

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PATRONES DE POLVO PRECISOS  
Y NUEVOS RASGOS ESPECTRALES  
EN SIMETRÍA ORTORRÓMBICA

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
(FÍSICA)

presenta

LUIS GONZÁLEZ TOVANY

MÉXICO, D.F.

1992

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## ÍNDICE

Introducción.

### PRIMERA PARTE.

Ia.- Hamiltoniano de espín.

Ib.- La función de absorción en muestras policristalinas.

Ic.- Métodos numéricos pseudoaleatorios o de muestreo.

Id.- Métodos analíticos.

### SEGUNDA PARTE.

Ila.- Método analítico de Beltrán-López y Castro-Tello.

Ilb.- Aplicaciones. Campos cristalinos cúbico y axial.

Ilc.- Sistemas axialmente simétricos con tensores  $g$  y  $A$  anisotrópicos.

Ild.- Simetría ortorrómbica.

### TERCERA PARTE.

IIla.- Método semianalítico.

IIlb.- Aplicaciones.

IIlc.- Comparación con el experimento.

IIld.- Posible aplicación a otras simetrías.

IIle.- Conclusiones.

PATRONES DE POLVO PRECISOS Y NUEVOS  
RASGOS ESPECTRALES EN SIMETRIA ORTORROMBICA

Luis Gonzalez Tovany

ABSTRACT

The shape of the powder pattern of the center resonance line ( $m = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) for EPR in orthorhombic symmetry, or NMR with quadrupole interaction, is determined for all values of the crystal field asymmetry parameter  $\eta$  by means of a general analytical method developed by Beltrán-López and Castro-Tello. Previously unknown forms of the powder pattern and a new type of spectral feature resembling a divergence are shown to exist around the value  $\eta = \sqrt{2/3}$ . Analytical representations in terms of elliptical integrals are obtained and compared with numerically integrated powder patterns for representative values of  $\eta$ . Numerical Gaussian quadrature of the powder pattern from the single-variable integral arising in this method is shown to be a very efficient semianalytical method of calculation for computer work, requiring only a few seconds of CPU time versus the several minutes needed with the grid or the Monte Carlo methods. Comparison of experimental and simulated spectra obtained by convoluting powder patterns with first-derivative Lorentzian lineshapes of convenient width, are also shown. Semianalytical spectra are much smoother than Monte Carlo simulated spectra, revealing finer spectral features.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de polvos y muestras policristalinas por medio de la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) ha adquirido importancia en la física del estado sólido y la física de superficies, a pesar de que este estudio resulta más complejo que el correspondiente a cristales individuales debido a que en los polvos los espines tienen una orientación azarosa.

En muchos de los trabajos que se hacen en EPR con el fin de medir tanto los valores de los parámetros del cristal como los del campo magnético que aparecen en el llamado hamiltoniano de espín, se utilizan cristales individuales. Sin embargo, crecer cristales es una tarea que no es fácil y muchas veces sólo es posible disponer de muestras en forma de polvo para efectuar las mediciones. Es necesario, por lo tanto, un conocimiento bien desarrollado de la técnica de polvos para llevar a cabo una estimación precisa de los parámetros mencionados. Este conocimiento podría, además, proporcionar buenas bases para discernir los efectos que producen las superficies de los polvos finos en los espectros de EPR.

Los valores de los parámetros del campo magnético y del cristal se calculan, usualmente, ajustandolos a las posiciones de las líneas del espectro de EPR de los iones paramagnéticos en los cristales individuales. Sin embargo, este procedimiento no es muy útil ni preciso en el caso de muestras policristalinas, debido a que la orientación al azar de los cristalitos "diluye" muchas de

las líneas del espectro y sólo sobreviven aquellas que son relativamente insensibles a la posición angular de los ejes cristalinos con respecto al campo magnético. Por lo tanto, los valores que se obtienen de los parámetros pueden ser muy imprecisos y muchas veces ni aún la simetría del campo cristalino puede ser averiguada, debido a que diferentes hamiltonianos de espín pueden ajustar igualmente bien<sup>1</sup> a las posiciones de las líneas sobrevivientes.

Entonces, con el objeto de obtener buenos valores de los parámetros espectroscópicos se hace necesario recurrir a algunos otros rasgos del espectro<sup>1,2</sup> como son las diferentes intensidades de las líneas sobrevivientes<sup>3,4,5</sup>, las distorsiones y desdoblamientos que se producen en estas líneas por la orientación azarosa de los cristalitos<sup>6,7,8</sup> y las posiciones de las "divergencias" y de los "hombros"<sup>9</sup> que aparecen como líneas localizadas, respectivamente, en los puntos singulares y en los extremos de los intervalos del campo magnético sobre los que se extiende el espectro. Todos estos rasgos dependen estrechamente de la función de absorción de las micro-ondas  $i(H)$  o "patrón de polvos"<sup>10</sup> de la muestra. Por lo tanto, se hace completamente necesario un conocimiento detallado de este "patrón de polvos" para disponer de una técnica confiable de polvos y muestras policristalinas.

Por otro lado, como se mencionó, el conocimiento preciso de la función de absorción  $i(H)$  es útil para discernir los efectos de superficie en los espectros de EPR de polvos finos, pues éstos pueden ser utilizados para mostrar de mejor manera tales efectos,

debido a que su relación de superficie a volúmen es alta con respecto a la de los cristales paramagnéticos individuales<sup>1</sup>. En este sentido los espectros de un polvo y de una muestra policristalina no serían iguales, pues el del polvo exhibiría efectos de superficie y el de la muestra no. Estos efectos aparecerían como distorsiones de un espectro de cristales orientados al azar que fuese conocido previamente con precisión.

Ahora bien, la función de absorción  $i(H)$  con la que se calcula el espectro teórico de EPR se obtiene sumando las contribuciones de cada uno de los cristalitos, los cuales están orientados en todas las direcciones posibles. Esta suma sólo había podido ser expresada en forma analítica o cerrada por medio de una integral muy complicada, la llamada integral de Kneubühl<sup>11,12</sup>, la cual en la mayoría de los casos sólo puede ser calculada numéricamente en una computadora.

Por otro lado, para simular tanto  $i(H)$  como el espectro de EPR de muestras policristalinas existen también métodos numéricos que podrían llamarse de muestreo, como el de Montecarlo<sup>13,17</sup>, pues se basan en la generación de números pseudoaleatorios; sin embargo, la aplicación de estos métodos consume mucho tiempo de computación, produce resultados ruidosos y sólo es útil cuando se tratan problemas particulares.

Resultados más generales sólo pueden obtenerse a partir de métodos analíticos, varios de los cuales han sido publicados tanto hace tiempo, como recientemente<sup>14,15,16,17</sup>. En particular,

Beltrán-López y Castro-Tello<sup>17</sup> desarrollaron un método analítico de aplicación general para calcular la función de absorción  $i(H)$  y los espectros de EPR de muestras policristalinas en donde esta función se reduce a una integral de una sola variable: el ángulo azimutal  $\phi$ . Sus autores aplicaron este método a iones  $^{65}\text{S}_{5/2}$  en campos cristalinos cúbicos y axiales<sup>17</sup> y a sistemas axialmente simétricos con tensores  $A$  y  $g$  anisotrópicos<sup>18</sup>, y obtuvieron buenas representaciones analíticas de los patrones de polvos correspondientes.

Este buen éxito alentó el esfuerzo de aplicar el método a campos cristalinos con menor simetría como la ortorrómbica, y gran parte de esta tesis reporta el trabajo realizado en esa dirección.

En la primera parte de esta tesis se resumen los fundamentos teóricos necesarios para calcular la función de absorción de muestras policristalinas.

En la segunda parte se describe el método analítico de Beltrán-López y Castro-Tello y su aplicación a campos cristalinos cúbico y axial. Se detalla, entonces, la aplicación de este método para obtener expresiones del patrón de polvos para iones paramagnéticos en campos con simetría ortorrómbica en función de integrales elípticas, expresiones que son igualmente aplicables al cálculo de la función de absorción de la transición central en resonancia magnética nuclear (NMR) de una muestra policristalina, cuando existe interacción cuadrupolar.

En la tercera parte se reporta un método semianalítico que consiste en usar un adecuado y eficiente método de cuadratura para calcular la integral de una sola variable que aparece en el desarrollo del método analítico y que produce, de manera muy rápida, patrones de polvo completos y sin ruido, los cuales se comparan ventajosamente, tanto con aquellos obtenidos con el método de Montecarlo como con los que se basan en el análisis de los puntos singulares<sup>19,20</sup> de la integral de Kneubühl.

Además, a partir de los diferentes patrones semianalíticos se simulan los espectros correspondientes, efectuando la convolución de aquellos con la derivada de una lorentziana y se comparan, satisfactoriamente, con los espectros experimentales.

Finalmente, se discute la posible aplicación del método semianalítico a problemas de campos con simetría compleja como lo es la de un campo cristalino cúbico distorsionado tetragonalmente.

## PRIMERA PARTE

## 1a. HAMILTONIANO DE ESPÍN

Para calcular la función de absorción de una muestra policristalina se necesita, inicialmente, conocer el campo de resonancia  $H$  en función de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  que éste forma con los ejes cristalinos. Con tal objeto, se parte del hamiltoniano del sistema de paramagnetos considerado para obtener las energías de los posibles estados de este sistema.

El hamiltoniano que describe los estados de energía de los electrones de un átomo o de un ión paramagnético en un campo magnético constante  $H$  es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{elect}} + \mathcal{H}_{\text{cc}} + \mathcal{H}_{\text{LS}} + \mathcal{H}_{\text{SS}} + \mathcal{H}_{\text{Ze}} + \mathcal{H}_{\text{hf}} + \mathcal{H}_{\text{a}} + \mathcal{H}_{\text{zn}} \quad , \quad (1a.1)$$

donde los diferentes sumandos tienen los siguientes significados:

$\mathcal{H}_{\text{elect}}$  = energía electrónica = energía cinética de los electrones + energía potencial de los electrones con respecto a los núcleos + energía de repulsión de los electrones entre sí

$$= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{(i>j)} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad ,$$

y donde la suma se hace sobre los electrones  $i, j$ ;  $r_i$  es la distancia desde el electrón  $i$  al núcleo y  $r_{ij}$  la distancia entre

los electrones  $i$  y  $j$ .

$\mathcal{H}_{cc}$  = energía del campo cristalino = energía de interacción de los orbitales electrónicos con los campos eléctricos de los átomos cercanos.

$\mathcal{H}_{LS}$  = energía de interacción espín-órbita =  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ ,  
donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita.  
Si se considera la aproximación Russell-Saunders válida para elementos ligeros y radicales libres, entonces:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{y} \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i,$$

donde la suma se hace sobre los electrones  $i$ .

$\mathcal{H}_{ss}$  = interacción espín-espín = interacción entre dipolos magnéticos de diferentes electrones.

$$= g_s^2 \beta^2 \sum_{i,j} \left[ \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3 \vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{s}_j}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right]$$

$\mathcal{H}_{Ze}$  = energía Zeeman electrónica = energía de interacción de los momentos magnéticos orbitales y de espín de los electrones con un campo magnético externo  
=  $\beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_s \vec{S})$

$\mathcal{H}_{hf}$  = interacción hiperfina = interacción entre los momentos magnéticos de los electrones  $i$  y el núcleo.

$$= g_e g_I \beta \beta_I \sum_i \left[ (8\pi/3) \left( \delta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{I} \right) + \left( \frac{3 \vec{s}_i \cdot \vec{r}_i \vec{r}_i \cdot \vec{I}}{|\vec{r}_i|^5} - \frac{\vec{s}_i \cdot \vec{I}}{|\vec{r}_i|^3} \right) \right],$$

donde el primer sumando es el potencial de contacto de Fermi que es distinto de cero sólo para electrones S.

$\mathcal{H}_Q$  = energía cuadrupolar = energía de interacción electrostática de los electrones con el momento cuadrupolar eléctrico  $Q$  de los núcleos con espín  $I$  mayor que  $1/2$

$$= \sum_i \frac{e^2 Q}{2I(2I-1)} \left[ \frac{I(I+1)}{|\vec{r}_i|^3} - \frac{3 (\vec{r}_i \cdot \vec{I})^2}{|\vec{r}_i|^5} \right]$$

$\mathcal{H}_{Zn}$  = energía Zeeman nuclear = energía de interacción de los momentos magnéticos de los núcleos con el campo magnético externo =  $- g_I \beta_I \vec{H} \cdot \vec{I}$

Si se consideraran todos los términos de este hamiltono-

niano, el cálculo de la energía de un sistema de paramagnetos sería demasiado laborioso y difícil, por lo que generalmente sólo se toman en cuenta las interacciones más probables en cada problema, y además se utiliza una versión simplificada del hamiltoniano, que se describirá en seguida.

Los órdenes de magnitud de los diferentes sumandos son los siguientes:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{elect}} &\approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1} & ; & & \mathcal{H}_{\text{cc}} &\approx 10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1} \\ \mathcal{H}_{\text{LS}} &\approx 10^2 \text{ cm}^{-1} & ; & & \mathcal{H}_{\text{SS}} &\approx 1 \text{ cm}^{-1} \\ \mathcal{H}_{\text{Ze}} &\approx 1 \text{ cm}^{-1} & ; & & \mathcal{H}_{\text{hf}} &\approx 10^{-1} - 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \\ \mathcal{H}_{\text{Q}} &\approx 10^{-2} - 10^{-8} \text{ cm}^{-1} & ; & & \mathcal{H}_{\text{Zn}} &\approx 10^{-8} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

De estos órdenes de magnitud puede observarse que el del primer sumando, el cual es independiente de los espines, es mayor que el de los demás; por esta razón puede utilizarse la teoría de perturbaciones con funciones de la forma  $|\psi_{\mathbf{B}}, M_{\bullet}\rangle$ , donde  $\psi_{\mathbf{B}}$  corresponde al estado base orbital y  $M_{\bullet}$  a los estados de espín, para convertir al hamiltoniano de la ecuación (la.1) en otro más fácil de manejar, el cual es conocido como hamiltoniano de espín efectivo o simplemente hamiltoniano de espín, y que sólo contiene operadores que actúan sobre las funciones de espín.

