

111

TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO APLICADAS A
FILMES FINOS

ANDERSON WOLUPECK



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE MATEMÁTICA, ESTATÍSTICA E CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO

W839t

24094/BC

CAMPINAS - SÃO PAULO
BRASIL

TÉCNICAS DE OTIMIZAÇÃO APLICADAS A
FILMES FINOS

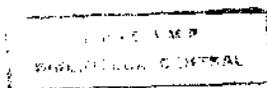
ANDERSON WOLUPECK

Orientador:

Profª Drª Maria Cristina Cunha Bezerra

Dissertação apresentada no Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Matemática Aplicada.

Agosto/1982



| | |
|-------------|------------|
| UNIDADE | BC |
| N.º CHAMADA | 1777 |
| | W 8331 |
| V. | |
| VALOR | R\$ 24.094 |
| PREÇO | 433,95 |
| | 0 0 x |
| PREÇO | R\$ 11,00 |
| DATA | 07/04/95 |
| N.º CPO | |

CM-00070087-6

À

Simone.

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Maria Cristina Cunha Bezerra pela ajuda e paciente orientação dedicada neste período.

Aos amigos Prof. Dr. Ivan Emílio Chambouleyron e César Constantino do Instituto de Física da UNICAMP, pelas sugestões e dados conseguidos.

E a todos aqueles que de uma forma direta ou indireta me ajudaram a concluir este trabalho.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUÇÃO..... | 5 |
| CAPÍTULO I - DESCRIÇÃO DO PROBLEMA FÍSICO | |
| 1.1 Introdução..... | 7 |
| 1.2 Coeficientes de Fresnel..... | 8 |
| 1.3 Aplicação do Método da Matriz para Avaliar a Reflectância e Transmitância..... | 15 |
| CAPÍTULO II - UM MÉTODO DE AVALIAÇÃO DAS CONSTANTES ÓTICAS (n_1 , k_1 , d) | |
| 2.1 Introdução..... | 27 |
| 2.2 O Método Desenvolvido por Manificier, Gasiot e Fillard... | 27 |
| CAPÍTULO III - MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT | |
| 3.1 Introdução..... | 34 |
| 3.2 Método de Levenberg-Marquardt..... | 34 |
| 3.3 Aplicação ao Problema..... | 43 |
| CAPÍTULO IV - O MÉTODO DE NELDER-MEAD | |
| 4.1 Introdução..... | 44 |
| 4.2 O Método..... | 44 |
| 4.3 Aplicação ao Problema..... | 48 |
| CAPÍTULO V - EXPERIÊNCIAS NUMÉRICAS | |
| 5.1 Introdução..... | 49 |
| 5.2 Resultados Numéricos..... | 50 |
| CONCLUSÃO..... | 67 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 69 |

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi analisar um sistema não linear de equações que representa o modelo matemático usado na descrição de reflectância e transmitância em filmes finos. Neste modelo as constantes óticas apresentam-se implícitas nas equações deduzidas a partir dos coeficientes de Fresnel.

Dados experimentais foram obtidos através do Grupo de Conversão Fotovoltaica do Instituto de Física da UNICAMP.

Com os problemas citados, utilizamos métodos numéricos para obter um melhor ajuste das constantes óticas, tentando adaptá-las mais convenientemente ao modelo proposto.

No Capítulo I fazemos uma apresentação do modelo físico, levando em consideração certas leis e métodos para obter as equações que representam o modelo matemático.

Já para o Capítulo II apresentamos o método desenvolvido por Manifacier, Gasiot e Fillard, através do qual são obtidas as aproximações iniciais para as constantes óticas n_1 (índice de refração do filme), k_1 (coeficiente de extinção) e d (espessura). O método é de fácil programação, sendo possível codificá-lo em uma calculadora programável.

Para os Capítulos III e IV são discutidos alguns métodos que foram utilizados. O método desenvolvido no Capítulo III é o de Levenberg-Marquardt, o qual é de grande aplicabilidade em problemas de estimativa de parâmetros não lineares. Tal método

apresenta o inconveniente da utilização das derivadas analíticas do problema, que em alguns casos são de difícil manuseio. Por essa razão no Capítulo IV é apresentado o método de Nelder-Mead o qual somente avalia o valor da função objetivo nos diversos pontos.

E finalmente no Capítulo V são apresentados os resultados numéricos da utilização destes métodos no problema específico.

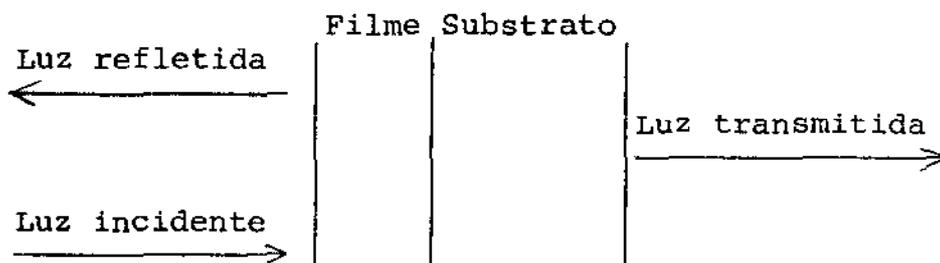
CAPÍTULO I

DESCRIÇÃO DO PROBLEMA FÍSICO

1.1) INTRODUÇÃO:

Neste capítulo apresentaremos o problema físico com o qual lidaremos neste trabalho.

O problema físico consiste em determinar o índice de refração n_1 , a espessura d e o coeficiente de extinção k_1 de um filme fino absorvente depositado sobre um substrato transparente espesso, a partir das medidas de transmitância e reflectância do sistema filme e substrato, como mostra a figura abaixo:



A transmitância T é definida como a razão entre o fluxo de energia da luz transmitida e o da luz incidente. E a reflectância R como a razão entre o fluxo de energia da luz refletida e o da luz incidente.

A transmitância e a reflectância são funções de n_1 , k_1 e d que se expressam convenientemente em termos dos coeficientes de Fresnel, que definiremos a seguir.

1.2) COEFICIENTES DE FRESNEL:

Consideremos uma onda plana monocromática que incide sobre a superfície de separação entre dois meios, dielétricos de índices de refração n_0 e n_1 como mostra a Figura 1, na qual o eixo x representa a separação entre o filme e o meio ambiente.

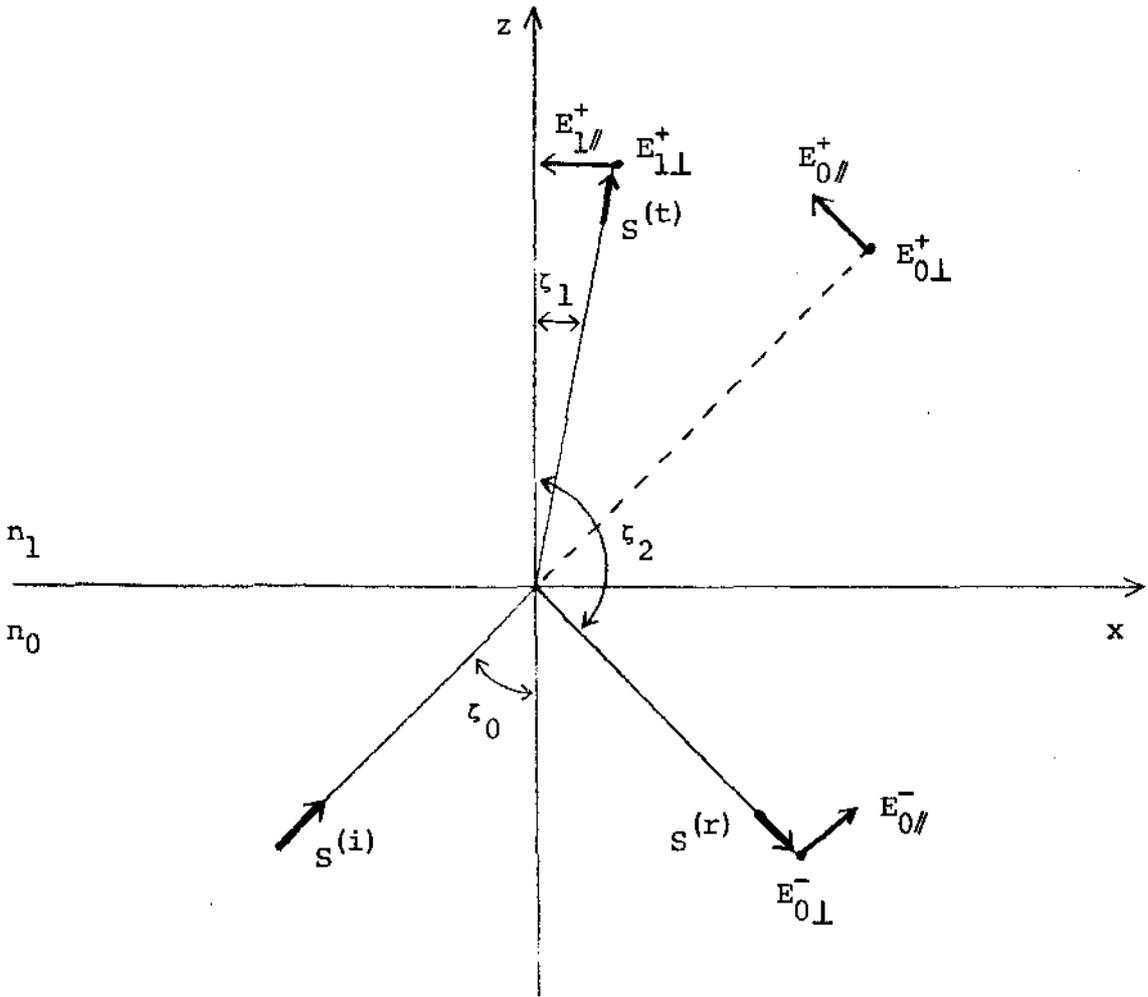


Figura 1 - Reflexão e refração de uma onda plana; o plano de incidência como sendo o plano xoz .

De acordo com esta figura usaremos a seguinte notação:

$S^{(i)}$ - Onda plana incidente.

$S^{(r)}$ - Onda refletida.

$S^{(t)}$ - Onda transmitida.

ζ_0 - Ângulo de incidência.

ζ_1 - Ângulo de refração.

ζ_2 - Ângulo de reflexão.

$E_{0//}^-$ e $E_{0\perp}^-$ - Componentes do vetor elétrico para a onda refletida paralela e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente, para o meio n_0 .

$E_{0//}^+$ e $E_{0\perp}^+$ - Idem para a onda incidente.

$E_{1//}^+$ e $E_{1\perp}^+$ - Idem para a onda transmitida para o meio n_1 .

Assumindo que os meios tem permeabilidade magnética $\mu_0 = \mu_1 = 1$, o que efetivamente ocorre em frequências ópticas, as componentes do campo elétrico incidente são (veja Born e Wolf [5]):

$$E_x^{(i)} = -E_{0//}^+ \cos \zeta_0 e^{-i \tau_i}$$

$$E_y^{(i)} = E_{0\perp}^+ e^{-i \tau_i}$$

$$E_z^{(i)} = E_{0//}^+ \sin \zeta_0 e^{-i \tau_i}$$

onde

$$\tau_i = w \left(t - \frac{x \operatorname{sen} \zeta_0 + z \operatorname{cos} \zeta_0}{v_0} \right)$$

Na expressão de τ_i , t representa o tempo; w a frequência circular da onda e v_0 é a velocidade da luz no meio n_0 .

As componentes do campo magnético são

$$H_x^{(i)} = -E_{0\perp}^+ \operatorname{cos} \zeta_0 \sqrt{\epsilon_0} e^{-i \tau_i}$$

$$H_y^{(i)} = -E_{0//}^+ \sqrt{\epsilon_0} e^{-i \tau_i}$$

$$H_z^{(i)} = E_{0\perp}^+ \operatorname{sen} \zeta_0 \sqrt{\epsilon_0} e^{-i \tau_i}$$

onde ϵ_0 representa a constante dielétrica do meio.

Com relação ao campo transmitido temos:

$$E_x^{(t)} = -E_{1//}^+ \operatorname{cos} \zeta_1 e^{-i \tau_t}$$

$$E_y^{(t)} = E_{1\perp}^+ e^{-i \tau_t}$$

$$E_z^{(t)} = E_{1//}^+ \operatorname{sen} \zeta_1 e^{-i \tau_t}$$

$$H_x^{(t)} = -E_{1\perp}^+ \operatorname{cos} \zeta_1 \sqrt{\epsilon_1} e^{-i \tau_t}$$

$$H_Y^{(t)} = -E_{1\parallel}^+ \sqrt{\epsilon_1} e^{-i \tau_t}$$

$$H_Z^{(t)} = E_{1\perp}^+ \sin \zeta_1 \sqrt{\epsilon_1} e^{-i \tau_t}$$

onde

$$\tau_t = w \left(t - \frac{x \sin \zeta_1 + z \cos \zeta_1}{v_1} \right)$$

onde v_1 representa a velocidade da luz no meio n_1 .

Analogamente para o campo refletido temos

$$E_X^{(r)} = -E_{0\parallel}^- \cos \zeta_2 e^{-i \tau_r}$$

$$E_Y^{(r)} = E_{0\perp}^- e^{-i \tau_r}$$

$$E_Z^{(r)} = E_{0\parallel}^- \sin \zeta_2 e^{-i \tau_r}$$

$$H_X^{(r)} = -E_{0\perp}^- \cos \zeta_2 \sqrt{\epsilon_0} e^{-i \tau_r}$$

$$H_Y^{(r)} = -E_{0\parallel}^- \sqrt{\epsilon_0} e^{-i \tau_r}$$

$$H_Z^{(r)} = E_{0\perp}^- \sin \zeta_2 \sqrt{\epsilon_0} e^{-i \tau_r}$$

com

$$\tau_r = w \left(t - \frac{x \sin \zeta_2 + z \cos \zeta_2}{v_0} \right)$$

Agora vamos impor as condições de contorno sobre os campos \vec{E} e \vec{H} na superfície de separação entre os dois meios, isto é, a continuidade das componentes tangenciais do campo elétrico E e do campo magnético H . Considerando a origem na Figura 1 temos, $t = 0$, $x = y = z = 0$ o que implica $\tau_i = \tau_t = \tau_r = 0$.

