

Investigando o papel de vibrações moleculares do meio sobre a dinâmica de reações: aplicações químicas da dinâmica estocástica não-markoviana

Rene Alfonso Nome Silva, Josué Nieri*

Resumo

Baseado em uma densidade espectral e função de autocorrelação, ambas conhecidas, foi simulado um conjunto de 60 dados. Em seguida, foi realizado uma análise estatística dos dados, com o objetivo de identificar seu comportamento ao longo do tempo.

Palavras-chave:

Modelagem, resíduos, SARIMA.

Introdução

A trajetória estocástica de moléculas de soluto e solvente em uma solução pode ser descrita através da equação de Langevin. Esta abordagem é bem sucedida na descrição de processos difusivos em fases condensadas. À medida que se requer a obtenção de informações específicas a nível de estrutura molecular, é necessário conectar a equação de Langevin com o formalismo da espectroscopia molecular baseado em funções de correlação.

Resultados e Discussão

Para trabalhar com o conjunto de dados gerados, inicialmente foi realizado uma transformação logarítmica, afim de arrumar a heterocedasticidade dos dados. Em seguida, foi analisado as características empíricas de sua série temporal, e identificado uma sazonalidade a cada 2 dados (alternando de cima para baixo). Após ter identificado a sazonalidade, foi ajustado um primeiro modelo dummy, onde foi identificado um comportamento sazonal na função de autocorrelação de seus resíduos. Afim de corrigir esse problema, foi ajustado um segundo modelo dummy, porém agora com os resíduos tendo comportamento SARIMA(2,1,2)(1,0,0).

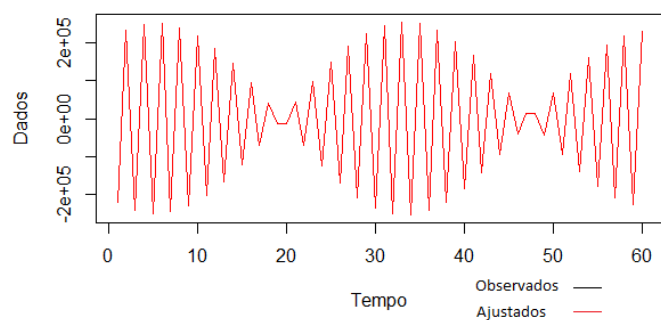


Figura 1. Segundo modelo ajustado

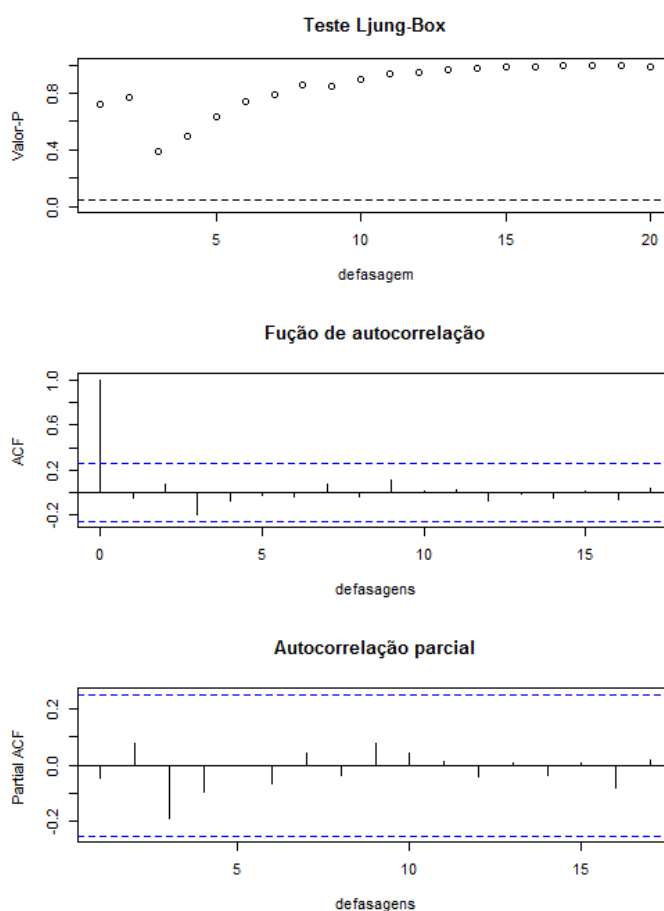


Figura 2. Análise dos resíduos

Conclusões

Pela figura 1, pode-se notar que o modelo se ajusta perfeitamente aos dados observados, explicando todo seu comportamento. Já na figura 2, os resíduos no teste de Ljung-Box possuem p-valores não nulos, e, na função de autocorrelação e autocorrelação parcial, todos os resíduos estão no intervalo de confiança. Isso indica que os resíduos são independentes entre si e possuem comportamento de ruído branco, significando que a série foi bem ajustada.