Otra manera en que generalmente se justifica el uso del hamiltoniano de espín es a partir de la consideración de que el estudio de la resonancia paramagnética electrónica implica la medición de transiciones entre un pequeño grupo de niveles, general-

mente los del estado base orbital, los cuales están, energéticamente muy por debajo de todos los demás; por lo tanto se les puede considerar como un conjunto de niveles aislados, cuyas propiedades pueden ser descritas sin necesidad de referirse al resto. Por lo tanto, se define un espín efectivo  $\tilde{S}$  que es un momento angular ficticio, de tal manera que la degeneración del grupo de niveles entre los cuales ocurren las transiciones sea igual a  $2\tilde{S} + 1$ . Este hamiltoniano de espín es:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I} - g_I \beta_I \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} , \quad (1a.2)$$

donde:

$\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$  = Término de energía Zeeman electrónica.

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$  = Término de interacción hiperfina.

$\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$  = Interacción del campo cristalino.

$\mathbf{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{I}$  = Interacción cuadrupolar.

$g_I \beta_I \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}$  = Término Zeeman nuclear.

Aquí  $g$ ,  $A$ ,  $D$  y  $Q$  son tensores simétricos de segundo orden

y  $S$  e  $I$  son los operadores efectivos de espín.

Si se considera un sistema de referencia que diagonalice a la representación matricial de los tensores, la ecuación (1a.2) queda como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta ( g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z ) \\ & + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \\ & + D [ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) ] + E ( S_x^2 - S_y^2 ) \\ & + Q [ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) ] - g_I \beta_I H_z I_z \quad (1a.3) \end{aligned}$$

donde  $g_x, g_y, g_z, A_x, A_y, A_z, D, E,$  y  $Q$  son los coeficientes de las diferentes interacciones, los cuales se determinan empíricamente a partir de los espectros. Para campos cristalinos con simetría cúbica  $D = E = 0$  y para campos con simetría axial  $E = 0$ .

Para cada problema particular sólo se considerarán algunos términos de este hamiltoniano y en el caso de la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica los que más frecuentemente se toman son los correspondientes a las interacciones Zeeman electrónica, hiperfina y del campo cristalino.

A partir de este hamiltoniano se calculan las diferentes energías  $E_n(H)$  del sistema, ya sea por diagonalización de la matriz cuyos elementos son de la forma  $\langle M_s, M_I | \mathcal{H} | M_s, M_I \rangle$ , donde  $|M_s, M_I\rangle$  representa a funciones de onda que solo dependen de los espines electrónico y nuclear, o por aplicación de la teoría de perturbaciones utilizando funciones de la misma forma.

De la condición  $E_f(H) - E_i(H) = h\nu$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de las micro-ondas, se obtiene la ecuación de donde se despejan los diferentes campos de resonancia  $H = H(\theta, \phi)$ , donde  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos que determinan la orientación de estos campos con respecto a los ejes cristalinos.

Ib. LA FUNCIÓN DE ABSORCIÓN EN MUESTRAS  
POLICRISTALINAS.

El campo de resonancia para los espines orientados dentro del ángulo sólido  $d\omega$  en  $\theta, \phi$  depende de estas coordenadas angulares, medidas con respecto a los ejes cristalinos de las muestras consideradas, como se acaba de ver. Entonces, este campo se puede escribir como:

$$H = H[\omega(\theta, \phi)] = H(\omega)$$

La potencia absorbida cuando el campo magnético cambia en  $dH$  a partir de  $H$  es proporcional al número de espines dentro de  $d\omega$ , y la función  $i(H)$  que describe esta absorción se puede considerar como una función de distribución de los espines en su campo de resonancia, esto es, si se hacen a un lado factores constantes que no son importantes en el problema,  $i(H)$  se escribirá como:

$$i(H) = dN/dH \quad (Ib.1)$$

Por otro lado, si los espines tienen una distribución isotrópica, el número de éstos que se encuentra orientado dentro de la unidad de ángulo sólido en una muestra policristalina está dado por la función de distribución:

$$dN/d\omega = N_0/4\pi, \quad (Ib.2)$$

donde  $N_0$  es el número total de espines en la muestra.

Entonces la función de absorción, también llamada "patrón de polvos", estará expresada como:

$$i(H) = dN/dH = (dN/d\omega)(d\omega/dH)$$

$$I(H) = (N_0/4\pi)(d\omega/dH) \quad (1b.3)$$

Puesto que

$$d\omega/dH = \lim_{\Delta H \rightarrow 0} \frac{\omega(H+\Delta H) - \omega(H)}{\Delta H} \quad \text{y} \quad \omega(H+\Delta H) - \omega(H) = \int_H^{H+\Delta H} d\omega$$

entonces Kneubühl<sup>11</sup> puede expresar  $d\omega/dH$  como  $(dH)^{-1} \int_H^{H+dH} d\omega$ ,

donde  $d\omega = \text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi$ , y mostrar que  $I(H)$  es igual a la siguiente integral de línea sobre el campo magnético constante  $H'$ :

$$I(H) = (N_0/4\pi)(dH)^{-1} \int_{H'}^{H'+dH'} \text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi = (N_0/4\pi) \int_{H'} \frac{\text{sen}\theta \, dS}{|\nabla H|}, \quad (1b.4)$$

donde  $dS$  es la diferencial de la curva en el espacio  $\theta$ - $\phi$ , definida por  $H(\theta, \phi) = H'$  y el gradiente de  $H$  se toma con respecto a  $\theta$  y  $\phi$ .

Esta integral es difícil de calcular, aún numericamente; sin embargo, es muy útil puesto que a partir de ella pueden obtenerse las posiciones de los picos de absorción a partir de las singularidades del integrando, esto es, calculando los puntos en donde

$$\partial H / \partial \theta = \partial H / \partial \phi = 0$$

En general, se pueden distinguir dos tipos de singularidades: aquellas asociadas con extremos relativos y las que lo están con puntos silla de  $H(\theta, \phi)$ . Los primeros se caracterizan porque producen "hombros" en el patrón de polvos, en tanto que los

segundos producen "divergencias".

Se han desarrollado diferentes métodos, tanto numéricos como analíticos, para calcular la función de absorción a partir de la ecuación (1b.1) y evitar el cálculo de la integral (1b.4); estos métodos se mencionarán más adelante.

Una vez que se calcula  $i(H)$ , debe considerarse que la anchura de la línea de absorción dentro del ángulo  $\Delta\omega$  no es despreciable, por lo que la función total de absorción  $i(H)$  en  $H$  es la suma de las contribuciones de todos aquellos espines dentro de diferentes ángulos sólidos  $\Delta\omega'$ , cuyas funciones de absorción  $\Delta i(H-H')$  se traslapan en  $H$ . La contribución de cada cristalito es  $A[H'(\omega)] L(H-H')$ , donde  $A[H'(\omega)]$  es la probabilidad de transición dependiente de la orientación y  $L(H-H')$  es la ecuación de la forma de la línea normalizada a la unidad y centrada en  $H'$ . Si dividimos el intervalo del campo magnético en  $n$  subintervalos  $\Delta H'$ , y en cada subintervalo hay  $\Delta N'$  cristalitos, la función de absorción total es entonces:

$$i(H) = \sum_{H'} \Delta N' A(H') L(H-H')$$

Como  $\Delta N' = (dN'/dH') \Delta H' = i(H') \Delta H'$ , entonces:

$$= \sum_{H'} i(H') A(H') L(H-H') \Delta H'$$

En el límite cuando  $\Delta H' \rightarrow 0$ , la función total de absorción  $i(H)$  estará dada por la convolución de  $A(H')$ ,  $L(H-H')$  e  $i(H')$ :

$$i(H) = \int A(H') L(H-H') i(H') dH' \quad (1b.5)$$

En EPR lo que se observa experimentalmente es la derivada de  $I(H)$ , entonces:

$$dI(H)/dH = \frac{d}{dH} \int A(H') L(H-H') i(H') dH' , \quad (1b.6)$$

o

$$dI(H)/dH = \int A(H') (dL/dH) i(H') dH' \quad (1b.7)$$

Esta ecuación será muy útil para obtener, más adelante, los espectros simulados de EPR.

1c. MÉTODOS NUMÉRICOS SEUDOALEATORIOS  
O DE MUESTREO.

Griscom et al.<sup>15</sup> desarrollaron un método numérico iterativo o de muestreo para calcular, de manera muy aproximada, la función de absorción a partir de la ecuación (1b.1), esto es  $i(H) = dN/dH$ . Este método consiste en dividir, inicialmente, el intervalo experimental del campo magnético  $H_{\max} - H_{\min}$  en los puntos  $H_1, H_2, \dots, H_k, \dots, H_n$ , donde  $H_{i+1} - H_i = \Delta H$  es un subintervalo constante, pequeño comparado con  $H_{\max} - H_{\min}$ . Se construye, entonces, una "rejilla" sobre la esfera de radio unidad, dividiendo cada uno de los intervalos  $-1 \leq \cos\theta \leq 1$  y  $0 \leq \phi \leq 2\pi$  en  $n$  subintervalos iguales. Las intersecciones de las divisiones de los dos intervalos son puntos  $(\cos\theta_i, \phi_j)$  que se encuentran distribuidos uniformemente sobre la esfera, y para cada uno de estos puntos se calcula el campo de resonancia  $H = H(\theta_i, \phi_j)$ . Cada vez que este valor se encuentra comprendido dentro de algún subintervalo, se le agrega a éste una unidad o "cuenta". Al final del proceso se tienen acumuladas  $\Delta N$  veces o "cuentas" en cada subintervalo  $\Delta H$ , por lo que el histograma que se forma será aproximadamente  $i(H)$  pues  $\Delta N/\Delta H \approx dN/dH$ , si  $\Delta H$  es suficientemente pequeño.

Beltrán-López y Castro-Tello<sup>17</sup> presentaron un método de Montecarlo para simular el patrón de polvos que es una extensión del método de Griscom et al. La diferencia se encuentra en la manera de calcular los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ . En lugar de construir una "re-

jilla", generan en la computadora muchas direcciones  $\theta$  y  $\phi$  por medio de las fórmulas  $\cos\theta = 1 - 2\gamma'$  y  $\phi = 2\pi\gamma''$ , donde  $\gamma'$  y  $\gamma''$  son dos números pseudoaleatorios independientes, distribuidos uniformemente en el intervalo  $0 \leq \gamma \leq 1$ . Los campos de resonancia  $H(\theta, \phi)$  calculados con estas direcciones se comparan, de la misma manera que en el método de Griscom, con los valores de los pequeños subintervalos en que se divide  $H_{\max} - H_{\min}$  y el histograma se construye de igual forma para obtener  $i(H) \approx \Delta N / \Delta H$ .

Puesto que efectuar los cálculos del patrón de polvos con estos dos métodos es casi equivalente a realizar los experimentos, los resultados que se producen son muy aproximados a aquellos pero muy ruidosos y con un alto gasto de tiempo de máquina. Además, como ya se mencionó, sólo se obtienen resultados particulares que no es posible generalizar; sin embargo, han sido muy útiles para comprobar la eficiencia de los métodos analítico y semianalítico, y como guía para encontrar los algoritmos adecuados para su aplicación como se comentará más adelante.

Describiremos enseguida algunos de los métodos analíticos que son útiles en la obtención de conclusiones más generales.

## 1d. MÉTODOS ANALÍTICOS

La necesidad de simular, de manera rápida y confiable, los espectros complejos de muestras policristalinas, con el fin de llegar a una interpretación correcta de éstos, apareció desde hace muchos años. Una de las primeras fórmulas analíticas derivadas con este fin, fué la de Lardon y Günthard<sup>14</sup>, quienes supusieron simetría axial de los tensores  $g$  y  $A$  y una forma de línea lorentziana para complejos de niobio en solución alcohólica congelada. Estos autores incluyeron la probabilidad de transición  $y$ , para hacer posible la convolución, aproximaron el denominador de la lorentziana a un polinomio de segundo grado. De esta manera obtienen expresiones analíticas complejas para calcular la función total de absorción en los casos en que  $g_x > g_z$ ,  $g_x < g_z$  y  $g_x = g_z$ .

Aunque la simulación que se logra con estas fórmulas es buena y ha sido útil, junto con programas de ajuste de parámetros para calcular los valores de  $g_x$ ,  $g_z$ ,  $A_x$ ,  $A_z$  y la anchura de la línea, la aproximación usada para hacer posible la convolución, hace que se pierdan algunos rasgos espectrales que aparecen en métodos más precisos<sup>10</sup>.

