

UM MÉTODO DE AJUSTE DA FUNÇÃO $n(t) = n_0 (1+at)^b$

SADAO ISOTANI**
DAISY HIRATA TOLEDO*
AMANDO SIUITI ITO**
e WALTER MAIGON PONTUSCHKA**

RESUMO

Apresentação de um método para obter rapidamente o ajuste da função $n(t) = n_0 (1+at)^b$. O método calcula os parâmetros a , b e n_0 a partir de quatro valores numéricos da função $n(t)$. A utilidade do presente método está na estimativa de parâmetros iniciais para métodos iterativos de ajuste e na avaliação da qualidade de dados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

Apresentamos um método aproximado para a determinação da função:

$$n(t) = n_0 (1+at)^b, \quad (1)$$

onde n_0 , a e b são parâmetros e t é a variável. Esta função descreve o decaimento cinético cuja ordem seja maior do que 1. O interesse deste método rápida se deve a dois fatores:

- 1) uma análise rápida de dados experimentais;
- 2) gerar bons parâmetros iniciais para métodos iterativos.

2. O MÉTODO

A equação (1) é a solução da equação para o decaimento cinético que não seja de 1a. ordem (TAKEUCHI et alii⁽³⁾).

$$\frac{dn}{dt} = -\omega(t) n^\ell, \quad (2)$$

onde $\omega(T) = \omega_0 \exp(-\Delta E/kT)$. Aqui ω_0 é o fator de frequência de escape, ΔE é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta.

Resolvendo a equação (2) por integração direta e reordenando adequadamente teremos:

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)^{-\ell+1} = 1 + (\ell-1)n_0^{\ell-1} \omega(T) t. \quad (3)$$

Esta relação pode ser escrita na forma da equação (1) tomando:

$$\begin{aligned} a &= (\ell-1) n_0^{\ell-1} \omega(T), \\ b &= 1/(-\ell+1). \end{aligned} \quad (4)$$

Considerando que quando $\ell \rightarrow 1$, $b \rightarrow \infty$ e $a \rightarrow 0$, precisamos tomar alguns cuidados. Por esta razão desenvolvemos uma

relação para o cálculo iterativo de a independente de b . Tomando o logaritmo natural de $n(t)$:

$$\ln[n(t)] = \ln[n_0] + b \ln(1+at), \quad (5)$$

notamos que é possível obter a conhecendo apenas três valores de $n(t)$. Contudo, como por dois pontos podemos passar inúmeras curvas, esperamos que o grau de liberdade na determinação de a seja muito grande. Diminuimos consideravelmente os graus de liberdade, se tomarmos valores de $n(t)$ em t_1 , t_2 , t_3 e t_4 distribuídos em todo intervalo conhecido de t .

Escrevendo a equação (5) em função de t_i obtemos:

$$\ln[n(t_i)] = \ln[n_0] + b \ln(1+at_i). \quad (6)$$

Eliminando $\ln[n_0]$ por subtração teremos

$$\ln[n(t_i)] - \ln[n(t_j)] = b \ln[(1+at_i)/(1+at_j)] \quad (7)$$

Definido

$$\gamma = \frac{\ln[n(t_1)] - \ln[n(t_2)]}{\ln[n(t_3)] - \ln[n(t_4)]}, \quad (8)$$

obtemos

$$\frac{1+at_1}{1+at_2} = \left(\frac{1+at_3}{1+at_4}\right)^\gamma \quad (9)$$

O valor de a é calculado iterativamente reescrevendo (9) na forma:

$$\frac{1+a_{n+1} t_1}{1+a_{n+1} t_2} = \left(\frac{1+a_n t_3}{1+a_n t_4}\right)^\gamma = \beta_n, \quad (10)$$

* Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.

