

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química.

Jessé Moreira de Oliveira

Equações Algébricas, Máxima Absorção Ressonante em
Espectroscopia Mössbauer, Problemas Diretos e Inversos em
Espalhamento de Partículas e Problema Inverso em Dinâmica.

Belo Horizonte

2014

UFMG/ICEx/Dq 1019

T 465

Jessé Moreira de Oliveira

Equações Algébricas, Máxima Absorção Ressonante em Espectroscopia Mössbauer, Problemas Diretos e Inversos em Espalhamento de Partículas e Problema Inverso em Dinâmica.

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências Químicas.

Belo Horizonte

2014

O48a
2014
T

OLIVEIRA, Jessé Moreira de
Equações algébricas, máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer, problemas diretos e inversos em espelhamento de partículas e problema inverso em dinâmica [manuscrito]/Jessé Moreira de Oliveira. 2015.

[VII] 117 f.: il.

Orientador: João Pedro Braga.

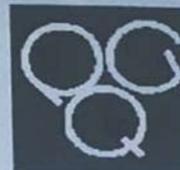
Coorientador: Nelson Henrique Teixeira Lemes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Problemas inversos - Teses 2. Dinâmica de crescimento - Teses 3. Espectroscopia Mössbauer -I. Braga, João Pedro - Orientador II. Lemes, Nelson Henrique Teixeira, Coorientador III. Título.

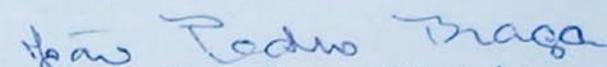
CDU 043



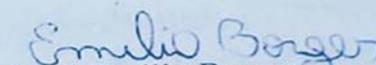
**"Equações Algébricas, Máxima Absorção Ressonante em Espectroscopia
Mössbauer, Problemas Diretos e Inversos em Espalhamento de Partículas e
Problema Inverso em Dinâmica"**

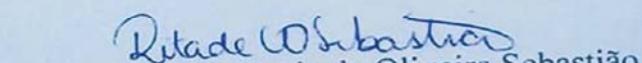
Jessé Moreira de Oliveira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. João Pedro Braga - Orientador
UFMG


Prof. Antonio Taranto Goulart
UNIPAM


Prof. Emilio Borges
UFV


Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião
UFMG


Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 14 de abril de 2014.

RESUMO

No capítulo 1, inicia-se o estudo das equações algébricas, mais especificamente das equações cúbicas. O capítulo inicia-se com uma breve introdução histórica que ilustra os desafios enfrentados pelos matemáticos para chegarem a uma solução. Mostra-se, em seguida, o método mais famoso de resolução, o qual é atribuído ao matemático Girolano Cardano e é conhecido como método de Cardano. Entretanto, destaca-se que na utilização deste método há o aparecimento de algumas raízes estranhas que devem ser cuidadosamente analisadas.

O objetivo deste capítulo é mostrar uma forma analítica, rápida e eficiente, para calcular as raízes reais de tais equações. Com este objetivo em mente, e o fato de aparecerem raízes estranhas no método de Cardano, mostra-se na sequência do capítulo alternativas de resolução utilizando números complexos e funções hiperbólicas as quais são ilustradas por um exemplo resolvido.

Bem, mas o leitor até a leitura deste parágrafo pode estar pensando estarmos apresentando uma tese de matemática, entretanto, é bom enfatizar que tal trabalho trata-se de uma tese de **química**.

A origem dos estudos em equações algébricas foi motivada pela titulometria, ou seja, a área da química que investiga as titulações. Mostra-se em algumas seções deste capítulo aplicação das equações cúbicas em titulação de ácido fraco com base forte e vice versa: titulações que naturalmente levam a equações cúbicas, cujas resoluções são frequentemente ensinadas de forma aproximada pelos livros texto. O objetivo destas seções é mostrar uma forma de tratar o problema da titulação sem a necessidade de aproximações. Mostram-se, em forma gráfica, alguns resultados obtidos para titulações em determinadas concentrações, comparando-se com resultados obtidos por um famoso livro texto.

Outra motivação para o estudo das equações cúbicas, originou-se na físico-química, mais especificamente do problema dos gases reais. Sabe-se que a grandeza que mede o maior ou menor grau de idealidade de um gás é o fator de compressibilidade, o qual é simplesmente a razão entre o volume do gás real e o gás ideal. O gás real é frequentemente descrito pela teoria de van Der Waals, a qual conduz a uma equação cúbica para o cálculo do volume. Novamente aplicam-se os métodos analíticos de resolução de equações cúbicas e, encontra-se uma importante equação que nos permite obter o fator de compressibilidade para um gás real: algo que geralmente é feito apenas por cálculos numéricos nos livros texto.

Os argumentos físicos fundamentais para a descrição da linha de ressonância resultante de transições de estados quânticos induzidos por radiações eletromagnéticas não são, muitas vezes, suficientemente bem compreendidos por estudantes iniciantes em ciências naturais ou não especialistas em espectroscopia. Livros didáticos em geral tendem a tratar o problema com base em formalismos teóricos complexos, inacessíveis a todos aqueles que não estão suficientemente familiarizados com os argumentos físicos e matemáticos avançados da mecânica quântica. No capítulo 2, são apresentados desenvolvimentos algébricos mais diretos e mais simples com a intenção e oferecer uma alternativa didática e servir como fonte de referência a leitores com graus variáveis de domínio teórico em física avançada. O ponto central é mostrar que a largura da linha de ressonância da radiação gama é conceitualmente o dobro da largura de linha natural para a energia relacionada ao estado nuclear excitado da transição. Os argumentos algébricos são utilizados de modo a oferecer uma via direta e dedutiva,

intencionalmente mais prontamente alcançáveis do que os ora encontrados na literatura científica. Este estudo de caso foi escolhido na perspectiva particular do princípio físico correspondente à espectroscopia nuclear Mössbauer.

De forma geral os problemas da matemática aplicada podem ser classificados em **Problemas Diretos e Problemas Inversos**.

Tal classificação baseia-se, de forma geral, em relações de causa e efeito. Define-se um problema direto como aquele que se busca determinar o efeito a partir de uma causa conhecida ou observada, por exemplo, você chuta uma bola com uma força (conhecida), F , e está interessado em descobrir o alcance x . O problema inverso consiste em determinar a causa que provocou certo efeito. Exemplo, conhecendo-se o alcance, x , da bola, pretende-se determinar a força, F , com a qual a bola foi chutada.

Para a resolução de problemas inversos frequentemente, recorre-se a técnicas matemáticas mais requintadas, visto que tais problemas, quase sempre, levam em conta o erro experimental (exemplo, o alcance da bola não é exato, pois é medido com algum instrumento) das medidas e isso pode fazer com que não tenham solução única ou mesmo não apresentem solução (por exemplo, chutes em diferentes ângulos e forças, podem levar a bola ao mesmo alcance). Problemas desta natureza são classificados como mal colocados.

No capítulo 3, faz-se uma breve introdução aos problemas inversos. Optou-se neste capítulo por introduzir o tema, mostrando alguns problemas históricos e suas aplicações. A escolha dos problemas apresentados foi feita baseada na dificuldade matemática de resolução, ou seja, teve-se o cuidado de escolher problemas, cuja resolução pudesse ser acompanhada por qualquer leitor com conhecimento simples de matemática. Mostra-se a representação matemática de um problema direto e inversos e apresenta-se um dos métodos de resolução de tais problemas (a saber, mínimos quadrados). Finaliza-se este capítulo, mostrando uma importante citação demonstra a importância de estudar tais problemas.

Em química um importante exemplo de problema inverso ocorre na cinética. Na cinética, conhecendo-se a velocidade das reações (efeito), procura-se investigar as constantes de velocidade (causa). Tal filosofia de estudo é exatamente a mesma encontrada na dinâmica de populações, assim como na dinâmica do crescimento de seres vivos. Motivados pela semelhança com o problema da cinética química o capítulo 4 trata de mostrar o problema inverso do crescimento de peixes. Mostra-se a equação diferencial de von Bertalanfy para o crescimento de peixes e sua resolução. As próximas seções do capítulo ilustram a resolução do problema inverso, ou seja, o problema da determinação das causas (constantes de crescimento) a partir de dados experimentais. Os dados foram fornecidos por uma empresa especializada em peixes e se referem a tilápia tailandesa (*Oreochromis niloticus*).

Existem na literatura alguns artigos mostrando a resolução de tal problema com o método dos mínimos quadrados (M.Q.), porém, percebeu-se certa dificuldade de convergência do método, gerando resultados incoerentes. Desta forma, decidiu-se introduzir um pequeno fator de amortecimento no método, ou seja, passou-se a utilizar um método mais robusto, conhecido como Levenberg-Marquardt (L.M.). Mostra-se no capítulo a resolução do problema com tal método, sendo que toda a resolução foi feita com um programa de computador escrito, em linguagem Matlab, pelo nosso grupo.

Testes de robustez do método L.M. foram realizados para verificar o seu comportamento em problemas mal colocados, decidiu-se adicionar uma grande quantidade de ruído (erros) aos dados e analisar o resultado, fato que se encontra ilustrado em uma das figuras do capítulo.

Tanto o método L.M. quanto M.Q. utiliza-se de inversão de matrizes em sua constituição e, portanto, como consequência são sensíveis a erros experimentais. Desta forma, optou-se por atacar o problema da dinâmica dos peixes por uma técnica ausente de inversão matricial. Decidiu-se usar as redes neurais artificiais, sendo as redes de arquitetura M.L.P. e Hopfield as nossas escolhidas.

Escreveu-se programas de computador para a resolução deste problema com as redes citadas, conseguindo-se ajustar, simultaneamente, dois modelos matemáticos aos dados, algo que é inédito neste tipo de trabalho.

O capítulo 5 mostra o problema inverso do ângulo de espalhamento. A metodologia de inversão de Firsov foi utilizada para recuperar a função energia potencial para a interação hélio-hélio (a escolha do sistema foi motivada pela presença de um potencial que o descreve com precisão) a partir de ângulos de espalhamento. Usando uma combinação de dados simulados precisos para espalhamento de grandes ângulos e um potencial de Lennard-Jones para pequenos ângulos foi possível recuperar o curto alcance do potencial em excelente acordo com resultados teóricos. Erros no ângulo de espalhamento variaram entre 1 % a 10 % para a energia de colisão de 2×10^{-3} eV para 2 eV. O Potencial invertido foi obtido com uma precisão de 2 % a 8%. O presente capítulo explora a possibilidade de usar a aproximação de Firsov para baixas energias de colisão, ao contrário dos trabalhos anteriores sobre o assunto. O método se mostrou robusto, estável contra erros experimentais e muito fácil de ser implementado numericamente.

O capítulo 6 mostra o problema inverso do espalhamento quântico dentro da aproximação de Born. Do formalismo da mecânica quântica, obtém-se a função amplitude de espalhamento, cujo módulo do quadrado é a seção de choque diferencial (importante parâmetro nas colisões atômicas). Mostra-se no capítulo que, com certas aproximações (Aproximação de Born), tal função apresenta uma relação direta com a função energia potencial e, portanto, conhecendo-se tal função (que mede como é a interação entre as partículas) pode-se determinar a amplitude de espalhamento e, conseqüentemente, a seção de choque diferencial.

O problema de determinar a amplitude de espalhamento (efeito) a partir da energia potencial (causa) é o que denominamos *problema direto do espalhamento quântico de partículas*. Tal problema é resolvido neste capítulo, por um programa de computador, escrito pelo nosso grupo para o sistema protótipo H-H (a escolha do sistema foi motivada devido a presença de um potencial que descreve com grande precisão o sistema).

O problema inverso equivalente é a determinação da função energia potencial (causa) a partir da amplitude de espalhamento (efeito), a qual é obtida dos dados experimentais de seção de choque.

Problemas Inversos não lineares com soluções analíticas são de raras ocorrências, entretanto, utilizando-se as integrais de Fourier conseguiu-se solução analítica ao problema inverso do espalhamento quântico de partículas. Mostrou-se que este processo de inversão analítico é capaz de recuperar o potencial como foi feito para o potencial de Yukawa (a escolha deste potencial foi motivada por ser um potencial de curto alcance, como exigida pela aproximação de Born, com aplicações em química).

Mostra-se a resolução numérica do problema inverso, utilizando as integrais de Fourier, propondo-se um simples algoritmo. A resolução foi feita através de um programa de computador, escrito em linguagem Matlab, capaz de integrar as equações integrais, tomar outras ações e, enfim, resolver o problema inverso. Mostra-se no final do capítulo o resultado do problema inverso. Percebe-se a robustez do método, pois o mesmo é capaz de recuperar todo o alcance do potencial. Os erros demonstrados no processo de inversão se devem ao erro numérico do integrador utilizado (regra do retângulo com 500 retângulos) e dos limites de integração, pois trata-se de uma integral imprópria com limite superior infinito o qual foi numericamente aproximado por um grande número (40).

Palavras-Chave: Problemas Inversos, Dinâmica, Espectroscopia Mössbauer.

SUMMARY

In Chapter 1, begins the study of algebraic equations, more specifically of cubic equations. The chapter begins with a brief historical introduction which illustrates the challenges faced by mathematicians to reach a solution. Shows up, then the most famous method of resolution, which is assigned to the mathematician GirolanoCardano and is known as a method of Cardano. However, we highlight that in using this method there is the appearance of some strange roots that must be carefully analyzed.

The objective of this chapter is to show an analytic form, quickly and efficiently, to calculate the real roots of such equations. With this goal in mind, and the fact that appear strange roots in Cardano's method, is shown following the chapter alternatives of solving using complex numbers and hyperbolic functions which are illustrated by an example solved.

Well, but the reader until reading this paragraph might be thinking we're presenting a thesis of mathematics, however, it is good to emphasize that such work is a thesis of **chemistry**.

The origin of the algebraic equations study was motivated by Titrations, i.e. the area of chemistry that investigates the titrations. Shows up in some sections of this chapter application of cubic equations in titration weak acid with strong base and vice versa: titrations that naturally lead to cubic equations, whose resolutions are often taught roughly by textbooks. The purpose of these sections is to show a way to treat the problem of titling without approximations. Show in graphic form, some results obtained for titrations in certain concentrations, compared with results obtained by a famous text book.

Another motivation for the study of cubic equations, originated in physical chemistry, more specifically the problem of real gases. It is known that the greatness which measures the greater or lesser degree of ideality of a gas is the compressibility factor, which is simply the ratio of the volume of the real gas and ideal gas. The real gas is often described by the theory of van Der Waals, which leads to an equation for calculating the cubic volume. Again apply the analytical methods for solving cubic equations, and is an important equation that allows us to obtain the compressibility factor for a real gas: something that is usually done only for numerical calculations in text books.

The fundamental physical arguments to the description of the resulting resonance line of transitions of quantum States induced by electromagnetic radiation are often not sufficiently well understood by novice students in natural sciences or non-specialists in spectroscopy. Textbooks in general tend to treat the problem on the basis of complex theoretical formalisms, inaccessible to all those who are not sufficiently familiar with the arguments advanced mathematical and physical of quantum mechanics. In Chapter 2, algebraic developments are presented more straightforward and simpler with the intent and offer an alternative didactics and serve as a source of reference to readers with varying degrees of theoretical domain in advanced physics. The central point is to show that the resonance line width of gamma radiation is conceptually twice the natural line width for energy related to the nuclear State excited of the transition. The algebraic arguments are used in order to offer a direct pathway and deductive, intentionally more readily

achievable than those now found in the scientific literature. This case study was chosen from the particular perspective of physical principle corresponding to the nuclear spectroscopy Mössbauer.

Generally speaking the problems of applied mathematics can be classified into **direct and Inverse Problems Problems**.

Such classification is based, in General, in cause-and-effect relationships. A direct problem as one that seeks to determine the effect from a cause known or observed, for example, you kick a ball with a force (known), F , and are interested in finding out the range x . the inverse problem consists in determining the cause which led to right effect. Example, knowing the range, x , of the ball, it is intended to determine the force, F , with which the ball was kicked.

Inverse problem-solving frequently used mathematical techniques more refined, since such problems often take into account the experimental error (example, the reach of the ball is not accurate since it is measured with an instrument) and measures that can make you not have unique solution or even not show solution (for example, kicks in different angles and forces, can take the ball to the same scope). Problems of this nature are classified as badly placed.

In Chapter 3, a brief introduction to inverse problems. We decided to in this chapter by introducing the theme, showing some historical problems and its applications. The choice of apesentados problems was made based on the mathematical difficulty of resolution, that is, had-if you care to choose, problems whose resolution could be accompanied by any reader with simple math knowledge. Shows the mathematical representation of a direct and inverse problem and is one of the methods of solving such problems (namely, least squares). He concludes this chapter, showing an important quote demonstrates the importance of studying such problems.

In chemistry an important example of inverse problem occurs in kinetics. On kinetic, knowing the speed of reactions (effect), seeks to investigate the rate constants (cause). Such study philosophy is exactly the same as found in the dynamics of populations, as well as in the dynamics of growth of living organisms. Motivated by the similarity with the problem of chemical kinetics Chapter 4 comes to show the inverse problem of growth of fish. Shows the von Bertalanfy differential equation for growth of fish and its resolution. The following sections of chapter illustrate the resolution of inverse problem, namely the problem of the determination of the causes (of growth) from experimental data. The data were supplied by a company that specializes in fish and refer to Thai tilapia (*Oreochromis niloticus*).

There are a few articles in the literature showing the resolution of this problem with the method of least squares (M.Q.), however, it was noticed some difficulty of convergence of the method, yielding inconsistent results. Thus, it was decided to introduce a small damping factor in the method, i.e. snapped using a more robust method, known as Levenberg-Marquardt (Boms). Shows up in chapter tackling the problem with this method, since the whole resolution was made with a computer program written in Matlab language, by our group.

Robustness of tests were conducted to check Boms method your behavior in misplaced problems, it was decided to add a lot of noise (errors) to data and parse the result, which is illustrated in one of the figures of the chapter.

Both the Bom as M.Q. method uses inversion of matrices in its Constitution and therefore as a consequence are susceptible to experimental errors. In this way, we decided to attack the problem of dynamics of fish by a technique out of matrix inversion. It was decided to use artificial neural networks, being M.L.P architecture networks and Hopfield our chosen.

Wrote computer programs for solving this problem with the networks mentioned, getting-fit at the same time, two mathematical models to data, something that is unheard of in this type of work.

Chapter 5 shows the inverse problem of the scattering angle. The inversion methodology Firsov was used to retrieve the potential energy function for interacting helium-helium (the choice of the system was motivated by the presence of a potential that describes with precision) from angles of scattering. Using a combination of simulated data accurate for large scattering angles and a Lennard-Jones potential for small angles it was possible to recover the potential short-range in excellent agreement with theoretical results. Scattering angle errors ranged from 1% to 10% for the collision energy of 2×10^{-3} eV to 2 eV. The inverted Potential was obtained with an accuracy of 2% to 8%. This chapter explores the possibility of using the approach of low collision energies Firsov, unlike previous works on the subject. The method proved robust, stable against experimental errors and very easy to be implemented numerically.

Chapter 6 shows the inverse problem of quantum scattering within the Born approximation. The formalism of quantum mechanics, we obtain the scattering amplitude function whose square module is the differential cross section (important parameter in Atomic Collisions). It is shown in the chapter which, with certain approximations (Born Approximation), this function has a direct relationship with the potential energy function and, therefore, knowing that function (which measures how the interaction between the particles) can determine the scattering amplitude and, consequently, the differential cross section.

The problem of determining the amplitude of scattering (effect) from the potential energy (cause) is what we call *direct problem of quantum scattering of particles*. This problem is resolved in this chapter, by a computer program, written by our group to the prototype system H-H (the choice of the system was motivated due to the presence of a potential that describes with great precision the system).

The inverse problem is equivalent to determining the potential energy function (cause) from the scattering amplitude (effect), which is obtained from the experimental data of cross section.

Non-linear Inverse problems with analytical solutions are rare occurrences, however, using Fourier integrals achieved analytical solution to the inverse problem of quantum scattering of particles. It has been proven that this inversion analytical process is able to recover the potential as was done for the Yukawa potential (the choice of this potential

was attributed to be a short-range potential, as required by Born approximation, with applications in chemistry).

Shows the numerical resolution of inverse problem, using Fourier integrals, by a simple algorithm. The resolution was made using a computer program, written in Matlab language, capable of integrating the integral equations, taking other actions and, finally, to solve the inverse problem. Shows up at the end of the chapter the results of inverse problem. You can see the robustness of the method, because it is able to recover all the potential range. The errors shown in the process of reversal if the integrator used numerical error (rule of the rectangle with 500 rectangles) and the limits of integration, because it is an improper integral with infinite upper bound which was numerically approximated by a large number (40).

Keywords: Inverse Problems, Dynamic, Mössbauer Spectroscopy

Conteúdo

1	Equações Cúbicas	1
1.1	Histórico da Equação do Terceiro Grau	1
1.2	Resolução da Equação do Terceiro Grau (Método de Cardano)	2
1.3	Solução Usando Números Complexos	5
1.4	Solução Usando Funções Hiperbólicas	5
1.5	Exemplo Resolvido	7
1.6	Aplicação das Equações Cúbicas na Química Analítica	8
1.6.1	Titulação de Ácido Fraco com Base Forte	9
1.6.2	Titulação de Base Fraca com Ácido Forte	11
1.7	Aplicação das Equações Cúbicas na Físico-Química	15
1.7.1	Cálculo de Volume na Equação de van Der Waals	15
1.7.2	Fator de Compressibilidade Analítico	17
1.8	Conclusões	17
2	Máxima Absorção Ressonante em Espectroscopia Mössbauer	20
2.1	O Fenômeno Físico da Ressonância	20
2.2	O Efeito Mössbauer	23
2.3	A Absorção e Emissão de Radiação Gama	24
2.4	Condições para Ocorrência do Efeito Mössbauer	25
2.5	Energia de Recuo	26
2.6	Máxima Absorção Ressonante	28
2.7	O Problema da Convolução de Lorentzianas	30

2.7.1	Demonstração I	30
2.7.2	Demonstração II	31
2.7.3	Demonstração III	32
2.7.4	Resolução da Integral	34
2.8	Conclusões	35
3	Problemas Inversos	36
3.1	Introdução	36
3.2	Histórico dos Problemas Inversos	38
3.2.1	O Problema de Eratóstenes	39
3.2.2	Problema de Balística	42
3.2.3	Problema Inverso em Astronomia: Gauss e a Órbita de Ceres . . .	45
3.2.4	Gauss Apresenta o Método dos Mínimos Quadrados	46
3.2.5	Gauss Determina a Órbita de Ceres	47
3.3	Por Que Estudar Problemas Inversos?	48
3.4	Conclusões	48
4	Problema Inverso em Dinâmica (Crescimento de Peixes)	50
4.0.1	Introdução	50
4.0.2	Modelo Matemático de von Bertalanffy	51
4.0.3	Solução do Modelo Matemático	53
4.0.4	Método de Levenberg-Marquardt	53
4.0.5	Resultado do Problema Inverso	54
4.0.6	Simulando Erros aos Dados Experimentais	59
4.0.7	Ajustando Simultaneamente Dois Modelos Matemáticos com Redes Neurais	60
4.0.8	A Rede de Hopfield	63
4.0.9	Equação Diferencial de Hopfield	63
4.0.10	A Rede de Hopfield Para o Problema dos Peixes	66

4.0.11	Simulando Dados com a Rede de Hopfield	67
4.1	Conclusões	69
5	Problema Inverso em Espalhamento de Partículas (Método de Firsov)	72
5.1	Introdução	72
5.2	Trabalhos Anteriores com a Inversão de Firsov em Altas Energias	73
5.3	A teoria da Aproximação de Firsov	74
5.4	Função Energia Potencial	76
5.5	Consistência do Algoritmo	77
5.6	Inversão de Dados Simulados	79
5.7	Conclusões	82
6	O problema Inverso do Espalhamento Quântico de Partículas Dentro da Aproximação de Born	84
6.1	Introdução	84
6.2	Descrição Matemática do Espalhamento	86
6.3	Formato Assintótico das Ondas	88
6.4	O Problema Direto do Espalhamento Quântico de Partículas e a Aproximação de Born	89
6.5	A Aproximação de Born	91
6.6	Potenciais	92
6.6.1	Potencial de Morse	94
6.7	O problema Inverso	97
6.7.1	Inversão Analítica para o Potencial de Yukawa	100
6.7.2	Inversão Numérica para Um Potencial Qualquer	102
6.8	Conclusões	104
7	Referências Bibliográficas	106

Lista de Figuras

1.1	Curva de titulação de 100 ml de CH_3COOH (0,1 mol/L, $k_a=1,75 \times 10^{-5}$) com NaOH em três concentrações diferentes obtida com o nosso programa em Matlab.	10
1.2	Curva de titulação de 100 ml de NH_4OH (0,1 mol/L, $k_b=1,75 \times 10^{-5}$) com HCl em três concentrações diferentes obtida com o nosso programa em Matlab	13
1.3	Isoterma de van der Waals para a molécula de CO_2	14
1.4	Fator de compressibilidade de van der Waals para a molécula de CO_2 em T = 310 K	18
2.1	Curva Lorentziana do fator de ampliação (ρ^2), em relação à frequência ω , de oscilação do sistema.	21
2.2	Emissão pelo núcleo N e absorção pelo núcleo N_x do fóton γ	25
2.3	Emissão de um fóton pelo núcleo. Uma fração da energia do fóton é transferida para o núcleo	27
2.4	Figura mostrando a lorentziana de 2Γ em vários centros diferentes	33
3.1	Representação esquemática de um problema direto/inverso	37
3.2	A figura mostra o arco formado entre as cidades de Siena e Alexandria e o método utilizado por Eratóstenes para medir o ângulo entre as cidades	40
3.3	Representação esquemática do experimento de Eratóstenes. Utilizando trigonometria foi possível obter o ângulo do setor formado entre as cidades.	41

4.1	gráfico da massa em função do tempo para as tilápias tailandesas	55
4.2	dados simulados da massa (com ruídos) em função do tempo	60
4.3	A figura mostra a arquitetura da rede MLP	62
4.4	gráfico da massa em função do tempo utilizando a rede MLP	64
4.5	gráfico da massa em função do tempo utilizando dados simulados	68
5.1	Potencial Invertido (círculos) e potencial exato (linha cheia) para energia total de 2×10^{-2} eV.	78
5.2	Recuperação do potencial original, invertido a 0,4 eV. Potencial original (linha contínua), potencial invertido sem erros(círculos), invertido com erro de até 1 % (cruzes), invertido com erro de até 10 % (triângulos).	81
6.1	Feixe de Partículas incidindo sobre o alvo que está fixo na origem das coordenadas (O). Distante da zona de influência do potencial está um detector, instalado de modo que forma um ângulo θ com a direção do feixe incidente, que conta o número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro do ângulo sólido ($d\Omega$)	87
6.2	Relação entre o vetor de onda incidente \mathbf{k}_i , vetor de onda espalhada \mathbf{k}_d e vetor de onda transferida \mathbf{K}	91
6.3	Aproximação para o cálculo da distância $ \mathbf{r} - \mathbf{r}' $ entre um ponto M longe de O e um ponto P situado na zona de influência do potencial. A dimensão dessa zona de influência é L	93
6.4	Resultado do problema direto para o sistema $H - H$. A unidade do eixo das ordenadas é <i>angstrom</i> e a do eixo das abcissas cm^{-1}	96
6.5	Resultado do problema inverso para o sistema $H - H$. A unidade do eixo das ordenadas é Å^{-2} e o das abcissas Å	103

Capítulo 1

Equações Cúbicas

1.1 Histórico da Equação do Terceiro Grau

A equação de terceiro grau tem sua história iniciada em por volta dos anos 2000 a.c. na Mesopotâmia. Os matemáticos da Mesopotâmia resolviam equações com a utilização de tabelas de cubos e raízes cúbicas, dessa forma esses matemáticos conseguiam obter respostas até mesmo para equações complexas como $144x^3 + 12x^2 = 21$ [1]. A capacidade de resolver essas equações demonstra o grande desenvolvimento e o elevado nível de conhecimento matemático para a época.

Este método matemático desenvolvido pelos babilônios só foi descrito com exatidão muitos anos depois, na Europa, pelo professor Scipione del Ferro (1465-1526), da Universidade de Bolonha. Por necessidades que se impunham na época, acredita-se que em algumas universidades do continente europeu era importante que quem ocupasse uma cátedra e tivesse seu posto questionado ou fosse convidado para um duelo científico, apresentasse algum conhecimento ou descoberta nova. Esta cultura, reinante no meio acadêmico, foi que provavelmente levou o professor del Ferro a não publicar seus resultados, revelando apenas a Annibale della Nave e a Antonio Maria Fiore, que tiveram um confronto intelectual com Nícolo Fontana "Tartaglia" (1499-1557), em que foi proposto a resolução de equações cúbicas. Tendo Tartaglia logrado êxito na obtenção de soluções de todas as equações, ele venceu o grande desafio.

O nome que prevaleceu na história em relação a resolução da equação cúbica foi, no en-

tanto, o de Girolamo Cardano (1501-1576), conhecido por sua atuação como médico, era também um homem extremamente dedicado a ciência, como a matemática, astronomia e filosofia. Cardano obteve o método para a solução das equações de 3^o grau devido à informações confiadas a ele por Tartaglia, que repassou o método a Cardano por interesses financeiros e sob a condição de que o método ficaria em segredo. Tempos depois Cardano descobriu que Del Ferro já havia obtido a solução antes mesmo de Tartaglia, sendo assim resolveu publicar com o apoio de seu discípulo Ludovico Ferrari (1522-1560) a solução, porém não se esqueceu de citar Tartaglia na sua obra intitulada *Ars Magna*. Houveram muitas críticas na época em que a solução foi revelada, devido ao descumprimento do acordo inicial feito com Tartaglia. Apesar da crítica de muitos, sua obra permitiu um progresso notável em vários ramos da ciência e o ano da publicação da obra é considerado como o início do período moderno da matemática.

Na época de Cardano, buscava-se uma solução geral que incluísse polinômios de qualquer ordem, embora os resultados encontrados não fossem os esperados houve um grande desenvolvimento nessa área nos anos que se seguiram. O grande mérito de Cardano foi o de, no seu livro, haver obtensões de resultados que não eram limitados pelos resultados de matemáticos árabes e da antiguidade.

1.2 Resolução da Equação do Terceiro Grau (Método de Cardano)

Propõe-se demonstrar a resolução da Equação do Terceiro Grau, segundo o Método de Cardano. Imagine que queremos resolver uma equação do tipo:

$$x^3 + ax = b \tag{1.1}$$

há um meio de achar uma solução analítica para tal equação. Começemos por expandir o trinômio:

$$(u - v)^3 = u^3 - 3u^2v + 3uv^2 - v^3 \tag{1.2}$$

colocando o termo uv em evidência e rearranjando, obtém-se:

$$(u - v)^3 + 3uv(u - v) = u^3 - v^3 \quad (1.3)$$

se escrevermos

$$uv = a/3 \quad (1.4)$$

$$u^3 - v^3 = b \quad (1.5)$$

e

$$x = u - v \quad (1.6)$$

teremos:

$$x^3 + ax = b \quad (1.7)$$

que é a equação original. Em outras palavras, se conseguirmos achar u e v teremos a solução da equação cúbica.