Siderer y Luz<sup>15</sup> obtienen expresiones analíticas para simular los espectros de muestras policristalinas con hamiltonianos de simetría axial, forma de línea lorentziana y distribución isotrópica de las moléculas. Para ello, parten de la expresión de

Bleaney y Rubins<sup>7</sup> para  $I(H)$  en el caso de simetría axial:

$$I(H) = (N_0/2) \int \sin\theta \, d\theta/dH \quad (Id.1)$$

la que puede usarse en la ecuación (Ib.5) para obtener:

$$\begin{aligned} I(H) &= \int A(H') L(H-H') I(H') \, dH' \\ &= (N_0/2) \int A[H'(\theta)] L[H-H'(\theta)] \sin\theta \, d\theta \quad (Id.2) \end{aligned}$$

Luego consideran que las probabilidades de transición  $A_j$  son independientes de la orientación, que la forma de línea es lorentziana con anchura  $\Delta = 1/T_2$ , también independiente de la orientación y que el hamiltoniano adecuado es:

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot g \cdot S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + S \cdot A \cdot I$$

Entonces, para todas las transiciones  $j$ :

$$I(H) = \sum_j A_j \int_0^{\pi/2} \frac{\Delta^2 \sin\theta \, d\theta}{[H - H'(\theta)]^2 + \Delta^2} = \sum_j A_j \Delta^2 \int_0^1 \frac{dx}{[H - H'(x)]^2 + \Delta^2}$$

con  $x = \cos\theta$ .

De aquí, Siderer y Luz obtienen expresiones de  $I(H)$ , para  $g$  y  $A$  tanto isotrópicos como anisotrópicos, en términos de logaritmos complejos y aplican sus fórmulas aún en el caso de hamiltonianos que no tienen simetría axial. Para ello hacen ver que para calcular  $I(H)$  es necesario efectuar una doble integración: sobre  $\theta$  y sobre  $\phi$ . Consideran que la primera de estas integraciones se realiza al aplicar sus fórmulas y que la segunda puede ser substituida por una suma para varios valores de  $\phi$ .

Beltrán-López y Jiménez M.<sup>10</sup> hacen la observación de que

aunque muchos de los rasgos generales de los espectros de polvos son bien reproducidos por las fórmulas de Siderer y Luz, la probabilidad de transición no puede considerarse constante para aquellos valores del parámetro  $D$  del campo cristalino capaces de producir distorsiones observables en el espectro y que algunos rasgos, como la variación de la intensidad de las líneas de las transiciones hiperfinas, no se reproducen por completo. Obtienen, por lo tanto, fórmulas en función de logaritmos complejos en donde incorporan la probabilidad de transición dependiente del ángulo  $\theta$ . Muestran, entonces, el espectro de absorción de cada transición hiperfina ( $1/2, M_I \leftrightarrow -1/2, M_I$ ), calculado con la derivada de la parte imaginaria de su fórmula y lo comparan con el espectro obtenido con las expresiones de Siderer y Luz, y con el espectro experimental de  $Mn^{2+}$  en calcita pulverizada. Hacen la observación de que el acuerdo es bastante bueno, excepto por cierta asimetría de las últimas tres transiciones en el intervalo de los campos de mayor intensidad. Consideran que este efecto se debe a que el hamiltoniano considerado no es el adecuado.

## SEGUNDA PARTE

## IIa. EL METODO ANALITICO DE BELTRÁN-LÓPEZ Y CASTRO-TELLO.

Un método analítico para simular la función de absorción  $i(H)$ , de aplicación general, fué desarrollado por Beltrán-López y Castro-Tello<sup>17</sup> y se describe a continuación:

Con el fin de evaluar  $d\omega/dH$  en la ecuación (Ib.3) estos autores consideran a las superficies isotímicas<sup>22</sup> definidas por los valores constantes del campo de resonancia  $H$ ; estas superficies cortan a la esfera de radio unidad a lo largo de diferentes "curvas  $H$ " cerradas. El ángulo sólido  $d\omega$  en la ecuación (Ib.3) es igual al área, sobre la esfera mencionada, subtendida entre las curvas definidas por  $H$  y  $H + dH$ . Esta área puede ser calculada a partir de su proyección sobre el plano perpendicular al eje polar<sup>29</sup>. Entonces, el ángulo sólido total subtendido por la curva definida por  $H$  estará dado por:

$$\omega(H) = \int_{\phi_1}^{\phi_2} \{ 1 - (1 - \rho^2(H, \phi))^{1/2} \} d\phi \quad , \quad (IIa.1)$$

donde  $\rho = \rho(H, \phi)$  es la función analítica que describe la proyección de la curva  $H$  sobre el plano mencionado, y que se obtiene de manera explícita resolviendo  $H = H(\theta = \sin^{-1} \rho, \phi)$  para  $\rho$ ; y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son los ángulos que limitan a la "curva  $H$ " proyectada.

Usando la regla de Leibnitz en la ecuación (IIa.1), la función de absorción  $i(H)$  queda expresada como:

$$\begin{aligned}
 i(H) = & (N_o/4\pi) \{ [ 1 - ( 1 - \rho^2(H, \phi_1) )^{1/2} ] ( d\phi_1/dH ) \\
 & - [ 1 - ( 1 - \rho^2(H, \phi_2) )^{1/2} ] ( d\phi_2/dH ) \\
 & + \int_{\phi_1}^{\phi_2} \rho ( \partial\rho/\partial H ) ( 1 - \rho^2(H, \phi) )^{-1/2} d\phi \} \quad (11a.2)
 \end{aligned}$$

Si los ángulos  $\phi_1$  y  $\phi_2$  que limitan el área de integración son constantes, la ecuación (11a.2) se reducirá entonces a:

$$i(H) = (N_o/4\pi) \int_{\phi_1}^{\phi_2} \rho \partial\rho/\partial H ( 1 - \rho^2(H, \phi) )^{-1/2} d\phi \quad (11a.3)$$

En general  $\rho^2(H, \phi)$  dependerá de  $\phi$  a través de funciones trigonométricas como  $\sin \phi$  y  $\cos \phi$ . Se puede observar de los integrandos de las ecuaciones (11a.2) y (11a.3) que  $i(H)$  se expresará, con frecuencia, en términos de las integrales elípticas completas:

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta}} \quad ; \quad E(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta} d\theta$$

$$\Pi(n; k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{(1 - n \sin^2 \theta) \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \theta}}$$

con  $k = k(H)^{24}$ . Como puede verse, las divergencias aparecerán en los infinitos de estas integrales, donde  $k = 1$ , y los hombros en los extremos donde  $k = 0$ .

IIb. APLICACIONES. CAMPOS CRISTALINOS CÚBICO Y AXIAL.

Como se mencionó, Beltrán-López y Castro-Tello aplicaron su método a iones  ${}^6S_{5/2}$  en campos cristalinos cúbicos y axiales, lo mismo que a sistemas axialmente simétricos con tensores  $g$  y  $A$  anisotrópicos. Sus resultados son los siguientes:

Para *campos axiales* la ecuación (IIa.3) se integra fácilmente, puesto que  $H$  sólo depende de  $\theta$ . Aquí  $\phi_1=0$  y  $\phi_2=2\pi$ , entonces:

$$\begin{aligned}
 i(H) &= (N_0/4\pi) \int_0^{2\pi} \rho(\partial\rho/\partial H) (1 - \rho^2(H))^{-1/2} d\phi \\
 &= (N_0/2) \rho(H) [1 - \rho^2(H)]^{-1/2} (d\rho/dH) \quad (IIb.1)
 \end{aligned}$$

De las ecuaciones para el campo de resonancia se despeja  $\rho = \sin\theta$  y su valor se substituye en la ecuación (IIb.1) para obtener  $i(H)$ . Este campo de resonancia para el caso de un campo cristalino axial se obtiene haciendo, inicialmente,  $E = 0$  en el hamiltoniano general de la ecuación (Ia.3). Si además se considera que los tensores  $A$  y  $g$  son isotrópicos y que la interacción cuadrupolar es despreciable, el hamiltoniano apropiado para un ión con espín  $S = 5/2$  es<sup>d</sup>:

$$\mathcal{H} = g\beta H \cdot S + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + AS \cdot I - g_I \beta_I H \cdot I \quad (IIb.2)$$

A partir de este hamiltoniano de Wijn y van Balderen<sup>d</sup>

calculan la energía hasta tercer orden de perturbación. De la condición  $E_{M_S+1, M_I} - E_{M_S, M_I} = h\nu$  obtienen los siguientes campos de resonancia:

$$H = H_i - (D/2)(2M_S - 1)(3 \cos^2\theta - 1) \quad (11b.3)$$

$$\text{para } M_S = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \text{ y } M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2 ,$$

$$H = H_i + (4D^2/H_i) \sin^2 2\theta - (2D^2/H_i) \sin^4 \theta \quad (11b.4)$$

$$\text{para } M_S = \pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2 ,$$

donde  $D$  es el parámetro de campo axial y  $H_i = h\nu/g\beta$  más términos isotrópicos hiperfinos a primer orden como  $A_m$ .

Como se hizo ver en el capítulo Ila, se hace  $\rho = \sin\theta$  en estas expresiones, se despeja  $\rho$  y se substituye en la ecuación (11b.1) para calcular la función de absorción:

$$I(H) = [ N_0 / (2(3)^{1/2} (2M_S - 1) D) ]$$

$$\times [ 1 - (H - H_i) / (M_S - 1/2) D ]^{-1/2}$$

$$\text{para } M_S = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \text{ y } M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$$

y

$$I(H) = [ 3N_0 H_i / 64 D^2 ] [ 1 - 9H_i (H - H_i) / 32D^2 ]^{-1/2}$$

$$\times [ 5 \pm 4 [ 1 - 9H_i (H - H_i) / 32D^2 ]^{1/2} ]^{-1/2}$$

$$\text{para } M_S = \pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2 \quad (11b.5)$$

De estas expresiones pueden obtenerse, de manera rápida, algunos hechos relacionados con el espectro de EPR de polvos con

simetría axial, ya deducidos por otros autores, por ejemplo:

De las expresiones de  $\rho$  obtenidas a partir de las ecuaciones (11b.3) y (11b.4) y de la condición  $0 \leq \rho \leq 1$  se observa que las transiciones "exteriores" o "satélites"  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  se dispersan en el intervalo de campo magnético limitado por  $H_i - (2M_s - 1)D$  y  $H_i + (M_s - \frac{1}{2})D$ , por lo que en general no serán observadas, excepto por un pequeño hombro y una pequeña divergencia en los límites del intervalo, hecho que ya había sido observado por Griscom y Griscom<sup>9</sup>.

La "transición central"  $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$  se observa mejor debido a que es más angosta por la ausencia de términos de primer orden en su campo de resonancia. Beltrán-López y Castro-Tello obtienen a partir de la ecuación (11b.5) el patrón de polvos de esta transición, donde se observan dos divergencias ya obtenidas por Bleaney y Rubins<sup>7</sup>, separadas por  $\Delta H = (50/9)D^2/H_i$  y un pequeño hombro en  $H_i$ .

Para considerar la interacción hiperfina, Beltrán-López y Castro-Tello prefieren hacer la simulación del espectro a partir de la ecuación (11b.1), la cual se transforma, al hacer  $\rho = \sin \theta$  en:

$$I(H) = (N_0/2) \sin \theta (d\theta/dH) ,$$

conocida expresión de Bleaney y Rubins<sup>7</sup> ya citada como ecuación (1d.1), la cual se substituye en (1b.5) para que la función total de absorción se escriba como:

$$I(H) = (N_0/2) \int_0^{\pi/2} A(\theta) L[H - H'(\theta)] \sin\theta \, d\theta \quad , (11b.6)$$

la cual es la convolución de la función de absorción  $i(H)$  con una lorentziana y la probabilidad de transición  $A(\theta)$  de Allen<sup>9</sup>. El espectro simulado es obtenido por la derivación numérica de esta última expresión.

Beltrán-López y Castro-Tello comparan este espectro simulado con el experimental de  $Mn^{2+}$  en calcita triturada y obtienen valores consistentes de los parámetros A y D, de la interacción hiperfina y del campo cristalino en simetría axial, a partir de varios rasgos del espectro de EPR tales como las posiciones de las divergencias y las intensidades o anchuras de las líneas hiperfinas centrales. Concluyen que el espectro de una muestra policristalina puede ser simulado confiablemente, siempre y cuando el campo de resonancia considerado haya sido calculado a un orden de perturbación adecuado y que la probabilidad de transición de Allen se tome en cuenta.

