uma maior importância para o isótopo de massa 3. Para o isótopo de massa 4 a aproximação de quinta ordem é mais importante abaixo de 2 K.

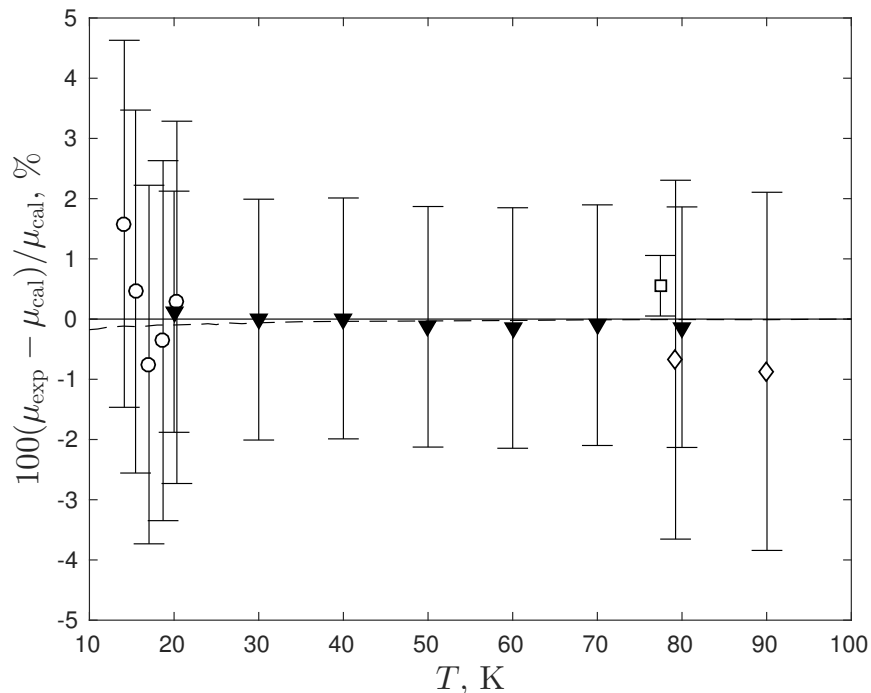
Para temperaturas maiores verifica-se um desvio dos resultados calculados em relação aos dados experimentais tanto para o ^4He quanto para o ^3He . As medidas experimentais, são medidas relativas que se baseiam em outros valores para calibração do sistema de medida. Os resultados de Becker e Misenta⁸¹ e também de Coremans et al.⁸² se apoiam em antigos dados para calibração em suas medidas, Keesom (1942)⁸⁵ e Kamerlingh Onnes e Weber (1913),⁸⁶ respectivamente. Essas medidas apresentam desvios em relação a tendência dos dados²⁷ e portanto tem sido recalculadas em alguns trabalhos.^{18,87} Utilizando a correção

$$\mu_{\text{corr}} = \mu - \mu \left[\frac{\mu(20 \text{ K}) - \mu^*(20 \text{ K})}{\mu(20 \text{ K})} \right], \quad (4.1)$$

tem-se uma boa descrição dos dados, todos os valores calculados estão dentro da incerteza experimental (Figura 4.5). A quantidade $\mu^*(20 \text{ K})$ é obtida da condutividade, λ_1 , a 20 K de maneira

a descrever a relação $\frac{\lambda_1}{\mu_1} \approx \frac{15}{4} \frac{k_B}{m}$. A condutividade a 20 K foi obtida do trabalho experimental de Acton and Kellner.⁸⁸ Os resultados para o ^3He estão em acordo com resultados teóricos de Hurly e Moldover¹⁸ com diferença menores que os erros experimentais.

Figura 4.5 – Desvios relativos dos coeficientes de viscosidade calculados em relação aos dados experimentais, He^4 : (—) Calculados com o potencial de Varandas.¹⁹ (----) Hurly e Moldover.¹⁸ Dados experimentais: (○) Becker e Misenta,⁸¹ (▼) Coremans et al.,⁸² (□) Clarke e Smith⁸⁴ e (◇) Johnston e Grilly.⁸³



Fonte: Do autor.

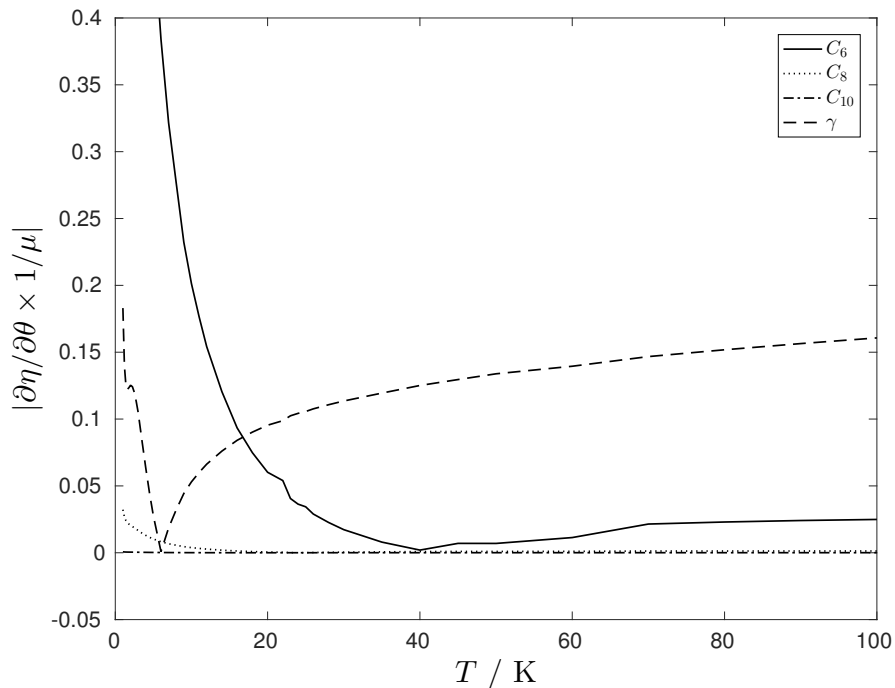
4.1.3 Análise da sensibilidade

Uma questão importante é a sensibilidade dos coeficientes de viscosidade em relação aos parâmetros do potencial, por meio dela, pode se estimar o erro na propriedade de transporte devido a uma pequena perturbação em algum parâmetro. O caso inverso também é válido, ou seja, pode se estimar qual é o erro que se pode ter em um determinado parâmetro para se reproduzir uma determinada propriedade dentro de seu erro experimental.⁶ A Figura 4.6, apresenta para o ^4He , o valor em módulo da quantidade $\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \frac{1}{\mu}$ que é a estimativa da sensibilidade do erro relativo em relação ao parâmetro do potencial analisado.

Os parâmetros C_6 e γ são de maior importância, apresentando um mínimo de sensibilidade em

40 e 6 K, respectivamente. Para temperaturas menores e maiores que esses valores, a dependência do valor de μ com γ e C_6 tende a aumentar. O parâmetro C_8 possui uma maior sensibilidade abaixo de 15 K enquanto que o parâmetro C_{10} é o de menor sensibilidade sobre toda a faixa de temperatura. Para o ${}^3\text{He}$, o comportamento é semelhante, porém com um mínimo em C_6 e γ próximos a 25 e 3,5 K, respectivamente.

Figura 4.6 – Sensibilidade do erro relativo em relação aos parâmetros do potencial, He^4 .



Fonte: Do autor.

A Tabela 4.3 apresenta os desvios admissíveis nos parâmetros considerando um erro de 0,5 % no coeficiente de viscosidade, o menor dos erros experimentais apresentados na Tabela 4.2. Verifica-se que os desvios, tanto em temperaturas maiores quanto nas menores, são bem maiores que o erro dos parâmetros C_n , 10^{-12} , 10^{-8} e 10^{-6} , respectivamente.¹⁹ De fato, uma família de potenciais descreverá o coeficiente de viscosidade dentro de sua incerteza experimental, o que dificulta escolher um melhor potencial utilizando o critério da descrição dos dados experimentais. No entanto, um potencial *ab initio* com parâmetros tão precisos¹⁹ possibilita a previsão das propriedades experimentais com precisão maior que a dos dados experimentais existentes, daí a proposta de se utilizar tais dados como padrões.

Tabela 4.3 – Desvio aceitável nos parâmetros para um erro de 0,5 % em μ , valores em módulo.

T/K	Parâmetro*	⁴ He		³ He	
		Sensibilidade	Desvio	Sensibilidade	Desvio
10	C_6	$2,0131 \times 10^{-1}$	0,0248	$9,9887 \times 10^{-2}$	0,5006
	C_8	$3,8399 \times 10^{-3}$	1,3021	$1,0459 \times 10^{-3}$	47,8044
	C_{10}	$7,0389 \times 10^{-5}$	71,0336	$1,3862 \times 10^{-7}$	$3,6070 \times 10^5$
	γ	$5,3021 \times 10^{-2}$	0,0943	$7,9673 \times 10^{-2}$	0,6276
100	C_6	$2,4908 \times 10^{-2}$	0,2007	$2,7964 \times 10^{-2}$	0,1788
	C_8	$1,3059 \times 10^{-3}$	3,8287	$1,4023 \times 10^{-3}$	3,5656
	C_{10}	$4,6967 \times 10^{-5}$	106,4574	$4,9548 \times 10^{-5}$	100,9130
	γ	$1,6070 \times 10^{-1}$	0,0311	$1,6151 \times 10^{-1}$	0,0310

Fonte: Do autor.

*O Erro nos consecutivos C_n são 10^{-12} , 10^{-8} e 10^{-6} , respectivamente.¹⁹

4.2 INVERSÃO A PARTIR DO DESLOCAMENTO DE FASE

Para ilustrar o método de obtenção da matriz sensibilidade, consideraremos o potencial de Lennard-Jones,

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

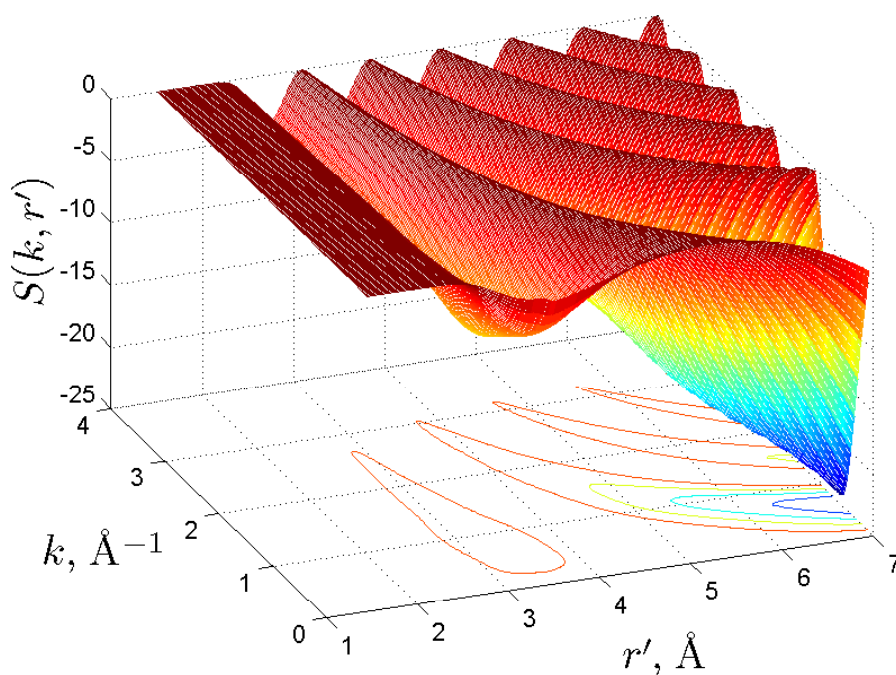
em que ε é a profundidade do poço potencial e σ é a coordenada em que o potencial é zero. Os parâmetros, $\sigma = 2,67 \text{ \AA}$ e $\varepsilon = 1,97 \text{ meV}$, apropriados para descrever o sistema He-Ne, foram utilizados. Para aproximação inicial, V_0 , utilizou-se o mesmo potencial com pequenas perturbações nos parâmetros.

4.2.1 Reprodução de $\delta\eta_l(k)$

Utilizando a equação diferencial para a fase (Equação 3.35) calcula-se $\vec{\eta}_l^{\text{obs}}$ com o potencial de referência V ($\sigma = 2,67 \text{ \AA}$ e $1,97 \text{ meV}$) e com a aproximação inicial para o potencial V_0 ($\sigma_0 = 0,999 \times \sigma$ e $\varepsilon_0 = 1,001 \times \varepsilon$) calcula-se $\vec{\eta}_l^0$. Assim, determina-se a diferença $\Delta\vec{\eta}_l^0 = \vec{\eta}_l^{\text{obs}} - \vec{\eta}_l^0$.

A mesma quantidade, $\Delta\vec{\eta}_l^0$, pode ser estimada resolvendo a Equação 3.41 na perspectiva direta, isto é, $\Delta\vec{\eta}_l^0 = \mathbf{S}\Delta\vec{V}^0$. A boa concordância de $\Delta\vec{\eta}_l^0$ avaliada pelos dois caminhos é um bom teste para avaliar a qualidade da matriz \mathbf{S} . A matriz sensibilidade é mostrada na Figura 4.7.

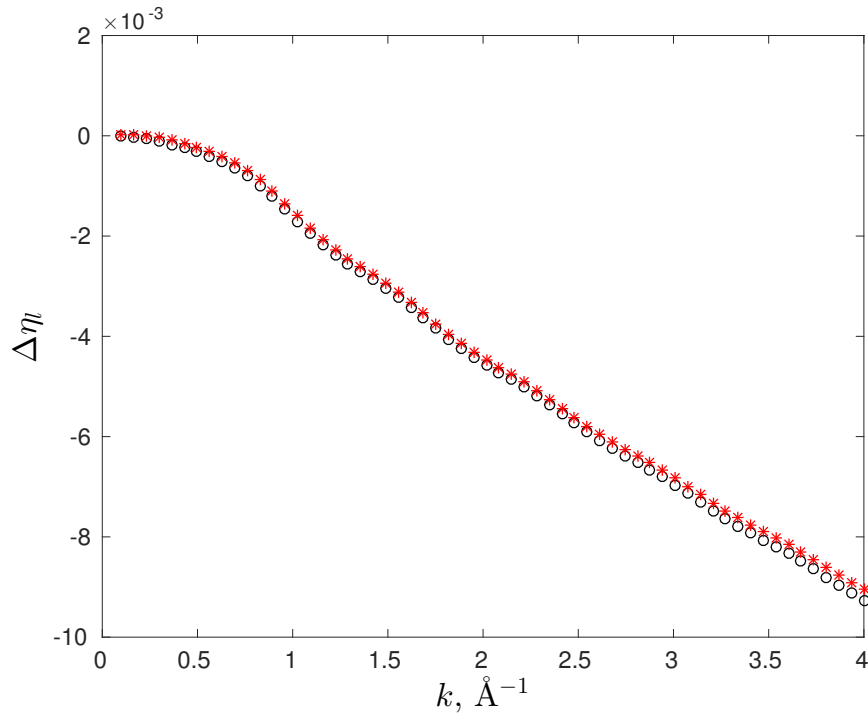
Figura 4.7 – Matriz S avaliada em V_0 , $l = 2$.