Elevando 1.4 ao cubo e resolvendo o sistema formado por 1.4 e 1.5, temos que:

$$u^3v^3 = (a/3)^3 \quad (1.8)$$

$$u^3 - v^3 = b \quad (1.9)$$

Fazendo $u^3 = U$ e $v^3 = V$ temos:

$$UV = (a/3)^3 \quad (1.10)$$

$$U - V = b \quad (1.11)$$

Substituindo a primeira relação acima na segunda, obtemos:

$$U^2 - Ub - (a/3)^3 = 0 \quad (1.12)$$

cuja solução é dada por:

$$U = \frac{b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{3}\right)^3} \quad (1.13)$$

e de 1.11:

$$-V = \frac{b}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{3}\right)^3} \quad (1.14)$$

entretanto a solução deverá ter a forma:

$$x = \sqrt[3]{U} - \sqrt[3]{V} \quad (1.15)$$

portanto, uma raiz da equação cúbica será:

$$x = \sqrt[3]{\frac{b}{2} + \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{3}\right)^3}} + \sqrt[3]{\frac{b}{2} - \sqrt{\left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{3}\right)^3}} \quad (1.16)$$

É comum representar as equações cúbicas da seguinte maneira:

$$y^3 + py + q = 0 \quad (1.17)$$

dessa forma a sua solução passa a ser representada por:

$$y = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}} \quad (1.18)$$

Entretanto, surge naturalmente uma pergunta: como resolver a seguinte equação?

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0 \quad (1.19)$$

Primeiramente, dividimos ambos os membros por a, obtendo:

$$x^3 + Ax^2 + Bx + C = 0 \quad (1.20)$$

Para transformar essa equação em uma do tipo 1.17, basta fazer a substituição $x = y + \alpha$, assim obtemos:

$$y^3 + (3\alpha + A)y^2 + (3\alpha^2 + 2A\alpha + B)y + \alpha^3 + B\alpha + C = 0 \quad (1.21)$$

que para $\alpha = -A/3$ é uma equação do tipo 1.17, portanto, sua solução será:

$$x = y - A/3 \quad (1.22)$$

Esse método de solução demonstrado é creditado ao matemático Cardano. Porém uma observação importante deve ser feita: calculando-se as raízes cúbicas da fórmula encontramos (se $p \neq 0$) três valores para cada raiz cúbica e, portanto, 9 valores para y. Isso

se deve ao fato de $uv = -\frac{p}{3}$ acarretar $u^3v^3 = -\left(\frac{p}{3}\right)^3$ mas a recíproca não é verdadeira, ou seja, criamos raízes estranhas nessa elevação ao cubo. Assim, quando calculamos u e v, devemos ter cuidado de considerar apenas as combinações de valores de u e v para as quais $uv = -\frac{p}{3}$ [2].

1.3 Solução Usando Números Complexos

Como mencionado anteriormente, aparecem soluções estranhas devido ao fato de elevar uv ao cubo, entretanto, mostra-se métodos simples que nos permitirá obter as raízes reais de qualquer equação do terceiro grau usando uma substituição adequada a cada caso.

Começaremos analisando o caso do discriminante (D), $D = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^2 < 0$

Para um discriminante (D) negativo, teremos um número complexo o qual pode ser representado como:

$$y = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + i\sqrt{D}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - i\sqrt{D}} \quad (1.23)$$

cujo módulo será:

$$r = \sqrt{\frac{q^2}{4} + |D|} \quad (1.24)$$

e o argumento:

$$\theta = \arccos\left(-\frac{q}{2r}\right) \quad (1.25)$$

portanto as 3 soluções serão reais e dadas por:

$$y = \sqrt[3]{re^{i\theta}} + \sqrt[3]{re^{-i\theta}} = 2r^{\frac{1}{3}} \cos\left(\frac{\theta + 2k\pi}{3}\right) \quad (1.26)$$

com $k=0,1$ e 2 .

1.4 Solução Usando Funções Hiperbólicas

Para resolver a equação apresentada, quando o discriminante for positivo, podemos usar algumas substituições hiperbólicas para achar facilmente a raiz real da equação cúbica.

Definindo $y \equiv \sqrt{\frac{4|p|}{3}}z$, podemos escrever $y^3 + py + q = 0$ da seguinte forma:

$$4z^3 + \frac{3p}{|p|}z = -\frac{1}{2}q \left(\frac{3}{|p|} \right)^{\frac{3}{2}} \equiv C \quad (1.27)$$

quando $p > 0$ iremos definir $z = \operatorname{senht}$. Assim, podemos reescrever a relação anterior como:

$$4\operatorname{senh}^3t + \frac{3p}{p}\operatorname{senht} = 4\operatorname{senh}^3t + 3\operatorname{senht} \equiv C \quad (1.28)$$

usando a identidade trigonométrica hiperbólica: $\operatorname{senh}(3t) = 4\operatorname{senh}^3(t) + 3\operatorname{senh}(t)$, vemos que:

$$4\operatorname{senh}^3t + \frac{3p}{p}\operatorname{senht} = 4\operatorname{senh}^3t + 3\operatorname{senht} = \operatorname{senh}(3t) \equiv C \quad (1.29)$$

portanto:

$$\operatorname{senh}(3t) = C \Rightarrow t = \frac{\operatorname{asenh}C}{3} \quad (1.30)$$

assim:

$$z = \operatorname{senh} \left(\frac{\operatorname{asenh}C}{3} \right) \quad (1.31)$$

e a solução final será dada por:

$$x = \sqrt{\frac{4p}{3}} \operatorname{senh} \left(\frac{\operatorname{asenh}C}{3} \right) - \frac{A}{3} \quad (1.32)$$

quando $p < 0$ e $C > 1$, definimos $z = \operatorname{cosht}$ assim:

$$4\operatorname{cosh}^3t + \frac{3p}{-p}\operatorname{cosht} = 4\operatorname{cosh}^3t - 3\operatorname{cosht} \equiv C \quad (1.33)$$

Usando a identidade trigonométrica hiperbólica $\operatorname{cosh}(3t) = 4\operatorname{cosh}^3(t) - 3\operatorname{cosh}(t)$, vemos que:

$$\operatorname{cosh}(3t) \equiv C \rightarrow t = \frac{\operatorname{acosh}C}{3} \quad (1.34)$$

Dessa forma:

$$z = \operatorname{cosht} = \operatorname{cosh} \left(\frac{\operatorname{acosh}C}{3} \right) \quad (1.35)$$

e a solução real será dada por:

$$x = \sqrt{\frac{4|p|}{3}} \operatorname{cosh} \left(\frac{\operatorname{acosh}C}{3} \right) - \frac{A}{3} \quad (1.36)$$

quando $p < 0$ e $C < 1$, definimos $z = -\cosh t$ assim:

$$-4\cosh^3 t - \frac{3p}{-p}\cosh t = -4\cosh^3 t + 3\cosh t \equiv C \rightarrow 4\cosh^3 t - 3\cosh t = \cosh(3t) \equiv -C \quad (1.37)$$

e usando a identidade trigonométrica hiperbólica $\cosh(3t) = 4\cosh^3(t) - 3\cosh(t)$, vemos que:

$$\cosh(3t) \equiv C \rightarrow t = \frac{\operatorname{acosh} C}{3} \quad (1.38)$$

assim:

$$z = -\cosh t = -\cosh\left(\frac{\operatorname{acosh} C}{3}\right) \quad (1.39)$$

e:

$$x = \sqrt{\frac{4|p|}{3}} \left[-\cosh\left(\frac{\operatorname{acosh} C}{3}\right) \right] - \frac{A}{3} \quad (1.40)$$

1.5 Exemplo Resolvido

Um dos objetivos deste capítulo é revisar uma técnica analítica exata, relativamente simples, para a resolução das equações cúbicas. Desta forma um químico experimental, por exemplo, poderá resolver seus problemas sem a necessidade de recorrer a algum tipo de aproximação, como frequentemente é ensinado nos livros didáticos.

A fim de demonstração calcula-se a parte real da equação $x^3 - 6x - 40 = 0$.

Solução

Cálculo de D

$$D = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^2 \rightarrow D = \left(\frac{-40}{2}\right)^2 + \left(\frac{-6}{3}\right)^2 = 392 > 0$$

Cálculo de C

$$C \equiv -\frac{1}{2}q \left(\frac{3}{|p|}\right)^{\frac{3}{2}} = -\frac{1}{2}(-40) \left(\frac{3}{6}\right)^{\frac{3}{2}} = 7.0711, \text{ portanto, como } p < 0 \text{ e } C > 1, \text{ usaremos}$$

1.36, assim:

$$x = \sqrt{\frac{4|p|}{3}} \cosh\left(\frac{\operatorname{acosh} C}{3}\right) - \frac{A}{3} = \sqrt{\frac{24}{3}} \cosh\left(\frac{\operatorname{acosh} 7.0711}{3}\right) - \frac{0}{3} = 4$$

1.6 Aplicação das Equações Cúbicas na Química Analítica

Conhece-se relativamente bem o uso das equações de terceiro grau para propriedades de soluções químicas [3]. Em trabalhos recentes, tem-se lançado mão da equação de terceiro grau para o cálculo de propriedades termodinâmicas, principalmente envolvendo a equação de van der Waals [4] e, mais especificamente, gases nobres [5].

A equação de terceiro grau tem vasta aplicação em química como, por exemplo, nos estudos de solução-tampão, equilíbrio químico, mecânica quântica, equilíbrio líquido-vapor, solução de um monoácido fraco, solução de uma monobase fraca, entre outros.

Essa seção está voltada especificamente para alguns casos de titulação. A titulação é de grande importância na química e ainda é utilizada com muita frequência em laboratórios com diversos interesses, tanto em universidades, centros de pesquisa e indústrias [6], apesar do desenvolvimento de outras técnicas analíticas terem reduzido sua utilização.

Quando se estuda titulação o tratamento matemático envolvido muitas vezes é pouco atraente para os alunos, e até mesmo para quem trabalha, e muitas vezes é deixado de lado, realizando-se aproximações matemáticas, mas que muitas vezes não são adequadas e quando é necessário uma maior precisão nos resultados, uma verificação exhaustiva de cada caso é extremamente essencial [7].

A aplicação da equação cúbica na literatura científica, principalmente em química analítica, é descrita para alguns casos, como para cálculo de pH [8].

Desta forma, busca-se uma ferramenta para que o interessado neste problema possa verificar se as aproximações, feitas em sala e alguns livros quando se trata da equação de terceiro grau, podem ser aceitas. Para isso o mesmo poderá usar um programa simples feito em Matlab para verificar seus resultados. Deve-se ficar claro que o uso de computadores é uma ferramenta para facilitar o trabalho e que antes de sua utilização se faz necessário o aprendizado dos conceitos químicos e matemáticos envolvidos no processo. Não havendo o conhecimento teórico a utilização dos recursos propostos não permitirão avanços no conhecimento científico, devendo o caminho proposto ser usado como facilita-

dor e complemento para o conteúdo visto quer em sala de aula ou no laboratório.

1.6.1 Titulação de Ácido Fraco com Base Forte

O balanço de cargas para este problema é:

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (1.41)$$

a constante de ionização do ácido vale:

$$ka = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1.42)$$

a concentração do cátion da base é:

$$[B^+] = \frac{CV}{V + V_0} \quad (1.43)$$

a concentração do ácido será dada por:

$$[HA] + [A^-] = \frac{C_0V_0}{V + V_0} \rightarrow [HA] = \frac{C_0V_0}{V + V_0} - [A^-] \quad (1.44)$$

substituindo a equação anterior na constante de ionização e a concentração da base no balanço de cargas obtém-se:

$$[H^+] + \frac{CV}{V + V_0} = \frac{kw}{[H^+]} + \frac{ka \frac{CV}{V + V_0}}{[H^+] + ka} \quad (1.45)$$

o qual depois de um simples rearranjo pode ser escrito como:

$$[H^+]^3 + \left(ka + \frac{CV}{V + V_0}\right)[H^+]^2 + \left(\frac{CV - C_0V_0}{V + V_0}ka - kw\right)[H^+] - kwka = 0 \quad (1.46)$$

Percebe-se que tal relação é uma equação do terceiro grau e destaca-se que a mesma surge naturalmente da aplicação das relações de balanço de massa, de carga e constante de ionização do ácido fraco. É importante destacar que ao se deparar com equações deste tipo, frequentemente, é sugerido, pelos livros-texto, aproximações que devem ter sua veracidade testada após a resolução final [9]. Uma das vantagens da metodologia proposta nesta seção é dispensar a necessidade de aproximações e verificações do resultado final e

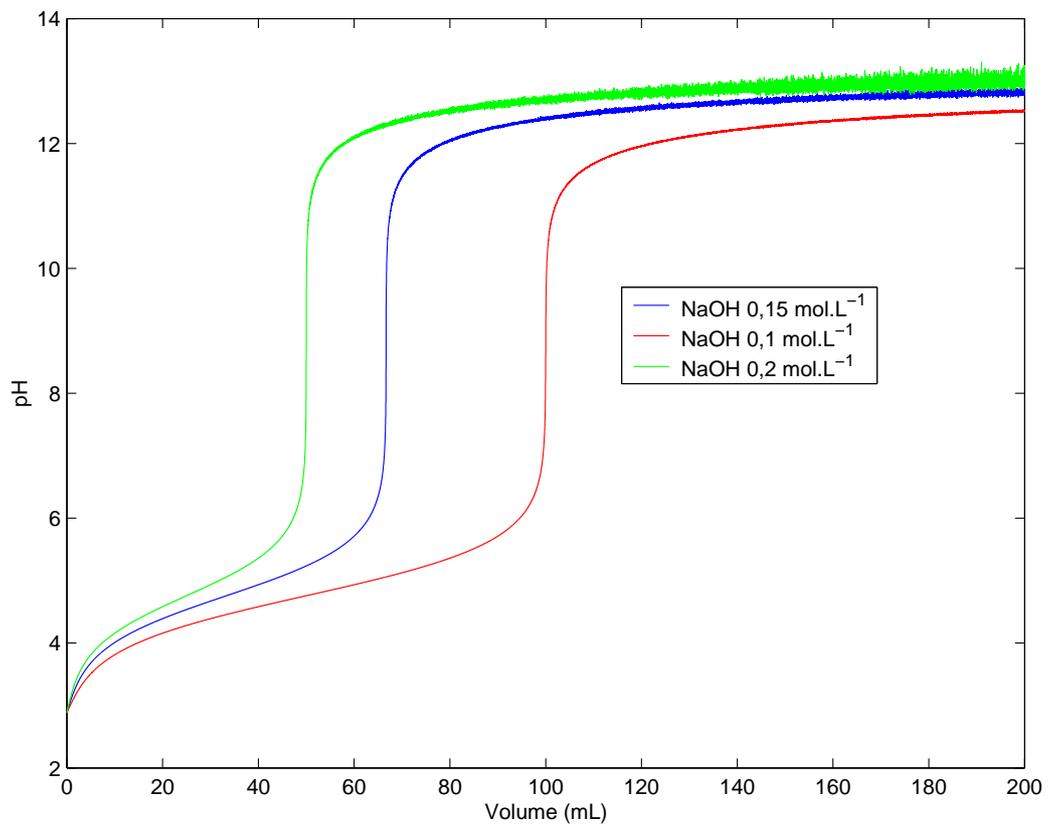


Figura 1.1: Curva de titulação de 100 ml de CH_3COOH ($0,1 \text{ mol/L}$, $k_a=1,75 \times 10^{-5}$) com $NaOH$ em três concentrações diferentes obtida com o nosso programa em Matlab.

de uma forma simples conseguir obter a resposta exata ao problema.

A figura 1.1 mostra o resultado da resolução exata da titulação de ácido acético com hidróxido de sódio em diversos volumes.

De acordo com a figura 1.1, percebe-se que a curva de titulação gerada pelo nosso programa está de acordo com livros textos de química [9], vale a pena destacar que o programa faz a utilização de funções hiperbólicas na resolução da parte real das equações cúbicas, o que mostra ser um bom método de resolução das mesmas.

Alguns comentários sobre o resultado podem ser feitos. A análise da figura nos mostra que a inclinação da curva é mais suave em relação no início e fim da curva. Fato explicado devido ao efeito de tamponamento, pois sempre há a formação de um sistema ácido fraco/sal de ácido fraco, de tal modo que as variações de pH tendem a ser sempre amenizadas.

Outro ponto a observar é a relativamente larga faixa onde pode ocorrer a viragem do indicador, induzindo a erros graves, de acordo com o tipo de determinação.

1.6.2 Titulação de Base Fraca com Ácido Forte

O balanço de cargas é:

$$[H^+] + [B^+] = [OH^-] + [A^-] \quad (1.47)$$

a constante de ionização da base vale:

$$kb = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (1.48)$$

a concentração do ânion do ácido é:

$$[A^-] = \frac{CV}{V + V_0} \quad (1.49)$$

a concentração da base será dada por:

$$[BOH] + [B^+] = \frac{C_0V_0}{V + V_0} \rightarrow [BOH] = \frac{C_0V_0}{V + V_0} - [B^+] \quad (1.50)$$

substituindo a equação anterior na constante de ionização e a concentração do ácido no balanço de cargas obtém-se:

$$\frac{kw}{[OH^-]} + \frac{kb \frac{CV}{V+V_0}}{[OH^-] + kb} = \frac{kw}{[H^+]} + \frac{ka \frac{CV}{V+V_0}}{[H^+] + ka} \quad (1.51)$$

o qual depois de um simples rearranjo pode ser escrito como:

$$[OH^-]^3 + \left(kb + \frac{CV}{V + V_0} \right) [OH^-]^2 + \left(\frac{CV - C_0V_0}{V + V_0} kb - kw \right) [OH^-] - kwkb = 0 \quad (1.52)$$

Novamente percebe-se que tal relação é uma equação do terceiro grau e destaca-se que a mesma surge naturalmente da aplicação das relações de balanço de massa, de carga e constante de ionização da base fraca. A figura 1.2 mostra o resultado de cálculos feitos para um problema proposto por [9], ou seja, a titulação de NH_4OH com HCl em diferentes concentrações. Cada par ordenado deste resultado foi obtido por um programa de computador, escrito em linguagem Matlab, especialmente para esta finalidade. O programa utiliza a metodologia descrita nas seções anteriores para encontrar a raiz real da relação 1.52, calcula o valor de $[H^+]$ pela relação $[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{[OH^-]}$ e o pH pela relação $pH = -\log[H^+]$. Os resultados finais foram plotados num diagrama $pH \times Volume$, conforme mostrado na figura 1.2.

O resultado está de acordo com os calculados pelo autor, o qual faz utilização de aproximações, que são desnecessárias na metodologia por nós proposta.

Observe que o pH tende a diminuir muito lentamente devido ao efeito de tamponamento, e após toda a base ser consumida, o pH varia significativamente após o ponto de equivalência (na marca de 100mL), neste caso, a faixa de viragem do indicador a ser empregada deverá cobrir um intervalo não superior a pH 3-4, caso contrário, o operador será induzido a grande erro.

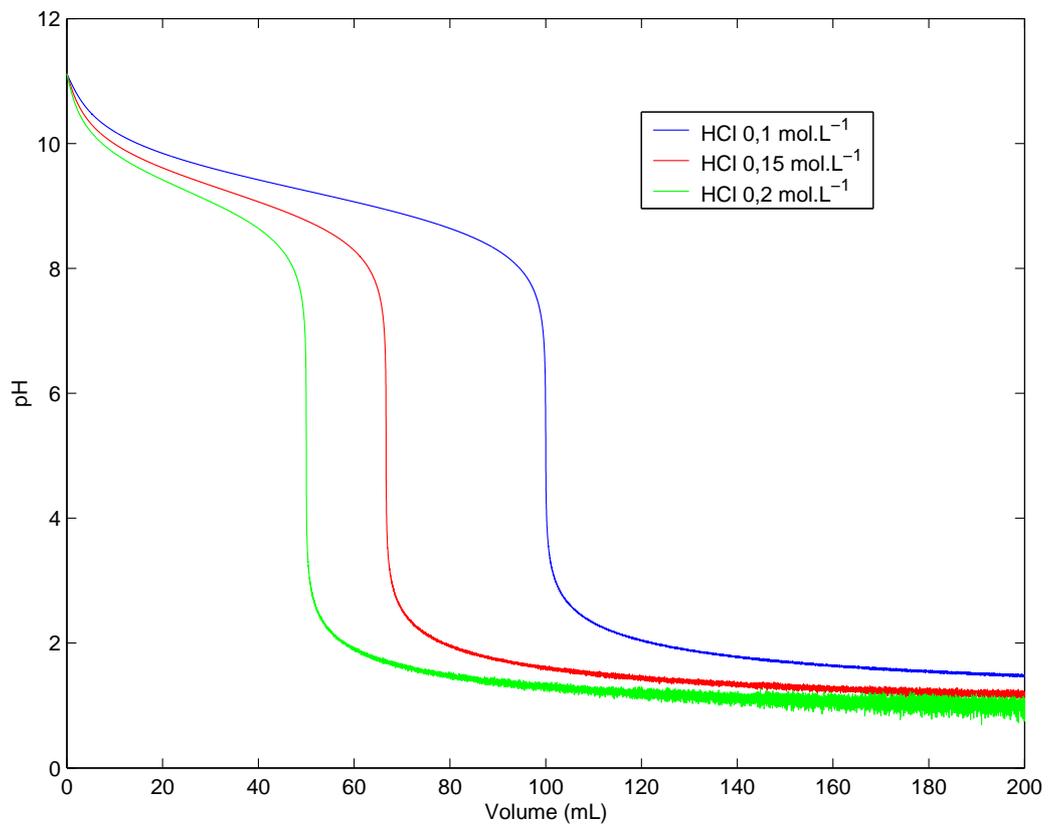


Figura 1.2: Curva de titulação de 100 ml de NH_4OH (0,1 mol/L, $k_b=1,75 \times 10^{-5}$) com HCl em três concentrações diferentes obtida com o nosso programa em Matlab

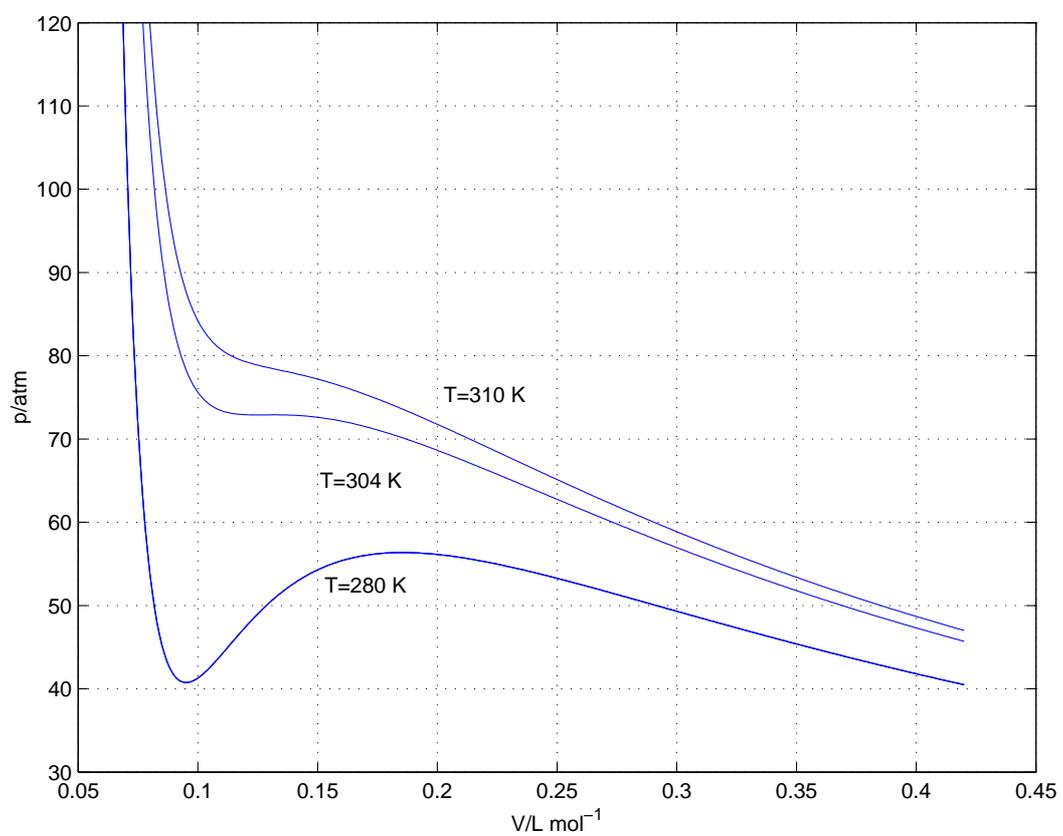


Figura 1.3: Isotherma de van der Walls para a molécula de CO_2

1.7 Aplicação das Equações Cúbicas na Físico-Química

1.7.1 Cálculo de Volume na Equação de van Der Waals

A equação de van der Waals, $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{(V-b)}$, em que V se refere ao volume molar, pode ser escrita na forma equivalente,

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.53)$$

A solução de uma equação completa do terceiro grau é necessária para que o volume seja estabelecido num sistema descrito pela equação de van der Waals. O trabalho de Vent [10] discute o comportamento dos gases previsto pela equação de estado de van der Waals, usando métodos numéricos para o cálculo do volume molar. Deiters [11] desenvolve um algoritmo que explora a combinação da fórmula de Cardano com métodos iterativos. Entretanto, como mostrado nessa seção, a solução exata pode ser encontrada.

A molécula de CO_2 será usada como protótipo para exemplificar o cálculo do volume pelo método de Cardano. Para esse sistema tem-se $a = 3,592 \text{ atm } L^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0,04267 \text{ L mol}^{-1}$ e $T_c = 304 \text{ K}$ [12]. Porém, pode-se aprender sobre as possíveis soluções do volume, discutindo-se algumas isotermas, como apresentado na Figura 1.3 para $T = 280 \text{ K}$, $T = T_c = 304 \text{ K}$ e $T_c = 304 \text{ K}$. Se $p = 50 \text{ atm}$ em $T = 280 \text{ K}$ observa-se que, a solução de 1.53 apresenta três soluções reais. Se o sistema se encontra no estado crítico (p_c, V_c, T_c) , somente uma solução será encontrada. Para qualquer outra pressão acima da temperatura crítica somente uma raiz real pode acontecer. Esse é o caso também quando $T = 310 \text{ K}$. Portanto, a Figura 1.3 ilustra também os três casos possíveis em relação ao valor de D: a) D menor do que zero ($T < T_c$); b) D igual a zero ($T = T_c$) e c) D maior do que zero ($T > T_c$), com respectivas soluções.

Observe que algumas quantidades na equação de van der Waals, como a constante b ou a pressão p , se confundem com a notação usada normalmente na solução das equações algébricas. Portanto, uma das duas notações deve ser modificada. Usando b, c, d, p, q para representar as constantes da equação do terceiro grau calcula-se para o sistema de

van der Waals,

$$b' = - \left(b + \frac{RT}{p} \right) \quad (1.54)$$

$$c' = \frac{a}{p} \quad (1.55)$$

$$d' = -\frac{ab}{p} \quad (1.56)$$

$$p' = c' \frac{b'^2}{3} = \frac{a}{p} - \frac{b + \frac{RT}{p}}{3} \quad (1.57)$$

$$q' = \frac{2b'^3}{27} - \frac{b'c'}{3} + d' = -\frac{2 \left(b + \frac{RT}{p} \right)^3}{27} + \frac{\left(b + \frac{RT}{p} \right) \frac{a}{p}}{3} - \frac{ab}{p} \quad (1.58)$$

Para $T = 280 \text{ K}$ e $p = 50 \text{ atm}$ com $R = 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ calcula-se para o CO_2 ,

$$b' = -0,3995$$

$$c' = 0,0521$$

$$d' = -0,0022$$

$$p' = -0,0123$$

$$q' = -4,6270 \times 10^{-4}$$

acarretando em $D < 0$, como deveria ser. A substituição desses valores na solução estabelecida, forma trigonométrica, fornece $V_1 = 0,2936L$, $V_2 = 0,1221L$ e $V_3 = 0,0865L$ para as três raízes. Pode-se constatar pela figura 1.3 que esse é o resultado esperado.

Como uma consequência direta da aplicação da solução de Cardano, obtida para o volume em van der Waals, fica-se motivado a prosseguir com outras aplicações. Uma dessas aplicações refere ao cálculo do fator de compressibilidade, $Z = V/V_{ideal}$, tomando a solução real de maior valor. O cálculo para $T = 310K$ dessa quantidade apresenta-se na Figura 1.4. O fator de compressibilidade para outras temperaturas é calculado de forma semelhante.

1.7.2 Fator de Compressibilidade Analítico

O fator de compressibilidade pode, ainda, ser colocado numa forma analítica, pois todos os parâmetros para o cálculo são conhecidos. Dessa forma estabelece-se que:

$$V = \sqrt[3]{\frac{(pb+RT)^3}{27p^3} - \frac{(pb+RT)a}{6p^2} + \frac{ab}{2p}} + \sqrt{\left(\frac{(pb+RT)^3}{27p^3} - \frac{(pb+RT)a}{6p^2} + \frac{ab}{2p}\right)^2 + \left(\frac{a}{p} - \frac{(pb+RT)^2}{3p^2}\right)^3} \\ + \sqrt[3]{\frac{(pb+RT)^3}{27p^3} - \frac{(pb+RT)a}{6p^2} + \frac{ab}{2p}} - \sqrt{\left(\frac{(pb+RT)^3}{27p^3} - \frac{(pb+RT)a}{6p^2} + \frac{ab}{2p}\right)^2 + \left(\frac{a}{p} - \frac{(pb+RT)^2}{3p^2}\right)^3} \\ + \frac{(pb+RT)}{3p} \quad (1.59)$$

Investigou-se a possibilidade de mais simplificações nessa expressão, mas isso não será vantajoso, pois teria que se desenvolver os termos ao quadrado e ao cubo. Assim, a expressão iria ficar mais complicada, perdendo a simetria. O fator de compressibilidade é obtido dividindo-se esse valor por RT/p . O resultado é o mesmo apresentado na Figura 1.4. Isso mostra que 1.59 pode ser muito útil, não somente para cálculos numéricos, mas oferecendo uma alternativa para o ensino do fator de compressibilidade em sistemas descritos pela equação de van der Waals.

1.8 Conclusões

As expressões estabelecidas por Cardano e usadas no presente trabalho são extremamente fáceis de serem utilizadas, envolvendo somente substituições elementares. Além do método de Cardano, as soluções com funções hiperbólicas, mostram-se eficazes na determinação da raiz real das equações cúbicas. Isso indica que o método de Cardano e funções hiperbólicas podem ser usados em cursos introdutórios de química como, por exemplo, no estudo das titulações. Mostra-se neste trabalho uma estratégia de cálculo exato e relativamente simples para a resolução do problema das titulações sem o uso de aproximações/verificações da acurácia da solução matemática. Os resultados obtidos com tais metodologias de cálculo, mostraram-se capazes de reproduzir o formato exato das curvas de titulação apresentadas em livros texto e naturalmente nos revelam conceitos importantes como, por exemplo, o efeito tampão e a visualização da faixa de viragem do

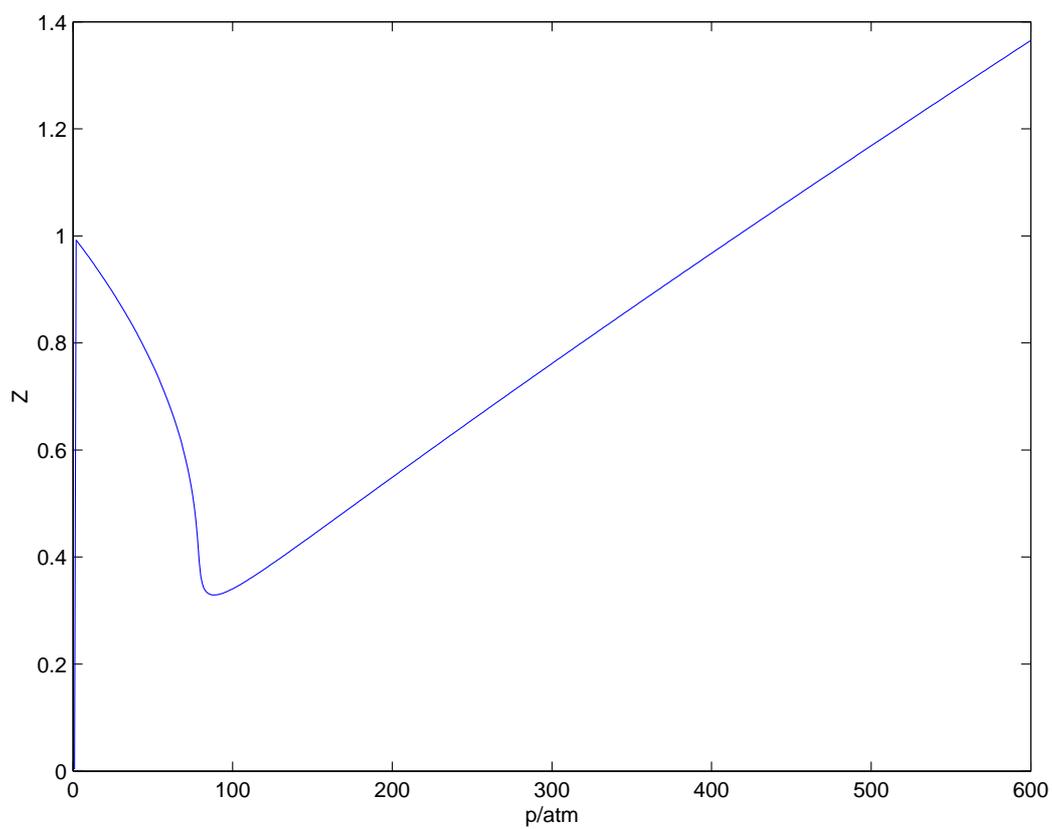


Figura 1.4: Fator de compressibilidade de van der Waals para a molécula de CO_2 em $T = 310$ K

indicador a ser utilizado.