Para campos cristalinos cúbicos toman ventaja de que el campo de resonancia puede expresarse en términos de la variable  $s = (1/4)(\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\phi)$  de tal manera que  $i(H)$  y  $I(H)$  pueden escribirse como

$$I(H) = (N_0/4\pi) \frac{d\omega}{ds} \bigg/ \frac{dH}{ds} \quad , \quad (11b.7)$$

$$I(H) = (N_0/4\pi) \int_{H'} L(H-H') \left[ \frac{d\omega}{ds} / \frac{dH}{ds} \right] dH' \quad (11b.8)$$

En la ecuación que define a  $s$  se hace  $\sin\theta = \rho$  y se despeja  $\rho$ , con lo que se llega a

$$\rho_{\pm} = 2 \left\{ 1 \pm [1 - (s/2)(7 + \cos 4\phi)]^{1/2} \right\}^{1/2} (7 + \cos 4\phi)^{-1/2}$$

Esta ecuación define los intervalos de integración que son:

$$0 \leq s \leq 1/4 \quad \text{y} \quad 1/4 \leq s \leq 1/3.$$

El valor de  $\rho$  se substituye en la ecuación (11a.1) para obtener:

$$\omega(s \leq 1/4) = 4\theta \int_0^{\pi/4} \{ 1 - (1 - \rho_-^2)^{1/2} \} d\phi \quad (11b.9)$$

De aquí se calcula  $d\omega/ds$ , que se puede desarrollar en función de integrales elípticas. Beltrán-López y Castro-Tello obtienen de esta manera, para  $0 \leq s \leq 1/4$ :

$$\begin{aligned} d\omega/ds = & \frac{3}{2} (1 - 3s)^{-1/2} \left\{ (7 + 15s)K(k) + (1 - 3s)E(k) \right. \\ & \left. + \frac{15}{4} (1 - 4s)\Pi(n;k) \right\} - \frac{15\pi(3)^{1/2}}{8}, \quad (11b.10) \end{aligned}$$

$$\text{donde } n = (1/4)(1 - 3s), \quad k = [s/(1 - 3s)]^{1/2},$$

y para  $1/4 \leq s \leq 1/3$ :

$$dw/ds = - \frac{3(3)^{1/2}}{4 s^{1/2}} ( 3( 7 - 16s )K(k) + 12sE(k) + 5( 4s - 1 )\Pi(n;k) ) , \quad (11b.11)$$

$$\text{donde } n = 4( 1 - 3s ) , \quad k = [ ( 1 - 3s )/s ]^{1/2}$$

Obtienen también otros desarrollos en potencias inversas de 7, donde sólo aparecen las integrales  $K(k)$  y  $E(k)$ . Estos son, para  $0 \leq s \leq 1/4$ :

$$dw/ds = \frac{4}{7^4 s^2} (1-3s)^{-1/2} ((400 - 4564s + 23619s^2 - 8253s^3 + \dots)K(k) - 2(200 - 2182s + 5481s^2 - 2205s^3 + \dots)E(k)) - \frac{7794 \pi}{7^4} , \quad (11b.12)$$

$$\text{donde } k = [ s/( 1 - 3s ) ]^{1/2}$$

y para  $1/4 \leq s \leq 1/3$ :

$$dw/ds = - \frac{4(3)^{1/2}}{7^4 s(s)^{1/2}} (( 640 + 5123s - 14238s^2 + \dots)K(k) - 4( 320 - 2296s + 2205s^2 + \dots)E(k)) , \quad (11b.13)$$

$$\text{donde } k = (( 1 - 3s )/s)^{1/2}$$

Entonces, de acuerdo con la ecuación (11b.7), para calcular  $I(H)$  es necesario multiplicar  $dw/ds$  por  $dH/ds$ , por lo que se necesita conocer  $H$  como función de  $s$ . Esta dependencia, para la línea central, esta dada por<sup>80</sup>

$$H = H_i + (10/3) (7s - 25 s^2) (\alpha^2/H_i) \quad (11b.14)$$

Finalmente, la función total de absorción  $I(H)$  se obtie-

ne al introducir  $i(H)$  en la convolución (ilb.8).

De la comparación de la derivada numérica de  $i(H)$  con el espectro experimental de una muestra policristalina de  $Fe^{3+}({}^6S_{5/2})$ , Beltrán-López y Castro-Tello obtienen buenos valores del parámetro magnético  $g$ , del parámetro  $\alpha$  del campo cubico y de la anchura de la línea lorentziana.

IIc. SISTEMAS AXIALMENTE SIMÉTRICOS  
CON TENSORES  $g$  Y  $A$  ANISOTRÓPICOS

Para estos sistemas varios autores<sup>2,26,28,29</sup> parten de la ecuación para el patrón de polvos (Id.1):

$$I(H) = dN/dH = (N_0/2) \operatorname{sen}\theta \, d\theta/dH$$

y demuestran la existencia de una divergencia en  $g_x/(1-M_x A_x)$  y de un hombro en  $g_z/(1-M_z A_z)$  para cada línea hiperfina, rasgos que son característicos de un factor  $g$  axialmente anisotrópico.

También se ha demostrado que para ciertas relaciones de los parámetros espectroscópicos aparecen divergencias adicionales en el patrón de polvos<sup>28,29</sup>. Ovchinnikov y Konstantinov<sup>26</sup> obtienen estas relaciones por el método, ya mencionado, de encontrar los puntos singulares de  $1/|\nabla H|$  en la integral de Kneubühl [ecuación (Ib.4)] y dan expresiones para calcular los campos en donde aparecen estas divergencias.

Beltrán-López y Castro-Tello parten de la ecuación (IIb.1), para el patrón de polvos, obtenida por el método analítico:

$$\begin{aligned} I(H) &= (N_0/2) \rho(H) [1 - \rho^2(H)]^{-1/2} (d\rho/dH) \\ &= (N_0/4) / ([1 - \rho^2(H)]^{1/2} (dH/d\rho^2)) \end{aligned}$$

para hacer la observación de que este patrón tendrá un hombro en  $\rho^2 = 0$  de altura  $I_0 = (N_0/4) / (dH/d\rho^2)_{\rho=0}$  y una divergencia cuando  $\rho^2(H) = 1$ . Estos son los rasgos mencionados en el primer párrafo.

Las llamadas divergencias adicionales, reportadas por Ovchinnikov y Konstantinov, las calculan de los ceros de  $dH/d\rho^2$ , siempre y cuando ocurran para valores de  $\rho$  dentro del intervalo  $0 \leq \rho \leq 1$ .

Reportan, además, expresiones analíticas para el patrón de polvos de estos sistemas en función de:

$$k = ([A_z^2 g_z^2 \cos^2\theta + A_x^2 g_x^2 \sin^2\theta]^{1/2})/g ,$$

donde

$$g = [g_z^2 \cos^2\theta + g_x^2 \sin^2\theta]^{1/2}$$

De aquí, obtienen las relaciones que los parámetros hiperfinos deben satisfacer para que aparezcan las divergencias adicionales y la expresión para calcular los campos donde éstas ocurren.

La expresión analítica que obtienen para el patrón de polvos, la aplican para simular la función total de absorción de la ftalocianina de cobre, la cual comparan satisfactoriamente con los resultados experimentales de la referencia 28.

## III. SIMETRÍA ORTORRÓMBICA

El método analítico de Beltrán-López y Castro-Tello se aplicó, en este trabajo, para calcular el patrón de polvos de iones en campos cristalinos ortorrómbicos.

La forma detallada del patrón de polvos debida a la transición central,  $M_s = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ , de EPR en un campo cristalino ortorrómbico o, de manera equivalente, de la resonancia magnética nuclear (NMR) con interacción cuadrupolar, no se había determinado anteriormente con precisión y sólo se había bosquejado a partir de las singularidades y discontinuidades del integrando en la ecuación de Kneubühl<sup>19,20</sup>. Por lo anterior, el método analítico mencionado arriba parece más adecuado para resolver este problema.

Para este fin, como ha sido descrito, es necesario tener la expresión del campo de resonancia  $H$  en función de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ . Esta expresión, a segundo orden de perturbación está dada por<sup>19</sup>:

$$H = H_0 - H^{(1)} + H^{(2)}$$

donde

$$H_0 = h\nu/g\beta$$

$$H^{(1)} = (M_s - \frac{1}{2})D [(3 \cos^2\theta - 1)]$$

$$- 3\lambda \cos 2\phi (\cos^2\theta - 1)/g\beta$$

$$H^{(2)} = C_1 [(1 - \lambda \cos 2\phi)^2 \cos^2\theta + \lambda^2 \sin^2 2\phi] \sin^2\theta$$

$$- C_2 [( \sin^2\theta + \lambda \cos 2\phi (1 + \cos^2\theta) )^2]$$

$$+ 4\lambda^2 \cos^2 \theta \sin^2 2\phi ) \quad (11d.1)$$

$$y \quad C_1 = ( D^2 / 2g^2 \beta^2 H_0 ) [ 4S (S+1) - 24 m(m-1) - 9 ]$$

$$C_2 = ( D^2 / 8g^2 \beta^2 H_0 ) [ 2S (S+1) - 6 m(m-1) - 3 ]$$

$$D = b_2^0, \quad \lambda = E/D = b_2^2 / 3b_2^0$$

Ahora bien, para el caso de una muestra policristalina solo tomaremos la contribución a segundo orden. La razón de esto se puede entender con más claridad si se hace referencia a un caso específico, por ejemplo, iones con  $S = 5/2$ .

Las transiciones "satélites"  $M_s = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  y  $M_s = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  tienen contribuciones a primer orden en el campo cristalino que "extienden" sus patrones de polvos sobre intervalos del campo de la magnitud del parámetro  $D$  y normalmente no se observan, excepto por los pequeños rasgos espectrales llamados "hombros"<sup>10</sup>. Sin embargo, la transición central,  $M_s = 1/2 \leftrightarrow -1/2$ , no es afectada a primer orden y se subdivide a segundo orden en una cantidad de la magnitud de  $D^2/H_0$ . En vista de que  $|D| \ll H_0$ , las transiciones "satélites" a primer orden se considerarán como una perturbación y tendrán patrones de polvos que se "extenderán" sobre intervalos del campo grandes con respecto a los de los picos centrales. Por lo tanto, bajo condiciones de campo cristalino aleatoriamente distribuido como el que se encuentra en los polvos, es muy poco probable que las transiciones "satélites" se puedan observar. Por esta razón se supondrá que prácticamente toda la intensidad de la resonancia se deberá a las transiciones de segun-

do orden y el patrón de polvos se calculará tomando solamente la parte de la ecuación (IId.1) que expresa a  $H^{(2)}$ .

Esta expresión de  $H^{(2)}$  es equivalente a la de la frecuencia de las líneas centrales de NMR en un cristal donde exista interacción cuadrupolar, que es <sup>20</sup>:

$$\begin{aligned} \nu^{(2)} = & \left( \nu_Q^2 / 12 \nu_L \right) \left( (3/2) \sin^2 \theta \left[ (A+B) \cos^2 \theta - B \right] \right. \\ & \left. - \eta \cos 2\phi \sin^2 \theta \left[ (A+B) \cos^2 \theta + B \right] \right) \\ & + (\eta^2/6) \left[ A - (A+4B) \cos^2 \theta - (A+B) \cos^2 2\phi (\cos^2 \theta - 1)^2 \right], \quad (\text{IId.2}) \end{aligned}$$

donde

$$A = 24 m(m-1) - 4l(l+1) + 9,$$

$$B = (1/4) [6 m(m-1) - 2l(l+1) + 3],$$

$\nu_L$  es la frecuencia de Larmor,

$$\nu_Q = 3 (eq)(eQ) / 2I(2I-1)h,$$

$eQ$  = momento cuadrupolar nuclear,

$$eq = \partial^2 V / \partial z^2,$$

$$\eta = \left( \partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2 \right) / \left( \partial^2 V / \partial z^2 \right),$$

$\partial^2 V / \partial x_i^2$  = componentes del gradiente de campo eléctrico en el sistema de coordenadas principal escogido de tal manera que

$$|\partial^2 V / \partial x^2| \leq |\partial^2 V / \partial y^2| \leq |\partial^2 V / \partial z^2|$$

En la ecuación (IId.2) los ángulos de Euler originales  $\alpha$  y  $\beta$  se han sustituido por los ángulos polar y azimutal  $\theta$  y  $\phi$ ,

usando las relaciones  $\beta = \theta$  y  $\cos 2\alpha = -\cos 2\phi$ .

Si se substituye  $\lambda = \eta/3$  en la ecuación (11d.1),  $H^{(2)}$  y  $\nu^{(2)}$  se reducen a

$$\xi = -(3/2)(3 - \eta \cos 2\phi)^2 \sin^4 \theta + 2(6 + \eta^2 - 5\eta \cos 2\phi) \sin^2 \theta - (2/3)\eta^2, \quad (11d.3)$$

donde

$$\xi = - \frac{96 H_o (H - H_o)}{(2D/g\beta)^2 [3 - 4S(S+1)]} \quad \text{para EPR}$$

y

$$\xi = \frac{96 \nu_L (\nu - \nu_L)}{\nu_a^2 [3 - 4I(I+1)]} \quad \text{para NMR}$$

El patrón de polvos se puede expresar ahora por medio de una integral de una sola variable, si se despeja  $\rho = \sin \theta$  en la ecuación (11d.3) y se substituye en (11a.3).

