

<i>Nereis. Revista Iberoamericana Interdisciplinar de Métodos, Modelización y Simulación</i>	7	67-76	Universidad Católica de Valencia San Vicente Mártir	Valencia (España)	ISSN 1888-8550
--	---	-------	---	-------------------	----------------

Interpolación de funciones en el marco del formalismo de los espacios de Hilbert con núcleo reproductor y ejemplos de aplicación

Fecha de recepción y aceptación: 20 de octubre de 2014, 17 de noviembre de 2014

Juan Carlos Castro-Palacio^{1*}, José Quintín Cuador-Gil², Luisberis Velázquez³ y Juan A. Monsoriu⁴

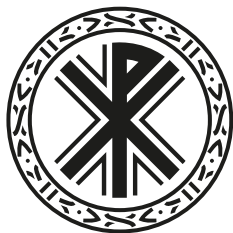
¹ Departamento de Ciencias de la Tierra e Ingeniería, Imperial College London.

* Correspondencia: Exhibition Road, London SW7 2AZ, UK. *E-mail*: j.castro-palacio@imperial.ac.uk

² Departamento de Física, Universidad de Pinar del Río.

³ Departamento de Física, Universidad Católica del Norte.

⁴ Centro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València.



ABSTRACT

The interpolation methods in the framework of the reproducing kernel Hilbert space (RKHS) formalism have been successfully applied to obtain the potential energy surface (PES) of small molecular systems over the last decade. The interpolation is usually based on high level *ab initio* calculations from solving the many-body Schrödinger equation. The right representation of the PES is a central issue when carrying out classical molecular dynamics simulations of molecular systems. Specifically, the interpolation methods in the framework of the RKHS show several advantages over other methods, for instance, they are generic and parameter-free. In this work, a kernel based on the Gauss hypergeometric function is used. One advantage of this type of kernel is that the asymptotic behavior of the PES goes to zero when the separation between any two atoms is taken to infinity. Examples of PES interpolations in the context of molecular systems and other contexts are described.

KEYWORDS: *interpolation, kernels, reproducing kernel Hilbert space.*

RESUMEN

Los métodos de interpolación en el marco del formalismo de los espacios de Hilbert con núcleo reproductor (EHNR) se han aplicado en múltiples trabajos durante la pasada década para la obtención de superficies de energía potencial (SEP) de interacción de sistemas moleculares de pocos átomos. La interpolación usualmente se basa en las energías obtenidas de resolver la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos. La representación analítica de la SEP de interacción es esencial para el estudio de la dinámica clásica de los sistemas moleculares. Específicamente, la interpolación basada en RKHS presenta varias ventajas sobre otros métodos usualmente utilizados para el mismo propósito, por ejemplo, es un método genérico y no utiliza parámetros que deban ser ajustados. En el presente trabajo utilizaremos la función hipergeométrica de Gauss para representar la función kernel (núcleo). El comportamiento asintótico correspondiente según el sistema objetivo de estudio está incorporado desde la propia construcción de la función kernel. Los elementos fundamentales de la definición de este tipo de kernel se muestran en una primera parte, dando paso, en una segunda parte, a la descripción de ejemplos de aplicación tanto en el marco de los sistemas moleculares como en otros posibles contextos.

PALABRAS CLAVE: *interpolación, kernels, espacios de Hilbert con núcleo reproductor.*

INTRODUCCIÓN

Los métodos de ajuste e interpolación se utilizan comúnmente en la física y la química para muchos propósitos. En el contexto de la dinámica molecular clásica de sistemas moleculares, la obtención de la superficie de energía potencial para el sistema objeto de estudio es un aspecto central. Para este propósito, se suelen utilizar datos provenientes de cálculos *ab initio*, es decir, valores de energía obtenidos de la solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria. A partir de estos datos de energía, se obtiene una superficie continua mediante la aplicación de métodos de interpolación. En este sentido, los algoritmos basados en kernels pertenecientes a



espacios de Hilbert con núcleo reproductor (EHNR) brindan excelentes posibilidades para sistemas de pocos átomos [1]. Entre las ventajas de estos métodos se puede mencionar que son genéricos (no solo para variables distribuidas de una determinada manera) y que no poseen parámetros adicionales, así como que no requieren mallas regulares como base para la interpolación. Esta última característica permite la posibilidad de muestrear los datos en las regiones más variables de la superficie de energía potencial, tales como en el entorno de los mínimos y menos en la región de las largas separaciones entre átomos.