Os métodos de resolução aqui apresentados podem ser usados nos cursos introdutórios de físico-química, tanto no cálculo numérico ou na solução analítica. Por exemplo, o fator de compressibilidade obtido de forma analítica pode ser usado para se estabelecer a curva do fator de compressibilidade em função da pressão, resultado normalmente apresentado somente na forma gráfica.

O cálculo do volume na equação de van der Waals foi feito na região abaixo e acima da temperatura crítica, tomando a molécula de CO_2 como protótipo. Desses volumes obtidos e para temperatura acima da crítica, calculou-se o fator de compressibilidade. Com um resultado da procura por soluções analíticas para o volume foi possível estabelecer uma expressão analítica para o fator de compressibilidade.

As expressões estabelecidas por Cardano e usadas no presente trabalho são extremamente fáceis de serem utilizadas, envolvendo somente substituições elementares. Isso indica que o método de Cardano pode ser usado em cursos introdutórios de físico-química, tanto no cálculo numérico ou na solução analítica. Por exemplo, o fator de compressibilidade obtido de forma analítica pode ser usado para se estabelecer a curva do fator de compressibilidade em função da pressão, resultado normalmente apresentado somente na forma gráfica.

Capítulo 2

Máxima Absorção Ressonante em Espectroscopia Mössbauer

2.1 O Fenômeno Físico da Ressonância

Conceitualmente abordado sob diversas formas no ensino de física elementar, o fenômeno de ressonância tem analogias clássicas mais frequentes em eletricidade, em acústica ou mecânica [13]. Mas a ressonância está ainda relacionada a muitos outros fenômenos cotidianos, como a variação de cores na natureza, o funcionamento de controles remotos e a altura das ondas do mar.

Em eletricidade, constam as conhecidas experiências de Nikola Tesla (1856-1943), no desenvolvimento do transformador de ressonância (bobina Tesla), que consiste de um circuito oscilador primário, com um capacitor de alta tensão e um indutor de alta tensão [14]. Na medida em que a corrente em alta tensão e alta frequência oscila no indutor primário das bobinas Tesla, o campo eletromagnético resultante envolve a bobina de alta tensão secundária e gera uma corrente elétrica em alta frequência e alta tensão, na bobina secundária. Uma série de materiais educacionais de livre acesso público, disponíveis na internet, oferecem demonstrações prático-didáticas de experiências com construção e testes de funcionamento da bobina de Tesla.

A ressonância sonora é mais frequentemente demonstrada com um diapasão, um dispositivo muito usado na afinação de instrumentos musicais. Há por exemplo descrição geral

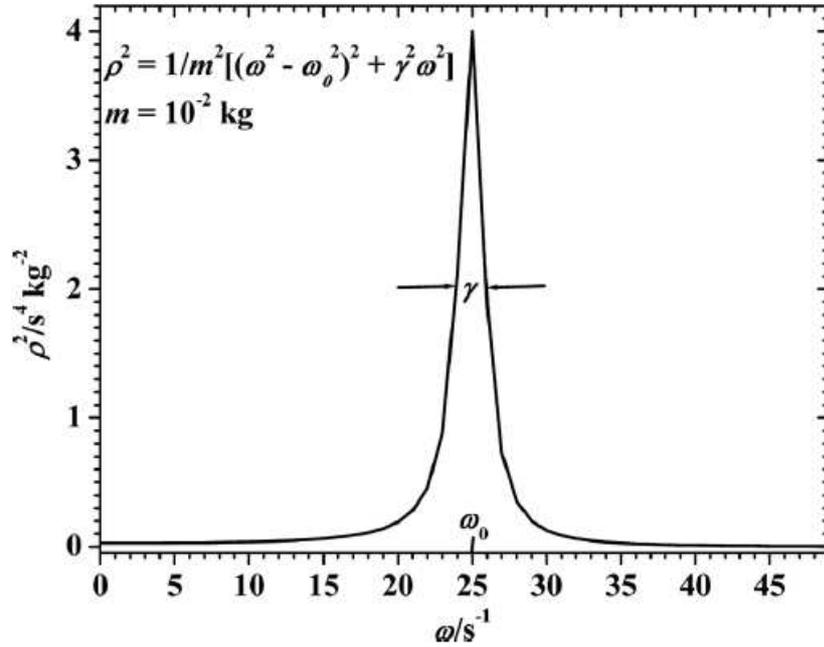


Figura 2.1: Curva Lorentziana do fator de ampliação (ρ^2), em relação à frequência ω , de oscilação do sistema.

da física do violino onde se analisa os conceitos que lhes dão sustentação física, sendo a ressonância acustiva da caixa do violino discutida fazendo-se um paralelo entre osciladores, mecânico, elétrico e acústico [15]. Também de forma simples já se utilizou uma corda de contrabaixo com propósito semelhante. [16]

O fenômeno de ressonância mecânica pode ser analisado como a experiência com um pêndulo de massa m , em que o impulso oscilatório tem de estar em fase e na mesma frequência dos movimentos harmônicos lineares de impulsão à oscilação do sistema (ω), para que a energia seja transferida. A quantidade de oscilação seria dada pela força F multiplicada por um fator ρ ; γ é um fator de amortecimento, que é expressa pela largura de linha de ressonância (figura 2.1)[17]

$$\rho^2 = \frac{1}{m^2 [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]} \quad (2.1)$$

Vale a pena destacar que a curva descrita por esta função é conhecida como Lorentziana. Um dos exemplos clássicos análogos, dos comumente usados na ilustração do princípio físico do fenômeno da ressonância mecânica, é o sistema pendular simples, cotidiano,

de criança em um balanço de parque de diversão. O arranjo consiste de uma corda fixada em um suporte alto e um assento. Para balançar em amplitude maior e alcançar mais altura, em relação ao solo, uma criança deve auto-impulsionar o movimento em determinado ritmo, em sincronia com o movimento de oscilação do balanço. De um agente externo, uma pessoa pode também transferir harmonicamente trabalho muscular, na frequência e na fase de oscilação do balanço, para alcançar a amplitude máxima. É a condição de ressonância. Se houver diferença de frequência ou de fase ou as duas condições, simultaneamente, na impulsão (pelo agente externo), em relação ao sistema (balanço), o trabalho transferido é menor e a energia alcançada pelo sistema diminui; no limite, a amplitude é menor e o movimento pendular pode mesmo parar, por cessar completamente a transferência ressonante de trabalho mecânico.

Na escala atômica, prevalecem os argumentos quânticos, para descrever-se a transferência ressonante de energia de um sistema no estado energeticamente excitado, que decai e emite um fóton, para um sistema de mesma natureza física, no estado fundamental [18]. A energia de um nível excitado tem largura (γ) dada pelo princípio da incerteza de Heisenberg.

$$\Gamma \times \tau > \hbar \quad (2.2)$$

em que Γ tem o sentido da incerteza do valor determinado da energia; τ , o tempo de existência do estado excitado, que decai ao nível fundamental, correspondente à incerteza do valor determinado do tempo e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; h =constante de Planck.

O propósito deste trabalho é apresentar desenvolvimentos algébricos didaticamente alcançáveis por não especialistas em espectroscopia e por estudantes, para mostrar que a largura de linha de ressonância é o dobro da largura natural da linha de energia do nível excitado, em um sistema atômico. A espectroscopia nuclear será o caso em foco deste estudo.

2.2 O Efeito Mössbauer

O Efeito Mössbauer fundamenta-se no princípio de que os núcleos emissores de radiação gama e os núcleos que absorvem não estão livres, e sim presos em um cristal [19]

A absorção ressonante de raios gama por emissões livres de recuo nuclear (efeito Mössbauer) foi descoberta, em 1957, pelo físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer (1929-2011), em seu trabalho de tese de doutorado, sob orientação do Professor Maier Liebnitz em Heidelberg, na Alemanha ([20],[21],[22]).

Até a década de 1950 não se havia vislumbrado como estabelecer uma ligação, experimentalmente fundamentada, entre o fenômeno da ressonância óptica e da ressonância nuclear. O segundo efeito era de difícil observação, devido ao recuo do núcleo, durante a emissão e a absorção ([23],[24]). A contribuição decisiva de Rudolf Mössbauer foi desenvolver um sistema, no qual se confirmou experimentalmente, que um átomo dentro de uma rede cristalina poderia emitir radiação gama sem que, necessariamente, o processo ocorra com perda de energia devido ao recuo na emissão de radiação gama [25]. Há exemplos que são amplamente usados na literatura, como analogia para o efeito Mössbauer [26]. Um dos mais clássicos é o disparo de um projétil por um canhão livre, ou seja, não está preso em uma base e, por esse fato, sofre recuo durante o disparo. Quando o canhão está fixado em uma base, que absorve o recuo durante o disparo, reduz-se consideravelmente a perda de energia do projétil durante o disparo. Outra analogia que se pode fazer é o exemplo de uma pessoa que se encontra dentro de um barco, em repouso, num lago. Quando a pessoa salta em direção ao cais, o barco sofre um deslocamento no sentido contrário do salto. Quando o lago está congelado, como o barco está preso ao gelo, não ocorrerá recuo se a pessoa executa o mesmo salto [27].

Uma vantagem muito importante que justifica a utilização da espectroscopia Mössbauer em áreas como química, física, mineralogia, geologia, arqueologia, biologia e medicina é o fato da técnica ser definitivamente muito seletiva em relação ao elemento químico, e de grande precisão - por ser possível detectar transições nucleares extremamente pequenas

[[28], [29]]. Nos dias de hoje, a Espectroscopia Mössbauer é bastante utilizada para estudo de ligações químicas, estruturas moleculares, distribuição de carga eletrônica em torno dos átomos, determinação de parâmetros nucleares como o spin etc ([30],[31],[32]).

2.3 A Absorção e Emissão de Radiação Gama

Um núcleo no estado intermediário de uma desintegração radioativa pode apresentar vários estados [33]. Tais estados, porém, são instáveis, pois o núcleo decai ao estado fundamental, emitindo um fóton, por emissões de partículas ou por radiação eletromagnética [34].

A possibilidade de excitar um átomo que se encontra no estado fundamental E_f para um estado excitado E_e através da incidência de radiação com frequência ν_0 que corresponde à transição óptica entre esses dois estados é conhecida desde a experiência Robert Williams Wood, em 1904, na qual com o uso de vapores de sódio demonstrou a absorção óptica ressonante para níveis eletrônicos ([35],[36],[37]).

Na espectroscopia Mössbauer, a mesma lógica dos estudos de Robert Wood é seguida, mas no lugar de transições eletrônicas trabalha-se com transições entre níveis de energia dos núcleos com emissão e absorção de radiação gama.

Quando no estado fundamental, um núcleo pode absorver radiação gama se a energia do fóton gama que incide sobre ele for exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. O quantum de energia emitido é igual à diferença entre o dois estados $E_0 = E_e - E_f$; nesse caso, a excitação do núcleo para o estado mais energético tem grande probabilidade. O estado excitado, em um tempo extremamente pequeno, retorna para o estado fundamental, com emissão de radiação.

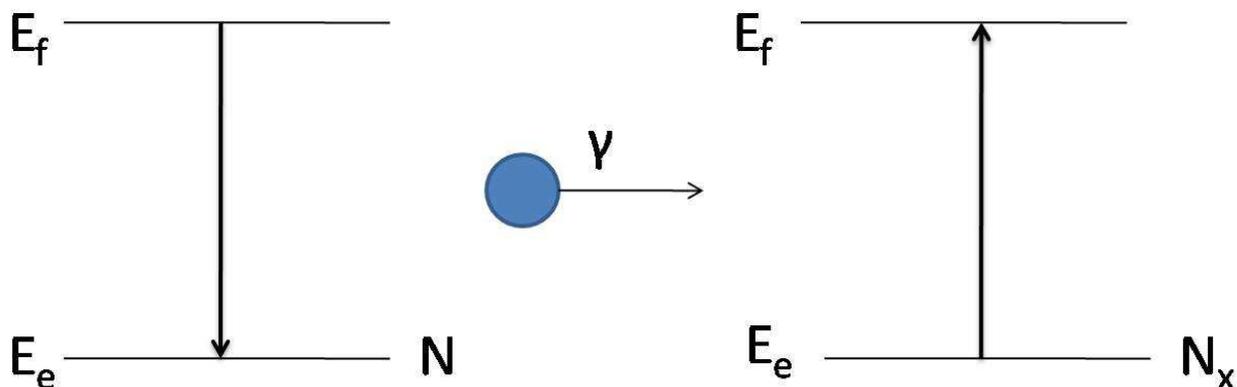


Figura 2.2: Emissão pelo núcleo N e absorção pelo núcleo N_x do fóton γ

2.4 Condições para Ocorrência do Efeito Mössbauer

O raio gama emitido do núcleo da fonte radioativa pode ser ressonantemente absorvido por um núcleo da mesma espécie, que, numa experiência, é a amostra do material que está sendo analisado. Quando o emissor decai, emitindo um fóton com a energia necessária e suficiente para excitar o absorvedor, ocorre o que é denominado de "absorção ressonante nuclear" ou, efeito Mössbauer. O processo descrito é de difícil detecção, pois o estado excitado tem uma largura de linha bem estreita [38].

A amostra sob a qual incide a radiação deve conter átomos do mesmo elemento para que o fenômeno possa ser observado. Essa necessidade é baseada na experiência clássica de Wood em ressonância óptica: átomos se comportam como osciladores de frequências perfeitamente definidas nos processos de emissão e absorção da luz [39].

Para facilitar a detecção, no lugar de fontes de emissão gama (espectro de energia contínua), busca-se incidir os fótons gama para a absorção, utilizando-se núcleos idênticos aos que absorvem a radiação gama, pois assim a absorção e a emissão serão mais intensas [40].

Outra exigência, para a amostra absorvedora da radiação gama, é que ela tenha pequena espessura para que a quantidade de radiação transmitida seja significativa. Há necessidade, para uma escolha acertada da espessura, fazer algumas análises relativas à concentração na amostra dos núcleos absorvedores e emissores, a seção de choque e a fração de emissões livres de recuo.

Para que o efeito de Mossbauer ocorra, a radiação necessariamente terá frequência γ_0 , e a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do processo será expressa pela equação de Planck $E_e - E_f = E_0 = \frac{hc_0}{\lambda}$, onde h (constante de Planck), c (velocidade da luz no vácuo), λ o comprimento de onda e ν a frequência de radiação.

2.5 Energia de Recuo

A energia do fóton gama emitida numa transição do estado de maior energia para o de menor, E_γ , difere de E_0 , pois o núcleo sofrerá recuo ao emitir esse fóton, figura 2.3. Uma quantidade de movimento igual e oposta na emissão é comunicada ao núcleo, e a conservação do momento exige que o momento do fóton gama tenha a mesma magnitude, mas com sinal oposto ao momento do núcleo, $-p_N = p_\gamma$. Essa quantidade de movimento imposta ao núcleo que, inicialmente estava em repouso, faz com que o fóton possa não ter mais energia suficiente para excitar o núcleo absorvedor. A quantidade de movimento do fóton é expressa pela equação:

$$p = mv = hk = \frac{E_\gamma}{c_0} \quad (2.3)$$

Pelas leis da conservação da energia para emissão pode-se representar, por agora, de forma geral a energia E_0 como sendo

$$E_0 = E_\gamma + E_R \quad (2.4)$$

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{E_\gamma^2}{2mc_0^2} \quad (2.5)$$

$$E_\gamma = E_0 - \frac{E_\gamma^2}{2mc_0^2} \quad (2.6)$$

Considerando a energia de recuo pequena em relação à E_0 ; sendo, $E_\gamma < E_0$, $E_R \ll E_\gamma$ e, por causa da grande massa do núcleo, nós podemos escrever em uma aproximação não relativística $E_R \approx \frac{E_\gamma^2}{2mc_0^2}$.

Para tornar mais simples a realização do cálculo da energia de recuo, também pode-se utilizar a fórmula $E_R/eV = 0,537 \frac{E^2/keV}{M/gmol^{-19}} \times 10^{-3}$

A seguir são fornecidos alguns valores de energia envolvida no recuo durante emissão de

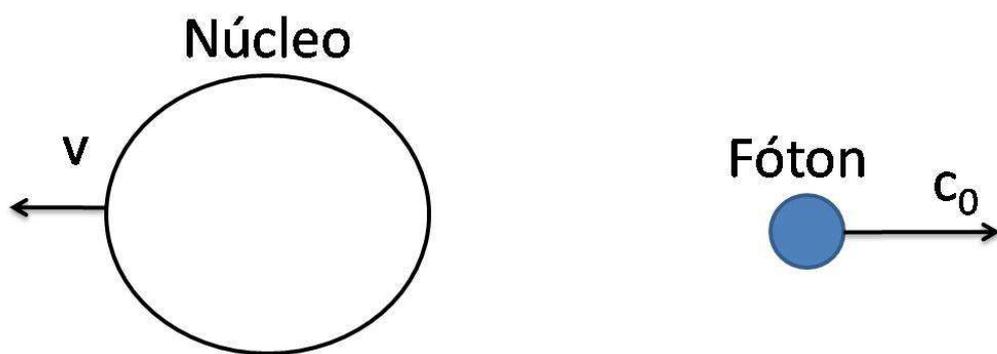


Figura 2.3: Emissão de um fóton pelo núcleo. Uma fração da energia do fóton é transferida para o núcleo

radiação.

Raia amarela do sódio.

$$\lambda = 289,3nm$$

$$E_0 = 3,37 \times 10^{-19} J \approx 2,1eV$$

$$E_R = 1,03 \times 10^{-10} eV$$

Estanho 119 transição 3/2 para 1/2.

$$E_0 = 23,8 \times 10^3 eV$$

$$E_R = 2,55 \times 10^{-3} eV$$

Ferro 57 transição 3/2 para 1/2. $E_0 = 14,4129 \times 10^3 eV$

$$E_R = 1,956 \times 10^{-3} eV$$

2.6 Máxima Absorção Ressonante

A máxima absorção ressonante ocorre na condição em que as linhas espectrais para os processos de emissão e absorção estão centradas na mesma posição de energia, isto é, E_0 . A diferença de energia E_0 deve ser exatamente a mesma para os dois sistemas, emissor e absorvedor, a fim de que ocorra a transferência ressonante do fóton para excitação ressonante. As linhas de emissão e absorção apresentam a forma de uma lorentziana, com largura máxima natural Γ_n . Quando há coincidência dos centróides das funções lorentzianas, a absorção será máxima. Se uma das linhas é deslocada a sobreposição será menor, a absorção será menor e a velocidade de contagem no detector será aumentada. Verifica-se, experimentalmente, que a linha de transmissão também é uma lorentziana, mas com largura $\Gamma_r = 2\Gamma_n$ (figura 2.4). Essas linhas demonstrando o fenômeno descrito são apresentadas de forma clara mostrando todas as etapas de formação do espectro de transmissão Mössbauer. A observação da forma de linha por meio da observação da intensidade do fóton transmitido como uma função da velocidade da fonte é fundamental para os experimentos Mössbauer.

Dos argumentos da teoria quântica, o formato da linha de energia, de emissão ou absorção,

de um estado excitado tem o perfil uma lorentziana ou uma curva de Breit- Wigner [41]. Sem levar em consideração os fatores de normalização a função de Lorentz tem a forma expressa pela equação:

$$W(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 + (E - E_0)^2} \quad (2.7)$$

Em que $W(E)$, é o valor da função da energia E , e Γ_n é a largura da função na metade da altura máxima e representa a largura de linha do nível de energia natural e E_0 é o valor médio central no ponto máximo de $W(E)$. Realmente, a largura natural da linha e o tempo de vida média τ , de um estado excitado decaindo por emissão de um fóton, são fisicamente relacionados, de acordo com princípio da incerteza de Heisenberg.

$$\Delta E \times \Delta t > \hbar \quad (2.8)$$

Onde ΔE é a incerteza do valor da energia e, Δt a incerteza na determinação do tempo associado ao evento quântico; $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck. Se a magnitude de Δt é tomado como tempo médio de vida de um nível de energia, a equação 2.6 leva, no limite inferior da desigualdade, a incerteza da energia correspondente, que significa a largura natural da linha de energia, Γ_n .

$$\Gamma_n \times \tau = \hbar \quad (2.9)$$

Também das considerações da eletrodinâmica quântica, a seção de choque ressonante (σ), ou a intensidade que corresponde ao desaparecimento do estado inicial, para um sistema emissor(s)-absorvedor(a), ambos com a mesma energia de transição, E_γ , de comprimento de onda λ , entre um estado excitado com spin I_e e energia E_e e um estado fundamental com I_g e E_g é dada pela convolução do perfil da seção de choque efetiva [42]

$$\sigma_0 = \frac{\lambda (2I_e + 1)}{8\pi (2I_g + 1)} \quad (2.10)$$

com a lorentziana tem-se a função de Breit-Wigner

$$\sigma_0 = \frac{\lambda (2I_e + 1)}{8\pi (2I_g + 1)} \left[\frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (E - E_0)^2} \right] \quad (2.11)$$

Margulies e Ehrman [43] trabalharam com esta convolução, para muitas condições experimentais envolvendo a ressonância gama e mostraram que em arranjo de fonte, suficientemente fina, e na condição em que $\Gamma_s = \Gamma_a = \Gamma_n$ o perfil de ressonância é realmente representado por uma curva Breit-Wigner com largura de linha ressonante $\Gamma_r = 2\Gamma_n$. No entanto o caminho dedutivo não é diretamente alcançável e possui argumentos complexos.

2.7 O Problema da Convolução de Lorentzianas

O seguinte problema é proposto: a soma de duas lorentzianas, no ponto de interseção, é ainda uma Lorentziana, mas com largura igual a 2Γ , quando a variável independente é E_0 .

O propósito deste trabalho é apresentar desenvolvimentos algébricos didaticamente alcançáveis por não especialistas em espectroscopia e por estudantes, para mostrar que a largura de linha de ressonância é o dobro da largura natural da linha de energia do nível excitado, em um sistema atômico. Vale ressaltar que tal prova não é demonstrada nos livros texto, ou seja, os autores apenas afirmam a resposta do problema sem uma demonstração formal e quando demonstram, utilizam uma matemática sofisticada que nem sempre é compreensível a um leitor com menor nível de conhecimento matemático.

A seguir, são apresentados três caminhos de demonstração da premissa inicial, formalmente, $\Gamma_r = 2\Gamma_n$

2.7.1 Demonstração I

Para ilustrar a prova, a Eq. 2.6 será simplificada representada por:

$$f(x) = \frac{1}{1 + (x - a)^2} \quad (2.12)$$

Fazendo-se, arbitrariamente, $\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 = 1$, a largura a meia altura vale $\Gamma_n = 2$ e a função está centrada em a . Para se encontrar a interseção entre as lorentzianas, podem-se considerar as duas funções na forma

$$g(x) = \frac{1}{1+x^2} \quad (2.13)$$

$$f(x) = \frac{1}{1+(x-a)^2} \quad (2.14)$$

No ponto em que

$$g(x) = f(x), \frac{1}{1+x^2} = \frac{1}{1+(x-a)^2}, (x-a)^2 = x^2, x^2 - 2ax + a^2 = x^2; 2ax = a^2, x_c = \frac{a}{2} \text{ Portanto,}$$

$$f(x_c) = \frac{1}{1+(x_c-a)^2} = \frac{1}{1+(a/2-a)^2} = \frac{1}{1+(a/2)^2} = \frac{4}{4+a^2} \quad (2.15)$$

O resultado é independente de um valor específico de a . Portanto, a análise para outras interações pode ser feita simplesmente variando-se a na Eq. 2.7.1, para resultar em

$$f(a) = 2 \times \frac{4}{4+a^2} \quad (2.16)$$

Isso conclui a prova, pois o resultado da soma das interseções entre as duas Lorentzianas, para diferentes centros, é ainda uma Lorentziana, com largura à meia altura igual a $\left(\frac{\Gamma_f}{2}\right)^2 = 4$, isto é, $\Gamma_f = 4$, como $\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 = 1$, ou seja, $\Gamma_r = 2\Gamma_n$.

2.7.2 Demonstração II

A lorentziana

$$W(E) = \frac{\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2}{\left(\frac{\Gamma_n}{2}\right)^2 + (E - E_0)^2} \quad (2.17)$$

pode ser abreviadamente reescrita como

$$f(x) = \frac{A}{1+h(x-x_0)^2} \quad (2.18)$$

Considerando que exista uma lorentziana se transladando da direita para a esquerda, Lorentziana de Absorção f_{em} , e um lorentziana se translado da esquerda para a direita,

Lorentziana de Emissão f_{ab} , haverá um instante em que as mesmas irão se interceptar.

A lorentziana da direita pode ser descrita por:

$$f_{em}(x) = \frac{A}{1 + h(x - m)^2} \quad (2.19)$$

já a lorentziana da esquerda por:

$$f_{ab}(x) = \frac{A}{1 + h(x - p)^2} \quad (2.20)$$

Igualando as duas temos o ponto de interseção, que será:

$$x = \frac{m + p}{2} \quad (2.21)$$

substituindo em qualquer uma das lorentzianas temos:

$$f(x) = \frac{4A}{4 + (p - m)^2} \quad (2.22)$$

, comparando esse resultado com 2.7.2 percebe-se que:

$$\Gamma_{novalorentziana} = 2\Gamma_{velhalorentziana} \quad (2.23)$$

O que demonstra o nosso resultado: a sobreposição de duas lorentzianas de largura Γ é outra lorentziana com largura 2Γ

2.7.3 Demonstração III

Por um caminho formalisticamente mais completo, pode-se obter uma terceira confirmação, a partir da integral de convolução da Lorentziana pela mesma função Lorentziana Breit-Wigner. Pode-se mostrar [25] quando um feixe de partículas incidentes de intensidade I_0 atravessa um meio material de espessura t , no qual, parte do feixe é absorvido ou espalhado. O feixe emergente terá intensidade dada por:

$$I(E_v, E_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0 \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[(E - E_v)^2 + (\Gamma/2)^2]} e^{-\sigma \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2]} \frac{\rho t N_0}{W}} dE \quad (2.24)$$

Em que $I(E_v, E_0)$ representa a distribuição de energia do feixe que emerge do material absorvente como uma função da distribuição de energia E_v da fonte, e distribuição de

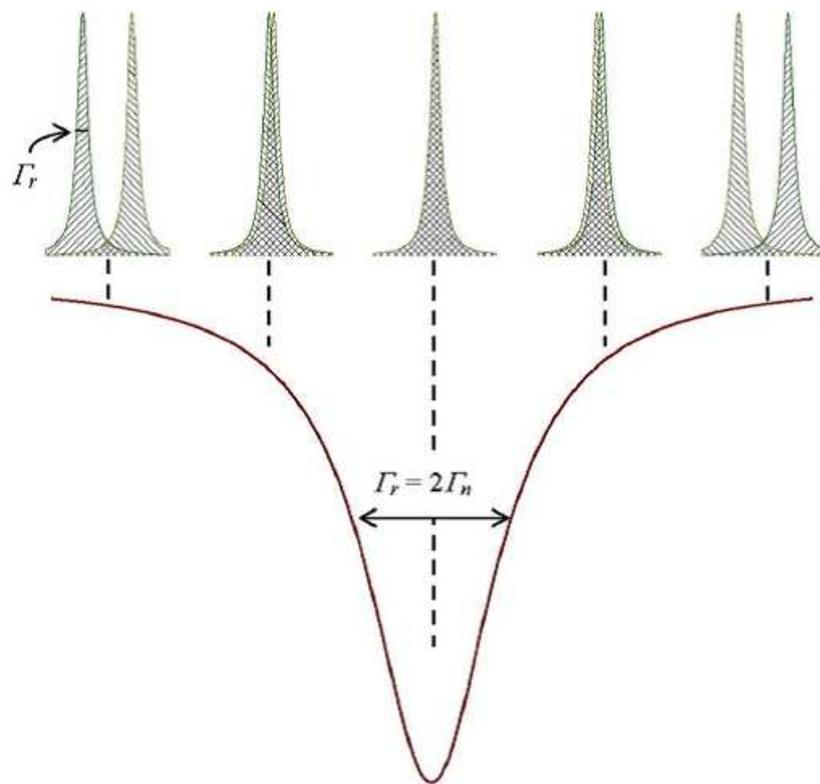


Figura 2.4: Figura mostrando a lorentziana de 2Γ em vários centros diferentes

energia do absorvedor E_0 . Esta integral terá um máximo quando estas duas energias são as mesmas, e este é realmente o caso, pois em Mössbauer temos absorção ressonante.

Em espectroscopia Mössbauer usa-se como amostra um absorvente fino, afim de evitar o bloqueio da radiação, portanto, nessa situação tem-se que $\alpha = \frac{\sigma_0 \rho t N_0}{W} \ll 1$, portanto, podemos fazer a seguinte aproximação de primeira ordem na exponencial. Isso resulta em uma outra integral cujo resultado será:

$$I(E_v, E_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0 \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[(E - E_v)^2 + (\Gamma/2)^2]} e^{-\sigma \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2]} \frac{\rho t N_0}{W}} dE \approx \frac{\Gamma^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{[(E - E_v)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2] [(E - E_0)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2]} \quad (2.25)$$

2.7.4 Resolução da Integral

A integral a ser resolvida pode ser reescrita utilizando frações parciais da seguinte maneira:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{[(x - a)^2 + c^2] [(x - b)^2 + c^2]} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Ax + B}{(x - a)^2 + c^2} dx + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Ex + F}{(x - b)^2 + c^2} dx \quad (2.26)$$

os coeficientes podem ser obtidos pela regra de Cramer, cujo resultado será:

$$A = -\frac{2}{(a - b) [(a - b)^2 + 4c^2]} \quad (2.27)$$

$$B = \frac{(2a - b)^2 - a^2}{(a - b)^2 [(a - b)^2 + 4c^2]} \quad (2.28)$$

$$E = \frac{2}{(a - b) [(a - b)^2 + 4c^2]} \quad (2.29)$$

$$F = \frac{(a - 2b)^2 - b^2}{(a - b)^2 [(a - b)^2 + 4c^2]} \quad (2.30)$$

o resultado da integral, obtido através de substituição trigonométrica, será:

$$\frac{Aa + B}{c} \operatorname{atan} \left(\frac{x - a}{c} \right) + A \ln \left| \frac{\sqrt{(x - a)^2 + c^2}}{c} \right| + \frac{Eb + F}{c} \operatorname{atan} \left(\frac{x - b}{c} \right) + E \ln \left| \frac{\sqrt{(x - b)^2 + c^2}}{c} \right| \Bigg|_{-\infty}^{\infty} \quad (2.31)$$

Substituindo os limites inferior e superior da integral e simplificando, obtém-se:

$$\frac{\pi}{c} [A(a-b) + B + F] = \frac{2\pi}{c [(a-b)^2 + (2c)^2]} \quad (2.32)$$

assim:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{[(x-a)^2 + c^2][(x-b)^2 + c^2]s} = \frac{2\pi}{c [(a-b)^2 + (2c)^2]} \quad (2.33)$$

portanto:

$$\frac{\Gamma^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{[(E - E_v)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2][[(E - E_o)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2]]} = \frac{\Gamma}{\pi [(E_v - E_o)^2 + (\Gamma)^2]} \quad (2.34)$$

A análise desta integral nos mostra que no integrando há uma combinação de duas lorentzianas de largura $\frac{\Gamma}{2}$. Já o resultado da integração também é outra lorentziana, porém, com largura Γ . Dessa maneira prove-se que a combinação de duas lorentzianas gera outra lorentziana com largura duas vezes maior, Um importante resultado que é apenas mencionado nos livros, sem nenhuma demonstração rigorosa.

