

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MONTES CLAROS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM COMPUTACIONAL E
SISTEMAS

WESLEY DE OLIVEIRA BARBOSA

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELO MATEMÁTICO DA FORMA DE
LINHA MÖSBAUER APLICADO A SISTEMAS MAGNÉTICOS GRANULARES
NANOMÉTRICOS**

Montes Claros - MG

2017

WESLEY DE OLIVEIRA BARBOSA

**OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELO MATEMÁTICO DA FORMA DE
LINHA MÖSBAUER APLICADO A SISTEMAS MAGNÉTICOS GRANULARES
NANOMÉTRICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Sistemas da Universidade Estadual de Montes Claros para obtenção do grau de Mestre em Modelagem Computacional e Sistemas.

Orientador: Prof. Dr. José Higinio Dias Filho

Coorientador: Prof. Dr. Renato Dourado Maia

Montes Claros - MG

2017

B238o

Barbosa, Wesley de Oliveira.

Otimização de parâmetros de modelo matemático da forma de linha Mössbauer aplicado a sistemas magnéticos granulares nanométricos [manuscrito] / Wesley de Oliveira Barbosa. – 2017.

84 f. : il.

Bibliografia: f. 79-84.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Montes Claros - Unimontes, Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Sistemas/PPGMCS, 2017.

Orientador: Prof. Dr. José Higinio Dias Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Renato Dourado Maia.

1. Nonopartículas magnéticas. 2. Espectroscopia Mössbauer. 3. Otimização. 4. Computação bioinspirada. I. Dias Filho, José Higinio. II. Maia, Renato Dourado. III. Universidade Estadual de Montes Claros. IV. Título.



RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

MESTRADOUniversidade Estadual de Montes Claros - Unimontes
Pró-Reitoria de Ensino/Coordenadoria de Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Sistemas
- PPGMCS**1 - Identificação do Aluno**

Nome: Wesley de Oliveira Barbosa

Matrícula: 180265

Linha de Pesquisa: Inteligência Computacional, Otimização e suas Aplicações.

2 - Sessão de Qualificação

Título: "OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE MODELO MATEMÁTICO DA FORMA DE LINHA MÖSBAUER APLICADO A SISTEMAS MAGNÉTICOS GRANULARES NANOMÉTRICOS."

3 - Comissão Examinadora

Nome	Função	Assinatura
Prof. Dr. José Higino Dias Filho - UNIMONTES	Orientador(a)	
Prof. Dr. Renato Dourado Maia - UNIMONTES	Coorientador(a)	
Prof. Dr. Antônio Wilson Vieira - UNIMONTES	Examinador(a)	
Prof. Dr. Jorge Luis Lopez Aguilar - UFAC	Examinador(a)	

4 - Resultado

A comissão Examinadora, em 02/10/2017 após Defesa de Dissertação e arguição do(a) candidato(a), decidiu:

- pela aprovação da Dissertação
 pela reprovação da Dissertação
 pela revisão de forma, indicando o prazo de 30 dias para apresentação definitiva.
 pela reformulação da Dissertação, indicando o prazo de _____ dias para nova versão.

Preencher somente em caso de revisão de forma:

- O(a) aluno(a) apresentou a revisão de forma e a Dissertação foi aprovada.
 O(a) aluno(a) apresentou a revisão de forma e a Dissertação foi reprovada.
 O(a) aluno(a) não apresentou a revisão da forma.

Preencher somente em caso de revisão de reformulação:

- O(a) aluno(a) apresentou a reformulação e a Dissertação foi aprovada.
 O(a) aluno(a) apresentou a reformulação e a Dissertação foi reprovada.
 O(a) aluno(a) não apresentou a reformulação.

Autenticação

Orientador(a) Comissão Examinadora

02/10/2017
Data Assinatura**Autenticação**

Coordenador

02/10/2017
Data Assinatura

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e por estar sempre ao meu lado durante esta caminhada.

Agradeço à minha querida esposa Wellia Raíssa por toda sua paciência, dedicação, incentivo e amor.

Agradeço à minha família, meus irmãos Weberth e Sara e, em especial, a meus pais Valdete e Manoelina que sempre primaram pela minha educação, se cheguei até aqui devo tudo a eles.

Agradeço ao meu orientador Prof. José Higino Dias Filho, pela paciência, disponibilidade e ensinamentos que tornaram possível a conclusão deste trabalho. Ao meu coorientador Prof. Renato Dourado Maia pelo apoio e ensinamentos.

Agradeço também ao Prof. Jorge Luis López Aguilar, do Centro de Ciências Biológicas e da Natureza-CCBN, da Universidade Federal do Acre-UFAC, por ter preparado as amostras e cedido os espectros experimentais para a análise. Ao Prof. Edson Passamani Caetano, do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, por ter realizado medidas magnéticas e de espectroscopia Mössbauer nas amostras estudadas.

Obrigado a todos!

Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas...

Romanos 11:36

RESUMO

Os materiais magnéticos e seus dispositivos movimentam, atualmente, cerca de 150 bilhões de dólares por ano no mercado mundial, sendo muito intensa, em todo o mundo, a pesquisa para o seu aperfeiçoamento. Uma das ferramentas utilizadas nesse estudo é a Espectroscopia Mössbauer, uma técnica baseada na ressonância nuclear por emissão ou absorção de fótons gama sem recuo que permite o estudo das interações hiperfinas elétrica e magnética no núcleo de um átomo. No estudo dessa técnica experimental são desenvolvidos modelos para descrever a forma de linha do espectro obtido. Uma tarefa que dificulta o desenvolvimento e avaliação desses modelos é encontrar os seus melhores parâmetros. Este trabalho tem por objetivo otimizar os parâmetros do modelo matemático Pfannes e Higinio, que simula a forma de linhas de um espectro Mössbauer, possibilitando assim uma melhor avaliação do modelo. Para tanto, foram utilizados métodos de computação bioinspirada. Além disso, foi proposta uma alteração no modelo com objetivo de melhorar a correspondência entre os espectros teóricos e experimentais da amostra. Os resultados obtidos apontaram que o modelo Pfannes e Higinio, utilizando os parâmetros otimizados pelos métodos estudados, tem uma ótima capacidade de simular as formas de linha de uma amostra de magnetita em diversas temperaturas.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, Espectroscopia Mössbauer, Otimização, Computação Bioinspirada.

ABSTRACT

Magnetic materials and their devices currently operate around 150 billion dollars a year in the world market, and research for their improvement is very intense all over the world. One of the tools used in this study is Mössbauer Spectroscopy, a technique based on recoilless nuclear resonance by emission or absorption of gamma photons that allows the study of the hyperfine electrical and magnetic interactions in the nucleus of an atom. In the study of this experimental technique are developed models to describe the line shapes of the obtained spectrum. One task that hinders the development and evaluation of these models is to find their best parameters. This work aims to optimize the parameters of the mathematical model Pfannes and Higino, which simulates the line shapes of a Mössbauer spectrum, thus enabling a better evaluation of the model. For this, bio-inspired computing methods were used. In addition, a change was proposed in the model with the aim of improving the correspondence between the theoretical and experimental spectra of the sample. The results showed that the Pfannes and Higino model, using the parameters optimized by the methods studied, has an excellent ability to simulate the line shapes of a magnetite sample at different temperatures.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Mössbauer Spectroscopy, Optimization, Bio-inspired Computing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: (a) Espectros de ferrita de Cobalto (pó), CoFe_2O_4 . (b) Espectros correspondentes obtidos nas simulações.....	15
Figura 2.1: Esquema da absorção ressonante de fóton- γ	18
Figura 2.2: Distribuição de Breit-Wigner.....	19
Figura 2.3: Linhas de emissão e absorção quando não há ressonância.....	20
Figura 2.4: Sobreposição das linhas de emissão e absorção, nesse caso há ressonância.....	20
Figura 2.5: Espectro Mössbauer com deslocamento isomérico.....	23
Figura 2.6: (a) Desdobramento quadrupolar no isótopo ^{57}Fe . (b) Espectro Mössbauer resultante.....	24
Figura 2.7: Espectro Mössbauer com desdobramento magnético.....	25
Figura 2.8: Desdobramento magnético no isótopo ^{57}Fe sem e com a perturbação do quadrupolo elétrico.....	26
Figura 2.9: Geometrias de transmissão (a) e retroespalhamento (b) do Espectrômetro Mössbauer.....	27
Figura 2.10: Espectro Mössbauer de retroespalhamento de um bloco de $\alpha\text{-Fe}$	28
Figura 2.11: Pequenas oscilações da magnetização em torno da direção de fácil magnetização.....	32
Figura 2.12: $E(\theta) \times \theta$ para vários valores de $\frac{HM_s}{K}$	32
Figura 2.13: Espectros Mössbauer simulados (a, b) e experimental (c) referentes ao ferrofluido, em pó, de ferrita de Manganês.....	36
Figura 2.14: Temperatura de Néel vs. Diâmetro, usado nas simulações.....	37
Figura 2.15: Função de Brillouin utilizada nas simulações.....	37
Figura 3.1: Espectros Mössbauer simulado pelo modelo Pfannes e Higino (a) e experimental (b) referentes ao ferrofluido, em pó, de ferrita de Manganês a 295K.....	39
Figura 3.2: Espectro Mössbauer de amostra de magnetita, Fe_3O_4 , tamanho médio de 7nm, sem recobrimento, a 300 K. Medida feita no Departamento de Física da UFMG.....	40
Figura 3.3: Estrutura do espinélio com metade dos sítios A e B mostrados.....	41
Figura 3.4: Curva de magnetização espontânea versus temperatura.....	41
Figura 3.5: Materiais ferrimagnéticos: a magnetização resultante, sítios A e B, torna-se zero a uma temperatura de compensação, T_{comp} , sendo $T_{\text{comp}} < T_C$, T_C é a temperatura crítica.....	42
Figura 4.1: Processo de recozimento tal que um resfriamento rápido leva a matéria para um estado sólido de energia intermediária.....	53
Figura 5.1: Espectros Mössbauer experimentais da magnetita (Fe_3O_4).....	57
Figura 5.2: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais.....	59

Figura 5.3: Comparação entre os espectros Mössbauer a 230K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	60
Figura 5.4: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais utilizando a versão antiga do Modelo.	61
Figura 5.5: Comparação entre os espectros Mössbauer a 230K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo), utilizando a versão antiga do modelo.	62
Figura 5.6: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 16K.	63
Figura 5.7: Comparação entre os espectros Mössbauer a 16K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	64
Figura 5.8: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 25K.	65
Figura 5.9: Comparação entre os espectros Mössbauer a 25K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	66
Figura 5.10: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 55K.	67
Figura 5.11: Comparação entre os espectros Mössbauer a 55K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	68
Figura 5.12: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 100K.	69
Figura 5.13: Comparação entre os espectros Mössbauer a 100K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	70
Figura 5.14: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 120K.	71
Figura 5.15: Comparação entre os espectros Mössbauer a 120K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	72
Figura 5.16: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 160K.	73
Figura 5.17: Comparação entre os espectros Mössbauer a 160K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	74
Figura 5.18: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 200K.	75
Figura 5.19: Comparação entre os espectros Mössbauer a 200K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tempos característicos de técnicas espectroscópicas	33
Tabela 5.1: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais	58
Tabela 5.2: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais, com o algoritmo OptBees.....	59
Tabela 5.3: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais utilizando a versão antiga do modelo.....	61
Tabela 5.4: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 16K.	63
Tabela 5.5: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 16K, utilizando o algoritmo DE.	64
Tabela 5.6: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 25K.	65
Tabela 5.7: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 25K, utilizando o algoritmo OptBees.....	66
Tabela 5.8: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 55K.	67
Tabela 5.9: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 55K, utilizando o algoritmo OptBees.....	67
Tabela 5.10: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 100K.	69
Tabela 5.11: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 100K, utilizando o algoritmo OptBees.....	69
Tabela 5.12: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 120K.	71
Tabela 5.13: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 120K, utilizando o algoritmo OptBees.....	71
Tabela 5.14: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 160K.	73
Tabela 5.15: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 160K, utilizando o algoritmo OptBees.....	73
Tabela 5.16: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 200K.	75
Tabela 5.17: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 200K, utilizando o algoritmo OptBees.....	75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	16
2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	17
2.1 ABSORÇÃO RESSONANTE E EFEITO MÖSSBAUER	17
2.2 INTERAÇÕES HIPERFINAS.....	22
2.2.1 Deslocamento Isomérico	22
2.2.2 Desdobramento Quadrupolar	23
2.2.3 Desdobramento Magnético.....	24
2.3 GEOMETRIAS DO EXPERIMENTO	26
2.3.1 Geometria de Transmissão.....	27
2.3.2 Geometria de Retroespalhamento	27
2.3.3 Expressão para a Forma de Linha Mössbauer	28
2.4 O MODELO PFANNES E HIGINO	31
3 BUSCA DE SOLUÇÕES PARA AS DISCORDÂNCIAS APRESENTADAS PELO MODELO.....	39
4 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO BASEADOS EM COMPUTAÇÃO BIOINSPIRADA	44
4.1 EVOLUÇÃO DIFERENCIAL.....	45
4.2 ALGORITMOS DE ESTIMATIVA DE DISTRIBUIÇÃO	47
4.3 OPTBEES	48
4.4 RECOZIMENTO SIMULADO	52
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	55
5.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA.....	55

5.2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	56
5.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	58
5.3.1 ETAPA 1: Otimização dos Parâmetros Iniciais	58
5.3.2 ETAPA 2: Otimização dos Parâmetros que Variam com a Temperatura.....	62
6 CONCLUSÕES	78
7 REFERÊNCIAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos e seus dispositivos movimentam, atualmente, cerca de 150 bilhões de dólares por ano no mercado mundial, sendo muito intensa, em todo o mundo, a pesquisa para o seu aperfeiçoamento. O magnetismo dos materiais constitui um dos campos de pesquisa básica mais férteis e ativos da física, não apenas por sua importância tecnológica e econômica, mas por causa da imensa diversidade das suas propriedades e dos fenômenos que neles são observados (REZENDE, 2002).

Em diversas aplicações tecnológicas, pode-se destacar a utilização de partículas magnéticas nanométricas. De início, pode-se citar a produção de ímãs muito mais fortes, de materiais magnéticos doces (que apresentam uma resposta intensa à ação de um campo magnético) com menos perdas energéticas, além de novos sistemas para a produção de microsensores magnéticos. Além dessas, há uma infinidade de outras aplicações, já existentes ou em desenvolvimento, tais como pigmentos em pinturas e cerâmicas, diagnóstico médico, catálise, entrega dirigida de fármacos dentro de organismos vivos e uso como inseticidas não tóxicos (LIMA, LÓPEZ, *et al.*, 2014) (AGUILAR, DIAS FILHO, *et al.*, 2014) (DORMANN e FIORANI, 1992). Essas partículas são a base dos sistemas granulares magnéticos, que podem se apresentar em diversas formas: grãos sólidos (caso das ferritas), ferrofluidos e pulverizados em camadas sobre um substrato (filmes finos magnéticos).

Devido à complexidade inerente da nanoestrutura, a resposta a excitações externas desses sistemas é extremamente difícil de modelar e prever. O seu estudo envolve, geralmente, diversas técnicas experimentais, como a espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e medidas de magnetização e susceptibilidade magnética. Esse trabalho tem como foco o estudo de dados experimentais obtidos por meio da espectroscopia Mössbauer, pois essa técnica fornece informações quantitativas sobre as interações hiperfinas, que são pequenas energias provenientes da interação entre o núcleo e os elétrons vizinhos.

Dependendo da complexidade do espectro Mössbauer que se pretende gerar a partir de um modelo teórico (efeitos de relaxação, distribuição de tamanhos dos grãos magnéticos etc.), a utilização de programas comerciais para ajuste de

espectros Mössbauer pode não atender às necessidades do pesquisador. Nesse caso, é necessário que ele desenvolva seu próprio modelo e o implemente num programa.

Este trabalho utiliza o modelo Pfannes e Higino, proposto pelo Professor José Higino Dias Filho em sua tese de Doutorado (DIAS FILHO, 2001), que simula a forma de linha de espectros Mössbauer de ^{57}Fe , possibilitando o estudo de propriedades elétricas e magnéticas em ferritas e ferrofluidos. Ele permite a variação de uma extensa lista de parâmetros, que se referem a dados sobre as transições nucleares, interações hiperfinas, processos de relaxação de spin, variação da temperatura de transição de fase magnética e da constante de anisotropia com o diâmetro das partículas e da magnetização com a temperatura.

Até o momento, os valores dos parâmetros utilizados no modelo são obtidos por meio de um processo de simulação no qual o pesquisador, aqui denominado especialista, de forma totalmente manual, realiza uma série de alterações dos valores de entrada de alguns parâmetros do modelo. Desse modo, por meio da observação do formato das curvas de saída, são identificados os valores dos parâmetros que determinam um melhor ou pior resultado. A interpretação desses resultados pelo pesquisador não leva em conta meramente a concordância das curvas que representam os espectros experimental e teórico, que corresponderia a um baixo valor para o CHI2. O pesquisador, como especialista na teoria que dá suporte à descrição dos fenômenos observados e no modelo que busca descrever vários aspectos desses fenômenos, sendo ainda conhecedor de várias informações sobre as características da amostra analisada no experimento (obtidas por experimentos realizados em diversas técnicas que complementam o estudo das propriedades magnéticas dos materiais, como a difratometria de raios-X, magnetometria, microscopia eletrônica, infra-vermelho etc.), constitui-se em uma autoridade capaz de fazer uma leitura crítica dos resultados do ajuste. O pesquisador apoia-se em resultados referendados pelas técnicas experimentais complementares, anteriormente citadas, e até em outros resultados, amplamente divulgados na literatura, para julgar se a concordância apresentada pelos ajustes não está baseada na utilização de valores inadequados para alguns parâmetros como, por exemplo, intensidades negativas para as linhas do espectro Mössbauer que trata de um experimento realizado na geometria de transmissão. Desse modo, um ajuste com um excelente valor do CHI2 pode ser rejeitado e preterido por outro, com maior CHI2, mas

com valores consistentes para os parâmetros ajustados. O modelo não é capaz de prever todos os fenômenos que se apresentam e influenciam a forma do espectro, mas o especialista, conhecendo as limitações do modelo e as possibilidades de manifestações, na curva experimental, de alterações originadas de fenômenos ainda não contemplados na teoria utilizada no modelo, precisa analisar criticamente os ajustes.

Esse processo pode ser visto como um problema de otimização, que consiste em uma busca por um conjunto de valores de parâmetros que minimize a diferença entre um espectro experimental e o espectro correspondente obtido por meio do modelo. Para esse tipo de problema uma das soluções apresentadas na literatura é a utilização de metaheurísticas, principalmente as baseadas em computação bioinspirada, em que podem ser analisadas várias configurações diferentes numa busca por um resultado que se aproxime do estado ótimo do modelo, ou seja, que proporcione uma melhor correspondência com os espectros experimentais.

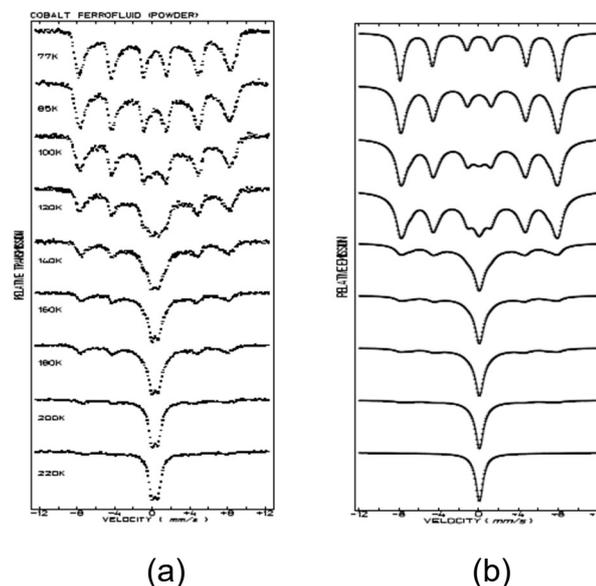


Figura 1.1: (a) Espectros de ferrita de Cobalto (pó), CoFe_2O_4 . (b) Espectros correspondentes obtidos nas simulações.

Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

Nesse trabalho foram utilizados métodos baseados em computação evolutiva (Evolução Diferencial, Algoritmo de Estimativa de Distribuição e

Recozimento Simulado) e em inteligência de enxame (OptBees), para busca por valores ótimos dos parâmetros do modelo Pfannes e Higino.

1.1 Objetivo geral

Possibilitar uma melhor avaliação, por meio da otimização de parâmetros, do modelo teórico Pfannes e Higino que descreve a forma de linha de espectros Mössbauer de Fe^{57} e é utilizado no estudo do comportamento dos sistemas magnéticos granulares nanométricos.

1.2 Objetivos específicos

- Implementar e adaptar ao problema os métodos de otimização baseados em computação bioinspirada: Evolução Diferencial, Algoritmo de Estimativa de Distribuição, OptBees e Recozimento Simulado;
- Comparar e verificar quais métodos obtiveram melhor resultado em otimizar os parâmetros do modelo;
- Analisar as possíveis discordâncias entre espectros teórico e experimental, direcionando as ações para melhoria do modelo.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está organizada como descrito a seguir. O Capítulo 2 apresenta os aspectos básicos da Espectroscopia Mössbauer e do modelo Pfannes e Higino que gera os espectros Mössbauer de ferritas e ferrofluidos. O capítulo 3 descreve uma alteração proposta para o modelo Pfannes e Higino. No Capítulo 4 características dos algoritmos evolutivos utilizados para a otimização dos parâmetros do modelo são apontadas. O Capítulo 5 apresenta uma discussão sobre os resultados obtidos. Por fim, são expostas as conclusões no Capítulo 6.

2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A ressonância nuclear por emissão ou absorção de fótons gama sem recuo (efeito Mössbauer) foi descoberta pelo físico alemão Rudolf Mössbauer em 1958, o que motivou sua premiação com o Prêmio Nobel de Física em 1961. A partir do entendimento desse efeito, foi desenvolvida a Espectroscopia Mössbauer, técnica experimental com grande resolução em energia que permite o estudo das interações hiperfinas elétrica e magnética, decorrentes da interação entre momentos elétricos e magnéticos do núcleo de um átomo e os campos criados pelos elétrons das camadas eletrônicas mais internas.

Graças à sua alta resolução em energia e à relativa simplicidade da instrumentação necessária, o que faz com que as medidas sejam possíveis até mesmo em pequenos laboratórios, a Espectroscopia Mössbauer tem sido amplamente utilizada, há décadas, nas mais diversas áreas de pesquisa, como em física, química, geologia, arqueologia, biologia, medicina e engenharia (THOSAR e IYENGAR, 1983).

Neste capítulo serão expostos alguns conceitos básicos para entendimento da Espectroscopia Mössbauer, além de características gerais do modelo Pfannes e Higino.

2.1 Absorção Ressonante e Efeito Mössbauer

Como ocorre em um átomo, um núcleo pode apresentar vários estados quânticos com níveis de energia bem definidos. Um núcleo pode se encontrar em seu estado de menor energia, estado fundamental $|g\rangle$, ou em algum estado excitado $|e\rangle$ com maior energia. Os estados excitados são bastante instáveis fazendo com que o núcleo retorne ao estado fundamental em pouco tempo, emitindo radiação eletromagnética, no caso, fótons- γ (CHEN e YANG, 2007).

Após serem emitidos, os fótons- γ podem ser absorvidos por um outro núcleo, em estado fundamental, passando este a um estado excitado ocorrendo, assim, um fenômeno chamado de absorção ressonante de raios- γ . Quando o núcleo decai (passa do estado excitado para o fundamental) emite um fóton- γ de energia E_0 igual à diferença entre as energias nesses estados, dada pela equação (2.1), sendo E_f e E_e as energias do núcleo nos estados fundamental e excitado, respectivamente.

$$E_0 = E_e - E_f = \hbar\nu, \quad (2.1)$$

Onde ν é a frequência do fóton- γ e \hbar é a constante de Planck, h , dividida por 2π ($h = 6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$). Na Figura 2.1 é apresentado um esquema que ilustra a alteração nos estados dos núcleos devido à emissão e à absorção dos fótons- γ , conforme explicado anteriormente.

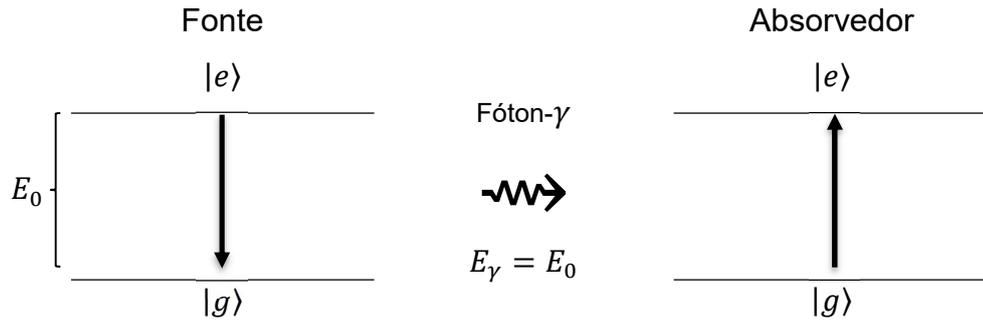


Figura 2.1: Esquema da absorção ressonante de fóton- γ .
Fonte: Elaboração própria.