En este trabajo se aborda el método de interpolación basado en kernels introducido por Rabitz *et al.* en el marco del formalismo EHNR [1]. En estos trabajos, los kernels consisten en funciones hipergeométricas de Gauss, y el comportamiento asintótico y la suavidad de la función están incorporados directamente en el kernel. En el caso de sistemas con más de dos cuerpos, se le debe prestar atención a la corrección del comportamiento asintótico [2-3], ya que en los kernels propuestos por Rabitz *et al.* [1] el potencial tiende a cero para la separación infinita entre dos átomos. En la figura 1 se muestra un sistema triatómico genérico descrito en coordenadas de Jacobi. La distancia r representa la distancia entre los átomos A y B, la distancia R la distancia desde el centro de masas de AB hasta el tercer átomo C y el ángulo α representa el ángulo entre el eje de la molécula AB y la dirección del segmento R.

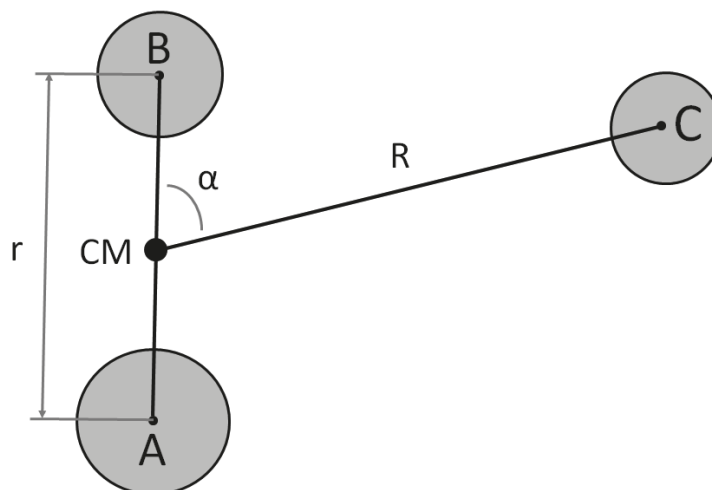


Figura 1. Esquema general de un sistema triatómico en coordenadas de Jacobi. La coordenada r indica la distancia entre los átomos A y B; R es la distancia desde el centro de masa de AB y el átomo C, y α es el ángulo entre el eje de la diatómica AB y la dirección del segmento R.

En la figura 2, se presenta el ejemplo de la curva de energía potencial entre la molécula de N_2^+ y el átomo de argón en el clúster de $[N_2Ar]^+$ en función de la coordenada R cuando la coordenada r es constante. Se puede apreciar lo comentado anteriormente en relación con el comportamiento asintótico. Para diferentes valores de la distancia r_{NN} entre los átomos de nitrógeno en la molécula de N_2^+ , se obtienen diferentes valores para la asíntota. A la hora de realizar la interpolación utilizando el método propuesto por Rabitz *et al.* [1], las asíntotas se deben nivelar a cero antes de la interpolación y luego restaurarlas después del acto de interpolación.

Teniendo en cuenta que el método de interpolación anterior puede ser aplicado con cierta generalidad a otros contextos, también se brindan ejemplos sencillos fuera de la física. La estructura del artículo es la siguiente. En una primera sección se brindan los elementos definitorios fundamentales del método de interpolación basado en kernels. A continuación, se describe un conjunto de aplicaciones. Por último, se enuncian las conclusiones fundamentales. A modo de complemento, se incluye un anexo con un ejemplo de implementación del método descrito en este trabajo en lenguaje FORTRAN. Se muestra el caso de una dimensión.