Fonte: Do autor.

A matriz sensibilidade foi obtida resolvendo o sistema de equações diferenciais pelo método de Euler no intervalo de 1,5 a 7 \AA com passo 0,01 \AA . O limite de 7 \AA , para $l = 2$ é suficiente para discussão do método do ponto de vista teórico. Como pode ser observado na Figura 4.7 o potencial de 5 a 7 \AA é mais sensível ao deslocamento de fase a baixas energias, de 0 a 2 \AA^{-1} .

Figura 4.8 – Variação da fase: (círculos) Calculada resolvendo a equação diferencial. (asteriscos) Calculada pela equação de Fredholm (Equação 3.41), $l = 2$.



Fonte: Do autor.

A Figura 4.8, mostra excelente concordância, para o cálculo de $\Delta\eta_l(k)$ pelos dois caminhos. O resultado evidencia o sucesso na construção da matriz sensibilidade.

4.2.2 Inversão do Potencial

Agora procuramos inverter o potencial, com parâmetros sujeitos a uma maior perturbação, consideramos $\sigma_0 = 0,99 \times \sigma$ (1 %) e $\varepsilon_0 = 1,1 \times \varepsilon$ (10 %). A norma da diferença entre V e V_0 é de 0,5597. O índice de condicionamento da matriz \mathbf{S} é de $9,32 \times 10^{10}$ tornando o problema mal condicionado. Portanto, para a inversão recorremos a *Regularização de Tikhonov*.

O procedimento de regularização consiste em adicionar uma restrição $\lambda \|\mathbf{B}\Delta\vec{V}\|^2$ ao funcional dos mínimos quadrados $\|\mathbf{S}\Delta\vec{V} - \Delta\vec{\eta}_l\|^2$. O parâmetro λ controla o peso dado a restrição, o operador \mathbf{B} foi tomado como a segunda derivada d^2/dr^2 para controlar oscilações na solução e estabilizar o processo de inversão. Para o funcional,

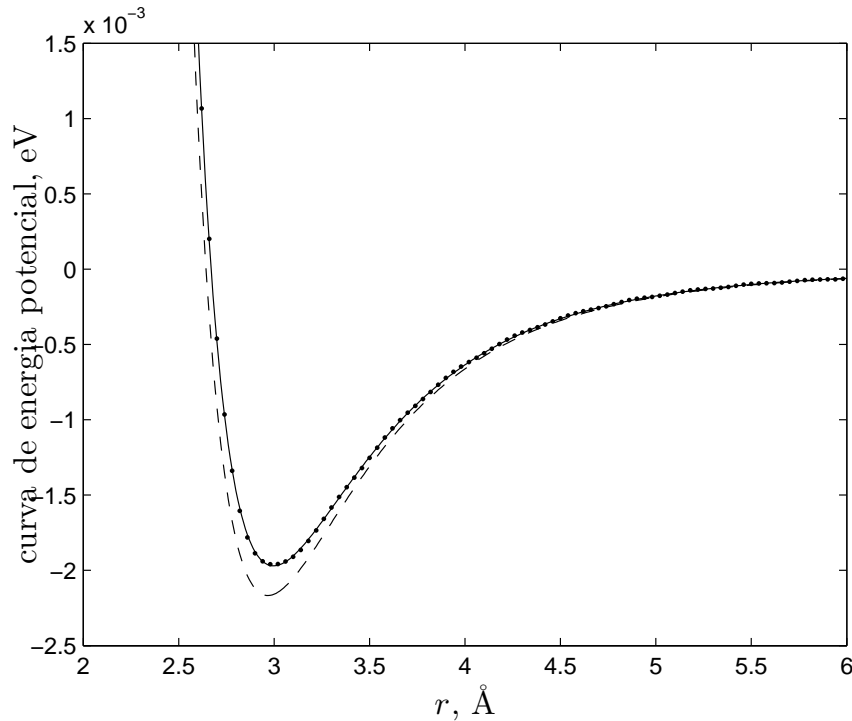
$$\Omega(\Delta\vec{V}) = \|\mathbf{S}\Delta\vec{V} - \Delta\vec{\eta}_l\|^2 + \lambda \|\mathbf{B}\Delta\vec{V}\|^2, \quad (4.3)$$

a solução é dada

$$\Delta\vec{V} = (\mathbf{S}^T\mathbf{S} + \lambda\mathbf{B})^{-1}(\mathbf{K}^T\Delta\vec{\eta}_l). \quad (4.4)$$

A matriz \mathbf{S} possui dimensão 60×551 , sendo 60 valores de energia, k , na faixa de $0,1$ a 10 \AA^{-1} e 551 pontos em r , de $1,5$ a 7 \AA . Considerou-se $l = 2$ e $\lambda = 1 \times 10^{-5}$. A Figura 4.9 apresenta o resultado da inversão após 5 iterações juntamente com o potencial exato e a aproximação inicial.

Figura 4.9 – Potenciais: (linha contínua) $V(r)$ com $\sigma = 2,67 \text{ \AA}$ e $1,97 \text{ meV}$. (linha tracejada) $V_0(r)$ com $\sigma_0 = 0,99 \times \sigma$ e $\varepsilon_0 = 1,1 \times \varepsilon$. (pontos) V_{calc} , convergido após 5 iterações. $\lambda = 1 \times 10^5$

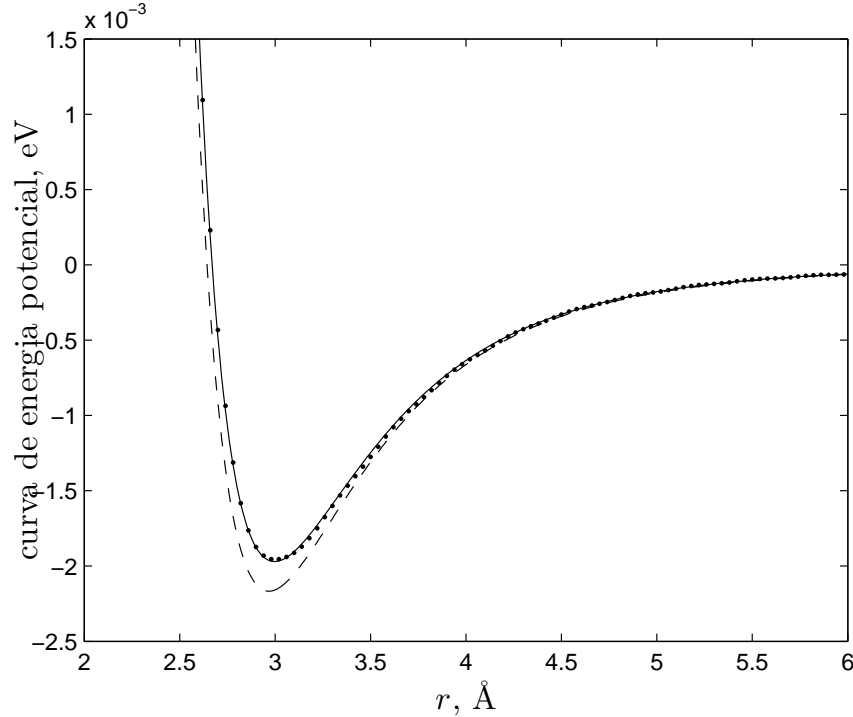


Fonte: Do autor.

A norma da diferença entre V e V_{calc} final é de $4,0196 \times 10^{-5}$, resultado em excelente concordância com o potencial referência V , a norma da diferença inicial era de $0,5597$. O parâmetro ε do novo potencial é de $1,96 \text{ meV}$ um erro da ordem de $0,5 \%$.

Ainda com o intuito de facilitar os cálculos, e tornar o programa mais rápido, fixou-se a matriz \mathbf{S} como $\mathbf{S} \equiv \mathbf{S}(V_0)$. O resultado com a matriz fixa é mostrado na Figura 4.10 após 10 iterações.

Figura 4.10 – Potenciais: (linha contínua) $V(r)$ com $\sigma = 2,67 \text{ \AA}$ e $1,97 \text{ meV}$. (linha tracejada) $V_0(r)$ com $\sigma_0 = 0,99 \times \sigma$ e $\epsilon_0 = 1,1 \times \epsilon$. (pontos) V_{calc} , convergido após 10 iterações, $\lambda = 1 \times 10^6$. Matriz sensibilidade fixa, $\mathbf{S} = \mathbf{S}(V_0)$.



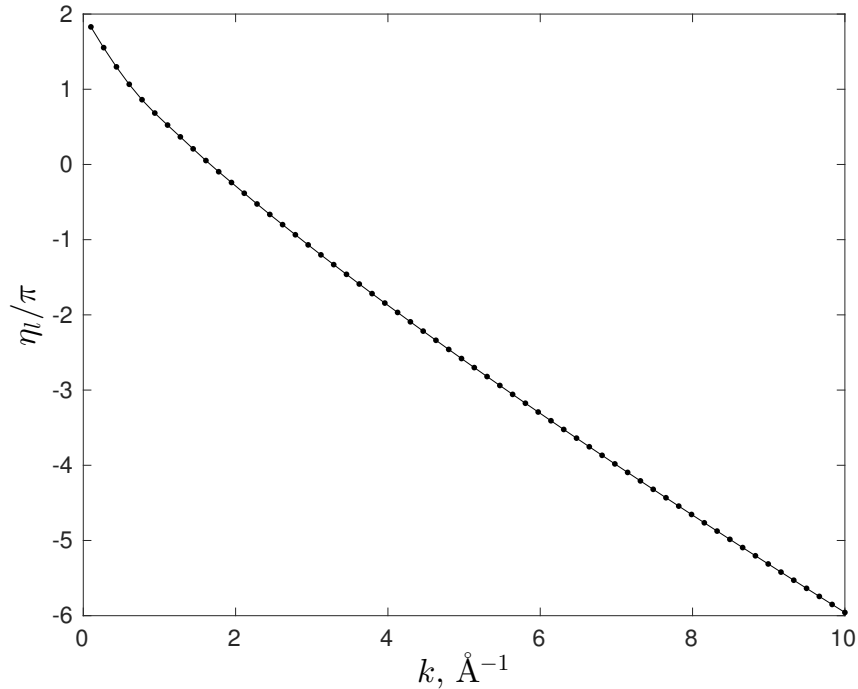
Fonte: Do autor.

A norma da diferença entre V e V_{calc} final é de $5,86 \times 10^{-4}$, um resultado ainda em boa concordância. O mínimo do potencial, ϵ , é novamente de $1,96 \text{ meV}$.

A utilização da matriz sensibilidade fixa consiste em um importante resultado, pois ao se trabalhar com propriedades de transporte, os cálculos devem ser realizados para vários momentos angulares e várias energias. O limite de resolução da equação diferencial é uma função do momento angular e da energia. Ainda, ao se considerar o processo iterativo, necessário devido a não linearidade do problema, o tempo de execução e testes do algoritmo tornam-se cada vez mais demorados.

Agora com esse novo potencial em mãos podemos calcular a fase e comparar com os valores de fase bem estabelecidos.

Figura 4.11 – Deslocamento de fase: (linha contínua) calculada com o potencial de referência, $V(r)$. (pontos) calculada com o potencial recuperado. Matriz sensibilidade fixa, $\mathbf{S} = \mathbf{S}(V_0)$, $l = 2$, 10 iterações.



Fonte: Do autor.

O processo iterativo refina o potencial inicial fazendo com que a norma da diferença entre a fase decresça de 0,8013 para 0,0137.

4.3 INVERSÃO A PARTIR DO COEFICIENTE DE VISCOSIDADE

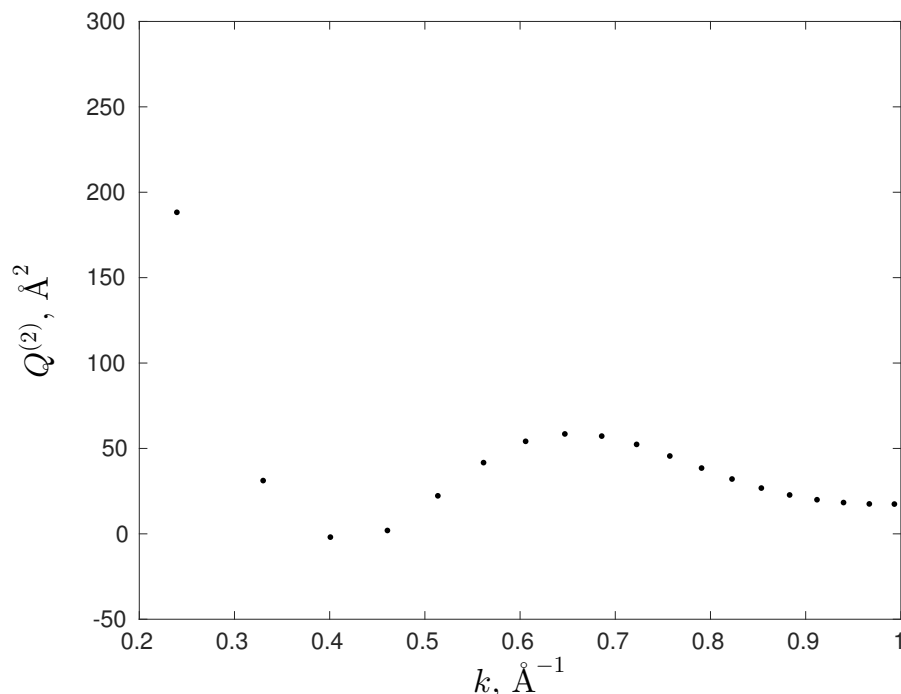
Nesta seção a teoria desenvolvida para o cálculo da matriz sensibilidade do deslocamento de fase em relação a função energia potencial é utilizada na abordagem do problema final.

4.3.1 Inversão da seção de choque, $Q^{(2)}$

A seção de choque total invertida com a Equação 3.48 a partir de valores de $\mathbf{\Omega}^{(2,2)}$ é apresentada na Figura 4.12. A dimensão da matriz \mathbf{K} foi 41 (temperatura) \times 101 (energia) e o parâmetro de regularização foi avaliado como $\lambda = 2,5 \times 10^{-5}$. A aproximação inicial para a seção de choque $\mathbf{Q}_0^{(2)}$ foi gerada com a Equação 3.51. O próximo passo agora é encontrar um potencial

que descreve adequadamente a seção de choque invertida.

Figura 4.12 – Seção de choque total invertida.



Fonte: Do autor.