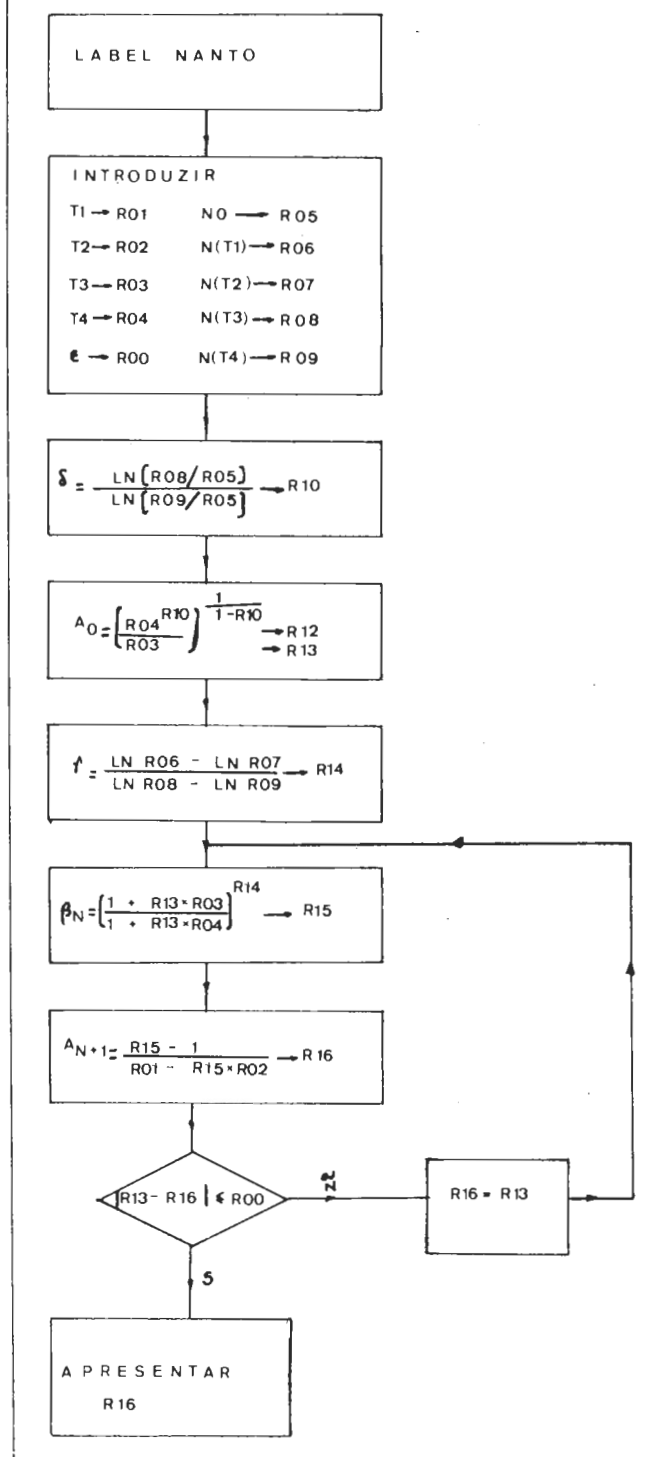
** Professores Doutores do Instituto de Física da USP.

onde a_{n+1} é o valor calculado de a na $(n+1)$ pésima iteração, usando o valor de a calculado na n -ésima iteração. Isolando a_{n+1} na equação (10) temos:

$$a_{n+1} = \frac{\beta_n^{-1}}{t_1 - \beta_n t_2} \quad (11)$$

Consideramos que o valor calculado de a usando a equação

PROGRAMA – Fizemos um programa usando o método acima descrito para a calculadora HP 41C, cujo fluxograma apresentamos a seguir.



(11) converge quando $|a_{n+1} - a_n| < \epsilon$, onde ϵ é a precisão desejada no cálculo de a . Usando o valor de convergência de a , calculamos b pela equação (7).

O valor inicial a_0 é obtido a partir do limite $at \gg 1$. Nesta condição:

$$n(t) \cong n_0 a^b t^b \quad (12)$$

logo,

$$a_0 = [t_4^\delta / t_3]^{1/\delta} \quad (13)$$

onde

$$\delta = \frac{\ln [n(t_3)/n_0]}{\ln [n(t_4)/n_0]} \quad (14)$$

4. APLICAÇÕES E DISCUSSÃO

Testamos o método acima na descrição das cinéticas de centros de cor verde e lilás determinadas por ITO⁽¹⁾ em cristais naturais de espodumênio por absorção ótica. O espodumênio originalmente de cor lilás, quando irradiado se torna verde. A cor verde é devido a formação de uma banda de absorção em 16.700 cm^{-1} . Esta decai na faixa de temperatura entre 300° a 400°C .