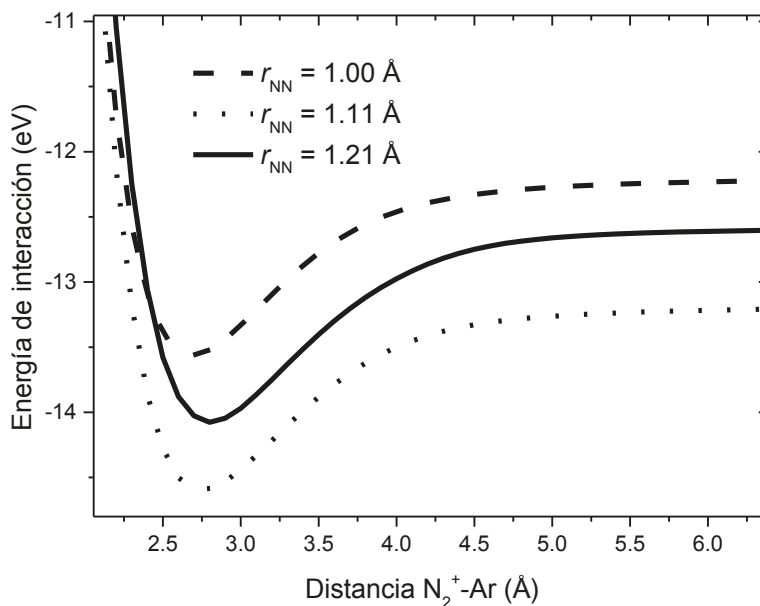


Figura 2. Las curvas mostradas representan la interpolación con kernels de la energía de interacción del clúster molecular N₂⁺ - Ar en función de la distancia R para tres diferentes distancias entre los átomos de nitrógeno en la molécula. Las conversiones a unidades del sistema internacional son las siguientes:

$$1 \text{ eV} = 1.60217657 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \text{y} \quad 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m.}$$

INTERPOLACIÓN EN EL MARCO DEL FORMALISMO DE LOS ESPACIOS DE HILBERT CON NÚCLEO REPRODUCTOR

A continuación se brinda una descripción breve del método descrito por Rabitz *et al.* en la referencia 1. La construcción de una superficie de energía potencial multidimensional $V(\mathbf{x})$ para un sistema molecular, a partir de un conjunto N de puntos derivados de cálculos *ab initio*, puede considerarse como una función lineal de funciones pertenecientes al EHNR,

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N \omega_i Q(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}) \quad (1)$$

donde \mathbf{x} representa las coordenadas para una determinada configuración del sistema, \mathbf{x}_i son coordenadas del sistema en el i -ésimo punto del mallado seleccionado y ω_i son los pre-factores en la combinación lineal.

La calidad de la representación de la función $V(\mathbf{x})$ dependerá del número de configuraciones tomadas en el mallado, el cual es numéricamente igual al número de términos en la expansión, y del modelo de función utilizado para representar el kernel.

El kernel multidimensional $Q(\mathbf{x}_i, \mathbf{x})$ puede ser representado como un producto de kernels unidimensionales. Por ejemplo, si \mathbf{x} es expresado en coordenadas de Jacobi (r, R, α) (figura 1), el kernel tridimensional puede ser expresado como

$$Q(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = q_r(r, r') \cdot q_R(R, R') \cdot q_\alpha(\alpha, \alpha') \quad (2)$$