2.8 Conclusões

Em um sólido, a fonte, emissora, e a amostra, absorvedora da radiação gama, a energia de recuo pode ser desprezada para uma fração considerável das emissões na condição em que o núcleo não tem liberdade suficiente para recuar. O Momentum é transferido à rede como um todo, não mais ao sistema do núcleo atômico individual. Mostrou-se por argumentos algébricos, que a convolução de duas lorentzianas, na absorção ressonante da radiação gama (efeito Mössbauer), leva a uma lorentziana com largura equivalente à soma das larguras naturais das linhas dos níveis de energia, de mesma natureza, do emissor e do absorvedor. São apresentados aqui, três caminhos formalisticamente independentes, para a demonstração da premissa inicial, $\Gamma_r = 2\Gamma_n$.

Capítulo 3

Problemas Inversos

3.1 Introdução

Problemas que buscam determinar a causa (desconhecida) de um (dado) efeito medido ou observado, apresentam aplicações nas mais variadas áreas da ciência.

Encontra-se exemplos em imagens médicas: tomografias ([47], [58], [59], [49]), eletrocardiologia e ultrassom ([56], [57], [61]); em geofísica e ciências ambientais: explorações sísmicas ([54], [61]), detecção de depósito de petróleo, sedimentos e outras riquezas, monitoramento de poluentes no subsolo ([48], [50], [63]); em engenharia: testes não-destrutivos em componentes (semi-condutores em nanotecnologia) ([45], [46], [48], [52], [62]); além de aplicações na física ([55], [60]), química ([48], [51], [62], [49]), biologia ([53], [63]), finanças quantitativas ([52]), etc.

Problemas deste tipo, ou seja, aqueles que buscam determinar causas (desconhecidas) a partir de efeitos (conhecidos) observados, são denominados problemas inversos. Tais problemas tem atraído o interesse de pesquisadores das mais diferentes áreas do conhecimento, motivados em entender o estado passado de um sistema a partir de observações atuais, como exemplo: um cientista climático buscando entender como ocorreram, no passado, certas mudanças climáticas a partir de medidas feitas na atualidade (uma relação de causa e efeito), ou a busca da compreensão do comportamento futuro de um sistema a partir dos estados atuais. Um outro exemplo seria o de um químico estudando a velocidade que ocorrerá uma dada reação, a partir de parâmetros atuais (outra relação de causa



Figura 3.1: Representação esquemática de um problema direto/inverso

e efeito). Ambas motivações envolvem problemas que podem ser descritos por modelos matemáticos.

Matematicamente pode-se, em geral, postular a existência de 2 tipos de problemas: Os problemas diretos e os inversos. Tal classificação fica melhor compreendida ao se analisar a figura 3.1

O problema direto. Dados as entradas (causa) e o sistema de parâmetros, determinar a saída do modelo (efeito).

O problema inverso. Esse pode aparecer de duas formas:

- 1) *O problemas de reconstrução:* dado o sistema de parâmetros e observado a saída (efeito), encontrar que entrada (causa) corresponde a saída.
- 2) *O problema de identificação:* dados as entradas (causa) e saídas (efeito), determinar o sistema de parâmetros que relaciona a entrada a saída.

De um modo geral, a descrição matemática de problemas diretos-inversos pode ser feita através de notação matricial. Um problema direto pode ser representado, em tal notação, como:

$$Kf = g \tag{3.1}$$

em que g representam os dados de saída do modelo em estudo, geralmente a variável que estamos calculando com finalidade de comparar com os dados experimentais, f representa dados internos do modelo, o qual geralmente não é acessível por medidas diretas, e K é o modelo que conecta g e f . No problema direto do espalhamento quântico, por exemplo, g seria os dados de seção de choque, f a função energia potencial e K o modelo fornecido pela mecânica quântica.

Quando temos um problema bem colocado, o problema inverso pode ser facilmente obtido

calculando-se:

$$f = K^{-1}g \quad (3.2)$$

A definição de problema bem colocado foi proposta em 1932 pelo matemático francês Jacques Hadamard [64]. Segundo ele, o mesmo deve satisfazer os três requisitos:

- a) Existe solução;
- b) A solução é única;
- c) A dependência de f com g é contínua.

Portanto, quando um problema não satisfaz a um desses requisitos ele é considerado mal colocado.

Em problemas mal colocados a inversão por 3.2 não dá bons resultados, pois a matriz K representa a discretização de um operador contínuo, portanto, a matriz inversa K terá elementos numericamente maiores que os da matriz original. Caso g apresente erros experimentais os mesmos serão aumentados fazendo a solução do problema oscilar muito em torno da verdadeira solução.

3.2 Histórico dos Problemas Inversos

O primeiro problema inverso, do qual se tem relato histórico, é atribuído a Platão. Platão propôs no seu livro VII, do diálogo "República", o problema da reconstrução da realidade através da observação da imagem de objetos ou de pessoas, pelas sombras projetadas na penumbra de uma caverna. A intenção de Platão com tal problema não tinha nenhuma relação com a matemática, seu objetivo era apenas promover uma discussão filosófica sobre o assunto, entretanto, ao formular tal problema Platão de certa forma elaborou o primeiro problema inverso da história que se tem conhecimento.

3.2.1 O Problema de Eratóstenes

O primeiro problema inverso, de caráter matemático, talvez tenha sido proposto por Eratóstenes em 200 a.C. Eratóstenes propôs o problema da determinação do raio da terra a partir de medições, feitas em duas cidades, do tamanho da sombra de um bastão (ao meio dia do dia mais longo do ano), e do conhecimento da distância entre essas cidades. Eratóstenes imaginou a terra com uma grande esfera e decidiu fatiá-la em frações iguais. Sabendo-se a quantidade de frações e o comprimento do arco de cada fração ele poderia, por simples multiplicação, obter o perímetro da terra e, desta forma, o raio.

O problema era descobrir quantas frações seriam necessárias. Eratóstenes sabia que uma circunferência tem 360 graus e que, se ele descobrisse o ângulo de uma dessas frações, bastaria dividir 360 graus por este ângulo, encontrando assim o número de frações. Usando sua imaginação ele considerou que uma destas frações seria o arco que liga Alexandria até Siena, uma cidade localizada ao sul do Egito. Se de certa forma ele conseguisse medir a distância entre as duas cidades e o ângulo interno do arco que ligas as mesmas, ele conseguiria resolver o problema. Mas, naturalmente, lhe surgiu outra pergunta: como medir este ângulo?

Eratóstenes era uma pessoa de curiosidade bastante aguçada, gostava de ouvir sobre o que as pessoas discutiam entre si e, certa vez, ouviu de viajantes de uma caravana que passavam pela sua cidade que em Siena no dia 21 de junho, ao meio dia, o sol incidente em um determinado poço da cidade não projetava nenhuma sombra, enquanto, em Alexandria no mesmo dia e no mesmo horário havia projeção de sombra. Ouvindo este relato Eratóstenes percebeu que poderia utilizar a sombra do sol para determinar o ângulo que necessitava. Desta forma, ele saiu de onde estava no dia 21 de junho e foi lá em Alexandria medir o tamanho da sombra ao meio dia, sabendo-se que ao mesmo tempo em Siena, não havia nenhuma sombra sendo projetada [65].

No seu experimento, Eratóstenes colocou uma haste na vertical, conforme mostrado nas figuras 3.2 e 3.3

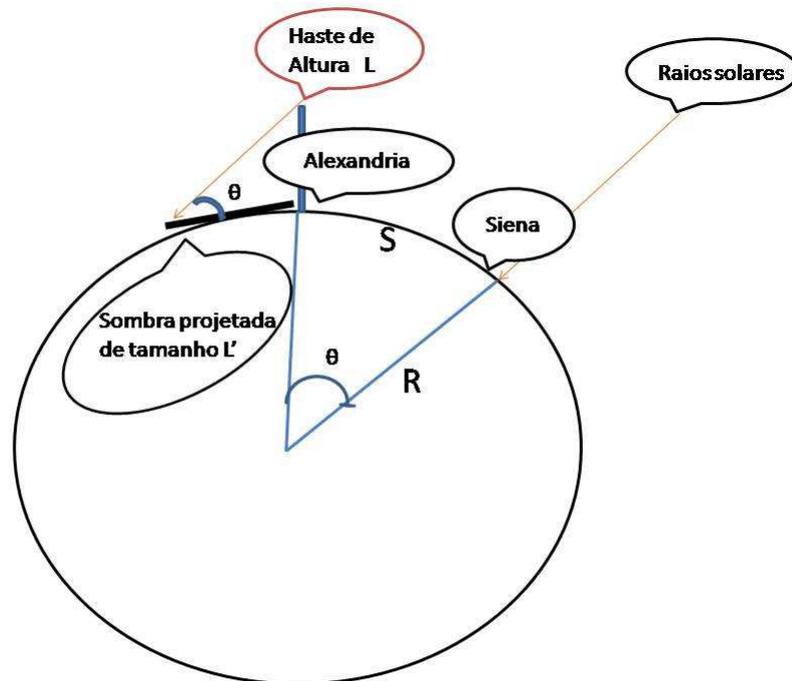


Figura 3.2: A figura mostra o arco formado entre as cidades de Siena e Alexandria e o método utilizado por Eratóstenes para medir o ângulo entre as cidades

Utilizando trigonometria, Eratóstenes pode calcular o ângulo, utilizando a seguinte expressão

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{L}{L'} \quad (3.3)$$

Depois de realizar suas medidas, concluiu que o ângulo formado era de $7,2^\circ$. Após a determinação do ângulo ele dividiu 360 por 7,2, que deu como resultado 50, ou seja, ele sabia que era necessário 50 frações iguais a esta para formar a circunferência da terra.

O problema estava parcialmente resolvido, porém, ainda restava determinar o comprimento do arco formado entre as Cidades de Alexandria e Siena. Inicialmente Eratóstenes tentou fazer essa medida com camelos, mas eles se mostravam um grande problema.

Os camelos eram o principal meio de transporte da sua região e Eratóstenes tinha planejado medir a distância entre as cidades marcando o tempo que os mesmos levariam para ir de uma cidade a outra. Pensava que esses animais seriam ideais para essa finali-

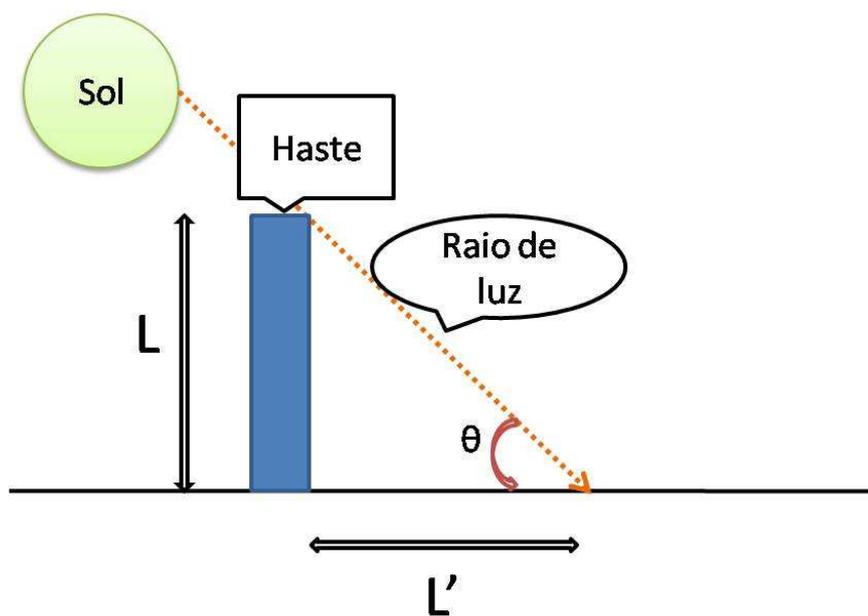


Figura 3.3: Representação esquemática do experimento de Eratóstenes. Utilizando trigonometria foi possível obter o ângulo do setor formado entre as cidades.

dade, entretanto, controlar estes animais não era tarefa simples - algumas caravanas de camelos seguiam lentamente, outras iam depressa demais - sendo assim, este método de medição era inviável e, por mais que tentasse, não era possível registrar o tempo de viagem realizado com camelos que fosse suficientemente preciso e servisse para suas equações matemáticas. Finalmente, acabou pedindo ajuda ao rei e o solicitou a licença para utilizar os serviços dos bematistas reais, os agrimensores do rei, que eram treinados para caminhar com passos sempre do mesmo tamanho. Desse modo, as distâncias lineares poderiam ser medidas com certa precisão. O rei consentiu e os bematistas fizeram esse trabalho. Eratóstenes descobriu que a distância entre Alexandria e Siena era de cinco mil estádios. O estádio era uma antiga medida de comprimento equivalente à extensão de um campo grego de jogos esportivos, mas podia variar ligeiramente. A unidade de medida que Eratóstenes usou tinha pouco mais de 157 metros.

Dessa forma, utilizando relações trigonométrica, Eratóstenes deduziu a seguinte relação:

$$\frac{S}{C} = \frac{\theta}{2\pi} \quad (3.4)$$

e concluiu que $C=250000$ estádios, o que equivale a aproximadamente 39250 km. Desta maneira o raio da terra pôde ser calculado (utilizando $C = 2\pi R$) em 6247 km, resultado que difere em apenas 123 km das medidas atuais, feitas por métodos bem mais sofisticados, cujo valor é 6370 km. Sem dúvida alguma um grande feito para a sua época.

3.2.2 Problema de Balística

No século XVI, os problemas de balística eram uma preocupação técnica fundamental. Os novos canhões provavam sua eficácia mortífera em várias guerras ao longo do tempo. Estudos de balística conduziram a Itália Renascentista à moderna teoria da dinâmica e podem ser vistos como a origem da física matemática. O primeiro livro ocidental sobre canhões, chamado *New Science*, foi publicado em 1537 por Nicolo Tartaglia (Nicolo Fontana, 1499-1557). Tartaglia se dizia o inventor do mecanismo para medição do ângulo de elevação de um tubo de canhão com respeito à horizontal. Esse problema era tratado de

forma direta: dado o ângulo de elevação, encontrar o alcance horizontal da bala do canhão para uma determinada carga de pólvora. Entretanto, o problema inverso correspondente já era sugerido: encontrar o ângulo de elevação que permitirá determinado alcance da bala. A análise do movimento de projétil feita por Tartaglia falhou, mas um século depois Galileo fez uma nova análise correta sobre o movimento de um projétil puntual no vácuo. As afirmações de Galileo eram embasadas firmemente em três pilares científicos: sua lei da inércia, sua lei de corpos em queda e a idéia da composição de movimentos. Supõe-se um projétil puntiforme de massa unitária sendo lançado da origem com um ângulo θ em relação ao eixo-x positivo, com velocidade inicial v . A idéia de Galileo era que o movimento com velocidade v na direção θ poderia ser decomposto em dois movimentos independentes com direções x e y, com velocidades v_x e v_y respectivamente.

$$v_x = v \cos \theta \quad (3.5)$$

$$v_y = v \sin \theta \quad (3.6)$$

Considere agora o movimento na direção do eixo-x somente. Como nenhuma força age nessa direção (desprezar resistência do ar no eixo-x e força da gravidade no eixo-y), a lei da inércia de Galileo afirma que a velocidade na direção do eixo-x é constante. Mas a velocidade inicial no eixo-x é dada por $v_x = v \cos \theta$ e, portanto, a velocidade no eixo-x será sempre v_x . Entretanto, após um tempo decorrido t , o projétil terá se movido para uma nova posição, cuja coordenada x será dada por:

$$x = v_x t \quad (3.7)$$

No eixo-y duas leis têm influência no movimento do projétil. A lei da inércia mostra que o projétil atingirá uma altura $v_y t$ após um tempo decorrido t . Mas, durante todo esse tempo, o projétil estará sob a ação do campo gravitacional da Terra. De acordo com a lei dos corpos em queda de Galileo, depois de decorrido o tempo t o corpo terá caído $\frac{gt^2}{2}$ unidades de distância, onde g é a constante de aceleração da gravidade. Combinando

esses dois efeitos, conclui-se que a coordenada y do projétil depois de decorrido um tempo t será dada por:

$$y = -\frac{gt^2}{2} + v_y t \quad (3.8)$$

As duas equações para x e y demonstradas anteriormente dão a representação paramétrica da curva ou a trajetória que o projétil deverá seguir.

Esse problema pode ser resolvido de forma inversa, dependendo dos dados fornecidos:

Se for fornecido o alcance da bala e sua velocidade inicial de lançamento, pode-se calcular o ângulo de inclinação correspondente do canhão:

$$\text{sen}(2\theta) = \frac{x_{\max} g}{v_0^2} \quad (3.9)$$

Se for fornecida a altura máxima da bala e sua velocidade inicial de lançamento, pode-se calcular o ângulo de inclinação correspondente do canhão:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{y_{\max} 2g}{v_0^2} \quad (3.10)$$

Se for fornecido o tempo de subida da bala e sua velocidade inicial de lançamento, pode-se calcular o ângulo de inclinação correspondente do canhão:

$$\text{sen} \theta = \frac{t_s g}{v_0} \quad (3.11)$$

Se for fornecido o tempo total de vôo da bala e sua velocidade inicial de lançamento, pode-se calcular o ângulo de inclinação correspondente do canhão:

$$\text{sen} \theta = \frac{t_{\text{total}} g}{2v_0} \quad (3.12)$$

Esse problema inverso sugerido é mal-colocado uma vez que:

Sua solução pode não existir: pode-se tentar achar, erroneamente, um ângulo de um suposto alcance que extrapola o alcance máximo possível;

Sua solução pode não ser única: diferentes ângulos podem proporcionar o mesmo alcance do projétil;

Sua solução pode não ser estável: dependendo de ruídos que podem surgir no lançamento do projétil, pode-se obter alcances errôneos.

3.2.3 Problema Inverso em Astronomia: Gauss e a Órbita de Ceres

Uma das dificuldades encontradas pelos astrônomos é o problema de determinar com precisão a posição dos corpos celestes a partir de medidas contendo erros experimentais. Desde os primeiros trabalhos astronômicos realizados por pesquisadores como Hiparco (180-125 a.C.), que mensurou o brilho das estrelas a olho nú, Eratóstenes (279-194 a.C.), que mediu pela primeira vez o raio da terra e Aristarco (310-230 a.C.), que mediu as distâncias relativas do sol e da lua, já se deparavam com o real problema do erro experimental; entretanto, tais estudiosos aparentemente não se preocuparam muito com o mesmo, ou pelo menos nada relataram sobre este tema em seus trabalhos [66].

Muitos anos após as datas citadas acima, a matemática começou se interessar pelo estudo da influência dos erros nas funções. Estudos realizadas por matemáticos como Roger Joseph Boscovich (1711-1787), Pierre Simon Marquis de Laplace (1749-1827), Adrien-Marie L'église (1752-1833) e Carl Friedrich Gauss (1777-1855). Basicamente, buscava-se resolver o problema de calcular os parâmetros das equações de movimento dos cometas da melhor forma possível, a partir de medidas realizadas em determinadas datas ou momentos diferentes.

Nos séculos XVIII e XIX os matemáticos da época apresentaram diversas soluções a este problema, entretanto, a solução mais eficiente e mais impactante foi apresentada por Legendre em 1805 no seu trabalho *Nouvelles Méthodes pour la Détermination des Orbites des Comètes*, e de forma independente por Gauss em 1809 no trabalho intitulado *Theoria Motus Corporum Coelestium* o qual é conhecido hoje como métodos dos mínimos quadrados. Embora L'église tenha publicado o método antes de Gauss, historiadores atribuem a Gauss a autoria do método a Gauss [67]

3.2.4 Gauss Apresenta o Método dos Mínimos Quadrados

Gauss, conhecedor dos erros experimentais, procurava uma forma de obter modelos matemáticos para fenômenos em estudo, de tal forma que a discrepância entre as medidas experimentais, g , e os valores calculados, kf , fossem as menores possíveis. Gauss imaginou que isso seria possível se ele minimizasse o quadrado da diferença entre as mesmas, ou seja, se ele minimizasse o funcional especificado abaixo.

$$\|Kf - g\|_2^2 = (K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1)^2 + (K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)^2 \quad (3.13)$$

Pela regra dos mínimos quadrados, a derivada de $\phi(f)$ em relação a f deve ser igual a zero:

$$\frac{\partial \phi(f)}{\partial f_1} = 2(K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1)K_{11} + 2(K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)K_{21} = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \phi(f)}{\partial f_2} = 2(K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1)K_{12} + 2(K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)K_{22} = 0 \quad (3.15)$$

rearranjando os termos:

$$(K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1)K_{11} + (K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)K_{21} = 0 \quad (3.16)$$

$$(K_{11}f_1 + K_{12}f_2 - g_1)K_{12} + (K_{21}f_1 + K_{22}f_2 - g_2)K_{22} = 0 \quad (3.17)$$

Redistribuindo os termos das equações:

$$(K_{11}K_{11} + K_{21}K_{21})f_1 + (K_{12}K_{11} + K_{22}K_{21})f_2 = K_{11}g_1 + K_{21}g_2 \quad (3.18)$$

$$(K_{11}K_{12} + K_{21}K_{22})f_1 + (K_{12}K_{12} + K_{22}K_{22})f_2 = K_{12}g_1 + K_{22}g_2 \quad (3.19)$$

Matricialmente:

$$\begin{bmatrix} K_{11}K_{11} + K_{21}K_{21} & K_{12}K_{11} + K_{22}K_{21} \\ K_{11}K_{12} + K_{21}K_{22} & K_{12}K_{12} + K_{22}K_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

simplificando:

$$\begin{bmatrix} K_{11}K_{11} + K_{21}K_{21} & K_{12}K_{11} + K_{22}K_{21} \\ K_{11}K_{12} + K_{21}K_{22} & K_{12}K_{12} + K_{22}K_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} K_{11} & K_{21} \\ K_{12} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} = K^T K \quad (3.21)$$

Assim sendo, o mínimo da função pode ser escrito dessa forma:

$$K^T K f = K^T g \quad (3.22)$$

a solução da equação 3.2.4 é dada por:

$$f = (K^T K)^{-1} K^T g \quad (3.23)$$

3.2.5 Gauss Determina a Órbita de Ceres

No dia 1 de janeiro de 1801 o diretor do observatório de Palermo, Giuseppi Piazzi (1746-1826) descobriu o asteróide Ceres, o qual julgava ser um planeta em falta, situado entre Marte e Júpiter, que há bastante tempo era alvo de busca dos astrônomos e que iria, segundo crenças científicas da época, completar o sistema solar. Entretanto, em 11 de fevereiro do mesmo ano, após 10 observações do planeta Piazzi não conseguiu mais localizar o suposto planeta, ou seja, o mesmo havia desaparecido ofuscado pelo sol.

Piazzi fez várias tentativas de reencontrá-lo, entretanto, mesmo sabendo que ele deveria aparecer do outro lado do sol, não conseguiu localizá-lo. O astrônomo, ciente da importância da sua descoberta e frustrado com o fato de tê-lo "perdido", escreveu uma carta ao astrônomo alemão Johann Bode (1747-1826) relatando a sua descoberta (ele fez isso com pesar, pois temia que outro astrônomo o encontrasse, recebendo em seu lugar o crédito de tal descoberta), este por sua vez contou a outros astrônomos, iniciando-se uma corrida pela descoberta de Ceres. Piazzi sabia que as 10 medidas realizadas por ele eram insuficientes para encontrar Ceres, então decidiu buscar ajuda dos matemáticos para a resolução do seu problema.

A partir deste momento um jovem matemático de 24 anos, cujo nome era Carl Friedrich Gauss passa a contribuir com os estudos. Este matemático, que já havia feito uma descoberta matemática importante - o método dos mínimos quadrados - decidiu colocá-la em prática. A partir de tal acontecimento, deduziu uma equação de movimento para Ceres e, utilizando seu método, determinou os parâmetros do modelo. Os cálculos de Gauss produziram estimativas para a possível órbita de Ceres com tanta precisão que, no dia 31 de

dezembro de 1801, o astrônomo húngaro Franz Xaver von Zach, diretor do observatório de Seeburgo, conseguiu localizar Ceres com um erro de apenas meio grau de distância angular da posição que Gauss havia previsto. No dia seguinte, outro astrônomo, o alemão Heinrich Olbers (1758-1840), também visualizou Ceres, dando ainda maior credibilidade ao método de Gauss.

3.3 Por Que Estudar Problemas Inversos?

Procurou-se mostrar por meio de exemplos históricos, e pelo que foi descrito anteriormente, que a área de problemas inversos é relevante para o nosso cotidiano, seja pelas aplicações tecnológicas, seja pela curiosidade que desperta, pela beleza e complexidade das técnicas matemáticas de resolução ou simplesmente por seu caráter didático. O fato é que trata-se de uma área fértil e promissora para pesquisa e o resultado de tais estudos pode contribuir significativamente para o progresso sócioeconômico da sociedade.

Uma das contribuições mais importantes no estudo de problemas inversos é o fato de desenvolver o hábito de pensar inversamente, pois ao se considerar apenas o problema direto a situação não será analisada como um todo, sendo assim, tal visão é limitada e passível de falhas. Analisar problemas de maneira direta e inversa proporciona o hábito de enxergá-los de maneira mais ampla, sendo o ponto de vista direto intelectualmente limitado (Anger et. al, 1993) [45].

3.4 Conclusões

O objetivo deste capítulo é fazer uma breve revisão sobre o tema problemas inversos. Optou-se por organizar o capítulo, discutir o tema, definir termos específicos da teoria (como, por exemplo, o termo mal colocado), utilizando-se da discussão, importância e solução de problemas importantes do ponto de vista histórico. Cremos que a abordagem adotada neste capítulo se difere das tradicionais encontradas nos livros texto. Tais textos, optam por introduzir o tema utilizando-se do formalismo matemático, dificultando,

portanto, a compreensão do tema a um leitor com menor conhecimento matemático. Os problemas aqui mencionados foram escolhidos de tal forma que o leitor pudesse compreender a importância histórica do tema, a aplicabilidade destes problemas à área tecnológica, o seu caráter multidisciplinar, compreendendo o texto com apenas conhecimentos elementares de matemática.

Capítulo 4

Problema Inverso em Dinâmica (Crescimento de Peixes)

4.0.1 Introdução

A piscicultura, uma atividade pecuária e zootécnica que se preocupa com a criação de peixes, é uma atividade bem antiga: há registros encontrados por arqueólogos no Egito, atestando que, por volta do século XX a.C., os nobres egípcios já criavam tilápias em suas piscinas, com fins ornamentais e, os europeus do século XVI, já cultivavam peixes para fins alimentares, uma vez que as viagens até os locais de pesca eram longas, impossibilitando assim o transporte de peixes frescos [68].

Partindo do Egito, a piscicultura espalhou-se para as mais diversas regiões do mundo, atingindo além dos países da Europa, a América do Norte e América do Sul. No Brasil, a piscicultura começou a ser difundida em 1912, pelo cientista Rodolpho von Ihering, um entusiasta da criação de peixes, que obteve grande êxito em 1931 quando, por meio de aplicação de hormônios extraídos das hipófises de peixes, conseguiu provocar a desova do dourado [69].

Desde então, a piscicultura brasileira vem se desenvolvendo bastante, sendo apoiada tanto por entidades estatais como por empresas particulares. Dentre as espécies mais indicadas para a piscicultura comercial, destaca-se a tilápia, em função de seu caráter rústico e de sua maturação sexual precoce [68].

A pesquisa em piscicultura, assim como em outras áreas, contribui para o seu desenvol-

vimento. Dessa forma estudos realizados, nas mais diversificadas áreas do conhecimento, tendem a trazer informações que possam ser importantes a produtores, cientistas e entusiastas da criação de peixes.

Um interessante estudo a ser realizado é o problema da dinâmica do crescimento de peixes. A solução de tal problema pode nos trazer informações importantes, como, por exemplo, taxa de anabolismo e catabolismo [70], que podem contribuir para eventuais recuperações de ecossistemas de águas continentais [68], ou até mesmo nos fornecer parâmetros que auxiliem os produtores a saber, de forma otimizada, o momento certo do abate de seus peixes, pensando, por exemplo, em economia com o consumo de ração [71].

Do ponto de vista da físico-química o problema da dinâmica do crescimento de peixes se assemelha ao estudo da cinética química, portanto, vemos neste tipo de problema uma abordagem diferente, aplicada a outra área, do estudo da cinética. Outro motivo interessante para se abordar este problema está na teoria dos problemas inversos. A dinâmica do crescimento de peixes, assim como a cinética química, pode ser classificado como um problema inverso, pois estamos interessados em encontrar as constantes de crescimento (causa) a partir de algum tipo de dado experimental (efeito).

Esse trabalho tem como objetivo resolver o problema inverso da dinâmica dos peixes, utilizando o modelo matemático de von Bertalanffy [70], [72], dados experimentais fornecidos por uma empresa especializada em produção de tilápias e métodos numéricos como Levenberg-Marquardt e redes neurais de Hopfield. Propõe também, a utilização simultânea de dois modelos matemáticos aos dados experimentais, utiliza-se a rede neural de múltiplas camadas - treinando-a para resolver o problema usando o modelo de Erofeev e o modelo logístico, propondo assim, um modelo que descreva melhor a realidade.