A absorção ressonante pode parecer trivial para o caso atômico, significando meramente a transferência de energia de um sistema a outro através de um campo eletromagnético. Entretanto em uma análise mais detalhada deve-se levar em conta que o fóton emitido possui um momento $P = \hbar\nu/c$, onde c é a velocidade da luz, de forma que o átomo emissor, de massa M , (inicialmente em repouso) deve recuar com um momento $-P$, observando o princípio da conservação do momento, portanto com uma energia cinética de recuo dada por,

$$E_R = \frac{P_{\text{átomo}}^2}{2M} = \frac{P_{\text{fóton}}^2}{2M} = \frac{\hbar^2\nu^2}{2Mc^2} = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2.2)$$

A única fonte disponível para fornecer esta energia de recuo é a própria energia de excitação armazenada no átomo. Portanto, a energia do fóton emitido não será E_0 , e sim, $E_0 - E_R$. Como o núcleo da amostra também sofre recuo, adquirindo uma energia cinética E_R , o raio γ somente irá excitar este núcleo se tiver energia igual a $E_0 + E_R$.

Em uma amostra macroscópicas de átomos excitados a um mesmo nível, os fótons emitidos por esses átomos não possuem uma energia precisamente definida

em E_0 . Segundo o princípio de incerteza de Heisenberg um fóton pode ser emitido com diferentes frequências, existe então uma distribuição de fótons com energias distintas, centrada em $E_0 \pm E_R$, com uma largura de linha à meia altura Γ , dada por $\Gamma = \hbar/\tau$, onde τ é o tempo médio de vida do estado excitado. Essa distribuição possui a forma de uma Lorentziana (Figura 2.2) e obedece a expressão 2.3 proposta por Breit-Wigner (BREIT e WIGNER, 1936):

$$I(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.3)$$

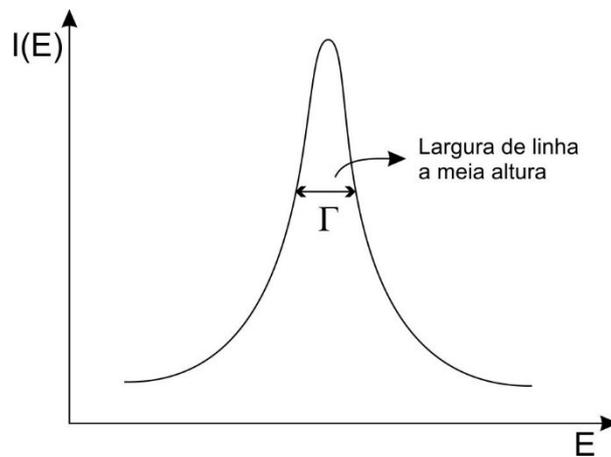


Figura 2.2: Distribuição de Breit-Wigner.
Fonte: Elaboração própria.

Para que haja ressonância as curvas das probabilidades da energia do fóton emitido e da energia necessária para excitação do átomo que o absorve devem se sobrepor, pelo menos parcialmente. Se a largura do estado excitado for menor que E_R , os fótons emitidos não terão energia suficiente para serem absorvidos por outro núcleo da mesma espécie, assim não haverá absorção ressonante, como ilustra a Figura 2.3. No entanto, se a largura de linha Γ for grande, comparada a E_R , haverá a superposição das linhas de emissão e absorção e a absorção ressonante se torna possível, como mostrado na Figura 2.4.

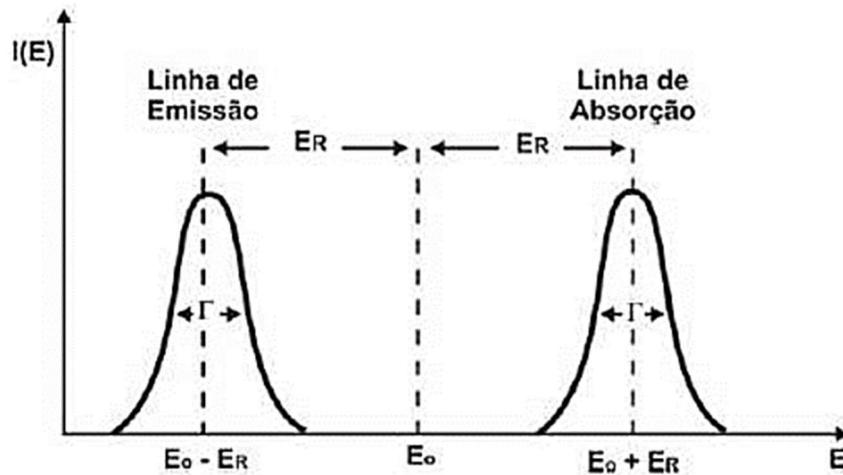


Figura 2.3: Linhas de emissão e absorção quando não há ressonância.
Fonte: (GÜTLICH, BILL e TRAUTWEIN, 2011)

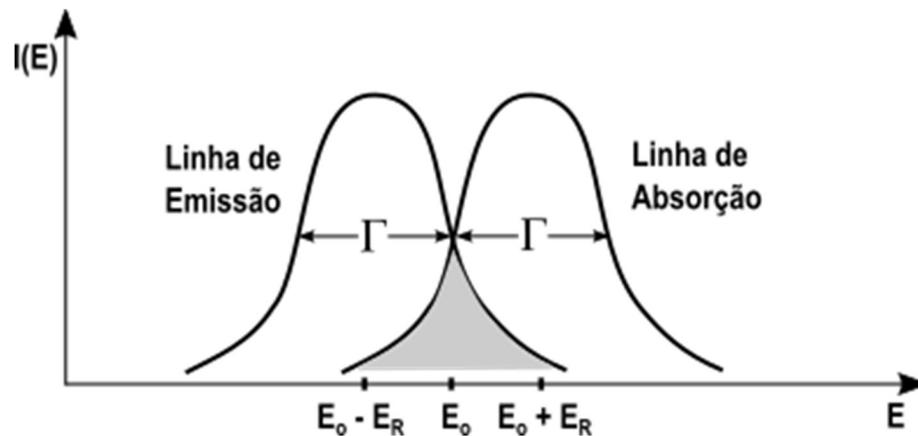


Figura 2.4: Sobreposição das linhas de emissão e absorção, nesse caso há ressonância.
Fonte: Elaboração própria.

Embora a energia de recuo (da ordem de 10^{-4} , 10^{-1} eV (elétron-Volts) para átomos livres) (GREENWOOD e GIBB, 1971) seja consideravelmente menor do que a energia do fóton- γ (10^4 , 10^5 eV), normalmente ainda é tão grande em relação à distribuição de energia gama, que o processo de emissão-absorção não pode ocorrer entre átomos livres em repouso. Para contornar esse fato é utilizado o efeito Doppler. Considerando que o núcleo possa se mover com velocidade $+V$ na mesma direção no sentido oposto ao do fóton- γ ou $-V$ no mesmo sentido, então a energia desse fóton- γ irá variar, devido ao efeito Doppler, conforme a equação 2.4.

$$E_{\gamma} = E_0 \left(1 + \frac{V_x}{c} \right) \quad (2.4)$$

onde V_x é a velocidade na direção da emissão. Assim, esse movimento restituirá ao fóton a quantidade de energia definida pela equação (2.5), devolvendo as condições necessárias para que ocorra a ressonância.

$$\Delta E = E_{\gamma} - E_0 = E_0 \left(\frac{V_x}{c} \right) \quad (2.5)$$

Em 1957, enquanto fazia experimentos para medir o tempo de vida médio do nível de 129 keV do isótopo ^{191}Ir , Mössbauer descobriu que se o núcleo emissor de raios γ estiver mantido por forças muito fortes em uma rede cristalina de um sólido, a energia de recuo será distribuída por todos os núcleos na rede. Devido ao fato de existirem na ordem de 10^{32} átomos na rede cristalina, o recuo será desprezível havendo a possibilidade de ocorrer emissão ou absorção de radiação com a energia igual à da transição nuclear E_0 .

Mössbauer propôs que seria possível a emissão e absorção dos fótons sem que acontecesse o recuo, e denominou esse fenômeno de Absorção Ressonante sem Recuo, ou simplesmente Efeito Mössbauer. Esse efeito só ocorre quando o núcleo está incorporado a uma matriz sólida (GOLDANSKII e HERBER, 1968). Essa condição é imprescindível, pois a emissão e absorção sem recuo não ocorre em líquidos e gases.

O efeito Mössbauer pode ser observado em cerca de 100 transições nucleares em mais de 80 isótopos de mais de 43 elementos diferentes. No entanto, em teoria, o efeito pode ser observado em todos os elementos cujo núcleo, inicialmente em estado excitado, emita radiação γ ao decair para um estado de menor energia (GÜTLICH, BILL e TRAUTWEIN, 2011). O isótopo ^{57}Fe é um dos mais utilizados, devido ao baixo valor da largura de linha que possibilita a resolução em energia dos níveis nucleares.

2.2 Interações Hiperfinas

A espectroscopia Mössbauer do isótopo ^{57}Fe permite observar propriedades físicas e químicas desse isótopo na estrutura de qualquer composto, tais como estado de oxidação, estrutura magnética e simetria de coordenação.

Os espectros Mössbauer trazem informações quantitativas sobre as interações hiperfinas, que são pequenas energias provenientes da interação entre o núcleo e os elétrons vizinhos. Essas interações podem promover deslocamentos ou desdobramentos dos níveis de energia do núcleo atômico (GOLDANSKII e HERBER, 1968).

Os espectros obtidos pela Espectroscopia Mössbauer, para o isótopo ^{57}Fe , podem apresentar uma única linha de ressonância (singlete), duas linhas (dubleto) ou seis linhas (sexteto magnético). Estas linhas são referentes às interações hiperfinas, que ocorrem entre o núcleo emissor, da amostra, e os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas ao seu redor (ROSEMBERG, 1995). A seguir serão descritas as interações hiperfinas que podem ocorrer para um núcleo de ^{57}Fe .

2.2.1 Deslocamento Isomérico

Os níveis de energia dos estados fundamental e excitado de um núcleo podem ser perturbados e deslocados pelas interações de monopolo elétrico, que são interações eletrostáticas entre o núcleo e os elétrons da camada *s*.

As diferenças de energia dos níveis fundamental e excitado na fonte (E_F) e no absorvedor (E_A) se dá devido às diferentes densidades de elétrons da camada *s* no material da fonte e do absorvedor. E_F e E_A não podem ser medidas individualmente, um experimento de Mössbauer mede apenas a diferença dessas energias de transição $\delta = E_A - E_F$, onde δ é o Deslocamento Isomérico (GOLDANSKII e HERBER, 1968) (CHEN e YANG, 2007).

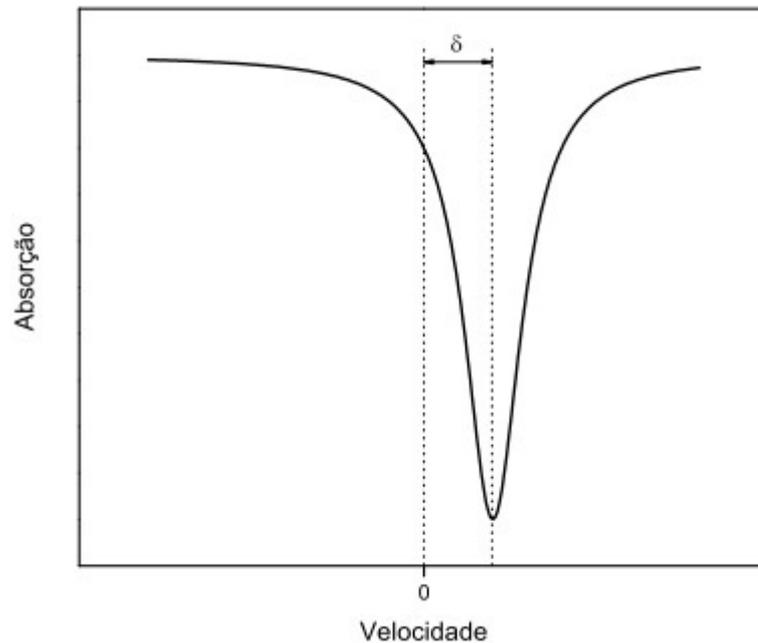


Figura 2.5: Espectro Mössbauer com deslocamento isomérico.
Fonte: (RIBEIRO, 2010)

Um espectro típico com deslocamento isomérico pode ser observado na Figura 2.5 (b), sendo δ a diferença entre a posição do baricentro do espectro e a velocidade Doppler zero.

A informação mais valiosa derivada de dados do deslocamento isomérico refere-se ao estado de valência de um átomo de Mössbauer incorporado em um material sólido. Informações sobre o estado de oxidação e o caráter das ligações, dentre outras, também podem ser obtidas por meio do deslocamento isomérico.

2.2.2 Desdobramento Quadrupolar

As distribuições de cargas para núcleos em certos estados nucleares não são esféricas, e geram o momento de quadrupolo nuclear (Q), que é a medida do desvio da simetria esférica da carga nuclear.

A interação de quadrupolo do núcleo com a principal componente do tensor gradiente de campo elétrico (GCE), não nulo, na região nuclear, desdobra o estado nuclear em subníveis, estes desdobramentos são conhecidos como desdobramento quadrupolar (ΔE_q). As principais fontes do GCE são as cargas dos íons vizinhos e os elétrons nas camadas incompletas do próprio átomo (DOMINGUEZ, 1996).

Esta interação é observada a partir da quebra de degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que $\frac{1}{2}$ (GOLDANSKII e HERBER, 1968), esquematizada na Figura 2.6.

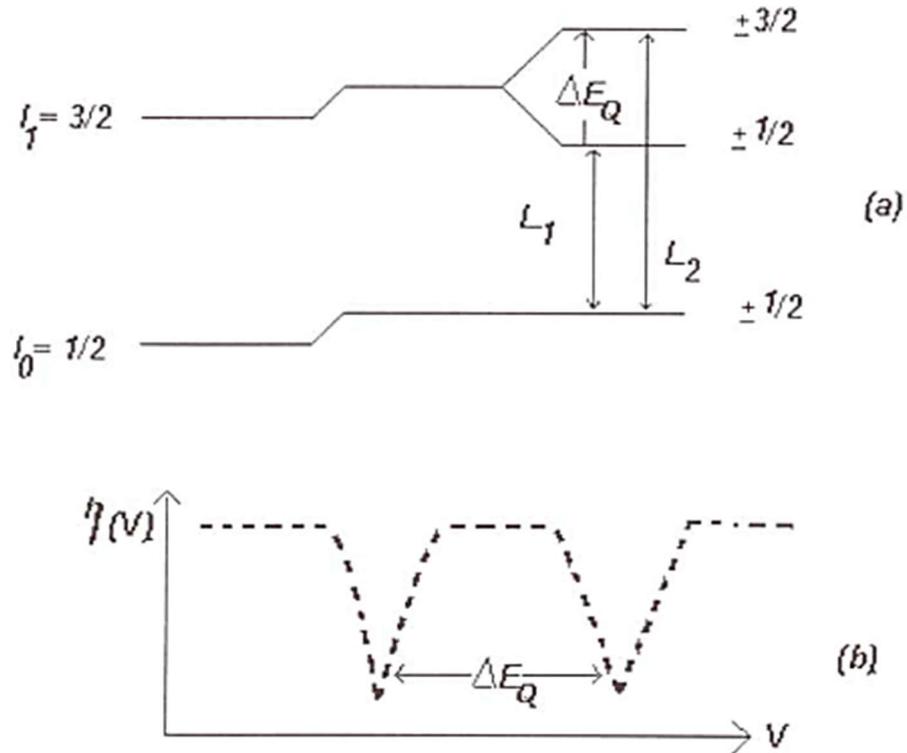


Figura 2.6: (a) Desdobramento quadrupolar no isótopo ^{57}Fe . (b) Espectro Mössbauer resultante.

Fonte: (COELHO, 1999)

2.2.3 Desdobramento Magnético

As interações descritas anteriormente ocorrem devida à presença de cargas elétricas no núcleo. Porém, o núcleo também pode interagir com campos magnéticos. A presença de uma interação magnética hiperfina pode ser observada por um espectro com seis linhas de ressonância, denominado sexteto, como ilustra a Figura 2.7.

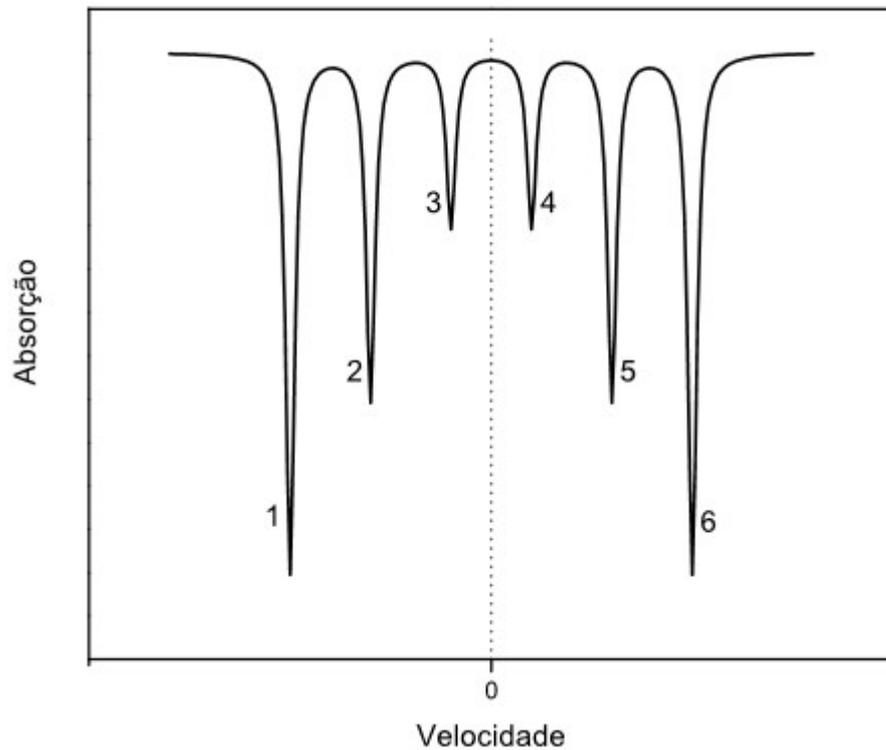


Figura 2.7: Espectro Mössbauer com desdobramento magnético.
 Fonte: (RIBEIRO, 2010)

Um núcleo com spin maior que zero possui um momento de dipolo magnético. Quando este interage com um campo magnético na região nuclear, ocorre a degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético. Esta interação é conhecida como Efeito Zeeman Nuclear (DICKSON e BERRY, 1986).

Para o isótopo ^{57}Fe , o nível fundamental (spin $I = 1/2$) desdobra-se em dois subníveis, e o estado excitado (spin $I = 3/2$) em quatro subníveis, todos correspondendo a níveis de energia diferentes (DICKSON e BERRY, 1986). Destes níveis energéticos são permitidas apenas seis transições, obedecendo às regras de seleção, indicadas na Figura 2.8.

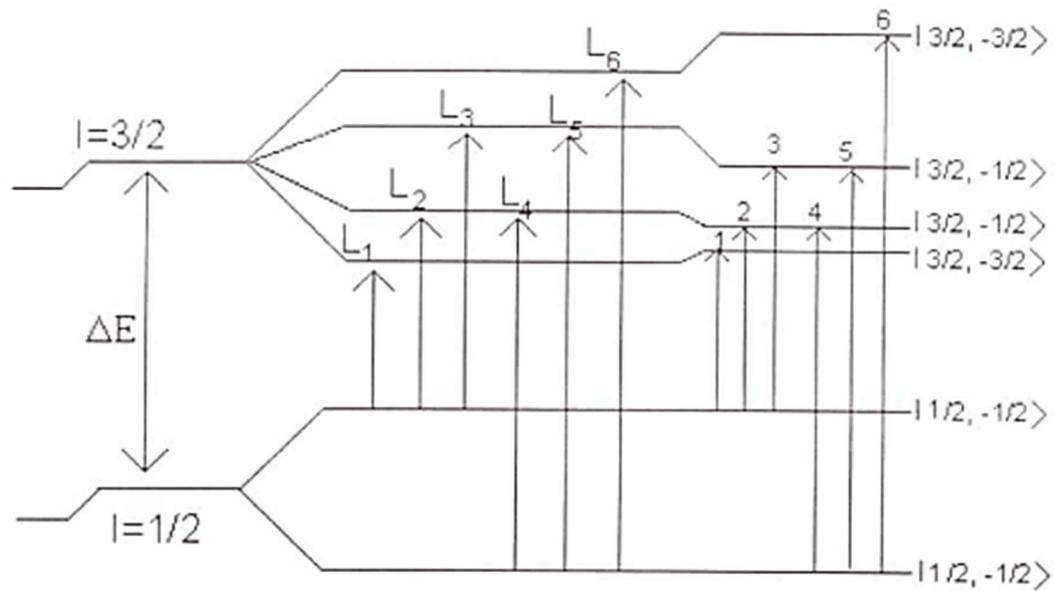


Figura 2.8: Desdobramento magnético no isótopo ^{57}Fe sem e com a perturbação do quadrupolo elétrico.
Fonte: (COELHO, 1999)

2.3 Geometrias do Experimento

Um espectrômetro Mössbauer possui como elementos básicos uma fonte, uma amostra, um detector e uma transdutor para mover a fonte ou o absorvedor. A fonte é montada sobre um transdutor que oscila com velocidade variando de $-V$ mm/s a $+V$ mm/s, gerando assim o efeito Doppler que é necessário para a modulação da energia do fóton emitido pela fonte. Um colimador é colocado na frente da amostra, de tal forma a fazer com que os fótons sigam apenas na direção de movimento da fonte até que sejam detectados. Também é possível deixar a fonte estacionária e oscilar a amostra, apesar de ser menos comum.

A geometria do experimento é definida pela localização do detector em relação à fonte e a amostra como ilustra a Figura 2.9. Os modos de transmissão ou retroespalhamento são os mais comumente utilizados (DYAR, AGRESTI, *et al.*, 2006).

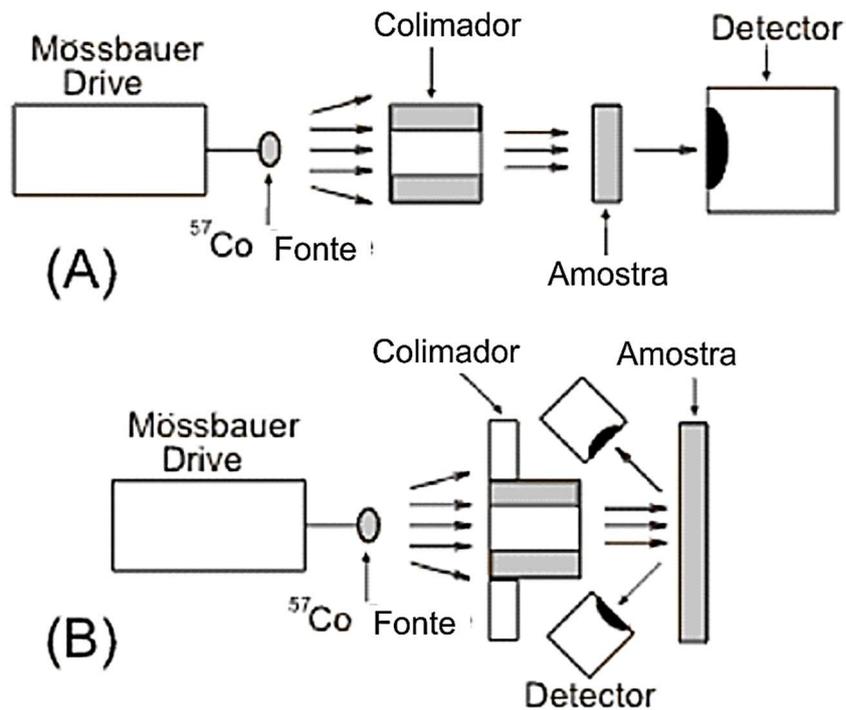


Figura 2.9: Geometrias de transmissão (a) e retroespalhamento (b) do Espectrômetro Mössbauer.

Fonte: (DYAR, AGRESTI, *et al.*, 2006) adaptado.

2.3.1 Geometria de Transmissão

Os espectros Mössbauer podem ser gravados de diferentes maneiras, a técnica de transmissão é a mais comumente utilizada. Nela os fótons γ não absorvidos pela amostra são contados em função da velocidade Doppler da fonte. Assim, o detector é colocado após o absorvedor, como ilustra a Figura 2.9(a), detectando os fótons γ emitidos pela fonte que passam pela amostra sem ser absorvidos (LOVAS, 2003). A Figura 2.7 ilustra um espectro característico da geometria de transmissão.

2.3.2 Geometria de Retroespalhamento

Na geometria de retroespalhamento, ilustrada na Figura 2.9(b), os espectros Mössbauer são adquiridos enquanto se detecta a radiação emitida pela amostra (absorvedor) como função da velocidade da fonte. Na Figura 2.10 é possível observar um espectro típico obtido com o espectrômetro na geometria de retroespalhamento.

Com a técnica de retroespalhamento é possível detectar raios γ , raios-X e elétrons de conversão, cujas radiações têm diferentes profundidades de penetração características (LOVAS, 2003).

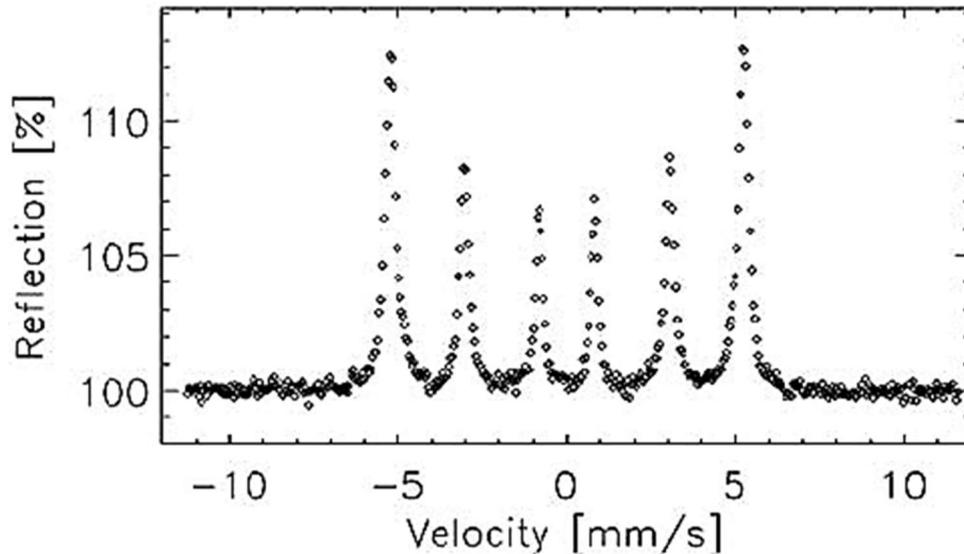


Figura 2.10: Espectro Mössbauer de retroespalhamento de um bloco de α -Fe.
Fonte: (MADSEN, BERTELSEN, *et al.*, 2003).