Logo:

$$\left. \begin{aligned} E_x^{(i)} + E_x^{(r)} &= E_x^{(t)} \\ E_y^{(i)} + E_y^{(r)} &= E_y^{(t)} \\ H_x^{(i)} + H_x^{(r)} &= H_x^{(t)} \\ H_y^{(i)} + H_y^{(r)} &= H_y^{(t)} \end{aligned} \right\} \quad (1.2.1)$$

Substituindo em (1.2.1) as expressões apresentadas anteriormente, temos:

$$\cos \zeta_0 [E_{0\parallel}^+ - E_{0\parallel}^-] = \cos \zeta_1 E_{1\parallel}^+ \quad (1.2.2)$$

$$E_{0\perp}^+ + E_{0\perp}^- = E_{1\perp}^+ \quad (1.2.3)$$

$\sqrt{\epsilon_0} \cos \zeta_0 [E_{0\perp}^+ - E_{0\perp}^-] = E_{1\perp}^+ \cos \zeta_1 \sqrt{\epsilon_1}$ ou usando a relação de Maxwell $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ e

$$\frac{\text{sen } \zeta_0}{\text{sen } \zeta_1} = \frac{v_0}{v_1} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \mu_1}{\epsilon_0 \mu_0}} = \frac{n_1}{n_0} = n_{01}$$

temos:

$$n_0 \cos \zeta_0 [E_{0\perp}^+ - E_{0\perp}^-] = n_1 E_{1\perp}^+ \cos \zeta_1 \quad (1.2.4)$$

$$n_0 [E_{0//}^+ + E_{0//}^-] = n_1 E_{1//}^+ \quad (1.2.5)$$

Nós podemos resolver (1.2.2), (1.2.3), (1.2.4) e (1.2.5) para as componentes das ondas refletidas e transmitidas em termos da onda incidente. De (1.2.5) tiramos

$$\frac{n_0}{n_1} \left[1 + \frac{E_{0//}^-}{E_{0//}^+} \right] = \frac{E_{1//}^+}{E_{0//}^+} \quad (1.2.6)$$

como de (1.2.2)

$$\frac{E_{0//}^-}{E_{0//}^+} = - \frac{\cos \zeta_1}{\cos \zeta_0} \cdot \frac{E_{1//}^+}{E_{0//}^+} + 1 \quad (1.2.7)$$

Substituindo (1.2.7) em (1.2.6) temos:

$$\frac{E_{1//}^+}{E_{0//}^+} = t_{1//} = \frac{2 n_0 \cos \zeta_0}{n_0 \cos \zeta_1 + n_1 \cos \zeta_0} \quad (1.2.8)$$

De (1.2.3)

$$\frac{E_{1\perp}^+}{E_{0\perp}^+} = 1 + \frac{E_{0\perp}^-}{E_{0\perp}^+} \quad (1.2.9)$$

e de (1.2.4)

$$\frac{E_{0\perp}^-}{E_{0\perp}^+} = \frac{-n_1 \cos \zeta_1}{n_0 \cos \zeta_0} \cdot \frac{E_{1\perp}^+}{E_{0\perp}^+} + 1 \quad (1.2.10)$$

Substituindo (1.2.10) em (1.2.9) temos:

$$\frac{E_{1\perp}^+}{E_{0\perp}^+} = t_{1\perp} = \frac{2 n_0 \cos \zeta_0}{n_0 \cos \zeta_0 + n_1 \cos \zeta_1} \quad (1.2.11)$$

Da mesma maneira acima, podemos obter

$$\frac{E_{0\perp}^-}{E_{0\perp}^+} = r_{1\perp} = \frac{n_0 \cos \zeta_0 - n_1 \cos \zeta_1}{n_0 \cos \zeta_0 + n_1 \cos \zeta_1} \quad (1.2.12)$$

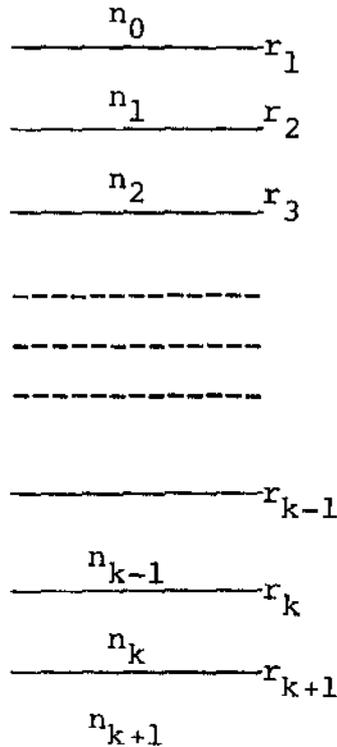
$$\frac{E_{0//}^-}{E_{0//}^+} = r_{1//} = \frac{n_1 \cos \zeta_0 - n_0 \cos \zeta_1}{n_0 \cos \zeta_1 + n_1 \cos \zeta_0} \quad (1.2.13)$$

Desta forma temos os coeficientes de Fresnel $r_{1//}$ e $r_{1\perp}$ para a reflexão e $t_{1//}$ e $t_{1\perp}$ para a transmissão.

As expressões (1.2.8), (1.2.11), (1.2.12) e (1.2.13) são válidas para dielétricos, no caso de meios absorventes substituímos os índices de refração reais n_0 e n_1 pelos índices complexos $n_0 - i k_0$ e $n_1 - i k_1$.

1.3) APLICAÇÃO DO MÉTODO DA MATRIZ PARA AVALIAR A REFLECTÂNCIA E TRANSMITÂNCIA:

Considerando um sistema de k camadas como mostra a figura abaixo:



e de acordo com Heavens [9] temos que

$$E_{k-1} = E_k \cos x_k d_k + \frac{i \operatorname{sen} x_k d_k}{\eta_k} H_k \quad (1.3.1)$$

$$H_{k-1} = E_k i \eta_k \operatorname{sen} x_k d_k + H_k \cos x_k d_k \quad (1.3.2)$$

onde E_{k-1} , E_k , H_{k-1} , H_k representam as componentes do campo elétrico e magnético respectivamente, para um sistema de várias camadas. Nestas equações temos:

$$x_k = \frac{2\pi n_k \cos \zeta_k}{\lambda}$$

n_k - Índice de refração da camada correspondente.

λ - Comprimento de onda da luz.

d_k - Espessura da camada.

η_k - Admitância característica do meio.

Podemos notar que as equações (1.3.1) e (1.3.2) que representam a dependência linear de E_{k-1} , H_{k-1} sobre E_k , H_k podem ser escritas na forma matricial

$$\begin{bmatrix} E_{k-1} \\ H_{k-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos x_k d_k & \frac{i \operatorname{sen} x_k d_k}{\eta_k} \\ i \eta_k \operatorname{sen} x_k d_k & \cos x_k d_k \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_k \\ H_k \end{bmatrix}$$

Chamando $c_m = \sum_{i=1}^{m-1} d_i$, usando os coeficientes de Fresnel (1.2.8), (1.2.11), (1.2.12) e (1.2.13) e tomando $\gamma_m = x_m c_m$ obtemos [9, pág. 71] a relação de recorrência

$$\begin{bmatrix} E_{m-1}^+ \\ E_{m-1}^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_m} \begin{bmatrix} e^{i\gamma_{m-1}} & r_m e^{i\gamma_{m-1}} \\ r_m e^{-i\gamma_{m-1}} & e^{-i\gamma_{m-1}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{bmatrix} \quad (1.3.3)$$

Para um sistema de n camadas:

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \frac{(c_1)(c_2)\dots(c_{n+1})}{t_1 t_2 \dots t_{n+1}} \begin{bmatrix} E_{n+1}^+ \\ E_{n+1}^- \end{bmatrix} \quad (1.3.4)$$

onde

$$(c_m) = \begin{bmatrix} e^{i \gamma_{m-1}} & r_m e^{i \gamma_{m-1}} \\ r_m e^{-i \gamma_{m-1}} & e^{-i \gamma_{m-1}} \end{bmatrix} \quad (1.3.5)$$

Podemos portanto expressar E_0^- e E_{n+1}^+ em termos de E_0^+ e obter os coeficientes de reflexão e transmissão.

Escrevendo o produto matricial

$$(c_1) (c_2) \dots (c_{n+1}) = \begin{pmatrix} X_1 & X_2 \\ X_3 & X_4 \end{pmatrix}$$

nós obtemos de (1.3.4)

$$\frac{X_3}{X_1} = \frac{E_0^-}{E_0^+} = r'$$

e

$$\frac{t_1 t_2 \dots t_{n+1}}{X_1} = \frac{E_{n+1}^+}{E_0^+} = t'$$

O fluxo de energia \vec{S} correspondente a uma onda eletromagnética num meio de índice de refração n é dado pelo teorema de Poynting $\vec{S} = \frac{4c}{\pi} n |\vec{E}|^2$. A reflectância e transmitância são dados por:

$$R = \frac{(E_0^-) (E_0^-)^*}{(E_0^+) (E_0^+)^*}$$

e

$$T = \frac{n_{m+1}}{n_0} \cdot \frac{(E_{n+1}^+) (E_{n+1}^+)^*}{(E_0^+) (E_0^+)^*}$$

onde por A^* estamos denotando o conjugado de A .

Usando as expressões acima:

$$R = \frac{X_3 \cdot X_3^*}{X_1 \cdot X_1^*}$$

e

$$T = \frac{(t_1 t_2 \dots t_{n+1}) (t_1^* t_2^* \dots t_{n+1}^*)}{X_1 \cdot X_1^*}$$

Com o método da matriz exposto anteriormente e a partir dos coeficientes de Fresnel, podemos deduzir métodos para o cálculo da reflectância e transmitância para um único filme absorvente depositado sobre um substrato transparente.

O filme em estudo é absorvente e portanto devemos substituir o índice de refração n_1 por $n_1 - i k_1$. O método da

matriz será aplicado para o caso de incidência normal o que é coerente com as medidas realizadas sobre as amostras estudadas.

O método:

Os coeficientes de Fresnel de reflexão e transmissão na superfície de contato m serão representados por

$$r_m = g_m + i h_m$$

$$t_m = 1 + g_m + i h_m$$

Os meios $(m-1)$ e m são absorventes com índices de refração $n_{m-1} - i k_{m-1}$ e $n_m - i k_m$; no caso de incidência normal temos:

$$g_m = \frac{n_{m-1}^2 + k_{m-1}^2 - n_m^2 - k_m^2}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2}$$

$$h_m = \frac{2(n_{m-1} k_m - n_m k_{m-1})}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2}$$

Considerando d_{m-1} a espessura da camada $(m-1)$ então o termo de fase $e^{i\gamma_{m-1}}$ na matriz (1.3.5) será escrito:

$$e^{i\gamma_{m-1}} = e^{\frac{i2\pi}{\lambda}(n_{m-1} - i k_{m-1}) d_{m-1}} = e^{\alpha_{m-1}} e^{i\gamma_{m-1}}$$

onde

$$\alpha_{m-1} = \frac{2\pi}{\lambda} k_{m-1} d_{m-1}$$

e

$$\gamma_{m-1} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}$$

Por simplicidade usaremos a notação

$$(c_m) = \begin{bmatrix} p_m + i q_m & r_m + i s_m \\ t_m + i u_m & v_m + i w_m \end{bmatrix}$$

Um subíndice de notação dupla serve para denotar os elementos do produto matricial. Por exemplo os elementos de $(c_1)(c_2)$ são escritos como:

$$\begin{bmatrix} p_{12} + i q_{12} & r_{12} + i s_{12} \\ t_{12} + i u_{12} & v_{12} + i w_{12} \end{bmatrix}$$

Na notação usada

$$(c_m) = \begin{bmatrix} e^{i\gamma_{m-1}} & r_m e^{i\gamma_{m-1}} \\ r_m e^{-i\gamma_{m-1}} & e^{-i\gamma_{m-1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_m + i q_m & r_m + i s_m \\ t_m + i u_m & v_m + i w_m \end{bmatrix}$$

onde

$$p_m = e^{\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1}$$

$$q_m = e^{\alpha_{m-1}} \operatorname{sen} \gamma_{m-1}$$

$$r_m = e^{\alpha_{m-1}} (g_m \cos \gamma_{m-1} - h_m \operatorname{sen} \gamma_{m-1})$$

$$s_m = e^{\alpha_{m-1}} (h_m \cos \gamma_{m-1} + g_m \operatorname{sen} \gamma_{m-1})$$

$$t_m = e^{-\alpha_{m-1}} (g_m \cos \gamma_{m-1} + h_m \operatorname{sen} \gamma_{m-1})$$

$$u_m = e^{-\alpha_{m-1}} (h_m \cos \gamma_{m-1} - g_m \operatorname{sen} \gamma_{m-1})$$

$$v_m = e^{-\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1}$$

$$w_m = -e^{-\alpha_{m-1}} \operatorname{sen} \gamma_{m-1}$$

Aplicando o método apresentado para um único filme ab sorvente sobre um substrato transparente, simplificações aparecem.