4.0.2 Modelo Matemático de von Bertalanffy

Para descrever o crescimento de peixes, um modelo matemático bastante utilizado é o modelo clássico de Von Bertalanffy [70], [71], [72], [74], que postula que: "o crescimento de massa dos peixes é proporcional à área de sua superfície externa (anabolismo) e o

decaimento é proporcional à energia consumida (catabolismo)” [70], podendo ser escrito em linguagem matemática como:

$$\frac{dm}{dt} = \alpha A - \beta m \quad (4.1)$$

no qual ” m ” representa a massa do peixe, ” t ” o tempo, ” α ” é a constante de anabolismo (representando a taxa de síntese de massa por unidade de área do peixe), ” β ” é a constante de catabolismo (a qual representa a taxa de diminuição da massa por unidade de massa) e ” A ” a área da superfície externa do peixe. Segundo [76]: A massa ” m ” é proporcional ao volume;

O volume é proporcional ao cubo do comprimento ($m = k_1 l^3$);

A área é proporcional ao quadrado do comprimento ($A = k_2 l^2$)

Portanto:

$$\frac{m}{k_1} = l^3 \rightarrow l = \sqrt[3]{\frac{m}{k_1}} \rightarrow l = \left(\frac{m}{k_1}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.2)$$

e

$$\frac{A}{k_2} = l^2 \rightarrow l = \sqrt{\frac{A}{k_2}} \rightarrow l = \left(\frac{A}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

assim,

$$\frac{A}{k_2} = \left(\frac{m}{k_1}\right)^{\frac{2}{3}} \rightarrow A = km^{\frac{2}{3}} \quad (4.4)$$

em que denominamos $\frac{k_2}{k_1^{\frac{2}{3}}} = k$. Dessa forma, o modelo clássico de von Bertalanffy para o crescimento, em massa, dos peixes pode ser escrito como:

$$\frac{dm}{dt} = \alpha m^{\frac{2}{3}} - \beta m \quad (4.5)$$

Como pode ser notado, em tal modelo a massa é elevada ao expoente $2/3$, entretanto, mostrou-se que o mesmo não é satisfatório para as tilápias [71]. Desse modo, deixaremos o expoente livre, o qual denominaremos simplesmente de ” n ”, logo obtemos o seguinte modelo generalizado para o crescimento:

$$\frac{dm}{dt} = \alpha m^n - \beta m \quad (4.6)$$

4.0.3 Solução do Modelo Matemático

A solução do modelo matemático começa reescrevendo 4.1 como:

$$\frac{dm}{dt} + \beta m = \alpha m^n \quad (4.7)$$

fazendo a mudança de variável $v = m^{1-n}$ e $\frac{dv}{dt} = (1-n)m^n \frac{dm}{dt}$, temos:

$$\left(\frac{1}{1-n}\right) \frac{dv}{dt} + \beta v = \alpha \quad (4.8)$$

ou

$$\frac{dv}{dt} + \beta(1-n)v = \alpha(1-n) \quad (4.9)$$

definindo $\sigma = \beta(1-n)$ e $\omega = \alpha(1-n)$ podemos reescrever 4.9 como:

$$\frac{dv}{dt} + \sigma v = \omega \quad (4.10)$$

multiplicando esta última expressão pelo fator integrante $e^{\sigma t}$, integrando e voltando para a variável m obtemos:

$$m(t) = \left[\frac{\omega}{\sigma} + Ce^{-\sigma t}\right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (4.11)$$

considerando que $m(0) \approx 0$ temos:

$$m(t) = \left[\frac{\omega}{\sigma} (1 - e^{-\sigma t})\right]^{\frac{1}{1-n}} = \left(\frac{\omega}{\sigma}\right)^{\frac{1}{1-n}} (1 - e^{-\sigma t})^{\frac{1}{1-n}} \quad (4.12)$$

definindo $m_\infty = \left(\frac{\omega}{\sigma}\right)^{\frac{1}{1-n}}$ temos que a solução de 4.1 é dada por:

$$m(t) = m_\infty (1 - e^{-\sigma t})^{\frac{1}{1-n}} \quad (4.13)$$

4.0.4 Método de Levenberg-Marquardt

Os trabalhos [70], [72], [74], [71] têm em comum a metodologia utilizada para sua resolução, a saber o método dos mínimos quadrados. O método dos mínimos quadrados é um algoritmo do tipo Newton e, portanto, pode apresentar dificuldade de convergência se a estimativa inicial para o vetor de incógnitas, Z^0 , não for adequadamente escolhido. A escolha de uma estimativa inicial adequada pode ser extremamente difícil.

Marquardt e Levenberg, independentemente, propuseram um algoritmo visando permitir a convergência do método para uma faixa mais ampla de valores da estimativa inicial.

O método dos mínimos quadrados é dado por:

$$(J^n)^t J^n \Delta Z^n = - (J^n)^t R^n \quad (4.14)$$

em que R representa o resíduo entre as grandezas calculadas e experimentais, e J^n a matriz Jacobiana.

Levenberg-Marquardt propuseram acrescentar um fator de amortecimento λ ao método dos mínimos quadrados, ou seja:

$$[(J^n)^t J^n + \lambda^n I] \Delta Z^n = - (J^n)^t R^n \quad (4.15)$$

em que I é a matriz identidade.

De forma similar ao método dos mínimos quadrados, constroi-se a partir daí um procedimento iterativo para a determinação do vetor de incógnitas Z que minimize o funcional. O procedimento é construído com 4.15: a partir de uma estimativa inicial, Z^0 , são calculadas, sequencialmente, correções:

$$\Delta Z^n = - [(J^n)^t J^n + \lambda^n I]^{-1} (J^n)^t R^n \quad (4.16)$$

para $n=0,1,\dots$.

As iterações são interrompidas quando um critério de convergência for alcançado.

4.0.5 Resultado do Problema Inverso

Para resolver o problema inverso da dinâmica do crescimento de peixes, escreveu-se um programa de computador em linguagem Matlab, capaz de resolvê-lo pelo método de Levenberg-Marquardt. Neste programa foram utilizados dados da tilápia tailandesa, fornecidos por uma empresa especializada.

O resultado obtido pelo nosso programa encontra-se na figura 4.1. Percebe-se, visualmente, que o modelo modificado de von Bertalanffy, descreve de forma correta a tendência

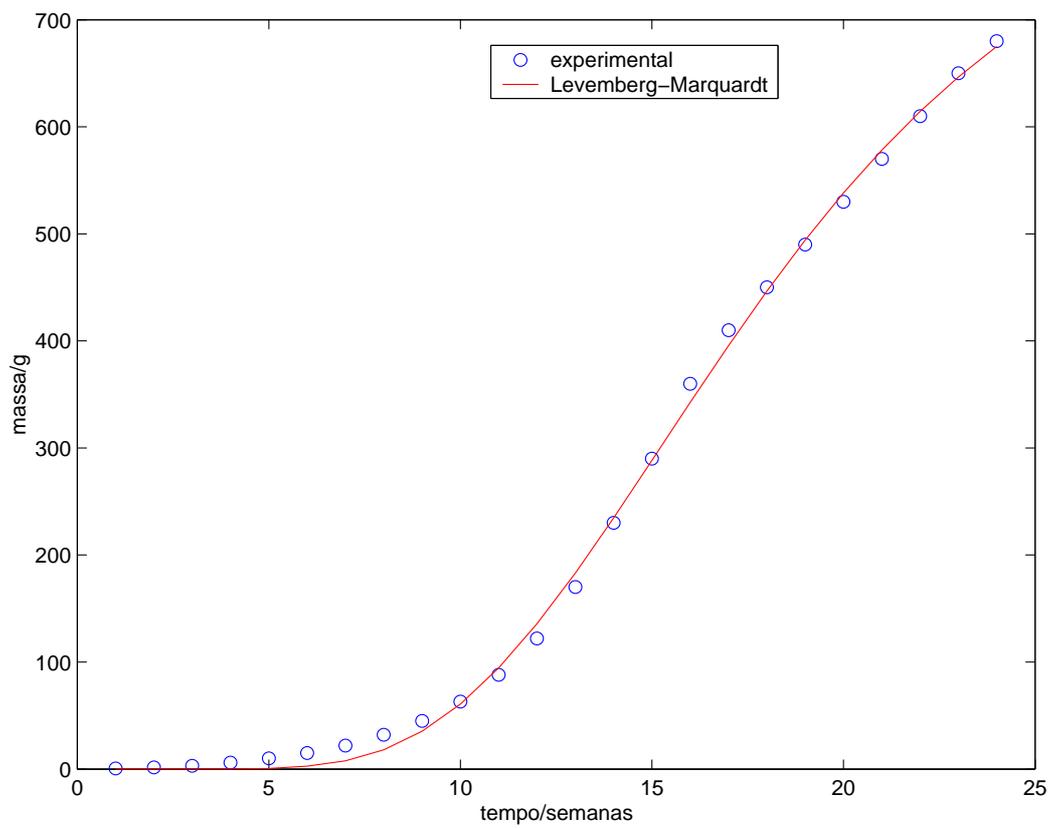


Figura 4.1: gráfico da massa em função do tempo para as tilápias tailandesas

de crescimento, em massa, dos peixes de acordo com os nossos dados experimentais.

Os parâmetros obtidos pelo nosso programa, juntamente com suas interpretações físicas estão listados na tabela 4.1.

Parâmetro	Valor	Interpretação física
m_∞	855.3528	Massa terminal, ou seja, m quando $t \rightarrow \infty$
σ	0.1657	Constante de tempo: tem a unidade de inverso do tempo
$\frac{1}{n-1}$	12.4920	Tem relação com o valor de n na equação diferencial que é 0,9199

Tabela 4.1: Parâmetros obtidos pelo programa escrito em Linguagem Matlab

Afim de uma discussão sobre os erros, criou-se a tabela 4.2. A análise da mesma nos mostra que a diferença relativa percentual, entre os dados experimentais e calculados, tende a ser maior para as semanas iniciais, fato que se justifica devido a condição inicial imposta a equação diferencial, ou seja, $m(0) \approx 0$.

Para sabermos se um modelo é satisfatório aos dados experimentais, temos que usar alguma ferramenta matemática que nos dê suporte para o aceitarmos ou rejeitarmos. Assim as ferramentas estatísticas são de vital importância para esse fim. Dentre as diversas ferramentas estatísticas disponíveis, usamos o teste do qui-quadrado χ^2 .

Num gráfico, χ^2 é a soma dos quadrados das distâncias entre os pontos dados pelo modelo a ser testado e os pontos obtidos experimentalmente. Indicando por $f(x)$ o modelo a ser testado para um conjunto de n pontos experimentais, y_i como os pontos experimentais e σ como as incertezas (erros cometidos pelos produtores na determinação da massa dos peixes), podemos escrever χ^2 como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[y_i - f(x)]^2}{\sigma^2} \quad (4.17)$$

Vuolo [75] afirma que χ_{red}^2 (χ^2 -reduzido) é uma quantidade conveniente para avaliar a qualidade de um modelo, pois é poco dependente do número n de pontos e do número p de parâmetros do modelo.

Tempo(semanas)	Massa Experimental(gramas)	Massa Calculada(gramas)	Erro Relativo(%)
1	0.5	0.0000	100.0000
2	1.5	0.0001	99.9923
3	3.0	0.0070	99.7660
4	6.0	0.1002	98.3302
5	10.0	0.6567	93.4329
6	15.0	2.6574	82.2842
7	22.0	7.7716	64.6744
8	32.0	18.0436	43.6139
9	45.0	35.3249	21.5002
10	63.0	60.7552	3.5631
11	88.0	94.5002	7.3866
12	122.0	135.7837	11.2982
13	170.0	183.1250	7.7206
14	230.0	234.6571	2.0248
15	290.0	288.4277	0.5422
16	360.0	342.6257	4.8262
17	410.0	395.7215	3.4825
18	450.0	446.5278	0.7716
19	490.0	494.2031	0.8578
20	530.0	538.2185	1.5507
21	570.0	578.3070	1.4574
22	610.0	614.4062	0.7223
23	650.0	646.6047	0.5224
24	680.0	675.0950	0.7213

Tabela 4.2: Resultados do Problema Inverso, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt, obtidos por um programa escrito em linguagem Matlab.

Assim, a quantidade χ^2 -reduzido, define-se como:

$$\chi_{red}^2 = \frac{\chi^2}{\nu} \quad (4.18)$$

onde ν é o número de graus de liberdade do ajuste, ou seja, é a diferença entre o número de pontos (n) e o número de parâmetros (p) a serem ajustados, $\nu = n - p$.

Entretanto, surge naturalmente um problema ao tentarmos aplicar a teoria do χ^2 -reduzido. Os dados que obtivemos vieram de uma empresa especializada na criação de tilápias e são os mesmos dados que se encontram na coluna 1 e 2 da tabela 4.2, ou seja, tais dados não apresentam as incertezas experimentais. Portanto, ao invés de analisar a validade do modelo de acordo com as incertezas, optou-se por resolver o problema inverso restrito a uma hipótese inicial, ou seja, partimos do pressuposto de que os nossos resultados estão corretos (pela análise visual da figura 4.1 vemos que isso é uma boa hipótese) e a partir daí procurou-se determinar a dimensão das incertezas experimentais dos nossos dados.

De acordo com Vuolo [75], supondo que o erro é igual para todos os pontos, o erro dos dados pode ser estimado de acordo com a seguinte expressão:

$$\sigma \approx \sqrt{\frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^n (x_i - x)^2} \quad (4.19)$$

em que x_i representa os valores medidos (dados da tabela), x representa os valores calculados com o nosso modelo e ν representa o grau de liberdade, que é o número de pares ordenados menos o número de parâmetros a serem ajustados.

De posse dos valores da tabela 4.2, estimou-se, de acordo com a expressão anterior, o erro em $\sigma = 29,4$ g. Valor obtido supondo que o modelo de von Bertalanffy modificado é correto para descrever os dados experimentais, ou seja, esse é o erro que os produtores cometeram na biometria (pesagem dos peixes) sob essa hipótese.

Um interessante resultado que se pode extrair do problema da dinâmica do crescimento dos peixes é encontrar o ponto em que a taxa de crescimento da massa dos peixes com o tempo começa a ser negativa, ou seja, o ponto que o produtor, mesmo fornecendo ração, começa a não ter ganhos e sim perdas na engorda de seus peixes. Matematicamente,

podemos obter esse ponto, chamado ponto de inflexão, calculando a derivada segunda da função e igualando seu resultado a zero.

A derivada primeira da função é:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{m_{\infty}\sigma}{1-n} [1 - e^{-\sigma t}]^{\frac{n}{1-n}} e^{-\sigma t} \quad (4.20)$$

Já sua derivada segunda vale:

$$\frac{d^2m}{dt^2} = \frac{m_{\infty}\sigma}{(1-n)^2} [1 - e^{-\sigma t}]^{\frac{2n-1}{1-n}} e^{-2\sigma t} - \frac{m_{\infty}\sigma^2}{1-n} \sigma e^{-\sigma t} [1 - e^{-\sigma t}]^{\frac{n}{1-n}} \quad (4.21)$$

O ponto de inflexão ocorre quando:

$$\frac{m_{\infty}\sigma}{(1-n)^2} [1 - e^{-\sigma t}]^{\frac{2n-1}{1-n}} e^{-2\sigma t} - \frac{m_{\infty}\sigma^2}{1-n} \sigma e^{-\sigma t} [1 - e^{-\sigma t}]^{\frac{n}{1-n}} = 0 \quad (4.22)$$

Resolvendo, encontramos:

$$t = \frac{1}{\sigma} \ln \left(\frac{1}{1-n} \right) \quad (4.23)$$

Usando as constantes encontradas pelo nosso programa encontramos que tal ponto ocorre em

$$t = \frac{1}{0,16565} \ln \left(\frac{1}{1-0,9199} \right) \approx 15 \text{semanas}, \quad (4.24)$$

Isso significa que o produtor para minimizar os custos, poderá abater o peixe, no prazo sugerido de, aproximadamente, 15 semanas de criação, momento em que os peixes devem estar com uma massa próxima de 300 g (conforme figura 4.1).

É importante salientar que essa sugestão é feita, analisando-se somente a taxa de variação de massa com o tempo. Não levamos em conta nesta análise a preferência do mercado pelo tamanho do peixe, a maciez da carne e outros fatores relevantes para o comércio da tilápia.

4.0.6 Simulando Erros aos Dados Experimentais

Para testar a robustez do nosso programa, que utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt, de computador na inversão de dados experimentais "infectados" por ruídos, acrescentou-se aos mesmos erros (ruídos) de forma rãndomica e executou-se novamente o programa.

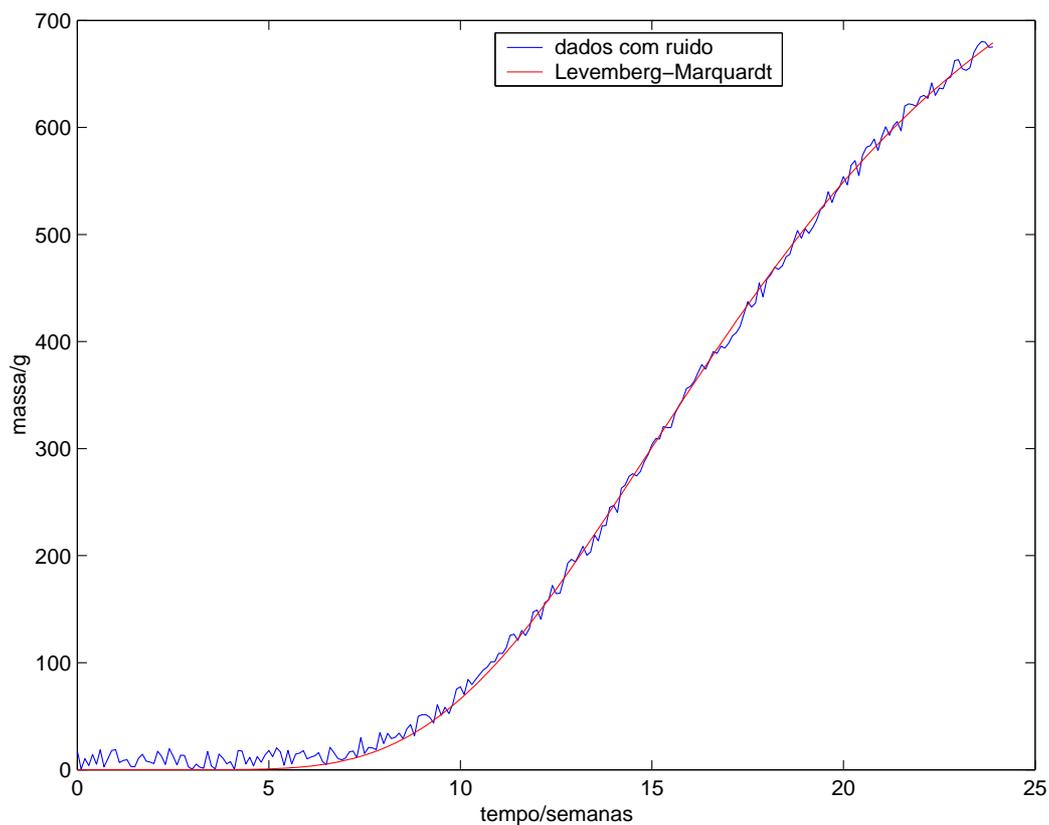


Figura 4.2: dados simulados da massa (com ruídos) em função do tempo

A figura 4.2 mostra o resultado da simulação. A análise da mesma nos demonstra a robustez do algoritmo de Levenberg-Marquardt, pois mesmo com a introdução de uma quantidade significativa de ruídos o mesmo procedeu o ajuste.

Motivados pelo sucesso da inversão, decidiu-se escrever um programa de computador, em linguagem Matlab, que utiliza o algoritmo dos mínimos quadrados. Realizou-se com o mesmo teste, porém, não conseguindo resultados satisfatórios. Fato que mostra a dificuldade de convergência do algoritmo de Newton na presença de erros experimentais.

4.0.7 Ajustando Simultaneamente Dois Modelos Matemáticos com Redes Neurais

O problema da dinâmica dos peixes se assemelha ao problema inverso da cinética química, em que constantes são calculadas a partir de dados experimentais.

Percebe-se também que o problema dos peixes é muito semelhante ao problema do crescimento de populações, portanto é razoável supor que o(s) modelo(s) matemático(s) da cinética química sirva(m) ao problema dos peixes, assim como o(s) modelo(s) da dinâmica de populações. Dessa forma, decidiu-se resolver o problema inverso dos peixes com redes neurais, usando simultaneamente o modelo de Erofeev ($y = 1 - e^{-kx^n}$), o qual é utilizado em cinética [77], com a equação logística ($y = \frac{A}{1+Be^{-cx}}$) [78], a qual é utilizada em dinâmica de populações construindo assim um modelo misto.

A rede escolhida para a resolução do problema foi a rede MLP.

As redes do tipo MLP são redes com multicamadas, formadas por uma camada de entrada, uma ou mais camadas ocultas, e uma camada de saída [79]. Cada neurônio de uma camada recebe os sinais de todos os neurônios da camada anterior, e propaga sua saída a todos os neurônios da camada posterior. A camada de entrada é utilizada para receber os dados de entrada da rede. Essa camada, portanto, não efetua qualquer tipo de processamento, servindo apenas para receber e armazenar o vetor de entrada, tendo o número de neurônios correspondente a dimensão do vetor de entrada. Na camada de saída têm-se as respostas obtidas pela rede e o número de neurônios corresponde ao vetor saída. Entre a camada de entrada e a de saída, pode-se ter uma ou mais camadas ocultas. As camadas ocultas proporcionam complexidade e não linearidade para a rede.

A figura 4.3 mostra a arquitetura da rede MLP para o problema dos peixes. Nessa figura a matriz com os pesos sinápticos será dada por W :

$$W = \begin{bmatrix} w_{21} & w_{20} \\ w_{31} & w_{30} \end{bmatrix}$$

O modelo de cada neurônio da rede inclui uma função de ativação não linear, cujo valor varia entre 0 e 1. Assim, a entrada desejada poderá ser representada pela matriz:

$$i = \begin{bmatrix} t \\ 1 \end{bmatrix}$$

o treinamento da rede nos fornecerá o vetor:

$$w_2 = \begin{bmatrix} w_{42} & w_{43} \end{bmatrix}$$

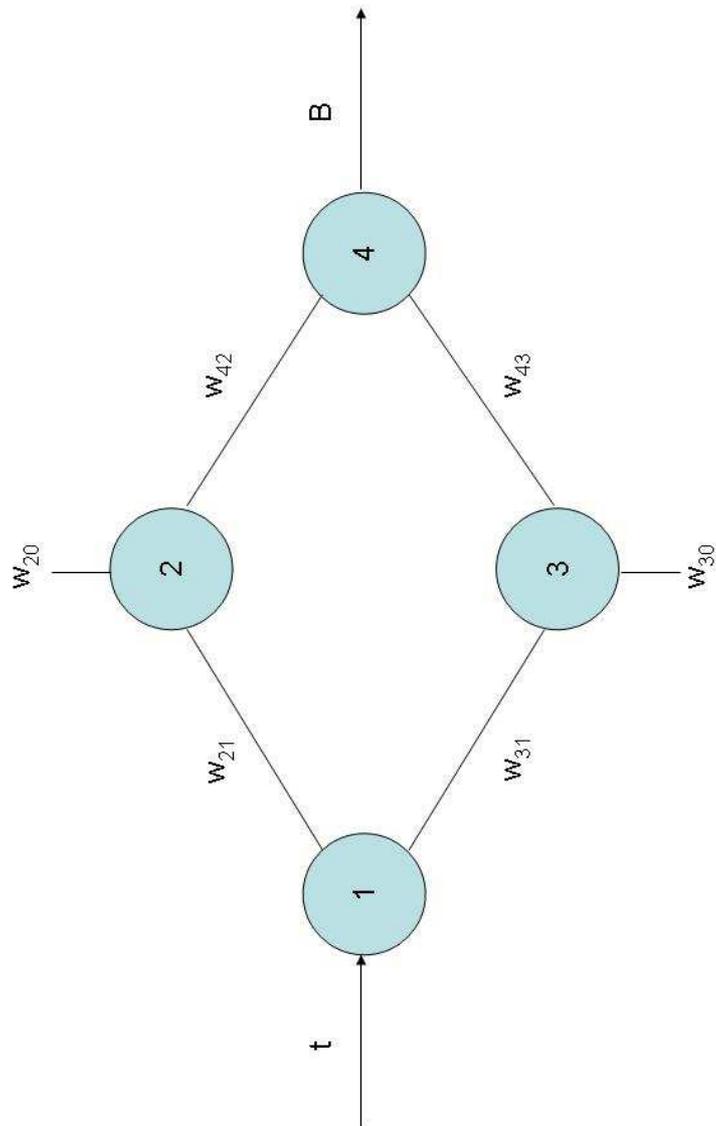


Figura 4.3: A figura mostra a arquitetura da rede MLP

Já a saída da rede será denotada por $B = f(W * i)$

Nesse problema, a energia da rede será representada por:

$$E = \|w_2 \times f(W * i) - y\|^2 \quad (4.25)$$

em que y se refere aos dados experimentais.

Desejamos, com essa rede, achar o modelo que minimiza os resíduos entre os dados experimentais e os modelos, portanto, busca-se uma solução de norma mínima de 4.25, o qual será dada por:

$$w_2 = (B^T * B)^{-1} * B^T * y \quad (4.26)$$

A figura 4.4 mostra o resultado encontrado pela rede, juntamente com o ajuste feito para os modelos individuais. Percebe-se pela figura que o resultado da rede é melhor do que o observado individualmente para o modelo logístico e o modelo de Erofeev, sendo que o ajuste individual para tais modelos foi realizado com o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Comparando a figura 4.4 com a figura 4.1, percebe-se que o modelo por nós proposto descreve melhor os dados da fase inicial dos peixes.

4.0.8 A Rede de Hopfield

A rede de Hopfield é um modelo de rede de camada única, que procura a estabilidade minimizando a energia da rede. Tal rede consiste de um conjunto de neurônios e um correspondente conjunto de atrasos unitários, formando um sistema realimentado de múltiplos laços. Na rede de Hopfield, o número de laços de alimentação é igual ao número de neurônios e não existe auto-alimentação dos mesmos. Esse tipo de rede também pode ser vista como uma memória associativa, ou seja, dado um padrão ruidoso ou deformado, a rede tentará encontrar o padrão original guardado.

4.0.9 Equação Diferencial de Hopfield

Na rede de Hopfield, obtém-se o estado de um neurônio, μ_i , somando-se todas as suas entradas ponderadas, ou seja, um somatório ponderado pelos pesos de interconexão (pesos

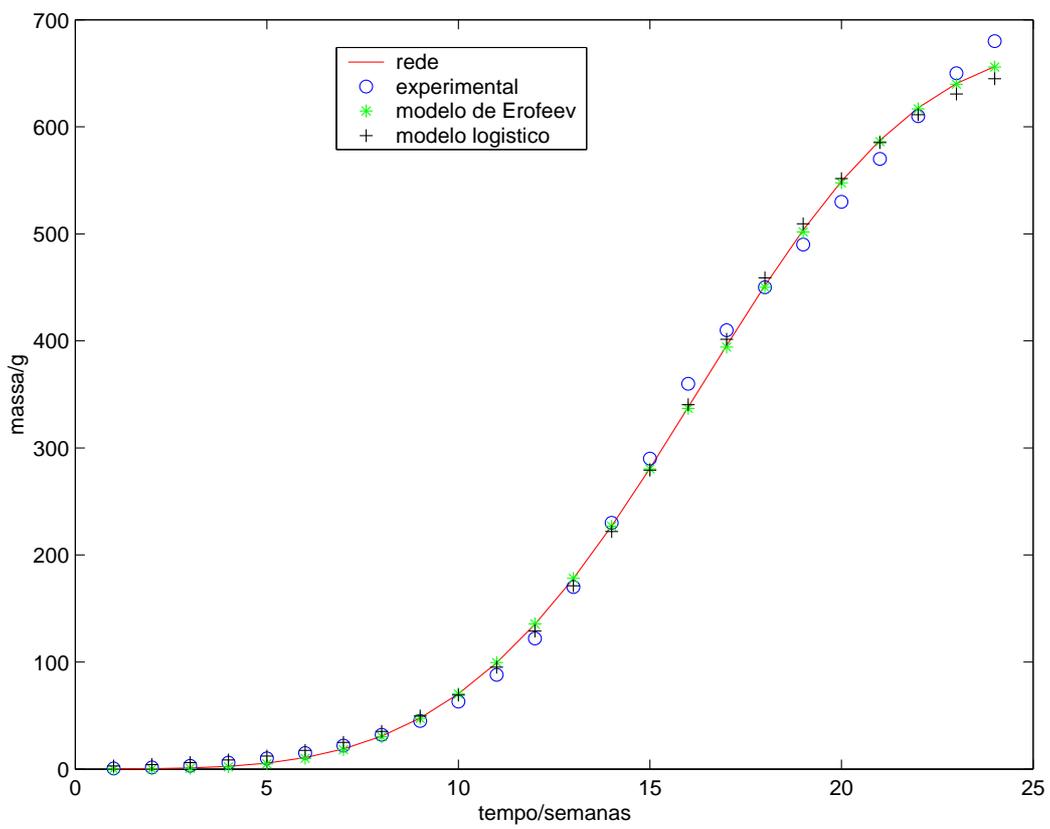


Figura 4.4: gráfico da massa em função do tempo utilizando a rede MLP

sinápticos), T_{ij} , de todos os neurônios a ele conectados, em que i e j referem-se aos neurônios interconectados.

A equação diferencial que descreve a rede de Hopfield e nos dá o estado de cada neurônio é:

$$\frac{d\mu_i(t)}{dt} = -\mu_i + \left[\sum_{j=1}^n T_{ij} f(\mu_j(t)) + I_i(t) \right] \quad (4.27)$$

em que, $\mu_i(t)$ é o estado do neurônio i no tempo t , e $f(\mu_j(t))$ é o estado ativado dos neurônios que estão conectados ao neurônio i .

O estado ativado dos neurônios é obtido por uma função ativação, φ , a qual tem, por objetivo, limitar o intervalo permissível do sinal de saída de um neurônio. Em forma matemática escrevemos: $f_j = \varphi(\mu_j(t))$. A função frequentemente utilizada para tal tarefa é a tangente hiperbólica, visto que a mesma representa de forma satisfatória o impulso nervoso cerebral [80].

A função energia da rede é dada por:

$$E(f_1, f_2, \dots, f_n) = \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^n K_{1j} f_j - g_1 \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^n K_{2j} f_j - g_2 \right)^2 + \dots + \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^m K_{mj} f_j - g_m \right)^2 \quad (4.28)$$

Nessa equação, n é o número de pontos usados, m é o número de dados experimentais e K_{nj} é conhecido como o núcleo ou Kernel da equação integral, caso esteja trabalhando com equações desse tipo.

Considerando f_i uma função dos estados dos neurônios, $f(u_i(t))$, pode-se calcular a taxa de variação de 4.28, utilizando a regra da cadeia, como:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial f_1} \frac{\partial f_1}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial f_2} \frac{\partial f_2}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial t} + \dots \quad (4.29)$$

Como mencionado anteriormente, a rede de Hopfield é uma rede de minimização de energia e, portanto, devemos impor a 4.29 para que isso ocorra, tal que:

$$\frac{dE}{dt} < 0 \quad (4.30)$$

Analisando 4.29, percebe-se que a taxa de variação da energia será sempre negativa quando:

$$\frac{du}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial f} \quad (4.31)$$

, uma vez que f é uma função crescente e, portanto:

$$\frac{\partial f}{\partial u} > 0 \quad (4.32)$$

Para exemplificar esse processo de convergência, iremos considerar uma função de ativação tangente hiperbólica:

$$f_i = \tanh(u_i(t)) \quad (4.33)$$

a sua derivada em relação ao tempo vale:

$$\frac{df_i}{dt} = \operatorname{sech}^2(u_i(t)) \frac{du_i}{dt} \quad (4.34)$$

substituindo essa derivada em 4.29, obtém-se:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial f_1} \operatorname{sech}^2(u_1(t)) \frac{du_1}{dt} + \frac{\partial E}{\partial f_2} \operatorname{sech}^2(u_2(t)) \frac{du_2}{dt} + \dots \quad (4.35)$$

Portanto, percebe-se claramente que a única forma de termos $\frac{dE}{dt} \leq 0$ é fazendo $\frac{du}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial f}$, pois $\operatorname{sech}^2(u_i(t))$ será sempre positivo.

4.0.10 A Rede de Hopfield Para o Problema dos Peixes

O objetivo desse trabalho é encontrar os coeficientes da equação diferencial que descreve o crescimento dos peixes, ou seja, uma equação do tipo:

$$\frac{dy}{dt} = a'y^n - c'y \quad (4.36)$$

A função energia da rede para esse problema pode ser escrita como:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m (C_{cal,j} - C_{exp,j}) \quad (4.37)$$

em que $C_{cal,j} = y_j$ são os valores calculados com o modelo, ou seja, integrando a equação diferencial, e $C_{exp,j}$ representa os valores experimentais. Como sabemos, a rede procura a estabilidade minimizando a energia, isso ocorrerá quando:

$$\frac{du}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial f} \quad (4.38)$$

Portanto, a resolução de tal problema pode ser obtida com os seguintes procedimentos:

- a) estima-se um valor inicial para os coeficientes da equação diferencial do crescimento dos peixes.
- b) monta-se a energia da rede.
- c) integra-se a equação diferencial do crescimento dos peixes com algum método numérico, obtendo-se a partir daí o valores de $C_{cal,j}$.
- d) deriva-se a função energia em relação a função ativação (tangente hiperbólica), ou seja, $\frac{\partial E}{\partial f}$.
- e) o negativo de tal derivada será a taxa de variação do estado de cada neurônio u_i , os quais representam cada coeficiente, ou seja, $\frac{du_i}{dt}$.
- f) integra-se a equação $\frac{du_i}{dt}$ com relação ao tempo encontrando o estado de cada neurônio e, portanto, os valores dos coeficientes.