La substitución de  $\rho = \sin \theta$  en (11d.3) da como resultado la expresión:

$$\Phi_1^2 \rho^4 - \Phi_2 \rho^2 + X = 0 \quad (11d.4)$$

donde

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= 3(3 - \eta \cos 2\phi), \\ \Phi_2 &= 12[(6 + \eta^2) - 5\eta \cos 2\phi], \quad \text{y} \\ X &= 6\xi + 4\eta^2 \quad (11d.5) \end{aligned}$$

Si de (11d.4) se despeja  $\rho^2$ , entonces:

$$\rho^2 = \left\{ \Phi_2 \pm \sqrt{\Phi_2^2 - 4X\Phi_1^2} \right\} / 2\Phi_1^2 \quad (11d.6)$$

De estas ecuaciones se calculan las posibles regiones de integración. Puede observarse que en general, pueden existir hasta cinco de estas regiones en el plano XY para los siguientes intervalos de la variable  $\xi$ :

$$\begin{aligned} \text{Región A:} & \quad (8/3)(1 - \eta) \leq \xi \leq (8/3)(1 + \eta) \\ \text{Región B:} & \quad - (2/3)\eta^2 \leq \xi \leq (8/3)(1 - \eta) \\ \text{Región C:} & \quad - (4/3)(1 - \eta^2) \leq \xi \leq - (2/3)\eta^2 \\ \text{Región D:} & \quad - (3 - \eta)^2/6 \leq \xi \leq - (4/3)(1 - \eta^2) \\ \text{Región E:} & \quad - (3 + \eta)^2/6 \leq \xi \leq - (4/3)(1 - \eta^2) \end{aligned}$$

Estas regiones toman tres diferentes y características posiciones relativas en la esfera de radio unidad, las cuales dan lugar a tres tipos de patrones de polvos, cualitativamente distintos, para los siguientes intervalos del parámetro  $\eta$ :

$$0 \leq \eta \leq 1/3, \quad 1/3 \leq \eta \leq \sqrt{2/3} \quad \text{y} \quad \sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1.$$

Estas regiones se muestran en las figuras 1a, 1b y 1c para  $\eta = 0.1, 0.6$  y  $0.95$ . En ellas se observa que las regiones A y B se encuentran relativamente cerca del punto  $\rho = 0$ . Como veremos adelante, para hacer posible la integración (11a.3) es necesario desarrollar el integrando en una serie, cuya convergencia es rápi-

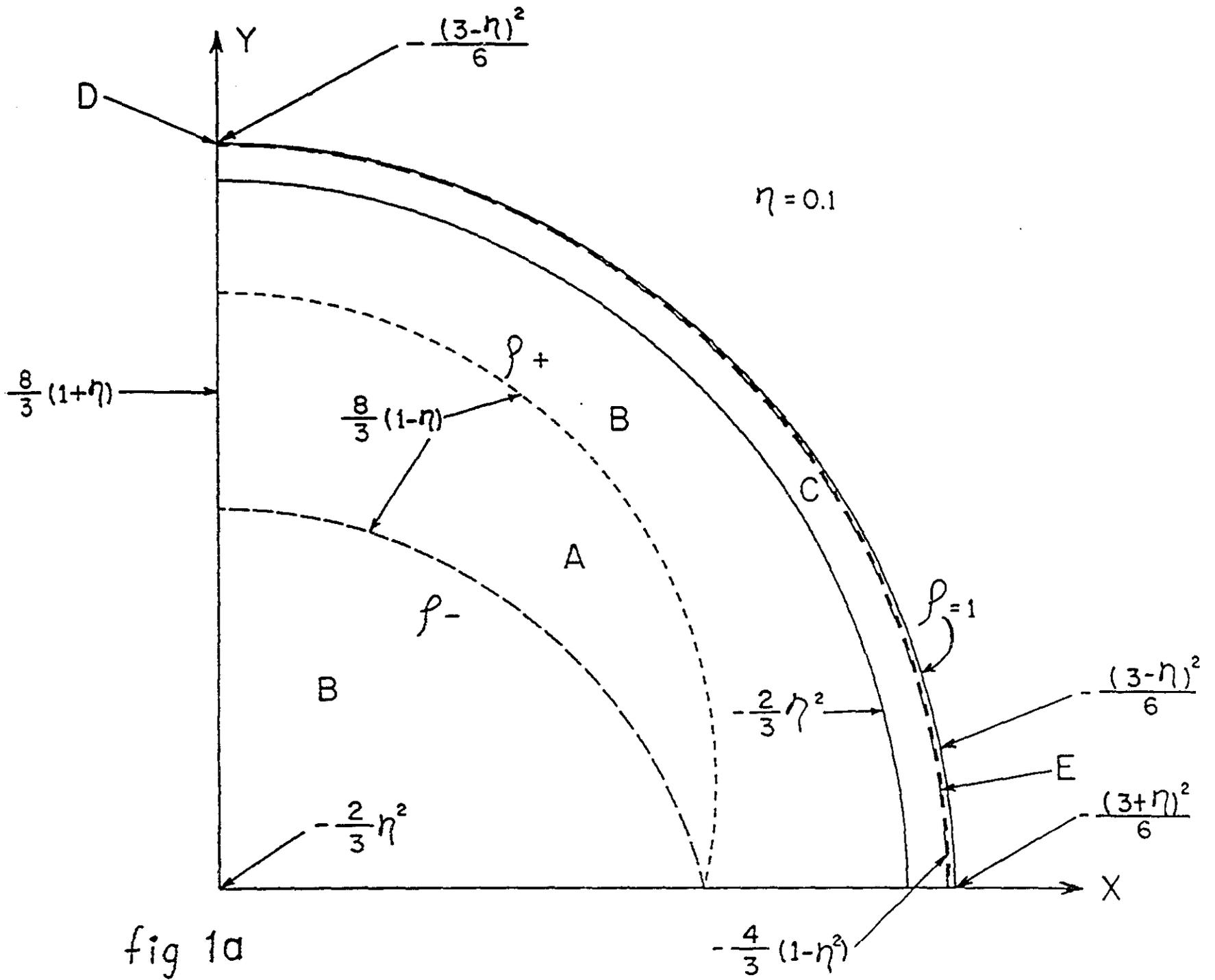


fig 1a

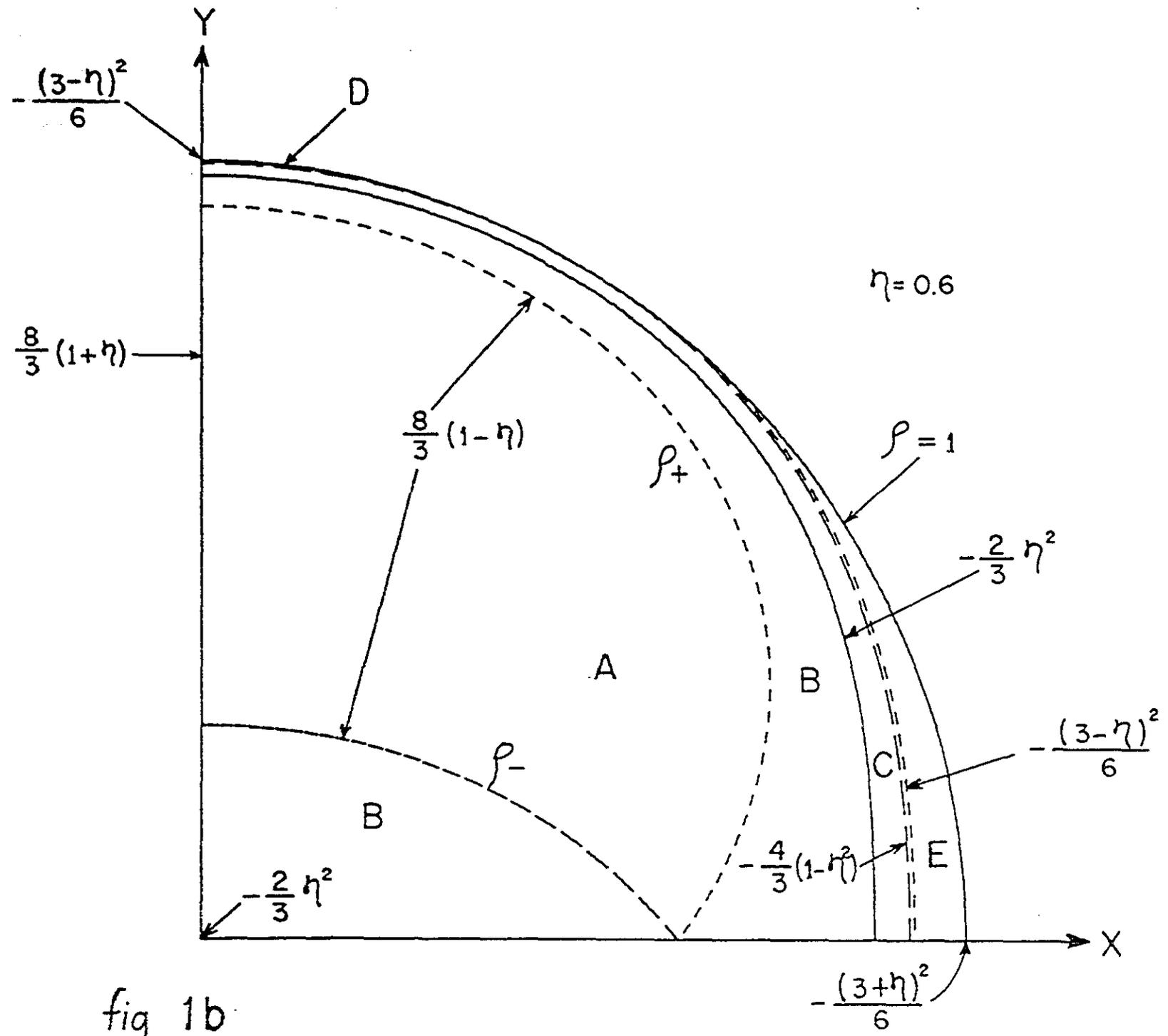


fig 1b

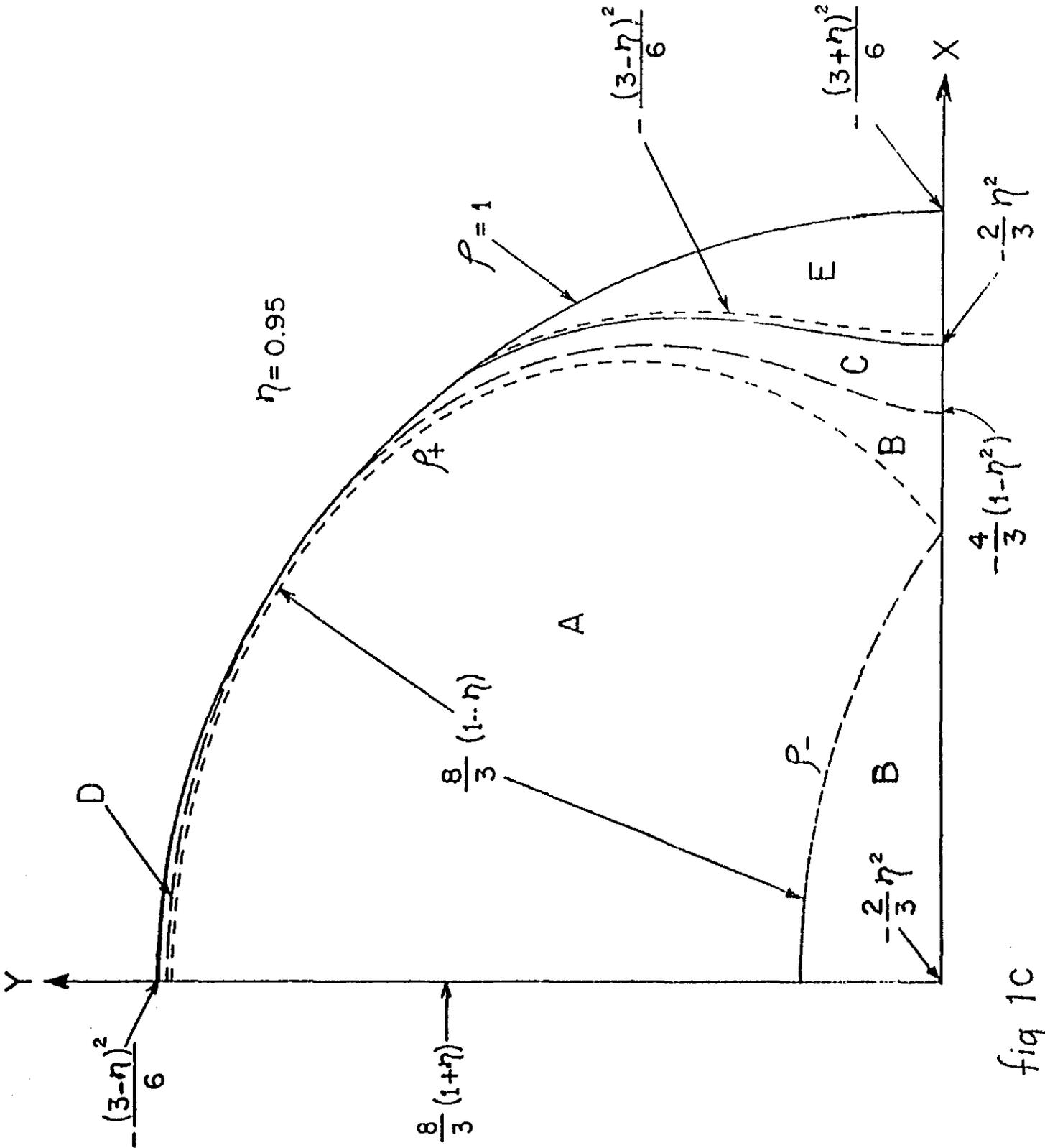


fig 1c

da si la región de integración incluye, o esta cercana al punto alrededor del cual se hace el desarrollo;  $\rho = 0$  en este caso. Se puede usar, entonces, la ecuación (IIa.3) con  $\phi_1 = 0$  y  $\phi_2 = 2\pi$  para calcular la contribución de estas regiones a los patrones de polvos  $i(H)$ , tomando directamente  $\rho^2$  de las ecuaciones (II d.5) y (II d.6).