2.3.3 Expressão para a Forma de Linha Mössbauer

A obtenção de uma expressão geral para a forma de linha Mössbauer não é trivial e utiliza princípios de Mecânica Quântica. O espaço vetorial utilizado é complexo, sendo os estados e operadores descritos por vetores e matrizes complexas. Fazer uma descrição completa dos procedimentos que levam à forma de linha Mössbauer em termos da velocidade da fonte, com informações detalhadas sobre as posições e intensidades das linhas, incluindo também os processos de relaxação, é algo que está acima das pretensões desse trabalho. No entanto, será feita uma breve descrição do assunto, com o propósito de apresentar a expressão teórica para a forma de linha, na geometria de transmissão, e alguns de seus aspectos.

As transições nucleares que levam à forma de linha Mössbauer ocorrem num sistema quântico, que é o núcleo atômico interagindo com sua vizinhança, composta de elétrons das camadas mais internas. As interações são com campos elétricos e magnéticos que surgem desses mesmos elétrons ou da interação deles

com outras "vizinhanças", presentes na rede cristalina do grão magnético. Esse sistema quântico é naturalmente descrito por um estado fundamental e um estado excitado do núcleo, que denotaremos, respectivamente, por $|g\rangle$ e $|e\rangle$.

Um estado inicial, não necessariamente puro, absolutamente genérico, do núcleo absorvedor pode ser representado por

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |g_i\rangle \quad (2.6)$$

O estado $|\Psi\rangle$ é uma combinação linear de estados puros $|g_i\rangle$, com os respectivos pesos C_i .

Introduzindo uma perturbação $A(t)$ (operador de transição de campo de fóton) nesse estado e seguindo um tratamento de teoria de perturbação dependente do tempo em primeira ordem, obtém-se que a amplitude de probabilidade de um estado $|e_j\rangle$, partindo-se de um estado $|g_i\rangle$, tem a forma (AFANASEV e GOROBCHENKO, 1976)

$$\frac{\langle e_j | A(t) | g_i \rangle}{\hbar\omega - E(g_i) + E(e_j) + i\Gamma/2}, \quad (2.7)$$

onde se escreve a perturbação como $A(t) = A(0)e^{(i\hbar\omega - \Gamma/2)t}$. $E(g_i)$ e $E(e_j)$ são as energias dos estados fundamental e excitado do núcleo, respectivamente, $\hbar\omega$ a energia da perturbação e Γ a largura natural dos estados $|e_j\rangle$.

A forma de linha $I(\omega)$ é proporcional à probabilidade de transição, por unidade de tempo, do estado $|g_i\rangle$ para o estado $|e_j\rangle$, que é obtida a partir do estado genérico $|\Psi\rangle$, somando-se sobre todos os $|e_j\rangle$ possíveis

$$\begin{aligned} I(\omega) &\propto \sum_j \sum_{i'} \left| \frac{C_i \langle e_j | A(t) | g_i \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_i + \hbar\omega_j - i\Gamma/2} \right|^2 \\ &= \sum_j \sum_{i'} C_i C_i^* \frac{\langle g_i | A | e_j \rangle \langle e_j | A^+ | g_i \rangle}{\hbar^2 (\omega - \omega_i + \omega_j - i\Gamma/\hbar^2)(\omega - \omega_i + \omega_j + i\Gamma/2\hbar)}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Os $C_i C_i^*$, onde C_i^* é o conjugado complexo de C_i , são os elementos de uma matriz conhecida como matriz densidade no instante que a medida se inicia (BLUM, 1981), $\rho_{ii'} = \langle g_{i'} | \rho(0) | g_i \rangle$. Os elementos da diagonal de ρ dão a ocupação dos estados $|g_i\rangle$ e permanecem constantes se o sistema estiver no equilíbrio. Introduzido a matriz densidade, é possível tratar estados mistos e puros. Substituindo na expressão (2.8), tem-se

$$I(\omega) \propto \sum_j \sum_{ii'} \rho_{ii'}(0) \frac{\langle g_{i'} | A | e_j \rangle \langle e_j | A^+ | g_i \rangle}{\hbar^2 (\omega - \omega_{i'} + \omega_j - i\Gamma/\hbar)(\omega - \omega_i + \omega_j + i\Gamma/2\hbar)} \quad (2.9)$$

Levando em conta que, para a matriz densidade escrita numa base ortonormal, $\rho_{ii'}(0) = \delta_{ii'} \rho_{ii}(0)$, é possível escrever

$$\frac{\rho_{ii'}(0)}{\omega_i - \omega_{i'} - i\Gamma/\hbar} = \frac{\delta_{ii'} \rho_{ii}(0)}{\omega_i - \omega_{i'} - i\Gamma/\hbar} = \frac{i\rho_{ii}(0)}{\Gamma} \quad (2.10)$$

Fazendo várias transformações algébricas na expressão (2.9) e usando também o fato de que

$$\frac{\langle e_j | A(t) | g_i \rangle}{\hbar(\omega - \omega_i + \omega_j + i\Gamma/2\hbar)} = -i \int_0^{\infty} dt e^{\hbar(i\omega - \Gamma/2\hbar)t} \langle e_j | e^{-i\hbar\omega t} A e^{i\hbar\omega t} | g_i \rangle = -i \int_0^{\infty} dt e^{\hbar(i\omega - \Gamma/2\hbar)t} \langle e_j | A(t) | g_i \rangle \quad (2.11)$$

em que $A(t) = e^{-i\hbar\omega t} A(0) e^{i\hbar\omega t}$ agora é o operador de perturbação na representação de interação, a expressão para a forma de linha do espectro de absorção fica

$$I(\omega) \propto \frac{-2}{\Gamma} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-\rho t} \text{Tr}[\rho A^+(t) A(0)] \quad (2.12)$$

em que $\rho = i\hbar\omega + (\Gamma/2)$ e Tr é o traço tomado sobre as variáveis do íon, ou seja, o sistema constituído do núcleo interagindo com os elétrons das camadas mais internas, sem levar em conta as variáveis relacionadas às interações dos elétrons com a "vizinhança" do íon. Assim, o que se mede em espectroscopia Mössbauer é a transformada de Laplace da função correlação temporal do operador de campo de fóton (DIAS FILHO, 2001).

É importante enfatizar que essas expressões para a forma de linha, bem como outras citadas no decorrer do texto e que fazem parte do modelo Pfannes e

Higino já estão implementadas no programa desenvolvido pelo Professor José Higino Dias Filho.

2.4 O Modelo Pfannes e Higino

Partículas suficientemente pequenas (menores que 20 nm) de materiais magneticamente ordenados consistem de monodomínios magnéticos, mesmo na ausência de campo magnético externo aplicado. Nessas partículas, está presente uma anisotropia magnética $E(\theta)$, uniaxial, no caso mais simples, seja de origem ligada à forma da partícula ou ainda de origens magnetocristalina e magnetoelástica. Essa anisotropia magnética surge por causa de interações que criam uma dependência entre a energia magnética total da partícula e a direção do seu spin resultante. Por este motivo existem as chamadas direções de fácil magnetização, definidas como direções em que o sistema apresenta baixa energia magnética (correspondem a mínimos da energia de anisotropia). Quando a magnetização se encontra numa dessas direções, o sistema está numa certa configuração de baixa energia. Entre as configurações, existe uma separação em energia, conhecida como barreiras de energia de anisotropia. Para que o momento magnético do sistema transite de uma direção de fácil magnetização para outra, é necessário que o sistema receba uma determinada quantidade de energia para que a barreira seja ultrapassada. Em $T > 0$ a magnetização flutua entre as direções de fácil magnetização (superparamagnetismo (NÉEL, 1949) (DORMANN, 1981)). Consideraremos apenas o caso de rotação coerente, isto é, todos os spins permanecem numa configuração mutuamente paralela do início ao fim da rotação. Essas flutuações são termicamente ativadas e constituem um fenômeno muito importante porque essas partículas mono-domínio estão presentes em muitos sistemas de interesse científico e tecnológico.

A energia de anisotropia é dada pela expressão:

$$E(\theta) = KV \text{sen}^2(\theta) - M_S V H \cos(\theta) \quad (2.13)$$

sendo H o campo externo aplicado, M_S a magnetização de saturação por unidade de volume, K a constante de anisotropia e θ o ângulo entre o vetor de magnetização e a direção de fácil magnetização (Figura 2.11) (DIAS FILHO, 2001)

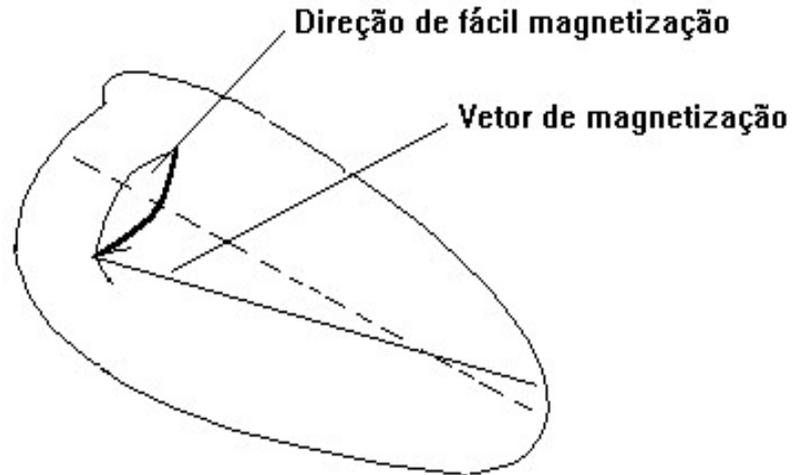


Figura 2.11: Pequenas oscilações da magnetização em torno da direção de fácil magnetização

Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

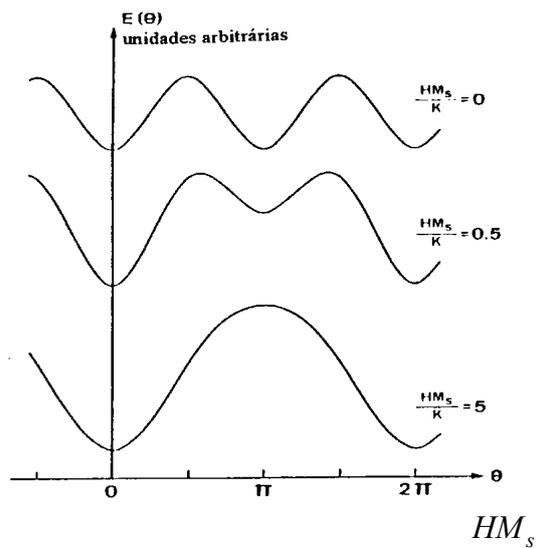


Figura 2.12: $E(\theta) \times \theta$ para vários valores de $\frac{HM_s}{K}$

Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

A baixas temperaturas, a magnetização em tais partículas está orientada próximo a uma das direções de fácil magnetização (“direções fáceis”). Um campo magnético externo muda a profundidade dos mínimos. Com o aumento da temperatura, a magnetização pode superar a barreira e saltar para outra “direção fácil” próxima, com uma certa taxa τ^{-1} . Considera-se que a partícula exibe um comportamento superparamagnético se o tempo característico de medida (janela de tempo) do método usado para a observação da magnetização é maior que τ . Tempos

característicos para algumas técnicas são mostrados na Tabela 2.1. Dentre os vários métodos, a espectroscopia Mössbauer tem sido amplamente usada para a investigação dos superparamagnetos contendo ferro porque sua janela de tempo, aproximadamente 10^{-8} s, cai dentro da faixa de tempos de relaxação superparamagnética (100 ... 300)K de muitas espécies de nano partículas magnéticas.

Tabela 2.1: Tempos característicos de técnicas espectroscópicas

TÉCNICA	MEDIDA EM	TEMPO CARACTERÍSTICO (S)
EPR	Energia	$10^{-9} \dots 10^{-7}$
EPR	Tempo	$10^{-6} \dots 10^0$
NMR	Energia e tempo	$< 10^{-11}$
Mössbauer	Energia	$10^{-11} \dots 10^{-6}$ (^{57}Fe : $10^{-8} \dots 10^{-5}$)
TDPAC	Energia	10^{-11}
Esp. de nêutrons	Energia	$10^{-14} \dots 10^{-10}$
μSR	Energia	$10^{-7} \dots 10^{-4}$

Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

Na ausência de campo aplicado, a magnetização média é nula se a média é feita num intervalo de tempo muito maior que a duração característica de uma flutuação. Porém, se esse tempo característico é longo em comparação com o tempo de observação (enquanto efetua-se a média, o vetor de magnetização permanece próximo de uma das posições de fácil magnetização, não havendo a transição de uma posição para outra), o resultado da média é um valor de magnetização finito. Contudo, mesmo permanecendo próximo a uma posição de menor energia, o vetor \vec{M} flutua em torno dela (excitações coletivas magnéticas). Se o tempo de correlação dessas excitações coletivas é pequeno em comparação com o tempo de observação, a magnetização média será dada por:

$$M(V, T) = M_s \langle \cos(\theta) \rangle_T, \quad (2.14)$$

em que $\langle \cos(\theta) \rangle_T$ (M ϕ RUP, TOPS ϕ E e LIPKA, 1976) representa uma média térmica feita em $\cos(\theta)$, próximo a uma posição de mínima energia.

$$\langle \cos(\theta) \rangle_T = \frac{\int_0^{\pi/2} e^{\frac{-E(\theta)}{kT}} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} e^{\frac{-E(\theta)}{kT}} \sin(\theta) d\theta}. \quad (2.15)$$

Obviamente os sistemas nanoscópicos são muito mais complicados de entender do que as propriedades de uma única partícula, pois nesses sistemas teremos que considerar a contribuição de muitas partículas com diferentes tamanhos e formas, além das interações entre elas. Quando essas partículas estão suficientemente próximas, o campo magnético gerado por uma delas poderá ser sentido pelas outras e, portanto, as interações entre todas as partículas devem ser consideradas para descrever de modo correto as propriedades observadas. Por simplicidade, nos modelos para nanopartículas magnéticas considera-se, por exemplo, a existência de anisotropia uniaxial e que todas as partículas possuem a mesma forma.

Modelos matemáticos para a descrição de flutuações termicamente ativadas num sistema granular magnético nanoscópico são, geralmente, estocásticos (CLAUSER e BLUME, 1971) (JONES e SRIVASTAVA, 1989). Nesses modelos, um campo magnético aleatório, cuja frequência de atuação depende da temperatura, interage com o sistema, causando efeitos de relaxação. Em temperaturas baixas, a frequência de relaxação é baixa e, dependendo da janela de tempo da técnica experimental que “fotografa” o comportamento magnético do sistema, o vetor magnetização pode ser observado nas posições de equilíbrio. Com o aumento da temperatura, ele começa a oscilar em torno das posições de equilíbrio e, acima da chamada temperatura de bloqueio, seus saltos de uma posição de equilíbrio para outra são percebidos e a magnetização média diminui bastante. Aumentando ainda mais a temperatura, a magnetização média será nula por causa da alta frequência das flutuações, o que simula um comportamento “paramagnético”.

O modelo Pfannes e Higino inclui contribuições para a forma de linha Mössbauer dos efeitos causados pela distribuição de diâmetros dos grãos e das dependências da temperatura de transição de fase magnética e da constante de anisotropia com o diâmetro dos grãos.

Para exemplificar as contribuições desses efeitos, são considerados os espectros mostrados na Figura 2.13, que dizem respeito ao ferrofluido, pó, obtido de MnFe_2O_4 . Todas as simulações utilizando o modelo Pfannes e Higino levam em conta que os grãos que compõem o ferrofluido são aproximadamente esféricos e sua distribuição de diâmetros obedece a relação log-normal (PFANNES, DIAS FILHO, *et al.*, 2001).

$$p(D) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma D} \exp\left(-\frac{(\ln(D/D_0))^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.16)$$

onde D é o diâmetro do grão, D_0 é o diâmetro médio e σ é o desvio padrão. Os espectros experimentais, feitos no intervalo de temperatura de 4.2 K a 295 K. O espectro a 340 K, mostrado apenas para comparação com as simulações, foi tomado de (RECHENBERG e TOURINHO, 1991) e refere-se a uma amostra similar à utilizada.

O espectro a 4.2 K pode ser bem ajustado com 2 subespectros magnéticos com campos internos de 49.5 kOe (sítio-(A), tetraédrico), 52.3 kOe (sítios-(B), octaédrico) e razão entre áreas de 0.9:1, respectivamente. Em temperaturas mais altas um alargamento assimétrico das linhas, um alargamento do “background” e um pico central aparecem. Considerando simplesmente um modelo de superparamagnetismo e distribuição de tamanho de partículas, não se consegue simular de modo consistente esses espectros em todo o intervalo de temperatura. Além disso, os modelos para o superparamagnetismo (como o modelo de Brown (BROWN JR., 1963)) levam, em certas temperaturas, a grandes discrepâncias entre simulação e espectro experimental, como pode ser visto em (TARI, POPPLEWELL, *et al.*, 1983) e (MϕRUP, TOPSϕE e LIPKA, 1976).

Uma observação importante é que os espectros experimentais sofrem um colapso muito rápido entre 250K e 340K sem que um pico central pronunciado apareça inicialmente. Somente com o modelo de relaxação superparamagnética não se consegue reproduzir esse fenômeno e, o que é ainda mais difícil, não se consegue fazer com que o pico central retarde seu aparecimento. Quanto ao rápido colapso dos espectros, o autor do modelo suspeitou que deveria haver uma outra causa para a redução do campo interno, além da relaxação.

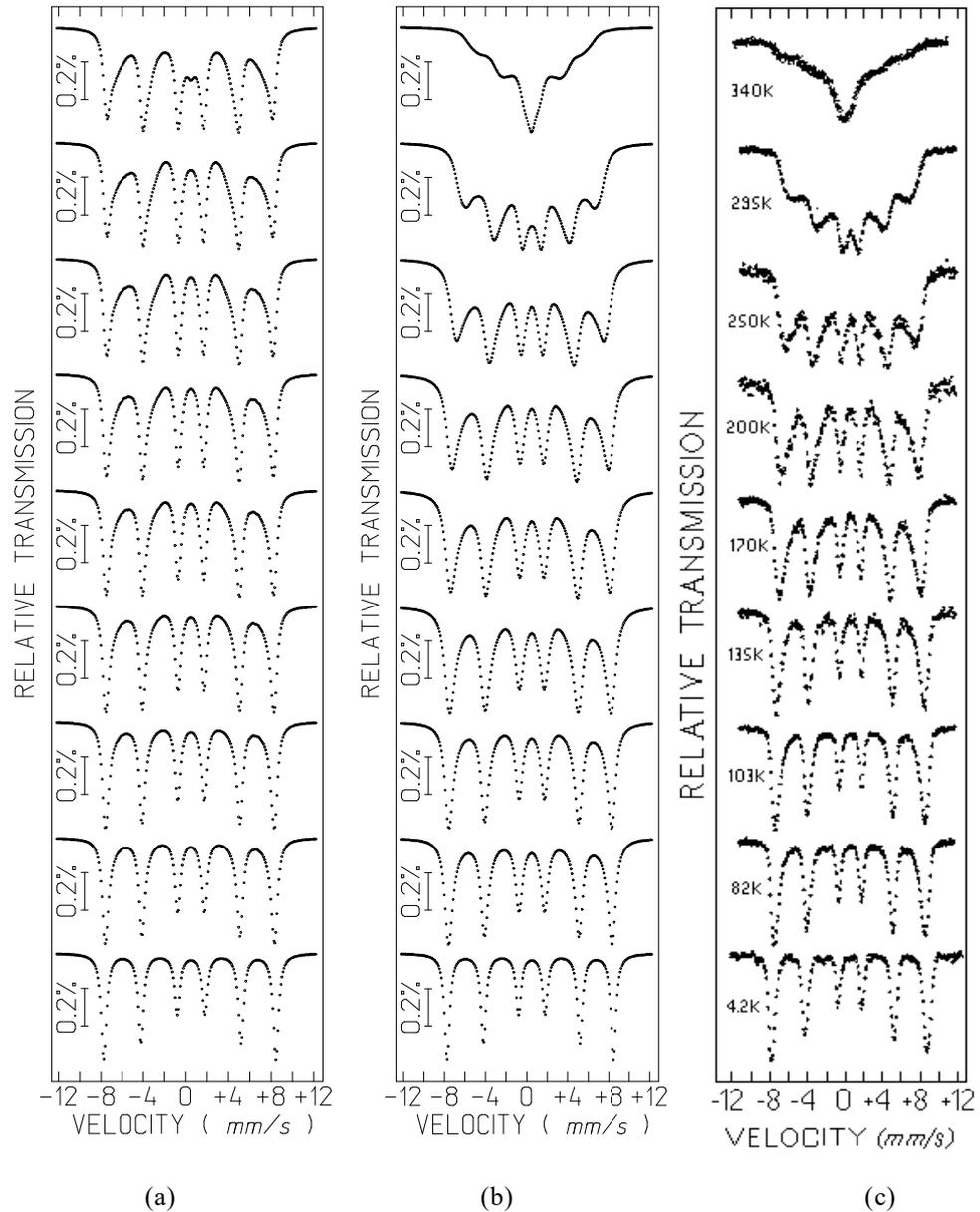


Figura 2.13: Espectros Mössbauer simulados (a, b) e experimental (c) referentes ao ferrofluido, em pó, de ferrita de Manganês.

Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

Na ocasião, foram feitas medidas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) da amostra e um largo pico em 395K parecia estar ligado com sua temperatura de Néel (T_N) média. Foi proposta então uma dependência de T_N com o diâmetro do grão (Figura 2.14), onde $T_N(9.05\text{nm}) \approx 390\text{K}$ e T_N tende para o valor de “bulk” ($T_N = 573\text{K}$ (SAWATZKY, VAN DER WOUDE e MORRISH, 1969)) quando $D \rightarrow \infty$. Para cada diâmetro D obteve-se T_N e, juntamente com o valor da temperatura T , conseguiu-se valores do campo magnético interno correspondendo a uma função de

Brillouin, (ver Figura 2.15). A partir daí, foram simulados espectros Mössbauer usando o formalismo estocástico de Clauser-Blume (CLAUSER e BLUME, 1971) onde τ^{-1} entra como frequência de relaxação. Figura 2.13(a) apresenta simulações do modelo de Clauser-Blume usando eq. (3) com $\tau_0=10^{-9}\text{s}$, $K=7.5 \cdot 10^4 \text{Jm}^{-3}$ e (4) com $D_0=9.045\text{nm}$, $\sigma=0.35$, H_{int} constante e excitações coletivas. Para simplificar, foi utilizado apenas um campo magnético interno e larguras de linha de 0.6mms^{-1} ($T=4.2\text{K}$), 0.8mms^{-1} ($T=82, 103\text{K}$) e 1mms^{-1} ($T \geq 135\text{K}$) para levar em conta o “crossover” dos vários H_{int} (SAWATZKY, VAN DER WOUDE e MORRISH, 1969) (WIESER, MEISEL e KLEINSTÜCK, 1966) em todo o intervalo de temperatura em que a amostra foi estudada. Os mesmos valores foram utilizados para as intensidades relativas das linhas em todas as temperaturas.

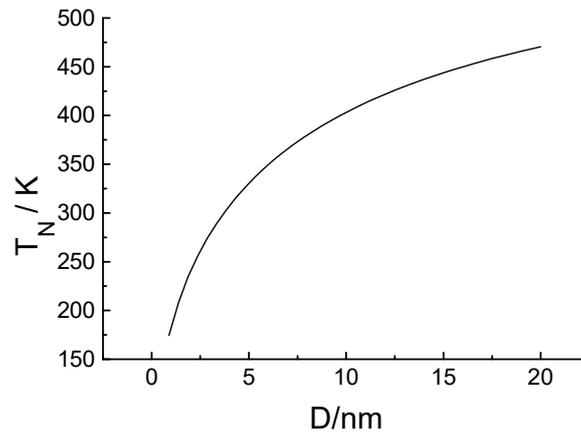


Figura 2.14: Temperatura de Néel vs. Diâmetro, usado nas simulações.
Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

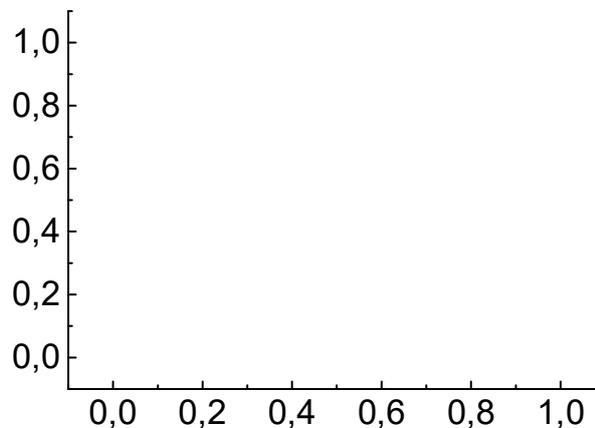


Figura 2.15: Função de Brillouin utilizada nas simulações.
Fonte: (DIAS FILHO, 2001)

A Figura 2.13(b) apresenta simulações usando os parâmetros já mencionados um pré-fator $(295\text{K}/T) \cdot 10^{-9}\text{s}$, de acordo com o modelo Pfannes e Higinio. Vê-se uma boa correspondência entre espectro teórico e experimental em todo o intervalo de temperatura com um único e consistente conjunto dos parâmetros τ_0 , D_0 e K . Nesse exemplo, a constante de anisotropia, K , manteve seu valor constante. Porém, é pertinente considerar sua variação com o diâmetro da partícula e até mesmo com a temperatura (LEHLOOHA, MAHMOODA e WILLIAMS, 2002) (YOON, 2011).