A primeira matriz ou seja (c_1) é:

$$\begin{pmatrix} 1 & g_1 + i h_1 \\ g_1 + i h_1 & 1 \end{pmatrix}$$

Para um filme, como mostra a Figura 2, de índice $n_1 - i k_1$

e espessura d sobre um substrato de índice n_2 ($k_2 = 0$ pois este é não absorvente, como por exemplo vidro, quartzo) podemos encontrar a reflectância, para um determinado comprimento de onda λ . Aplicando as

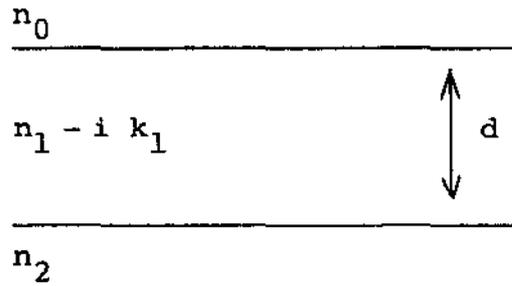


FIGURA 2

relações vistas anteriormente temos:

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$h_1 = \frac{2 n_0 k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2}$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}$$

$$h_2 = \frac{-2 (n_2 k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + k_1^2}$$

$$p_2 = e^{\alpha_1} \cos \gamma_1$$

$$q_2 = e^{\alpha_1} \text{sen } \gamma_1$$

$$r_2 = e^{\alpha_1} (g_2 \cos \gamma_1 - h_2 \text{sen } \gamma_1)$$

$$t_2 = e^{-\alpha_1} (g_2 \cos \gamma_1 + h_2 \text{sen } \gamma_1)$$

$$s_2 = e^{\alpha_1} (h_2 \cos \gamma_1 + g_2 \text{sen } \gamma_1)$$

$$u_2 = e^{-\alpha_1} (h_2 \cos \gamma_1 - g_2 \text{sen } \gamma_1)$$

$$v_2 = e^{-\alpha_1} \cos \gamma_1$$

$$w_2 = -e^{-\alpha_1} \text{sen } \gamma_1$$

onde :

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d}{\lambda}$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d}{\lambda} \quad (\text{em radianos}) \quad .$$

Fazendo o produto de (c_1) por (c_2) obtemos a reflectância:

$$R_1 = \frac{X_3 \cdot X_3^*}{X_1 \cdot X_1^*} = \frac{t_{12}^2 + u_{12}^2}{p_{12}^2 + q_{12}^2}$$

onde:

$$t_{12} = p_2 + g_1 t_2 - h_1 u_2$$

$$q_{12} = q_2 + h_1 t_2 + g_1 u_2$$

$$t_{12} = t_2 + g_1 p_2 - h_1 q_2$$

$$u_{12} = u_2 + h_1 p_2 + g_1 q_2$$

no que resulta:

$$R_1 = \frac{(g_1^2 + h_1^2)e^{2\alpha_1} + (g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + B \operatorname{sen}(2\gamma_1) + A \operatorname{cos}(2\gamma_1)}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \operatorname{cos}(2\gamma_1) + D \operatorname{sen}(2\gamma_1)}$$

(1.3.6)

sendo

$$A = 2(g_1 g_2 + h_2 h_1)$$

$$B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1)$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_2 h_1)$$

$$D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1)$$

Como em nosso caso o filme é absorvente a reflexão pe-

lo lado do filme (R_1) é diferente daquela pelo lado do substrato (R_2). Substituindo r_1 por $-r_2$ e r_2 por $-r_1$ na dedução da equação (1.3.6) temos:

$$R_2 = \frac{(g_2^2 + h_2^2)e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)e^{-2\alpha_1} + A \cos(2\gamma_1) - B \sin(2\gamma_1)}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)}$$

(1.3.7)

onde R_2 que é indicado por R_1' na referência [9, pág. 77] apresenta um erro de sinal como também foi constatado por Nilsson [veja na referência [24]].

E finalmente para a transmitância temos:

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{(t_1 t_2) \cdot (t_1^* t_2^*)}{X_1 \cdot X_1^*} \quad (1.3.8)$$

sendo:

$$t_1 = 1 + g_1 + i h_1$$

$$t_1^* = 1 + g_1 - i h_1$$

$$t_2 = 1 + g_2 + i h_2$$

$$t_2^* = 1 + g_2 - i h_2$$

Resolvendo (1.3.8) obtemos:

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{[(1+g_1)^2 + h_1^2] [(1+g_2)^2 + h_2^2]}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos(2\gamma_1) + D \sin(2\gamma_1)}$$

(1.3.9)

Estas expressões de R_1 , R_2 e T constituem o modelo matemático que utilizaremos na estimativa dos parâmetros n_1 , k_1 e d do filme considerado. Em termos matemáticos estaremos lidando com um sistema de equações não linear.

CAPÍTULO II

UM MÉTODO DE AVALIAÇÃO DAS CONSTANTES ÓTICAS (n_1, k_1, d)

2.1) INTRODUÇÃO:

Descrevemos agora o método desenvolvido por Manifacier, Gasiot e Fillard [17] para a determinação aproximada das constantes óticas n_1 (índice de refração do filme), k_1 (coeficiente de extinção) e d (espessura do filme) na região de fraca absorção.

O método descrito a seguir permite estimar explicitamente os valores de n_1 , k_1 e d a partir de medidas da transmitância, T , da luz sobre o filme.

2.2) O MÉTODO DESENVOLVIDO POR MANIFACIER, GASIOT E FILLARD:

Na Figura 3 apresenta-se um filme fino com índice de refração complexo $\theta = n_1 - i k_1$, limitado por dois meios transparentes com índices de refração n_0 (do ar) e n_2 (do substrato).

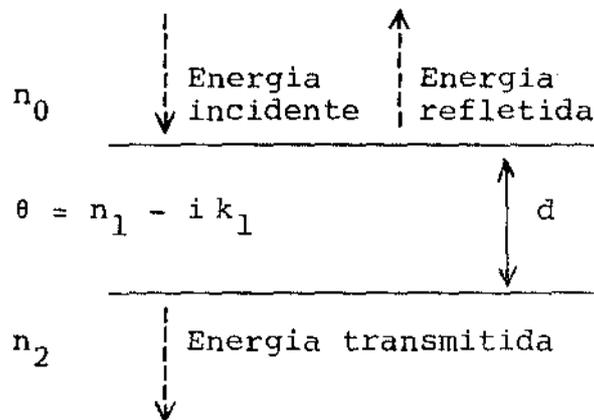


FIGURA 3 - Reflexão e transmissão da luz por um único filme.

No caso de incidência normal a amplitude da onda transmitida é dada por

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi i \theta d / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \theta d / \lambda)}$$

onde os termos t_1 , t_2 , r_1 e r_2 são os coeficientes de Fresnel para transmissão e reflexão respectivamente. A transmissão é dada por

$$T = \frac{n_2}{n_0} (A A^*)$$

e como estamos tratando de camadas fracamente absorventes ou seja $k_1^2 \ll (n_1 - n_0)^2$ e $k_1^2 \ll (n_1 - n_2)^2$ temos:

$$\begin{aligned} A &= \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi d i (n_1 - i k_1) / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi d i (n_1 - i k_1) / \lambda)} \\ &= \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi n_1 d i / \lambda - 2\pi k_1 d / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi n_1 d i / \lambda - 4\pi k_1 d / \lambda)} \end{aligned}$$

Logo:

$$T = \frac{n_2}{n_0} \cdot \frac{t_1^2 t_2^2 \exp(-4\pi k_1 d / \lambda)}{Y}$$

onde

$$\begin{aligned}
 y &= 1 + r_1 r_2 \left(\exp (4\pi n_1 d / \lambda - 4\pi k_1 d / \lambda) \right) + \\
 &+ r_1 r_2 \left(\exp (-4\pi n_1 d / \lambda - 4\pi k_1 d / \lambda) \right) + \\
 &+ r_1^2 r_2^2 \left(\exp (-8\pi k_1 d / \lambda) \right)
 \end{aligned}$$

ou ainda:

$$T = \frac{n_2}{n_0} \left[\frac{t_1^2 t_2^2 \exp (-4\pi k_1 d / \lambda)}{1 + r_1^2 r_2^2 \exp (-8\pi k_1 d / \lambda) + 2 r_1 r_2 \exp (-4\pi k_1 d / \lambda) \cos (4\pi n_1 d / \lambda)} \right]$$

Como já foi mostrado no capítulo anterior, para incidência normal temos:

$$t_1 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1}$$

$$t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}$$

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

Fazendo

$$a = \exp (-4\pi k_1 d / \lambda) \quad (2.2.1)$$

$$c_1 = (n_1 + n_0) (n_2 + n_1)$$

$$c_2 = (n_1 - n_0)(n_2 - n_1)$$

e substituindo as expressões de t_1 , t_2 , r_1 e r_2 temos:

$$T = \frac{16 n_0 n_2 n_1^2 \alpha}{c_1^2 + c_2^2 \alpha^2 + 2 c_1 c_2 \alpha \cos (4\pi n_1 d / \lambda)}$$

Os máximos e mínimos de T ocorrem para

$$\frac{4\pi n_1 d}{\lambda} = m \pi \quad (2.2.2)$$

m inteiro.

Nos casos que nos interessam (filme semiconductor sobre substrato de vidro ou quartzo) temos sempre $n_1 > n_2$, onde podemos verificar facilmente que $c_2 < 0$. Os valores extremos da transmissão são:

$$T_{\max} = \frac{16 n_0 n_2 n_1^2 \alpha}{(c_1 + c_2 \alpha)^2} \quad (2.2.3)$$

$$T_{\min} = \frac{16 n_0 n_2 n_1^2 \alpha}{(c_1 - c_2 \alpha)^2} \quad (2.2.4)$$

Neste método Manificier, Gasiot e Fillard consideram T_{\max} e T_{\min} como funções contínuas de λ . Estas funções seriam

as envolventes dos máximos $T_{\max}(\lambda)$ e dos mínimos $T_{\min}(\lambda)$, como mostra a Figura 4.

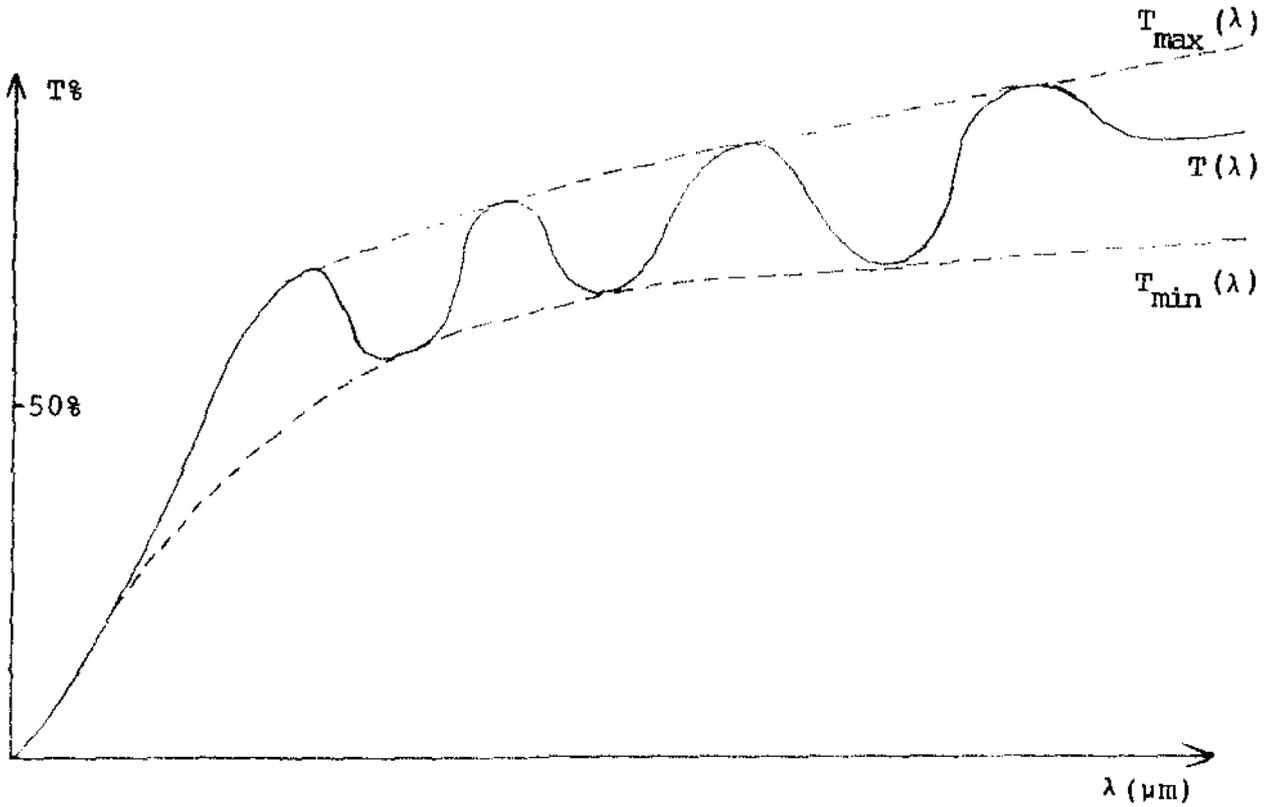


FIGURA 4 - Espectro de transmissão tomado como exemplo.

Tomando a razão de T_{\max} e T_{\min} temos:

$$\frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \frac{(c_1 - c_2 \alpha)^2}{(c_1 + c_2 \alpha)^2}$$

donde:

$$\alpha = \frac{c_1 [1 - (T_{\max} / T_{\min})^{1/2}]}{c_2 [1 + (T_{\max} / T_{\min})^{1/2}]} \quad (2.2.5)$$

Da equação (2.2.3) temos:

$$n_1 = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_2^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

onde

$$N = \frac{n_0^2 + n_2^2}{2} + 2 n_0 n_2 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}}$$

Notamos que n_1 é explicitamente determinado de T_{\max} , T_{\min} , n_2 e n_0 para o mesmo comprimento de onda λ .