Los prefactores en la combinación lineal de la ecuación 1, ω_i , se obtienen a partir de la solución del siguiente sistema lineal de ecuaciones:



$$\begin{bmatrix} Q(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) & \cdots & Q(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ Q(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_1) & \cdots & Q(\mathbf{x}_N, \mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega_1 \\ \cdots \\ \omega_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V^{ab}(\mathbf{x}_1) \\ \cdots \\ V^{ab}(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

donde $V^{ab}(\mathbf{x}_1) \dots V^{ab}(\mathbf{x}_N)$ son las energías obtenidas de cálculos *ab initio* (de la solución de la ecuación de Schrödinger) para cada uno de los puntos del mallado tomado como base. Teniendo en cuenta que la matriz de los kernels es simétrica y definida positiva, se puede aplicar el método de descomposición de Cholesky para la solución del sistema de ecuaciones anterior (ecuación 3). Una vez que los prefactores ω_i son conocidos, la energía en el punto intermedio, no contenido en el mallado tomado como base, se puede determinar según la ecuación 1.

La función kernel unidimensional utilizada en este trabajo para las coordenadas de distancia fue la misma que se utilizó en la referencia 1:

$$q^{n,m}(x, x') = n^2 x_{>}^{-(m+1)} B(m+1, n) {}_2F_1(-n+1, m+1, n+m+1; \frac{x_{<}}{x_{>}}) \quad (4)$$

Donde $B(m+1, n)$ es la función Beta, ${}_2F_1(-n+1, m+1, n+m+1; x_{<}/x_{>})$ es la función hipergeométrica de Gauss y $x_{>}$ y $x_{<}$ denotan los valores mayores y menores de x y x' , respectivamente. El valor escogido para n controla el valor hasta el cual la derivada de la función kernel es suave y el valor de m controla el comportamiento asintótico para largas separaciones de las coordenadas. En el presente trabajo, se han escogido $n = 2$ y $m = 6$ (que corresponden a la interacción de largo alcance $1/x^6$ y suavidad en las derivadas hasta segundo orden). Es de destacar que son posibles otros valores para estos parámetros dependiendo del problema particular que se esté abordando. A partir de los parámetros escogidos para n y m , la función específica resultante para las coordenadas de distancia es:

$$q^{2,6}(x, x') = \frac{1}{14x_{>}^7} - \frac{x_{<}}{18x_{>}^8} \quad (5)$$

Para el caso de las coordenadas angulares, existe una expresión similar en términos de la función hipergeométrica de Gauss [1]:

$$q^n(x, x') = \sum_{i=1}^{n-1} x_{>}^i x_{<}^i + n x_{<}^n x_{>}^{n-1} {}_2F_1(1, -n+1, n+1; \frac{x_{<}}{x_{>}}) \quad (6)$$

Tomando $n = 2$ se obtiene la siguiente expresión específica para las coordenadas angulares:

$$q^2(x, x') = 1 + x_{<}x_{>} + 2x_{<}^2x_{>} - \frac{2}{3}x_{<}^3 \quad (7)$$

La ecuación 7 es válida solo si introducimos un reescalamiento para la coordenada angular de manera que x y x' pertenezcan al intervalo $[0,1]$. Por ejemplo, en el caso de la coordenada de Jacobi α , el reescalamiento se realiza de la siguiente manera: $y = (1 - \cos\alpha)/2$. En el caso de los sistemas triatómicos estudiados en las referencias 2 y 3, se obtuvieron buenos resultados con el valor $n = 2$.

APLICACIONES

En la presente sección se describen varias aplicaciones del método de interpolación descrito en la referencia 1 y su aplicación a una y dos dimensiones en el contexto de sistemas moleculares. Acto seguido se describen dos ejemplos de aplicaciones fuera de la dinámica de los sistemas moleculares.