Neste trabalho o modelo foi definido como a função $PH(x_i, s)$, onde x_i corresponde a uma velocidade e s é um conjunto de parâmetros utilizados pelo modelo. Assim, a Equação 2.17 representa a saída do modelo Pfannes e Higinio, onde $f(x_i)$ é a contagem do espectro Mössbauer para a velocidade x_i correspondente.

$$f(x_i) = PH(x_i, s) \quad (2.17)$$

3 BUSCA DE SOLUÇÕES PARA AS DISCORDÂNCIAS APRESENTADAS PELO MODELO

Mesmo com a boa concordância, no geral, entre simulações feitas pelo especialista e espectros experimentais, mostrada na Figura 2.13 para a sequência de espectros da ferrita de manganês, uma leve discordância pode ser observada entre espectro experimental e simulação à temperatura de 295 K. Na simulação, as bases das linhas 2 e 5 estão praticamente alinhadas com as bases das linhas 1 e 6, enquanto que, no espectro experimental, as bases das linhas 2 e 5 estão mais baixas que as das linhas 1 e 6, como pode ser observado na Figura 3.1.

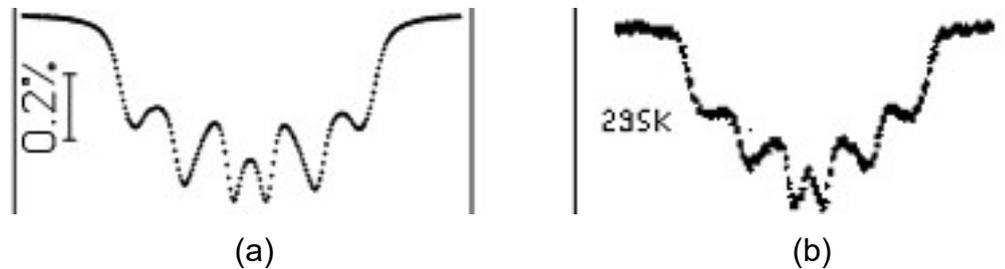


Figura 3.1: Espectros Mössbauer simulado pelo modelo Pfannes e Higino (a) e experimental (b) referentes ao ferrofluido, em pó, de ferrita de Manganês a 295K.

Fonte: (DIAS FILHO, 2001) adaptado.

Além dessa discordância, que está evidente ao se comparar simulação e espectro experimental, há outros detalhes que podem ser observados no perfil do espectro experimental Mössbauer de algumas ferritas, em certas temperaturas, que as simulações geradas pelo modelo Pfannes e Higino não conseguem descrever, mesmo utilizando método automatizado para otimização dos parâmetros. Esses detalhes são os "ombros" ou "escadas", caracterizados pela base praticamente horizontal das linhas 1 e 6 e 2 e 5, como pode ser visto nos espectros experimentais, em determinadas temperaturas, de algumas ferritas, como as de manganês e de zinco e também nos espectros da magnetita (ver Figura 3.2). Em publicações importantes tratando de outros modelos teóricos da forma de linha Mössbauer, as simulações ou ajustes de espectros apresentadas nunca mostraram esse tipo de detalhe. Entre eles, podemos citar o modelo de JONES e SRIVASTAVA, de 1989 (JONES e SRIVASTAVA, 1989). Diante dessas não conformidades entre espectros experimental e teórico antes mesmo da realização de uma tentativa de ajuste utilizando-se o modelo Pfannes e Higino, uma alteração foi proposta. Essa alteração, que surgiu das discussões

conjuntas entre o autor desse trabalho e o especialista, Prof. José Higino Dias Filho, objetiva ampliar as possibilidades teóricas do modelo Pfannes e Higino e será descrita a seguir.

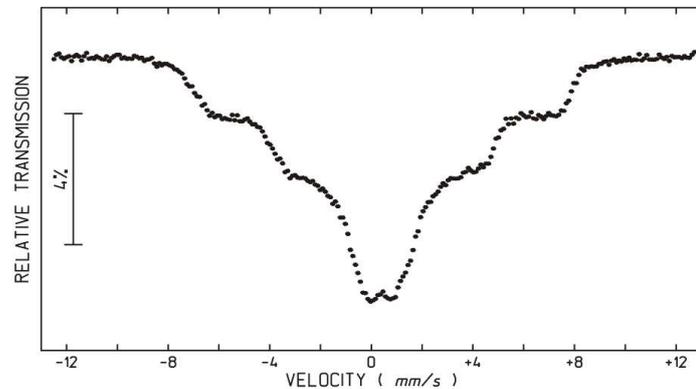


Figura 3.2: Espectro Mössbauer de amostra de magnetita, Fe_3O_4 , tamanho médio de 7nm, sem recobrimento, a 300 K. Medida feita no Departamento de Física da UFMG.

Fonte: Elaboração própria.

A versão atual do modelo Pfannes e Higino leva em conta o perfil para a curva da magnetização reduzida com a temperatura reduzida (função de Brillouin), mostrada na Figura 2.15. A alteração proposta consiste em utilizar um perfil diferente para essa curva, apresentado na Figura 3.4. Esse novo perfil surge com base na consideração de que as ferritas são ferrimagnéticas. O ferrimagnetismo só ocorre em compostos com estruturas cristalinas mais complexas que as formadas por elementos puros. Como acontece com a magnetita (Fe_3O_4) e as ferritas de manganês (MnFe_2O_4) e de zinco (ZnFe_2O_4), a estrutura de cristalização é do tipo espinélio, que é característica das ferritas moles, ou seja, ferritas que apresentam facilidade de magnetização e desmagnetização. Elas possuem fórmula geral MFe_2O_4 , onde M pode ser um ou mais cátions metálicos (DIAS, SILVA e REZENDE, 2000). Esses cátions que são distribuídos no retículo cristalino em sítios tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B), cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada (ZINIDARSIC e DROFENIC, 2000). Essa estrutura está representada na Figura 3.3.

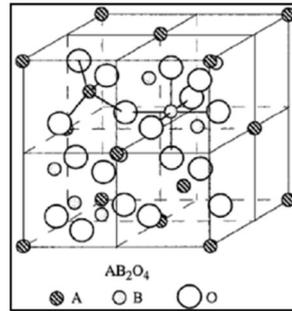


Figura 3.3: Estrutura do espinélio com metade dos sítios A e B mostrados.
Fonte: (MARTINS, 2008).

Na estrutura mais complexa dos materiais ferrimagnéticos, apresentando dois sítios cristalográficos, comumente denominados A e B, cada um destes sítios, ou regiões, apresenta um momento magnético particular. O sítio A é a região antiferromagnética e o sítio B a região ferromagnética. Os momentos magnéticos dos sítios A e B, $M_A(T)$ e $M_B(T)$, não são iguais (MARTINS, 2008). A soma das duas magnetizações, em módulo, é que contribuirá para o campo hiperfino (GETZLAFF, 2008). Desse modo, o perfil da curva resultante para a magnetização assume um padrão que é mais complexo, como o representado pela Figura 3.4, podendo ocorrer até mesmo uma magnetização resultante nula numa temperatura anterior à temperatura crítica, chamada de temperatura de compensação, como está representado na Figura 3.5. Esse novo padrão para a curva de magnetização em função da temperatura e, conseqüentemente, para o campo hiperfino das nanopartículas, juntamente com fato de que existe uma distribuição log-normal do diâmetro dessas nanopartículas e que a anisotropia e a temperatura de transição de fase magnética dependem do diâmetro, pode vir a contribuir para a solução desse problema das discordâncias, anteriormente mencionadas, entre espectros Mössbauer teórico e experimental.

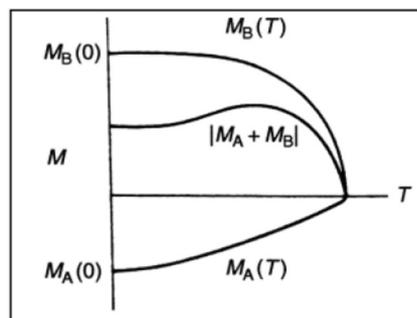


Figura 3.4: Curva de magnetização espontânea versus temperatura.
Fonte: (MARTINS, 2008).

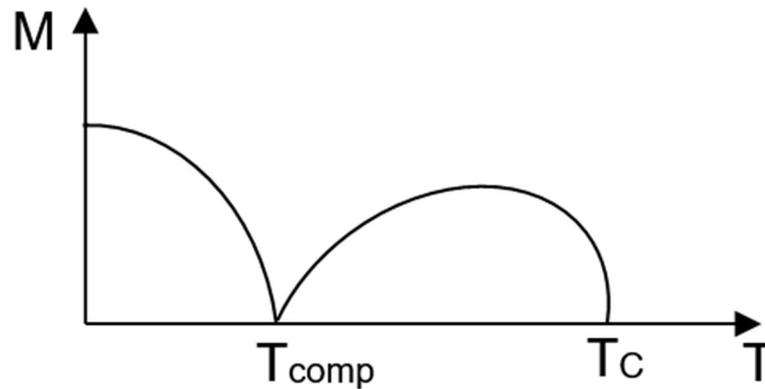


Figura 3.5: Materiais ferrimagnéticos: a magnetização resultante, sítios A e B, torna-se zero a uma temperatura de compensação, T_{comp} , sendo $T_{comp} < T_C$, T_C é a temperatura crítica.
Fonte: Elaboração própria.

Desse modo, o modelo modificado utiliza as seguintes funções:

$$T_N(D) = -510 \times 2.6 \times e^{-D} + 1506 \quad (3.1)$$

(T_N é a temperatura de transição de fase, em Kelvin, dependendo do diâmetro e D é o diâmetro da partícula, em nanômetros);

$$BR_1(T/T_N) = BR11 \times \left[1.0 - BR12 \times (T/T_N)^{BR13} \right] \quad (3.2.a)$$

$$BR_2(T/T_N) = -BR21 \times \left[1.0 - BR22 \times (T/T_N)^{BR23} \right] \quad (3.2.b)$$

(BR_i , $i = 1, 2$, são as funções de Brillouin dos sítios tetraédrico e octaédrico, T é a temperatura em que foi medido o espectro Mössbauer, em Kelvin, e T_N é dado pela expressão 3.1, os $BR11$, $BR12$, $BR13$, $BR21$, $BR22$, $BR23$ são os parâmetros a serem ajustados);

$$K(D) = AN01 + AN02 / (D \times AN03)^2 \quad (3.3)$$

(K é a anisotropia em Joules por metro cúbico, D é o diâmetro e $AN01$, $AN02$ e $AN03$ são parâmetros a serem ajustados).

É importante comentar que antes das funções de Brillouin representadas nas equações 3.2.a e 3.2.b serem utilizadas, adotava-se uma expressão que envolvia a função tangente: $BR(T/T_N) = a \times \left[1.0 - b \times \tan(c \times (T/T_N)) \right]$, com a , b e c parâmetros a serem ajustados. Após a substituição, sempre foram utilizados valores inteiros para os parâmetros $BR13$ e $BR23$. Porém, a descrição da forma de linha não se mostrou

satisfatória. Apenas com BR13 e BR23 não inteiros é que se obteve sucesso na descrição de certos detalhes da forma de linha do espectro Mössbauer. Isso mostra a sutileza dos detalhes que envolve esse tipo de busca. Na ausência de curvas obtidas experimentalmente, deve-se buscar desde o perfil adequado para as curvas que descrevem as dependências de BR com (T/T_N) , T_N e K com D, até os valores dos parâmetros dos quais elas dependem.

A verificação de que essa modificação no modelo trará uma contribuição para a solução do problema é, sem dúvida, uma contribuição muito importante desse trabalho. Essa análise é exposta no Capítulo 5, através do ajuste de uma sequência de espectros Mössbauer de uma amostra em pó (nanopartículas) de magnetita, Fe_3O_4 , e indica que uma versão modificada do modelo Pfannes e Higino, incluindo a alteração proposta, pode levar a um padrão de forma de linha em que haja concordância entre espectros experimental e teórico nos casos citados. Todavia, mesmo o modelo que era utilizado antes, a partir do qual foram feitas as simulações mostradas e que apresentam as discordâncias já mencionadas, será também testado através da busca automática dos valores dos parâmetros, ou seja, do ajuste das curvas experimental e teórica.

4 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO BASEADOS EM COMPUTAÇÃO BIOINSPIRADA

A computação bioinspirada tem sido empregada na literatura para descrever todos os sistemas computacionais desenvolvidos com inspiração ou utilização de algum mecanismo natural de processamento de informação (PATON, BOLOURI e HOLCOMBE, 2003); (DE CASTRO e VON ZUBEN, 2004); (OLARIU e ZOMAYA, 2005); (DE CASTRO, 2007). Fundamentalmente, a computação bioinspirada é constituída por novas abordagens computacionais caracterizadas por uma maior proximidade com a natureza. Dentre os vários objetivos da computação bioinspirada, destacam-se o desenvolvimento de novas ferramentas matemáticas e computacionais para a solução de problemas complexos, nas mais diversas áreas do conhecimento; o projeto de dispositivos (computacionais) que simulam, emulam, modelam, e descrevem sistemas e fenômenos naturais; e a síntese de formas e comportamentos naturais (DE CASTRO, 2006).

A computação bioinspirada inclui todos os métodos computacionais de solução de problemas inspirados em algum mecanismo biológico ou natural. Como exemplos têm-se as redes neurais artificiais (HAYKIN, 1999), a computação evolutiva (BÄCK, FOGEL e MICHALEWICZ, 2000), a inteligência de enxame ((BONABEAU, DORIGO e THERAULAZ, 1999); (KENNEDY, EBERHART e Y., 2001)), e os sistemas imunológicos artificiais (DASGUPTA, 1999); (DE CASTRO e TIMMIS, 2002a). Esta área tem patrocinado a proposição de poderosas ferramentas computacionais para a solução de problemas complexos em diversos campos de aplicação e tem permitido a geração de novos paradigmas de computação ((PATON, 1994); (YOKOMORI, 2002); (PATON, BOLOURI e HOLCOMBE, 2003)).

Para a otimização dos parâmetros do modelo estudado foram utilizados métodos de computação evolutiva e inteligência de enxame. A computação evolutiva “compreende um conjunto de técnicas de busca e otimização inspiradas na evolução natural das espécies” (POZO, CAVALHEIRO, *et al.*). Baseia-se em manter uma população de indivíduos (soluções), aplicando processos de seleção baseados na adaptação de um indivíduo, além de empregar outros operadores “genéticos” (como mutação e cruzamento, recombinação, e etc.) (ZUBEN, 2015). Destacam-se na literatura as abordagens de algoritmos genéticos (HOLLAND, 1975), estratégias

evolutivas (RECHENBERG, 1965) (SCHWEFEL, 1965) e programação evolutiva (FOGEL, 1962).

A inteligência de enxame designa sistemas de inteligência artificial compostos por agentes não (ou pouco) inteligentes com capacidade individual limitada, capazes de apresentar comportamentos coletivos inteligentes (WHITE e PAGUREK, 1998). Os algoritmos mais populares em inteligência de enxame são: Otimização por colônia de formigas (*Ant Colony Optimization - ACO*) (DORIGO, MANIEZZO e COLORNI, 1996) e Otimização por enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*) (KENNEDY e EBERHART, 1995). Mas algumas propostas mais recentes também merecem destaque como o OptBees (MAIA, DE CASTRO e CAMINHAS, 2012), utilizado nesse trabalho.

A seguir serão descritas características dos métodos utilizados nesse trabalho: Evolução Diferencial, Algoritmo de Estimativa de Distribuição, OptBees e Recozimento Simulado. A escolha desses métodos se deu devido aos seus bons resultados apresentados na literatura.

4.1 Evolução Diferencial

A Evolução Diferencial (no inglês *Differential Evolution - DE*) é um algoritmo simples e eficiente que tem recebido cada vez mais reconhecimento no âmbito da otimização não linear por apresentar robustez e ser de fácil implementação. O algoritmo ganhou destaque na comunidade internacional por apresentar excelente desempenho em competições internacionais de Computação Evolutiva (PRICE, 1997).

Embora o método evolução diferencial seja classificado como um algoritmo evolutivo, e se enquadre no esquema geral dos algoritmos evolutivos, ele não tem base ou inspiração em qualquer processo natural, apesar de seguir uma linha histórica de algoritmos e métodos que evoluem uma população de soluções candidatas com um mecanismo particular chamado de mutação diferencial (CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2014).

A mutação diferencial emprega a diferença entre pares de indivíduos em uma população para gerar os vetores de perturbação, denominados vetores-diferença. Dessa forma, dois indivíduos são selecionados aleatoriamente, sendo calculada a diferença entre estes dois. Este vetor-diferença é somado a um terceiro indivíduo,

também selecionado aleatoriamente, produzindo uma solução mutante. A equação a seguir exemplifica esse procedimento:

$$v_{t,i} = x_{t,r1} + F \times (x_{t,r2} - x_{t,r3}) \quad r1 \neq r2 \neq r3 \neq i,$$

onde, $v_{t,i}$ representa a i -ésima solução mutante na geração t , x_t é um indivíduo da população, r_1 , r_2 e r_3 representam três número aleatórios obtidos por $U[1, NP]$, uma amostragem com distribuição uniforme entre 1 e NP (número de indivíduos da população), F é um fator de escala aplicado ao vetor-diferença e é um parâmetro do algoritmo DE.

Após a mutação diferencial é empregado uma recombinação entre a solução corrente e a novo solução, a partir da equação:

$$u_{t,i} = \begin{cases} v_{t,i}, & \text{se } U_{[0,1]} \leq CR \vee k \neq i \\ x_{t,i}, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

tal que $u_{t,i}$ representa a i -ésima solução recombinada na geração t , k refere-se a um número aleatório entre 1 e n , que é o tamanho do vetor que representa um indivíduo e CR é o coeficiente de probabilidade de recombinação, uma parâmetro do algoritmo. O algoritmo 1 apresenta o pseudocódigo da evolução diferencial:

Algoritmo 1: Pseudocódigo da Evolução Diferencial

```

t = 1
Inicializar população  $x_t = \{x_{t,i}, \text{ tal que } i = 1, \dots, N\}$ 
enquanto algum critério de parada não for satisfeito faça
  para  $i = 1$  até  $N$  faça
    Selecione aleatoriamente  $r_1, r_2, r_3$ 
    Selecione aleatoriamente  $k$ 
    para  $j = 1$  até  $n$  faça
      se  $U_{[0,1]} \leq CR$  ou  $r_4 \neq i$  então
         $v_{t,i} = x_{t,r1} + F \cdot (x_{t,r2} - x_{t,r3})$ 
      senão
         $v_{t,i} = x_{t,i}$ 
      fim
    fim
    se  $\text{função\_objetivo}(v_{t,i}) < \text{função\_objetivo}(x_{t,i})$  então
       $x_{t+1,i} = v_{t,i}$ 
    senão
       $x_{t+1,i} = x_{t,i}$ 
    fim
  fim
   $t = t + 1$ 
fim

```

A evolução diferencial tem recebido bastante destaque no contexto da otimização não linear com variáveis contínuas, devido as suas características como versatilidade, robustez e adaptação, colocando-o entre os algoritmos evolutivos mais eficientes nesse contexto, possuindo muitas qualidades desejáveis em algoritmos de otimização de propósito geral.

4.2 Algoritmos de Estimativa de Distribuição

Os Algoritmos de Estimativa de Distribuição (*Estimation of Distribution Algorithms* - EDAs) são uma classe de algoritmos evolutivos que não utilizam operadores de cruzamento e mutação na geração de novas populações durante o processo de busca. Para tanto, os EDAs geram um modelo probabilístico baseado nas melhores soluções existentes na população e criam uma nova população com amostras obtidas a partir desse modelo (POŠÍK, 2008). Este mecanismo confere aos EDAs a capacidade de extrair e utilizar conhecimento ao longo da execução.

Algoritmo 2: Pseudocódigo dos Algoritmos de Estimativa de Distribuição

Iniciar a população aleatoriamente.

enquanto o critério de parada não é alcançado **faça**

 Avaliar a população.

 Selecionar as melhores soluções.

 Construir o modelo probabilístico.

 Amostrar novas soluções utilizando o modelo probabilístico.

fim

Uma vantagem dos EDAs é a ausência de uma grande quantidade de parâmetros para serem ajustados, diferente do que ocorre na maioria das técnicas evolucionárias que se baseiam em algoritmos genéticos, isso garante uma maior expressividade e transparência dos modelos que guiam o processo de busca (ARMAÑANZAS, INZA, *et al.*, 2008).

Os EDAs podem ser classificados em três categorias: sem dependência entre as variáveis, com dependência entre pares de variáveis e com dependência entre múltiplas variáveis (CASTRO e VON ZUBEN, 2012). As características dessas categorias e seus principais algoritmos são apresentados a seguir.

Os EDAs sem dependência entre as variáveis possuem um modelo probabilístico simples e requerem menos esforço computacional. São exemplos dessa categoria os algoritmos: PBIL (*Population Based Incremental Learning*) (BALUJA, 1994) e UMDAc (*Univariate Marginal Distribution Algorithm*) (LARRAÑAGA, ETXEBERRIA, *et al.*, 1999).

Alguns EDAs consideram a dependência entre pares de variáveis como o MIMIC (*Mutual Information Maximizing Input Clustering*) (DE BONET, ISBEL e VIOLA, 1997) e BMDA (*Bivariate Marginal Distribution Algorithm*) (PELIKAN e MÜHLENBEIN, 1999). Esse tipo de algoritmo requer, além da estimação dos parâmetros do modelo, a construção de grafos que expressam uma rede de probabilidades entre as variáveis para representar o modelo, o que acarreta em um aumento do custo computacional.

Os algoritmos com dependência entre múltiplas variáveis são capazes de resolver problemas mais complexos que os das categorias anteriores, porém a construção de um modelo probabilístico mais poderoso requer um grande esforço computacional. São exemplos de algoritmos dessa categoria: BOA (*Bayesian Optimization Algorithm*) (PELIKAN, GOLDBERG e CANTÚ-PAZ, 1999), MD-EDA (*Markov Network Estimation Distribution Algorithm*) (SANTANA, 2005), ECGA (*Extended Compact Genetic Algorithm*) (HARIK, LOBO e SASTRY, 2006).

Neste trabalho será utilizada a implementação de um EDA existente na biblioteca ECsPy, escrita em Python. Essa implementação utiliza Seleção Truncada e estimativa de variação de distribuição. Como parâmetros devem ser passados *pop_size*, o tamanho da população, *num_selected*, a quantidade de indivíduos selecionados para construir o modelo, *num_offspring*, a quantidade de indivíduos gerados na nova população e *num_elites*, a quantidade de melhores resultados que serão mantidos na população.

4.3 OptBees

O OptBees é inspirado nos processos de tomada de decisão coletiva por colônias de abelhas projetadas com o objetivo de gerar e manter a diversidade, promovendo uma busca multimodal, para que seja possível alcançar uma cobertura mais ampla de regiões promissoras do espaço de busca do problema, permitindo a determinação de soluções localmente ótimas e/ou múltiplas soluções globais ótimas.

Tem se mostrado competitivo quando o objetivo é apenas obter a melhor solução possível, sem ser necessário determinar soluções localmente ótimas e/ou múltiplas soluções globais ótimas (MAIA, CASTRO e CAMINHAS, 2013).

Na execução do algoritmo, as abelhas podem ser divididas em dois grupos: o grupo de abelhas ativas, cujas abelhas realizam alguma atividade na iteração corrente, e o grupo de abelhas inativas, cujas abelhas estão à espera de alguma atividade para executar. As abelhas do grupo de abelhas ativas podem ser divididas em três tipos de agentes:

- Abelhas recrutadoras: aquelas que encontraram uma fonte de alimento promissora e, então, convocam outras para explorar a área em redor da fonte encontrada.
- Abelhas recrutadas: aquelas que respondem à convocação das recrutadoras.
- Abelhas exploradoras: Abelhas que exploram de maneira contínua e aleatória o espaço de busca em busca de fontes de alimento promissoras.

Algumas das características mais importantes da tomada de decisão coletiva por colônias de abelhas para o projeto de algoritmos para resolver problemas de otimização são:

- As abelhas dançam para recrutar outras abelhas para uma fonte de alimento.
- As abelhas ajustam a exploração e recuperação de alimentos de acordo com o estado da colônia.
- As abelhas exploram múltiplas fontes de alimento simultaneamente, mas quase invariavelmente convergem para o mesmo novo local de construção do ninho.
- Há uma relação positiva linear entre o número de abelhas dançando e a quantidade de abelhas recrutadas para uma fonte de alimento: esse sistema de recrutamento linear faz com que as trabalhadoras sejam equilibradamente distribuídas entre opções similares.
- A dança das abelhas comunica a distância e a direção dos novos sítios para ninhos. O recrutamento para o novo sítio continua até que um limiar de número de abelhas seja atingido.

- A qualidade da fonte de alimentos influencia a dança das abelhas.
- Todas as abelhas se aposentam após algum tempo, o que significa que, independentemente da qualidade do novo sítio, as abelhas param de recrutar outras. Essa aposentadoria depende da qualidade do sítio: quanto maior, mais tardia.

No Algoritmo 3 é mostrado o OptBees.

Algoritmo 3: Pseudocódigo do OptBees

Entrada:

- n_{\min} : número inicial de abelhas ativas;
- n_{\max} : número máximo de abelhas ativas;
- ρ_i : raio de de inibição;
- n_{mean} : média de forrageamento;
- p_{\min} : probabilidade mínima de uma abelha ser recrutadora;
- p_{rec} : porcentagem de abelhas não-recrutadoras que serão realmente recrutadas.