Las regiones D y E no se encuentran cercanas al punto  $\rho = 0$  cuando son proyectadas sobre el plano XY. Sin embargo, si lo están cuando se proyectan sobre los planos XZ y YZ, respectivamente. Por ejemplo, la ecuación de la curva proyectada sobre el plano XZ, de la región D, se obtiene substituyendo en las ecuaciones (II d.4) y (II d.5) las expresiones:

$$\rho^2 = \rho_z^2 = 1 - \rho_y^2 \cos^2 \phi_z \quad \text{y} \quad \cos 2\phi = \cos 2\phi_x = (\rho_z^2 + 2\rho_y^2 - 2) / \rho_z^2$$

las cuales se deducen de la figura 2. Se observa entonces, que las ecuaciones de las curvas proyectadas son expresiones de la forma de (II d.6), pero con  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  y X dados por:

$$\begin{aligned} \text{Región D:} \quad \Phi_1 &= 3 [ (3+\eta) - (3-\eta) \text{sen}^2 \phi ] \\ \Phi_2 &= 6 [ (3+\eta)(5+\eta) - 5(3-\eta)(1+\eta) \text{sen}^2 \phi ] \\ X &= 6 \zeta + (3 - \eta)^2 \end{aligned} \quad \text{(II d.7)}$$

$$\begin{aligned} \text{Región E:} \quad \Phi_1 &= 3 [ 2\eta - (3 + \eta) \text{sen}^2 \phi ] \\ \Phi_2 &= 6 [ 2\eta(1+3\eta) + 5(3+\eta)(1-\eta) \text{sen}^2 \phi ] \\ X &= 6 \zeta + (3 + \eta)^2 \end{aligned} \quad \text{(II d.8)}$$

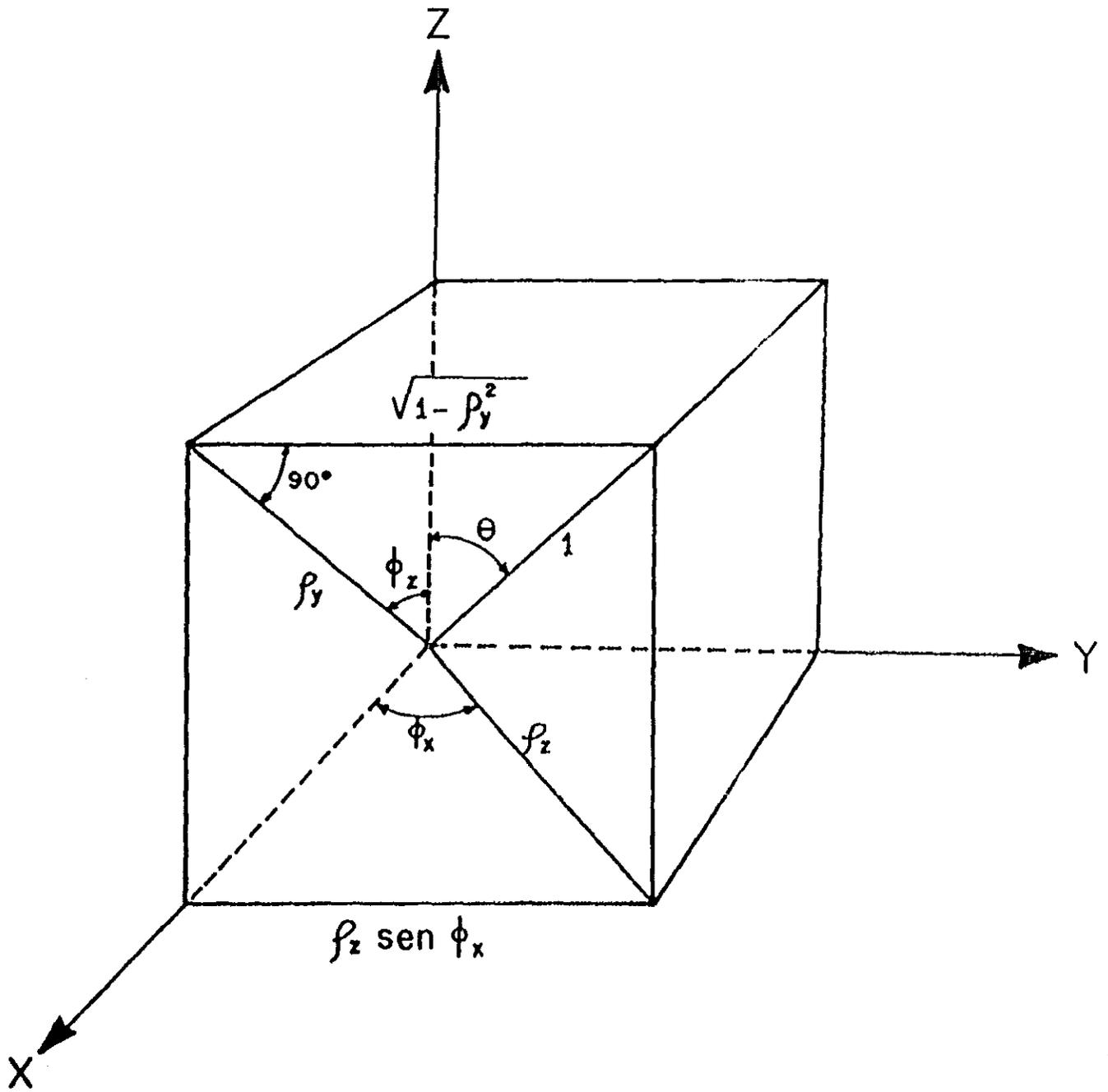


fig. 2

Las expresiones para  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  y  $X$  de las ecuaciones (11d.5), (11d.7), (11d.8) y la de la ecuación (11d.6) para  $\rho^2$ , se pueden usar en (11a.3) para obtener  $i(H)$  como la siguiente integral de una sola variable

$$i(H) = \int_{\phi_1}^{\phi_2} \frac{d\phi}{\sqrt{\Phi_2^2 - 4X\Phi_1^2} \sqrt{1 - \rho^2}} \quad (11d.9)$$

En las regiones B, C, D y E,  $\phi_1 = 0$ ,  $\phi_2 = \pi/2$  y en la región A,  $\phi_1 = \phi_0$ ,  $\phi_2 = \pi/2$  donde

$$\phi_0 = (1/2) \cos^{-1} \left[ \frac{2(6+\eta^2) - 3\sqrt{X}}{(10 - \sqrt{X})\eta} \right]$$

Como se mencionó, una representación analítica del patrón de polvos por integración directa de la ecuación (11d.9) no es posible, pero desarrollando a  $(1 - \rho^2)^{-1/2}$  en el integrando alrededor del punto  $\rho = 0$ , se obtiene una serie integrable que converge bien para las regiones A, D y E. Se obtienen, entonces, las siguientes ecuaciones en términos de las integrales elípticas  $K(k)$ ,  $E(k)$  y  $\Pi(\eta; k)$ <sup>24</sup>:

Región A

$$i(H) = \frac{1}{(9-\eta^2)^{3/2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{2\eta\sqrt{X}}} \right] \left\{ [ (3-\eta)(6(3+\eta) - \sqrt{X}) ] \right.$$

$$\begin{aligned}
 &+ 3(2(2-\eta) + \sqrt{X}) K(k) - 2\eta \sqrt{X} E(k) \\
 &- 3 [2(2-\eta) - \sqrt{X}] \Pi(n; k) \} , \quad (11d.10)
 \end{aligned}$$

donde

$$k^2 = \frac{16 - (2\eta - \sqrt{X})^2}{8\eta \sqrt{X}}$$

$$n = \frac{2(2+\eta) - \sqrt{X}}{4\eta}$$

Región B

$$\begin{aligned}
 I(H) = & \frac{1}{2(9-\eta^2)^{3/2} \sqrt{16 - (2\eta - \sqrt{X})^2}} \left\{ (16 - (2\eta - \sqrt{X})^2)^2 \right. \\
 & + 4(3-\eta)(6(3+\eta) + \sqrt{X}) K(k) - [16 - (2\eta - \sqrt{X})^2] E(k) \\
 & \left. + 12 [2(2-\eta) - \sqrt{X}] \Pi(n; k) \right\} , \quad (11d.11)
 \end{aligned}$$

donde

$$k^2 = \frac{8\eta \sqrt{X}}{16 - (2\eta - \sqrt{X})^2}$$

$$n = \frac{4\eta}{2(2+\eta) - \sqrt{X}}$$

## Región C:

Esta región presenta un problema. De la figura 1b se puede observar que esta región no se encuentra cerca del origen, por lo tanto, el desarrollo de Taylor de  $(1 - \rho^2)^{-1/2}$  alrededor de  $\rho = 0$  converge muy lentamente. Una convergencia más rápida se obtiene si se desarrolla el numerador de la expresión equivalente  $(1 - \rho^2)^{1/2}/(1 - \rho^2)$ . A primer orden en  $\rho^2$  se obtiene:

$$(1 - \rho^2)^{1/2}/(1 - \rho^2) \approx (1/2)(1 + 1/(1 - \rho^2))$$

Si se substituye este desarrollo en la ecuación (11d.9) se obtienen tres nuevas integrales. Una de éstas es proporcional a  $K(k)$ , con  $k^2$  dada por la ecuación (11d.14). Las otras dos integrales son de la forma:

$$\int_0^{\pi/2} d\phi / ((\cos 2\phi - \cos 2\phi_0)^2 + \Gamma^2) ,$$

o muy semejantes. Para  $\eta > 1/3$  estas integrales fueron aproximadas a la expresión similar integrable

$$\int_0^{\pi/2} d\phi / ((2\phi - 2\phi_0)^2 + \Gamma^2)$$

y para  $\eta < 1/3$  a la mitad del área del rectángulo circunscrito del integrando.

Entonces, para  $\eta > 1/3$ , se obtiene:

$$I(H) = \frac{6}{\sqrt{(9-\eta^2)} \sqrt{[4(2-\eta)^2-X][4(2+\eta)^2-X]}} \quad K(k)$$

$$+ \frac{3}{\eta\Gamma} \left\{ \pi + \tan^{-1} \left[ \frac{3\eta\pi\Gamma}{\Gamma^2 - 9\eta^2(2\phi_0)(\pi - 2\phi_0)} \right] \right\}, \quad (11d.12)$$

y para  $\eta < 1/3$

$$i(H) = \frac{6}{\sqrt{(9-\eta^2)} \sqrt{[4(2-\eta)^2-X][4(2+\eta)^2-X]}} K(k) \\ + \frac{9\pi [3(3-\eta^2)+X]}{([3(3-\eta^2)+X]^2 - 36\eta^2)}, \quad (11d.13)$$

donde

$$k^2 = (1/2) \left\{ 1 - \frac{4(4-\eta^2)-X}{\sqrt{[4(2-\eta)^2-X][4(2+\eta)^2-X]}} \right\} \quad (11d.14)$$

$$\Gamma^2 = 4(2 - 3\eta^2) + X$$

$$2\phi_0 = \cos^{-1}(-1/3\eta)$$

Región D

$$i(H) = \frac{1}{8\eta(3+\eta) \sqrt{2\eta(3+\eta) [(3\eta-1)+\sqrt{X}][ (5+\eta)-\sqrt{X} ]}} \\ \left\{ [48\eta(3+\eta) - 2[5(1+\eta)+\sqrt{X}]] \sqrt{X} \right. \\ \left. + [(3\eta-1)+\sqrt{X}][ (5+\eta)+\sqrt{X} ] - \frac{4\sqrt{X}}{[(5+\eta)+\sqrt{X}]} \right\} K(k) \\ - [ [(3\eta-1)+\sqrt{X}][ (5+\eta)-\sqrt{X} ] ] E(k)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{2[(3\eta-1)-\sqrt{X}]}{[(5+\eta)+\sqrt{X}]} [4\eta\sqrt{X} - [5(1+\eta)+\sqrt{X}][ (5+\eta)+2\sqrt{X} ] \\
& + 2[(1+\eta)+\sqrt{X}] \frac{[(5+\eta)+\sqrt{X}]^3}{[(5+\eta)-\sqrt{X}]^2} ] \Pi(n;k) \Big\} - \frac{(1+\eta)\pi}{8[2\eta(3+\eta)]^{3/2}}, \\
& \hspace{15em} (11d.15)
\end{aligned}$$

donde

$$k^2 = \frac{4(3-\eta)\sqrt{X}}{[(3\eta-1)+\sqrt{X}][(5+\eta)-\sqrt{X}]}$$

$$n = \frac{(3-\eta)(2-k^2)}{(5+\eta)-2(1+\eta)k^2}$$

Región E

$$\begin{aligned}
I(H) &= \frac{1}{8\eta(3-\eta)\sqrt{2\eta(3-\eta)[(3\eta+1)+\sqrt{X}][(5-\eta)+\sqrt{X}]}} \\
& \left\{ [48\eta(3-\eta)-2[5(1-\eta)-\sqrt{X}]\sqrt{X}] \right. \\
& \left. + [(3\eta+1)+\sqrt{X}][(5-\eta)-\sqrt{X}] - \frac{4\sqrt{X}}{[(5-\eta)-\sqrt{X}]} \right\} K(k) \\
& - [(3\eta+1)+\sqrt{X}][(5-\eta)+\sqrt{X}] E(k) \\
& - \frac{2[(3\eta+1)-\sqrt{X}]}{[(5-\eta)-\sqrt{X}]} [4\eta\sqrt{X} - [5(1-\eta)-\sqrt{X}][(5-\eta)-2\sqrt{X}]]
\end{aligned}$$

$$+ 2[(1-\eta)-\sqrt{X}] \frac{[(5-\eta)-\sqrt{X}]^3}{[(5-\eta)+\sqrt{X}]^2} \Pi(n;k) \} , \quad (11d.16)$$

donde

$$k^2 = \frac{4(3+\eta)\sqrt{X}}{[(3\eta+1)+\sqrt{X}][(5-\eta)+\sqrt{X}]}$$

$$n = \frac{2\sqrt{X}}{(5-\eta)+\sqrt{X}}$$

Los patrones de polvos  $i(H)$  obtenidos con las ecuaciones (11d.10), (11d.11), (11d.12), (11d.13), (11d.15) y (11d.16) se muestran en la figura 3 para los valores de  $\eta = 0.1, 0.7, 0.88$  y  $1.0$ , los cuales se encuentran dentro de los tres intervalos característicos del espectro:  $0 \leq \eta \leq 1/3$ ,  $1/3 \leq \eta \leq \sqrt{2/3}$  y  $\sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1$ . Sólo se muestra el patrón correspondiente al extremo  $\eta = 1.0$ , pues para  $\eta = 0$  la fórmulas divergen.