Conhecendo n_1 nós podemos determinar α da equação (2.2.5). A espessura d do filme pode ser calculada de dois máximos ou mínimos usando a equação (2.2.2)

$$\frac{4 n_1 (\lambda_1) d}{\lambda_1} = m_1$$

e

$$\frac{4 n_1 (\lambda_2) d}{\lambda_2} = m_2$$

o que implica:

$$d = \frac{(m_1 - m_2) \lambda_1 \lambda_2}{4 (n_1 (\lambda_1) \lambda_2 - n_1 (\lambda_2) \lambda_1)}$$

ou ainda:

$$d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{(2 n_1(\lambda_1) \lambda_2 - n_1(\lambda_2) \lambda_1)}$$

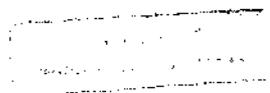
onde M é o número de oscilações entre dois extremos ($M = 1$ entre dois máximos ou dois mínimos consecutivos). E λ_1 , $n_1(\lambda_1)$, λ_2 , $n_1(\lambda_2)$ são comprimentos de onda e índices de refração correspondentes.

Com a determinação dos valores até aqui, podemos então encontrar o valor de k_1 da equação (2.2.1), o que implica:

$$k_1 = \frac{-\lambda \ln \alpha}{4\pi d}$$

Quanto maior a diferença $n_1 - n_2$, maior a amplitude das oscilações do espectro de transmitância e conseqüentemente - maior a precisão deste método.

O método proporciona uma maneira simples de cálculo de n_1 , k_1 e d com precisão da mesma ordem dos métodos usados anteriormente [16] no caso de filme fracamente absorvente limitado por meios não absorventes.



CAPÍTULO III

MÉTODO DE LEVENBERG MARQUARDT

3.1) INTRODUÇÃO:

Para este capítulo reservamos a apresentação de alguns métodos que nos interessam particularmente. Primeiramente falamos algo a respeito do problema dos mínimos quadrados em estimativa de parâmetros não lineares, em seguida desenvolvemos o método de Gauss-Newton e algumas considerações a respeito do método do gradiente. Com os métodos expostos, apresentamos em seguida o método de Levenberg-Marquardt que é mais facilmente compreendido a partir dos anteriores.

3.2) MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT:

Um método comumente usado em problemas práticos de ajuste de curvas é o método dos mínimos quadrados. Consideremos o problema de encontrar os parâmetros x_1, \dots, x_n que minimizam

$$F(x) = \sum_{i=1}^m (f_i(x) - \bar{f}_i)^2, \quad m \geq n \quad (3.2.1)$$

onde $x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$; \bar{f}_i os valores observados e f_i o modelo. Digamos que f_i é linear nos parâmetros, ou seja, é da forma

$$f_i(x) = \sum_{k=1}^n b_{ik} x_k \quad (3.2.2)$$

Substituindo (3.2.2) em (3.2.1) obtemos:

$$F(x) = \sum_{i=1}^m \left(\sum_{k=1}^n b_{ik} x_k - \bar{f}_i \right)^2 .$$

ou ainda

$$F(x) = \| Bx - \bar{f} \|^2$$

onde $B = (b_{ik})$ é uma matriz $(m \times n)$ e \bar{f} é o vetor de dimensão n dos dados observados. Podemos escrever $F(x)$ acima na forma

$$F(x) = \langle Ax - \bar{f}, Ax - \bar{f} \rangle$$

ou melhor

$$F(x) = x^t (B^t B)x - 2(B^t \bar{f})x + \bar{f}^t \bar{f} .$$

Da relação, observamos que $F(x)$ é uma quadrática nos parâmetros e como $B^t B$ é positiva definida, exceto quando existem colunas proporcionais em B , podemos afirmar que $F(x)$ tem um mínimo e ele satisfaz

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n$$

de onde obtemos o sistema linear

$$(B^t B)x = B^t \bar{f}$$

que fornecem a solução de (3.2.1) e cujas equações que constituem o sistema são denominadas de equações normais.

O método de Gauss-Newton consiste na substituição da função $f_i(x)$ pelos termos de primeira ordem da sua série de Taylor.

Vamos supor que x_j^0 , $j = 1, \dots, n$, é uma aproximação inicial dos parâmetros que minimizam

$$F = \sum_{i=1}^m \left(\bar{f}_i - f_i(x) \right)^2 . \quad (3.2.3)$$

Expandindo f em torno de x_j^0 temos:

$$f \approx f \Big|_{x^0} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \Big|_{x^0} p_j \quad (3.2.4)$$

onde $p_j = x_j - x_j^0$.

Na equação (3.2.4) os únicos valores desconhecidos são os p_j s constituindo um sistema linear nas suas incógnitas. Logo substituindo (3.2.4) em (3.2.3) calculamos as derivadas parciais de F , em relação aos parâmetros e igualamos a zero, ou seja:

$$\frac{\partial F}{\partial x_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

de onde obtemos as equações normais, vistas anteriormente. Estas

equações podem ser escritas na forma matricial, como segue

$$Gp = g \quad (3.2.5)$$

onde $G = R^t R$, $g = R^t (\bar{f}_i - f_i)$ com

$$R = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix}$$

para o ponto x_j^0 , $j = 1, \dots, n$.

E finalmente obtemos o vetor p , uma vez que G é positiva definida

$$p = G^{-1} g.$$

Com este vetor p , encontramos uma nova estimativa e iteramos até que a convergência seja alcançada satisfatoriamente. Certos cuidados devem ser tomados com o vetor p : este deve ser corrigido para evitar uma extrapolação, que pode estar além da região onde a linearização representa satisfatoriamente a função não linear.

No método do gradiente a busca do mínimo da função F é efetuada na direção negativa do gradiente de F . Assim se $x^{(r)}$ é uma estimativa de parâmetros

$$x^{(r+1)} = x^{(r)} + \alpha^{(r)} \left[\frac{- \text{grad } F(x^{(r)})}{\| \text{grad } F(x^{(r)}) \|} \right]$$

onde α é o tamanho do passo.

Uma alternativa para os métodos de Gauss-Newton e do gradiente que elimina certos problemas de convergência, é o método de Levenberg-Marquardt. Este método usa uma combinação entre a direção de Gauss-Newton e a direção do gradiente, como mostra a Figura 5.

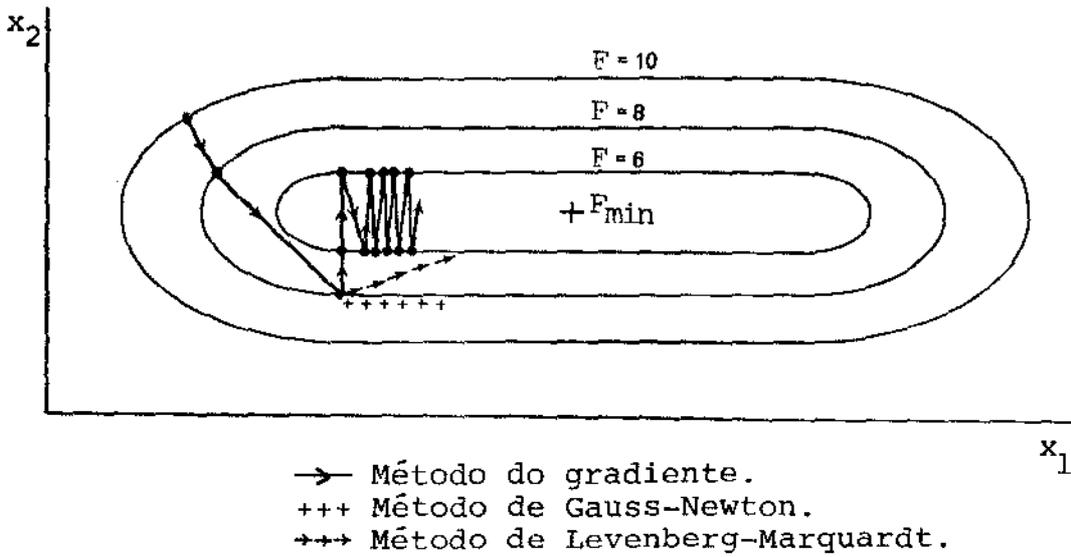


FIGURA 5

Consideremos a equação

$$(G + \lambda I)p = g$$

onde λI é uma matriz diagonal, $\lambda \geq 0$. Observe que $\lambda = 0$ recai no método de Gauss-Newton. Pode-se mostrar também que $\lambda \rightarrow \infty$ corresponde ao método do gradiente [6] e [18].

Como podemos perceber o parâmetro λ é que determina no método de Marquardt a sua direção. Marquardt sugeriu a estra-

tégia seguinte para escolha de λ .

Seja $\gamma > 1$ e $\lambda^{(r-1)}$ o valor de λ na iteração anterior. Inicialmente faça $\lambda = 10^{-2}$. Calcule $F(\lambda^{(r-1)})$ e $F(\lambda^{(r-1)}/\gamma)$. Três condições controlam a escolha de λ :

1. Se $F(\lambda^{(r-1)}/\gamma) \leq F^{(r)}$, faça $\lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)}/\gamma$.
2. Se $F(\lambda^{(r-1)}/\gamma) > F^{(r)}$ e $F(\lambda^{(r-1)}) \leq F^{(r)}$, faça $\lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)}$.
3. Se $F(\lambda^{(r-1)}/\gamma) > F^{(r)}$ e $F(\lambda^{(r-1)}) > F^{(r)}$, faça $\lambda^{(r)} = \lambda^{(r-1)} \cdot \gamma^\theta$, onde θ é o menor inteiro positivo que satisfaz $F(\lambda^{(r-1)} \cdot \gamma^\theta) \leq F^{(r)}$.

Através deste processo uma vizinhança factível é obtida e a convergência é alcançada quando:

$$\frac{|p_j^{(r)}|}{\rho + |x_j^{(r)}|} < \epsilon$$

para todo j , e ρ geralmente é tomado igual a 10^{-3} .

Porém, segundo Fletcher [6] esta estratégia é pouco eficiente e uma modificação é sugerida. Tal modificação é similar a de Marquardt, consistindo em aumentar ou reduzir λ multiplicando por γ ou $1/\gamma$, conforme a necessidade, para obter $F(x^{(r)} + p) < F(x^{(r)})$. O critério utilizado para determinar quando λ deve ser aumentado ou reduzido consiste em se fazer a razão Q

entre a redução real da soma dos quadrados $F(x^{(r)}) - F(x^{(r)} + p)$ e a redução estimada da soma dos quadrados pelo modelo linearizado. Logo, se $\psi(x^{(r)})$ representa a soma estimada dos quadrados, obtemos a redução estimada pela fórmula

$$\psi(x^{(r)}) - \psi(x^{(r)} + p) = -2p^t R (\bar{f}_i - f_i) - p^t G p$$

onde Q é dado pela fórmula

$$Q = \frac{F(x^{(r)}) - F(x^{(r)} + p)}{\psi(x^{(r)}) - \psi(x^{(r)} + p)}$$

Se Q é um valor próximo de 1, λ é reduzido e se Q é um valor próximo ou menor que zero, λ é aumentado. Na prática, entretanto, foi observado que, para valores intermediários, seria melhor manter o valor de λ para a próxima iteração. Assim, decidiu-se escolher constantes arbitrárias ρ e σ tais que $0 < \rho < \sigma < 1$ e reduzir λ se $Q > \sigma$ e aumentar λ se $Q < \rho$. Os valores de ρ e σ recomendados por Fletcher são $\rho = 0.25$ e $\sigma = 0.75$.

O método para aumentar λ é similar ao usado por Marquardt, multiplicando λ por γ , mas com a diferença de que o fator γ não é fixo. Foi observado, na prática, que nas primeiras iterações o valor de $\gamma = 2$ era adequado, entretanto quando λ era pequeno, um fator grande, dito $\gamma = 10$, era necessário. Assim, decidiu-se escolher um fator γ entre 2 e 10. Devido ao fato de que, para valores grandes de λ , crescer λ para $\gamma\lambda$ corresponde aproximadamente a reduzir p para p/γ , e como é possível estimar uma correção ótima Δp na direção p pela fórmula

$$\alpha = 1 / (2 - (F(x^{(r)} + p) - F(x^{(r)})) / p^t v^{(r)}) ,$$

o fator $\gamma = 1/\alpha$ foi escolhido para aumentar λ . Este fator é substituído por 2 ou 10 conforme seja menor que 2 ou maior que 10, respectivamente.

Para reduzir λ , Fletcher usa a mesma idéia de Marquardt, multiplicando λ por $1/\gamma$, mas usando $\gamma = 2$ e definindo adicionalmente um valor λ_c tal que qualquer valor reduzido $\lambda < \lambda_c$ é substituído por $\lambda = 0$. O valor λ_c foi escolhido de modo a satisfazer

$$\|p(\lambda_c)\| / \|p^{(0)}\| = 1/2 .$$

Fletcher demonstra que uma estimativa deste λ_c pode ser encontrada pela fórmula

$$\lambda_c = 1 / \|A^{-1}\| .$$

Como o cálculo de λ_c exige a avaliação de A^{-1} , o que é dispendioso, Fletcher propõe que λ_c seja recalculado somente quando for necessário crescer λ de zero para algum número positivo. Isto evita o cálculo repetido de λ_c na estratégia de redução, como também fornece o uso da estratégia de crescimento, quando $\lambda = 0$ na iteração anterior.