4.0.11 Simulando Dados com a Rede de Hopfield

Para este trabalho, escreveu-se um programa de computador capaz de inverter os dados experimentais utilizando a rede de Hopfield. O resultado da inversão, utilizando dados simulados, é mostrado na figura 4.5

A análise da mesma nos revela que a rede foi capaz de reproduzir o formato da curva e, portanto, torna-se uma interessante metodologia para solucionar este problema.

A importância da aplicação da metodologia da rede de Hopfield está no fato de que não há inversão de matrizes durante o procedimento numérico, ou seja, tal método é bem mais eficiente na resolução de problemas reais, mal colocados, que os anteriormente apresentados.

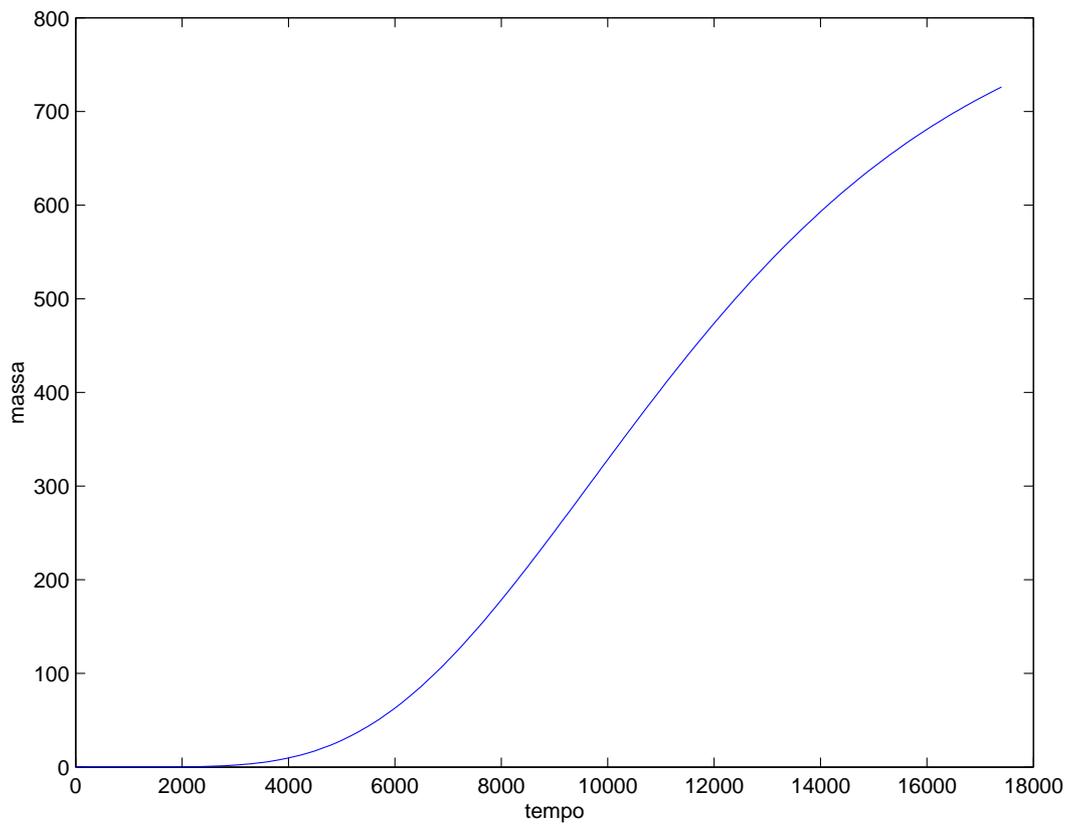


Figura 4.5: gráfico da massa em função do tempo utilizando dados simulados

Para entender a afirmação acima, vejamos a influência do erro na inversão de matrizes. Considere, a título de exemplo, o sistema $Ax = B$ e as seguintes matrizes

$$A = \begin{bmatrix} 2,00 & 2,00 \\ 1,00 & 0,99 \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

$$B = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

Para encontrar o valor de x basta resolver $x = A^{-1}B$, cujo resultado será

$$x = \begin{bmatrix} 50,5 \\ -50 \end{bmatrix} \quad (4.41)$$

Veja o que ocorre se introduzirmos uma pequena quantidade de erro na matriz A

$$A = \begin{bmatrix} 2,00 & 2,00 \\ 1,01 & 0,99 \end{bmatrix} \quad (4.42)$$

$$B = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4.43)$$

Resolvendo $x = A^{-1}B$ o novo resultado será

$$x = \begin{bmatrix} 25,25 \\ -24,75 \end{bmatrix} \quad (4.44)$$

Resultado bem diferente do anterior. Tal exemplo serve para demonstrar que uma pequena quantidade de erro experimental influencia de forma bem significativa a solução do problema inverso resolvido através da técnica de inversão matricial.

Comparando os três métodos apresentados (Levenberg-Marquardt, Redes MLP e redes de Hopfield) o último tende, portanto, a dar resultados melhores para o tratamento de dados contendo erros experimentais.

4.1 Conclusões

Propõe neste trabalho uma equação diferencial generalizada para o problema da dinâmica do crescimento de peixes, apresentando a sua resolução analítica. A motivação para este problema está na semelhança entre o mesmo e a cinética química que são problemas inversos de interesse científico, pois busca-se descobrir as causas (constantes de crescimento

ou velocidade) a partir de efeitos (dados experimentais).

O problema proposto pode ser definido como mal ou bem colocado. A diferenciação está na presença ou não de ruídos (erros experimentais) nos dados numéricos. A resolução do problema inverso foi obtida por 3 metodologias diferentes (Levenberg-Marquardt, Redes MLP e Redes de Hopfield), utilizando-se de dados experimentais do crescimento em massa de peixes tilápias, em função do tempo de vida dos animais, fornecidos por uma empresa especializada.

Inicialmente resolveu-se o problema, considerando-o bem colocado, com o método de Levenberg-Marquardt. A solução encontrada foi considerada satisfatória. A explicação para este feito reside no fato de o mesmo utilizar inversão matricial em sua constituição e, na ausência de erros, o método é eficiente. Afim de determinar a validade desta eficiência na presença de erros experimentais, simulou-se pequenas quantidades de ruídos aos dados e resolveu-se o problema. O resultado visual nos mostra uma curva que descreve com boa precisão a tendência dos dados experimentais. Fato explicado pela presença de um fator de amortecimento introduzido ao método de Newton por Levenberg-Marquardt o qual gera uma solução com maior estabilidade.

Em função da semelhança do problema da dinâmica do crescimento dos peixes com o problema da cinética química e com o problema do crescimento de populações (em ambos procuramos determinar parâmetros de velocidade e crescimento a partir de dados experimentais) propõe neste trabalho algo diferente: resolver o problema inverso, utilizando-se simultaneamente dois modelos matemáticos (o modelo logístico do estudo do crescimento de populações e um modelo utilizado no estudo da cinética química). Para obter tal solução utilizou-se o método de redes neurais MLP, um tipo de rede neural no qual neurônios são retroalimentados (constantes a serem determinadas) de tal forma que a energia da rede (erro) seja o menor possível.

O modelo logístico descreveu melhor o comportamento da curva experimental em um certo domínio, enquanto o modelo utilizado na cinética química se mostrou mais eficiente em outra domínio. Desta forma a rede MLP fez uma combinação linear dos dois modelos

propondo, dessa forma, um modelo que descreva de forma mais real a tendência dos dados experimentais, além de quantificar a contribuição individual de cada modelo a solução do problema.

A semelhança entre os dois métodos citados acima está na técnica de inversão matricial durante os cálculos numéricos. Demonstra-se que para problemas mal colocados (contendo erros experimentais) a inversão matricial não dá bons resultados. Desta forma, propõe um método de resolução ao problema inverso da dinâmica do crescimento de peixes, utilizando-se as redes neurais de Hopfield. Tal rede pode ser treinada sem a utilização de inversão matricial o que gera uma maior estabilidade a solução. Propõe, neste trabalho, um algoritmo de rede neural de Hopfield para o problema e desta forma resolver o problema de forma satisfatória. Resolveu-se o problema, utilizando dados simulados, verificando-se que a rede foi capaz de descrever de forma satisfatória a tendência dos dados experimentais e, portanto, cumprir o objetivo do problema inverso: encontrar causas (constantes) a partir de efeitos (dados de campo), mesmo na presença de ruídos experimentais.

Capítulo 5

Problema Inverso em Espalhamento de Partículas (Método de Firsov)

5.1 Introdução

O estabelecimento da função energia potencial é um passo crucial nos processos físico-químicos e isso pode ser conseguido por procedimentos diretos ou inversos. Em um esquema direto, o conjunto de parâmetros, de uma dada forma funcional, podem ser ajustados para reproduzir uma determinada propriedade. Por exemplo, parâmetros do potencial ajustados para reproduzir transições vibracionais, segundo coeficiente do virial e seção de choque total [81]. Na metodologia inversa, busca-se encontrar a função energia potencial a partir dos dados experimentais, invertendo seção de choque diferencial [82]. Isso irá produzir qualidade do potencial em consideração. Erros experimentais inerentes têm de ser considerados neste caso, o qual classifica o processo de inversão como mal colocado. Problemas inversos mal colocados são definidos como problemas em que uma das três condições: existência, unicidade e continuidade não são satisfeitas [83]. Entre as técnicas numéricas para resolver problemas inversos mal colocados, que inclui a regularização de Tikhonov [84] ou decomposição em valores singulares [85] que são algumas também há possibilidades de usar uma metodologia dinâmica [86]. Esta técnica tem sido utilizada para inverter dados de ressonância magnética [87], cinética química [88], termodinâmica [89] e espalhamento quântico [82]. Todos estes problemas inversos aplicados têm em co-

num cálculos numéricos de inversão do Kernel, uma vez que não há solução analítica possível.

Inversões analíticas de Kernel são raras, especialmente em problemas inversos não lineares. Uma exceção é o Kernel inverso para o ângulo de espalhamento para a função energia potencial, como desenvolvido por Firsov [90].

No presente capítulo a metodologia de Firsov [91] será aplicada para inverter a região de curto alcance de potenciais, tomando como referência o sistema Hélio-Hélio. Testes de estabilidade e robustez do método de Firsov também serão apresentados.

Potenciais bem precisos estão disponíveis para o sistema hélio-hélio [[92] – [93]], o que motivou a escolha do sistema. Como será demonstrado a seção de choque quântica diferencial para o sistema He-He usando o potencial de Varandas é idêntica aos resultados experimentais disponíveis [94]. Portanto, o potencial tomado como referência nos dará os dados experimentais. O número de pontos experimentais para inverter os dados carregados com erros experimentais serão mais facilmente obtidos com a adoção desse procedimento.

Análises críticas serão realizadas considerando-se erros nos dados acima de 10 % como resultados experimentais. A exatidão do algoritmo também foi testada, sem erros nos dados simulados. Uma combinação de experimental e simples simulação com o potencial de Lennard-Jones irá fornecer informações necessárias para se recuperar o potencial de curto alcance. Comparações com o potencial de referência serão discutidas. Esta espécie de análise apresentada aqui é importante para uma posterior aplicação na aproximação de Firsov, sempre que os dados experimentais estão disponíveis para outros sistemas.

5.2 Trabalhos Anteriores com a Inversão de Firsov em Altas Energias

Para ter consistência matemática, dois aspectos sobre o algoritmo de Firsov devem ser considerados. Primeiro, é uma inversão com a mecânica clássica e os efeitos quânticos tem de ser minimizados. De um ponto de vista clássico isso corresponde a inverter ângulos de

espalhamento para a parte repulsiva do potencial ou mais precisamente para ângulos maiores que o ângulo rainbow, χ_r [95]. Segundo, ângulos de espalhamento não são grandezas disponíveis experimentalmente, mas encontra-se a seção de choque diferencial. Extrair ângulos de espalhamento da seção de choque diferencial, para ângulos maiores que o rainbow, será, portanto, considerado.

A aproximação de Firsov foi explorada teoricamente de modo independente por Keller *et al.* [96]. Recuperando-se analiticamente a lei de Coulomb da seção de choque diferencial de Rutherford, o que se tornou um aspecto interessante e pedagógico deste trabalho.

O primeiro procedimento usando Firsov a dados experimentais foi feito por Lane e Everhart [97] no qual a interação entre potenciais de gases nobres e outros íons alcançou energias de 25 keV a 100 keV. Yakovlev e Bashirov [98] também inverteram potenciais para ions de gases nobres em 25 keV. Parte da interação repulsiva do potencial do sistema He-He foi recuperada pela seção de choque diferencial de altas energias em 1987 por Lambrakos e Peterson [99], para energias de colisão de 500 eV até 1000 eV. Mais recentemente Zinoviev [100] também obtiveram o potencial entre cátions e gases nobres entre 1,5 eV até 300 keV usando a aproximação de Firsov.

Todos estes estudos têm em comum dados para colisões de altas energias. Exceto o trabalho de Lambrakos, todos envolvem apenas espécies iônicas. Inverter dados de ions é apropriado para a aproximação de Firsov, desde que os efeitos de natureza quântica sejam pouco importantes. Para tais energias não haverá ângulo rainbow presente. Mas, mesmo para dados em 500 eV [99] a energia será muito alta para inferir sobre a qualidade do potencial.

5.3 A teoria da Aproximação de Firsov

Função energia potencial, $E_p(R)$, e ângulo de espalhamento, χ são dados por [101],

$$\chi = \pi - 2b \int_{R_c}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{E_p(R)}{E}\right)^{1/2}} \quad (5.1)$$

no qual b é o parâmetro de impacto, R_c o ponto de retorno e "E" a energia de colisão. O Cálculo do ângulo de espalhamento, para uma dada função energia potencial, é uma tarefa relativamente simples. A quadratura de Gauss-Chebyshev [102] é apropriada para resolver o problema direto, pois ela resolverá a singularidade em $R = R_c$. Por outro lado, para um dado ângulo de espalhamento, calcular a função energia potencial é um problema mais complicado. Qual é a função energia potencial se o ângulo de espalhamento como uma função do parâmetro de impacto é dado? A resposta é dada pela aproximação de Firsov.

O primeiro passo para obter o kernel analítico inverso na equação 5.1 consiste em mudar as variáveis para,

$$s(R) = R^2 \left(1 - \frac{E_p(R)}{E} \right) \quad (5.2)$$

transformando a equação 5.1 em

$$\chi = \pi - 2b \int_{b^2}^{\infty} \frac{1}{(s - b^2)^{1/2}} \frac{d \ln R}{ds} ds \quad (5.3)$$

uma vez que $\frac{dR}{R} = d \ln R = \frac{d \ln R}{ds} ds$. Os limites de integração são obtidos pela conservação da energia para $E = E_p(R_c) + \frac{Eb^2}{R_c}$. Portanto, $s(R_c) = b^2$ e $\lim_{R \rightarrow \infty} s(R) \rightarrow \infty$. Rearranjando a equação 5.3 para

$$\chi(b, E) = \int_{b^2}^{\infty} \frac{d \ln \left(\frac{s}{R^2} \right)}{ds} \frac{b ds}{(s - b^2)^{1/2}} \quad (5.4)$$

multiplicando ambos os lados por $(b^2 - u^2)^{-1/2}$ e integrando acima de b , de $b = u$ até $b = \infty$, obtém-se,

$$I(u) = \frac{1}{\pi} \int_u^{\infty} \frac{\chi(b, E) db}{(b^2 - u^2)^{1/2}} = \ln \left(\frac{R}{u} \right) \quad (5.5)$$

essa é a equação básica a partir da qual a inversão deve ser calculada.

Na aproximação de Firsov o primeiro passo é calcular a função $I(u)$ para o alcance de u imposto pela conservação da energia. Valor mínimos de u vai estar no ponto de viragem ao passo que para grandes valores está quantidade vai abordar a coordenada de espalhamento. Do termo $I(u)$ tem-se,

$$R(u) = ue^{I(u)} \quad (5.6)$$

e de 5.2

$$E_p(R) = E \left(1 - e^{-2I(u)}\right) \quad (5.7)$$

Cada ponto da superfície de energia potencial é por isso obtido do ângulo de espalhamento $\chi(b, E)$. Os principais passos no algoritmo de Firsov são:

- 1) Alcance inicial para u ;
- 2) Solução da integral 5.5;
- 3) Coordenadas do espalhamento de 5.6;
- 4) Cálculo da energia potencial na coordenada de espalhamento 5.7;

Foram utilizados ângulos de espalhamento simulados para calcular a integral $I(u)$, como na equação 5.5. A quadratura de Gauss-Chebyshev também é apropriada para realizar a integração, desde que se realize uma simples transformação. Com a transformação $x = \frac{u}{b}$ em $I(u)$, obtém-se [103],

$$I = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{\chi\left(\frac{u}{x}, E\right) dx}{x(1-x^2)^{1/2}} \quad (5.8)$$

Crerios de convergência dependerá do alcance do potencial a ser invertido, como será discutido, mas pode variar de poucos a milhares de pontos.

5.4 Função Energia Potencial

Embora um trabalho que combine parte experimental e teórica seja adotado no capítulo, é importante ter um potencial de referência a partir do qual uma análise mais profunda possa ser considerada. Análises da ordem dos erros experimentais, número de pontos experimentais disponíveis, procedimentos de interpolação e estabilidade da aproximação de Firsov são mais adequadas para executar com um potencial de referência.

Um potencial atual [92] será usado para testar o procedimento de inversão e será aplicado, tanto para calcular o problema direto quanto para testar a qualidade do procedimento de inversão de dados experimentais. Este potencial, doravante denominado como potencial de Varandas, é dado pela adição de uma parte de curto e longo alcance na forma,

$$E_p(R) = V_{HF}(R) + V_{cor}(R) \quad (5.9)$$

a contribuição de Hartree-Fock é dada por

$$V_{HF} = DR^\alpha \left(1 + \sum_{i=1}^N a_i (R - Re)^i \right) \exp(-\gamma(R - Re)) \quad (5.10)$$

e a parte de longo alcance do potencial é dada por

$$V_{cor} = - \sum_{n=6,8,10-16} C_n \chi_n(R) R^{-n} \quad (5.11)$$

com,

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (5.12)$$

$$B_n = \beta_0 n^{-\beta_1 n} \quad (5.13)$$

$$\chi_n(R) = \left[1 - \exp(-A_n R / \rho - B_n R^2 / \rho^2) \right]^n \quad (5.14)$$

Para completar os dados necessários para definir este potencial estão reproduzidos na tabela 5.1.

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

Tabela 5.1: Parâmetros para o potencial de Varandas [92]. Todas as quantidades estão em unidades atômicas.

5.5 Consistência do Algoritmo

A consistência do algoritmo será investigada. Este teste será feita para a situação no qual $\chi(b, E)$ é dado desde $b = 0$ até grandes valores, usando o potencial de Varandas. A robustez do método pode ser vista na figura 5.1, uma vez que todo o potencial pôde ser

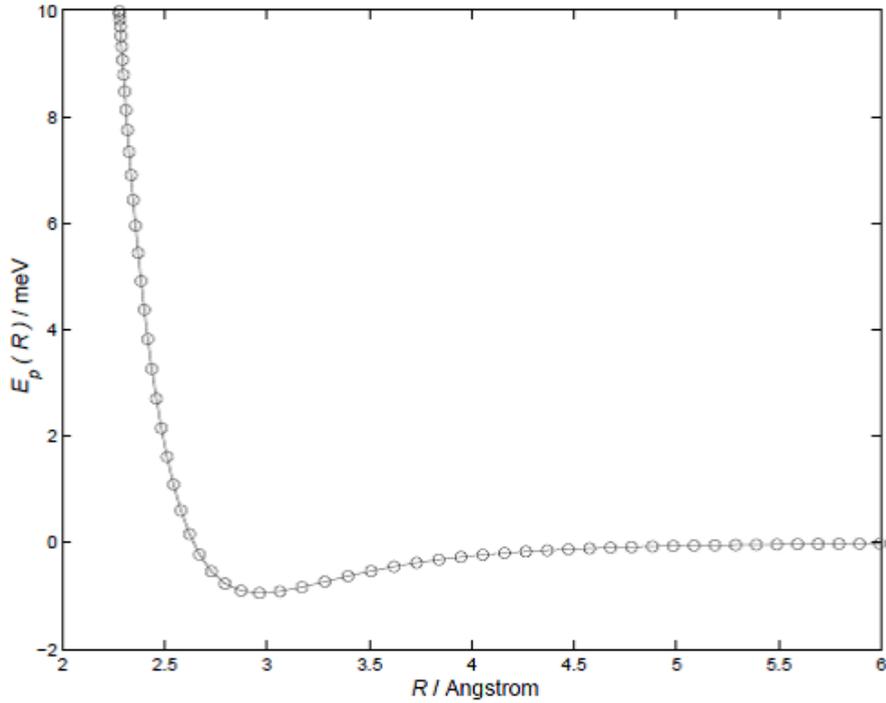


Figura 5.1: Potencial Invertido (círculos) e potencial exato (linha cheia) para energia total de 2×10^{-2} eV.

recuperado. Se a energia total é aumentada, a parte repulsiva pode ser melhor recuperada, como imposto pela conservação da energia.

Embora todo o potencial possa ser recuperado o efeito da energia total e o número de pontos na quadratura será melhor analisado. Resultados mais detalhados estão presentes na tabela 5.2 para duas energias de colisão, considerando o erro relativo percentual, ϵ , e o número de pontos na quadratura de Gauss-Chebyshev, n_p . Desde que as altas energias não serão apropriadas para inverter a região de longo alcance o erro para grandes quantidades da coordenada de espalhamento é aumentado nesta situação. Para baixas energias de colisão mais informações são obtidas para o longo alcance e o erro diminui. Números de pontos para a convergência também depende da região a ser invertida. Para a região de curto alcance pequenas variações na coordenada de espalhamento dará grandes variações no potencial. Como consequência o número de pontos para alcançar convergência pode variar de $n_p = 2800$ em curto alcance para $n_p = 30$ no longo alcance. Análise sensitiva impõe condições no número de pontos. Por exemplo, em $E = 2eV$ e $R = 7\text{\AA}$ número

de pontos pode ser aumentado sem atingir uma melhor convergência. Se esta colisão é aumentada, a precisão da informação no longo alcance será perdida. Contribuição do ângulo de espalhamento é principalmente da região repulsiva tornando-a inapropriada a extração da informação do longo alcance.

2×10^{-3} eV					2 eV				
u	r/Å	$E_p(r)$ /meV	n_p	ϵ	u	r/Å	$E_p(r)$ /meV	n_p	ϵ
-	-	-	-	-	0,01	1,1640	1999,9	2800	0,0001
0,25	2,4916	1,9799	2600	0,0005	2,49	2,4912	1,9866	600	0,0500
3,50	2,8943	-0,9247	80	0,0001	2,90	2,8993	-0,9285	20	0,0162
4,24	3,9949	-0,2529	70	0,0001	4,00	3,9997	-0,2511	20	0,0158
5,54	5,4920	-0,0351	50	0,0019	5,50	5,5000	-0,3486	10	0,2859
7,00	6,9861	-0,0080	30	0,0030	7,00	7,0000	-0,0082	30	3,6545

Tabela 5.2: Função Energia Potencial Invertida em Duas Energias de Colisão. Não Considerou-se Erros nos Dados.

5.6 Inversão de Dados Simulados

As seções de choque diferenciais quânticas foram calculadas com o potencial de Varandas 5.9 para energia de colisão de 5 meV. A equação de Schrodinger foi propagada com o método numérico de Numerov usando as funções de Riccati-Bessel como condições de fronteira. A teoria do processo de espalhamento não será descrita aqui e é dada, por exemplo, por Braga [104]. Está claro que o potencial modelo é apropriado para descrever os dados experimentais [94]. Cálculos também foram realizados para outras energias e o acordo é similar. Portanto, usando o potencial de Varandas para simular dados ou tomando dados experimentais diretamente será assumido como equivalente na discussão do algoritmo de Firsov.

Seção de choque experimental em 0,4 eV será simulada na próxima análise. Extrair o ângulo de espalhamento da inversão de Firsov na energia de colisão é difícil, já que ocorre o ângulo rainbow. Correspondência entre a seção de choque diferencial e o ângulo de espalhamento é única somente se $\chi > \chi_r$. Para pequenos ângulos há três parâmetros de

impacto com o mesmo ângulo. Ao invés de resolver este problema, isto é, extrair ângulo da seção diferencial para $\chi < \chi_r$ outro procedimento será aqui adotado.

Ângulos acima do rainbow serão determinados dos cálculos teóricos e são equivalentes aos dados experimentais, como antes enfatizado. Ângulos abaixo deste potencial são calculados usando o potencial de Lennard-Jones com os parâmetros $D_e = 0,348 \times 10^{-4} au$ e $R_e = 5,62 au$ [105]. Essa combinação de experimental e simples potencial para simular parte da função ângulo será adequado para recuperar o curto alcance do potencial pelo algoritmo de Firsov, mesmo para baixas energias de colisão, como será discutido.

A condição mais próxima da situação experimental é tomada considerando um conjunto de vinte e cinco pontos, com erros randômicos acima de 10 %, juntamente com a simulação de Lennard-Jones, como anteriormente descrito. A Interpolação de Lagrange [102] foi utilizada para obter os outros pontos necessários. O resultado da inversão do potencial está mostrado na tabela 5.3. Para dados sem erros o potencial é recuperado com erros médios da ordem de 3 %. Erros neste caso não vem do processo de interpolação, mas sim devido a limitação na descrição da interação dada por Lennard-Jones. Os erros crescem para baixos valores do potencial repulsivo, porque é preciso mais pontos para extrapolar os ângulos com Lennard-Jones e resolver a integral 5.5. Essa espécie de erros é mais crítica para valores próximos ao ponto $E_p(\sigma) = 0$ e a inversão precisa ser evitada nas proximidades deste ponto. Para o sistema He-He um deles é $\sigma \approx 2,6 \text{ \AA}$. Erros médios de 3 % neste caso. Se o ponto próximo a σ não são levados em conta este erro cai para 0,1 %.

Potencial é recuperado com uma boa precisão se o erro experimental é aumentado, ainda com 25 pontos. Erros para inverter o potencial variam de 2 % (com 1% de erro no ângulo) a 8 % de erro no potencial (para 10 % de erro no ângulo de espalhamento). Os resultados para estes três erros e a combinação com o potencial de Lennard-Jones são mostrados na figura 5.2.

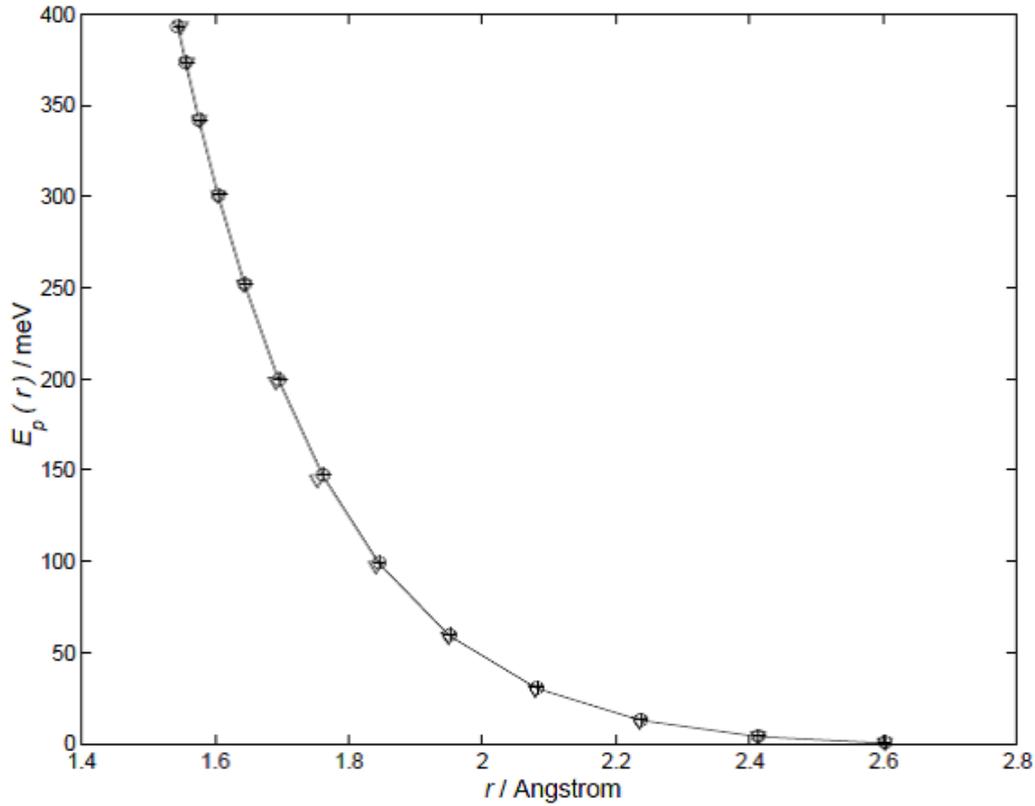


Figura 5.2: Recuperação do potencial original, invertido a 0,4 eV. Potencial original (linha contínua), potencial invertido sem erros(círculos), invertido com erro de até 1 % (cruzes), invertido com erro de até 10 % (triângulos).

Sem Erros			1%			10%		
r/Å	$E_p(r)$ /meV	ϵ	r/Å	$E_p(r)$ /meV	ϵ	r/Å	$E_p(r)$ /meV	ϵ
1,5562	373,5721	0,007	1,5587	373,6584	1,169	1,5821	374,4309	12,503
1,5760	342,0237	0,008	1,5762	342,0385	0,102	1,5783	342,1906	1,077
1,6049	300,6037	0,008	1,6059	300,7321	0,518	1,6155	301,9126	5,378
1,6440	251,9985	0,010	1,6449	252,1648	0,496	1,6535	253,7033	5,141
1,6952	199,5632	0,012	1,6924	198,9018	1,585	1,6679	192,9371	14,661
1,7610	147,2079	0,017	1,7603	146,9908	0,482	1,7539	145,1336	4,635
1,8449	99,1449	0,023	1,8448	99,0988	0,091	1,8440	98,8639	0,669
1,9505	59,3433	0,038	1,9510	59,5348	0,634	1,9569	61,5755	7,162
2,0809	30,5060	0,057	2,0812	30,5925	0,470	2,0834	31,3955	4,347
2,2363	12,8768	0,203	2,2364	12,9063	0,483	2,2373	13,2147	3,429
2,4122	4,0251	1,239	2,4122	4,0320	1,431	2,4128	4,2349	7,048
2,6016	0,4888	38,657	2,6014	0,4308	21,502	2,6015	0,4503	27,259

Tabela 5.3: Função Energia Potencial Recuperada de Dados Simulados/Experimentais na Energia de 0,4 eV.

5.7 Conclusões

Um problema inverso não linear para recuperar a função energia potencial a partir do ângulo de espalhamento foi realizado com a aproximação de Firsov. Essa aproximação é um dos raros problemas inversos mal colocados cujo Kernel é obtido na forma analítica. Como consequência um cuidadoso estudo sobre o erro nos dados experimentais, potenciais de referência, número de pontos experimentais foi realizado.