En la figura 4 se reproducen los patrones de polvo calculados por Stauss<sup>20</sup> para NMR con interacción cuadrupolar, los cuales son semejantes a los reportados por Reynolds et al.<sup>10</sup> para EPR en simetría ortorrómbica, y que fueron bosquejados a partir de las singularidades de la integral de Kneubühl. De su comparación con los patrones de la figura 3, puede observarse que a pesar de ciertas dificultades de convergencia en la regiones centrales, las cuales ya se mencionaron, el método analítico reproduce los principales rasgos espectrales, esto es:

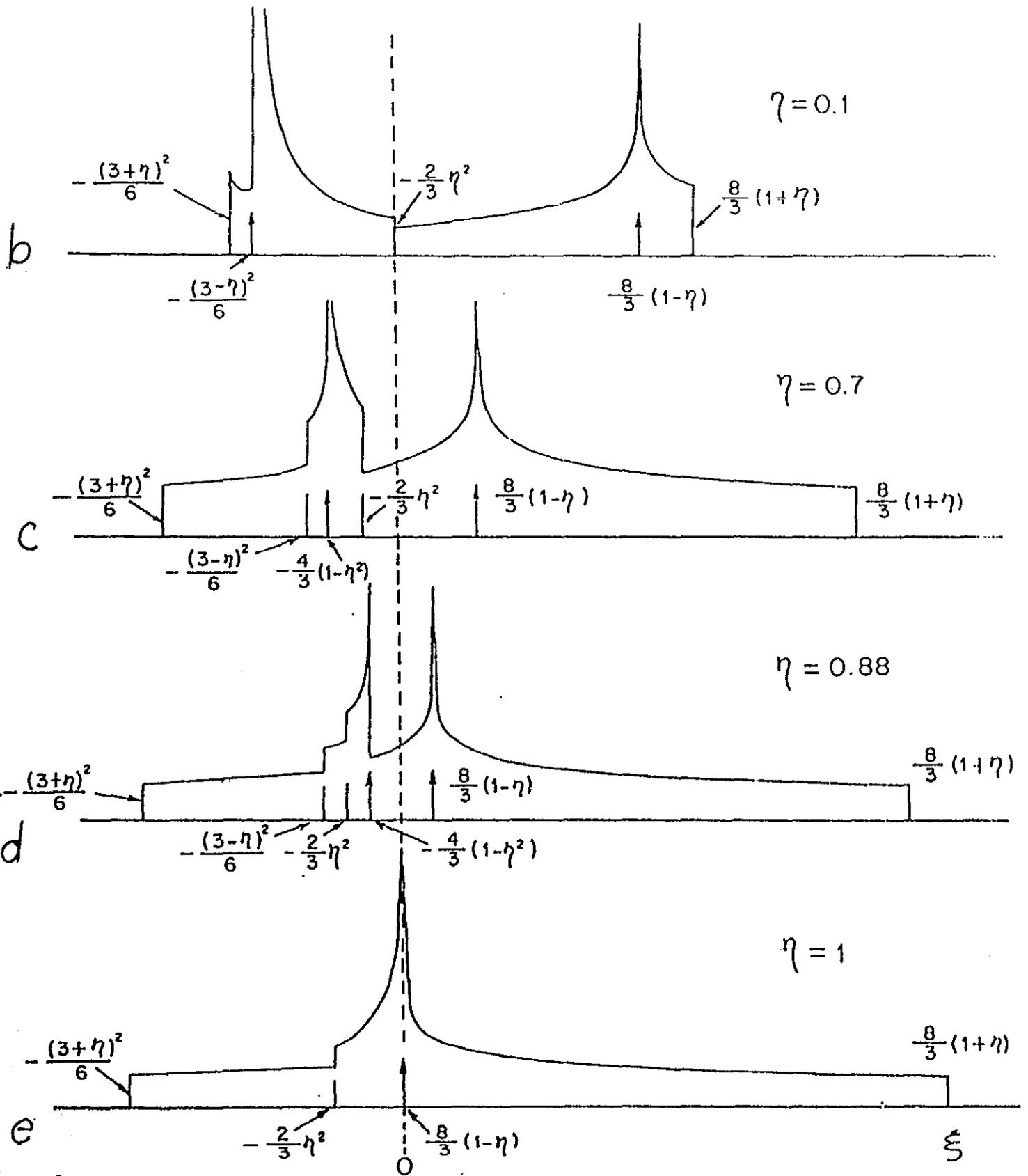


fig. 3

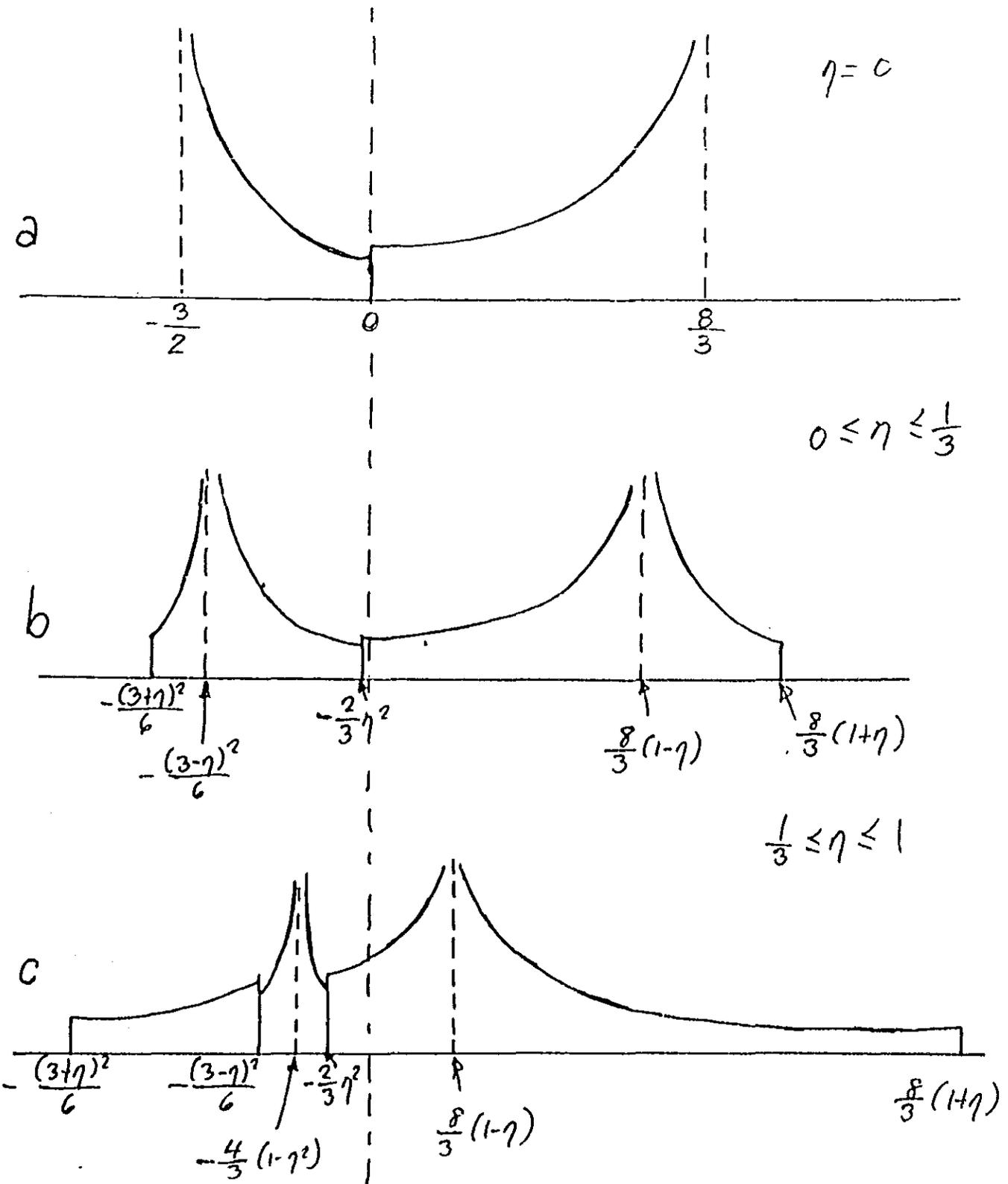


fig. 4

Tanto en la figura 3b como en la 4b, para  $0 \leq \eta \leq 1$ , aparecen dos divergencias en  $\xi = -(3-\eta)^2/6$  y  $\xi = (8/3)(1-\eta)$  y tres hombros en  $\xi = -(3+\eta)^2/6$ ,  $\xi = (8/3)(1+\eta)$  y  $\xi = -(2/3)\eta^2$ , si bien este último aparece invertido.

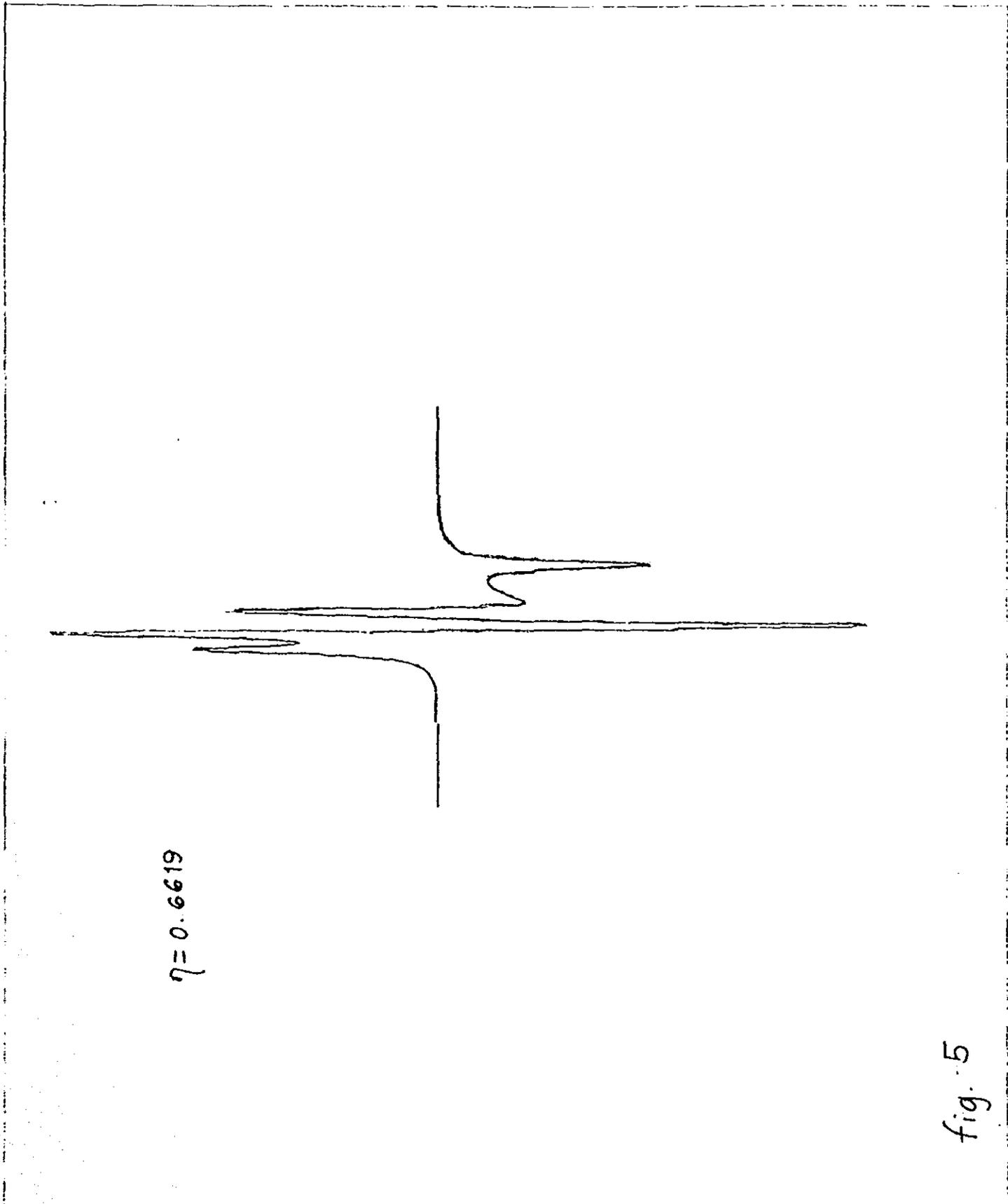
Stauss y Reynolds et al. consideran que el patrón de la figura 4c es el correspondiente a todo el intervalo  $1/3 \leq \eta \leq 1$ . Sin embargo, el método analítico predice que sólo corresponde al intervalo  $1/3 \leq \eta \leq \sqrt{2/3}$ , como se observa en la figura 3c. En ambas figuras (3c y 4c) aparecen dos divergencias en  $\xi = -(4/3)(1-\eta^2)$  y  $\xi = (8/3)(1-\eta)$  y cuatro hombros en  $\xi = -(3+\eta)^2/6$ ,  $\xi = -(3-\eta)^2/6$ ,  $\xi = -(2/3)\eta^2$ , y  $\xi = (8/3)(1+\eta)$ .

El hombro en  $\xi = -(3-\eta)^2/6$  de la figura 3c es más alto que el correspondiente de la figura 4c; esta predicción es correcta, como más adelante veremos. También sucede lo mismo con el hombro en  $\xi = -(2/3)\eta^2$ : es más alto en 3c que en 4c, aunque aquí, debido al problema de convergencia en esta región, la predicción es incorrecta.