Os dados que usamos para o teste são, apresentados na tabela 1. Na tabela 2 mostramos

TABELA 1. O TEMPO É DADO EM MINUTOS E AS INTENSIDADES n_i EM UNIDADES ARBITRÁRIAS NÃO NORMALIZADAS.

Amostras	t_1	t_2	t_3	t_4	n_1	n_2	n_3	n_4	T(°K)
V ₁	15	80	120	150	0,85	0,68	0,63	0,60	411
V ₂	3	30	78	155	0,71	0,35	0,26	0,20	451
L ₁	5	50	110	165	0,98	0,86	0,82	0,76	576
L ₂	8	30	60	140	0,65	0,43	0,32	0,19	629
H ₁	1	12	30	46	6,20	3,60	1,80	1,15	183
H ₂	1	6	18	34	9,85	4,75	2,55	0,95	193
H ₃	1	9	25	56	11,70	4,25	1,10	0,25	198
H ₄	1	2	7	9	8,60	4,85	1,30	0,70	203

TABELA 2. VALORES DE PARÂMETROS AJUSTADOS

Amostra	n_0	a_0	a_n	b	ℓ	T(°K)
V ₁		0,978	0,109	0,061	-0,211	5,742 411
V ₂		1,399	0,957	2,003	-0,341	3,937 451
L ₁		0,994	0,026	0,013	-0,222	5,496 576
L ₂		0,814	0,116	0,047	-0,716	2,397 629
H ₁		6,562	0,101	0,024	-2,393	1,418 183
H ₂		11,400	0,133	0,078	-1,892	1,529 193
H ₃		13,802	0,141	0,062	-2,676	1,374 198
H ₄		13,473	0,225	0,043	-9,385	1,107 203

Os parâmetros ajustados. Por L_i designamos a cinética da banda 18.800 cm^{-1} no espodumênio lilás e por V_i a

cinética da banda 15.700 cm^{-1} no espodumênio lilás. Na figura 1, mostramos que o

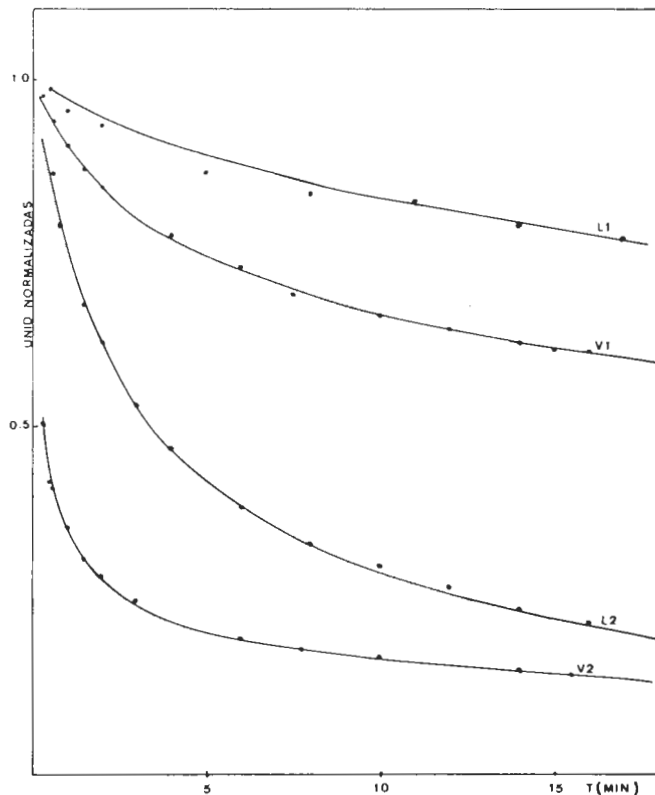


FIGURA 1. Decaimento cinético das bandas verdes (15.700 cm^{-1} ; V_1 a 411°K e V_2 a 451°K) e lilás (18.800 cm^{-1} ; L_1 a 576°K e L_2 a 629°K) em espodumênio. Os pontos experimentais e as curvas ajustadas estão normalizadas para n_0 .