Uma função energia potencial capaz de reproduzir os dados experimentais com grande precisão foi usada como potencial de referência para testar o procedimento inverso. Um segundo potencial, um simples Lennard-Jones também foi utilizado para adicionar informação no ângulo de espalhamento. Essa combinação de dados experimentais e dados de um simples potencial provou ser útil para recuperar potenciais de curto alcance.

Se não há erros experimentais no ângulo de espalhamento o potencial completo, tanto a parte de longo e de curto alcance pode ser recuperada com uma precisão desejada. A limitação neste caso, baseia-se somente nos critérios de convergência da integral. Método de Firsov, na ausência de erros é, portanto, um problema bem colocado, uma vez que é matematicamente consistente. Não havia necessidade de construir um kernel numérico com aproximação computacional. A natureza de mal colocado deste problema é exclusivamente dos inerentes dados experimentais. Este é um importante ponto explorado neste capítulo.

Trabalhos anteriores com a aproximação de Firsov consistiram em tomar dados com altas energias de colisão, de 500 eV a 25000 eV, uma situação não usual para sistemas atômicos neutros. No presente capítulo pequenas energias de colisão de 2×10^{-3} eV e 2eV foram pela primeira vez analisadas com erros experimentais. Como em qualquer outro problema inverso, existe uma limitação imposta pela insensibilidade dos dados. Por exemplo, grandes erros foram observados quando se tenta recuperar a parte de longo alcance do potencial com altas energias de colisão.

Dados de ângulo de espalhamento foram tomados depois da posição Rainbow e o conjunto

de dados necessários para realizar a inversão forma simulados usando um simples potencial de Lennard-Jones. O potencial de curto alcance foi recuperado com grande precisão, para erros de 1 % a 10 %. Isso exemplifica como uma combinação de resultados experimentais e teóricos podem ser usados para regenerar o potencial. Baixas energias de colisão e erros acima de 10 % ainda dá potenciais precisos. Matematicamente a aproximação de Firsov permite a recuperação de todo o potencial, tanto a região de baixo e longo alcance. Entretanto, para fins práticos, a recuperação é efetiva somente no potencial repulsivo. O presente estudo mostra que essa metodologia pode ser utilizada para validar e adicionar informação em modelos e cálculos no estudo das forças intermoleculares, em particular na região de curto alcance.

Capítulo 6

O problema Inverso do Espalhamento Quântico de Partículas Dentro da Aproximação de Born

6.1 Introdução

Os experimentos com espalhamento de partículas consistem na forma direta de se obter informações sobre a natureza das forças em uma colisão [106]. Nos últimos anos tais experimentos têm contribuído bastante para o desenvolvimento da química moderna. Áreas como: configurações eletrônicas de átomos, moléculas e semicondutores [108],[109], espectroscopia de transmissão eletrônica [110], difração de raios X [129], processos nucleares [112], estudos teóricos de reações químicas [113], [114], foram beneficiadas.

Tais experimentos são feitos da seguinte forma: incide-se um feixe de partículas, com energia conhecida, contra o alvo que se deseja estudar. A figura 6.1 mostra o layout o experimento. O feixe de partículas, cuja direção de incidência foi representada no eixo dos Z, encontra um alvo de geometria esférica. Do resultado do choque, interação entre as partículas incidentes e o alvo, haverá um espalhamento, ou seja, as partículas incidentes irão mudar sua trajetória inicial devido a colisão com o alvo. Com a ajuda de um detector, instalado formando um ângulo θ com a direção do feixe incidente, conta-se o número de partículas espalhadas que o alcançam, cujo valor dessa contagem é expresso,

frequentemente, como seção de choque diferencial (que será definida posteriormente). Um dos mais famosos experimentos de espalhamento de partículas é atribuído a Rutherford. O detector/contador utilizado e desenvolvido por Rutherford e colaboradores [115], consistia em direcionar todas as partículas espalhadas em direção a um gás, contido dentro de um cilindro, submetido a um campo elétrico intenso. A passagem das mesmas pelo gás causava a sua ionização. Os íons resultantes desse processo eram, portanto, acelerados pelo campo elétrico resultando no aparecimento de uma corrente elétrica. Atualmente os contadores, em sua grande maioria, baseiam-se na detecção do espalhamento de luz das partículas [116]. Direciona-se contra um funil estreito uma parte da vazão do ar contendo as partículas. Em seguida, tal fluxo de ar é direcionado a uma câmara de baixo volume, o qual é iluminado. O ar, juntamente com as partículas suspensas, passa por dispositivo de vácuo, retornando ao ambiente. Um laser é utilizado para iluminar o pequeno volume, por onde estão passando e um sensor (fotodiodo), estrategicamente posicionado, mede a quantidade de luz espalhada pelas partículas.

A grandeza física que traz informação sobre a colisão é conhecida como função energia potencial, a qual descreve o comportamento da energia de interação entre as partículas no espaço. O resultado da colisão pode ser complexo. Por exemplo, se o alvo for constituído por outras partículas mais elementares, essas podem absorver energia e passarem para um estado de energia interna maior. Há também a possibilidade relativística da criação de pares de partículas [117], porém a possibilidade mais simples, que se adotou, é a de que as partículas incidentes e espalhadas sejam as mesmas e tenham a mesma energia, ou seja, espalhamento elástico.

No formalismo da mecânica quântica o feixe de partículas incidentes será descrito por uma onda de matéria que propaga-se com a mesma velocidade da partícula. A interação da onda com o alvo produzirá uma difração da onda incidente, modificando o seu formato (onda plana para onda esférica). A interação entre o alvo e a onda incidente será descrito pela função energia potencial e, portanto, a maior ou menor esfericidade da onda espalhada (amplitude de espalhamento) dependerá do contato entre as partículas, ou seja,

da função energia potencial. O problema direto do espalhamento quântico consiste em calcular a amplitude de espalhamento, $f(\theta)$, ou a seção de choque, σ , que são grandezas obtidas experimentalmente, a partir de funções de energia potencial. Porém, devido às diversas aplicações, grande ênfase tem sido dada ao problema inverso [107], principalmente devida à aplicação cada vez maior do problema inverso do espalhamento em áreas de interesse da química como, por exemplo, configurações eletrônicas de átomos, moléculas e semicondutores [108], [109], espectroscopia de transmissão eletrônica [110], difração de raios X [129], processos nucleares [112] e estudo teórico de reações químicas [113], [114]. Nesse capítulo faz-se a resolução do problema direto e inverso do espalhamento quântico de partículas dentro da aproximação de Born. A resolução do problema inverso foi obtida com o auxílio das séries de Fourier, a partir das mesmas obteve-se integrais que nos possibilitaram a resolução do problema inverso. Todos os cálculos foram feitos por um programa de computador, escrito em linguagem Matlab, que se mostrou apto a resolver tanto o problema direto quanto o inverso dentro de tal aproximação. Mostra-se, também nesse capítulo, uma idéia que nos surgiu durante os testes com os programas, a saber a resolução do problema direto e inverso da força molecular.

6.2 Descrição Matemática do Espalhamento

A descrição matemática do espalhamento de partículas pode ser feita através da equação de Schrodinger. O problema pode ser simplificado usando o conceito de massa reduzida(μ) [118]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (6.1)$$

Em que m_1 e m_2 se referem a massa da partícula incidente e a massa do centro espalhador, respectivamente.

A equação de Schrodinger tem infinitas soluções, porém, dentre essas infinitas soluções estaremos interessados naquelas com energia bem definida (estados estacionários).

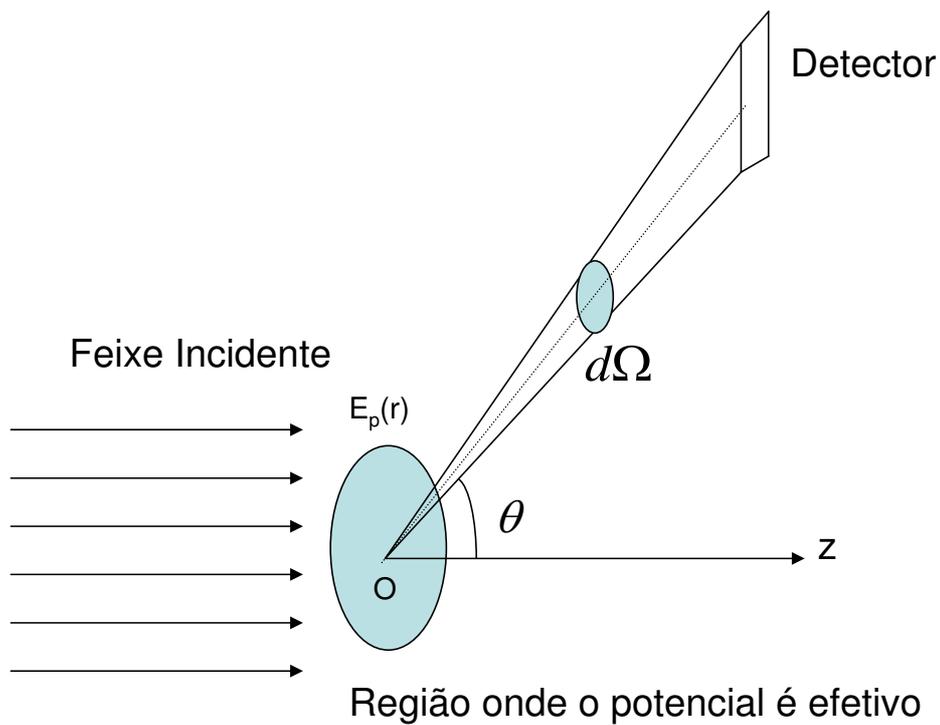


Figura 6.1: Feixe de Partículas incidindo sobre o alvo que está fixo na origem das coordenadas (O). Distante da zona de influência do potencial está um detector, instalado de modo que forma um ângulo θ com a direção do feixe incidente, que conta o número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro do ângulo sólido ($d\Omega$)

A equação de estado estacionário pode ser escrita como:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + E_p(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi(\mathbf{r}) \quad (6.2)$$

em que \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , \mathbf{r} é o vetor cujo módulo é igual a distância r entre as partículas, $\psi(r)$ é a função de onda, ∇^2 é o operador Laplaciano, $E_p(r)$ é a energia potencial e E a energia total do sistema, sendo que se considerou apenas as soluções com energia positiva e igual a energia do feixe de partículas incidentes, ou seja:

$$E = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}}{2\mu} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad (6.3)$$

em que \mathbf{p} é o momento linear e k o número de onda.

Definindo:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} E_p(\mathbf{r}) \quad (6.4)$$

em que $V(\mathbf{r})$ é conhecido como potencial de espalhamento, pode-se escrever 6.2 de forma simplificada:

$$\left[\nabla^2 + k^2 - V(\mathbf{r}) \right] \psi = 0 \quad (6.5)$$

6.3 Formato Assintótico das Ondas

A descrição matemática das ondas incidentes e espalhadas próximo a zona de influência do potencial é bastante complexa, pois seu formato depende do potencial [73], porém sua forma assintótica (válida bem longe da ação do potencial) pode ser descrita sem maiores dificuldades. A onda incidente, quando ainda não interagiu com o potencial, praticamente não sofre efeito do potencial, podendo, portanto, ser considerada uma onda plana, cuja função de onda é e^{ikz} . Já a onda espalhada, bem longe do potencial, assume uma forma esférica, se o alvo não tiver estrutura (ou seja, comportar-se como um ponto), cuja função deverá ter a forma: $\frac{e^{ikr}}{r}$, porém, o alvo tem estrutura interna e a onda espalhada não deve ser esférica, devendo, portanto, ser modulada por uma função angular, $f(\theta)$.

Do princípio da superposição [121], sabe-se que se as duas funções de onda forem soluções,

individuais da equação diferencial, portanto, a sua combinação linear também será uma solução.

Assim a solução assintótica para o problema deverá ter a forma:

$$\psi \approx e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (6.6)$$

Em que $f(\theta)$ é conhecida como amplitude de espalhamento, cujo quadrado do módulo é a seção de choque diferencial, ou seja, $\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$, uma importante grandeza obtida experimentalmente.

6.4 O Problema Direto do Espalhamento Quântico de Partículas e a Aproximação de Born

A equação 6.2 pode ser escrita na forma:

$$(\nabla^2 + k^2) \psi = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (6.7)$$

na tentativa de resolução dessa equação diferencial usa-se funções que satisfaçam:

$$(\nabla^2 + k^2) G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (6.8)$$

em que $G(\mathbf{r})$ é conhecido como função de Green do operador $(\nabla^2 + k^2)$ [120] e $\delta(\mathbf{r})$ é o delta de Dirac [121].

Como tentativa para a resolução do problema tentou-se a seguinte equação integral:

$$\psi = \psi_o(\mathbf{r}) + \int d^3r' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (6.9)$$

em que $\psi_o(\mathbf{r})$ é a solução da equação homogênea:

$$(\nabla^2 + k^2) \psi_o(\mathbf{r}) = 0 \quad (6.10)$$

Ojetiva-se, verificar se a função tentativa 6.9 satisfaz a 6.7.

Multiplicando 6.9 por $(\nabla^2 + k^2)$ encontra-se:

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = (\nabla^2 + k^2) \psi_o(\mathbf{r}) + \int d^3r' (\nabla^2 + k^2) G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (6.11)$$

na hipótese da possibilidade de mover-se para dentro da integral o operador $(\nabla^2 + k^2)$.

De acordo com 6.8 pode-se escrever:

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (6.12)$$

mas sabe-se que [121]:

$$\int d^3 r \delta(r - r_o) f(r) = f(r_o) \quad (6.13)$$

portanto:

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = \int d^3 r' \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') = V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \quad (6.14)$$

provando-se que 6.9 satisfaz 6.7.

Resta provar que 6.9 conduz a 6.6.

Pode-se mostrar [119] que:

$$G_{\pm}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \quad (6.15)$$

em que G_+ e G_- são conhecidos, respectivamente, como função de Green de saída e entrada. Com base na análise de 6.9 e 6.6 sugere-se a escolha e^{ikz} para $\psi_o(\mathbf{r})$ e a função G_+ no lugar de G , portanto, pode-se escrever:

$$\psi = e^{ikz} + \int d^3 r' G_+(\mathbf{r}-\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (6.16)$$

analisando a figura 6.3 percebe-se que $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \approx r - \mathbf{u}\mathbf{r}'$, portanto:

$$G_+(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \approx -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\mathbf{u}\mathbf{r}'} \quad (6.17)$$

substituindo esse resultado em 6.16 encontra-se:

$$\psi \approx e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{-ik\mathbf{u}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (6.18)$$

fazendo-se:

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3 r' e^{-ik\mathbf{u}\mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \quad (6.19)$$

pode-se escrever 6.17 como:

$$\psi \approx e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (6.20)$$

que é exatamente a solução assintótica do problema, provando-se que a equação integral apresenta o comportamento assintótico desejado.

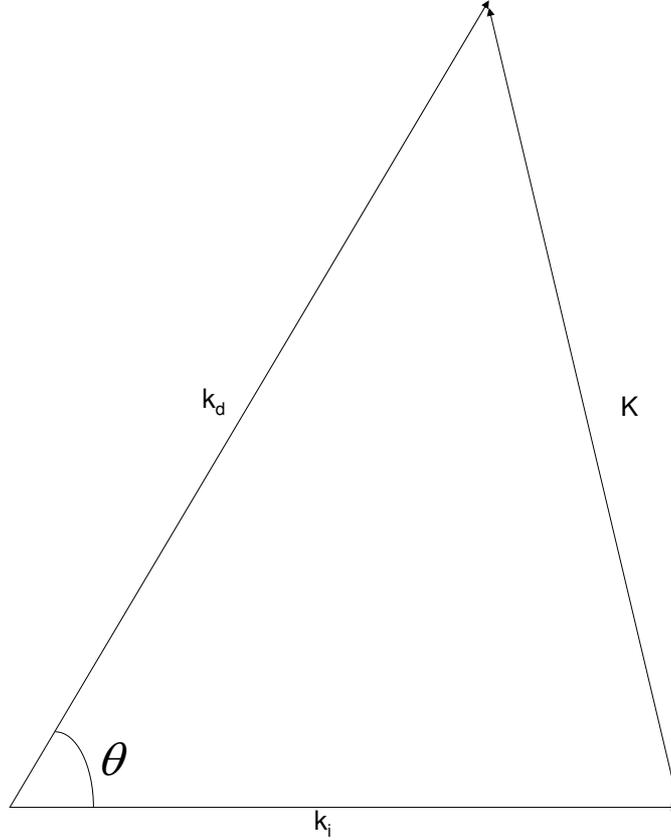


Figura 6.2: Relação entre o vetor de onda incidente \mathbf{k}_i , vetor de onda espalhada \mathbf{k}_d e vetor de onda transferida \mathbf{K}

6.5 A Aproximação de Born

Fazendo a mudança de notação, ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$; $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}''$, etc), pode-se escrever 6.16 como:

$$\psi(\mathbf{r}') = e^{ikz} + \int d^3r'' G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') \quad (6.21)$$

definindo o vetor de onda incidente \mathbf{k}_i como um vetor de módulo k dirigido ao longo do eixo Z, tal que: $e^{ikz} = e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$, conforme figura 6.2, pode-se escrever a relação anterior como:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'} + \int d^3r' \int d^3r'' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') G_+(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') \psi(\mathbf{r}'') \quad (6.22)$$

continuando com essa mudança de notação, obtém-se uma sequência de integrais: uma simples, uma dupla, uma tripla, etc, porém, se o potencial for de curto alcance, não é

necessário usar termos de alta ordem, pois suas contribuições serão pequenas. Partindo desse raciocínio e desprezando os termos de ordem maior que 1, pode-se escrever:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + \int d^3r' G_+(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}'} \quad (6.23)$$

tal aproximação é conhecida como *aproximação de Born*. Comparando tal expressão com 6.17 observa-se que:

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\mathbf{k} \mathbf{u} \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}'} = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i(\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i) \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\mathbf{K} \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \quad (6.24)$$

Em que \mathbf{k}_d , denominado vetor de onda espalhada, é o vetor de módulo k , semelhante ao vetor de onda incidente, porém, com direção fixada por um dado ângulo θ e ϕ tal que: $\mathbf{k}_d = k\mathbf{u}$. Já a diferença entre os vetores \mathbf{k}_d e \mathbf{k}_i denomina-se vetor de onda transferida (\mathbf{K}).

A expressão anterior pode ser escrita de uma forma mais útil. Pode-se usar o elemento de volume $d^3r' = r^2 \sin\theta \sin\phi$ para simplificar a integral, ou seja:

$$f(\theta) = \frac{-\mu}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty r^2 E_p(r) dr \int_0^\pi e^{-iKr \cos\theta} \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{-2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty E_p(r) \frac{\sin(Kr)}{Kr} r^2 dr \quad (6.25)$$

Esse é o problema direto do espalhamento de partículas, ou seja, da função energia potencial, $E_p(r)$, obtém-se a amplitude de espalhamento, cujo, módulo quadrado é a seção de choque diferencial (uma grandeza obtida experimentalmente).

6.6 Potenciais

A energia total entre partículas é a soma de sua energia cinética e a energia potencial.

A equação da energia cinética não relativística, por mais complicada que seja, poderá sempre ser escrita na forma $E_c = \frac{p^2}{2m}$, entretanto, a energia potencial não assume uma forma simples, assim torna-se importante conhecer alguns potenciais modelos de grande importância na química [123]. Nesse trabalho, escolheu-se, como protótipo, dois potenciais

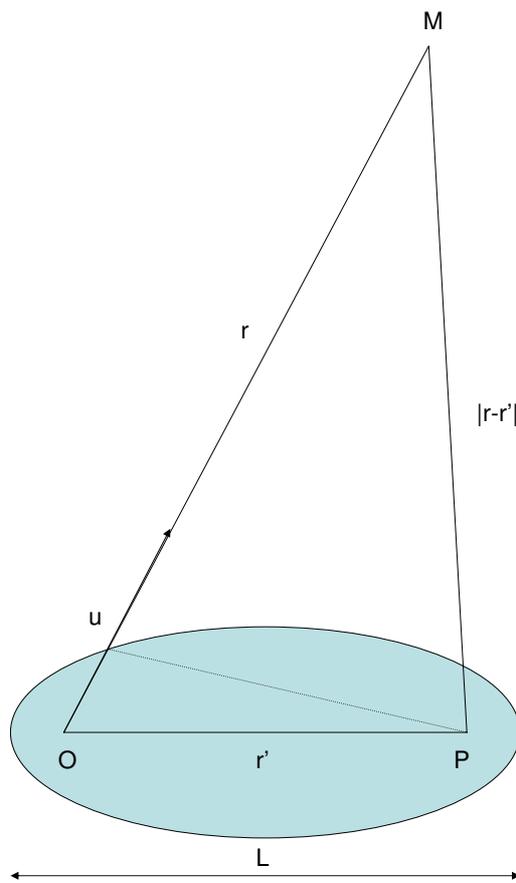


Figura 6.3: Aproximação para o cálculo da distância $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ entre um ponto M longe de O e um ponto P situado na zona de influência do potencial. A dimensão dessa zona de influência é L

modelos, Morse e Yukawa, para as análises de interesse. A escolha de tais potenciais se deve a frequência de sua citação em artigos científicos da área [123]

Um potencial para ser completo necessita de um termo que descreva a parte repulsiva, que é devido a superposição das nuvens eletrônicas (uma ligação simples, dupla ou tripla), e a parte atrativa, que é devido ao momento dipolar ocasionado pelo movimento dos elétrons ao redor de seu núcleo.

6.6.1 Potencial de Morse

Um potencial frequentemente usado na química [124], [125], principalmente em ligações atômicas fortes, foi proposto em 1929 por Philip M. Morse [126]. O potencial de Morse, como é atualmente conhecido, apresenta a forma:

$$E_p(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 - D_e \quad (6.26)$$

em que D_e , α e r_0 são constantes. Para esclarecer o significado físico dessas constantes, analisou as matematicamente. Procurando-se o mínimo:

$$\frac{dE_p}{dr} = 0 \quad (6.27)$$

encontra-se: $r_{min} = r_0$ e $E_{pmin} = -D_e$, portanto, r_0 é a posição de equilíbrio e D_e a energia de dissociação da molécula [123]. O termo, α pode ser entendido fazendo-se a seguinte análise: expandindo o potencial em série de Taylor, até segunda ordem, obtém-se:

$$E_p(r) = V(r_0) + V'(r_0)(r-r_0) + V''(r_0) \frac{(r-r_0)^2}{2} = \frac{2\alpha^2 D_e (r-r_0)^2}{2} \quad (6.28)$$

comparando com o potencial harmônico, $E_p(r) = \frac{k_F(r-r_0)^2}{2}$, verifica-se que:

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_F}{2D_e}} \quad (6.29)$$

em que k_F é a constante de força.

Uma interessante particularidade do potencial de Morse é possibilitar uma expressão

analítica para a seção de choque dentro da aproximação de Born (válida para potenciais de curto alcance como o potencial de Morse). Portanto, da resolução de 6.25, encontra-se:

$$\sigma(\theta) = \frac{64D_e^2\alpha^2\mu^2}{\hbar^4} \left| \left[\frac{e^{2\alpha r_0}}{(K^2 + 4\alpha^2)^2} - \frac{e^{\alpha r_0}}{(K^2 + \alpha^2)^2} \right] \right|^2 \quad (6.30)$$

mas de acordo com a figura 6.2:

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i \quad (6.31)$$

ou:

$$K^2 = (\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i)^2 = k_d^2 + k_i^2 - 2k_d k_i \cos\theta \quad (6.32)$$

se $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i = k$, obtém-se de 6.32 que:

$$K = 2k \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (6.33)$$

portanto:

$$\sigma(\theta) = \frac{64D_e^2\alpha^2\mu^2}{\hbar^4} \left| \left[\frac{e^{2\alpha r_0}}{\left(4k^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + 4\alpha^2\right)^2} - \frac{e^{\alpha r_0}}{\left(4k^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \alpha^2\right)^2} \right] \right|^2 \quad (6.34)$$

Para a resolução do problema direto, de forma numérica, escreveu-se um programa de computador, em linguagem Matlab, capaz de resolvê-lo, para qualquer potencial, dentro da aproximação de Born.

O programa é capaz de integrar a equação 6.25, utilizando a regra do retângulo, com 500 retângulos, no intervalo de 1×10^{-6} até 40 (tais valores numéricos foram escolhidos na tentativa de simular o zero e infinito da integral).

Como demonstração dos cálculos, escolheu-se como protótipo o sistema $H - H$ (a escolha do sistema foi motivada devido a presença de um potencial que descreve com grande precisão o sistema) [123], [126]]. Para este cálculo, utilizou-se o potencial de Morse, $E_p(r) = De(1 - e^{-\alpha(x-x_0)})^2 - De$, com os parâmetros apropriados a este sistema [73].

A figura 6.4 mostra o resultado dos nossos cálculos. A análise da figura nos mostra que $|f(\theta)|^2 \rightarrow 0$ a medida que as energias $k \rightarrow \infty$. O que demonstra o curto alcance do potencial, sugerindo que o mesmo pode ser corretamente utilizando, dentro do contexto da aproximação de Born.

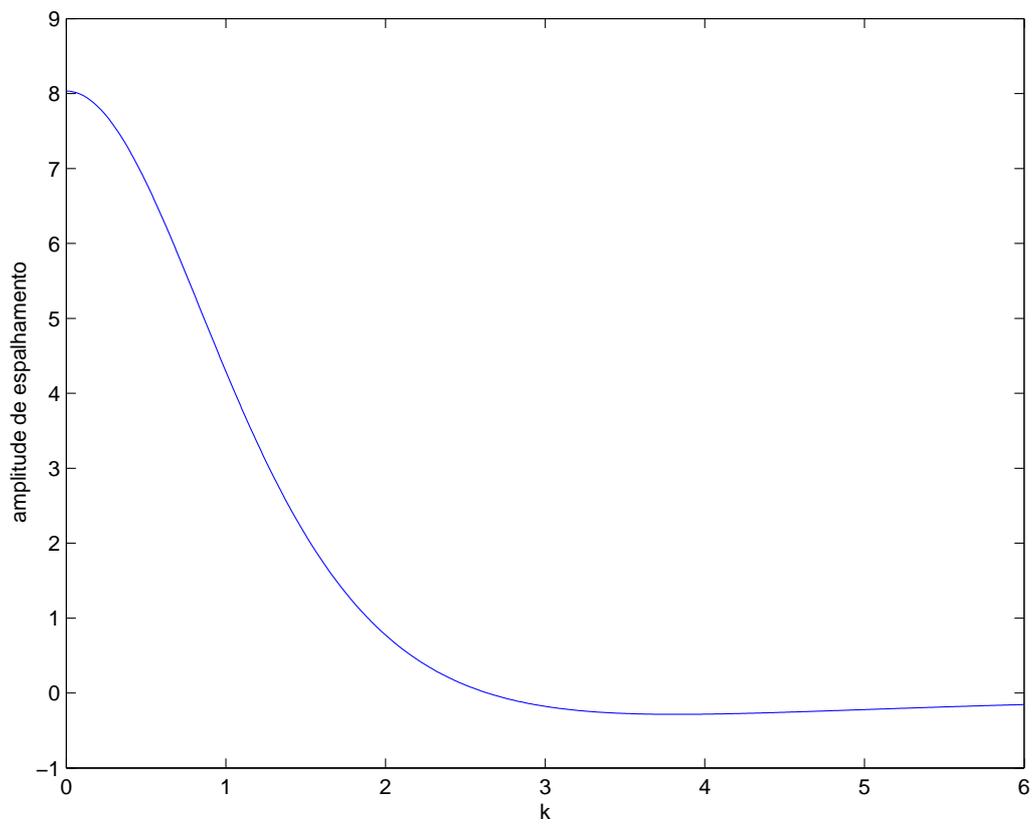


Figura 6.4: Resultado do problema direto para o sistema $H - H$. A unidade do eixo das ordenadas é *angstrom* e a do eixo das abscissas cm^{-1}

6.7 O problema Inverso

O problema inverso equivalente seria obter da amplitude de espalhamento a função energia potencial. A resolução de tal problema consiste em isolar de 6.25 $E_p(r)$. Matematicamente isso pode ser conseguido com o auxílio das séries de Fourier da seguinte forma: suponha-se que certa função periódica $f(x)$ possa ser representada por uma série infinita do tipo:

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos(nx) + b_n \sin(nx)) \quad (6.35)$$

suponha agora que essa série possa ser integrada de $-\pi$ a π :

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx = a_0 \int_{-\pi}^{\pi} dx + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \int_{-\pi}^{\pi} \cos(nx) dx + b_n \int_{-\pi}^{\pi} \sin(nx) dx \right) \quad (6.36)$$

sendo as duas últimas integrais nulas, obtém-se:

$$a_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) dx \quad (6.37)$$

multiplicando-se toda a série por $\cos(mx)$ e integrando:

$$\begin{aligned} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(mx) dx &= a_0 \int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) dx \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \int_{-\pi}^{\pi} \cos(nx) \cos(mx) dx + b_n \int_{-\pi}^{\pi} \sin(nx) \cos(mx) dx \right) \end{aligned} \quad (6.38)$$

obtém-se:

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx \quad (6.39)$$

semelhantemente, multiplicando-a por $\sin(mx)$ e integrando, obtém-se:

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(nx) dx \quad (6.40)$$

Os coeficientes da série de Fourier, foram obtidos integrando dentro do limite $-\pi$ a π , entretanto, caso queiramos outro período para as séries, basta fazer a mudança de variável:

$$x = \frac{2\pi t}{T} \quad (6.41)$$

e:

$$dx = \frac{2\pi dt}{T} \quad (6.42)$$

assim, os coeficientes para um período arbitrário, T , qualquer podem ser reescritos como:

$$a_0 = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) dt \quad (6.43)$$

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) \cos\left(\frac{2\pi n}{T} t\right) dt \quad (6.44)$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} f(t) \sin\left(\frac{2\pi n}{T} t\right) dt \quad (6.45)$$

Denominou-se de $f_T(x)$ a série de Fourier com período T arbitrário:

$$f_T(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{2\pi n}{T} x\right) + b_n \sin\left(\frac{2\pi n}{T} x\right) \right] \quad (6.46)$$

definindo $\omega_n = \frac{2\pi n}{T}$, mudando-se a variável de integração para v e substituindo os coeficientes da série por seus respectivos valores, pode-se escrever:

$$f_T(x) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(v) dv + \frac{2}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\cos\omega_n x \int_{-T/2}^{T/2} f(v) \cos\omega_n v dv + \sin\omega_n x \int_{-T/2}^{T/2} f(v) \sin\omega_n v dv \right] \quad (6.47)$$

mas:

$$\Delta\omega = \omega_{n+1} - \omega_n = \frac{2(n+1)\pi}{T} - \frac{2n\pi}{T} = \frac{2\pi}{T} \quad (6.48)$$

portanto:

$$f_T(x) = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(v) dv + \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\cos(\omega_n x) \Delta\omega \int_{-T/2}^{T/2} f(v) \cos\omega_n v dv + \sin(\omega_n x) \Delta\omega \int_{-T/2}^{T/2} f(v) \sin\omega_n v dv \right] \quad (6.49)$$

A expressão acima é válida para qualquer T finito, porém, tem-se interesse em T tendendo a infinito. Supondo-se que o limite exista:

$$f(x) = \lim_{T \rightarrow \infty} f_T(x) \quad (6.50)$$

a primeira integral, da equação anterior, se anula, além disso, pode-se substituir o somatório por uma integral:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left[\cos(\omega x) \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \cos\omega v dv + \sin(\omega x) \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \sin\omega v dv \right] d\omega \quad (6.51)$$

definindo-se:

$$A(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \cos \omega v dv \quad (6.52)$$

e:

$$B(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \operatorname{sen} \omega v dv \quad (6.53)$$

pode-se reescrever 6.51 como:

$$f(x) = \int_0^{\infty} [A(\omega) \cos(\omega x) + B(\omega) \operatorname{sen}(\omega x)] d\omega \quad (6.54)$$

A equação anterior é uma representação integral de $f(x)$ conhecida como Integral de Fourier. Dessa Integral, pode-se fazer as seguintes observações: se $f(x)$ for par, tem-se $B(\omega) = 0$, portanto:

$$A(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(v) \cos(\omega v) dv \quad (6.55)$$

e:

$$f(x) = \int_0^{\infty} A(\omega) \cos(\omega x) d\omega \quad (6.56)$$

se $f(x)$ for ímpar, tem-se $A(\omega) = 0$, portanto:

$$B(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(v) \operatorname{sen}(\omega v) dv \quad (6.57)$$

e:

$$f(x) = \int_0^{\infty} B(\omega) \operatorname{sen}(\omega x) d\omega \quad (6.58)$$

essas integrais são muito úteis, pois definem o que conhecemos por transformada direta e inversa de Fourier para $f(x)$.