Gerar aleatoriamente um enxame de n_{\min} abelhas.

Enquanto o critério de parada não é alcançado *faça*

Avalie a qualidade dos sítios que estão sendo explorados pelas abelhas ativas.

Determine as abelhas recrutadoras.

Atualize o número de abelhas ativas.

Determine as abelhas a serem recrutadas e as abelhas exploradoras.

Execute o processo de recrutamento.

Execute o processo de exploração.

Fim Enquanto

Avalie a qualidade dos sítios que estão sendo explorados pelas abelhas ativas.

Aplique a pesquisa local.

Saída :

- Abelhas ativas e seus respectivos valores da função objetivo. Abelhas recrutadoras representam possíveis soluções em ótimos locais.
-

As abelhas na população de soluções são codificadas como um vetor numérico de tamanho N . Nesse trabalho cada elemento do vetor representa um parâmetro a ser otimizado. O enxame inicial é gerado aleatoriamente no espaço de busca. Para avaliação da qualidade dos sítios explorados é calculado o valor da função objetivo para cada abelha.

O processo de determinação das abelhas recrutadoras é dividido em três etapas. Na primeira, é calculada, para cada abelha do enxame, a probabilidade de uma abelha ser recrutadora, p_i , por meio da equação

$$p_i = \left(\frac{1 - p_{min}}{Q_{max} - Q_{min}} \right) \cdot (Q_i - Q_{min}) + p_{min} ,$$

onde p_{min} representa a probabilidade mínima de uma abelha ser recrutadora; Q_{min} e Q_{max} representam as qualidades mínima e máxima dos sítios explorados na iteração atual. Na segunda etapa as abelhas são classificadas como recrutadoras e não recrutadoras de acordo com a probabilidade p_i . Para tanto um número aleatório no intervalo $[0,1]$ é gerado para cada abelha, se esse número for menor que p_i ela é classificada como recrutadora, caso contrário, como não recrutadora. Por fim, as recrutadoras são ordenadas da melhor para pior qualidade, e, nessa sequência, é calculada a distância Euclidiana de cada recrutadora para as demais, e aquelas que estiverem dentro do raio de inibição de uma recrutadora melhor serão inibidas (voltam a ser classificadas como não recrutadoras).

Para a atualização do número de abelhas ativas em uma determinada iteração o número de abelhas desejado para o enxame é calculado como $n_d = (r + 1) \cdot n_{mean}$, sendo r o número de abelhas recrutadoras e n_{mean} o esforço médio de forrageamento. Se n_d for maior que o número de abelhas ativas algumas abelhas devem ser ativadas (inserida em um ponto aleatório do espaço de busca), caso contrário, algumas abelhas deverão se tornar inativas.

O número de abelhas recrutadas em cada iteração é definido por $n_r = round(p_{rec} \cdot n_{nr})$, sendo $prec$ a porcentagem de abelhas não recrutadoras que serão recrutadas; n_{nr} o número de abelhas não recrutadoras e $round$ uma função que retorna o inteiro mais próximo. O número de abelhas recrutadas por cada recrutadora é proporcional à sua qualidade.

Durante o processo de recrutamento, a abelha recrutadora i atrai a recrutada j para a região de sua fonte de alimento. Esse processo é implementado por meio de duas equações, cada uma com 50% de probabilidade de ser utilizada. Nas quais x_j é o vetor que representa a solução da abelha recrutada, x_i é o vetor da abelha recrutadora, \mathbf{U} é um vetor de mesma dimensão de x_j com valores aleatórios no intervalo $[0,1]$ e u é um número aleatório no intervalo $[0,1]$.

$$x_j = x_j + 2 \cdot U \otimes (x_i - x_j)$$

$$x_j = x_j + 2 \cdot u \cdot (x_i - x_j)$$

Por fim, no processo de exploração abelhas classificadas como exploradoras são movidas para um ponto aleatório do espaço de busca.

Em resumo, o OptBees é algoritmo mono-objetivo, multimodal e inspirado no comportamento de forrageamento de abelhas, no qual abelhas se movem pelo ambiente (espaço de busca) à procura de fontes de alimento (soluções) (MAIA, CASTRO e CAMINHAS, 2013). E que tem se mostrado eficiente e competitivo quando comparado a outros métodos analisados.

4.4 Recozimento Simulado

O *Simulated Annealing* (SA), ou *Recozimento Simulado*, é uma metaheurística inspirada no processo físico de recozimento de um sólido para obtenção de estados de baixa energia na área da física da matéria condensada. Esse processo consiste em aquecer o sólido até atingir sua temperatura de fusão, para que a matéria passe do estado sólido para o líquido; posteriormente, a temperatura deve ser lentamente diminuída para evitar estados meta-estáveis. O objetivo deste processo é obter a matéria no estado cristalino, ou seja, com energia mínima (CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2014).

No estado líquido a matéria possui grande quantidade de energia e seus átomos são dispostos aleatoriamente. Ao contrário do estado sólido cristalizado em que os átomos são dispostos de forma extremamente estruturada, com mínima energia. Para isso, é muito importante que o resfriamento para a passagem do estado líquido para o sólido ocorra de maneira lenta e cuidadosa, pois caso contrário, a matéria pode parar em um estado sólido intermediário e não mais se cristalizar. Na Figura 4.1 é exemplificado o processo de recozimento.

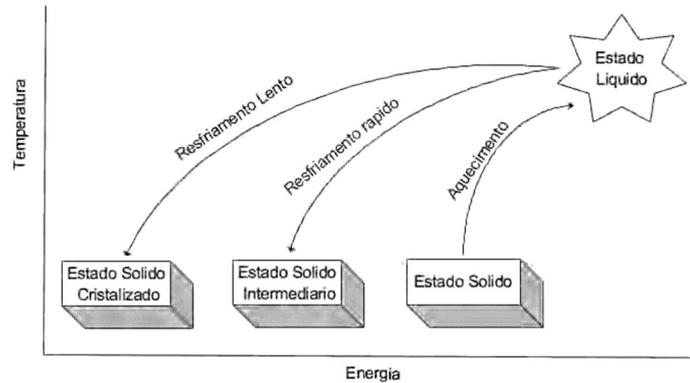


Figura 4.1: Processo de recozimento tal que um resfriamento rápido leva a matéria para um estado sólido de energia intermediária.

Fonte: (CUNHA; TAKAHASHI; ANTUNES, 2014).

O Recozimento Simulado é aplicado com grande sucesso em problemas de otimização. Com aplicações tanto em problemas discretos (combinatoriais), como por exemplo, o problema do caixeiro viajante, como também em problemas contínuos, se mostrando eficiente na convergência de um conjunto de soluções ótimas globais com tempo de processamento considerado razoável.

Tal modelo é baseado em técnicas de Monte Carlo, onde é gerada uma sequência de estados do sólido obtidos da seguinte maneira:

- Aplica-se uma perturbação em um estado corrente i do sólido cuja energia atual é E_i , para gerar um novo estado j . A energia desse novo estado é E_j .
- Se a diferença de energia $E_j - E_i$ for menor ou igual a zero, o estado j é aceito.
- Se a diferença é maior que zero, o estado j é aceito de acordo com a seguinte probabilidade:

$$p = \exp \left(\frac{E_i - E_j}{k_b T} \right)$$

onde T denota a temperatura e k_b é uma constante física chamada *Constante de Boltzmann*.

O critério de aceitação do estado j é conhecido como critério de Metrópoles. O procedimento Metrópoles da mecânica estatística fornece uma generalização da melhora iterativa em que etapas de subida controlada que também podem ser incorporadas na busca por uma solução melhor (KIRKPATRICK, GELATT JR e VECCHI, 1983).

No início da busca, a temperatura T é alta e toda solução é aceita. Durante a busca, a temperatura T decai, de forma que o decaimento da temperatura seja lento a fim de encontrar boas soluções. A teoria mostra que SA converge para o mínimo global, mas requer uma redução de temperatura muito lenta e um número de iterações muito grande.

Uma característica interessante, que diverge o SA dos demais métodos estudados, é que seu processo de busca pela solução ótima parte de apenas uma solução e não de uma população de soluções.

O algoritmo 1 apresenta o pseudo código do Recozimento Simulado.

Algoritmo 1: Pseudocódigo do Recozimento Simulado

```

s = solução inicial
s* = s {melhor solução obtida até então}
T = T0
enquanto T > TF faça
  para i = 1 até L
    s' = uma solução aleatória na vizinhança de s N(s)
    Δf = f(s') - f(s)
    se Δf < 0 então
      s = s'
      se f(s') < f(s*) então
        s* = s'
      fim
    senão
      se u[0,1] < exp(-Δf/T) então
        s = s'
      fim
    fim
  T = αT
fim

```

Os parâmetros apresentados pelo algoritmo 1 são:

- T_0 – Temperatura inicial;
- TF – Temperatura final (tipicamente 0,001), corresponde ao critério de parada do algoritmo;
- L – Número de iterações para cada temperatura;
- α – Razão de resfriamento ($0 < \alpha < 1$);
- $u_{[0,1]}$ – Refere-se um número aleatório de uma distribuição uniforme no intervalo de $[0, 1]$.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para avaliação do desempenho dos métodos estudados foram realizados ajustes dos parâmetros do modelo Pfannes e Higinio para os espectros Mössbauer do fluido magnético de Fe_3O_4 com diâmetro de 9nm em 8 temperaturas (16K, 25K, 55K, 100K, 120K, 160K, 200K e 230K), mostrados na Figura 5.1.

Durante a realização dos experimentos cada algoritmo foi implementado utilizando a linguagem *Python*. O modelo está implementado em *FORTTRAN 90*.

Os experimentos foram organizados em duas etapas:

1. Na primeira etapa foram ajustados 23 parâmetros do espectro da amostra a 230K. Destes parâmetros, 5 se referem à função Brillouin e 2 referentes à temperatura de transição de fase. Esses parâmetros independem da temperatura da amostra e variam de acordo com o tipo da amostra, já que têm relação direta com a distribuição dos tamanhos de suas partículas e terão os melhores valores encontrados repetidos para as demais temperaturas. Nessa etapa é realizada também uma comparação entre resultados obtidos pelo modelo com a modificação proposta neste trabalho e pelo modelo sem a modificação.
2. Durante a segunda etapa, os parâmetros que variam de acordo com a temperatura da amostra foram otimizados. A quantidade de parâmetros a serem otimizados varia de acordo com a temperatura da amostra. Já que, para temperaturas mais baixas, os valores de alguns parâmetros já são conhecidos, não sendo necessário realizar o ajuste dos mesmos. Nessa etapa parâmetros referentes à anisotropia, quadrupolo, campo hiperfino, deslocamento isomérico e intensidades das linhas serão ajustados.

5.1 Formulação do Problema

Para avaliação de ajustes de espectros Mössbauer uma função objetivo bastante utilizada é o χ^2 (qui quadrado), uma medida que serve para testar a adequabilidade de um modelo a um conjunto de dados observados. Assim, o problema de otimização, aqui tratado, consiste em minimizar o χ^2 , definido por:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(y_i - f(x_i))^2}{y_i}, \quad (5.1)$$

sendo y_i , cada ponto do espectro experimental, x_i velocidade no espectro e $f(x_i)$ o ponto corresponde à velocidade x_i gerado pelo modelo com os parâmetros indicados pelo algoritmo, conforme definido na Equação 2.17.

5.2 Procedimentos Metodológicos

Cada algoritmo foi executado 10 vezes para cada espectro experimental. Como critério de parada foi utilizado um número máximo de 10^4 avaliações da função objetivo. Não foi realizada nenhuma medida quanto ao tempo de execução, uma vez que os experimentos foram executados em várias máquinas com configurações diferentes, o que dificultaria essa medida, além de não ser objetivo do trabalho avaliar o tempo de execução. A seguir são informados os valores dos parâmetros de cada algoritmo utilizados nos experimentos.

1. Evolução Diferencial (DE): $NP=50$, $F=0.5$, $c=0.8$.
2. Algoritmo de Estimativa de Distribuição (EDA): $pop_size=100$, $num_selected=50$, $num_offspring=100$, $num_elites=10$.
3. OptBees: $nmin=200$; $nmax=1500$; $nmean=20$; $pmin=0.01$; $prec=[0.5, 1]$, variando linearmente entre o intervalo informado de acordo com o número de avaliações de função objetivo. (MAIA, 2012)
4. Recozimento Simulado (SA): $T_0=10^5$; $TF=10^{-5}$; $L=160$; $\alpha=U[0.8, 1.2]$.

São apresentados o melhor resultado, o pior resultado, a média e o desvio padrão dos melhores χ^2 obtidos nas 10 execuções para cada método em cada um dos espectros ajustados. Além de gráfico com a distribuição dos melhores resultados em cada execução e comparativo entre o espectro experimental e o espectro obtido pelo modelo utilizando os parâmetros ajustados, ordenados de acordo com o χ^2 e a avaliação do especialista, que consiste em verificar qual a melhor correspondência entre o espectro obtido pelo modelo e o espectro experimental e a coerência física dos valores obtidos para os parâmetros.

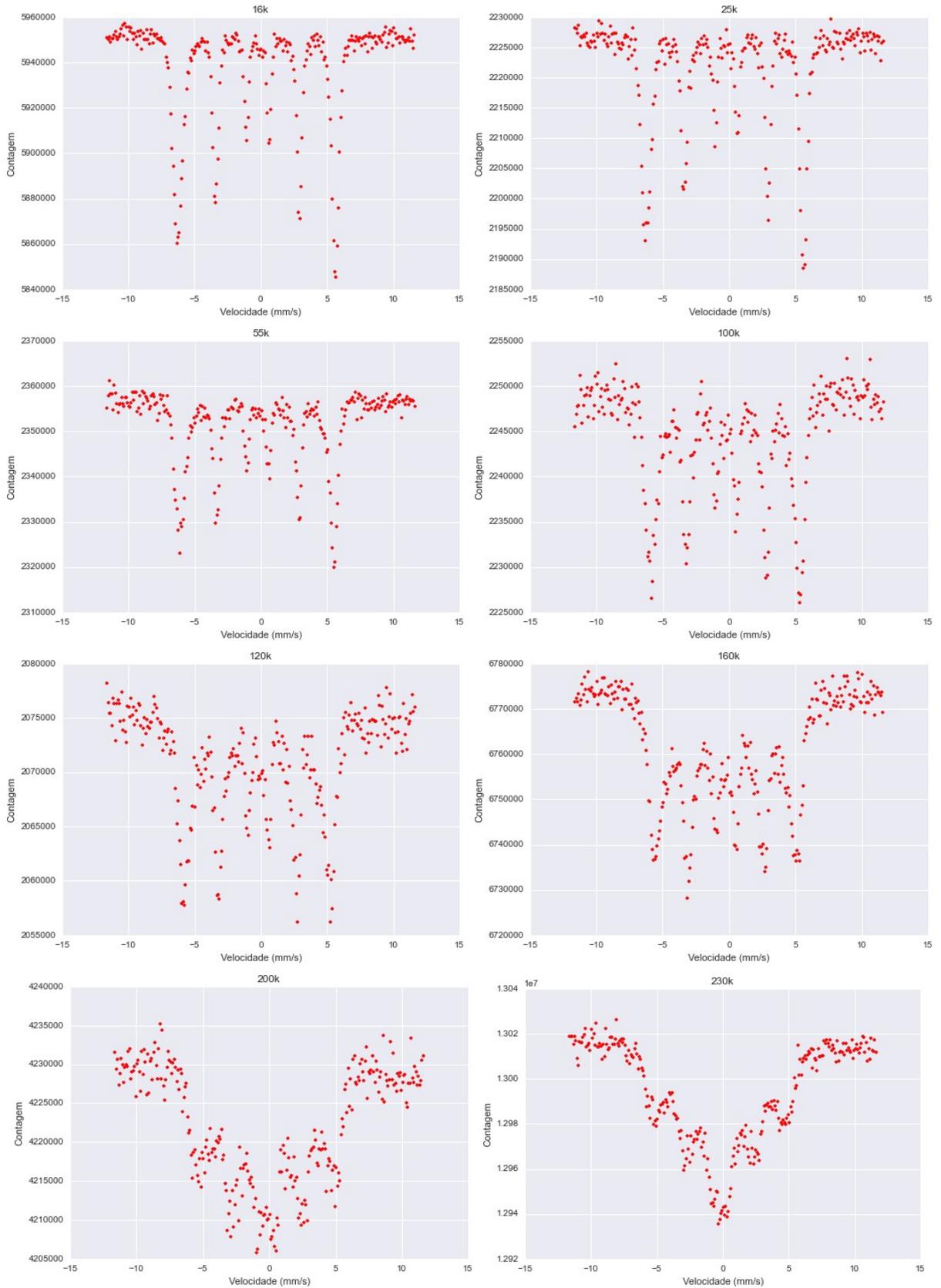


Figura 5.1: Espectros Mössbauer experimentais da magnetita (Fe_3O_4).
Fonte: Elaboração própria.

5.3 Apresentação e Discussão dos Resultados

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos nas duas etapas dos experimentos. Uma breve discussão sobre os mesmos é exposta para cada experimento.

5.3.1 ETAPA 1: Otimização dos Parâmetros Iniciais

Foi realizado um ajuste inicial a partir do espectro da amostra a 230K, que tem uma das formas de linha mais difíceis de simular. Esse ajuste é importante para a comparação com os resultados obtidos pela versão anterior do modelo e para a definição dos valores dos parâmetros que não variam com a temperatura. Assim, os melhores valores (Tabela 5.2) para os parâmetros relacionados à temperatura de transição de fase da amostra (TCD1 e TCD2) e à função de Brillouin (BR12, BR13, BR21, BR22 e BR23) obtidos nessa etapa serão utilizados para a otimização dos parâmetros na etapa 2 nas demais temperaturas.

Os resultados obtidos pelos algoritmos foram bem distintos. Os algoritmos OptBees e DE obtiveram bons resultados, com destaque para o OptBees que obteve os melhores valores de χ^2 (observados na Tabela 5.1 e Figura 5.2) e encontrou parâmetros que geraram a melhor correspondência com o espectro experimental, como pode ser observado na Figura 5.3. Por outro lado, os resultados obtidos pelos algoritmos EDA e SA foram muito ruins. Apresentando muita dificuldade em descrever a forma de linha do espectro experimental.

Tabela 5.1: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	2,405810	5,940041	1,496078	6,630589
Pior	4,147347	8,760724	4,104482	17,315471
Média	3,479316	7,064802	3,167193	9,969997
Desvio Padrão	0,610227	0,799406	0,862860	2,887727
Mediana	3,594197	6,876085	3,679757	9,914737

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.2: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais, com o algoritmo OptBees

Parâmetros Gerais		Subespectro 1		Subespectro 2	
Effect	0,005759	DeltaEQ	-0,017676	DeltaEQ	0,119276
TCD1	0,177681	Azzg	1040,495259	Azzg	1064,934929
TCD2	0,000000	Shift	-0,322979	Shift	-0,332171
AN01	3988,381010	FatI1	1,247075	FatI1	2,702168
AN02	321438098,164122	FatI2	1,277966	FatI2	1,559470
AN03	55,057252	FatI3	1,194577	FatI3	0,712556
BR12	4,995418				
BR13	4,502182				
BR21	-2,500158				
BR22	12,845639				
BR23	15,844023				

Fonte: Elaboração própria.

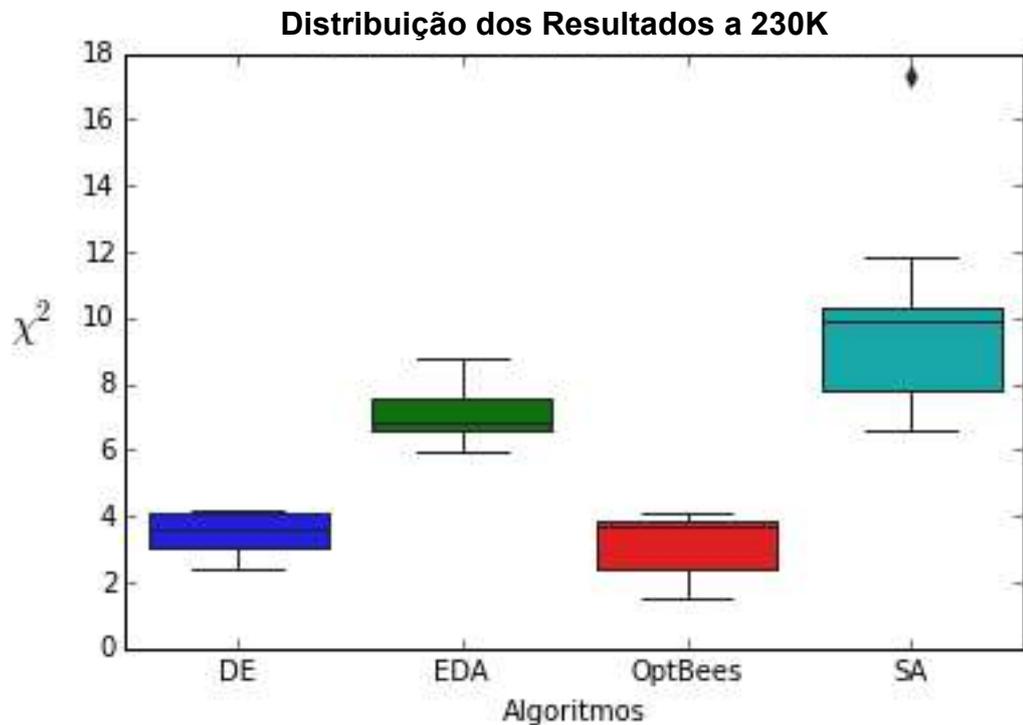


Figura 5.2: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais.

Fonte: Elaboração própria.

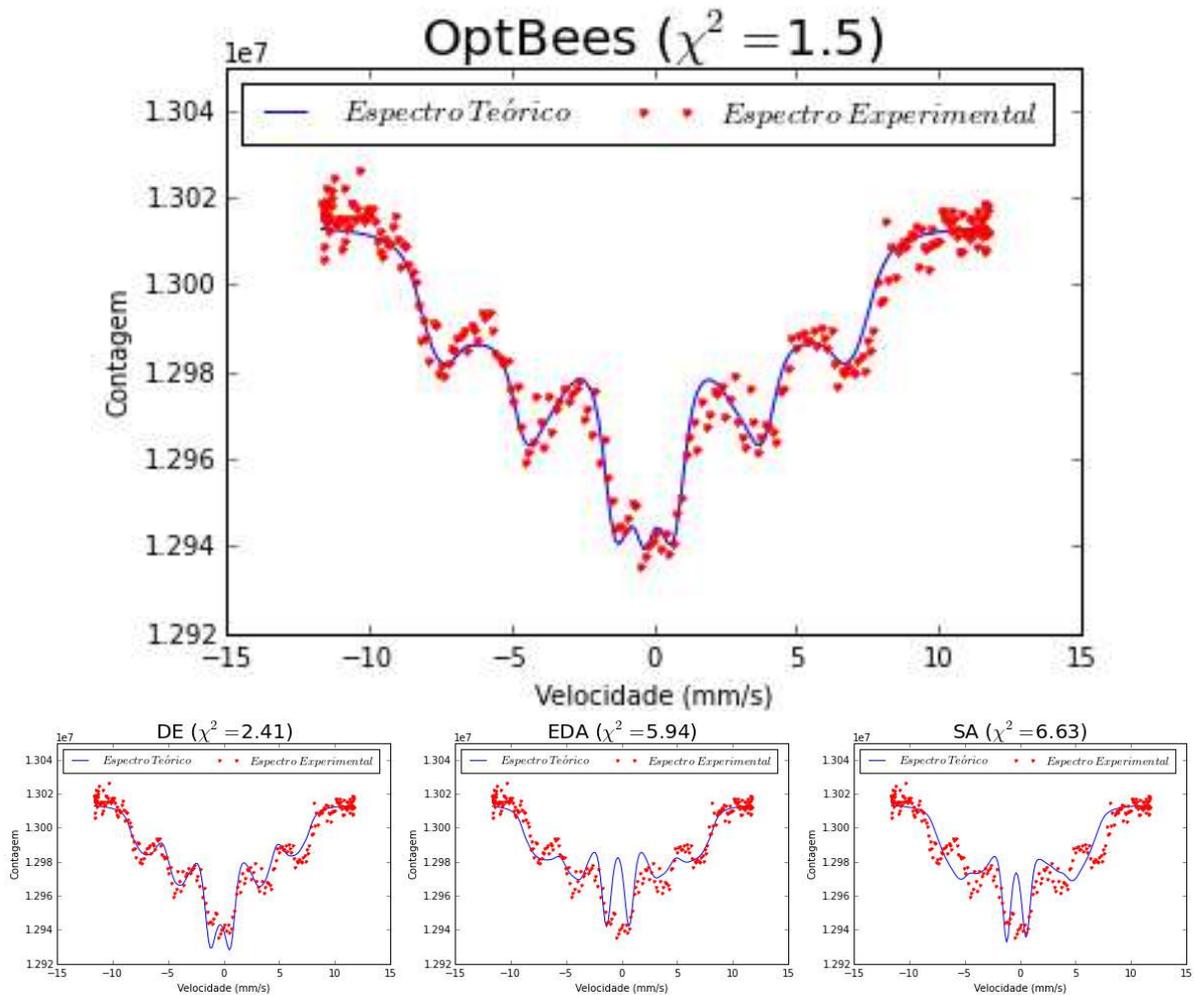


Figura 5.3: Comparação entre os espectros Mössbauer a 230K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).
Fonte: Elaboração própria.