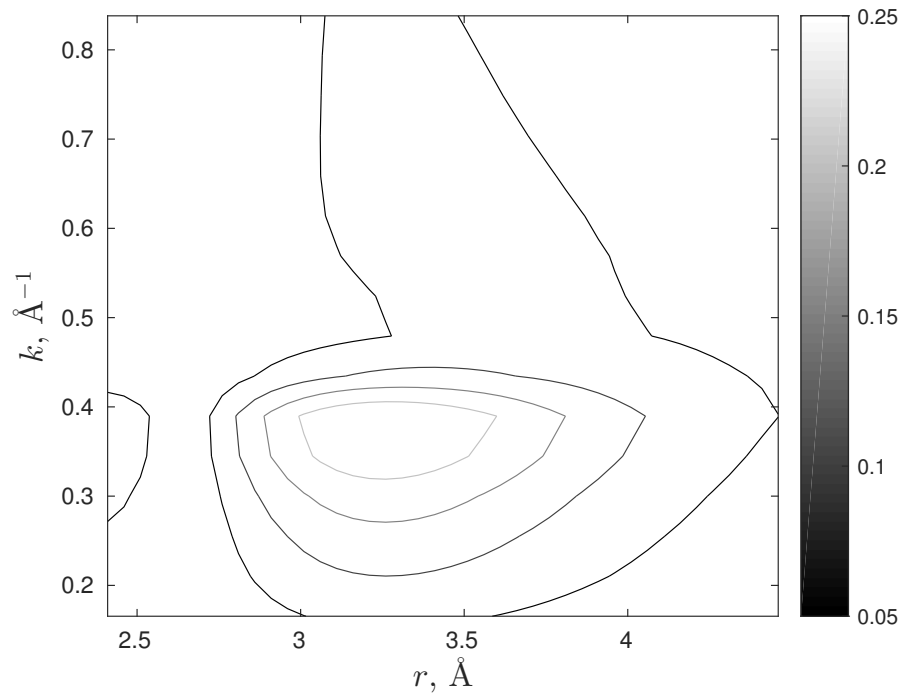
4.3.2 Inversão do potencial, V

A matriz sensibilidade normalizada \mathbf{S} calculada com a expressão (3.49) é apresentada na Figura 4.13. A figura fornece qual faixa de energia é mais adequada para inversão do potencial, ou seja, qual faixa de energia o potencial é mais sensível. Como pode se observar na Figura 4.13 a seção de choque para valores de k de 0,2 a 0,5 Å^{-1} são mais importantes para inversão do potencial na distância interatômica de 3 a 4 Å .

Como o índice de condicionamento da matriz \mathbf{S} ($5,77 \times 10^{12}$) é cerca de 3,7 vezes menor que o índice de condicionamento da matriz \mathbf{S}' ($2,14 \times 10^{13}$), resolveu-se a Equação 3.53 ao invés da Equação 3.52. Um índice de condicionamento maior implica em uma problema com nível de mal condicionamento maior.

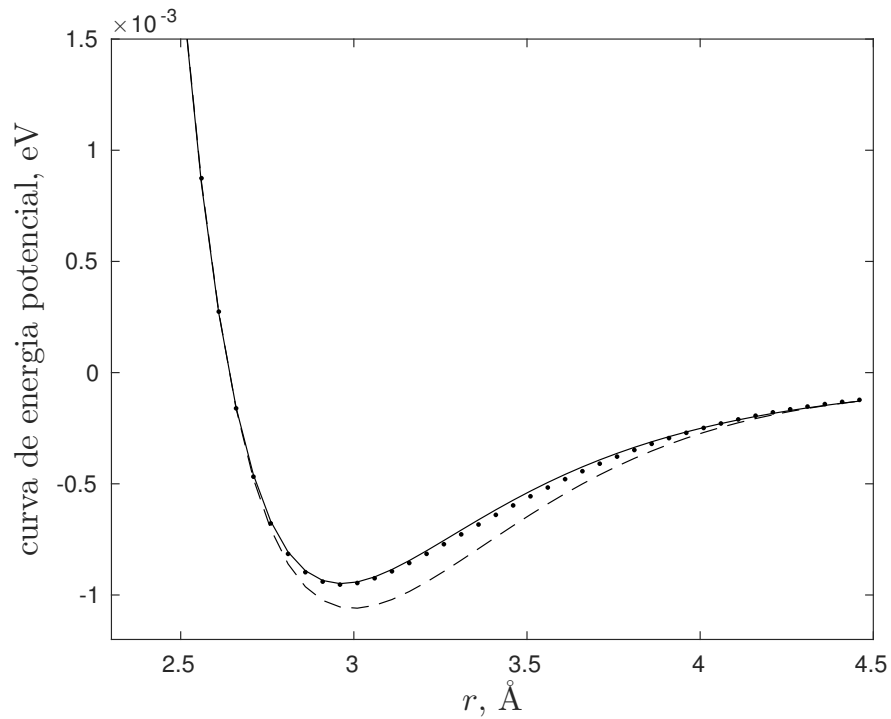
Utilizando a Equação 3.54 obteve-se o potencial otimizado após três iterações. Como aproximação inicial para o potencial utilizou-se a expressão 3.51. O potencial otimizado, a aproximação inicial e o potencial de referência são mostrados na Figura 4.14.

Figura 4.13 – Curvas de níveis normalizadas para a seção de choque total, S .



Fonte: Do autor.

Figura 4.14 – Potenciais interatômicos: (—) Função energia potencial de referência. (-----) Estimativa inicial. (.....) Otimizada com três iterações.

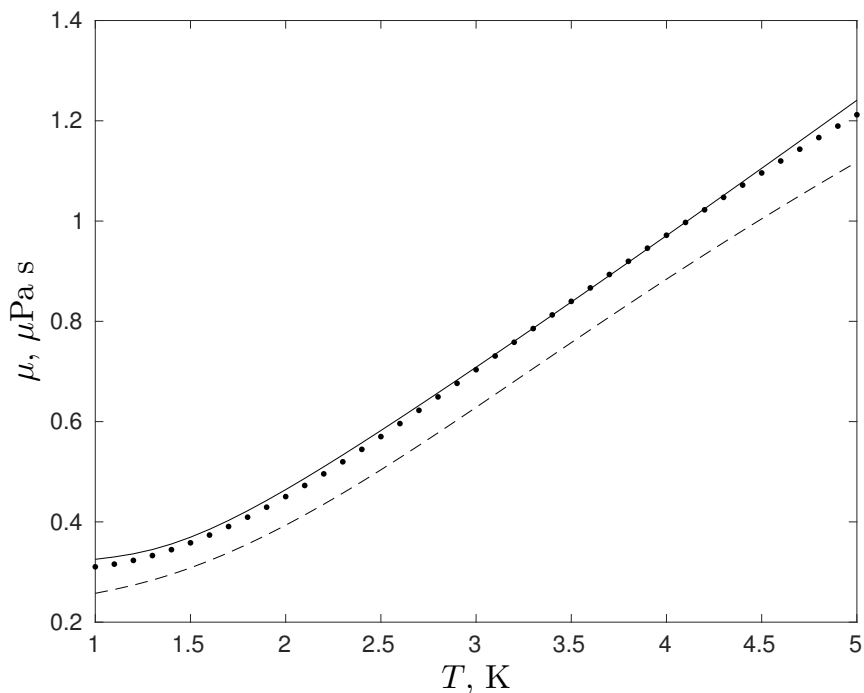


Fonte: Do autor.

A otimização reduziu o erro médio da estimativa inicial em relação ao potencial de referência de aproximadamente 10 % para um erro menor que 2,6 %. A profundidade do poço do potencial recuperado é de -11,1 K contra -11,0 K do potencial de referência, um erro menor que 1 %. A distância de equilíbrio é a mesma para ambos os potenciais, 2,96 Å.

Os valores dos coeficientes de viscosidade, determinados com o potencial refinado, com a estimativa inicial, e os calculados com a expressão analítica de Nacher,⁶⁹ são apresentados na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Coeficientes de viscosidade para o He⁴: (—) Calculado usando a expressão analítica de Nacher.⁶⁹ (-----) Referente a estimativa inicial V_0 . (.....) Referente ao potencial otimizado.



Fonte: Do autor.

O cálculo do coeficiente de viscosidade com V_0 resulta em um erro médio de 12,4632 %, erro maior que o avaliado por Becker⁸⁰ para dados experimentais, da ordem de 5 %. Também, o grande erro para V_0 mostra a alta sensibilidade da propriedade de transporte de 1 a 5 K na região do poço potencial, o que evidencia a escolha correta da faixa de temperatura para otimizar o potencial na região de interesse. Para o potencial otimizado tem-se o erro médio de 1,6422 % em relação aos dados gerados com a expressão analítica de Nacher. Portanto, o método de obtenção do potencial foi capaz de otimizar um potencial que a princípio não descrevia os dados experimentais, levando a um novo potencial comparável ao potencial de referência, isto é, que descreve os dados experimentais.

5 CONCLUSÃO

Coefficientes de viscosidade para o ^4He e ^3He foram calculadas utilizando o tratamento quântico e aproximação de quinta ordem de 1 a 100 K onde os efeitos quânticos são importantes. O potencial *ab initio* descrito por Varandas¹⁹ foi utilizado. Os valores calculados foram encontrados dentro da incerteza experimental e estão de acordo com os resultados de Hurly e Moldover.¹⁸ Na análise da sensibilidade, um estudo da dependência do coeficiente de viscosidade em relação aos parâmetros do potencial foi realizado em função da temperatura. Verificou-se que os desvios admissíveis nos parâmetros devido ao erro experimental em μ é maior que o erro dos parâmetros,¹⁹ mostrando que uma família de potenciais é capaz de descrever a propriedade dentro de seu erro experimental. No entanto a precisão dos parâmetros maiores que os desvios também mostra a grande precisão do potencial, e consequentemente da propriedade calculada, sendo maior que a dos dados experimentais existentes. Os resultados não só contribuem para calibração de viscosímetros e ressonadores acústicos,⁸⁹ mas também, para atestar o potencial descrito por Varandas.¹⁹

Com o propósito de inverter a função energia potencial a partir do deslocamento de fase, estabeleceu-se um novo caminho para obtenção da matriz sensibilidade entre deslocamento de fase e o potencial intermolecular. No método, não há aproximações e nem a necessidade dos cálculos das funções de onda, apenas um sistema de equações diferenciais deve ser resolvido, o método é rápido e preciso. A construção da matriz sensibilidade permitiu avaliar quais regiões do deslocamento de fase são mais importantes para a inversão do potencial à faixas específicas, neste caso, para inversão do potencial de 5 a 7 Å o deslocamento de fase possui maiores informações a baixas energias, na região de 0 a 2 Å⁻¹.

A linearização do problema foi realizada por meio da Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional, método em que se considera a expansão em série de Taylor em primeira ordem. Embora, com a matriz sensibilidade em mãos, a obtenção da função energia potencial não é direta devido ao mal condicionamento do problema. Para estabilizar o processo de recuperação da solução a Regularização de Tikhonov foi utilizada. A técnica mostrou-se um recurso indispensável e satisfatória para o processo de inversão.

Considerando a matriz sensibilidade a cada iteração e posteriormente fixa, recuperou-se a função energia potencial em excelente concordância. A norma da diferença para uma aproximação

inicial para o potencial foi reduzida de 0,5597 para a ordem de 10^{-4} a 10^{-5} , isto é, o método demonstrou-se efetivo para refinar a função energia potencial. A norma da diferença entre a fase decresce de 0,8013 para 0,0137 no processo iterativo considerando a matriz fixa.

Para o processo de inversão da função energia potencial a partir de dados de coeficientes de viscosidade, inicialmente a seção de choque total foi recuperada dos valores de integral de colisão após uma etapa algébrica. O problema linear foi resolvido com o auxílio da regularização de Tikhonov que mostrou excelentes resultados. O problema que conecta a seção de choque total e a energia potencial foi linearizado por meio da Aproximação da Análise de Sensibilidade Funcional. As sensibilidades necessárias, foram calculadas com o auxílio do método desenvolvido que estabelece a sensibilidade da fase em relação a função energia potencial. A sensibilidade da seção de choque total foi estabelecida por meio da derivação direta da expressão analítica concebida para o tratamento quântico dentro da estatística de Bose-Einstein.

A transformação do problema para a escala logarítmica junto com o procedimento de regularização possibilitou recuperar a função energia potencial na região do poço potencial com um erro médio menor que 2,6 % quando comparado ao potencial de referência. O erro na profundidade do poço potencial foi de 1 % e as distâncias de equilíbrios foram iguais. O potencial recuperado descreveu os coeficientes de viscosidade com erro de 1,6422 %, menor que o erro experimental avaliado em 5 %, portanto o potencial recuperado descreve os dados de coeficientes de viscosidade dentro da incerteza experimental, equivalentemente, ao potencial de referência.

O procedimento descrito nessa tese pode ser utilizado a partir de outras quantidades experimentais como, coeficientes de difusão, condutividade térmica e segundo coeficiente do virial, sendo um procedimento útil para determinação e comparação de potenciais obtidos por outros métodos.

REFERÊNCIAS

1. CASTELLAN, G. W. *Physical Chemistry*. 3. ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1983.
2. BOHR, N. On the constitution of atoms and molecules. *Phil. Mag.*, v. 26, n. 151, p. 1–25, jul. 1913.
3. GROETSCH, C. W. *Inverse Problems - Activities for Undergraduates*. Washington: The Mathematical Association of America, 1999.
4. COSTA, É. D'M.; LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P. Uso de redes neurais recorrentes na determinação das constantes de acidez para a 7-epiclusianona em misturas etanol-água. *Quim. Nova*, v. 35, n. 1, p. 91–96, 2012.
5. PASTERNAK, R. F. et al. Formation kinetics of insulin-based amyloid gels and the effect of added metalloporphyrins. *Biophys. J.*, v. 90, p. 1033–1042, 2006.
6. COSTA, É. D'M. et al. Quantum Second Virial Coefficient Calculation for the ^4He Dimer on a Recent Potential. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, n. 3, p. 363–368, 2013.
7. WALKER, C. B. X-Ray Study of Lattice Vibrations in Aluminum. *Phys. Rev.*, v. 103, n. 3, p. 547–557, ago. 1956.
8. CHEN, N.; LI, G. Theoretical investigation on the inverse black body radiation problem. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, v. 38, n. 8, p. 1287–1290, 1990.
9. YARNELL, J. L. et al. Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 °K. *Phys. Rev. A*, v. 7, p. 2130–2144, 1973.
10. HADAMARD, J. *Lectures on Cauchy's Problems in Linear Partial Differential Equations*. New Haven: Yale University Press, 1923.
11. VELHO, H. F. C. *Problemas inversos: conceitos básicos e aplicações*. São José dos Campos, SP, 2001.
12. BRAGA, J. P. et al. Problemas inversos mal colocados em química. *Quim. Nova*, v. 39, n. 7, p. 886–891, 2016.
13. RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. *Cálculo Numérico - aspectos teóricos e computacionais*. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1996.
14. 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.
15. 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.
16. HANSEN, P. C. *Regularization Tools: A Matlab Package for Analysis and Solution of Discrete Ill-Posed Problems*. Lyngby, 2008.

17. HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: Wiley, 1964.
18. 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.
19. 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.
20. CENCEK, W. et al. Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium. *J. Chem. Phys.*, v. 136, 2012. Art. ID 224303.
21. BARKER, J. A. et al. Interatomic potentials for krypton and xenon. *J. Chem. Phys.*, v. 61, p. 3081–3089, 1974.
22. MAITLAND, C. G.; VESOVIC, V.; WAKEHAM, W. A. The inversion of thermophysical properties I. Spherical systems revisited. *Mol. Phys.*, v. 54, n. 2, p. 287–300, 1985.
23. 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.
24. PAPARI, M. M.; MOHAMMAD-AGHAIEE, D.; BOUSHEHRI, A. Transport properties of argon-hydrogen gaseous mixture from an effective unlike interaction. *Fluid Phase Equilib.*, v. 232, p. 122–135, 2005.
25. AZIZ, R. A.; JANZEN, A. R.; MOLDOVER, M. R. *Ab Initio* Calculations for Helium: A Standard for Transport Property Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, v. 27, p. 1586–1589, 1995.
26. HURLY, J. J.; MEHL, J. B. ⁴He Thermophysical Properties: New *Ab Initio* Calculations. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, v. 112, n. 2, p. 75–94, mar. 2007.
27. BICH, E.; HELLMANN, R.; VOGEL, E. *Ab initio* potential energy curve for the helium atom pair and thermophysical properties of the dilute helium gas. ii. thermophysical standard values for low-density helium. *Molecular Physics*, v. 105, p. 3035–3049, 2007.
28. 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.
29. MEHL, J. B. *Ab initio* properties of gaseous helium. *C.R. Phys.*, v. 10, n. 9, p. 859–865, nov. 2009.
30. JOHNSON, B. R. New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem. *J. Chem. Phys.*, v. 67, p. 4086–4093, nov. 1977.
31. MORSE, P. M.; ALLIS, W. P. The effect of exchange on the scattering of slow electrons from atoms. *Phys Rev*, v. 44, p. 269–276, 1933.
32. DRUKAREV, G. F. *The theory of Electron-Atom Collision*. New York: Academic Press, 1965.

33. CALOGERO, F. *Variable phase approach to potential scattering*. New York: Academic Press, 1967.
34. GUZMAN, R.; RABITZ, H. Forward and inverse functional variations in elastic scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 86, p. 1395–1406, 1987.
35. FROBERG, C. E. Calculation of the interaction between 2 particles from the asymptotic phase. *Phys. Rev.*, v. 72, p. 519–520, 1947.
36. HYLLEAAS, E. A. Calculation of a perturbing central field of force from the elastic scattering phase shift. *Phys. Rev.*, v. 74, p. 48–51, 1948.
37. OBRIEN, T. J. P.; BERNSTEIN, R. B. Investigation of hylleraas method for determining potential-energy function from phase shift. *J. Chem. Phys.*, v. 51, p. 5112–5117, 1969.
38. BARGMANN, V. Remarks on the determination of a central field of force from the elastic scattering phase shifts. *Phys. Rev.*, v. 75, p. 301–303, 1949.
39. LEVINSON, N. Determination of the potential from the asymptotic phase. *Phys. Rev.*, v. 75, p. 1445–1447, 1949.
40. JOST, R.; KOHN, W. Construction of a potential from a phase shift. *Phys. Rev.*, v. 87, p. 977–992, 1952.
41. NEWTON, R. G.; FULTON, T. Phenomenological neutron-proton potentials. *Phys. Rev.*, v. 107, p. 1103–1111, 1957.
42. GELFAND, I.; LEVITAN, B. On the determination of a differential equation from its spectral function. *Am. Math. Soc. Transl.*, v. 1, p. 253–304, 1951.
43. AGRANOVICH, Z. S.; MARCHENKO, V. A. *The Inverse Problem of Scattering Theory*. London: Gordon and Breach, 1963.
44. GOUGH, D. W.; MAITLAND, G. C.; SMITH, E. B. The direct determination of intermolecular potential energy functions from gas viscosity measurements. *Mol. Phys.*, v. 24, n. 1, p. 151–161, 1972.
45. GOHARSHADI, E. K.; MOINSSADATI, M. The Helium-Xenon Interaction Potential. *Bull. Korean Chem. Soc.*, v. 22, n. 9, p. 945–947, 2001.
46. GOHARSHADI, E. K.; MOINSSADATI, M. Determination of potential energy function of methane via the inversion of reduced viscosity collision integrals at zero pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 212, p. 53–65, 2003.
47. HAGHIGHI, B. et al. Prediction of the transport properties of SF₆ with O₂, CO₂, CF₄, N₂ and CH₄ mixtures at low density by the inversion method (part II). *J. Theor. Comput. Chem.*, v. 3, p. 69–90, 2004.
48. ABBASPOUR, M.; GOHARSHADI, E. K.; EMAMPOUR, J. S. Determination of potential energy functions and calculation transport properties of oxygen and nitric oxide via the inversion of reduced viscosity collision integrals at zero pressure. *Chemical Physics*, v. 326, p. 620–630, 2006.

49. OGHAZ, N. M. et al. Determination of a potential energy function for nitrogen trifluoride by inversion of the new reduced viscosity collision integrals at zero density. *Chemical Physics*, v. 369, p. 59–65, 2010.
50. ABBASPOUR, M.; BORJ, S. N. Some thermodynamic properties of fluids SF₆, SF₆-Ar, and SF₆-Kr using new HFD-like potentials including three-body interactions: The inversion method and molecular dynamics simulation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 333, p. 1–12, 2012.
51. MEHL, J. B.; HUBER, M. L.; HARVEY, A. H. Ab Initio Transport Coefficients of Gaseous Hydrogen. *Int. J. Thermophys.*, v. 31, p. 740–755, mar. 2010.
52. VIEHLAND, L. A.; JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. High approximations to the transport properties of pure atomic gases. *J. Chem. Phys.*, v. 102, n. 13, p. 5444–5450, abr. 1995.
53. KELLER, W. E. Calculation of the Viscosity of Gaseous He³ and He⁴ at Low Temperatures. *Physical Review*, v. 105, n. 1, p. 41–45, jan. 1957.
54. MEEKS, F. R. et al. On the quantum cross sections in dilute gases. *J. Chem. Phys.*, v. 1, n. 5, p. 3813–3820, 1994.
55. MEEKS, F. R. et al. Erratum: On the quantum cross sections in dilute gases [J. Chem. Phys. 100, 3813 (1994)]. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 3, p. 1239, 1995.
56. GIANNOZZI, P.; ERCOLESSI, F.; de GIRONCOLI, S. *Numerical Methods in Quantum Mechanics*. University of Udine, 2013.
57. RONVEAUX, A. Phase equation in quantum mechanics. *American Journal of Physics*, v. 37, p. 135–141, 1969.
58. CALOGERO, F. A novel approach to elementary scattering theory. *IL Nuovo Cimento*, v. 27, p. 261–302, 1963.
59. ZILL, D. G.; CULLEN, M. S. *Equações Diferenciais*. São Paulo: Makron Books, 2007.
60. BRAGA, J. P. *Fundamentos de Química Quântica*. Viçosa: Editora UFV, 2007.
61. 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.
62. HO, T.; RABITZ, H. Reconstruction of intermolecular potentials at fixed energy: Functional sensitivity analysis approach. *J. Chem. Phys.*, v. 89, p. 5614–5623, 1988.
63. RABITZ, H.; KRAMER, M.; DACOL, D. Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 34, p. 419–461, 1983.
64. 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.
65. 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.

66. SUSNOW, R. et al. Sensitivity of Molecular Structure to Intramolecular Potentials. *J. Phys. Chem.*, v. 95, n. 22, p. 8585–8597, 1991.
67. CHAPMAN, S.; COWLING, T. G. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. London: Cambridge University Press, 1970.
68. MAITLAND, G. C. et al. A justification of methods for the inversion of gas transport coefficients. *Mol. Phys.*, v. 36, n. 3, p. 797–816, 1978.
69. NACHER, P. J. Viscosity of gaseous ^3He and ^4He at low temperatures. *J. Chem. Phys.*, v. 101, n. 7, p. 6367–6368, 1994.
70. LEMES, N. H. T. et al. Potential energy function information from quantum phase shift using the variable phase method. *J. Mol. Model*, v. 20, n. 7, 2014. Art. ID 2317.
71. VITERBO, V. D.; LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P. Variable phase equation in quantum scattering. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 36, n. 1, 2014. Art. ID 1310.
72. 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.
73. BRAGA, J. P.; MURRELL, J. N. The bound, metastable and virtual states of rare gas hydrides. *Mol. Phys.*, v. 53, p. 295–299, 1984.
74. LUO, F. et al. The weakest bond: Experimental observation of helium dimer. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 4, p. 3564–3567, fev. 1993.
75. 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.
76. 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.
77. SCHÖLLKOPF, W.; TOENNIES, J. P. Nondestructive mass selection of small van der waals clusters. *Science*, v. 266, n. 5189, p. 1345–1348, nov. 1994.
78. 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.
79. FOCSA, C.; BERNATH, P.; COLIN, R. The Low-Lying States of He_2 . *J. Mol. Spectrosc.*, v. 191, n. 1, p. 209–214, set. 1998.
80. BECKER, E. W.; MISENTA, R.; SCHMEISSNER, F. Die Zähigkeit von gasförmigem He^3 and He^4 zwischen $1,3^\circ\text{K}$ und $4,2^\circ\text{K}$. *Z. Phys.*, v. 137, p. 126–136, 1954.
81. BECKER, E. W.; MISENTA, R. Die Zähigkeit von HD und He^3 zwischen 14°K und 20°K . *Zeitschrift für Physik*, v. 140, p. 535–539, 1955.
82. COREMANS, J. M. J. et al. The Viscosity of Gaseous He, Ne, H_2 and D_2 below 80°K . *Physica*, v. 24, p. 557–576, 1958.

83. JOHNSTON, H. L.; GRILLY, E. Viscosities of Carbon Monoxide, Helium, Neon, and Argon between 80° and 300°K. Coefficients of Viscosity. *J. Phys. Chem.*, v. 46, p. 948–963, 1942.
84. CLARKE, A. G.; SMITH, E. B. Low-Temperature Viscosities and Intermolecular Forces of Simple Gases. *J. Phys. Chem.*, v. 51, p. 4156–4161, 1969.
85. KEESOM, W. H. *Helium*. Amsterdam: Elsevier, 1942.
86. ONNES, H. K.; WEBER, S. *Vers. Kon. Acad. Wetenschappen*, v. 21, p. 1385, 1913.
87. BICH, E.; MILLAT, J.; VOGEL, E. The viscosity and thermal conductivity of pure monatomic gases from their normal boiling point up to 5000 K in the limit of zero density and at 0.101325 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, v. 19, n. 6, p. 1289–1305, 1990.
88. ACTON, A.; KELLNER, K. The low temperature thermal conductivity of ⁴He. *Physica 90B*, p. 192–204, 1977.
89. SONG, B. et al. Highly accurate transport properties of helium-4, helium-3, and their binary mixtures by ab initio potential. *Cryogenics*, v. 61, p. 1–7, 2014.
90. KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
91. EINSTEIN, A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annalen der Physik*, v. 22, p. 180–190, 1907.
92. 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.
93. FLINN, P. A.; McMANUS, G. M.; RAYNE, J. A. Effective x-ray and calorimetric Debye temperature for copper. *Physical Review*, v. 123, n. 3, p. 809–812, ago. 1961.
94. FERREIRA, A. R. et al. Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations. *J. Solid State Chem.*, v. 184, p. 1105–1111, 2011.
95. MONTROLL, W. E. Frequency Spectrum of Crystalline Solids. *J. Chem. Phys.*, v. 10, p. 218–229, abr. 1942.
96. 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.
97. NAN-XIAN, C. Modified Möbius inverse formula and its applications in physics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 64, p. 1193–1195, 1990.
98. 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.
99. 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.
100. NAN-XIAN, C. *Möbius Inversion in Physics*. New Jersey: World Scientific, 2010.
101. XIANXI, D. et al. A concrete realization of specific heat-phonon spectrum inversion for YBCO. *Phys. Lett. A*, v. 264, p. 68–73, 1999.

102. COSTA, É. D'M. et al. Phonon density of states from the experimental heat capacity: an improved distribution function for solid aluminium using an inverse framework. *J. Mol. Model.*, v. 20, 2014. Art. ID 2360.
103. HILL, T. L. *An Introduction to statistical thermodynamics*. New York: Dover, 1986.
104. WING, G. M.; ZAHRT, J. A. *A Primer on Integral Equations of the First Kind*. Philadelphia: SIAM, 1991.
105. 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.
106. LAWSON, C. L.; HANSON, R. J. *Solving Least Squares Problems*. Philadelphia: SIAM, 1995.
107. 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.
108. ECKART, C. The penetration of a potential barrier by electrons. *Phys. Rev.*, v. 35, p. 1303–1309, 1930.
109. COSTA, É. D'M.; CORDEIRO, L.; LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P. Coeficientes de transmissão e reflexão pelo método da amplitude variável. *Quim. Nova*, v. 39, p. 882–885, 2016.
110. GAMOW, G. Zur quantentheorie des atomkernes. *Z. Phys.*, v. 51, p. 204–212, mar. 1928.
111. GURNEY, R. W.; CONDON, E. U. Quantum mechanics and radioactive disintegration. *Phys. Rev.*, v. 33, p. 127–140, fev. 1929.
112. FOWLER, R. W.; NORDHEIM, L. Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, v. 119, p. 173–181, mar. 1928.
113. BELL, R. *The Tunnel Effect in Chemistry*. London: Chapman and Hall, 1980.
114. JOHNSTON, H. S.; RAPP, D. Large tunnelling corrections in chemical reaction rates. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 83, p. 1–9, jan. 1961.
115. LEVICH, V. G.; DOGONADZE, R. R. The adiabatic theory of electron [transfer] processes in solutions. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v. 133, p. 158–161, 1960.
116. MARCUS, R. A. On the analytical mechanics of chemical reactions. quantum mechanics of linear collisions. *J. Chem. Phys.*, v. 45, p. 4493–4499, dez. 1966.
117. KHAIRUTDINOV, R. F.; ZAMARAEV, K. I.; ZHDANOV, V. P. Electron tunneling in chemistry. In: COMPTON, R. G. (Ed.). *Comprehensive Chemical Kinetics*. Amsterdam: Elsevier, 1989. v. 30.
118. TSERKIS, S. T. et al. Quantum tunneling and information entropy in a double square well potential: Ammonia molecule. *Phys. Lett. A*, v. 378, p. 497–504, 2014.
119. JOHNSON, E. A. Electrons in quantum semiconductor structures: More advanced systems and methods. In: BARNHAM, K.; VVEDENSKY, D. (Ed.). *Low-Dimensional semiconductor structures*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001. cap. 2.

