Refinamento da distribuição de frequência em sólidos cristalinos: Uma solução por regularização de Tikhonov

Éderson D'M. Costa[1*] (PG), Márcio O. Alves[2] (PG), João P. Braga[2] (PQ), Nelson H. T. Lemes[1] (PQ)

[1] *Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas-MG.*
[2] *Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG.*
[*] *edm_quimica@yahoo.com.br*

Palavras Chave: *Problema inverso, Calor específico, Regularização de Tikhonov.*

Introdução

O comportamento do calor específico em função da temperatura teve um papel fundamental na história da teoria quântica, terceira lei da termodinâmica e física do estado sólido. O calor específico a volume constante pode ser expresso em termos da distribuição de frequência por

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

caracterizando o problema direto[1]. Na equação (1) h e k representam a constante de Planck e Boltzmann, respectivamente, e $g(\nu)$ a distribuição de frequência normalizada.

O problema inverso consiste em recuperar $g(\nu)$ a partir de medidas experimentais de $C_V\,(T)$. Este problema foi proposto e aproximadamente resolvido por Einstein[2] em 1907 e Debye[1] em 1912, no entanto, de maneira mais geral o problema ainda encontra-se aberto.

Neste trabalho propomos um caminho numérico alternativo aos métodos analíticos existentes[3], explorado em problemas semelhantes[4].

A equação (1) é uma equação integral de Fredholm de primeira espécie, cuja natureza é mal colocada[3]. A quadratura da equação (1) leva a forma matricial $\mathbf{C} = \mathbf{Kg}$, cuja solução para **g** não pode ser dada adequadamente pela equação **g**=**K**$^{-1}$**C**. Uma solução conveniente foi buscada através da regularização de Tikhonov[5], em que a solução dada por $\min_{\mathbf{f}}\|\mathbf{Kg}-\mathbf{C}\|_2^2$ é sujeita a restrições como $\|\boldsymbol{g}-\boldsymbol{g_0}\|_2^2 \le \delta^2$. Neste caso, uma solução pode ser expressa por $\mathbf{g} = [\mathbf{K}^T\mathbf{K} + \lambda(a_0\mathbf{I} + a_1\mathbf{H}_1 + a_2\mathbf{H}_2)]^{-1}(\mathbf{K}^T\mathbf{C} + \lambda a_0\mathbf{g_0})$, em que λ é o parâmetro de regularização[3].

Resultados e Discussão

Utilizou-se dados simulados de calor específico, entre 5 e 300K, para uma distribuição de frequência hipotética formada por duas gaussianas, figura 1. Aos dados simulados foram adicionados erros com distribuição gaussiana de média 0 e desvio 1/50. Utilizou-se a quadratura de Gauss-Legendre na construção numérica do operador **K**. O índice de condicionamento da matriz **K**, de dimensão 60 por 60, é de aproximadamente 10^9.

A distribuição de frequência refinada, com $\lambda = 3{,}5 \times 10^9$ e duas iterações, é apresentada na figura 2, juntamente com a função $g(\nu)$ utilizada para gerar os dados simulados. A função usada como aproximação inicial $g_0(\nu)$ também é apresentada na figura 2. O resultado da primeira iteração é usado como valor inicial para a segunda iteração. A função refinada por regularização de Tikhonov reproduz os dados experimentais com desvio médio de 0,013J/(molK).

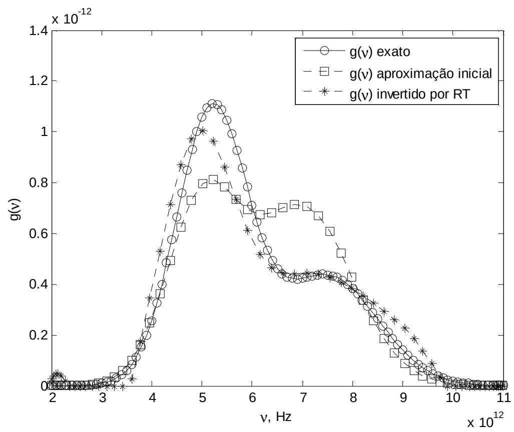

Figura 2: Distribuição de frequência $g(\nu)$ normalizada.

Conclusões

A regularização de Tikhonov removeu o mal-condicionamento do operador **K** e encontrou uma solução finita para $g(\nu)$. O procedimento numérico utilizado mostrou-se simples e capaz de refinar a função $g(\nu)$ sensivelmente. Esse caminho partiu de dados termodinâmicos e a distribuição obtida pode ser usada para refinar os resultados obtidos por difração de raio-X e simulação computacional.

Agradecimentos

Unifal-MG, CNPq, FAPEMIG e CAPES.

[1] Einstein, A. *Ann. d. Phys.* **1907,** 22, 180.
[2] Kittel, C *Introduction to Solid State Physics*, John-Wiley & Sons: New York, 1996.
[3] Nan-Xian, C. *Mobius Inversion Problem*, World Scientific: New York, 2010.
[4] Sun, X.; Jaggard, D. L.; *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 4382.
[5] te Riele, H. J. J. *Comput. Phys. Commun.* **1985**, 33, 423.