Numa comparação rápida com os resultados obtidos com a versão antiga do modelo, sem a alteração proposta nesse trabalho, é possível observar que a versão antiga conseguiu obter resultados até melhores que a nova versão, como pode ser observado na Tabela 5.3, Figura 5.4 e Figura 5.5. Isso provavelmente ocorreu pelo fato do número de parâmetros a serem otimizados ser menor que na versão atual. Esses resultados mostraram que o modelo, mesmo em sua versão antiga já conseguia descrever bem formas de linha Mössbauer complexas e que a dificuldade maior até o momento era realmente em encontrar bons valores para os parâmetros utilizados.

Tabela 5.3: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais utilizando a versão antiga do modelo.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	2,173687	2,926329	1,296492	4,671811
Pior	2,465840	6,210708	2,168424	6,700786
Média	2,285948	4,291981	1,659667	5,667757
Desvio Padrão	0,093590	1,100852	0,293657	0,620692
Mediana	2,261430	4,156558	1,603732	5,723136

Fonte: Elaboração própria.

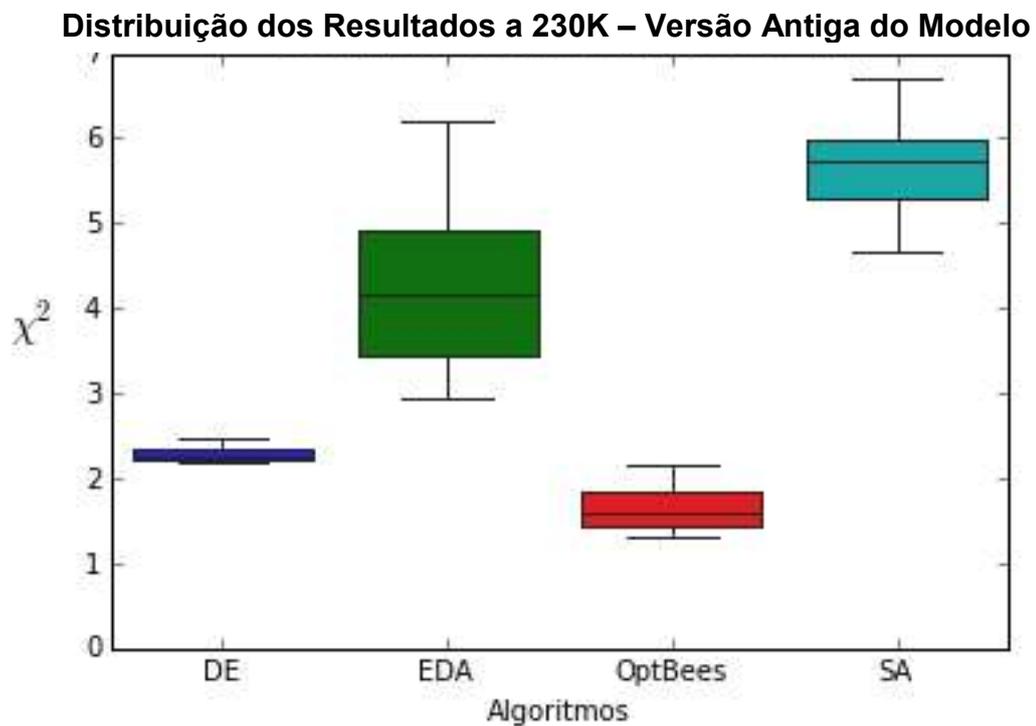


Figura 5.4: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 230K na definição dos parâmetros iniciais utilizando a versão antiga do Modelo.

Fonte: Elaboração própria.

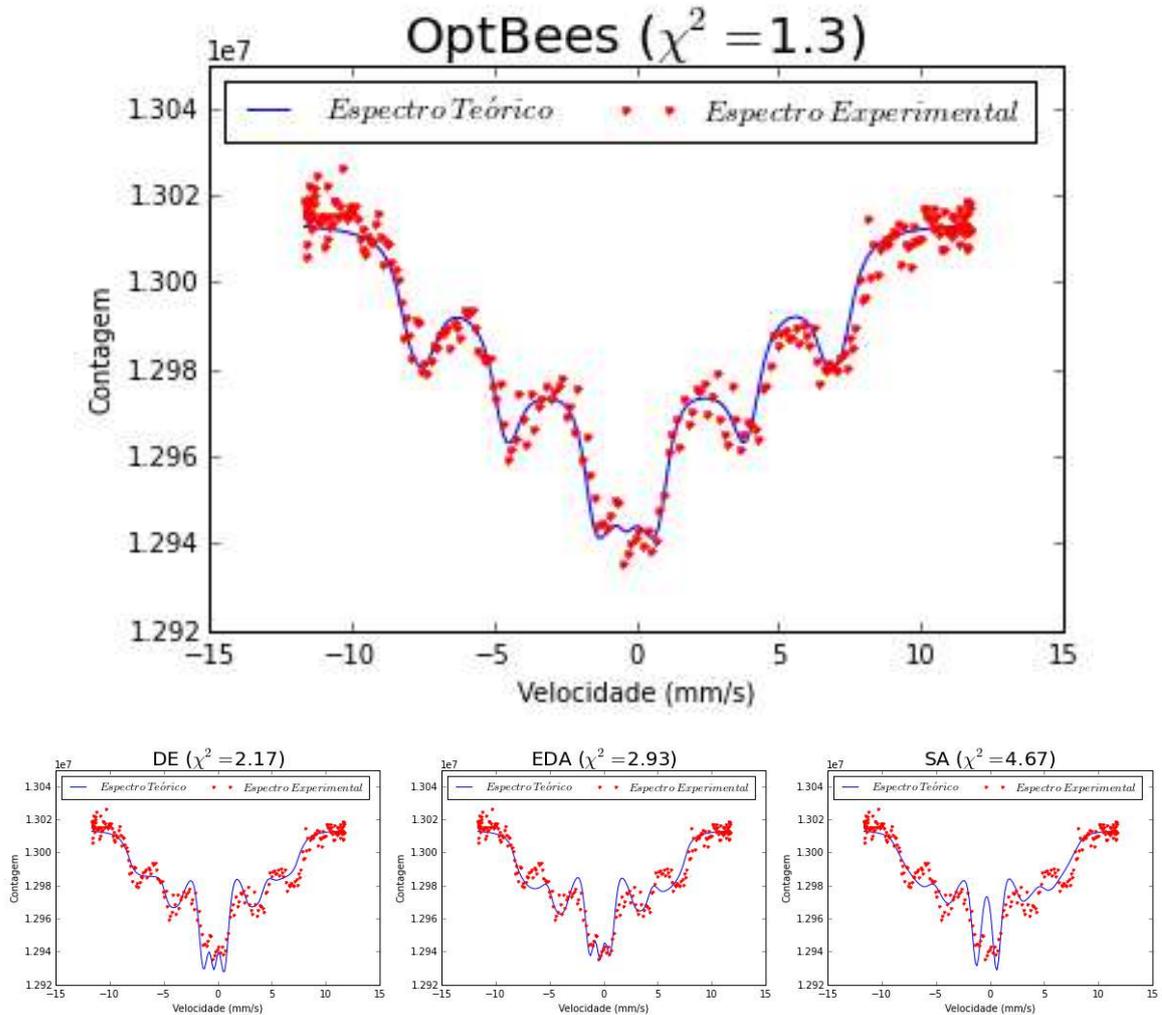


Figura 5.5: Comparação entre os espectros Mössbauer a 230K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo), utilizando a versão antiga do modelo.

Fonte: Elaboração própria.

5.3.2 ETAPA 2: Otimização dos Parâmetros que Variam com a Temperatura

Nessa etapa foram ajustados os parâmetros que apresentam valores diferentes de acordo com a temperatura da amostra. São parâmetros referentes ao efeito (Effect) e à anisotropia (AN01, AN02, AN03) para o espectro total, e para cada um dos 2 subspectros se referindo ao desdobramento quadrupolar (DeltaEQ), campo hiperfino (Azzg), deslocamento isomérico (shift) e intensidades das linhas (Fat11, Fat12, Fat13).

Para o espectro Mössbauer da magnetita à temperatura de 16K foram ajustados apenas os parâmetros relativos às intensidades das linhas do espectro, já

que se trata de um espectro com características mais estáticas cujos valores para os demais parâmetros já são conhecidos.

O modelo Pfannes e Higino se mostrou bastante eficiente em gerar a forma de linha no ajuste com os quatro métodos estudados, como pode ser observado na Figura 5.7. Com destaque para o DE que obteve o melhor resultado tanto pela avaliação dos dados de χ^2 , média e melhor resultado (Tabela 5.4 e Figura 5.6), como pela avaliação do especialista. Cabe ressaltar que mesmo o pior resultado encontrado pelo DE se mostrou melhor que os demais algoritmos. Uma outra observação interessante é que mesmo ficando em segundo lugar o algoritmo SA se mostrou bastante estável e resultados bem próximos do DE, já que se manteve nas 10 execuções bem próximo do $\chi^2 = 6,02$, com desvio padrão bem pequeno.

Tabela 5.4: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 16K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	6,023143	6,221664	6,162857	6,024556
Pior	6,023251	6,844014	7,395756	6,034173
Média	6,023176	6,523596	6,782043	6,028872
Desvio Padrão	0,000033	0,204538	0,427205	0,003214
Mediana	6,023166	6,547456	6,667843	6,028401

Fonte: Elaboração própria.

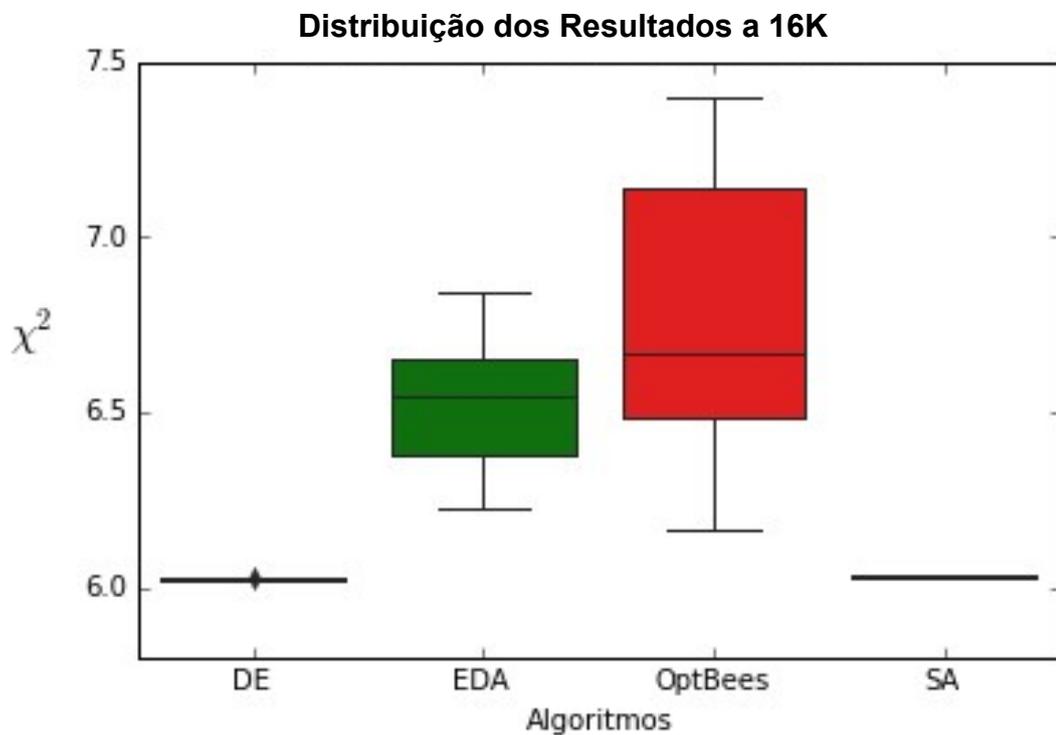


Figura 5.6: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 16K.

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros do modelo Pfannes e Higinio encontrados pelo DE. Cabe ressaltar que, após análise do especialista, todos apresentaram valores factíveis com relação às propriedades físicas observados no espectro Mössbauer.

Tabela 5.5: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 16K, utilizando o algoritmo DE.

Subespectro 1		Subespectro 2	
FatI1	5,000000	FatI1	0,500000
FatI2	3,176154	FatI2	0,500000
FatI3	1,072969	FatI3	1,297679

Fonte: Elaboração própria.

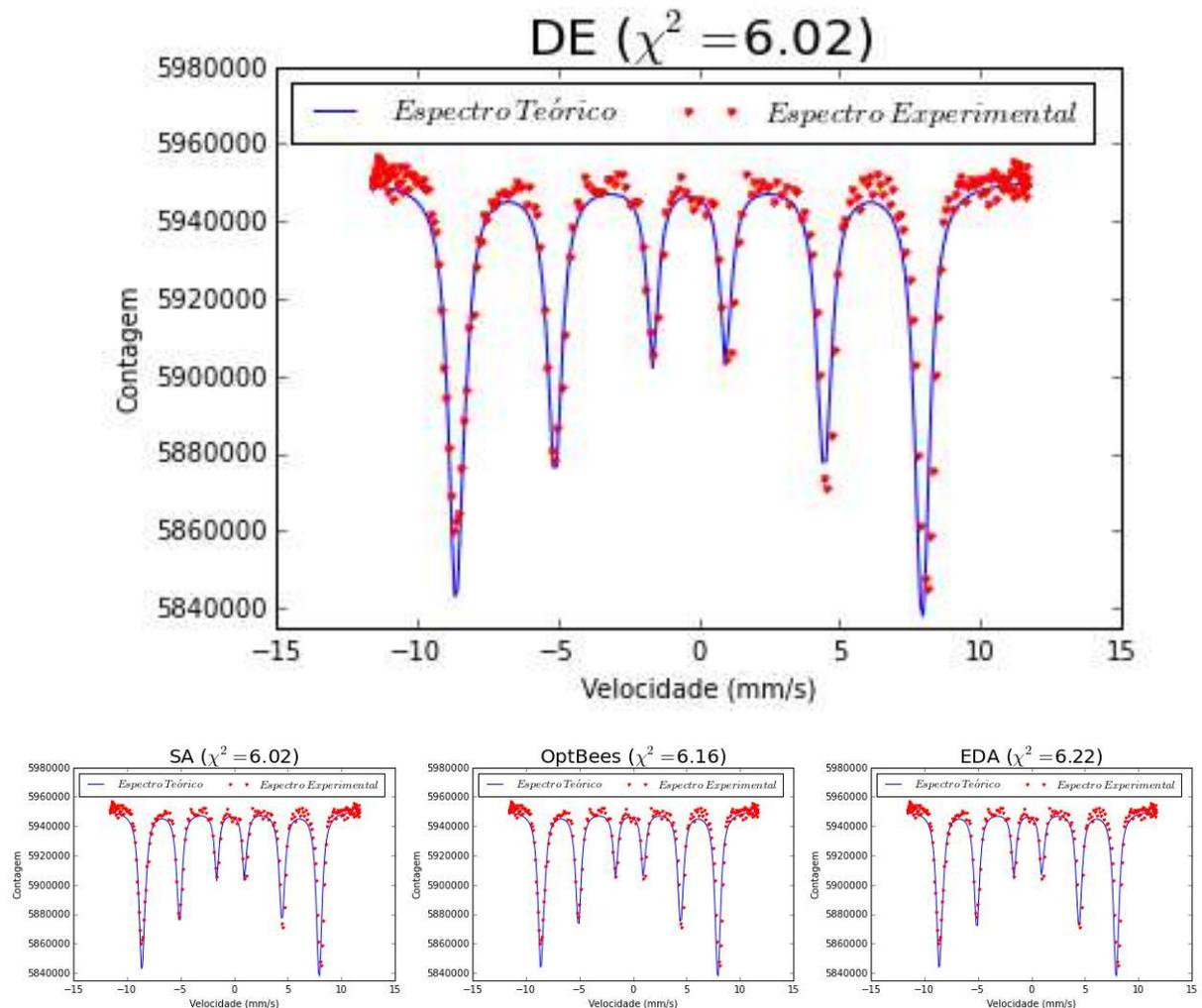


Figura 5.7: Comparação entre os espectros Mössbauer a 16K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).

Fonte: Elaboração própria.

Nos espectros a 25K, 55K e 100K, além dos parâmetros referentes às intensidades das linhas, foram ajustados os parâmetros referentes ao campo hiperfino (Azzg) em cada subespectro.

Os resultados obtidos no ajuste do espectro a 25K foram bem diferentes dos resultados obtidos com a amostra à temperatura de 16K. Nele o OptBees obteve o melhor resultado, seguido muito de perto pelo DE, e com resultados não tão bons o SA e EDA, como mostra a Tabela 5.6 e a Figura 5.8.

Tabela 5.6: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 25K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	1,702737	2,465846	1,698011	2,051223
Pior	1,709949	3,668766	1,726784	2,576996
Média	1,706086	2,998743	1,711341	2,275028
Desvio Padrão	0,002567	0,357262	0,010702	0,207997
Mediana	1,704956	2,964473	1,706387	2,162878

Fonte: Elaboração própria.

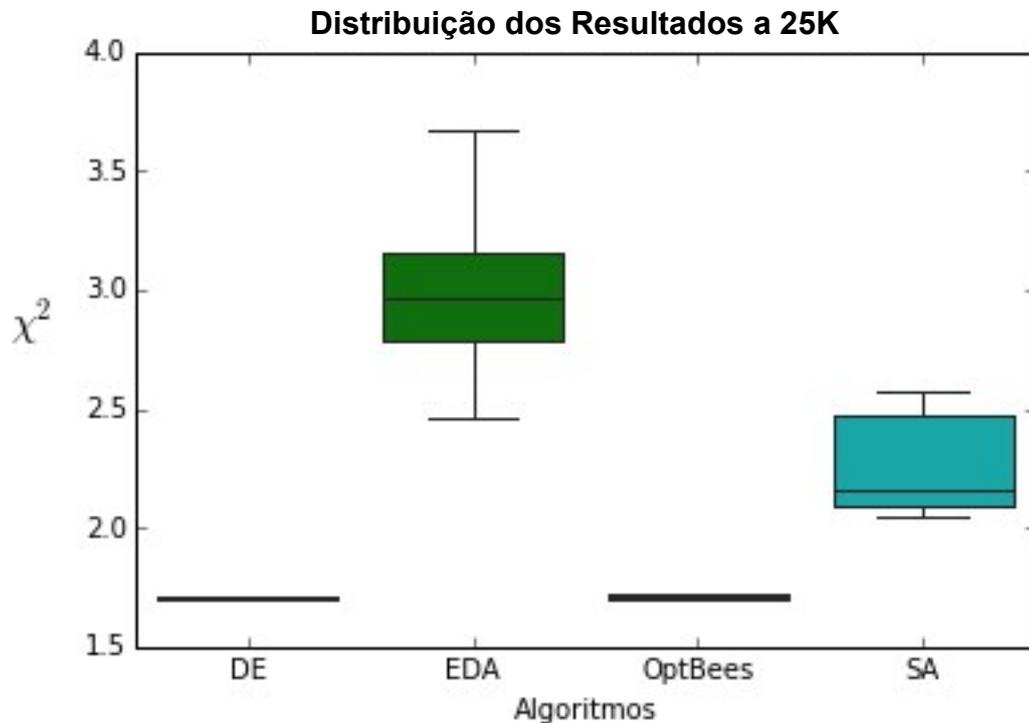


Figura 5.8: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 25K.

Fonte: Elaboração própria.

Sobre a forma de linha é possível observar na Figura 5.9, que o modelo apresentou uma boa correspondência com o espectro experimental mesmo para os

algoritmos que não obtiveram os melhores valores de χ^2 e com valores de parâmetros factíveis como pode ser observado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 25K, utilizando o algoritmo OptBees.

Subespectro 1		Subespectro 2	
Azzg	1073,232712	Azzg	1048,061844
FatI1	4,287050	FatI1	5,000000
FatI2	2,459978	FatI2	3,710916
FatI3	1,136895	FatI3	2,399127

Fonte: Elaboração própria.

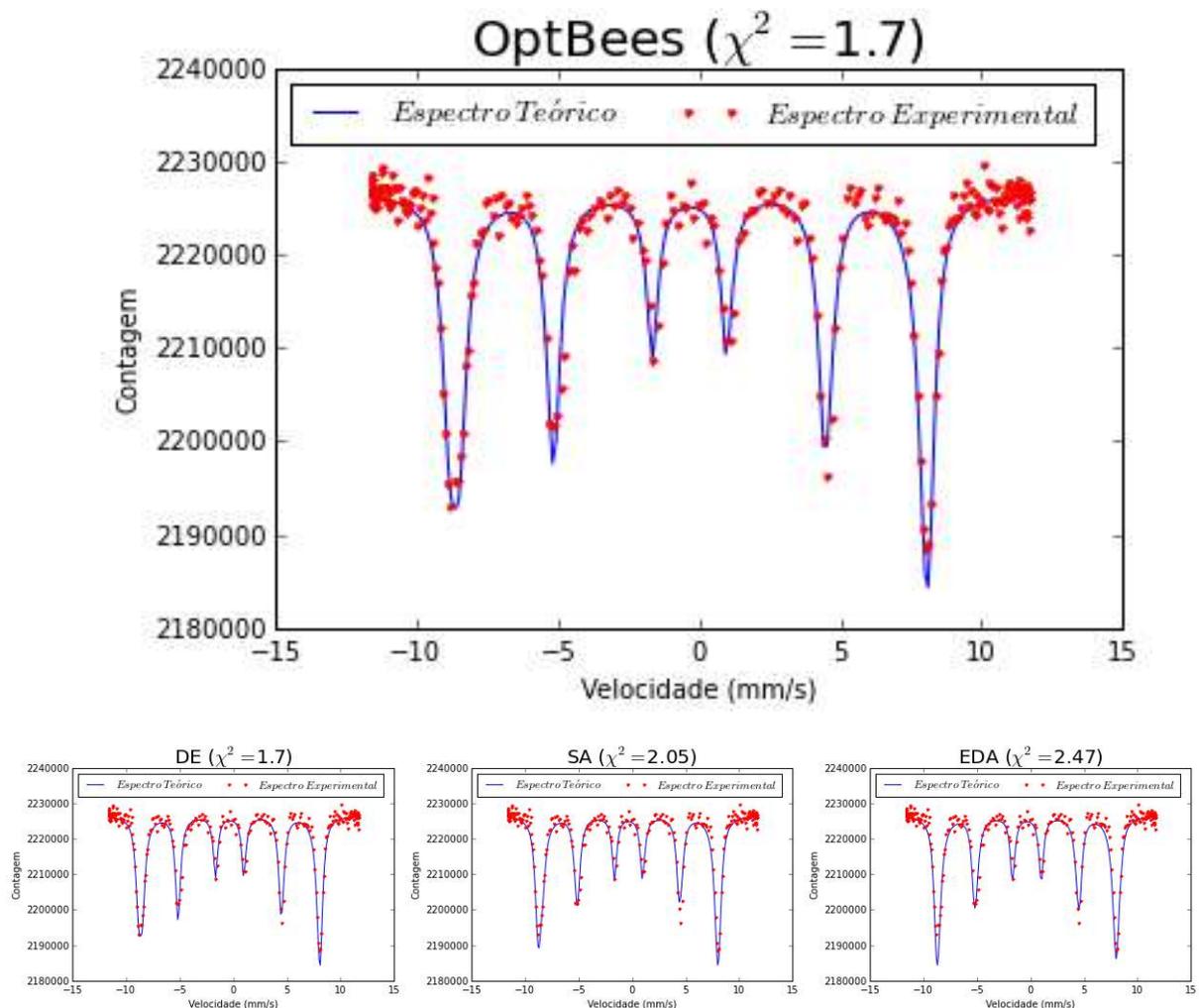


Figura 5.9: Comparação entre os espectros Mössbauer a 25K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).

Fonte: Elaboração própria.

No espectro a 55K mais uma vez o modelo se mostrou bastante eficiente em reproduzir a forma de linha corretamente, como ilustra a Figura 5.11. Por também

possuir uma forma de linha similar aos dois espectros anteriores, o resultado dos algoritmos foi bastante similar ao do espectro a 25K, mais uma vez com o OptBees apresentando o melhor desempenho na otimização dos parâmetros como pode ser constatado na Figura 5.10 e na Tabela 5.8. Os melhores parâmetros encontrados podem ser observados na Tabela 5.9.

Tabela 5.8: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 55K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	3,900315	5,466087	3,897022	4,899529
Pior	3,917396	5,733434	4,504663	6,577398
Média	3,908436	5,622348	4,050082	5,638114
Desvio Padrão	0,006306	0,085776	0,240569	0,557713
Mediana	3,908155	5,636904	3,900127	5,688080

Fonte: Elaboração própria.

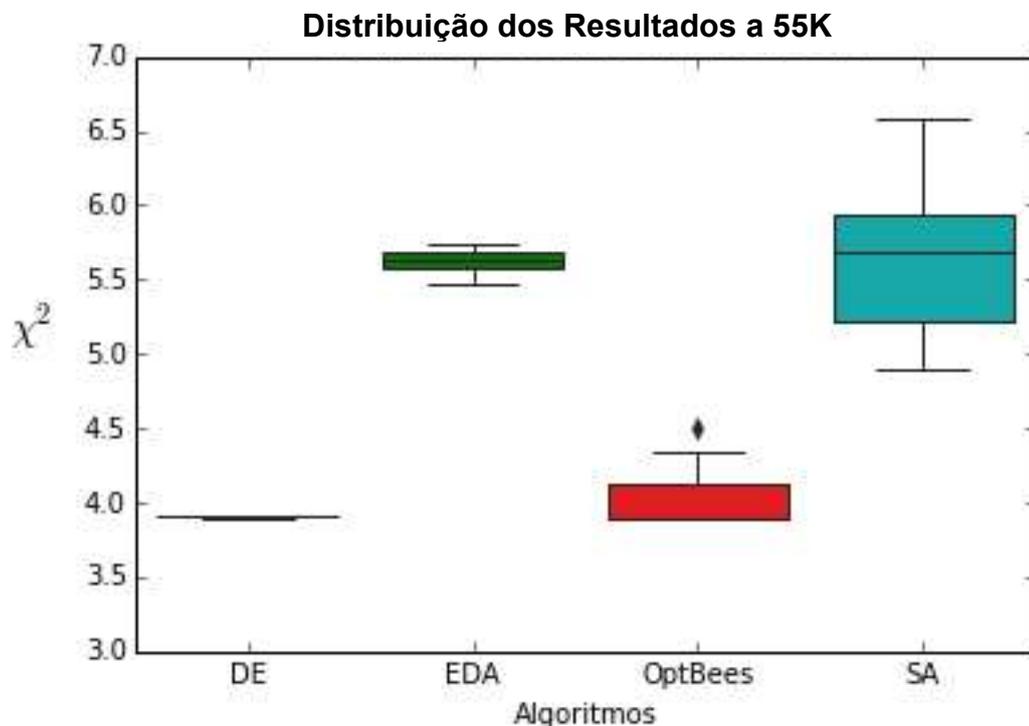


Figura 5.10: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 55K.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.9: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 55K, utilizando o algoritmo OptBees.