120. POWELL, J. L.; CRASEMANN, B. *Quantum Mechanics*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1961.
121. COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum Mechanics*. New York: Wiley, 1977.
122. RAZAVY, M. *Quantum Theory of Tunneling*. New Jersey: World Scientific, 2003.
123. S., V.; GILDENBLAT, G. Airy's functions implementation of the transfer-matrix method for resonant tunneling in variably spaced finite superlattices. *IEEE J. Quantum Electron.*, v. 32, p. 1093–1105, 1996.
124. MUKHERJEE, S.; KARMAKAR, R.; DEYASI, A. Theoretical computation of transmission coefficient of double quantum well triple barrier structure in presence of electric field. *International Journal of Soft Computing and Engineering*, v. 1, p. 41–44, 2011.
125. SANCHEZ-SOTO, L. L. et al. The transfer matrix: A geometrical perspective. *Phys. Rep.*, v. 513, p. 191–227, 2012.
126. DAS, S. Tunneling through one-dimensional piecewise-constant potential barriers. *Am. J. Phys.*, v. 83, p. 590–599, 2015.
127. TIKOCHINSKY, Y. Variable amplitude equations for one-dimensional scattering. *Ann. Phys. (Amsterdam, Neth.)*, v. 103, p. 185–197, 1977.
128. KIDUN, O.; FOMINYKH, N.; BERAKDAR, J. Transmission, reflection, and resonance formation in one-dimensional systems. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, v. 71, 2005. Art. ID 022703.
129. FORSYTHE, G. E.; MALCOLM, M. A.; MOLER, C. B. *Computer Methods for Mathematical Computations*. New Jersey: Prentice Hall, 1977.
130. ROZMAN, M. G.; REINEKER, P.; TEHVER, R. One-dimensional scattering: Recurrence relations and differential equations for transmission and reflection amplitudes. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, v. 49, p. 3310–3321, 1994.
131. ABRAMOWITZ, M. *Handbook of Mathematical Functions, With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. [S.l.]: Dover Publications, Incorporated, 1974. ISBN 0486612724.

APÊNDICES

APÊNDICE A- DENSIDADE DE ESTADOS DE FÔNONS PARA O COBRE A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS DE CAPACIDADE CALORÍFICA

Nesse apêndice um típico problema inverso é abordado, a inversão da densidade de estados de fônons¹ a partir de dados de capacidade calorífica. O problema envolve uma equação integral linear, que a partir da discretização total gera um sistema de equações lineares. O problema é mal condicionado, portanto a técnica regularização de Tikhonov é utilizada fornecendo excelentes resultados.

A.1 INTRODUÇÃO

A observação experimental da capacidade calorífica de sólidos por Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit em 1819 levou a conclusão de que, de modo moderno, podemos enunciar como, “a capacidade calorífica molar de um sólido cristalino tem um valor constante igual a $3R$, onde R é a constante dos gases”.⁹⁰ Outros resultados experimentais a baixas temperaturas mostraram que a capacidade calorífica converge para zero a medida que a temperatura diminui. Embora, o modelo da equipartição da energia derive o valor limite $3R$ para altas temperaturas ele não é adequado para descrever o comportamento a baixas temperaturas. Tal resultado, mostrou a limitação da teoria clássica em descrever a observação experimental.

Einstein, em 1907, propõe o modelo no qual considera um sistema quântico harmônico com uma única frequência de vibração.⁹¹ O importante modelo para o desenvolvimento da física quântica descrevia os valores limites para baixas e altas temperaturas, no entanto o modelo tendia a zero muito mais rapidamente que os dados experimentais medidos. Em 1912, Debye, não só considerando uma única frequência de vibração, mas uma distribuição de frequências permissíveis contínua (densidade de estados de fônons), descreve com sucesso o comportamento da capacidade calorífica.

No modelo de Debye uma equação integral de Fredholm conecta a densidade de estados de fônons à capacidade calorífica a volume constante. Por um caminho similar, a partir da densidade de estados, propriedades como variação de entalpia, variação da energia de Gibbs e entropia

¹Às vezes nos referiremos à densidade de estados de fônons como, densidade de estados, distribuição de frequências, ou espectro, para efeito de simplificação.

podem ser determinadas. Nesse sentido, a obtenção da densidade de estados é de extrema importância para a descrição de propriedades termofísicas do sistema.

As técnicas mais comumente usadas para obtenção da densidade de estados de fônons são o espalhamento Raman e o espalhamento de neutrons.⁹² A primeira técnica é limitada aos modos centrais dos fônons, enquanto a segunda é de custo elevado. Alternativamente, a densidade de estados pode ser obtida por técnicas de espalhamento de raios X,^{7,93} ou por cálculos *ab initio*, por exemplo, utilizando a teoria do funcional da densidade.⁹⁴ Tais técnicas, resultam em um espectro aproximado para o sistema que nem sempre são adequadas para descrever as propriedades termofísicas como será mostrado.

O problema inverso de recuperar a densidade de estados a partir de dados de capacidade calorífica tem sido explorado até os dias de hoje, podemos citar Montroll (1942),⁹⁵ Kok (1990),⁹⁶ Chen (1990, 1998, 2010),⁹⁷⁻¹⁰⁰ Xianxi (1999),¹⁰¹ Hague (2005),⁹² e uma publicação de nosso grupo, Costa et al (2014).¹⁰²

Em alguns casos, as soluções propostas não são colocadas em termos de funções elementares, por exemplo, a solução proposta por Montroll envolve uma integral dupla no plano complexo. Em outros casos, as soluções são apropriadas em casos especiais onde se tem uma função analítica para a capacidade calorífica. Numericamente, verifica-se instabilidade nos cálculos e difícil implementação.

A dificuldade de inversão deve-se ao mal condicionamento do problema,¹⁰ neste caso técnicas de regularização devem ser utilizadas. Neste capítulo a técnica de regularização, Regularização de Tikhonov, foi utilizada para a inversão da densidade de estados de fônons a partir de dados de capacidade calorífica para o cobre.

Em princípio ao se desenvolver um caminho para inversão, dados simulados são utilizados, até que, finalmente o método seja aplicável a dados experimentais, isto é, suporte a instabilidade do erro que se tem experimentalmente. Nesse trabalho todas as informações são de natureza experimental, demonstrando a aplicabilidade final do caminho proposto. As propriedades termodinâmicas, entropia, variação de entalpia, e energia de Gibbs também são calculadas e comparadas com dados experimentais.

A.2 METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentadas as principais equações e a metodologia numérica utilizada na resolução do problema.

A.2.1 Cálculo das propriedades termodinâmicas

A partir da definição de função partição Z , mais precisamente do logaritmo $\ln(Z)$, a expressão para capacidade calorífica é derivada como

$$C_V(T) = k_B \int_0^\infty \frac{[h\nu/(k_B T)]^2 e^{h\nu/(k_B T)}}{[e^{h\nu/(k_B T)} - 1]^2} g(\nu) d\nu, \quad (\text{A.1})$$

em que h é a constante de Planck, k_B a constante de Boltzmann e $g(\nu)$ a densidade de estados de fônons normalizada para área igual a $3N_A$, onde N_A é o número de Avogrado.⁹⁸

A integral A.1 foi resolvida numericamente utilizando-se a quadratura de Gauss-Legendre para 34 valores de temperatura. Utilizou-se 60 pontos em ν entre 0,1 e 10 THz. Por um mesmo caminho obteve-se as propriedades entropia, entalpia e energia de Gibbs, por meio de,^{100,103}

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

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

e

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

Para as propriedades não absolutas, utilizou-se $T = 0\text{K}$ para a temperatura do estado de referência.^{100,103}

A.2.2 Regularização de Tikhonov

A integral A.1 em sua forma discretizada, $C_V(T_i) \approx \sum_{j=1}^n K(T_i, \nu_j) g(\nu_j)$, considerando m valores de temperatura, leva a forma matricial, $\mathbf{C} = \mathbf{K}\mathbf{g}$, \mathbf{C} e \mathbf{g} são vetores colunas contendo as

capacidades caloríficas para m temperaturas e a densidade de estados para n frequências, respectivamente.

A princípio poderia se tentar buscar \mathbf{g} a partir de \mathbf{C} resolvendo o problema de minimização

$$\min_{\mathbf{g}} \|\mathbf{K}\mathbf{g} - \mathbf{C}\|_2^2, \quad (\text{A.2})$$

cuja solução pode ser encontrada resolvendo a equação normal,

$$\mathbf{K}\mathbf{g} = \mathbf{C}. \quad (\text{A.3})$$

Entretanto, a integral A.1, uma equação integral de Fredholm de primeira ordem, caracteriza o problema como mal-colocado.¹⁰⁴ Portanto, o problema de minimização, sujeito a pequenos erros no vetor \mathbf{C} amplificará o erro na solução, tornando-a inapropriada.¹⁰⁵ Um caminho alternativo é utilizando a Regularização de Tikhonov.

Na Regularização de Tikhonov restrições são adicionadas ao problema de minimização definido pela Equação A.2,^{14,15}

$$\min_{\mathbf{g}} \left\{ \|\mathbf{K}\mathbf{g} - \mathbf{C}\|_2^2 + \lambda \|\mathbf{L}\mathbf{g}\|_2^2 \right\}, \quad (\text{A.4})$$

em que, λ é o parâmetro de regularização que controla o balanço entre a norma do resíduo e a norma da restrição. O operador linear L pode ser definido como $L\mathbf{g} = \mathbf{g}$, \mathbf{g}' , \mathbf{g}'' ou $L\mathbf{g} = \mathbf{g} - \hat{\mathbf{g}}$.¹⁴ A quantidade $\hat{\mathbf{g}}$ é uma aproximação inicial para \mathbf{g} e $(')$ designa a notação prima para a derivada de \mathbf{g} em relação a \mathbf{v} .

Nesse capítulo consideramos $L\mathbf{g} = \mathbf{g} - \hat{\mathbf{g}}$ por possuímos dados experimentais de \mathbf{g} que foram utilizados como a estimativa inicial $\hat{\mathbf{g}}$. Dessa forma a solução é obtida por

$$\min_{\mathbf{g}} \left\{ \|\mathbf{K}\mathbf{g} - \mathbf{C}\|_2^2 + \lambda \|\mathbf{g} - \hat{\mathbf{g}}\|_2^2 \right\}, \quad (\text{A.5})$$

resolvendo a equação normal,

$$\mathbf{G}\mathbf{g} = \mathbf{y},$$

em que,

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} \mathbf{K} \\ \sqrt{\lambda}\mathbf{I} \end{bmatrix}$$

e

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} \mathbf{C} \\ \sqrt{\lambda} \hat{\mathbf{g}} \end{bmatrix}.$$

A estimativa inicial $\hat{\mathbf{g}}$ foi obtida do trabalho experimental de Flinn⁹³. As equações normais foram resolvidas sujeitas a restrição $g(\mathbf{v}_j) \geq 0$ para todo j .¹⁰⁶

O parâmetro λ foi obtido pelo método gráfico da curva L, um gráfico do logaritmo da norma da solução em função do logaritmo da norma do resíduo correspondente, para vários valores de λ .¹⁵ Para problemas mal-colocados o gráfico frequentemente tem a forma de um L.¹⁶ É selecionado o valor de λ onde a curva apresenta um “canto”, esse é o melhor valor de λ no sentido em que há o melhor balanço entre as normas.

A.2.3 Análise da sensibilidade

Uma questão importante a ser analisada é a sensibilidade da capacidade calorífica a volume constante em relação a uma pequena perturbação na densidade de estados, isto é, quais faixas de densidade de estados são mais importantes para descrição da propriedade. Em termos matemáticos a sensibilidade é traduzida pela derivada parcial $S_{ij} = \frac{\partial C_V(T_i)}{\partial g(\mathbf{v}_j)}$ considerando que

$$dC_V(T_i) = \frac{\partial C_V(T_i)}{\partial g(\mathbf{v}_j)} dg(\mathbf{v}_j).$$

Precisamente $\frac{\partial C_V(T_i)}{\partial g(\mathbf{v}_j)}$ estima a sensibilidade da variação em $C_V(T_i)$ para uma pequena variação finita em $g(\mathbf{v}_j)$. Ainda pode-se avaliar a sensibilidade em termos relativos considerando

$$\frac{dC_V(T_i)}{C_V(T_i)} = \left[\frac{\partial C_V(T_i)}{\partial g(\mathbf{v}_j)} \frac{g(\mathbf{v}_j)}{C_V(T_i)} \right] \frac{dg(\mathbf{v}_j)}{g(\mathbf{v}_j)}.$$

Agora a quantidade $\frac{\partial C_V(T_i)}{\partial g(\mathbf{v}_j)} \frac{g(\mathbf{v}_j)}{C_V(T_i)}$ estima qual será a sensibilidade do percentual (ou razão) de variação em $C_V(T_i)$ devido a uma pequena variação finita de um percentual (ou razão) em $g(\mathbf{v}_j)$. As vezes a sensibilidade relativa $\frac{\partial C_V(T_i)}{\partial g(\mathbf{v}_j)} \frac{g(\mathbf{v}_j)}{C_V(T_i)}$ é escrita de forma mais resumida como $\frac{\partial \ln C_V(T_i)}{\partial \ln g(\mathbf{v}_j)}$.²³

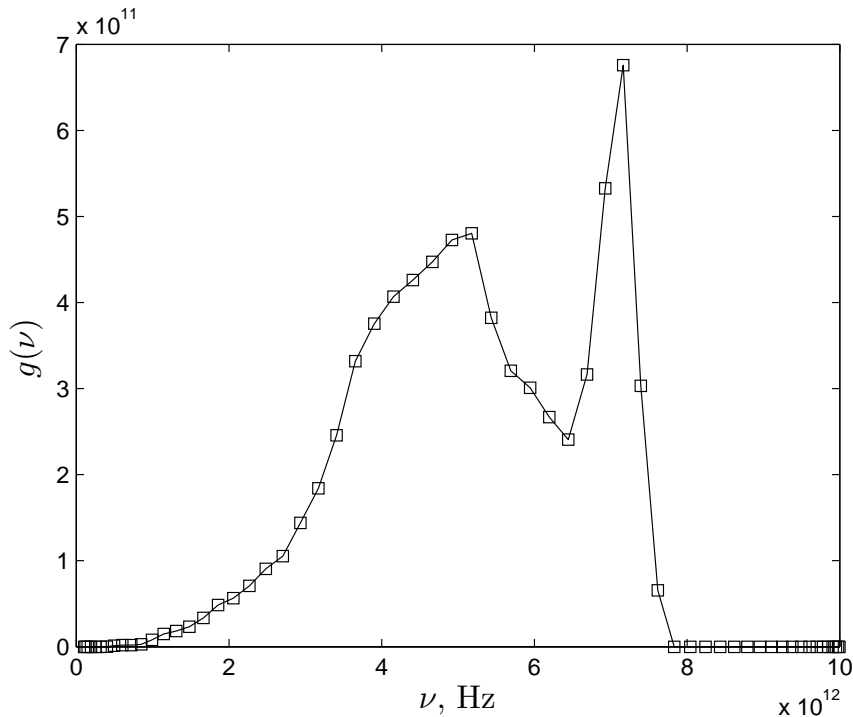
A.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção é apresentada a abordagem ao problema direto e posteriormente a abordagem ao problema inverso.

A.3.1 Cálculo das capacidades caloríficas

Na Figura A.1 é apresentada a densidade de estados de Flinn⁹³ utilizada para os cálculos de C_V mostrados na Figura A.2.

Figura A.1 – Densidade de estados para o cobre.