Em resumo podemos descrever a estratégia de Fletcher como segue:

1. Inicie com $\lambda = 0$.
2. Resolva $(A + \lambda I)p = v$ para p e avalie $F' = F(x + p)$.

3. Calcule Q .
4. Se $Q > \rho$, calcule α e faça $\gamma = 1/\alpha$ ($2 \leq \gamma \leq 10$). Se $\lambda = 0$, calcule λ_c e faça $\lambda = (\gamma/2) \cdot \lambda_c$. Em caso contrário, faça $\lambda = \gamma\lambda$.
5. Se $\rho \leq Q \leq \sigma$, mantenha o valor de λ da iteração anterior.
6. Se $Q > \sigma$, faça $\lambda = \lambda/2$.
Se $\lambda < \lambda_c$, faça $\lambda = 0$.
7. Se $F' < F(x)$, faça $x = x+p$ e recalcule A e v . Em caso contrário volte ao passo 2.

A equação $(A + \lambda I)p = v$ pode ser alternativamente substituída pela equação

$$(A + \lambda D)p = v$$

onde D é uma matriz diagonal, cujos elementos D_{ii} são os elementos da diagonal principal da matriz A . Ball [28] mostrou que a substituição da matriz I por D , como definida acima, é exatamente equivalente ao escalonamento proposto por Marquardt para melhorar os aspectos numéricos dos processos computacionais. Marquardt define a matriz escalada A^* e o vetor escalado v^* como segue

$$A^* = (a_{ij}^*) = (\epsilon_i \epsilon_j a_{ij})$$

$$v^* = (v_j^*) = (\epsilon_j v_j)$$

onde $\epsilon_j = (a_{jj})^{-1/2}$ é o fator escalar. Em virtude desta mudança de escala, os elementos do vetor p são dados por

$$p_j = \epsilon_j p_j^*$$

onde p^* é a solução de

$$(A^* + \lambda I)p^* = v^* .$$

Na verdade, a matriz D pode ser tomada como qualquer matriz diagonal com $D_{ii} > 0$ para todo i . Fletcher usa na implementação de sua estratégia a matriz D como a diagonal de A , avaliada no ponto inicial, embora deixe como opção ao usuário a utilização de $D = I$ ou outra matriz diagonal qualquer. Um estudo mais detalhado na escolha da matriz D é dado por Moré, J. na referência [20].

3.3) APLICAÇÃO AO PROBLEMA:

Para aplicarmos o método de Marquardt necessitamos das derivadas parciais do modelo e de uma estimativa inicial dos parâmetros com o propósito de obter a matriz $R^t R$ e o vetor g .

A estimativa inicial para o problema foi obtida a partir do método de Manificier, Gasiot e Fillard (Capítulo II) e de algumas aproximações decorrentes da anterior. As derivadas parciais do modelo em relação aos parâmetros n_1 , k_1 e d foram obtidas, mas devido ao fato de serem muito extensas não as colocamos neste trabalho.

CAPÍTULO IV

O MÉTODO DE NELDER-MEAD

4.1) INTRODUÇÃO:

Em muitos problemas onde devemos estimar parâmetros não lineares a obtenção das derivadas analíticas nem sempre são fáceis de se conseguir. Devido a este fato existem algoritmos que não necessitam de derivadas analíticas e nem de derivadas aproximadas numericamente. Um exemplo desta situação é o método de Nelder-Mead que apresentaremos a seguir, no qual somente avaliações da função são necessárias.

Este método, também conhecido como Método Simplex, foi primeiramente descrito por Himsworth, Spendley e Hext [26] e posteriormente desenvolvido por Nelder e Mead [23].

4.2) O MÉTODO:

Um conjunto de $n + 1$ pontos em um espaço n -dimensional forma um simplex.

A idéia central do método é que podemos facilmente formar um novo simplex, a partir do atual, pela reflexão de um ponto no hiperplano construído através dos pontos restantes, Figura 6.

Se nós escolhermos para este fim o vértice do simplex no qual a função é maior, nós podemos esperar que para o vértice refletido o valor da função seja menor. Se isto ocorre então podemos continuar o processo e atingir o simplex final no qual um mínimo é obtido.

Nelder e Mead sugeriram uma aproximação mais flexível no qual o simplex pode ser alterado tanto em tamanho como em geometria. Com isto perdemos na regularidade dos simplex mas ganhamos com a possibilidade deles acomodarem-se ao comportamento local da função objetivo.

Vamos considerar a seguinte notação:

1. x_h - vértice correspondente a $F(x_h) = \max_i F(x_i)$,
 $i = 1, 2, \dots, n+1$.
2. x_l - vértice correspondente a $F(x_l) = \min_i F(x_i)$,
 $i = 1, 2, \dots, n+1$.
3. x_0 - centróide dos x_i , $i \neq h$, isto é: $x_0 = \frac{1}{n} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq h}}^{n+1} x_i$.

Os três passos usados no método são:

- REFLEXÃO: onde x_h é substituído por $x_r = (1 + \alpha)x_0 - \alpha x_h$,
 $\alpha > 0$ é um parâmetro convenientemente escolhido (coeficiente de reflexão).

- EXPANSÃO: x_r é expandido na direção ao longo da qual espera-se uma melhora do valor da função

$$x_E = \gamma x_r + (1 - \gamma) x_0 .$$

O coeficiente de expansão $\gamma > 1$ é escolhido convenientemente.

- CONTRAÇÃO: pelo qual nós contraímos o simplex,

$$x_c = \beta x_h + (1 - \beta) x_0 ,$$

onde o coeficiente de contração é escolhido tal que $0 < \beta < 1$.

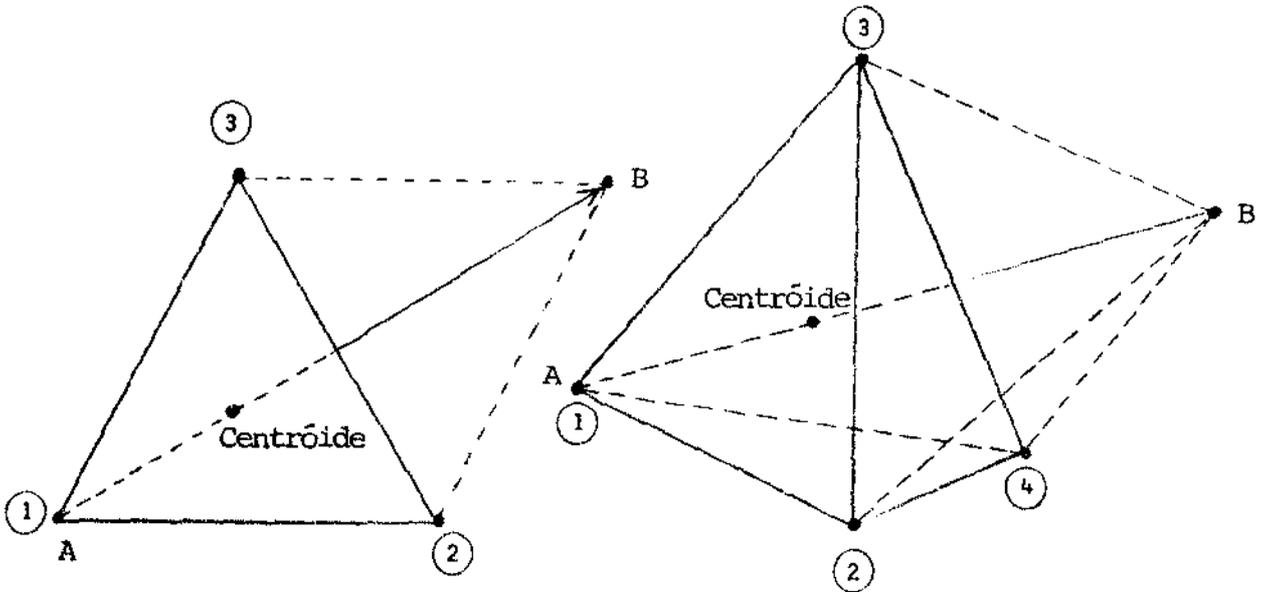


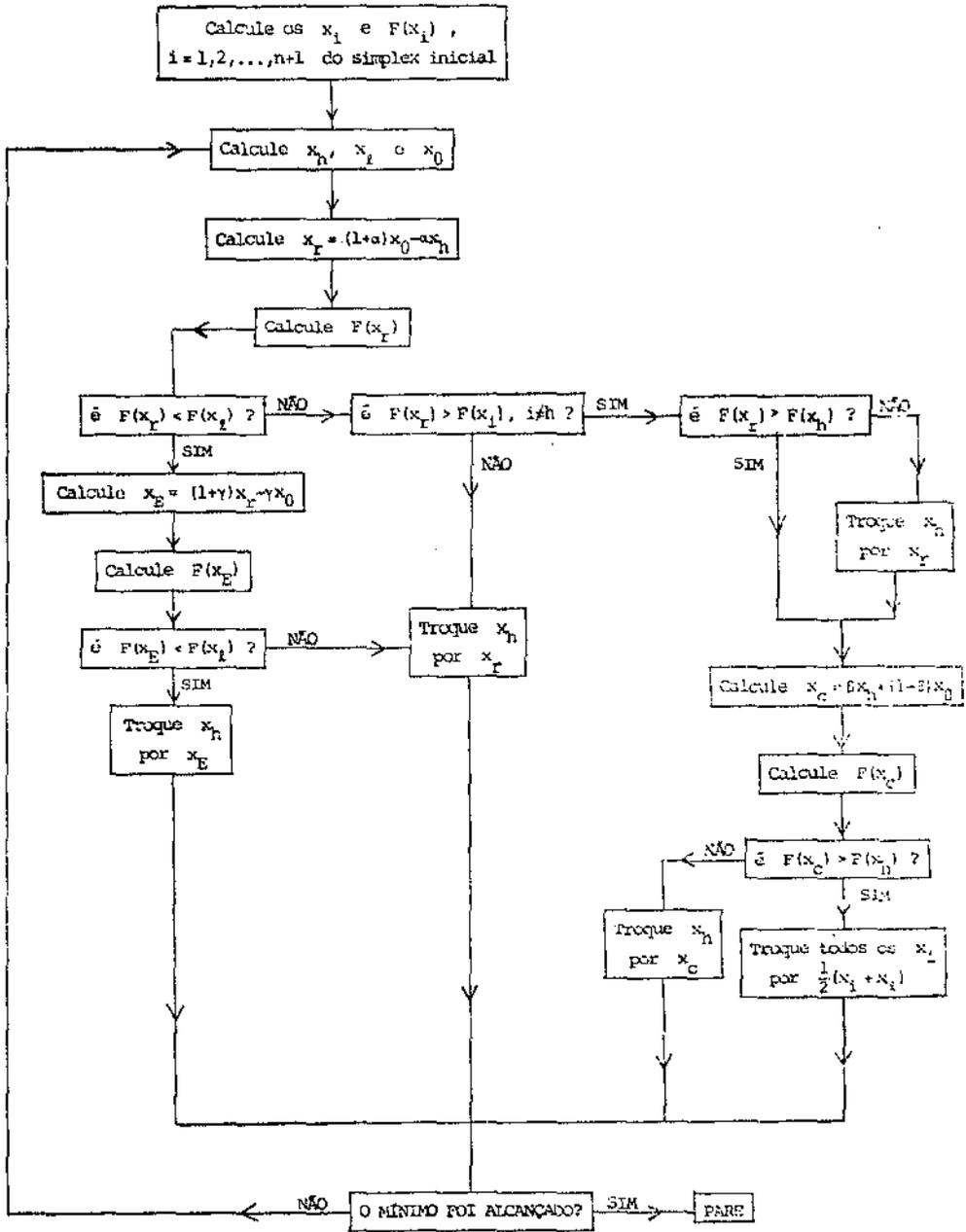
FIGURA 6 - Exemplos de um simplex.

O esquema do método é apresentado no fluxograma da Fi gura 7.

O critério de parada sugerido por Nelder e Mead é:

$$\left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n+1} (F(x_i) - F(x_0))^2 \right\}^{1/2} < \epsilon ,$$

onde ϵ é um número pequeno.



Fluxuograma do Método Nelder-Mead

FIGURA 7

4.3) APLICAÇÃO AO PROBLEMA:

Na aplicação do método de Nelder-Mead ao nosso problema consideramos uma função objetivo na qual aparecem os termos provenientes das equações (1.3.6), (1.3.7) e (1.3.9).

Chamando

$$F_1 = R_1 \text{ medido} - R_1 \text{ calculado}$$

$$F_2 = R_2 \text{ medido} - R_2 \text{ calculado}$$

$$F_3 = T \text{ medido} - T \text{ calculado}$$

esta função objetivo será:

$$F = F_1^2 + F_2^2 + F_3^2$$

Usando aproximações iniciais do mínimo fornecidas pelo método de Manificier, Gasiot e Fillard (Capítulo II) aplicamos o método de Nelder-Mead. Os resultados estão apresentados no Capítulo V.

CAPÍTULO V

EXPERIÊNCIAS NUMÉRICAS

5.1) INTRODUÇÃO:

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados numéricos obtidos a partir da aplicação dos algoritmos apresentados nos capítulos III e IV, à amostras em pesquisa pelo Grupo de Conversão Fotovoltaica da UNICAMP.

Devemos levar em conta que devido ao problema de múltiplas soluções para o sistema não linear de equações, tivemos que obter uma aproximação inicial coerente com os valores experimentais. Tal aproximação foi alcançada a partir do método desenvolvido por Manificier, Gasiot e Fillard, apresentado no capítulo II.

Nos cálculos realizados admitimos como dados os valores de

- n_0 - Índice de refração ao ar;
- n_2 - Índice de refração do substrato em uso;
- R_1 - Reflexão da luz pelo lado do filme;
- R_2 - Reflexão da luz pelo lado do substrato;
- T - Transmissão da luz;
- λ - Comprimento de onda da luz.

Os valores de R_1 , R_2 e T foram obtidos a partir dos gráficos experimentais.