Subespectro 1		Subespectro 2	
Azzg	1081,632941	Azzg	1056,652581
Fat11	1,397588	Fat11	5,000000
Fat12	0,611295	Fat12	2,888931
Fat13	0,500000	Fat13	0,500000

Fonte: Elaboração própria.

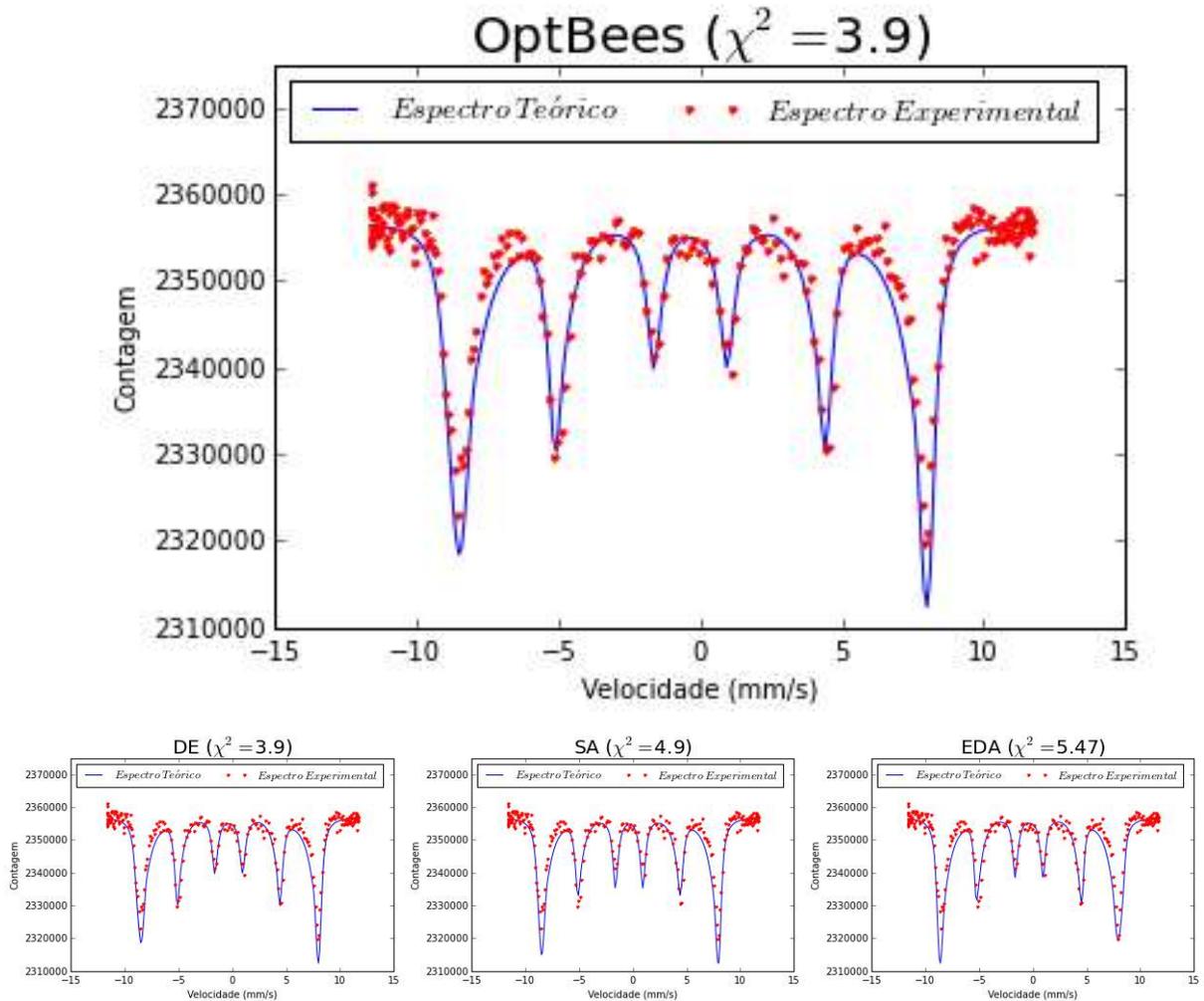


Figura 5.11: Comparação entre os espectros Mössbauer a 55K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).
Fonte: Elaboração própria.

A partir do espectro à temperatura de 100K a forma de linha começa a sofrer alterações mais perceptíveis. Como pode ser observado na Figura 5.13 a intensidade das linhas não tem mais uma diferença tão significativa como nos espectros a temperaturas mais baixas. Similar aos experimentos nas temperaturas de 25K e 55K, o OptBees obteve o melhor resultado seguido de perto pelo algoritmo DE. Os métodos obtiveram resultados bastante similares tanto com relação ao valor do χ^2 (Tabela 5.10 e Figura 5.12), como quanto à representatividade da forma de linha, com exceção do EDA que não obteve um resultado tão bom. Os melhores parâmetros encontrados são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.10: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 100K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	1,615174	2,132289	1,610822	1,702512
Pior	1,625334	2,386451	1,700381	1,882275
Média	1,620226	2,252959	1,629843	1,825372
Desvio Padrão	0,003372	0,094995	0,030088	0,054062
Mediana	1,619870	2,295403	1,617200	1,843423

Fonte: Elaboração própria.

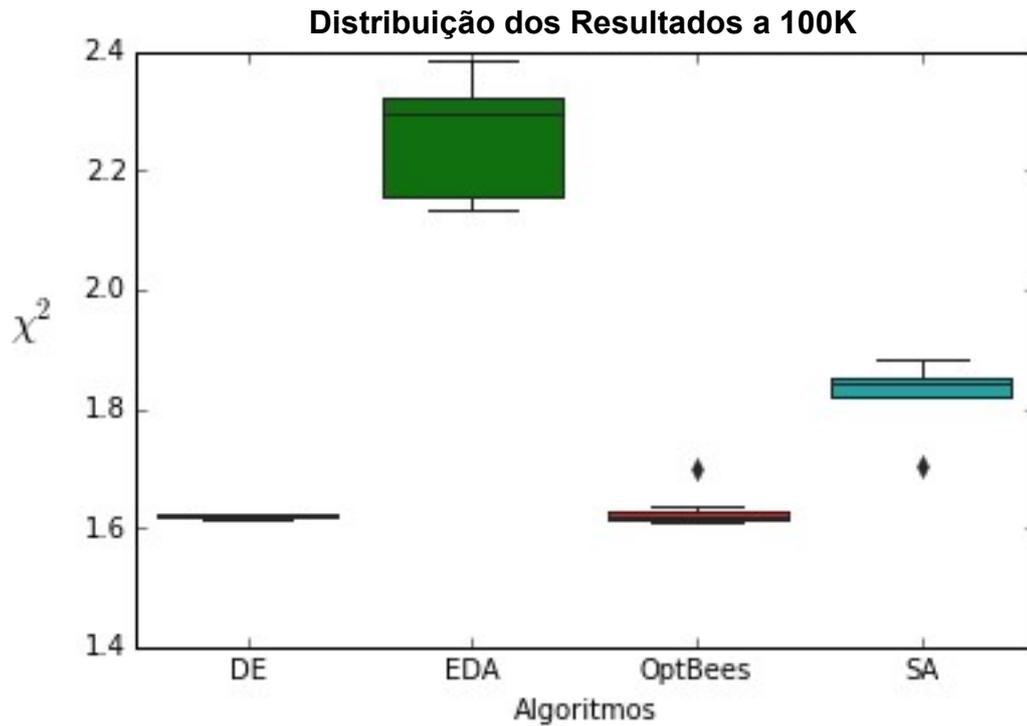


Figura 5.12: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 100K.
Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.11: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 100K, utilizando o algoritmo OptBees.

Subespectro 1		Subespectro 2	
Azzg	1032,795122	Azzg	959,638971
Fat11	4,879234	Fat11	2,842054
Fat12	4,197373	Fat12	1,593542
Fat13	2,351981	Fat13	1,154870

Fonte: Elaboração própria.

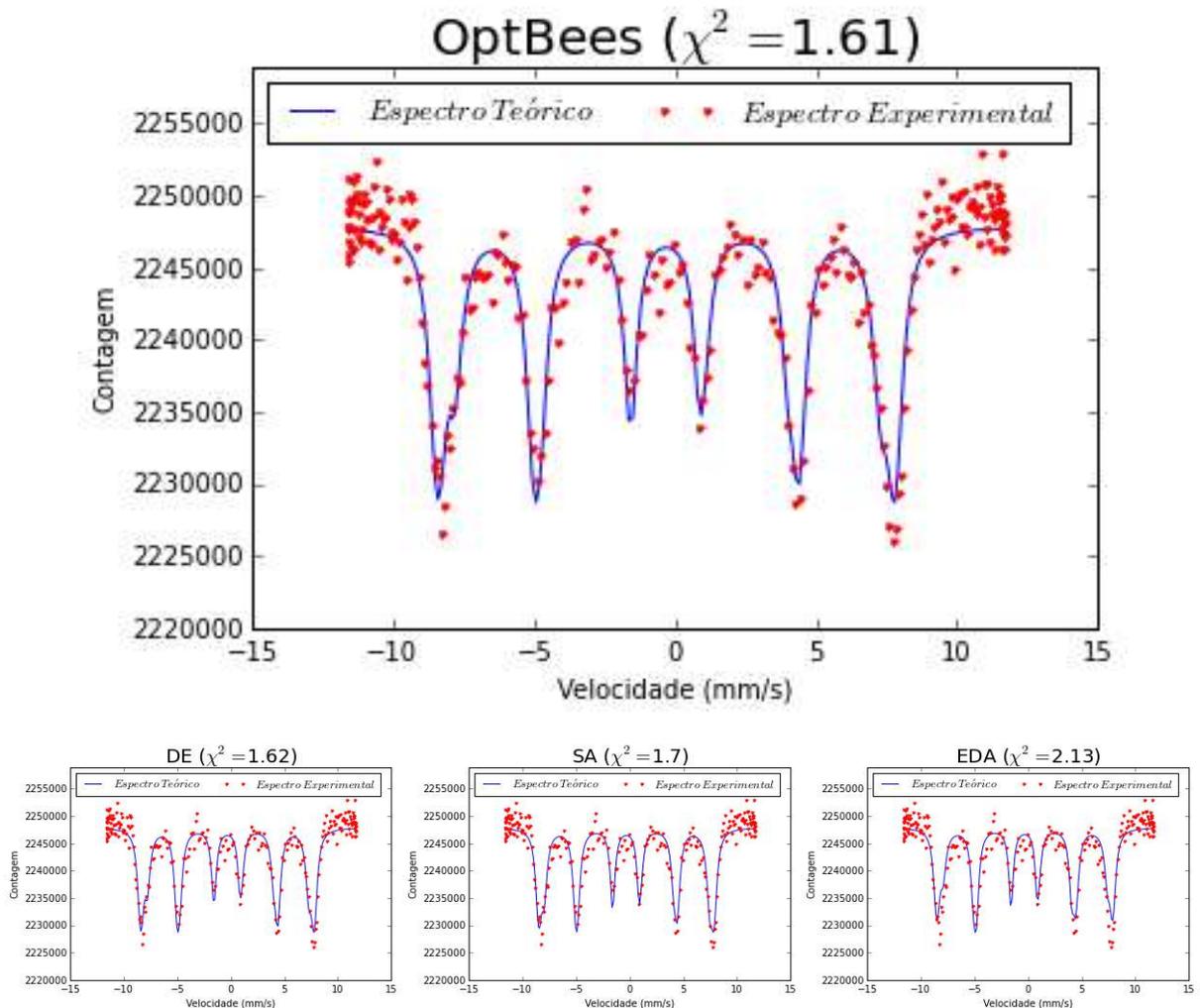


Figura 5.13: Comparação entre os espectros Mössbauer a 100K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).
Fonte: Elaboração própria.

Nos espectros à temperatura de 120K, 160K e 200k, além dos parâmetros ajustados nas temperaturas anteriores foram ajustados os parâmetros referentes ao efeito, à anisotropia, ao deslocamento quadrupolar e ao deslocamento isomérico. Isso porque a partir dessas temperaturas a amostra começa a sofrer a ação de alguns fenômenos que fazem com que esses valores não sejam conhecidos.

Na temperatura de 120K mais uma vez o modelo apresentou ótima correspondência com o espectro experimental, ilustrada na Figura 5.15. Como ocorreu na temperatura de 100K, todos os métodos de otimização utilizados obtiveram bons resultados, pelos valores de χ^2 mostrados na Tabela 5.12 e Figura 5.14. Novamente

o OptBees obteve o melhor resultado. A Tabela 5.13 apresenta os melhores parâmetros encontrados.

Tabela 5.12: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 120K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	1,058824	1,330177	1,058526	1,179949
Pior	1,075778	1,694983	1,063426	2,048316
Média	1,067541	1,528123	1,060160	1,565200
Desvio Padrão	0,004618	0,128363	0,001843	0,255361
Mediana	1,068004	1,575435	1,059642	1,595605

Fonte: Elaboração própria.

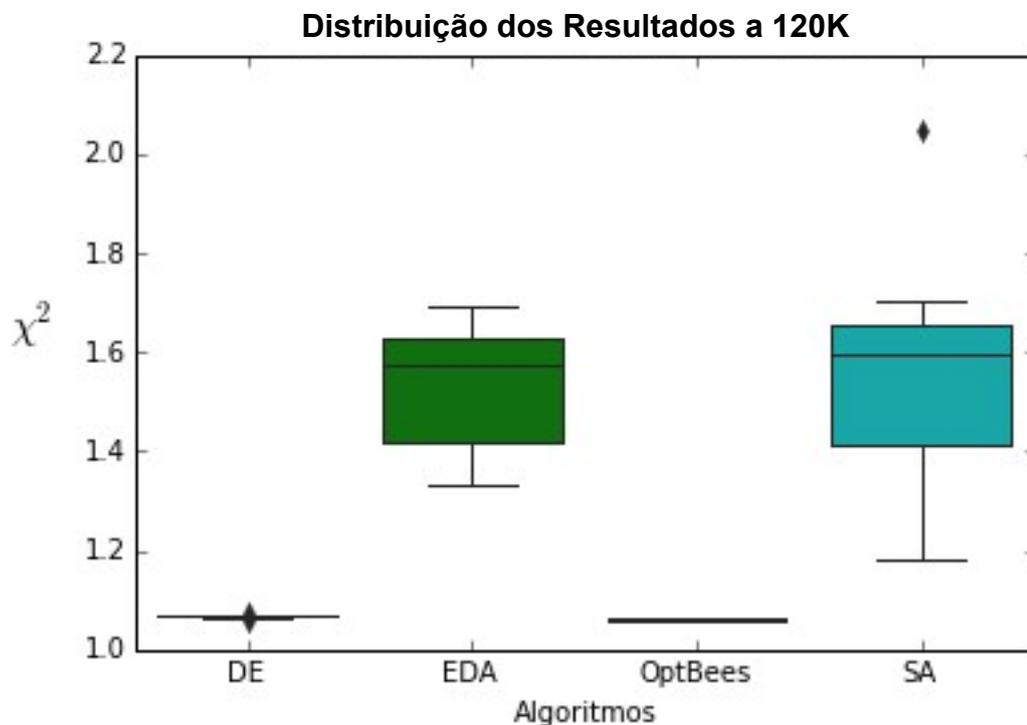


Figura 5.14: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 120K.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.13: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 120K, utilizando o algoritmo OptBees.

Parâmetros Gerais		Subespectro 1		Subespectro 2	
Effect	0,008171	DeltaEQ	-0,016015	DeltaEQ	0,110924
AN01	3399,248332	Azzg	1031,079720	Azzg	1019,415375
AN02	260869890,456854	Shift	-0,330455	Shift	-0,311740
AN03	46,147854	FatI1	2,461793	FatI1	0,587026
		FatI2	1,777721	FatI2	1,182031
		FatI3	0,941085	FatI3	0,864410

Fonte: Elaboração própria.

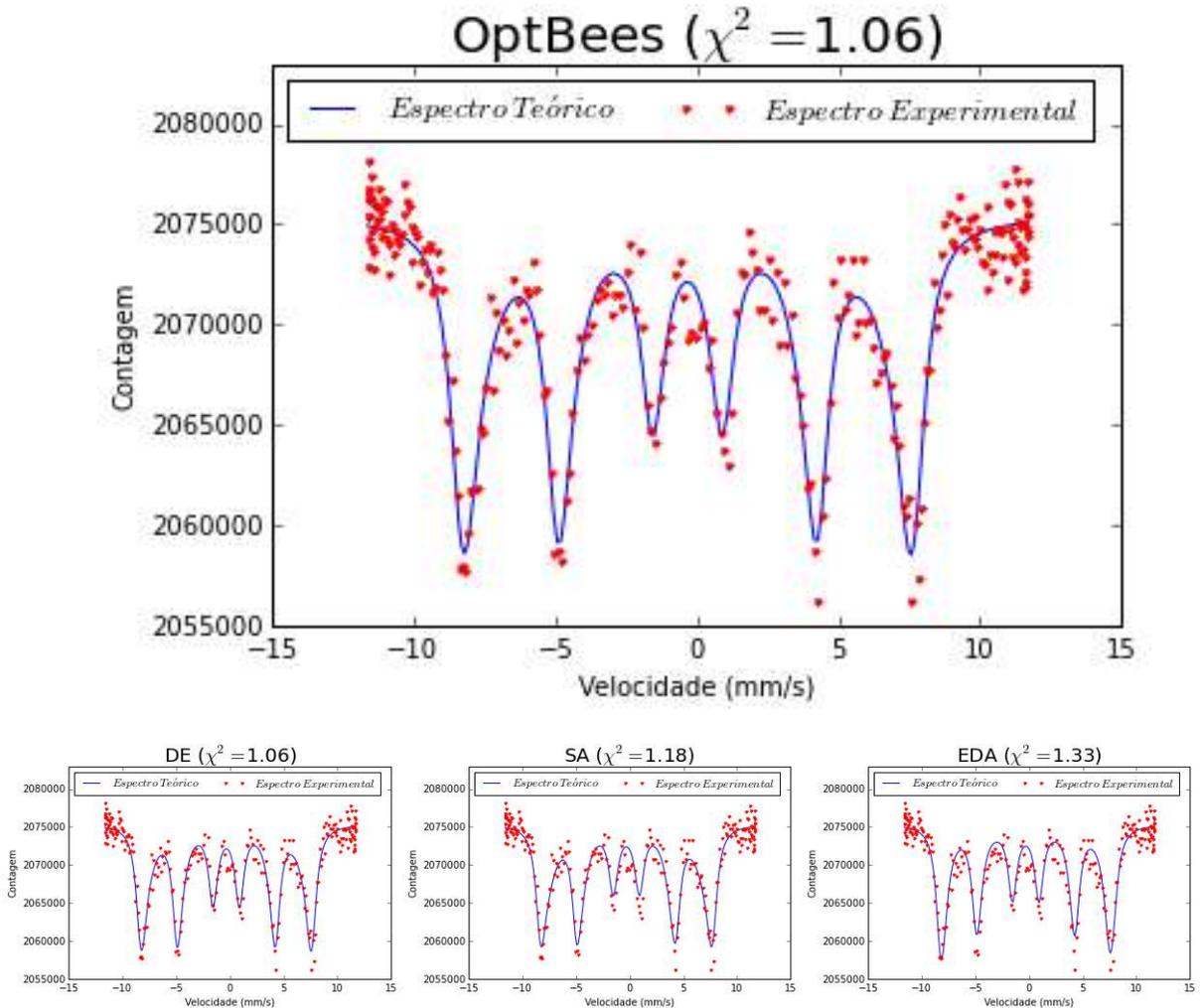


Figura 5.15: Comparação entre os espectros Mössbauer a 120K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).

Fonte: Elaboração própria.

O espectro a 160K é bastante similar ao espectro a 120K, e mais uma vez o OptBees apresentou o melhor resultado, como pode ser observado na Tabela 5.14 e na Figura 5.16. Na Figura 5.17 é possível observar que os espectros teóricos encontrados tiveram uma boa concordância com os espectros experimentais. Os melhores parâmetros encontrados estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.14: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 160K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	1,206430	1,800670	1,189475	1,461796
Pior	1,245559	2,275036	1,230508	2,080786
Média	1,226955	1,965137	1,202515	1,863888
Desvio Padrão	0,012523	0,149653	0,013217	0,203919
Mediana	1,224681	1,912493	1,198539	1,966867

Fonte: Elaboração própria.

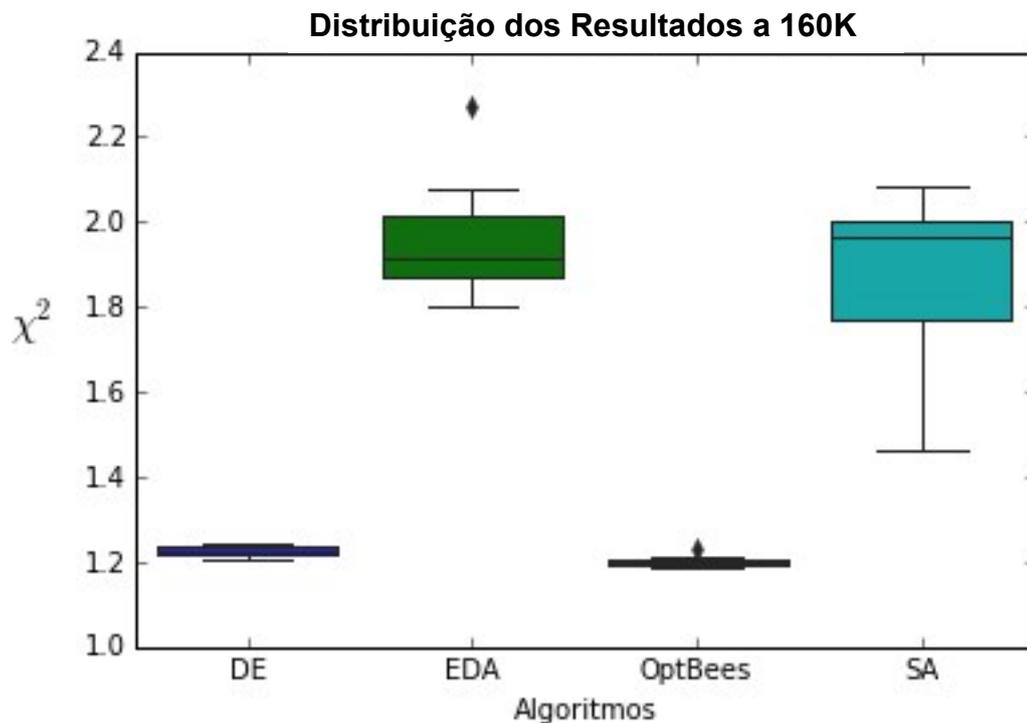


Figura 5.16: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 160K.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.15: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 160K, utilizando o algoritmo OptBees.

Parâmetros Gerais		Subespectro 1		Subespectro 2	
Effect	0,005859	DeltaEQ	-0,010000	DeltaEQ	0,200000
AN01	4224,603335	Azzg	1031,832027	Azzg	1015,025179
AN02	348616993,269325	Shift	-0,300000	Shift	-0,350000
AN03	55,867406	FatI1	1,745125	FatI1	0,965814
		FatI2	1,331291	FatI2	1,408545
		FatI3	0,580251	FatI3	1,783738

Fonte: Elaboração própria.