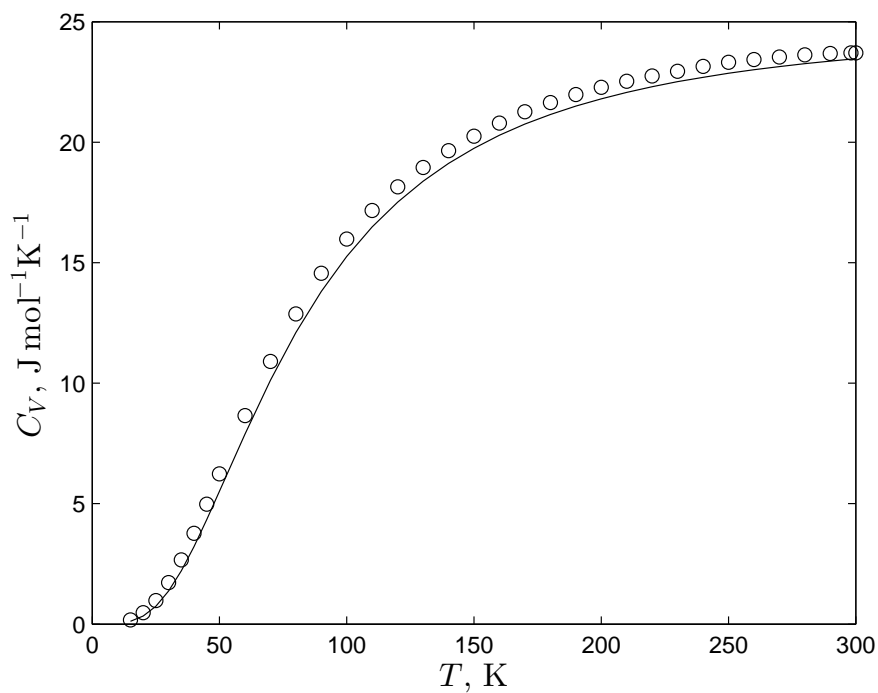


Fonte: Do autor, adaptada de Flinn (1961).⁹³

Os dados experimentais de C_V de Giauque e Meads¹⁰⁷ apresentados na Figura A.2 possuem a precisão de 2 a 3 % a 15 K, de 1 % a 20 K, e de 0,1 a 0,2 % para valores acima de 35 K. Nas temperaturas mencionadas, o módulo dos desvios médios entre os valores calculados e os experimentais foram, respectivamente, 33,4 %, 30,1 % e 4 %, assim sendo, todos os dados calculados estão fora da incerteza experimental. Os desvios verificados podem ser atribuídos aos detalhes do espectro de frequências que estão relacionados com as suposições das leis de forças utilizadas para a sua construção como destacam Flinn et al.⁹³

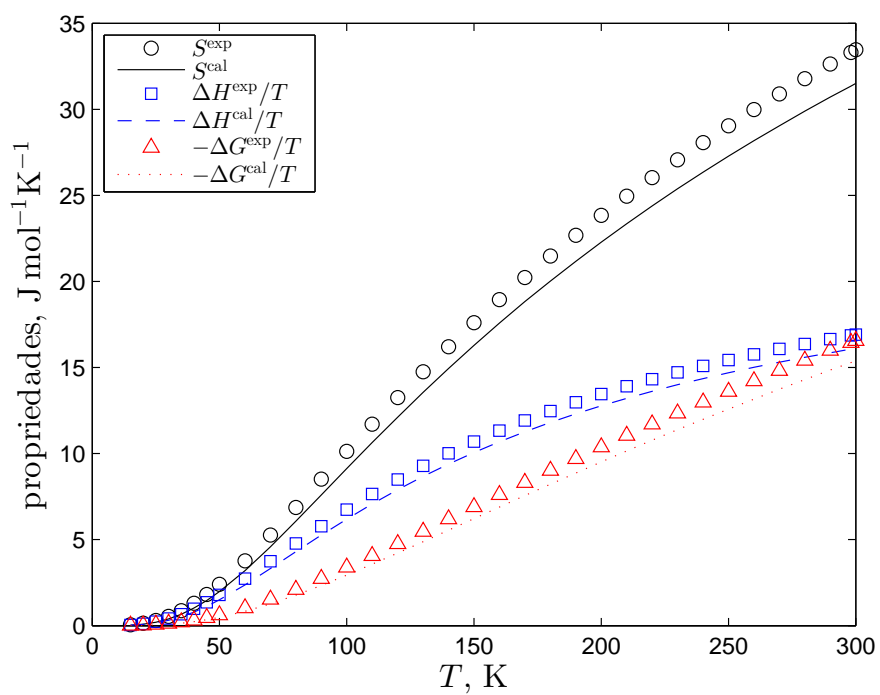
Como mostrado na Figura A.3, também há um desvio significativo para as propriedades termodinâmicas calculadas, entropia, S , variação de entalpia, ΔH , e energia de Gibbs, ΔG . Os erros médios em módulo para S , ΔH e ΔG , foram, respectivamente, 12,63 %, 11,08 % e 15,80 %.

Figura A.2 – Capacidades caloríficas para o cobre. (○) Valores experimentais de Giauque e Meads. (—) Valores calculados usando a densidade de estados de Flinn.⁹³



Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).¹⁰⁷

Figura A.3 – Propriedades termodinâmicas calculadas a partir da densidade de estados obtida do trabalho de Flinn em comparação com os dados experimentais de Giaque e Meads.

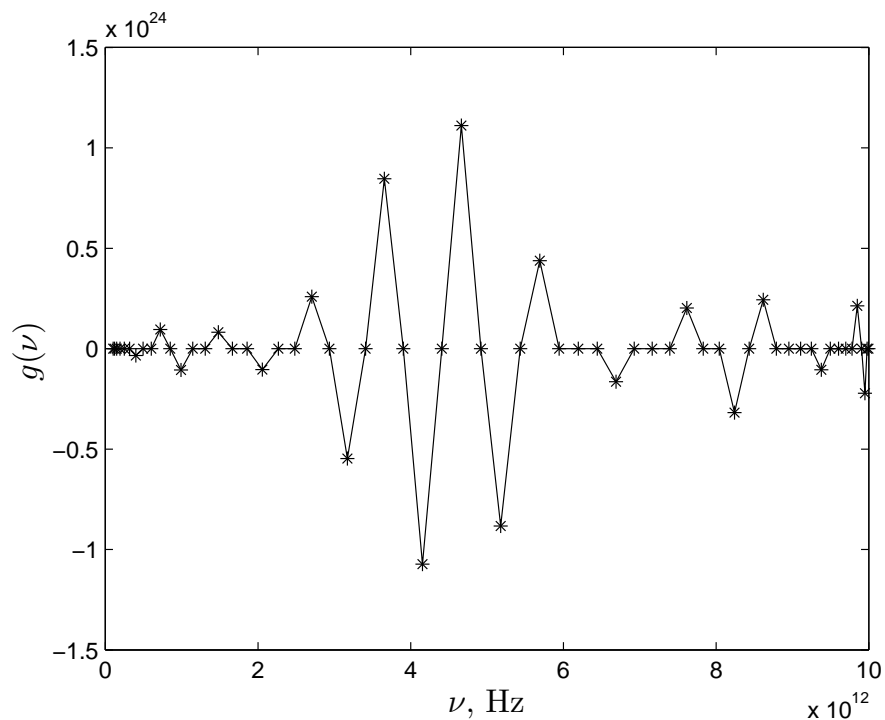


Fonte: Do autor, valores experimentais de Giaque e Meads (1941).¹⁰⁷

A.3.2 Otimizando a densidade de estados: Regularização de Tikhonov

Com o propósito de obter $g(\nu)$ a partir de C_V , o caminho minimizando A.2 é abordado obtendo a solução apresentada na Figura A.4. Como se verifica, embora a solução apresente uma norma do resíduo mínima (0,0345) ela não é fisicamente aceitável. O alto índice de condicionamento da matriz \mathbf{K} ($8,33 \times 10^{16}$) e o erro que se tem em \mathbf{C} são suficientes para tornar o processo de obtenção da solução instável.

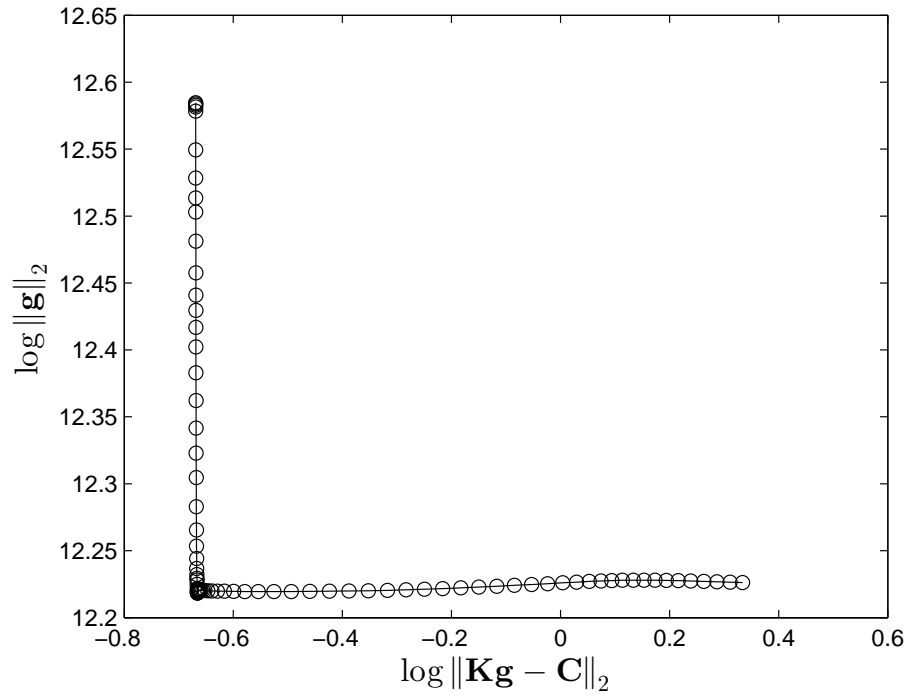
Figura A.4 – Solução invertida pela eliminação de Gauss com pivotamento parcial.



Fonte: Do autor.

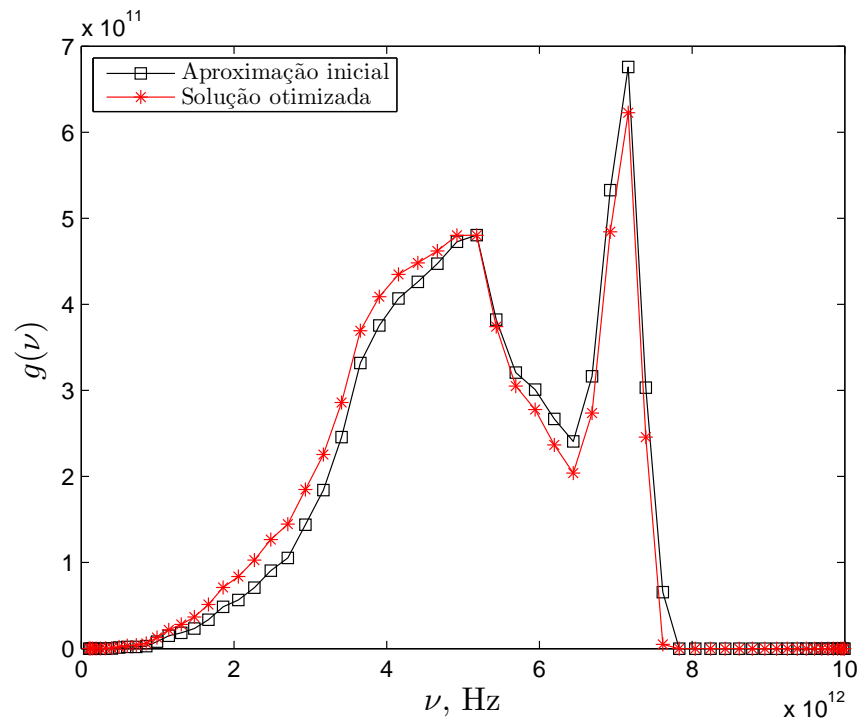
A obtenção de uma solução estável é feita por meio da regularização de Tikhonov minimizando A.4. Para isso, utilizou-se $\lambda = 3,43 \times 10^{-25}$ que foi avaliado pelo curva L mostrada na Figura A.5. A densidade de estados invertida, utilizando a densidade de estados de Flinn como a estimativa inicial é apresentado na Figura A.6, ela é semelhante a aproximação inicial experimental, isto é, é fisicamente aceitável. Na Figura A.7 apresenta-se a matriz sensibilidade em termos relativos onde pode-se inferir quais faixas de temperatura são mais importantes para a inversão da densidade de estados em faixas desejadas de frequências. Por exemplo, os valores de temperatura acima de 100 K são mais apropriados para inversão da densidade de estados aproximadamente a 7 THz, enquanto, valores de C_V abaixo de 100 K são mais úteis para inversão abaixo de 5 THz.

Figura A.5 – Curva L, $10^{-30} \leq \lambda \leq 10^{-20}$.



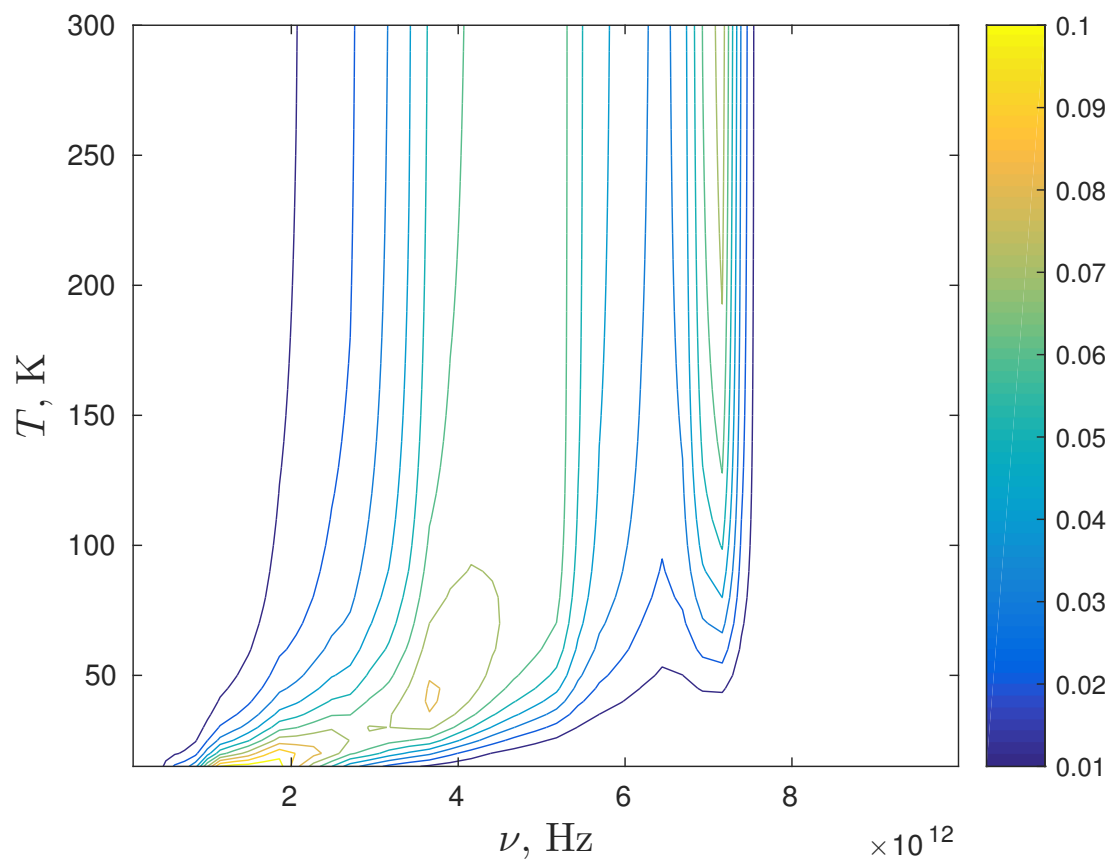
Fonte: Do autor.