Obtención de la energía de interacción en sistemas moleculares

La figura 1 muestra un ejemplo de interpolación unidimensional utilizando kernels (apéndice). Se han tomado como base datos *ab initio* (solución de la ecuación de Schrödinger) calculados para la molécula diatómica de monóxido de nitrógeno (NO). Los cálculos han utilizado el siguiente nivel: UCCSD(T)/cc-pVTZ. Se puede apreciar que la curva producto de la interpolación pasa



por todos los puntos de una manera suave y que el comportamiento asintótico es correcto. A modo de comparación, se incluye la curva del potencial de Morse $V(x) = D_e(1 - \exp(-\beta(x - r_e)))^2$, que típicamente se utiliza para representar el potencial de interacción entre los átomos en una molécula diatómica.

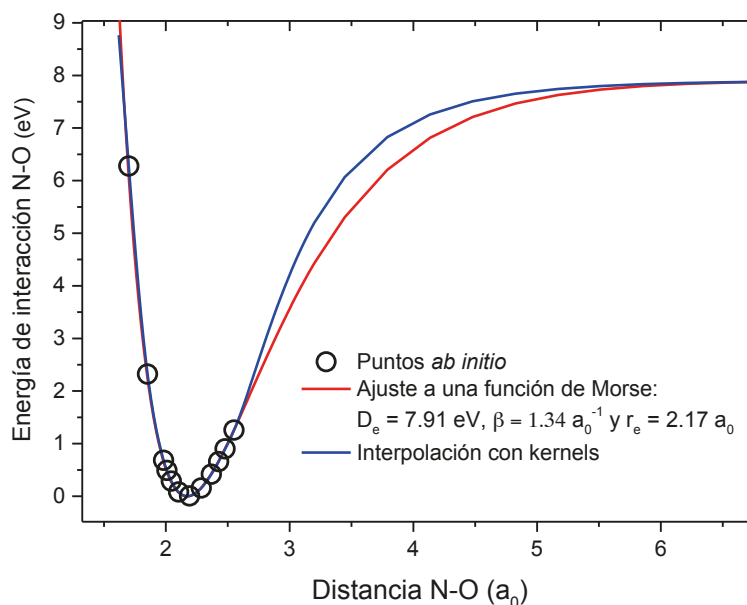


Figura 3. Energía de interacción entre el nitrógeno y el oxígeno en la molécula de monóxido de nitrógeno (NO). Las conversiones a unidades del sistema internacional son las siguientes:
 $1 \text{ eV} = 1.60217657 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ y $1 \text{ a}_0 = 0.529177249 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

En la figura 4 se describe un ejemplo de interpolación en dos dimensiones utilizando kernels mediante un gráfico de contorno de superficie de energía potencial. Como datos base para la interpolación, se utilizan los resultados *ab initio* (solución de la ecuación de Schrödinger) calculados para el clúster formado por la molécula de monóxido de nitrógeno (NO) en la posición de equilibrio ($2.17 a_0$) y un átomo de xenón. Los cálculos han utilizado el siguiente nivel teórico: RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Se puede apreciar nuevamente la suavidad de la función interpolada, lo cual es esencial para el desarrollo de la dinámica molecular clásica.