ajuste é muito bom. Contudo os altos valores de ℓ indicam que o processo da cinética é complexo. Notamos ainda que os valores de ℓ dependem da temperatura. Contudo esta ordem deveria se manter constante com a temperatura, se a cinética resultasse de um único centro obedecendo a equação 2. Concluímos portanto que para explicar a cinética dos dois centros de cor do espodumênio seria necessário considerar modelos de cinética mais complexos. Testamos ainda o método na descrição da cinética do H^0 (hidrogênio atômico) determinada por PONTUSCHKA⁽²⁾ em vidros alumínio-boratos de bário por ressonância paramagnética de elétrons. Os dados usados para o ajuste

são mostrados na tabela 1, e designados por H_i . Na tabela 2 mostramos parâmetros ajustados. Na figura 2,

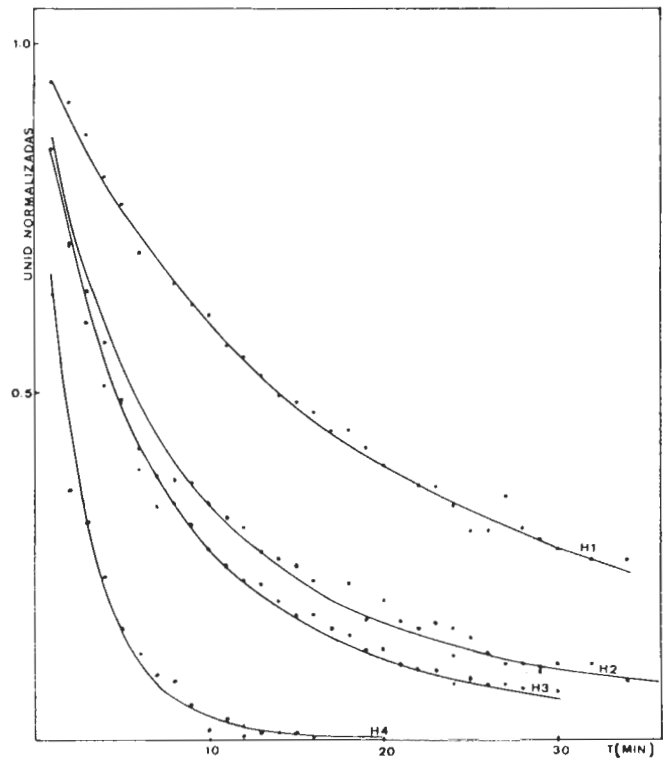


FIGURA 2. Decaimento cinético do espectro de ressonância paramagnética do H^0 em vidros alumínio-borato de bário. Cada H_i ($i = 1, 2, 3$ e 4) temperaturas $T_i = 183, 193, 198$ e 203°K , respectivamente. Os pontos experimentais e as curvas ajustadas estão normalizadas para n_0 .

mostramos os resultados sendo o ajuste bom. Contudo, mais uma vez notamos que os valores de b , e portanto os de ℓ variam com a temperatura, sugerindo que a cinética do H^0 também deveria ser tratada a partir de modelos mais complexos.

Verificamos, nos dois exemplos de aplicação, que o método permite uma rápida análise dos dados experimentais, com ajustes que se aproximam bem desses dados. O método mostra-se bastante útil para se verificar se uma dada cinética obedece ao chamado modelo de cinética de ordem generalizada ou se são necessários, como nos dois exemplos, outros modelos mais complexos para sua descrição.

ABSTRACT

This paper presents a method to obtain a quick fitting of the function $n(t) = n_0(1+at)^b$. The method calculates the parameters a , b and n_0 based on four numerical values of the function $n(t)$. The usefulness of the present method is in estimating initial parameters for iterative fitting methods and in appraising the quality of a group of experimental data.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ITO, Amando Siuiti. *Centros de cor em espodumênio*. São Paulo, 1981. Tese (Doutorado) IFUSP - 1981.
2. PONTUSCHKA, Walter Maigon. *Centro de cor em vidros - alumínio boratos*. São Paulo, 1979. Tese (Doutorado) IFUSP - 1979.
3. TAKEUCHI, N.; INABE, K.; NANTO, H.; *J. Mat. Sci.*, 10: 159, 1975.