Figura A.6 – Densidade de estados otimizada pela regularização de Tikhonov.



Fonte: Do autor, aproximação inicial adaptada de Flinn (1961).⁹³

Figura A.7 – Matriz sensibilidade em termos relativos.



Fonte: Do autor.

A Tabela A.1 resume os valores calculados de C_V utilizando a densidade de estados inicial e a otimizada em comparação com os dados experimentais.

Tabela A.1 – Capacidades caloríficas em comparação com os resultados experimentais de Giauque e Meads.

T, K	C_V^{exp}	$C_V^{\text{cal}*}$	$C_V^{\text{cal}**}$	T, K	C_V^{exp}	$C_V^{\text{cal}*}$	$C_V^{\text{cal}**}$
	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$				$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$		
15	0,17	0,11	0,17	150	20,25	19,75	20,29
20	0,477	0,334	0,469	160	20,79	20,29	20,80
25	0,975	0,744	0,983	170	21,26	20,75	21,24
30	1,72	1,37	1,73	180	21,64	21,15	21,63
35	2,66	2,21	2,68	190	21,97	21,50	21,96
40	3,77	3,22	3,78	200	22,28	21,80	22,24
45	4,978	4,333	4,975	210	22,53	22,07	22,50
50	6,237	5,512	6,214	220	22,74	22,30	22,72
60	8,655	7,889	8,660	230	22,94	22,51	22,92
70	10,90	10,12	10,906	240	23,14	22,69	23,09
80	12,87	12,10	12,873	250	23,31	22,86	23,25
90	14,56	13,81	14,550	260	23,43	23,01	23,39
100	15,98	15,26	15,964	270	23,54	23,14	23,51
110	17,17	16,48	17,150	280	23,63	23,26	23,63
120	18,15	17,51	18,146	290	23,68	23,37	23,73
130	18,95	18,38	18,983	298,1	23,70	23,45	23,81
140	19,64	19,12	19,690	300	23,71	23,47	23,82

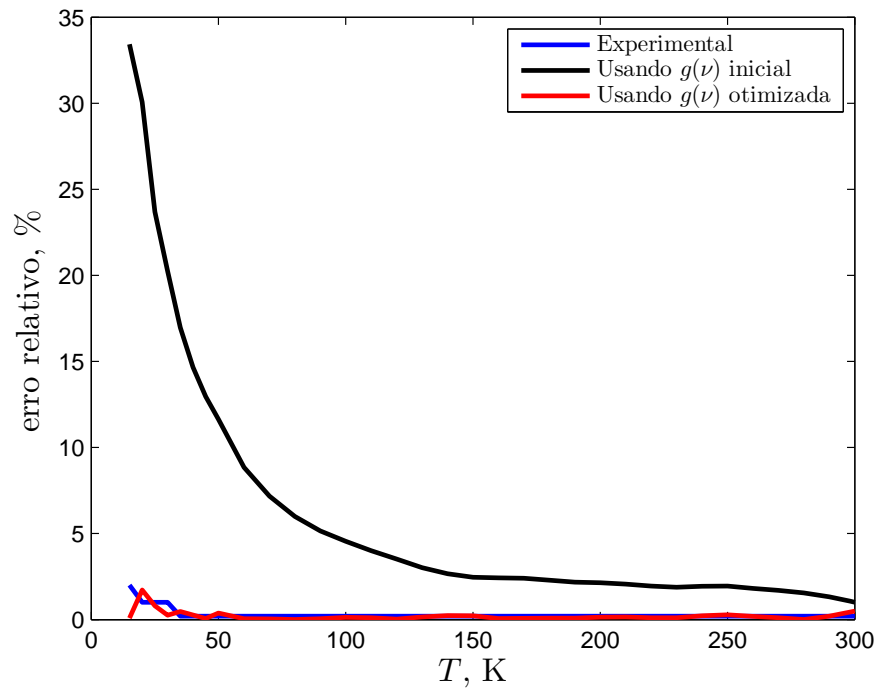
Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).¹⁰⁷

* Usando a densidade de estados de Flinn.

** Usando a densidade de estados otimizada.

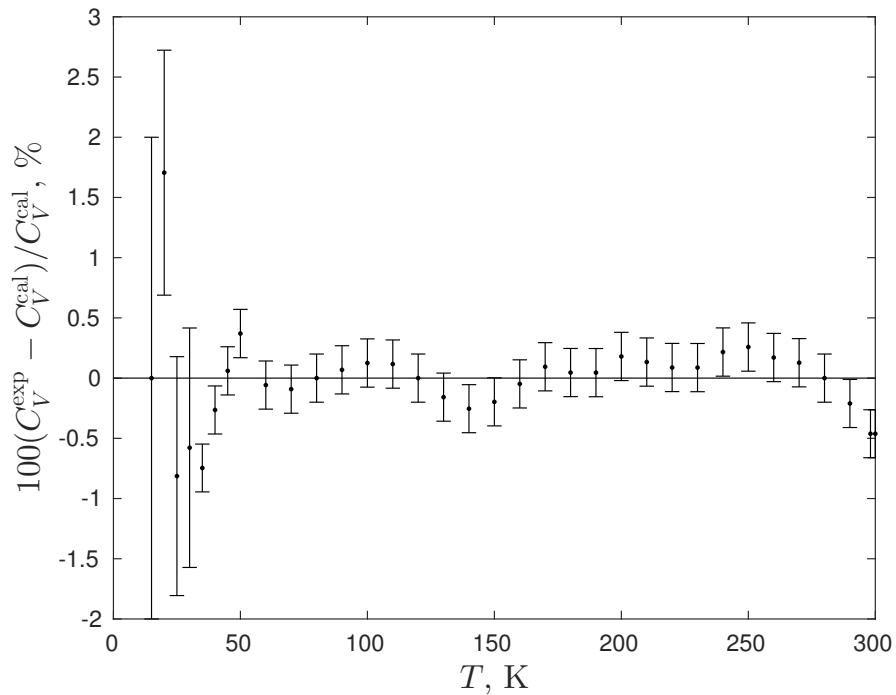
Os dados calculados com a densidade de estados otimizada se encontram em sua maioria dentro do erro experimental, o maior erro ocorre na temperatura mais baixa, menor que 2 % conforme Figuras A.8 e A.9.

Figura A.8 – Erro relativo para o C_V , valor calculado em relação ao dado experimental, valores em módulo.



Fonte: Do autor.

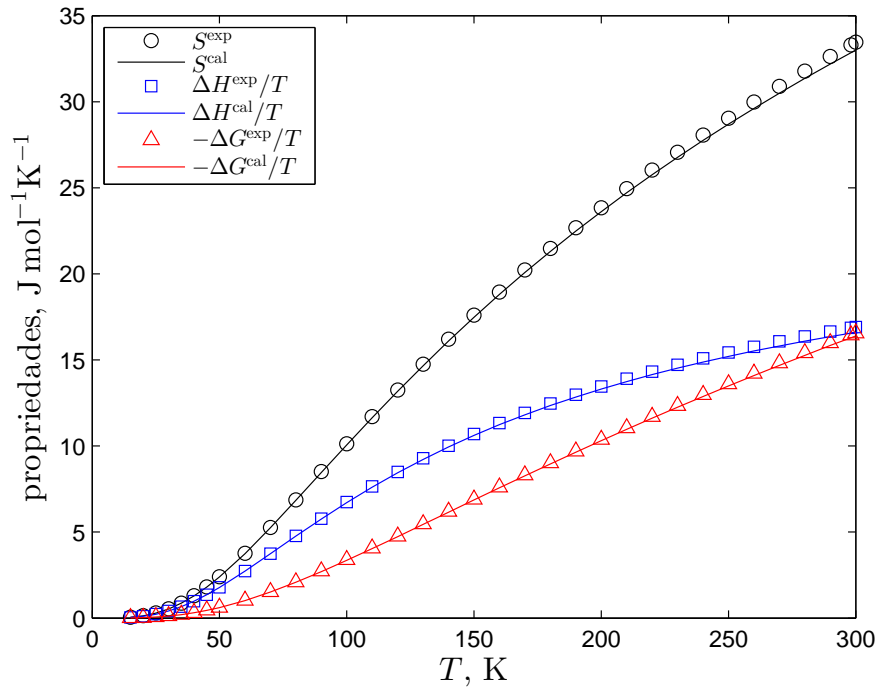
Figura A.9 – Erro relativo para o C_V , valor experimental em relação ao dado calculado com a densidade de estados otimizada.



Fonte: Do autor.

Uma melhora significativa nas propriedades termodinâmicas também é verificada como mostra a Figura A.10.

Figura A.10 – Propriedades calculadas a partir da densidade de estados otimizada para o cobre.



Fonte: Do autor, valores experimentais de Giauque e Meads (1941).¹⁰⁷

O erro médio em módulo, para S , é de 1,63 % contra 12,63 % inicial, para ΔH de 1,44 % contra 11,08 % inicial e para ΔG de 2,48 % para 15,80 % inicial. Portanto a otimização da densidade de estados de fônons melhora significativamente a previsão das propriedades termodinâmicas.

A.4 CONCLUSÃO

O problema inverso de recuperar a densidade de estados de fônons a partir da capacidade calorífica para o cobre foi abordado. Para a inversão da densidade de estados utilizou-se a Regularização de Tikhonov e a restrição de não negatividade para evitar soluções sem significado físico. A regularização, não só minimiza a norma do resíduo mas também a norma da solução. O equilíbrio entre as duas normas a serem minimizadas foi controlado pelo parâmetro de regularização, avaliado pela curva L como $\lambda = 3,43 \times 10^{-25}$. Todos os dados utilizados foram experimentais, demonstrando a aplicabilidade final do método. O caminho proposto demonstrou ser estável, ou seja, suporta a instabilidade proveniente do erro experimental.

A matriz sensibilidade foi obtida onde se verificou que valores de temperatura acima de 100 K são mais apropriados para inversão da densidade de estados aproximadamente a 7 THz e que valores de C_V abaixo de 100 K são mais úteis para inversão abaixo de 5 THz.

A densidade de estados obtida possui um perfil similar à experimental utilizada como aproximação inicial, isto é, é fisicamente aceitável. Com a densidade de estados otimizada obteve-se as capacidades caloríficas dentro da incerteza experimental. Os erros médios em módulo para as propriedades termodinâmicas também decrescem com a otimização, para S , ΔH e ΔG , caem de 12,63 para 1,63, de 11,08 para 1,44 e de 15,80 para 2,48, respectivamente.

O trabalho não só contribui para a área da química demonstrando um caminho para se refinar a densidade de estados de fônons obtidas experimentalmente ou computacionalmente, mas também contribui para a área de problemas inversos, que de certa forma, abrange vários problemas da ciência, incluindo a química, a física e a matemática.

APÊNDICE B- COEFICIENTES DE TRANSMISSÃO E REFLEXÃO PELO MÉTODO DA AMPLITUDE VARIÁVEL

A exemplo da equação de Calogero, a qual foi deduzida pelo método da variação dos parâmetros (seção 3.2.1), se deduzirá a equação diferencial para a amplitude de reflexão. Com uma condição inicial adequada para o problema, o método é aplicável à barreiras potenciais com diferentes limites assintóticos. Cálculos numéricos são realizados para o potencial de Eckart.¹⁰⁸ Para uma versão mais completa do texto consulte o trabalho publicado.¹⁰⁹

B.1 INTRODUÇÃO

A compreensão do processo de tunelamento, processo em que uma partícula com energia total E penetre em uma região do espaço onde a energia potencial $V(x)$ é maior que E , possibilitou a interpretação de vários fenômenos físicos e químicos como o decaimento alfa,^{110,111} a emissão de elétrons por metais frios sob a influência de um campo forte,¹¹² reações de transferência de hidrogênio, fundamentais para a compreensão do efeito isotópico cinético H/D,^{113,114} mecanismos de transferência de elétrons^{115,116} e inversão espectral.^{117,118} O processo também é de importância para o planejamento de novos semicondutores e dispositivos eletrônicos.¹¹⁹

A resolução da equação unidimensional de Schrödinger de forma analítica é limitada a potenciais modelos como o potencial degrau e o barreira retangular que frequentemente se distanciam da realidade física.^{120–122} A abordagem a formas potenciais mais complicadas é feita por um caminho numérico aplicando-se por exemplo o método da matriz de transferência para a obtenção de coeficientes de transmissão/reflexão.^{123–126} Algumas deficiências do método da matriz de transferência tem sido pontuadas por Rozman *et al.* como o aumento do esforço computacional decorrente do aumento de segmentos em que o potencial é dividido e erros numéricos de arredondamento ao lidar com barreiras opacas.

O método que damos destaque aqui é o método originalmente apresentado por Tikochinsky em 1977.¹²⁷ O método, a qual também poder ser chamado de *método da amplitude variável*, consiste basicamente em estabelecer uma equação diferencial para a amplitude de reflexão, similar a equação de Calogero.^{33,70,71,73} O método de Tikochinsky, consiste de uma ferramenta simples e de fácil implementação computacional e aplica-se de forma geral a potenciais localizados.

Nessa seção, assim como foi feito para a equação de Calogero, a equação de Tikochinsky será obtida pelo método da variação dos parâmetros. Cálculos numéricos serão realizados para o potencial de Eckart para enfatizar a aplicação do método a diferentes condições de contorno, não necessariamente $V(x \pm \infty) = 0$, como na maioria dos trabalhos.¹²⁸

B.2 EQUAÇÃO DE TIKOCHINSKY

Será aplicado o método geral apresentado por Ronveaux para derivar a equação diferencial para o método da amplitude variável.⁵⁷ O ponto inicial é a equação em uma dimensão de Schrödinger escrita na seguinte forma

$$\psi'' + k^2 \psi = U(x) \psi, \quad (\text{B.1})$$

em que $U(x) = 2mV(x)/\hbar^2$ é o potencial reduzido e $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ é o número de onda. As quantidades m , $V(x)$, \hbar e E são respectivamente, a massa, o potencial, a constante reduzida de Planck e a energia.

Em comparação com a equação geral 3.15 repetida abaixo

$$u''(x) + P(x)u'(x) + Q(x)u(x) = V_1(x)u(x) + V_2(x)u'(x).$$

identifica-se as equivalências $u \equiv \psi$, $Q(x) \equiv k^2$ e $V_1(x) \equiv U(x)$ sendo as demais quantidades nulas.