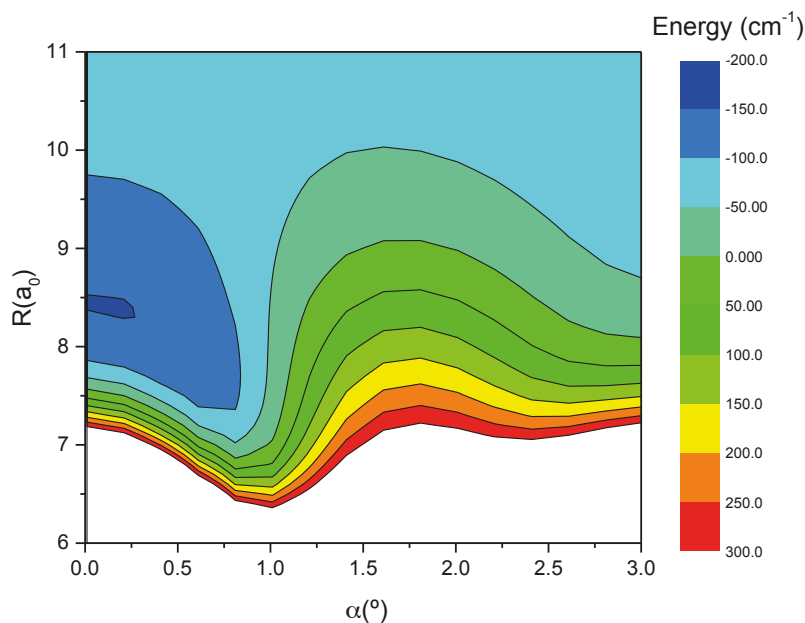


Figura 4. Energía de interacción entre el monóxido de nitrógeno en su posición de equilibrio ($2.17 a_0$) y el átomo de xenón en coordenadas de Jacobi (figura 1). Las conversiones a unidades del sistema internacional son las siguientes: $1 a_0 = 0.529177249 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ y $1 \text{ cm}^{-1} = 1.98630 \cdot 10^{-23} \text{ J}$. El ancho de los contornos es de 50 cm^{-1} .

Algunos ejemplos de fuera de la física molecular

A continuación se muestran dos ejemplos relacionados con datos obtenidos con el sensor de aceleración que portan la mayoría de los teléfonos inteligentes (*smartphones*) hoy en día. Este sensor se ha utilizado recientemente en el desarrollo de prácticas de laboratorio docentes relacionadas con el tema de oscilaciones mecánicas [4, 5]. Este sensor registra la aceleración del aparato en cada uno de los tres ejes cartesianos. Los ejes x e y se encuentran en el plano del teléfono, a lo largo y ancho, y el eje z , perpendicular a este plano. La precisión del instrumento es de $0,01197 \text{ m/s}^2$. Los datos de aceleración fueron captados y exportados a un fichero de datos para su posterior procesamiento con la aplicación gratuita Accelerometer Monitor, versión 1.5.0, la cual se puede descargar desde el sitio Google Play.

El primer ejemplo, mostrado en la figura 5, corresponde a una señal arbitrariamente obtenida con el sensor de aceleración de un móvil Samsung Galaxy S1GT-i9000 con versión de Android 2.3.5. Se puede apreciar que, aun siendo la señal muy oscilante, la interpolación con kernels consistentes de funciones hipergeométricas de Gauss logra pasar por todos los puntos y de una manera suave.

El segundo ejemplo corresponde a los datos de un movimiento amortiguado del teléfono inteligente, obtenidos con su propio sensor de aceleración. Para este propósito el móvil fue ubicado en una pista de aire, de las comúnmente utilizadas en el laboratorio de enseñanza de la física. Aquel fue colocado sobre un carrito deslizando, que a su vez se ata a uno de los extremos de la pista mediante un resorte. Cuando la pista de aire está activa con una presión de aire baja, la oscilación se va amortiguando a medida que pasa el tiempo. La figura 6 muestra los datos obtenidos con el sensor de aceleración y la interpolación con kernels consistentes de funciones hipergeométricas de Gauss. A modo de comparación, también se incluye el ajuste a los datos de una función analítica, consistente en la solución de la segunda ecuación de Newton para un movimiento oscilatorio amortiguado. Del mismo modo que en el primer ejemplo, se puede apreciar la calidad de interpolación brindada por el algoritmo basado en kernels descrito en el presente trabajo. El lector puede encontrar un ejemplo de implementación de este método en lenguaje Fortran en el apéndice.