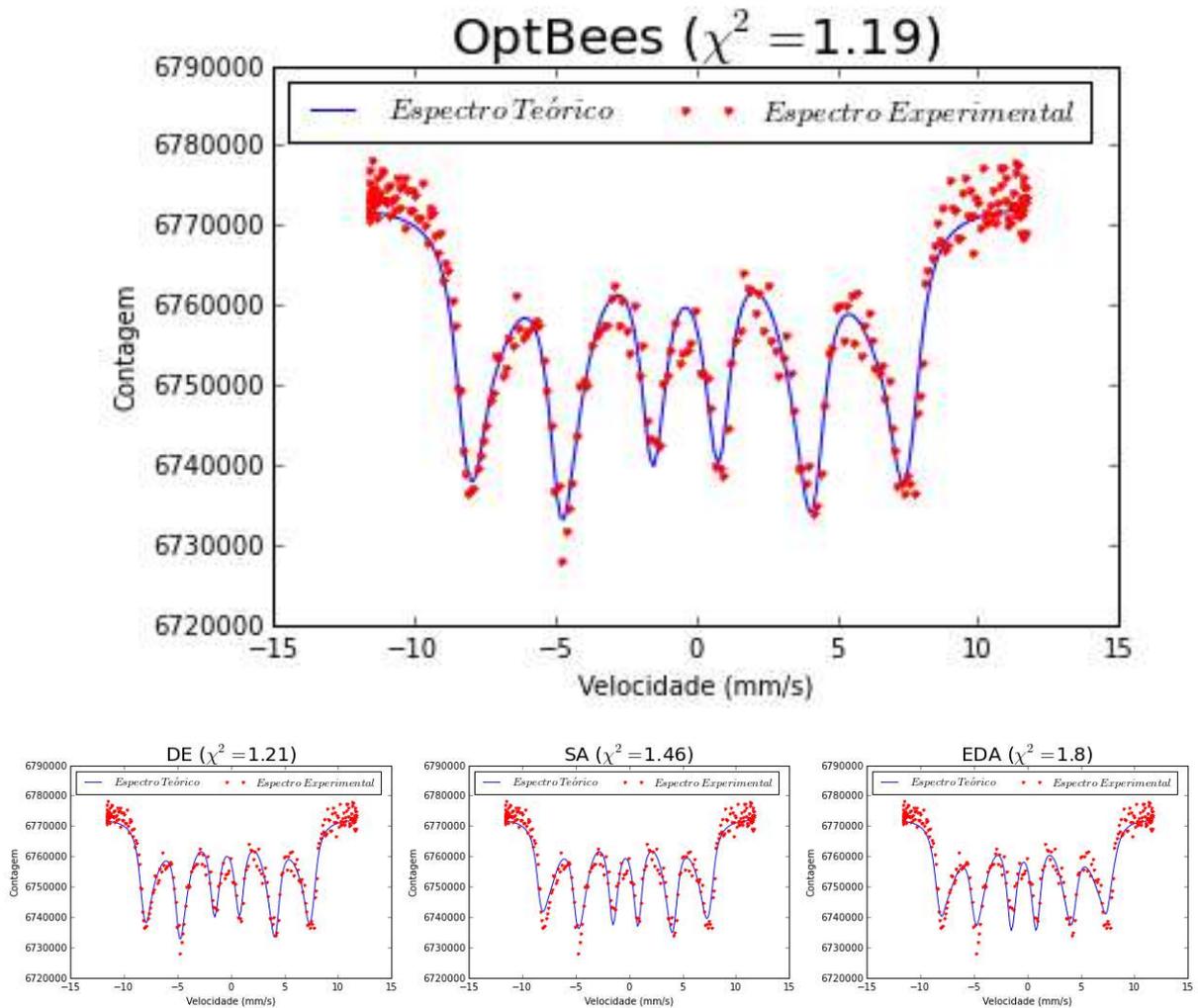


Figura 5.17: Comparação entre os espectros Mössbauer a 160K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).

Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser observado na Figura 5.19, todos os espectros a 200K encontrados com os parâmetros ajustados pelos algoritmos apresentaram uma boa correspondência com o espectro experimental. Mais uma vez, o espectro gerado com os parâmetros obtidos pelo OptBees foi considerado o melhor já que conseguiu uma melhor descrição do espectro experimental, principalmente pelas intensidades das linhas. A Tabela 5.16 e a Figura 5.18 apresentam um resumo dos resultados obtidos por cada algoritmo. Na Tabela 5.17 são exibidos os parâmetros obtidos pelo OptBees.

Tabela 5.16: Resultados (χ^2) dos experimentos para o espectro Mössbauer a 200K.

Resultado	DE	EDA	OptBees	SA
Melhor	1,058972	1,182174	1,051301	1,168279
Pior	1,072570	1,260891	1,107797	1,337575
Média	1,063788	1,216347	1,085585	1,258924
Desvio Padrão	0,004427	0,024088	0,021527	0,064558
Mediana	1,063178	1,217653	1,094736	1,236388

Fonte: Elaboração própria.

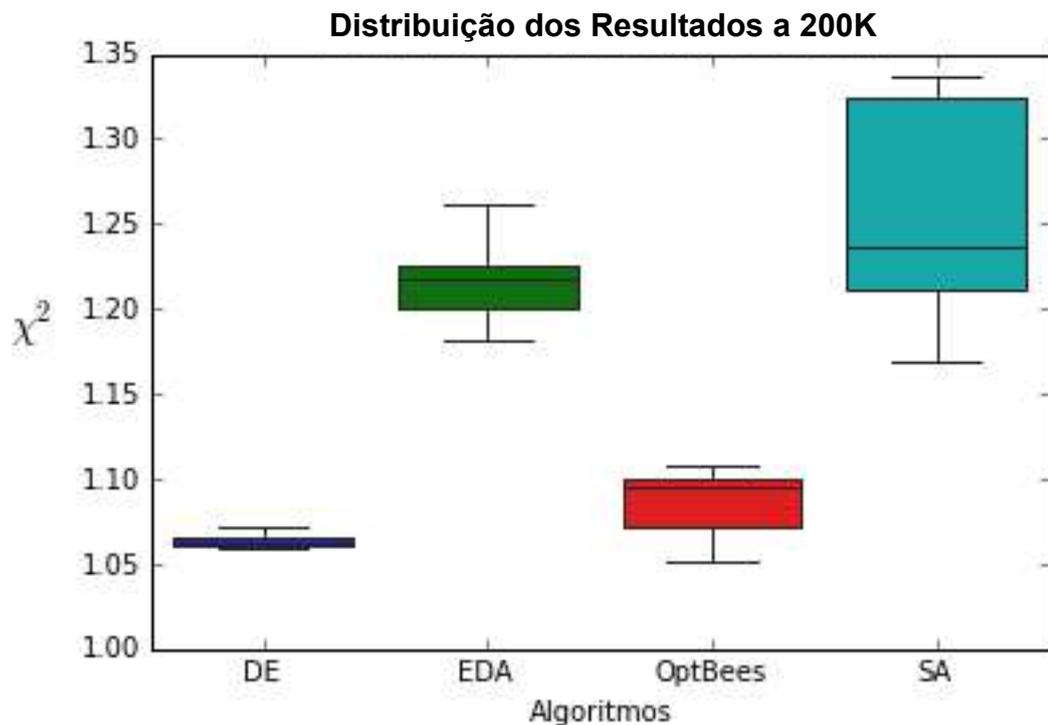


Figura 5.18: Distribuição dos resultados de cada algoritmo no espectro Mössbauer a 200K.

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.17: Melhores parâmetros encontrados para o espectro Mössbauer a 200K, utilizando o algoritmo OptBees.

Parâmetros Gerais		Subespectro 1		Subespectro 2	
Effect	0,005627	DeltaEQ	-0,020000	DeltaEQ	0,169021
AN01	3000,393512	Azzg	1046,723759	Azzg	800,000000
AN02	277738754,745360	Shift	-0,301455	Shift	-0,350000
AN03	49,377179	FatI1	2,386575	FatI1	0,500000
		FatI2	1,999864	FatI2	1,310689
		FatI3	1,138431	FatI3	2,000000

Fonte: Elaboração própria.

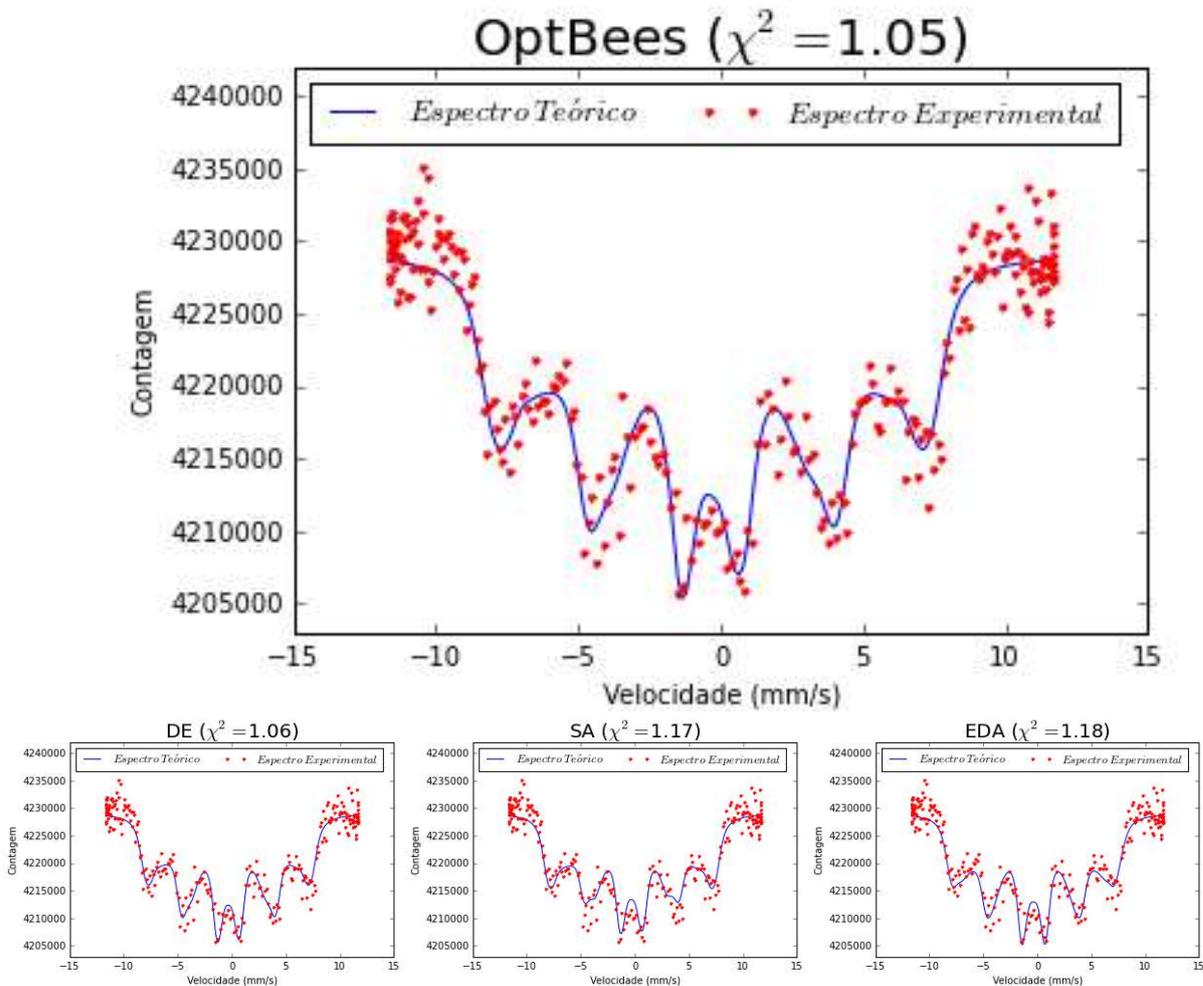


Figura 5.19: Comparação entre os espectros Mössbauer a 200K experimental e teórico (obtido com os parâmetros ajustados por cada algoritmo).
Fonte: Elaboração própria.

Em suma é possível afirmar que, de acordo com os resultados obtidos, o modelo Pfannes e Higinio conseguiu descrever bem a forma de linha Mössbauer nos espectros experimentais da magnetita (Fe_3O_4) em diversas temperaturas, utilizando os parâmetros otimizados. Na otimização dos parâmetros o algoritmo OptBees obteve o melhor desempenho na maior parte dos espectros, possibilitando ao modelos encontrar espectros com baixos valores de χ^2 e boa representação das formas de linha. Cabe ressaltar que, o algoritmo DE também obteve bons resultados e diferente do OptBees em alguns casos, em todas as execuções, alcançar resultados similares, o que pode ser comprovado observando os seus valores de desvio padrão em todos os experimentos. Esse fato leva à seguinte conclusão: caso o pesquisador tenha

tempo para realizar várias execuções de ajuste dos parâmetros o OptBees será a melhor opção, pois, pelo observado, é o algoritmo que consegue alcançar os melhores resultados, não ficando preso a ótimos locais; caso seja possível apenas uma execução dos ajustes será mais interessante escolher o DE já que seus resultados também são bons, além de mais estáveis e não variam muito mesmo com várias execuções.

Já era esperado um resultado não tão bom do algoritmo SA, já que evoluindo apenas uma solução seria mais difícil explorar um espaço de busca amplo como o do problema, principalmente com o aumento do número de parâmetros ajustados. A surpresa se deu quanto aos resultados do EDA, que vem apresentando bons resultados na literatura, mas mostrou o pior desempenho nos experimentos realizados. É possível que tenha ocorrido devido a alguma deficiência na implementação utilizada, que pode não ter sido a mais adequada ao problema estudado. Cabe uma investigação mais profunda sobre essa situação.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo proporcionar uma melhor avaliação do modelo Pfannes e Higino, introduzindo um processo para otimização de seus parâmetros. Durante o processo foram utilizados e avaliados os métodos de computação bioinspirada DE, EDA, OptBees e SA.

A principal contribuição do trabalho foi demonstrar que tanto o modelo Pfanes e Higino usado em diversas simulações que figuram em publicações dos autores do modelo, citadas nesse trabalho, quanto o modelo modificado, que inclui novos padrões para a função de Brillouin, levam a uma boa concordância entre espectros teórico e experimental, contemplando, inclusive, as formas de linha contendo os detalhes que não foram bem descritos nas simulações apresentadas no Capítulo 2. A alteração do modelo que passou a utilizar uma função de Brillouin que considera dois sítios com magnetização diferentes, uma positiva e outra negativa, ao contrário da versão anterior que considerava apenas uma magnetização positiva. Além disso, o processo de otimização dos parâmetros pôde comprovar que o modelo tem a capacidade de simular diversas formas de linha do espectro Mössbauer. Nesse processo observou-se que o algoritmo OptBees se mostrou mais eficiente ao otimizar os parâmetros do modelo, que possibilitaram uma boa correspondência do espectro teórico com o espectro experimental.

Como trabalhos futuros propõe-se investigar a possibilidade de criação de uma nova medida para a qualidade do espectro teórico já que em alguns casos o χ^2 não foi capaz de identificar um espectro com boa correspondência com o experimental. Além disso seria interessante investigar a capacidade do modelo em descrever espectros Mössbauer em outros materiais, bem como testar outros métodos para otimização de seus parâmetros.

7 REFERÊNCIAS

- AFANASEV, A. M.; GOROBCHENKO, V. D. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 76, p. 465, 1976.
- AGUILAR, J. L. L. et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in medicine, v. 10, Junho 2014. 5-13.
- ARMAÑANZAS, R. et al. A review of estimation of distribution. **BioData Mining**, v. 1, p. 1-12, Setembro 2008.
- BÄCK, T.; FOGEL, D. B.; MICHALEWICZ, Z. **Evolutionary Computation 1 Basic Algorithms and Operators**. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing (IOP), 2000.
- BALUJA, S. **Population-based incremental learning: a method for integrating genetic search based function optimization and competitive learning**. Carnegie-Mellon University. [S.I.]. 1994. (Tech. Rep. CMU-CS-94-163).
- BLUM, K. **Density matrix and its Applications**. New York: Plenum Press, 1981.
- BONABEAU, E.; DORIGO, M.; THERAULAZ, T. **Swarm Intelligence: From Natural to Artificial Systems**. New York: Oxford University Press, 1999.
- BREIT, G.; WIGNER, E. Capture of Slow Neutrons. **Physical Review**, v. 49, p. 19-531, 1936.
- BROWN JR., W. F. **Phys. Rev. 170(1963)1677**. [S.I.]. 1963.
- CASTRO, P. A. D.; VON ZUBEN, F. J. Algoritmos de Estimaco de Distribuico. In: GASPARCUNHA, A.; TAKAHASHI, R.; ANTUNES, C. H. **Manual de Computaco Evolutiva e Metaheurística**. 1. ed. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, v. 1, 2012. p. 213-234.
- CHEN, Y.-L.; YANG, D.-P. **Mössbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2007.
- CLAUSER, M. J.; BLUME, M. **Phys. Rev. B** 3, 583, 1971.
- COELHO, T. M. **Efeitos Dopantes Substitucionais e Intersticiais em Compostos Fe17Nd2**. Dissertao de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 1999.

CUNHA, A. G.; TAKAHASHI, R.; ANTUNES, C. H. **Manual de computação evolutiva**. [S.l.]: Imprensa da Universidade de Coimbra; Editora da UFMG, 2014.

DASGUPTA, D. **Artificial Immune Systems and Their Applications**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1999.

DE BONET, J. S.; ISBEL, C. L.; VIOLA, P. MIMIC: Finding optima by estimating probability densities. In: _____ **Advances in neural information processing systems**. [S.l.]: [s.n.], v. 4, 1997. p. 424-430.

DE CASTRO, L. N. **Fundamentals of Natural Computing: Basic Concepts, Algorithms, and Applications**. [S.l.]: CRC Press LLC, 2006.

DE CASTRO, L. N. **Fundamentals of Natural Computing: An Overview**, Physics of Life Reviews. [S.l.]: [s.n.], 2007.

DE CASTRO, L. N.; TIMMIS, J. **Artificial Immune Systems: A New Computational Intelligence Approach**. [S.l.]: Springer-Verlag, 2002a.

DE CASTRO, L. N.; VON ZUBEN, F. J. . From Biologically Inspired Computing to Natural Computing. In: ZUBEN, L. N. D. C. E. F. J. V. **Recent Developments in Biologically Inspired Computing**. [S.l.]: Idea Group Incorporation, 2004.

DIAS FILHO, J. H. Tese de Doutorado. **Departamento de Física da UFMG**, 2001.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 33-42, 2000.

DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J. **Mössbauer Spectroscopy**. [S.l.]: Cambridge University Press, 1986.

DOMINGUEZ, A. G. B. **Estudo por Espectroscopia Mösbauer de Cerâmicas Relacionadas ao Sistema 57Fe Y-Ba-Cu-O Contendo Oxianions**. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Rio de Janeiro. 1996.

DORIGO, M.; MANIEZZO, V.; COLORNI, A. Ant system: Optimization by a colony of cooperating agents. **IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics-Part B**, 26, 1996. 29–41.

DORMANN, J. L. **Revue Phys. Appl.** [S.l.]: [s.n.], 1981.

- DORMANN; FIORANI, D. **Magnetic Properties of Fine Particles**. Amsterdam: North-Holland, 1992.
- DYAR, M. D. et al. Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 34, p. 83–125, 2006.
- FOGEL, L. J. Autonomous automata. **Industrial Research**, 4, 1962. 14-19.
- GETZLAFF, M. Fundamentals of Magnetism. **Springer**, New York, 2008.
- GOLDANSKII , V. I.; HERBER, R. H. **Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy**. Nova Iorque: Academic Press, 1968.
- GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**. Londres: Chapman and Hall, 1971.
- GÜTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Application**. Berlin: Springer, 2011.
- HARIK, G. R.; LOBO, F. G.; SASTRY, K. Linkage learning via probabilistic modeling in the extended compact genetic algorithm (ECGA). In: PELIKAN, M.; SASTRY, K.; CANTÚ-PAZ, E. **Scalable Optimization via probabilistic Modeling**. [S.l.]: Springer, 2006. p. 39-61.
- HAYKIN, S. **Neural Networks – A Comprehensive Foundation**. 2^a. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1999.
- HOLLAND, J. H. Adaptation in Natural and Artificial Systems. **University of Michigan Press**, 3, 1975. 297-314.
- JONES, D. H.; SRIVASTAVA, K. K. P. J. Mag. Magn. Mat. 78, 320, 1989.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: **Proceedings IEEE International Conference on Neural Networks**, 4, 1995. 1942–1948.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R.; Y., S. **Swarm Intelligence**. [S.l.]: Morgan Kaufmann Publishers, 2001.
- KIRKPATRICK, ; GELATT JR, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing. **Science**, v. 220, p. 671-680, 1983.

LARRAÑAGA, P. et al. **Optimization by learning and simulation of Bayesian and Gaussian networks**. Intelligent Systems Group, Department of Computer Science and Artificial Intelligence, University of the Basque Country. [S.I.]. 1999. (Tech. Rep. EHUKZAAIK-IK-4/99).

LEHLOOHA, A. F.; MAHMOODA, S. H.; WILLIAMS, J. M. **Physica B** **321**. [S.I.], p. 159–162. 2002.

LIMA, M. A. et al. Funcionalização de Nanopartículas magnéticas com extrato de *Azadirachta indica* para uso como inseticida nanobiotecnológico. **Congresso Brasileiro de Agroecologia**, Novembro 2014.

LOVAS, R. G. **Handbook of Nuclear Chemistry**: Chemical applications of nuclear reactions and radiations. [S.I.]: Kluwer Academic Publishers, 2003.

MADSEN, M. B. et al. Magnetic Properties Experiments on the Mars Exploration Rover mission. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, 2003.

MAIA, R. D. **Colônias de Abelhas como Modelo para Otimização Multimodal em Espaços Contínuos: uma Abordagem Baseada em Alocação de Tarefas**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2012.

MAIA, R. D.; CASTRO, L. N. D.; CAMINHAS, W. M. **OptBees – A Bee-inspired Algorithm for Solving Continuous Optimization Problems**. BRICS Congress on Computational Intelligence & 11th Brazilian Congress on Computational Intelligence. [S.I.]: [s.n.]. 2013. p. 142-151.

MAIA, R. D.; DE CASTRO, L. N.; CAMINHAS, W. M. Bee colonies as model for multimodal continuous optimization: The OptBees algorithm. **Evolutionary Computation (CEC), 2012 IEEE Congress on**, 2012. 1-8.

MARTINS, M. L. **Síntese e Caracterização de Ferritas de Manganês e Zinco Visando Aplicação como Agente de Contraste em Diagnóstico Médico**. Trabalho de Conclusão de Curso - TCC. Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, campus de Botucatu. Botucatu, p. 77. 2008.

MORUP, S.; TOPSE; LIPKA, J. J. *Phys.* 37 C6-287., 1976.

NÉEL, M. L. **Annales de Géophysique**. [S.I.]: [s.n.], 1949.

OLARIU, S.; ZOMAYA, A. Y. **Handbook of Bioinspired Algorithms and Applications**. [S.l.]: Chapman & Hall/CRC, 2005.

PATON, R. **Computing with Biological Metaphors**. [S.l.]: Chapman & Hall, 1994.

PATON, R.; BOLOURI, H.; HOLCOMBE, M. **Computation in Cells and Tissues: Perspectives and Tools of Thought**. [S.l.]: [s.n.], 2003.

PELIKAN, M.; GOLDBERG, D. E.; CANTÚ-PAZ, E. BOA: The Bayesian Optimization Algorithm. In: BANZHAF, W., et al. **Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference GECCO-99**. San Fransisco: Morgan Kaufmann Publishers, 1999. p. 525–532.

PELIKAN, M.; MÜHLENBEIN, H. **Marginal distributions in evolutionary algorithms**. Proceedings of the International Conference on Genetic Algorithms Mendel'98. [S.l.]: [s.n.]. 1999. p. 90-95.

PFANNES, H. D. et al. **Calculation of Mossbauer spectra of superparamagnets based on a spin-phonon interaction like model**. [S.l.]: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 226, 2001. 521-523 p.

POŠÍK, P. Truncation Selection and Gaussian EDA: Bounds for Sustainable Progress in High-Dimensional Spaces. In: AL, G. M. E. **Applications of Evolutionary Computing**. Nápoles: EvoWorkshops, 2008.

POZO, A. et al. COMPUTAÇÃO EVOLUTIVA. Disponível em: <<http://www.inf.ufpr.br/aurora/disciplinas/datamining/Ceapostila.pdf>>. Acesso em: Setembro 2015.

PRICE, K. V. **Differential Evolution vs. the Functions of the 2nd ICEO**. IEEE Internacional Conference on Evolutionary Computation. [S.l.]: [s.n.]. 1997. p. 153-157.

RECHENBERG, H. R.; TOURINHO, F. A. **Hyp. Interactions 67**. [S.l.]. 1991.

RECHENBERG, I. Cybernetic solution path of an experimental problem. **Royal Aircraft Establishment**, 1965.

REZENDE, S. M. Nanomagnetismo. **Com Ciência**, Novembro 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano14.htm>>. Acesso em: Agosto 2017.

- RIBEIRO, T. S. **Caracterização por Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer de nanopartículas de SnO₂ dopadas com Fe**. Universidade Estadual do Ceará. Fortaleza. 2010.
- ROSEMBERG, H. R. **Introdução à Espectroscopia Mössbauer**. IFUSP. São Paulo, p. 52. 1995.
- SANTANA, R. Estimation of Distribution Algorithms with Kikuchi approximations. **Evolutionary Computation**, v. 13, p. 67-97, 2005.
- SAWATZKY, G. A.; VAN DER WOUDE, ; MORRISH, A. H. **Phys.Rev. 187 (1969) 747**. [S.I.]. 1969.
- SCHWEFEL, H. P. **Kybernetische Evolution als Strategie der experimentellen Forschung in der Strömungstechnik**, Berlin, 1965.
- TARI, A. et al. **J. Appl. Phys. 54 3351**. [S.I.]. 1983.
- THOSAR, B. V.; IYENGAR, P. K. **Advances in Mossbauer Spectroscopy**. Nova Iorque: Elsevier Scientific Pub. Co., 1983.
- WHITE, T.; PAGUREK, B. Towards Multi-Swarm Problem Solving in Networks". **3rd Int. Conf. On Multi-Agent Systems (ICMAS'98)**, 1998. 333.
- WIESER, E.; MEISEL, W.; KLEINSTÜCK, K. **Phys. stat. sol. 16 (1966) 127**. [S.I.]. 1966.
- YOKOMORI, T. Natural Computation – New Computing Paradigm Learned from Life Phenomena. **IPSJ Magazine**, 41, 2002. 08-11.
- YOON, S. **Journal of the Korean Physical Society**. [S.I.]: [s.n.], v. 59, 2011. 3069-3073 p.
- ZINIDARSIC, A.; DROFENIC, M. **Soft magnetic ferrite materials**. Slovenia: Institut Jozef Stefan An, Jamova 39, Ljubljana, 2000.
- ZUBEN, F. J. V. **Computação Evolutiva: Uma Abordagem Pragmática**, 2015. Disponível em: <ftp://calhau.dca.fee.unicamp.br/pub/docs/vonzuben/ia013_1s07/tutorialEC.pdf>. Acesso em: Agosto 2017.