Considerando as soluções para o problema homogêneo associado $u_1 = \psi_1 = e^{ikx}$ e $u_2 = \psi_2 = e^{-ikx}$ e a equação de fase 3.24 (repetida abaixo)

$$S'(x) = \frac{u_1(x) + u_2(x)S(x)}{\det \mathbf{W}} \{V_1(x)[u_1(x) + u_2(x)S(x)] + V_2(x)[u_1'(x) + u_2'(x)S(x)]\}.$$

obtem-se finalmente a equação de Tikochinsky

$$r'(k, x) = -\frac{U(x)}{2ik} \left[e^{ikx} + r(k, x)e^{-ikx} \right]^2 \quad (\text{B.2})$$

onde se utilizou a equivalência $S \equiv r$. Com a incidência das partículas sobre a barreira da esquerda para a direita, a condição inicial será dada por $r_0 = r(k, x_0) = \frac{k-k_0}{k+k_0} e^{2ix_0k}$, em que $k_0 = \sqrt{2m[E - V(x_0)]/\hbar^2}$ e x_0 é um valor grande da coordenada onde o potencial é praticamente

constante. A condição inicial é a amplitude de reflexão para o potencial degrau $V(x_0)H(x - x_0)$ sendo H a função degrau.

B.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

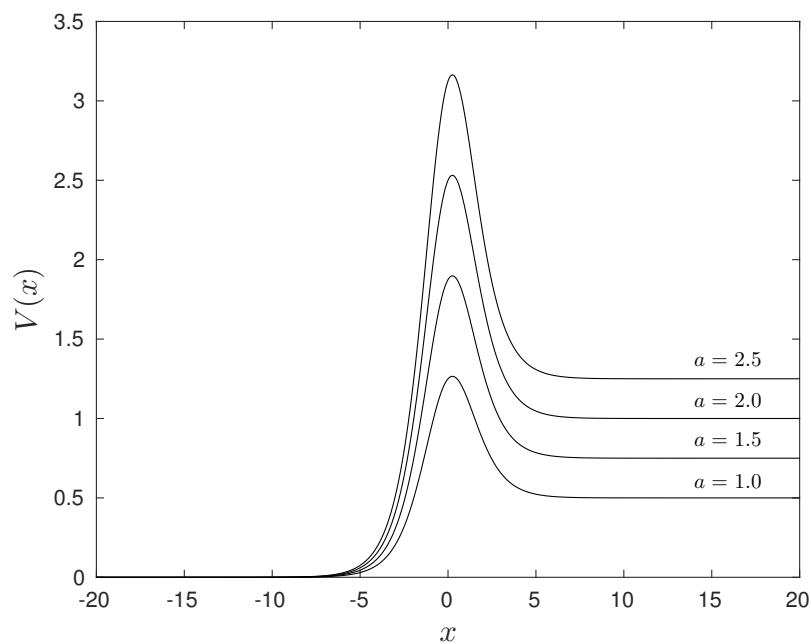
Para os cálculos utilizou-se o método de Runge-Kutta quarta e quinta ordem com passo adaptativo.¹²⁹ A integração foi realizada de 20 a -20 em unidades atômicas.

O potencial de Eckart,^{108,122}

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{ae^x}{1+e^x} + \frac{be^x}{(1+e^x)^2} \right], \quad (\text{B.3})$$

como função dos parâmetros a e b é apresentado na Figura B.1.

Figura B.1 – Potencial de Eckart para diferentes valores do parâmetro a com $b = 8a$.



Fonte: Do autor.

A modificação do limite a direita do potencial V_D pode ser visualizada como função da modificação do parâmetro a para $b = 8a$.

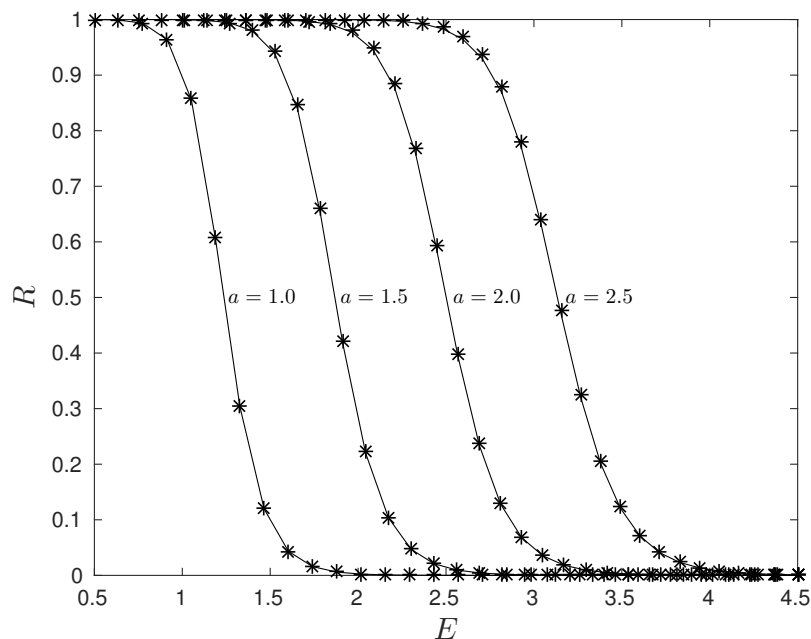
Os coeficientes de reflexão, R , são apresentados na Figura B.2 no intervalo de energia $\frac{a\hbar^2}{2m} \leq E \leq$

4,5 em comparação com a solução analítica

$$R(k) = \frac{\cosh[2\pi(k - \beta)] + \cosh(2\pi\delta)}{\cosh[2\pi(k + \beta)] + \cosh(2\pi\delta)}, \quad (\text{B.4})$$

em que $\beta = \sqrt{k^2 - a}$ e $\delta = \sqrt{b - 1/4}$, adequada para descrever o coeficiente de reflexão para $b > 1/4$.

Figura B.2 – Coeficiente de reflexão R para o potencial de Eckart para diferentes valores de a com $b = 8a$, (linha contínua) exato, (asteriscos) solução numérica.



Fonte: Do autor.

O erro médio em comparação com a solução exata foi de $1,54 \times 10^{-6} \%$. Como vantagem o método de Tikochinsky possibilita utilizar técnicas com passo adaptativo o que contorna os problemas do método da matriz de transferência citados por Rozman *et al.*¹³⁰

B.4 CONCLUSÃO

O método de Tikochinsky apresenta-se como um caminho simples e preciso para cálculos de coeficientes de reflexão/transmissão. A forma de uma equação diferencial de primeira ordem permite explorar diversas técnicas de resolução de equações diferenciais, como as de passo adaptativo que confere uma solução rápida e precisa. Com a condição inicial utilizada o método torna-se geral para potenciais localizados com diversos limites assintóticos.

APÊNDICE C- APRIMORAMENTO PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DE SENSIBILIDADE - REPRESENTAÇÃO INTEGRAL

Como vimos na seção 3.2.1.2, Equação 3.30, utilizando a técnica da variação dos parâmetros, a partir da equação radial de Schrödinger encontra-se a equação diferencial para o deslocamento de fase, $\eta_l(\rho; k)$, sendo função do momento angular l e do número de onda k ,^{57,109}

$$\frac{d\eta_l(\rho; k)}{d\rho} = -\frac{U(\rho)}{k} \{ \hat{j}_l(k\rho) \cos[\eta_l(\rho; k)] - \hat{y}_l(kr) \sin[\eta_l(\rho; k)] \}^2. \quad (C.1)$$

Substituímos a notação r da Equação 3.30 por ρ e também utilizamos as funções Ricatti-Bessel \hat{j}_l e \hat{y}_l ,¹³¹ ao invés das funções esféricas de Bessel j_l e y_l para simplificar a notação integral que será apresentada.

A quantidade $U(\rho)$ se relaciona com o potencial $V(\rho)$ por $U(\rho) = \frac{2\mu V(\rho)}{\hbar^2}$ em que μ é a massa reduzida do sistema e \hbar a constante reduzida de Planck.

Como discutido em trabalho anterior,⁷⁰ a sensibilidade $S_l(k, r) = \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial V(r)}$ pode ser obtida resolvendo-se a equação de fase (C.1) acoplada a equação diferencial

$$\begin{aligned} \frac{dS_l(\rho; k, r)}{d\rho} = & -\frac{G(\rho; r)}{k} \{ j_l(k\rho) \cos[\eta_l(\rho; k)] - y_l(kr) \sin[\eta_l(\rho; k)] \}^2 \\ & + \frac{U(\rho)}{k} \{ 2j_l(k\rho)y_l(kr) \cos[2\eta_l(\rho; k)] + [j_l^2(k\rho) - y_l^2(kr)] \sin[2\eta_l(\rho; k)] \} S_l(\rho; k, r) \end{aligned} \quad (C.2)$$

em que $S_l(\rho; k, r) = \frac{\partial \eta_l(\rho; k)}{\partial V(r)}$ e

$$G(\rho; r) \equiv \frac{\partial U(\rho)}{\partial V(r)} = \begin{cases} \frac{2\mu}{\hbar^2}, & \text{se } \rho = r \\ 0, & \text{se } \rho \neq r \end{cases}. \quad (C.3)$$

A equação (C.2) é recuperada de modo direto derivando-se a equação (C.1) com respeito a um ponto específico no potencial, isto é, $\frac{dS_l(\rho; k, r)}{d\rho} = \frac{\partial}{\partial V(r)} \frac{d\eta_l(\rho; k)}{d\rho}$.

Numericamente inicia-se a integração a partir de uma coordenada pequena, ρ_0 , tal qual possa se aproximar o deslocamento de fase inicial pelo deslocamento de fase de um potencial de esfera rígida de diâmetro ρ_0 , isto é, $\eta_l(\rho_0; k) = \arctan \frac{j_l(k\rho_0)}{y_l(k\rho_0)}$.¹⁷ A aproximação é válida pois para $\rho < \rho_0$ o potencial cresce abruptamente. Considerando $\rho_0 < r$ tem-se que a fase no ponto ρ_0

não dependerá do potencial em r , portanto a condição inicial para a sensibilidade $S_l(\rho_0; k, r)$ é nula. O deslocamento de fase $\eta_l(k)$ e a sensibilidade $S_l(k, r)$ são obtidos no limite de ρ tendendo ao infinito, isto é, $\eta_l(k) = \eta_l(\rho \rightarrow \infty; k)$ e $S_l(k, r) = S_l(\rho \rightarrow \infty; k, r)$, na prática a integração é realizada até que as quantidades convirjam dentro de uma precisão preestabelecida.

A função $G(\rho; r)$ é definida unicamente em r , deste modo, a sensibilidade começará a ser acumulada apenas a partir desse ponto. Como consequência pode-se iniciar a integração a partir de r , a equação (C.2) se simplifica ao problema de valor inicial:

$$S_l^0(r; k) = -\frac{2\mu}{k\hbar^2} \{j_l(kr) \cos[\eta_l(r; k)] - y_l(kr) \sin[\eta_l(r; k)]\}^2 \Delta r \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{dS_l(\rho; k, r)}{d\rho} = \frac{U(\rho)}{k} \{2j_l(k\rho)y_l(k\rho) \cos[2\eta_l(\rho; k)] + [j_l^2(k\rho) - y_l^2(k\rho)] \sin[2\eta_l(\rho; k)]\} S_l(\rho; k, r) \quad (\text{C.5})$$

O termo Δr aparecerá naturalmente ao se resolver o problema por meio da equação (C.2) numericamente, será o passo multiplicado por $\frac{dS_l(\rho; k, r)}{d\rho}$ (Equação C.2) quando $\rho = r$. O termo corresponde ao espaçamento nas coordenadas dos pontos onde se pretende inverter o potencial.

Considerando que $\frac{\partial \eta_l(k)}{\partial V(r)} = \frac{\delta \eta_l(k)}{\delta V(r)} \Delta r$ encontra-se, a partir de (C.5), a expressão para a densidade de sensibilidade,

$$\frac{\delta \eta_l(k)}{\delta V(r)} = S_l^0(r; k) e^{\int_r^\infty f_l(\rho; k) d\rho}, \quad (\text{C.6})$$

em que

$$f_l(r; k) = \frac{U(r)}{k} \{2j_l(kr)y_l(kr) \cos[2\eta_l(r; k)] + [j_l^2(kr) - y_l^2(kr)] \sin[2\eta_l(r; k)]\} \quad (\text{C.7})$$

e $\Delta r = 1$ em $S_l^0(r; k)$.

Na formulação alternativa para a obtenção da densidade de sensibilidade, Equação C.6, a dependência em r está no limite inferior de integração. O integrando depende tão somente do conhecimento de $\eta_l(r; k)$, portanto resolvendo-se a equação de fase apenas uma única vez para um dado número de onda k e momento angular l é possível encontrar a densidade de sensibilidade para várias coordenadas, diferentemente do caminho anterior, cuja equação de fase deve

ser resolvida várias vezes acopladamente, e em faixas onde a sensibilidade não é acumulada. O estabelecimento da expressão para a densidade de sensibilidade ao invés da sensibilidade, como no método anterior, configura também vantagem, pois os pesos Δr podem ser escolhidos apropriadamente para uma melhor representação da equação integral.

Ainda de (C.6), pode-se recuperar a solução radial, $u_l(r)$, por meio da relação demonstrada por Guzman e Rabitz,⁶⁵

$$\frac{\delta \eta_l(k)}{\delta V(r)} = -\frac{2\mu}{\hbar^2} u_l^2(r; k). \quad (\text{C.8})$$

Com simples manipulação algébrica encontra-se,

$$u_l(r; k) = u_l^0(r; k) e^{\frac{1}{2} \int_r^\infty f_l(\rho; k) d\rho}, \quad (\text{C.9})$$

em que

$$u_l^0(r; k) = \frac{1}{\sqrt{k}} \{j_l(kr) \cos[\eta_l(r; k)] - y_l(kr) \sin[\eta_l(r; k)]\}. \quad (\text{C.10})$$

É importante enfatizar que embora a solução da equação radial possa ser encontrada por outros métodos numéricos, como por exemplo, o método renormalizado de Numerov,³⁰ ela deve estar devidamente normalizada de maneira a satisfazer (C.8) o que nem sempre é viável. O método aqui apresentado é um simples caminho para encontrar a densidade de sensibilidade e a função de onda radial a partir de $\eta_l(r; k)$.

APÊNDICE D- TRABALHOS PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO

Os seguintes trabalhos foram produzidos:

1. COSTA, D'M. É.; LEMES, N. H. T.; ALVES, M. O.; BRAGA, J. P. Phonon density of states from the experimental heat capacity: an improved distribution function for solid aluminium using an inverse framework. *J. Mol. Model.*, v. 20, 2014. Art. ID 2360.
2. LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P.; ALVES, M. O.; COSTA, É. D'M. Potential energy function information from quantum phase shift using the variable phase method. *J. Mol. Model.*, v. 20, n. 7, 2014. Art. ID 2317.
3. COSTA, É. D'M.; CORDEIRO, L.; LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P. Coeficientes de transmissão e reflexão pelo método da amplitude variável. *Quim. Nova*, v. 39, p. 882-885, 2016.
4. COSTA, D'M. É.; LEMES, N. H. T.; BRAGA, J. P. Accurate potential energy curve for helium dimer retrieved from viscosity coefficient data at very low temperatures. *Physica A* (submetido).