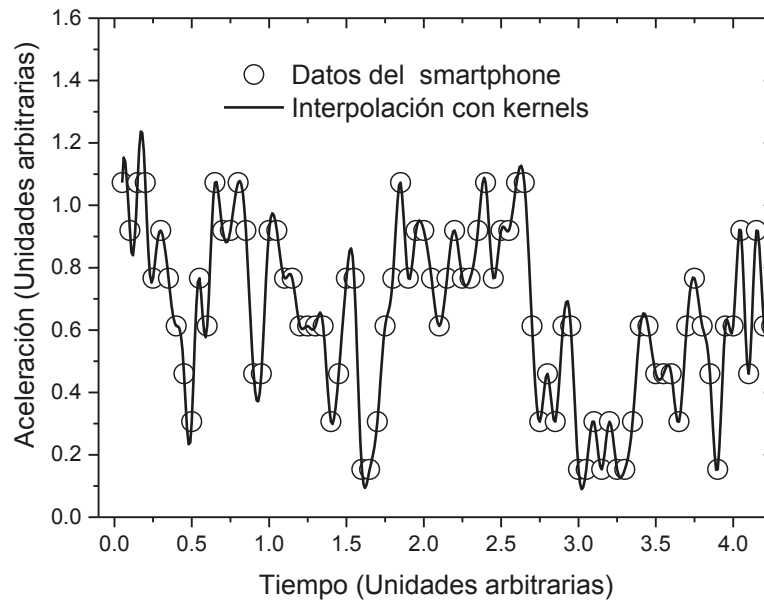


Figura 5. Datos obtenidos de manera arbitraria con el sensor de aceleración del móvil.

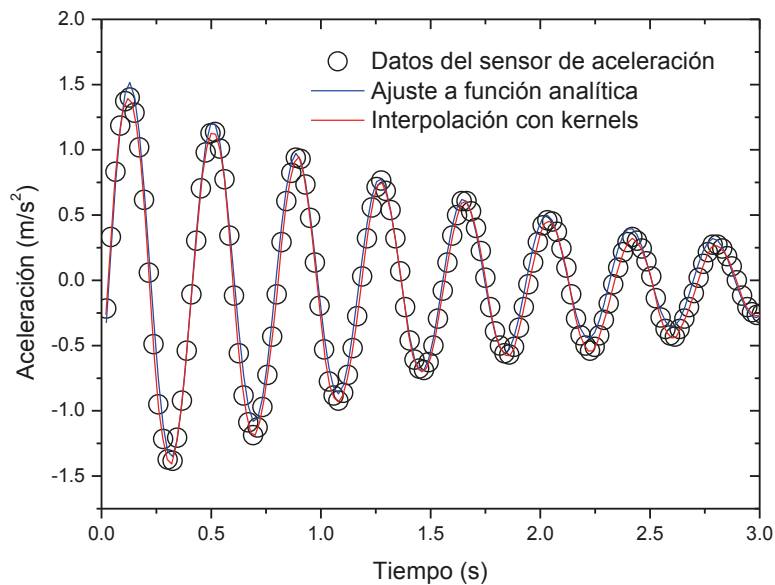


Figura 6. Datos obtenidos del sensor de aceleración del móvil cuando desarrolla un movimiento oscilatorio amortiguado.



CONCLUSIONES

El método de interpolación descrito en la referencia 1, el cual está basado en kernels (núcleos) pertenecientes a los espacios de Hilbert con núcleo reproductor, ha sido aplicado a varios ejemplos dentro de la física molecular para la interpolación de superficies de energía potencial en una y dos dimensiones. Del mismo modo, se muestran las aplicaciones de este método, inicialmente construido para sistemas moleculares, en otros contextos; tal es el caso de la interpolación de datos obtenidos del sensor de aplicación de los teléfonos inteligentes. Las propiedades de la interpolación con este método son excelentes para los sistemas moleculares, en primer lugar por la suavidad en las zonas más variables, lo que es adecuado para la integración de las ecuaciones de movimiento, y en segundo lugar por la descripción del comportamiento asintótico correcto. Estas propiedades también ofrecen perspectivas prometedoras en otros contextos. Una vez que se obtiene una buena curva de interpolación se facilita mucho el tratamiento ulterior de los datos, ya que permite, por ejemplo, la integración y derivación numérica de calidad.