5.2) RESULTADOS NUMÉRICOS:

Visando melhor entendimento apresentaremos os cálculos realizados em forma de oito tabelas, 1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B. Assim as tabelas 1A e 1B se referem à primeira amostra utilizada; 1A é obtida da aplicação do método de Levenberg-Marquardt e 1B do método de Nelder-Mead. Analogamente construímos as outras tabelas.

Para a tabela 1A e 1B levamos em consideração $n_0 = 1$. e $n_2 = 1.46$ (índice de refração do quartzo).

Nestes experimentos foram usados como aproximação inicial de n_1 , k_1 e d :

- i. Os valores obtidos da aplicação do método de Manificier, Gasiot e Fillard;
- ii. Um valor médio de d , obtido com a variação do comprimento de onda λ , e os valores de n_1 e k_1 usados em i ;
- iii. Valores arbitrariamente escolhidos.

Em todas as tabelas identificamos as aproximações iniciais i, ii e iii, através dos dígitos 1, 2 e 3 respectivamente, apresentados na primeira coluna relativa às aproximações iniciais.

Das tabelas 1A e 1B observamos que melhores resultados foram obtidos a partir de i e ii. Com relação aos dois métodos usados observamos que apesar dos resultados serem fisicamente viáveis, percebeu-se que o método de Levenberg-Marquardt é mais rápido do que o de Nelder-Mead. Esta observação está baseada no número de iterações necessárias em cada um dos métodos. Não apresentamos estes números na tabela para não torná-la mais extensa.

No método de Nelder-Mead o número máximo de avaliações foi quase sempre atingido o que torna a execução um pouco mais lenta. O tempo de computação é desprezível na maior parte dos testes realizados.

As tabelas 2A e 2B se referem à segunda amostra depositada sobre o mesmo substrato utilizado nas medições anteriores.

A aplicação do método de Levenberg-Marquardt forneceu alguns resultados fora da região fisicamente aceitável. Por exemplo em alguns casos o índice de refração do filme foi menor que um. Mas novamente no método de Nelder-Mead atingiu-se um número muito elevado de avaliações em vários casos testados. Observamos pelos resultados uma leve vantagem a favor do método de Nelder-Mead, uma vez que os resultados obtidos na sua aplicação são mais consistentes com o problema físico.

Os dados apresentados nas tabelas 3A e 3B foram calculados tomando como base uma terceira amostra fabricada na França. Ainda neste caso o substrato é o mesmo dos casos anteriores.

Temos uma nova situação com a presença de problemas mais sérios. A incidência de resultados fisicamente absurdos é maior sugerindo a influência do comprimento de onda e da espessura, relativamente bem superiores aos anteriores, na instabilidade do método numérico.

Nas tabelas 3A e 3B apresentamos somente o que de melhor foi obtido.

Para estes casos o método de Levenberg-Marquardt leva ligeira vantagem sobre o segundo método, uma vez que sua precisão é pouco melhor.

Finalmente nas tabelas 4A e 4B onde o substrato utilizado foi o vidro com índice de refração $n_2 = 1.5$, observamos novos absurdos causados por problemas numéricos.

Nestas duas tabelas finais a aplicação do método de Nelder-Mead causou problemas numéricos menos sérios que o método de Levenberg-Marquardt.

Nas tabelas 1C, 1D, 2C, 2D, 3C, 3D, 4C e 4D são apresentados os erros relativos dos valores de R_1 , R_2 e T obtidos com a aplicação dos algoritmos.

Nestes cálculos

$$\Delta R_1 = \left| \frac{R_1 - \bar{R}_1}{R_1} \right|$$

sendo:

R_1 - valor medido

\bar{R}_1 - valor calculado.

Analogamente foram obtidos os valores de ΔR_2 e ΔT .

Devemos salientar que todos os resultados obtidos foram realizados com a ajuda das subrotinas da referência [11] e E04GAF da NAG [22] relacionada com o método de Levenberg-Marquardt. E o computador foi o PDP-10 da UNICAMP.

| θ $\lambda(\text{Å})$ | K_1 | R_2 | T | Tipo de Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | F^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | F^* |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|---------------------|-----------|-----------------|---------------------|-------------------------|----------|-----------------|----------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | $d^0(\text{Å})$ | | n_1^* | k_1^* | $d^*(\text{Å})$ | |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 1 | 1.967754 | 0.017565 | 4053.702 | 32×10^{-4} | 1.963486 | 0.018799 | 3926.979 | 16×10^{-5} |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 2 | 1.967754 | 0.017565 | 4119.000 | 92×10^{-4} | 1.963517 | 0.018799 | 3926.978 | 16×10^{-5} |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 3 | 1.500000 | 0.020000 | 3500.000 | 47×10^{-3} | 1.963513 | 0.018799 | 3926.981 | 196×10^{-6} |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 3 | 2.200000 | 0.015000 | 4500.000 | 14×10^{-3} | 1.958359 | 0.014655 | 5028.450 | 17×10^{-5} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 1 | 1.947782 | 0.0128759 | 4689.628 | 26×10^{-3} | 1.639825 | 0.007492 | 5368.754 | 2×10^{-8} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 2 | 1.947782 | 0.0128759 | 4119.000 | 64×10^{-5} | 1.639769 | 0.007492 | 5368.883 | 2×10^{-6} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 3 | 1.500000 | 0.020000 | 4400.000 | 65×10^{-4} | 1.631281 | 0.010451 | 4006.786 | 10^{-9} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 3 | 2.100000 | 0.010000 | 3500.000 | 16×10^{-4} | 1.668780 | 0.010315 | 4048.034 | 10^{-9} |
| 5530 | 0.167 | 0.165 | 0.733 | 1 | 1.947782 | 0.0128759 | 4689.628 | 46×10^{-3} | 1.971376 | 0.006330 | 6789.987 | 59×10^{-6} |
| 5530 | 0.167 | 0.165 | 0.733 | 2 | 1.947782 | 0.0128759 | 4119.000 | 10^{-2} | 1.986308 | 0.011316 | 3821.072 | 56×10^{-6} |
| 5530 | 0.167 | 0.165 | 0.733 | 3 | 1.600000 | 0.020000 | 5000.000 | 39×10^{-3} | 0.655835 | 0.051306 | 1201.276 | 10^{-9} |
| 5860 | 0.167 | 0.165 | 0.733 | 3 | 2.200000 | 0.015000 | 3500.000 | 97×10^{-4} | 1.966291 | 0.011316 | 3821.066 | 56×10^{-6} |

TABELA 1A

| λ^0 (Å) | R_1 | R_2 | T | Tipo da Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | r^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | r^* |
|--------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|---------------------|-----------|-----------|---------------------|-------------------------|----------|-----------|----------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | d^0 (Å) | | n_1^* | k_1^* | d^* (Å) | |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 1 | 1.967754 | 0.017565 | 4053.702 | 32×10^{-4} | 1.963486 | 0.018799 | 3926.979 | 16×10^{-5} |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 2 | 1.967754 | 0.017565 | 4119.000 | 92×10^{-4} | 1.963517 | 0.018799 | 3926.978 | 16×10^{-5} |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 3 | 1.500000 | 0.020000 | 3500.000 | 47×10^{-3} | 1.973026 | 0.026182 | 2831.039 | 162×10^{-6} |
| 4325 | 0.168 | 0.160 | 0.658 | 3 | 2.200000 | 0.010000 | 4500.000 | 14×10^{-3} | 1.958359 | 0.014655 | 5028.450 | 17×10^{-5} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 1 | 1.947782 | 0.0118759 | 4689.628 | 26×10^{-3} | 1.639825 | 0.007492 | 5568.754 | 2×10^{-8} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 2 | 1.947782 | 0.0118759 | 4119.000 | 64×10^{-5} | 1.639769 | 0.007492 | 5568.628 | 2×10^{-8} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 3 | 1.500000 | 0.020000 | 4400.000 | 65×10^{-4} | 1.631281 | 0.010451 | 4000.786 | 10^{-9} |
| 5060 | 0.079 | 0.070 | 0.830 | 3 | 2.100000 | 0.010000 | 3500.000 | 16×10^{-4} | 1.668780 | 0.010335 | 4048.034 | 10^{-9} |
| 5880 | 0.187 | 0.185 | 0.733 | 1 | 1.947782 | 0.0118759 | 4689.628 | 46×10^{-3} | 1.976577 | 0.008122 | 5301.917 | 58×10^{-6} |
| 5880 | 0.187 | 0.185 | 0.733 | 2 | 1.947782 | 0.0118759 | 4119.000 | 10^{-2} | 1.986308 | 0.011316 | 3821.072 | 56×10^{-6} |
| 5880 | 0.187 | 0.185 | 0.733 | 3 | 1.600000 | 0.020000 | 5000.000 | 39×10^{-3} | 1.986370 | 0.011316 | 3821.094 | 56×10^{-6} |
| 5880 | 0.187 | 0.185 | 0.733 | 3 | 2.200000 | 0.015000 | 3500.000 | 97×10^{-4} | 1.986263 | 0.011316 | 3821.058 | 56×10^{-6} |

TABELA 1B

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 5060 | 0.000 | 0.014 | 0.000 |
| 5060 | 0.000 | 0.014 | 0.000 |
| 5060 | 0.000 | 0.014 | 0.001 |
| 5060 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5880 | 0.032 | 0.027 | 0.000 |
| 5880 | 0.026 | 0.027 | 0.000 |
| 5880 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5880 | 0.026 | 0.027 | 0.000 |

TABELA 1C

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 4325 | 0.053 | 0.056 | 0.0015 |
| 5060 | 0.000 | 0.014 | 0.000 |
| 5060 | 0.000 | 0.014 | 0.000 |
| 5060 | 0.012 | 0.014 | 0.001 |
| 5060 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5880 | 0.026 | 0.032 | 0.000 |
| 5880 | 0.026 | 0.027 | 0.000 |
| 5880 | 0.026 | 0.027 | 0.000 |
| 5880 | 0.026 | 0.027 | 0.000 |

TABELA 1D

| λ (Å) | R_1 | R_2 | T | Tipo da Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | F^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | F^* |
|---------------|-------|-------|-------|-----------------------------|---------------------|----------|-----------|---------------------|-------------------------|----------|-----------|---------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | d^0 (Å) | | n_j^* | k_j^* | d^* (Å) | |
| 3050 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 1 | 1.699763 | 0.005000 | 13117.860 | 21×10^{-4} | 1.626543 | 0.004199 | 18864.688 | 20×10^{-5} |
| 3050 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 2 | 1.699783 | 0.005000 | 14369.470 | 57×10^{-5} | 1.627392 | 0.005204 | 15223.717 | 20×10^{-5} |
| 3050 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 3 | 1.700000 | 0.006000 | 13500.000 | 76×10^{-5} | 1.627821 | 0.005655 | 14010.496 | 20×10^{-5} |
| 3050 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 3 | 1.700000 | 0.004000 | 14000.000 | 98×10^{-4} | 0.895711 | 0.004259 | 18603.520 | 23×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 1 | 1.739783 | 0.005427 | 14503.610 | 22×10^{-4} | 1.613478 | 0.004363 | 15463.142 | 12×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 2 | 1.739783 | 0.005427 | 14369.470 | 47×10^{-4} | 0.900575 | 0.005211 | 12970.402 | 14×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 3 | 1.800000 | 0.006000 | 15000.000 | 14×10^{-3} | 0.904539 | 0.002704 | 24940.661 | 15×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 3 | 1.800000 | 0.006000 | 14000.000 | 63×10^{-4} | 1.612160 | 0.003239 | 20819.378 | 12×10^{-5} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 1 | 1.771299 | 0.004704 | 14920.140 | 22×10^{-4} | 1.596078 | 0.004137 | 14412.269 | 32×10^{-6} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 2 | 1.771299 | 0.004704 | 14369.470 | 78×10^{-4} | 1.594961 | 0.002915 | 20442.118 | 33×10^{-6} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 3 | 1.800000 | 0.006000 | 14000.000 | 16×10^{-3} | 1.596975 | 0.004620 | 12906.796 | 32×10^{-6} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 3 | 1.500000 | 0.004000 | 15500.000 | 17×10^{-4} | 1.596066 | 0.004137 | 14412.331 | 32×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 1 | 1.812626 | 0.005260 | 11651.550 | 11×10^{-4} | 1.585408 | 0.003909 | 12947.649 | 31×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 2 | 1.812626 | 0.005260 | 14369.470 | 15×10^{-3} | 1.282427 | 0.003839 | 16889.757 | 19×10^{-4} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 3 | 1.700000 | 0.006000 | 14000.000 | 39×10^{-4} | 0.918266 | 0.003179 | 15910.626 | 68×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 3 | 1.900000 | 0.006000 | 15500.000 | 69×10^{-4} | 1.594266 | 0.003452 | 14654.418 | 31×10^{-6} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 1 | 1.729377 | 0.005776 | 14406.850 | 12×10^{-3} | 1.855634 | 0.005375 | 13653.051 | 10^{-9} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 2 | 1.729377 | 0.005776 | 14369.470 | 14×10^{-3} | 1.894760 | 0.005353 | 13710.462 | 10^{-9} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 3 | 1.600000 | 0.004000 | 14000.000 | 29×10^{-3} | 1.845408 | 0.008964 | 8189.426 | 10^{-9} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 3 | 1.800000 | 0.004000 | 15000.000 | 14×10^{-3} | 1.856870 | 0.004977 | 14746.159 | 10^{-9} |
| 4320 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 1 | 1.750128 | 0.005172 | 14329.570 | 19×10^{-3} | 2.026973 | 0.004760 | 13085.834 | 10^{-9} |
| 4320 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 2 | 1.750128 | 0.005172 | 14369.470 | 17×10^{-3} | 2.026973 | 0.004760 | 13085.835 | 10^{-9} |
| 4320 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 3 | 1.850000 | 0.006000 | 13500.000 | 19×10^{-3} | 2.026972 | 0.004760 | 13085.840 | 10^{-9} |
| 4320 | 0.140 | 0.115 | 0.716 | 3 | 1.600000 | 0.006000 | 15500.000 | 20×10^{-3} | 2.055714 | 0.009862 | 6319.055 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 1 | 1.789702 | 0.005118 | 12656.710 | 26×10^{-3} | 1.970806 | 0.005058 | 10708.954 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 2 | 1.789702 | 0.005118 | 14369.470 | 20×10^{-3} | 2.035732 | 0.004048 | 13380.866 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 3 | 1.850000 | 0.004000 | 16000.000 | 89×10^{-5} | 2.033171 | 0.003698 | 14645.000 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 3 | 1.600000 | 0.006000 | 14000.000 | 22×10^{-3} | 1.970806 | 0.005058 | 10708.954 | 10^{-9} |