Com essas integrais pode-se resolver o problema inverso proposto.

A amplitude de espalhamento (6.25) é:

$$f(\theta) = \frac{-2\mu}{\hbar^2} \int_0^{\infty} E_p(r) \frac{\operatorname{sen}(Kr)}{Kr} r^2 dr \quad (6.59)$$

pode-se reescrevê-la como:

$$K f(\theta) = \frac{-2\mu}{\hbar^2} \int_0^{\infty} r E_p(r) \operatorname{sen}(Kr) dr \quad (6.60)$$

comparando essa expressão com 6.7 reconhece-se a mesma como a transformada de fourier de uma função ímpar, assim, pode-se obter o potencial calculando a transformada inversa, ou seja:

$$E_p(r) = \frac{-\hbar^2}{\mu\pi r} \int_0^\infty K f(\theta) \text{sen}(Kr) dK \quad (6.61)$$

para ilustrar a resolução do problema inverso, definiremos inicialmente o potencial de Yukawa e mostraremos o processo analítico de inversão do potencial. Na seção posterior, mostraremos uma metodologia de inversão numérica válida para qualquer potencial dentro da aproximação de Born.

6.7.1 Inversão Analítica para o Potencial de Yukawa

Um outro potencial com várias aplicações na química [127],[128],[129] foi proposto em 1930 por Hideki Yukawa. O potencial de Yukawa, como é conhecido, apresenta a forma:

$$E_p(r) = E_0 \frac{e^{-\alpha r}}{r} \quad (6.62)$$

Em que E_0 e α são parâmetros que nos trazem informações sobre o tipo de força e o seu alcance, respectivamente [130].

O potencial de Yukawa é importante, pois se fizermos $\alpha = 0$ teremos o potencial coulombiano, ou seja, podemos considerar o potencial coulombiano como sendo um caso especial do potencial de Yukawa.

De acordo com 6.25 a amplitude de espalhamento para o potencial de Yukawa é:

$$f(\theta) = \frac{-2\mu E_0}{\hbar^2 K} \int_0^\infty e^{-\alpha r} \text{sen}(Kr) dr = \frac{-2\mu E_0}{\hbar^2} \frac{1}{K^2 + \alpha^2} \quad (6.63)$$

porém:

$$K = 2k \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6.64)$$

portanto, pode-se escrever a seção de choque diferencial como:

$$\sigma(\theta) = \frac{4\mu^2 E_0^2}{\hbar^4} \frac{1}{\left(4k^2 \left(\frac{\theta}{2}\right) + \alpha^2\right)^2} \quad (6.65)$$

e a seção de choque total como:

$$\sigma = \frac{4\mu^2 E_0^2}{\hbar^4} \frac{4\pi}{\alpha^2 (4k^2 + \alpha^2)} \quad (6.66)$$

A partir de tal potencial, pode-se obter outro resultado importante. Definindo-se $E_0 = Z_1 Z_2 e^2$ e $\alpha = 0$, transforma-se o potencial de Yukawa no de Coulomb. Substituindo 6.3 em 6.65, juntamente com essas definições, obtém-se:

$$\sigma(\theta) = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{16E^2 \text{sen}^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (6.67)$$

essa é exatamente a expressão da seção de choque diferencial deduzida por Rutherford [131]. Nessa expressão, Z se refere ao número atômico das partículas e "e" a carga fundamental. Relembrando que a amplitude de espalhamento (6.25) é:

$$f(\theta) = \frac{-2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty E_p(r) \frac{\text{sen}(Kr)}{Kr} r^2 dr \quad (6.68)$$

pode-se reescrevê-la como:

$$Kf(\theta) = \frac{-2\mu}{\hbar^2} \int_0^\infty r E_p(r) \text{sen}(Kr) dr \quad (6.69)$$

comparando essa expressão com 6.7 reconhece-se a mesma como a transformada de Fourier de uma função ímpar, assim, pode-se obter o potencial calculando a transformada inversa:

$$E_p(r) = \frac{-\hbar^2}{\mu\pi r} \int_0^\infty Kf(\theta) \text{sen}(Kr) dK \quad (6.70)$$

A fim de provar que o potencial pode ser encontrado a partir da amplitude de espalhamento, usou-se 6.63 na tentativa de regenerar 6.62. Substituindo-se 6.63 em 6.70 obtém-se:

$$E_p(r) = \frac{2E_0}{\pi r} \int_0^\infty \frac{K}{K^2 + \alpha^2} \text{sen}(Kr) dK \quad (6.71)$$

calculando a integral de Fourier para a função exponencial, observa-se que:

$$e^{-\alpha r} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{K}{K^2 + \alpha^2} \text{sen}(Kr) dK \quad (6.72)$$

portanto:

$$E_p(r) = E_0 \frac{e^{-\alpha r}}{r} \quad (6.73)$$

que é exatamente o potencial de Yukawa.

Analisando o resultado acima observa-se que o uso de 6.70 consiste em uma metodologia simples e válida para obter-se o potencial a partir da amplitude de espalhamento, entretanto, vale ressaltar que embora tenha se calculado analiticamente o potencial, na prática esse resultado deve ser obtido numericamente, pois experimentalmente não obtém-se funções para $f(\theta)$ e sim valores numéricos.

6.7.2 Inversão Numérica para Um Potencial Qualquer

Para alguns potenciais o problema inverso do espalhamento quântico de partículas apresenta solução analítica, entretanto, a solução para os demais potenciais e problemas reais (utilizando-se dados experimentais), exige a utilização de algum algoritmo numérico. Nesta seção, mostra-se a resolução do problema inverso através de um algoritmo por nós criado e que é capaz de inverter qualquer problema dentro da aproximação de Born.

Com a finalidade de demonstração do algoritmo, adotou-se a seguinte estratégia: 1) Solucionar o problema direto; 2) Com o resultado do problema direto resolver o problema inverso; 3) Caso o algoritmo esteja correto obtém-se novamente o potencial.

As etapas do algoritmo de inversão são:

- a) Resolvi-se o problema direto, utilizando a equação 6.25. Na sua resolução, utilizou-se um método numérico, a saber à regra do retângulo com 500 retângulos no intervalo de 1×10^{-6} a 40. A resolução é feita repetitivamente, por este procedimento, para diversos valores de K , criando-se assim um conjunto de dados;
- b) Os dados criados na primeira etapa, são salvos na forma de tabela, no qual a primeira coluna se refere aos valores de k (energia) e a segunda coluna aos valores de $f(\theta)$ (amplitude de espalhamento) que na prática são dados obtidos a partir da seção de choque diferencial;
- c) Com os dados do problema direto, resolve-se a equação 6.70 utilizando a quadratura

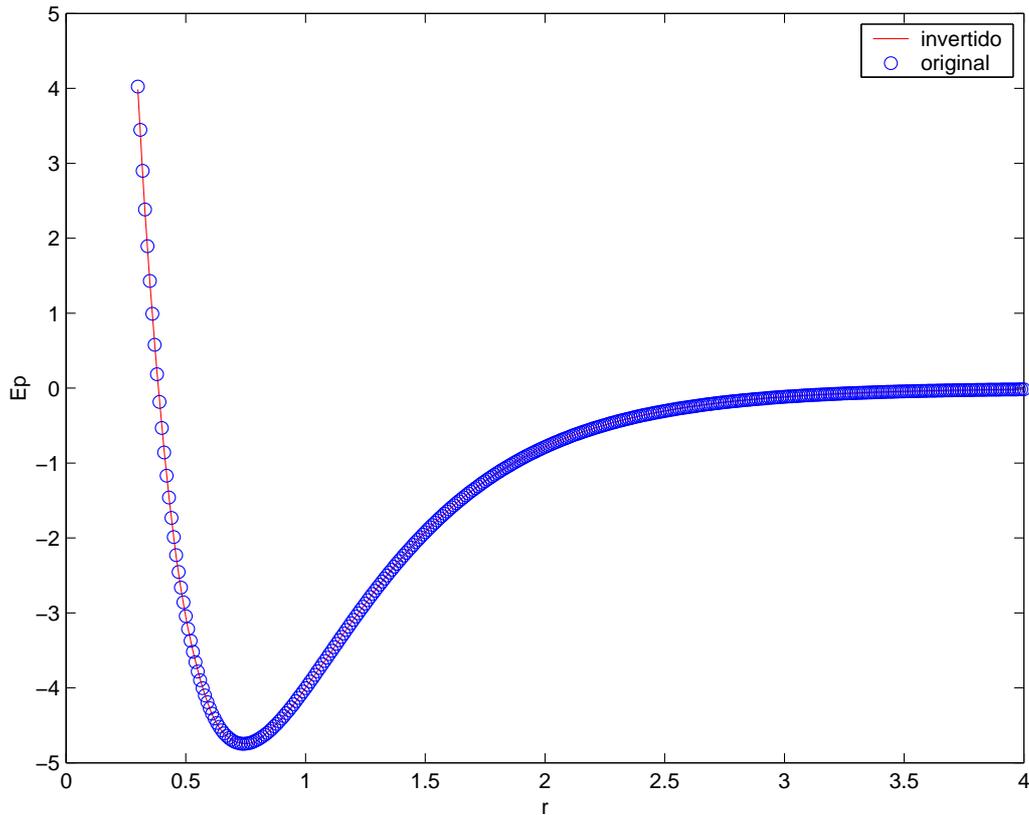


Figura 6.5: Resultado do problema inverso para o sistema $H - H$. A unidade do eixo das ordenadas é \AA^{-2} e o das abcisas \AA

de Gauss com 9 pontos no intervalo de 1×10^{-6} a 40.

A figura 6.5 mostra o resultado da inversão do problema direto (figura 6.4). Na mesma os dados originais representam os obtidos da resolução de 6.25. Calculou-se tais dados a partir da função energia potencial (etapa a). Escolheu-se para os cálculos numéricos a função energia potencial de Lennard-Jones para o sistema protótipo $H - H$ e utilizando um programa em linguagem Matlab, especialmente escrito para essa finalidade, salvou-se os dados na forma de tabela (etapa b) e dessa forma resolveu-se o problema direto. Em seguida solicitou-se a um outro programa, responsável pela inversão que lê-se os dados do problema direto e a partir dos mesmos retornasse o potencial original (etapa c). Na figura 6.5 os círculos representam os pontos calculados com o potencial de Lennard-Jones e a linha cheia indica os dados invertidos pelo nosso programa. Uma análise visual nos mostra que a linha cheia passou exatamente sobre os pares ordenados calculados com o

potencial de Lennard-Jones.

A escolha do potencial de Lennard-Jones foi motivada pela larga aplicabilidade a química teórica [123] e o fato do mesmo não apresentar solução analítica, necessitando, portanto, de uma solução numérica.

Como vantagem dessa metodologia pode-se citar a sua facilidade operacional, ou seja, se for necessário resolver um novo problema, para um outro sistema, basta apenas reprogramar o potencial e executar o programa.

6.8 Conclusões

Do formalismo da mecânica quântica, obtém-se a função amplitude de espalhamento, cujo módulo do quadrado é a seção de choque diferencial (importante parâmetro nas colisões atômicas). Mostra-se no capítulo que, com certas aproximações (Aproximação de Born), tal função apresenta uma relação direta com a função energia potencial e, portanto, conhecendo-se tal função (que mede como é a interação entre as partículas) pode-se determinar a amplitude de espalhamento e, conseqüentemente, a seção de choque diferencial. O problema de determinar a amplitude de espalhamento (efeito) a partir da energia potencial (causa) é o que denominamos *problema direto do espalhamento quântico de partículas*. Tal problema é resolvido neste capítulo, por um programa de computador, escrito pelo nosso grupo para o sistema protótipo H-H (a escolha do sistema foi motivada devido a presença de um potencial que descreve com grande precisão o sistema).

O problema inverso equivalente é a determinação da função energia potencial (causa) a partir da amplitude de espalhamento (efeito), a qual é obtida dos dados experimentais de seção de choque.

Problemas Inversos não lineares com soluções analíticas são de raras ocorrências, entretanto, utilizando-se as integrais de Fourier conseguiu-se solução analítica ao problema inverso do espalhamento quântico de partículas. Mostrou-se que este processo de inversão analítico é capaz de recuperar o potencial como foi feito para o potencial de Yukawa (a

escolha deste potencial foi motivada por ser um potencial de curto alcance, como exigida pela aproximação de Born, com aplicações em química).

Mostra-se a resolução numérica do problema inverso, utilizando as integrais de Fourier, propondo-se um simples algoritmo. A resolução foi feita através de um programa de computador, escrito em linguagem Matlab, capaz de integrar as equações integrais, tomar outras ações e, enfim, resolver o problema inverso. Mostra-se no final do capítulo o resultado do problema inverso. Percebe-se a robustez do método, pois o mesmo é capaz de recuperar todo o alcance do potencial. Os erros demonstrados no processo de inversão se devem ao erro numérico do integrador utilizado (regra do retângulo com 500 retângulos) e dos limites de integração, pois trata-se de uma integral imprópria com limite superior infinito o qual foi numericamente aproximado por um número grande (a saber a integração foi feita no intervalo de 1×10^{-6} a 40).

Os resultados obtidos neste capítulo demonstram que a utilização das integrais de Fourier é um bom método para a solução do problema inverso do espalhamento quântico de partículas dentro da aproximação de Born, possibilita uma inversão analítica para este problema que é um problema inverso não linear *bem colocado* e é capaz de recuperar todas as partes do potencial.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

Bibliografia

- [1] Boyer, C. B.; A history of mathematics. John Wiley Sons, Inc. New York, 1968.
- [2] Lemes, N. H. T, Oliveira, J.M., Braga, J.P.; Cálculo do volume na equação de van der Waals pelo método de Cardano. Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-5, 200.
- [3] Aguirre-ode, F.; J. Chem. Educ. 1989, 66,1.
- [4] Barrie, P.; J. Chem. Educ.. 2005, 82,6.
- [5] Suárez, I.; Coto, B.; J. Chem. Educ. 2008, 85,12.
- [6] Bamdad, F. J. Chem. Educ. 2004, 81,5.
- [7] Oliveira, A. F.; Silva, A. F. S.; Tenan, M. A.; Olivo, S. L.; Quím. Nova 2007, 30, 1.
- [8] Macleod, A. J.; B.; J. Chem. Educ.. 1983, 60.
- [9] Ohlweiler, O. A.; Química analítica quantitativa. 3ª ed. LTC: Rio de Janeiro, 1982.
- [10] Vent, S. Le; International Journal of Mechanical Engineering Education 2001, 29, 257.
- [11] Deiters, U. K.; AIChE J. 2002, 48, 882.
- [12] Lide, D. R.; Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press: Florida, 2004.
- [13] A.J. Chiquito e A.C.A. Ramos, Revista Brasileira de Ensino de Física 27,219 (2005).
- [14] A.J. Chiquito e F. Lanciotti, Revista Brasileira de Ensino de Física, 22, 69 (2000).

- [15] J.P. Donoso, A. Tannús, F. Guimarães e T.C. Freitas, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 30, 2305 (2008).
- [16] C.A. Gomes e E. Ludke, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 33, 3501 (2011).
- [17] A.A.S. Brito, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 1, 14 (1979).
- [18] R.P. Feynman, R.B. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Institute of Technology, California, 1963).
- [19] A.G. Maddock, *Mössbauer spectroscopy: Principles and applications of the Techniques* (Cambridge: Horwood Publishing, 1997).
- [20] R.L. MÖSSBAUER, *Z. Phys.*, 151, 124 (1958).
- [21] R.L.MÖSSBAUER, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 14, 211 (1959).
- [22] R.L. MÖSSBAUER, *Hyperf. Int.*, 126, 1 (2000).
- [23] F.R. METZGER, and W.B. TODD, *Phys. Rev.*, 95, 853 (1954).
- [24] F.R. METZGER, *Phys. Rev.*, 101, 286 (1956).
- [25] C. JANOT, *L'Effect Mössbauer et ses Applications: A la physique du solide et a la métallurgie physique.* (Paris: ON Cie, 1972).
- [26] L. MAY, (ed.) *An introduction to Mössbauer spectroscopy* (New York: Plenum Press, 1971).
- [27] U. GONSER, (ed.), *Mossbauer spectroscopy (Topics in Applied Physics; 5)* (New York, Springer-Verlag, 1975).
- [28] M. ALONSO, and E. J. FINN, *Fundamental university physics: Quantum and statistical physics* (Menlon Park: Addison-Wsley, 1968).
- [29] S. DE BENEDETTI, *Sci. Am.*, april, 72 (1960).

- [30] OLIVEIRA, I. S. GUIMARÃES, A. P. Interações hiperfinas. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.22, n. 3 p. 353-359, setembro, 2000.
- [31] HEBER, R. H. Mössbauer Spectroscopy. Scientific American, p. 86-95, outubro, 1961.
- [32] HEBER, R. H. Introduction to Mössbauer Spectroscopy. Journal of Chemical Education, v. 42, n. 4, p. 180-187, 1965.
- [33] KITTEL, C.; KNIGHT, W. D.; MALVIN, A. R. Mecânica: curso de física de Berkeley v.1, São Paulo: Edgard Blücher; Brasília: INL, 1973.
- [34] ABRAGAM, A. L'Effect Mössbauer et ses applications a l'étude des champs internes. New York: Gordon and Breach, 1964.
- [35] WOOD, R.W. The electrical resonance of metal particles for light-waves: a new type of absorption). Philosophical Magazine, s. 6, v. 3, n. 16, p.396-410, 1902a.
- [36] WOOD, R.W. The electrical resonance of metal particles for light-waves: second communication. Philosophical Magazine, s. 6, v. 4, n. 22, p. 425-431, 1902b.
- [37] WOOD, R.W. The electrical resonance of metal particles for light-waves: third communication. Philosophical Magazine, s. 6, v. 6, n. 32, p. 259-266, 1903.
- [38] VANDERGRIFT, G. FULTZ, B. The Mössbauer Effect explained. American Journal of Physics, p. 593-596, V. 66, n. 7, 1998.
- [39] WOOD, R.W. Physical optics. New York: The Macmillan Company, 1911.
- [40] SCHIFF, L. I. Resonance fluorescence of Nuclei. Physical Review, v. 70, n. 9- 10, p. 761-762, 1946.
- [41] Breit, G.;Wigner, E.Capture of slow neutrons. Physical Review, v. 49, p. 519- 531, 1936.

- [42] MALMFORS, K.G. Resonance scattering of γ -rays. Part (A) of MALMFORS, K.G MÖSSBAUER, R. Nuclear resonance fluorescence of γ -radiation. In: SIEGBAHN (ed.) K. Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. v. 2, p. 1281- 1292, Amsterdam, North-Holland, 1968.
- [43] MARGULIES, S. EHRMAN, J. R. Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. Nuclear Instr. Methods, v. 12, p. 131-137, 1961.
- [44] Nelder-Mead Method, disponível em:
<http://math.fullerton.edu/mathews/n2003/neldermead/NelderMeadProof.pdf>
- [45] Anger, G.; Inverse problems in differential equations, Plenum Press, New York, 1990.
- [46] J. Baumeister and A. Leitão, Topics in inverse problems, Publicações matemáticas do IMPA. [IMPA Mathematical Publications], Instituto Nacional de Matemática Pura e Aplicada (IMPA), Rio de Janeiro, 2005, 25^o Colóquio Brasileiro de Matemática. [25th Brazilian Mathematics Colloquium].
- [47] M. Bertero and P. Boccacci, Introduction to inverse problems in imaging, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998.
- [48] H. W. Engl, M. Hanke, and A. Neubauer, Regularization of inverse problems, Mathematics and its Applications, vol. 375, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, 1996.
- [49] Sousa, R.V. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte/MG.
- [50] Heinz W. Engl, Inverse problems, Aportaciones Matemáticas: Textos [Mathematical Contributions: Texts], vol. 8, Sociedad Matemática Mexicana, México, 1995, With an introduction in Spanish by Roberto Martínez Villa.

- [51] , Inverse problems in the mathematical sciences, Vieweg Mathematics for Scientists and Engineers, Friedr. Vieweg Sohn, Braunschweig, 1993.
- [52] , Inverse problems for partial differential equations, second ed., Applied Mathematical Sciences, vol. 127, Springer, New York, 2006.
- [53] J. Kaipio and E. Somersalo, Statistical and computational inverse problems, Applied Mathematical Sciences, vol. 160, Springer-Verlag, New York, 2005.
- [54] A. Kirsch, An introduction to the mathematical theory of inverse problems, Applied Mathematical Sciences, vol. 120, Springer-Verlag, New York, 1996.
- [55] M.M. Lavrentiev, A. V. Avdeev, M.M. Lavrentiev, Jr., and V. I. Priimenko, Inverse problems of mathematical physics, Inverse and Ill-posed Problems Series, VSP, Utrecht, 2003.
- [56] A. K. Louis, Inverse problems in medicine, Applications of mathematics in industry and technology (Siena, 1988), Teubner, Stuttgart, 1989, pp. 277287.
- [57] , Application of the approximate inverse to 3D X-ray CT and ultrasound tomography, Inverse problems in medical imaging and nondestructive testing (Oberwolfach, 1996), Springer, Vienna, 1997, pp. 120133.
- [58] F. Natterer, The mathematics of computerized tomography, Classics in Applied Mathematics, vol. 32, Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA, 2001, Reprint of the 1986 original.
- [59] F. Natterer and F. Wubbeling, Mathematical methods in image reconstruction, SIAM Monographs on Mathematical Modeling and Computation, Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA, 2001.

- [60] A. I. Prilepko, D. G. Orlovsky, and I. A. Vasin, Methods for solving inverse problems in mathematical physics, Monographs and Textbooks in Pure and Applied Mathematics, vol. 231, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.
- [61] A. G. Ramm and A. I. Katsevich, The Radon transform and local tomography, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
- [62] A. Tarantola, Inverse problem theory and methods for model parameter estimation, Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, PA, 2005.
- [63] J. P. Zubelli, An introduction to inverse problems. Examples, methods and questions, 22^o Colóquio Brasileiro de Matemática. [22nd Brazilian Mathematics Colloquium], Instituto de Matemática Pura e Aplicada (IMPA), Rio de Janeiro, 1999, Appendix A by the author and Luis Orlando Castellano Pérez.
- [64] Hadamard, J.; *Le Problème de Cauchy et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques* Herman, 1932.
- [65] Vinagre, A.L.M.; Eratóstenes e a medida do diâmetro da terra. Disponível em: [http :
//www.ifi.unicamp.br/lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_s em2_002/940298
AndreVinagreEratostenes.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_s em2_002/940298AndreVinagreEratostenes.pdf)
- [66] Crato, N.; O papel dos mínimos quadrados na descoberta dos planetas. Disponível em: [http :
//pascal.iseg.utl.pt/ncrato/papers/MinQdSPM.pdf](http://pascal.iseg.utl.pt/ncrato/papers/MinQdSPM.pdf)
- [67] Cezaro, A.D; Problemas inversos: uma introdução, FURG, 2012.
- [68] Schmidt, A.A.P. Piscicultura: A Fonte Divertida de Proteínas. 1.ed. São Paulo: ícone, 1988. 88p.
- [69] Machado, C.E.M. Criação Prática de Peixes. 3.ed. São Paulo: Nobel, 1973. 120p.
- [70] Bassanezi, R. C. Ensino-Aprendizagem com Modelagem Matemática. 2.ed. São Paulo: Contexto, 2004. 389p.

- [71] Oliveira, J.M. Modelagem Matemática do Crescimento de Peixes. Monografia (graduação)-Curso de Agronomia, Centro Universitário de Patos de Minas, Patos de Minas/MG, 2006.
- [72] Bassanezi, R. C., Ferreira JR, W. C. Equações diferenciais com aplicações. São Paulo: Harbra Ltda., 1988, 572p.
- [73] Braga, J.P. Notas de problemas inversos, não publicado, UFMG, Belo Horizonte/MG.
- [74] Sanches, C.F.M.; Jafelice, R.S. FAMAT, 03, 2004.
- [75] Vuolo, J.H. Fundamentos da Teoria dos Erros. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. 264 p.
- [76] Penna, A.L.A; Oliveira, F.A. Revista Brasileira de Ensino de Física, 30, 2008, 3301.
- [77] Yeremin, E. N. The Foundations of Chemical Kinetics. Moscow: Mir Publishers, 1979.
- [78] Boyce, W.E; DiPrima, R.C.; Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno, 8 ed, LTC, 2006.
- [79] Haykin, S. Redes Neurais: princípios e prática. 2.ed. São Paulo: Bookman, 2007.
- [80] Sebastião, R.C.O. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte/MG.
- [81] Aziz, R.A., J. Chem. Phys., 1993, 99, 4518-4525.
- [82] Lemes, N.H.T., Borges, E., Sousa, R.V., Braga, J.P., Int. J. Quant. Chem., 2008, 108, 2623-262.
- [83] Tikhonov, A.N., Leonov, A.S., Ill posed problems in natural science, TVP Science Publisher, Moscou, 1992.
- [84] Tikhonov, A.N., Arsénine, V., Solutions of ill-posed problems, Editora Mir, Moscou, 1974.

- [85] Golub, G.H.; Loan, C.F.V.; Matrix Computation, John Hopkins University Press, Baltimore, 1989.
- [86] Hopfield, J.J., Tank, D.W., Biol. Cybern., 1985,52,141-152.
- [87] Sebastião, R.C.O.; Braga, J.P., Chem. Int. Lab. Syst., 2009, 96, 84-87.
- [88] Lemes, N.H.T.; Borges, E., Braga, J.P., Chem. Int. Lab. Syst., 2009, 96, 84-87.
- [89] Sebastião, R.C.O., Lemes, N.H.T., Virtuoso, L.S., Braga, J.P., Chem. Phys. Lett.,2003,378,406-409.
- [90] Firsov, O., Zh. Eksp. Teor. Fiz. (In Russian.), 1953, 24, 279.
- [91] Buck, U.; Huisken, F.; Pauly, H., Schleusener, J., J. Chem. Phys., 1978, 68, 3334-3338.
- [92] Varandas, A.J.C., J.Phys. Chem., 2010, 114, 8505-8516.
- [93] Jeziorska, Cencek, W., Patkowski, K., Jeziorski, B., Szalewicz, K., J.Chem. Phys., 2007, 127, 124303.
- [94] Burgmans, A.L.J., Farrar, J.M., Lee, Y.T., J. Chem. Phys., 1976, 64, 1145-1350.
- [95] Child, M.S., Molecular Collision Theory, Academic Press, 1974.
- [96] Keller,J.B., Kay, I., Shmoys, J., Phys.Rev.,1960,120,2065-2069.
- [97] Lane, G.H.; Everhart, E., Phys. Rev., 1960, 120, 2065-2069.
- [98] Bashirov, E.M., Izvestiya VuZ, Fizika, 1974, 17, 297-299.
- [99] Lambrakos, S.G., Peterson, J., Chem. Phys., 1987, 86,2723-2733.
- [100] Zinoviev, A., Nucl. Instrum. Meth. B, 2011, 269, 829-833.
- [101] Landau, L.D., Lifshitz, E.M., Mechanics, Butterworth-Heinemann, 1976.

- [102] Abramowitz, M., Stegun, I., Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, Dover, 1965.
- [103] Yakovlev, L.G., Bashirov, E.M., Izvestiya VuZ. Fizika, 1970,13,1081-1085.
- [104] Braga, J.P., J.Comp. Chem., 1989, 10, 413-416.
- [105] Anderson, J.B., J. Chem. Phys., 2001, 115, 4546-4548.
- [106] Crasemann, B.; Powell, J.L.; Quantum Mechanics, Addison-Wesley Publishing Company, inc, 1961.
- [107] Bernstein, R.B.; Atom-Molecule Collision Theory: A guide for the Experimentalist, Plenum Press, 3088, 1979.
- [108] Bessis, D.; Mezincescu, G.A.; Chabanov, V.M.; Microelectronics Journal, 30, 953, 1999.
- [109] Franceschetti, A.; Zunger, A.; Microelectronics Journal, 60, 402, 1999.
- [110] Mayer, A.; Ultramicroscopic, 90, 61, 2001.
- [111] Chen, B.; Stammes, J.J.; Devaney, A.J.; Pedersen, H.M.; Stammes, K.; Pure Applic. Opt., 7, 1181, 1998.
- [112] Mayers, J.; Fielding, A.L.; Senesi, R.; Nucl. Instr. And Meth. Phys. Res. A. 481, 454, 2002.
- [113] Ohlinger, L.; Forrey, R.C.; Lee, T.G.; Stancil, P.; Phys. Rev. A. 76, 042712, 2007.
- [114] Dolejek, Z.; Fárnik, M.; Herman, Z.; Chem. Phys. Lett., 235, 99, 1994.
- [115] Proceedings of the Royal Society of London A81, p. 141. Disponível em <http://www.searadaciencia.ufc.br/folclore/folclore90.htm>,

- [116] Energética Ind. e Com. Ltda, disponível em:
<http://energetica.ind.br/Cont.partdiretrizes.pdf>
- [117] Carvalho, P.A.S; *Uma Análise Empírica do Espalhamento Elástico de Hádrõs na Aproximação Eiconal*, Unicamp, 1998.
- [118] Farina, J.E.G.; *Quantum Theory of Scattering Processes*, Pergamon, 1973.
- [119] Cohen, C.C.; Diu, B.; Laloe, L. *Quantum Mechanics*, vol.2, Willey, 1977.
- [120] Butkov, E.; Física Matemática, LTC, 1998.
- [121] Boyce, W.E; DiPrima, R.C.; Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno, 8 ed, LTC, 2006.
- [122] Oliveira, J.M. Estudos em espalhamento elástico quântico, espalhamento clássico e dinâmica molecular (dissertação de mestrado), UFMG, 2008.
- [123] Braga, J.P; Físico-Química: Aspectos Moleculares e Fenomenológicos, UFV, 2004.
- [124] Mitani, M.; Yoshioka, Y.; Che, D.C.; Kasai, T.; *The Journ. of Phys. Chem. A*, 24, 108, 2008.
- [125] Haxton, D.J.; Zhang, Z.; McCurdy, C.W; Rescigno, T.N. *Physical Review A*, 69, 062713, 2004.
- [126] Morse, P.M.; *Phys.Rev.* 34,57,1929.
- [127] Liu, Y; Fratini, E.; Baglioni, P.; Chen, W.R.; Chen, S.H.; *Physical Review Letters* 95, 118102, 2005.
- [128] El Mendoub, E.B; Wax, J.F.; Jakse, N.; *Physical Review E* 74, 052501, 2006.
- [129] Chen, S.H; Broccio, M.; Liu, Y.; Fratini, E.; Baglioni, P.; *J. Applied Crystallography* 40, 2007.

- [130] ão sobre o potencial de Yukawa, disponível em:
<http://www.answers.com/topic/yukawa-potential>
- [131] Eisberg, R.; Resnick, R; *Física quântica*, Campus, 9 ed, 1994.
- [132] Landau, L.; Lifchitz, E.; *Mecânica*, Hemus, inc, 1961.
- [133] Abramowitz, M.; Stegun, I.A.; *Handbook of Mathematical Functions*, National Bureau of Standards Applied Mathematics Series, 1964.