LITERATURA CITADA

- [1] T. S. Ho y H. Rabitz. "A general method for constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from ab initio calculations", *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 2.584-2.597.
- [2] J. C. Castro-Palacio, T. Nagy, R. Bemish y M. Meuwly. "Computational study of the $O(3P) + NO(2\pi)$ reaction at temperatures relevant to the Hypersonic Flight Regime", *J. Chem. Phys.*, 141 (2014) 164-319.
- [3] J. C. Castro-Palacio, R. Bemish y M. Meuwly. "Equilibrium Rate Coefficients from Atomistic Simulations: The $O(3P)+NO(2\Pi) \rightarrow O_2(X3\Sigma_g^-)+N(4S)$ Reaction at Temperatures Relevant to the Hypersonic Flight Regime", *J. Chem. Phys.*, 142 (2015) 091-104.
- [4] J. C. Castro-Palacio, L. Velázquez-Abad, F. Giménez y J. A. Monsoriu. "A quantitative analysis of coupled oscillations using mobile accelerometer sensors", *Eur. J. Phys.*, 34 (2013) 737-744.
- [5] J. C. Castro-Palacio, L. Velázquez-Abad, M. H. Giménez, J. A. Monsoriu, "Using the mobile phone acceleration sensor in Physics experiments: free and damped harmonic oscillations", *Am. J. Phys.*, 81 (2013) 472-475.

AGRADECIMIENTOS

J. A. M. agradece al Instituto de Ciencias de la Educación de la Universitat Politècnica de València su ayuda al Equipo de Innovación y Calidad Educativa MOMA.

APÉNDICE

Código Fortran con la implementación del método de EHNR en una dimensión.

```
!*****
Program Kernel_Una_dimension
  implicit none

  integer N
  parameter (N=100)
  real*8 x(N),v(N),q(N,N),p(N),alpha(N)
  real*8 x_k,kernel,pot,r
  integer i,j,i_r
  real*8 sum

  OPEN(1,FILE='Datos_Mallado.txt',STATUS='UNKNOWN')
  OPEN(2,FILE='Coeficientes_Kernel.txt',STATUS='UNKNOWN')
  OPEN(3,FILE='Datos_Interpolados.txt',STATUS='UNKNOWN')

  !Inicialización de variables
  x = 0.0d0
  v = 0.0d0
```




```

q = 0.0d0
p = 0.0d0
alpha = 0.0d0

!Leyendo las coordenadas y las energías
do I = 1,N
  read(1,*) x(i),v(i)
enddo

!Construyendo el kernel
call rk(x,q,N)
call choldc(q,N,N,p) !Esta subrutina está disponible en la librería Numerical Recipes
call cholsl(q,N,N,p,v,alpha) !Esta subrutina está disponible en la librería Numerical Recipes

!Obteniendo datos en 100 puntos
do i_r = 1,100
  r = 0.9d0+i_r*0.0070
  pot = 0.d0
  dpot = 0.d0

  do I = 1,N
    x_k = x(i)
    pot = pot+alpha(i)*kernel(x_k,r)
  enddo

  write(3,*) r,pot
enddo

close(1)
close(2)
close(3)
end
!*****

!*****
function kernel(x,r)
  implicit none
  real*8 kernel,x,r,x_l,x_s

  x_l = r
  x_s = x

  if (r.lt.x) then
    x_s = r
    x_l = x
  endif

  !Seleccionando m = 6, n = 2
  Kernel = ( 1.d0 / (14.d0*(x_l**7.d0)) ) * ( 1.d0 - 7.d0*x_s/(9.d0*x_l) )

```



```
    return
end
!*****

!*****
subroutine rk(x,q,N)
  implicit none
  integer N

  real*8 x(N),q(N,N),kernel,a,b
  integer i,j

  do i = 1,N
    do j = 1,N
      a = x(i)
      b = x(j)
      q(i,j) = kernel(a,b)
    enddo
  enddo

  return
end
!*****
```