TABELA 2A

| λ^0 (Å) | R_1 | R_2 | T | Tipo da Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | F^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | F^* |
|-----------------|-------|-------|-------|-----------------------------|---------------------|----------|-----------|---------------------|-------------------------|----------|-----------|---------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | d^0 (Å) | | n_1^* | k_1^* | d^* (Å) | |
| 3950 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 1 | 1.699783 | 0.005005 | 18117.860 | 21×10^{-4} | 1.626543 | 0.004199 | 18864.888 | 20×10^{-5} |
| 3950 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 2 | 1.699783 | 0.005005 | 14369.470 | 57×10^{-5} | 1.627392 | 0.005204 | 15223.717 | 20×10^{-5} |
| 3950 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 3 | 1.700000 | 0.006000 | 13500.000 | 76×10^{-5} | 1.627821 | 0.005655 | 14010.496 | 20×10^{-5} |
| 3950 | 0.067 | 0.066 | 0.716 | 3 | 1.700000 | 0.004000 | 14000.000 | 98×10^{-4} | 1.627394 | 0.005204 | 15223.733 | 20×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 1 | 1.739783 | 0.005427 | 14503.610 | 22×10^{-4} | 1.613478 | 0.004363 | 15463.142 | 12×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 2 | 1.739783 | 0.005427 | 14369.470 | 47×10^{-4} | 1.613044 | 0.004015 | 16801.663 | 12×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 3 | 1.800000 | 0.006000 | 15000.000 | 14×10^{-3} | 1.612683 | 0.003719 | 18140.534 | 12×10^{-5} |
| 4320 | 0.066 | 0.065 | 0.760 | 3 | 1.800000 | 0.006000 | 14000.000 | 63×10^{-4} | 1.613493 | 0.004363 | 15462.989 | 12×10^{-5} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 1 | 1.771299 | 0.004704 | 14920.140 | 22×10^{-4} | 1.595384 | 0.003745 | 15918.721 | 33×10^{-6} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 2 | 1.771299 | 0.004704 | 14369.470 | 78×10^{-4} | 1.595364 | 0.003745 | 15918.746 | 33×10^{-6} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 3 | 1.800000 | 0.006000 | 14000.000 | 16×10^{-3} | 1.595373 | 0.003745 | 15918.699 | 33×10^{-6} |
| 4810 | 0.065 | 0.060 | 0.796 | 3 | 1.500000 | 0.004000 | 15500.000 | 17×10^{-4} | 1.595373 | 0.003745 | 15918.699 | 33×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 1 | 1.812626 | 0.005260 | 11651.550 | 11×10^{-4} | 1.585408 | 0.003909 | 12947.649 | 31×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 2 | 1.812626 | 0.005260 | 14369.470 | 15×10^{-3} | 1.583369 | 0.003091 | 16362.724 | 31×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 3 | 1.700000 | 0.006000 | 14000.000 | 39×10^{-4} | 1.584267 | 0.003452 | 14654.403 | 31×10^{-6} |
| 5415 | 0.062 | 0.060 | 0.830 | 3 | 1.900000 | 0.006000 | 15500.000 | 69×10^{-4} | 1.582647 | 0.002798 | 18072.259 | 32×10^{-6} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 1 | 1.729377 | 0.005776 | 14406.850 | 12×10^{-3} | 1.894768 | 0.005353 | 13710.413 | 10^{-9} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 2 | 1.729377 | 0.005776 | 14369.470 | 14×10^{-3} | 1.855633 | 0.005376 | 13653.056 | 10^{-9} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 3 | 1.600000 | 0.004000 | 14000.000 | 29×10^{-3} | 1.854207 | 0.005844 | 12560.031 | 10^{-9} |
| 4099 | 0.131 | 0.104 | 0.690 | 3 | 1.800000 | 0.004000 | 15000.000 | 14×10^{-3} | 1.855636 | 0.005376 | 13653.035 | 10^{-9} |
| 4520 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 1 | 1.750128 | 0.005172 | 14329.570 | 19×10^{-3} | 2.026973 | 0.004760 | 13085.834 | 10^{-9} |
| 4520 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 2 | 1.750128 | 0.005172 | 14369.470 | 17×10^{-3} | 2.026973 | 0.004760 | 13085.835 | 10^{-9} |
| 4520 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 3 | 1.850000 | 0.006000 | 13500.000 | 19×10^{-3} | 1.972857 | 0.004817 | 12931.961 | 10^{-9} |
| 4520 | 0.140 | 0.115 | 0.718 | 3 | 1.600000 | 0.006000 | 15500.000 | 20×10^{-3} | 1.972855 | 0.004817 | 12931.976 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 1 | 1.789702 | 0.005118 | 12656.710 | 26×10^{-3} | 1.974415 | 0.004524 | 11973.041 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 2 | 1.789702 | 0.005118 | 14369.470 | 20×10^{-3} | 1.977368 | 0.004092 | 13237.447 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 3 | 1.850000 | 0.004000 | 16000.000 | 89×10^{-5} | 1.981888 | 0.003435 | 15767.119 | 10^{-9} |
| 5080 | 0.150 | 0.130 | 0.739 | 3 | 1.600000 | 0.006000 | 13000.000 | 22×10^{-3} | 1.970806 | 0.005058 | 10708.956 | 10^{-9} |

TABELA 2B

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 3950 | 0.134 | 0.166 | 0.000 |
| 3950 | 0.134 | 0.166 | 0.000 |
| 3950 | 0.134 | 0.166 | 0.000 |
| 3950 | 0.179 | 0.151 | 0.001 |
| 4320 | 0.106 | 0.123 | 0.000 |
| 4320 | 0.136 | 0.123 | 0.000 |
| 4320 | 0.136 | 0.123 | 0.000 |
| 4320 | 0.106 | 0.123 | 0.000 |
| 4810 | 0.046 | 0.083 | 0.000 |
| 4810 | 0.061 | 0.083 | 0.000 |
| 4810 | 0.046 | 0.083 | 0.000 |
| 4810 | 0.046 | 0.083 | 0.000 |
| 5415 | 0.048 | 0.066 | 0.000 |
| 5415 | 0.483 | 0.516 | 0.002 |
| 5415 | 0.096 | 0.083 | 0.000 |
| 5415 | 0.048 | 0.066 | 0.000 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4099 | 0.007 | 0.009 | 0.001 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.007 | 0.000 | 0.000 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

TABELA 2C

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 3950 | 0.141 | 0.155 | 0.001 |
| 3950 | 0.141 | 0.154 | 0.001 |
| 3950 | 0.141 | 0.154 | 0.001 |
| 3950 | 0.141 | 0.156 | 0.001 |
| 4320 | 0.115 | 0.121 | 0.000 |
| 4320 | 0.115 | 0.121 | 0.000 |
| 4320 | 0.115 | 0.121 | 0.000 |
| 4320 | 0.115 | 0.121 | 0.000 |
| 4810 | 0.061 | 0.068 | 0.000 |
| 4810 | 0.061 | 0.068 | 0.000 |
| 4810 | 0.061 | 0.068 | 0.000 |
| 4810 | 0.061 | 0.068 | 0.000 |
| 5415 | 0.062 | 0.066 | 0.000 |
| 5415 | 0.062 | 0.066 | 0.000 |
| 5415 | 0.062 | 0.066 | 0.000 |
| 5415 | 0.062 | 0.066 | 0.000 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4099 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 4520 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 5080 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

TABELA 2D

| λ^0 (Å) | R_1 | R_2 | T | Tipo da Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | F^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | F^* |
|-----------------|-------|-------|-------|-----------------------------|---------------------|----------|-----------|---------------------|-------------------------|----------|-----------|---------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | d^0 (Å) | | n_1^* | k_1^* | d^* (Å) | |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 1 | 3.096172 | 0.008646 | 15218.830 | 27×10^{-2} | 3.071536 | 0.009392 | 16156.331 | 12×10^{-6} |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 2 | 3.096172 | 0.008646 | 15607.395 | 13×10^{-3} | 3.071493 | 0.009392 | 16156.333 | 12×10^{-6} |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 3 | 3.000000 | 0.007000 | 17000.000 | 53×10^{-3} | 3.071532 | 0.009392 | 16156.333 | 12×10^{-6} |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 3 | 3.500000 | 0.005000 | 15000.000 | 54×10^{-2} | 3.071551 | 0.009392 | 16156.337 | 12×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 1 | 3.119280 | 0.007784 | 16165.700 | 17×10^{-3} | 10.302926 | 0.002039 | 4877.658 | 23×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 2 | 3.119280 | 0.007784 | 15607.395 | 62×10^{-3} | 11.141189 | 0.002075 | 4475.434 | 23×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 15000.000 | 19×10^{-2} | 12.888596 | 0.002428 | 3315.936 | 22×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 17000.000 | 12×10^{-3} | 10.162329 | 0.002038 | 4945.429 | 23×10^{-6} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 1 | 3.141332 | 0.007916 | 15021.350 | 44×10^{-2} | 3.537307 | 0.010477 | 13833.658 | 10^{-9} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 2 | 3.141332 | 0.007916 | 15607.395 | 10^{-2} | 3.537306 | 0.010477 | 13833.663 | 10^{-9} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 14000.000 | 3×10^{-3} | 3.522541 | 0.012392 | 11697.340 | 10^{-9} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 3 | 3.500000 | 0.010000 | 16000.000 | 4×10^{-2} | 3.548224 | 0.009073 | 15971.111 | 10^{-9} |

TABELA 3A

| λ^0 (Å) | R_1 | R_2 | T | Tipo da Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | F^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | ϵ^* |
|--------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|---------------------|----------|-----------|---------------------|-------------------------|----------|-----------|---------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | d^0 (Å) | | n_1^* | k_1^* | d^* (Å) | |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 1 | 3.096172 | 0.008646 | 15218.830 | 27×10^{-2} | 3.204839 | 0.009561 | 15218.881 | 17×10^{-6} |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 2 | 3.096172 | 0.008646 | 15607.395 | 13×10^{-3} | 3.071493 | 0.009392 | 16156.333 | 12×10^{-6} |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 3 | 3.000000 | 0.007000 | 17000.000 | 53×10^{-3} | 3.071532 | 0.009392 | 16156.333 | 12×10^{-6} |
| 13200 | 0.495 | 0.475 | 0.419 | 3 | 3.500000 | 0.005000 | 15000.000 | 54×10^{-2} | 3.071551 | 0.009392 | 16156.333 | 12×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 1 | 3.119280 | 0.007784 | 16165.700 | 17×10^{-3} | 3.138757 | 0.001762 | 16201.516 | 44×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 2 | 3.119280 | 0.007784 | 15607.395 | 62×10^{-3} | 8.340149 | 0.002066 | 5970.592 | 24×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 15000.000 | 19×10^{-2} | 2.917749 | 0.001999 | 15010.021 | 48×10^{-6} |
| 14300 | 0.156 | 0.138 | 0.823 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 17000.000 | 12×10^{-3} | 2.993340 | 0.001736 | 17008.682 | 47×10^{-6} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 1 | 3.141332 | 0.007916 | 15021.390 | 44×10^{-2} | 3.438686 | 0.010188 | 15025.963 | 43×10^{-8} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 2 | 3.141332 | 0.007916 | 15607.395 | 10^{-2} | 3.178320 | 0.010120 | 15636.610 | 12×10^{-7} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 14000.000 | 3×10^{-3} | 3.522541 | 0.012392 | 11697.340 | 10^{-9} |
| 15500 | 0.507 | 0.482 | 0.419 | 3 | 3.500000 | 0.010000 | 16000.000 | 4×10^{-2} | 3.539880 | 0.009067 | 16011.946 | 10^{-9} |

TABELA 3B

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 13200 | 0.004 | 0.006 | 0.000 |
| 13200 | 0.004 | 0.006 | 0.000 |
| 13200 | 0.004 | 0.006 | 0.000 |
| 13200 | 0.004 | 0.006 | 0.000 |
| 14300 | 0.025 | 0.014 | 0.001 |
| 14300 | 0.025 | 0.014 | 0.001 |
| 14300 | 0.025 | 0.014 | 0.001 |
| 14300 | 0.025 | 0.014 | 0.001 |
| 15500 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| 15500 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| 15500 | 0.000 | 0.112 | 0.002 |
| 15500 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

TABELA 3C

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 13200 | 0.006 | 0.004 | 0.000 |
| 13200 | 0.005 | 0.004 | 0.000 |
| 13200 | 0.005 | 0.004 | 0.000 |
| 13200 | 0.005 | 0.004 | 0.000 |
| 14300 | 0.038 | 0.028 | 0.001 |
| 14300 | 0.025 | 0.014 | 0.001 |
| 14300 | 0.034 | 0.028 | 0.001 |
| 14300 | 0.034 | 0.028 | 0.001 |
| 15500 | 0.001 | 0.000 | 0.000 |
| 15500 | 0.001 | 0.001 | 0.000 |
| 15500 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 15500 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

TABELA 3D

| λ_0 (Å) | R_1 | R_2 | T | Tipo da Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | F^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | F^* |
|--------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|---------------------|----------|-----------|---------------------|-------------------------|-----------|-----------|---------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | d^0 (Å) | | n_1^* | k_1^* | d^* (Å) | |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 1 | 3.054191 | 0.008647 | 13558.550 | 16×10^{-4} | 2.998494 | 0.011159 | 14138.933 | 44×10^{-7} |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 2 | 3.054191 | 0.008647 | 13304.783 | 5×10^{-2} | 2.998494 | 0.011159 | 14138.932 | 44×10^{-7} |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 3 | 3.000000 | 0.009000 | 13000.000 | 5×10^{-1} | 3.003463 | 0.016110 | 9807.076 | 43×10^{-7} |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 3 | 3.500000 | 0.005000 | 14000.000 | 35×10^{-3} | 2.996469 | 0.008535 | 18475.000 | 44×10^{-7} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 1 | 3.052639 | 0.007544 | 14241.370 | 3×10^{-2} | 4.215469 | 0.010274 | 10420.631 | 10^{-9} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 2 | 3.052639 | 0.007544 | 13304.783 | 5×10^{-3} | 3.980634 | 0.010703 | 16003.812 | 10^{-9} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 3 | 3.000070 | 0.008000 | 12000.000 | 5×10^{-2} | 3.952123 | 0.013128 | 8158.116 | 10^{-9} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 3 | 3.500000 | 0.005000 | 15000.000 | 34×10^{-2} | 4.215463 | 0.010274 | 10420.644 | 10^{-9} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 1 | 3.023960 | 0.009108 | 11878.150 | 21×10^{-2} | -1.789472 | -0.000506 | 49307.492 | 26×10^{-5} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 2 | 3.023960 | 0.009108 | 13304.783 | 7×10^{-2} | -0.170392 | -0.000198 | 47700.226 | 7×10^{-5} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 3 | 3.000000 | 0.005000 | 10000.000 | 38×10^{-2} | -1.798765 | -0.001178 | 21287.206 | 3×10^{-4} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 3 | 2.000000 | 0.010000 | 15000.000 | 23×10^{-3} | 1.803857 | 0.001512 | 16545.882 | 3×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 1 | 2.979786 | 0.008043 | 13541.060 | 11×10^{-2} | 1.809594 | 0.001636 | 21500.349 | 6×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 2 | 2.979786 | 0.008043 | 13304.783 | 20×10^{-2} | 1.800913 | 0.000269 | 13025.830 | 6×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 3 | 2.500000 | 0.006000 | 12000.000 | 6×10^{-2} | 1.812883 | 0.001999 | 17647.117 | 6×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 3 | 2.000000 | 0.005000 | 14000.000 | 21×10^{-3} | 0.892362 | 0.000048 | 15970.110 | 13×10^{-5} |

TABELA 4A

| $\lambda(\text{\AA})$ | R_1 | R_2 | T | Tipo de Aproximação Inicial | APROXIMAÇÃO INICIAL | | | P^0 | MELHOR PONTO ENCONTRADO | | | F^* |
|-----------------------|-------|-------|-------|-----------------------------|---------------------|----------|-------------------|---------------------|-------------------------|----------|-------------------|---------------------|
| | | | | | n_1^0 | k_1^0 | $d^0(\text{\AA})$ | | n_1^* | k_1^* | $d^*(\text{\AA})$ | |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 1 | 3.054191 | 0.008647 | 13558.550 | 16×10^{-4} | 2.998494 | 0.011159 | 14138.933 | 44×10^{-7} |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 2 | 3.054191 | 0.008647 | 13304.783 | 5×10^{-2} | 2.998494 | 0.011159 | 14138.932 | 44×10^{-7} |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 3 | 3.000000 | 0.009000 | 13000.000 | 5×10^{-1} | 3.187395 | 0.011461 | 12984.343 | 10^{-5} |
| 13000 | 0.470 | 0.445 | 0.439 | 3 | 3.500000 | 0.005000 | 14000.000 | 35×10^{-3} | 2.997257 | 0.009672 | 16307.002 | 4×10^{-6} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 1 | 3.052639 | 0.007544 | 14241.370 | 3×10^{-2} | 4.215469 | 0.010274 | 10420.631 | 10^{-9} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 2 | 3.052639 | 0.007544 | 13304.783 | 5×10^{-3} | 3.980634 | 0.010703 | 10003.812 | 10^{-9} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 3 | 3.000000 | 0.008000 | 12000.000 | 5×10^{-2} | 4.238959 | 0.012490 | 8573.149 | 10^{-9} |
| 15200 | 0.483 | 0.458 | 0.453 | 3 | 3.500000 | 0.005000 | 15000.000 | 34×10^{-2} | 4.014321 | 0.007813 | 13700.483 | 10^{-9} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 1 | 3.023960 | 0.009108 | 11878.150 | 21×10^{-2} | 1.796752 | 0.001179 | 21287.280 | 26×10^{-5} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 2 | 3.023960 | 0.009108 | 13304.783 | 7×10^{-2} | 3.078921 | 0.001178 | 13320.870 | 3×10^{-4} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 3 | 3.000000 | 0.005000 | 10000.000 | 38×10^{-2} | 1.803807 | 0.001511 | 16645.756 | 3×10^{-4} |
| 16750 | 0.117 | 0.137 | 0.853 | 3 | 2.000000 | 0.010000 | 15000.000 | 23×10^{-3} | 1.804017 | 0.001512 | 16646.161 | 3×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 1 | 2.979786 | 0.008043 | 13541.060 | 11×10^{-2} | 3.040779 | 0.001675 | 13563.090 | 7×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 2 | 2.979786 | 0.008043 | 13304.783 | 26×10^{-2} | 3.096681 | 0.001676 | 13324.763 | 7×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 3 | 2.500000 | 0.006000 | 12000.000 | 6×10^{-2} | 1.812883 | 0.001999 | 17647.117 | 6×10^{-4} |
| 14000 | 0.115 | 0.145 | 0.837 | 3 | 2.000000 | 0.005000 | 14000.000 | 21×10^{-3} | 1.812715 | 0.001999 | 17647.069 | 6×10^{-4} |

TABELA 4B

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.022 |
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 |
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 |
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 |
| 15200 | 0.002 | 0.002 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 16750 | 0.102 | 0.080 | 0.001 |
| 16750 | 0.034 | 0.051 | 0.002 |
| 16750 | 0.094 | 0.080 | 0.001 |
| 16750 | 0.094 | 0.080 | 0.001 |
| 14000 | 0.156 | 0.117 | 0.002 |
| 14000 | 0.156 | 0.110 | 0.002 |
| 14000 | 0.156 | 0.110 | 0.002 |
| 14000 | 0.052 | 0.062 | 0.003 |

TABELA 4C

| λ | ΔR_1 | ΔR_2 | ΔT |
|-----------|--------------|--------------|------------|
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 |
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 |
| 13000 | 0.004 | 0.004 | 0.000 |
| 13000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 15200 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| 16750 | 0.094 | 0.080 | 0.001 |
| 16750 | 0.111 | 0.080 | 0.003 |
| 16750 | 0.101 | 0.080 | 0.001 |
| 16750 | 0.101 | 0.080 | 0.001 |
| 14000 | 0.182 | 0.110 | 0.005 |
| 14000 | 0.182 | 0.110 | 0.005 |
| 14000 | 0.156 | 0.111 | 0.002 |
| 14000 | 0.226 | 0.055 | 0.006 |

TABELA 4D

CONCLUSÃO

Os resultados numéricos obtidos a partir de dados experimentais, levam-nos a conclusão que o ajuste conseguido para os valores do índice de refração, coeficiente de extinção e espessura do filme são satisfatórios matematicamente. Isto é, os métodos numéricos aplicados fornecem solução viável do modelo matemático adotado com precisão superior à obtida pelo método de Manificier, Gasiot e Fillard.

Por outro lado a obtenção destas soluções está fortemente ligada às aproximações iniciais fornecidas pelo método de Manificier, Gasiot e Fillard.

Como é observado em [8], [14], [24] e [27] o modelo matemático, equações (1.3.6), (1.3.7) e (1.3.9), tem uma infinidade de soluções. Isto torna inevitável a correlação existente entre a aproximação inicial e a aproximação melhorada, que foi comprovado em vários testes realizados.

Por ser necessário a utilização do Método de Manificier, Gasiot e Fillard, concluímos que se ele fornece aproximações com precisão fisicamente aceitáveis, torna-se desnecessário a utilização de métodos numéricos mais sofisticados. Isto será útil quando for necessário melhorar a precisão.

Com relação à comparação entre os métodos numéricos utilizados no ajuste dos dados experimentais, concluímos que o método de Levenberg-Marquardt apesar da necessidade das expressões

das derivadas analíticas, aplicado ao problema, fornece resultados mais rápidos e satisfatórios, levando em consideração a aproximação inicial dada por [17]. Mas se tal aproximação não for utilizada o Método de Nelder-Mead fornece soluções mais coerentes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AVRIEL, M.: Nonlinear Programming - Analysis and Methods, Prentice-Hall, Inc. (ed), Englewood Cliffs, N.J., 1976.
- [2] BARD, Y.: Nonlinear Parameter Estimation, Academic Press, Inc., (83-139), 1974.
- [3] BARD, Y.: Comparison of Gradient Methods for the Solution of Nonlinear Parameter Estimation, SIAM J. Numer. Anal., 7, (157-186), 1970.
- [4] BENNETT, J.M. e BOOTY, M.J.: Computational Method for Determining n and k for a Thin Film from the Measured Reflectance, Transmittance, and Film Thickness, Applied Optics, vol. 5, nº 1, pp. 41, 1966.
- [5] BORN, M. e WOLF, E.: Principles of Optics Eletromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, Pergamon Press, Inc., Maxwell House, Fair View Park, Elmsford, N.Y., 1975.
- [6] FLETCHER, R.: A Modified Marquardt Subroutine for Nonlinear Least Squares, Atomic Energy Research Establishment Report R 6799, Harwell, England, 1971.
- [7] GILL, P.E., MURRAY, W. e WRIGHT, M.H.: Practical Optimization, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1981.
- [8] HANSEN, W.N.: Optical Characterization of Thin Films: Theory, Journal of the Optical Society of America, vol. 63, nº 7, 1973.
- [9] HEAVENS, O.S.: Optical Properties of Thin Solid Films, Dover

Publications, Inc., N.Y., 1975.

- [10] HIMMELBLAU, D.M.: Process Analysis by Statistical Methods, John Wiley & Sons, Inc., (176-324), 1970.
- [11] LABORATÓRIO DE MATEMÁTICA APLICADA, IMECC-UNICAMP (Subrotina FORTRAN - MF02A) programada por J.M. Martínez no contexto do curso de Métodos Computacionais e Algoritmos de Otimização.
- [12] LAWSON, C.L. e HANSON, R.J.: Solving Least Squares Problems, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1974.
- [13] LEVENBERG, K.: A Method for Solution of Certain Nonlinear Problems in Least Squares. Quart. Appl. Math., 2, pp. (164-168), 1944.
- [14] LIDDELL, H.M.: Optical Filter Design - Use of Optimization Techniques in Optical Filter Design - Optimization in Action, editado por Dixon L.C.W., Academic Press, pp. 58, 1976.
- [15] LUENBERG, D.G.: Introduction to Linear and Nonlinear Programming, Addison-Wesley, 1973.
- [16] LYASHENKO, S.P. e MILOSLAVSKII, V.K.: Opt. Spectrosc., 16, (80-81), 1964.
- [17] MANIFACIER, J.C., GASLOT, J. e FILLARD, J.P.: A Simple Method for the Determination of the Optical Constants n , k and the Thickness of a Weakly Absorbing Thin Film, Journal of Physics E: Scientific Instruments, vol. 9, 1976.
- [18] MARQUARDT, D.W.: An Algorithm for Least - Squares Estimation of Nonlinear Parameters, J. SIAM, 11, (431-441), 1963.
- [19] MAYER, H.: Physik Dünner Schichten (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1950), Teil I, pp. 207-218.

- [20] MORE, J.J.: The Levenberg-Marquardt Algorithm - Implementation and Theory. Lecture Notes in Mathematics, Numerical Analysis, Dundee 1977.

- [21] MORRISON, D.D.: Methods for Nonlinear Least Squares Problems and Convergence Proofs, Tracking Programs and Orbit Determination, Proc. Jet Propulsion Laboratory Seminar, pp. 1-9, 1960.

- [22] NAG FORTRAN LIBRARY MANUAL, Mark 6, The Numerical Algorithms Group (USA), Inc., Downers Grove Ill, 1978.

- [23] NELDER, J.A. e MEAD, R.: A Simplex Method for Function Minimization, Computer Journal, 7, (308-313), nº 3, 1965.

- [24] NILSSON, P.O.: Determination of Optical Constants from Intensity Measurements at Normal Incidence, Applied Optics, vol. 7, nº 3, 1968.

- [25] ORTEGA, J.M. e RHEINBOLDT, W.C.: Iterative Solution of Nonlinear Equations in Several Variables, Academic Press, N.Y., 1970.

- [26] SPENDLEY, W., HEXT, G.R. e HIMSWORTH, F.R.: Sequential Application of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operation, Technometrics, 4 (1962), 441.

- [27] WARD, L., NAG, A. e DIXON, L.C.W.: Hill - Climbing Techniques as a Method of Calculating the Optical Constants and Thickness of a Thin Metallic Film, Brit. J. Applied Phys. (J. Phys. D), ser. 2, vol. 2. Printed in Great Britain, pp. 301, 1969.

- [28] BALL, W.E.: Ind. Eng. Chem. Fundamentals 6, 475 (1967).