Para el intervalo  $\sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1$  hay cambios importantes en el patrón que no son reportados por Stauss y Reynolds et al. A medida que, siendo  $\eta < \sqrt{2/3}$ , se va acercando a este valor crítico, la región llamada C [ $-(4/3)(1-\eta^2) \leq \xi \leq -(2/3)\eta^2$ ] se va haciendo más pequeña hasta que desaparece exactamente en  $\eta = \sqrt{2/3}$ . Para valores mayores de  $\eta$ , la posición de la divergencia en  $\xi = -(4/3)(1-\eta^2)$  y del hombro en  $\xi = -(2/3)\eta^2$  se intercambian, de tal manera que aparecen dos divergencias y dos hombros juntos, co-

mo se muestra en la figura 3d. Los rasgos, en cada una de estas parejas, se van acercando a medida que  $\eta$  se aproxima a 1, hasta que en este valor se funden en un solo hombro en  $\xi = -(2/3)\eta^2$  y una sola divergencia en  $\xi = (8/3)(1-\eta)$ , como se muestra en la figura 3e.

En la figura 5 aparece el espectro simulado a partir de la convolución (1b.7) del patrón de polvos analítico con la derivada de una lorentziana para  $\eta = 0.6619$ . De la comparación de este espectro con el correspondiente experimental que aparece más adelante, se concluye que la buena correspondencia sólo falla en las regiones centrales, lo cual se debe, como hemos apuntado, a la dificultad de obtener una buena representación del integrando de (11d.9) en forma de una serie que converja con rapidez



$\eta = 0.6619$

fig. 5

## TERCERA PARTE

## IIIa. MÉTODO SEMIANALITICO

En el transcurso del desarrollo de las expresiones analíticas para calcular el patrón de polvos de iones en campos con simetría ortorrómbica, se buscaron alternativas para que este cálculo fuese más preciso y obtener, de esta manera, la forma completa del patrón.

Una de estas alternativas fué la de utilizar el método de Montecarlo, generando pseudoaleatoriamente a partir de la expresión (IId.3) muchos valores de  $\xi$  para construir el histograma que se aproximara a la función de absorción, como ya se describió en el capítulo Ic. Esto a pesar de que, como también se dijo, este método consume mucho tiempo de máquina, pues para obtener un patrón aceptable de donde extraer buena información, era necesario generar  $4 \times 10^6$  números pseudoaleatorios. Sin embargo, se buscaba una manera confiable de comprobar los resultados obtenidos con las fórmulas analíticas. En este sentido, el método de Montecarlo fué muy útil, a pesar de que se utilizaban hasta 8 minutos del tiempo de la unidad central de procesamiento (CPU) de una computadora Cyber-180 para cada patrón.

Puesto que el problema, sobre todo para la región C, era desarrollar en una serie integrable de convergencia suficientemente rápida al integrando de la ecuación (IId.9), se probaron, para calcular ésta, diferentes métodos de cuadratura o integración nu-

mérica. El más eficiente, debido a su precisión, resultó ser el de la cuadratura de Gauss, en el cual se calcula el valor del integrando en puntos que son proporcionales a las raíces de un polinomio de Legendre de  $15^{\circ}$  grado<sup>25</sup>. Esto aumenta la rapidez del cálculo, pues se reduce substancialmente el número de puntos en donde hay que realizarlo, a diferencia de otras cuadraturas comunmente utilizadas en donde son necesarios cientos de estos puntos para lograr la misma precisión.

Es necesario, sin embargo, saber cuales serán las regiones de integración, pero éstas estan definidas por  $\rho^2$  en la ecuación (IId.6), obtenida al aplicar el método analítico, así como también lo están  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  y  $X$ , dadas por las ecuaciones (IId.5), (IId.7) y (IId.8). La necesidad de este conocimiento radica en que la cuadraturas se deben efectuar en cada región independientemente, con el objeto de evitar las singularidades que aparecen en los extremos de cada una de estas regiones. Además, tomando como guía a los patrones calculados con el método de Montecarlo, se encontró que deberían existir tres formas diferentes de realizar las cuadraturas en las distintas regiones, es decir, deberían emplearse tres algoritmos diferentes para los tres intervalos  $0 \leq \eta \leq 1/3$ ,  $1/3 \leq \eta \leq \sqrt{2/3}$  y  $\sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1$ ; estos algoritmos también se aplicaron al utilizar el método analítico.

Al cálculo de las regiones de integración por medio del método analítico, más la cuadratura y los algoritmos adecuados ya mencionados, les llamamos método semianalítico. Su diagrama de

flujo y el programa en lenguaje Fortran con el cual se calculan los patrones de polvos aparecen en el apéndice.

En la figura 6 se hace la comparación entre dos patrones de polvos: el  $\alpha$  obtenido por el método de Montecarlo y el  $\beta$  por el método semianalítico. Como puede apreciarse, ambos son iguales, con la ventaja de que el último no tiene ningún ruido y se obtiene en sólo 5 segundos de tiempo de CPU, a diferencia del primero, que es generado en 7 minutos. Esto mismo sucede para todos los valores de  $\eta$ , desde 0 hasta 1. En otras palabras, con el método semianalítico se simulan exactamente los mismos patrones de polvos que con el método de Montecarlo para todos los valores de  $\eta$ , pero limpios, sin ruido y en un tiempo 70 veces menor.

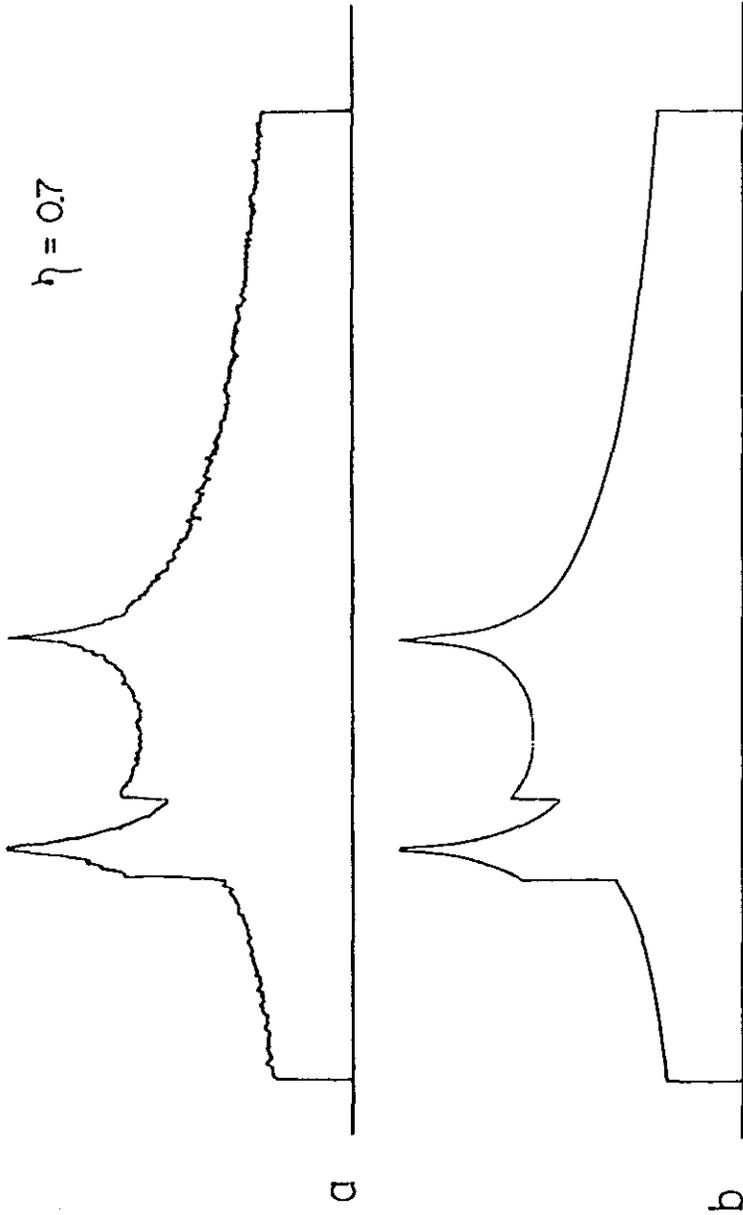


fig. 6

## IIIb. APLICACIONES

El método semianalítico se utilizó para calcular los patrones de polvos de iones en campos con las mismas simetrías que las consideradas en el método analítico y de esta manera se llevó a cabo una comparación de los resultados obtenidos.

*Campos cristalinos cúbicos.* - Como se vió en el capítulo IIb, el campo de resonancia para un ión en simetría cúbica puede expresarse en función de la variable  $s = (1/4)(\text{sen}^2 2\theta + \text{sen}^4 \theta \text{sen}^2 2\phi)$  de tal manera que la función de absorción se calcula como:

$$i(H) = (N_o / 4\pi) \frac{d\omega}{dH} = (N_o / 4\pi) \frac{d\omega}{ds} \bigg/ \frac{dH}{ds} \quad (\text{IIIb.1})$$

En la expresión que define a  $s$  se hace  $\text{sen} \theta = \rho$  y se despeja  $\rho = \rho(s)$ , con el fin de calcular las regiones de integración; éstas son:

$$0 \leq s \leq 1/4 \quad \text{y} \quad 1/4 \leq s \leq 1/3$$

El valor de  $\rho = \rho(s)$  se substituye en la ecuación (IIa.1) para obtener

$$\omega(s) = \int_{\phi_1}^{\phi_2} \{ 1 - [ 1 - \rho^2(s) ]^{1/2} \} d\phi$$

para cada una de las regiones de integración y de estas expresiones se calcula  $d\omega/ds$ . En lugar de desarrollar en serie el integrando de esta derivada para hacer posible la integración analítica como lo hicieron Beltrán-López y Castro-Tello<sup>17</sup>, se procedió a efectuar la cuadratura gaussiana, como se indicó en el capítulo anterior. Los resultados se presentan en la figura 7 donde se com-

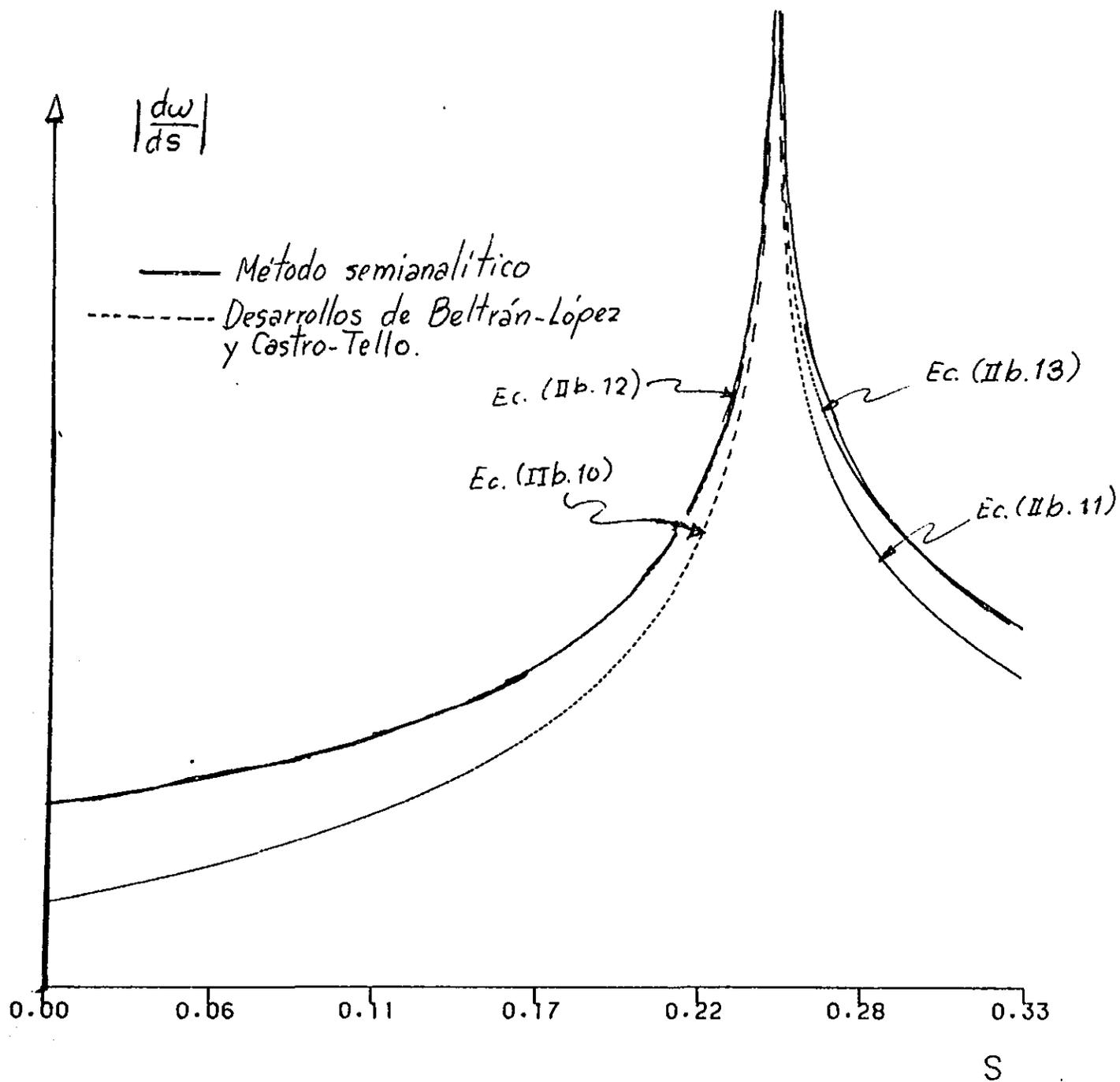
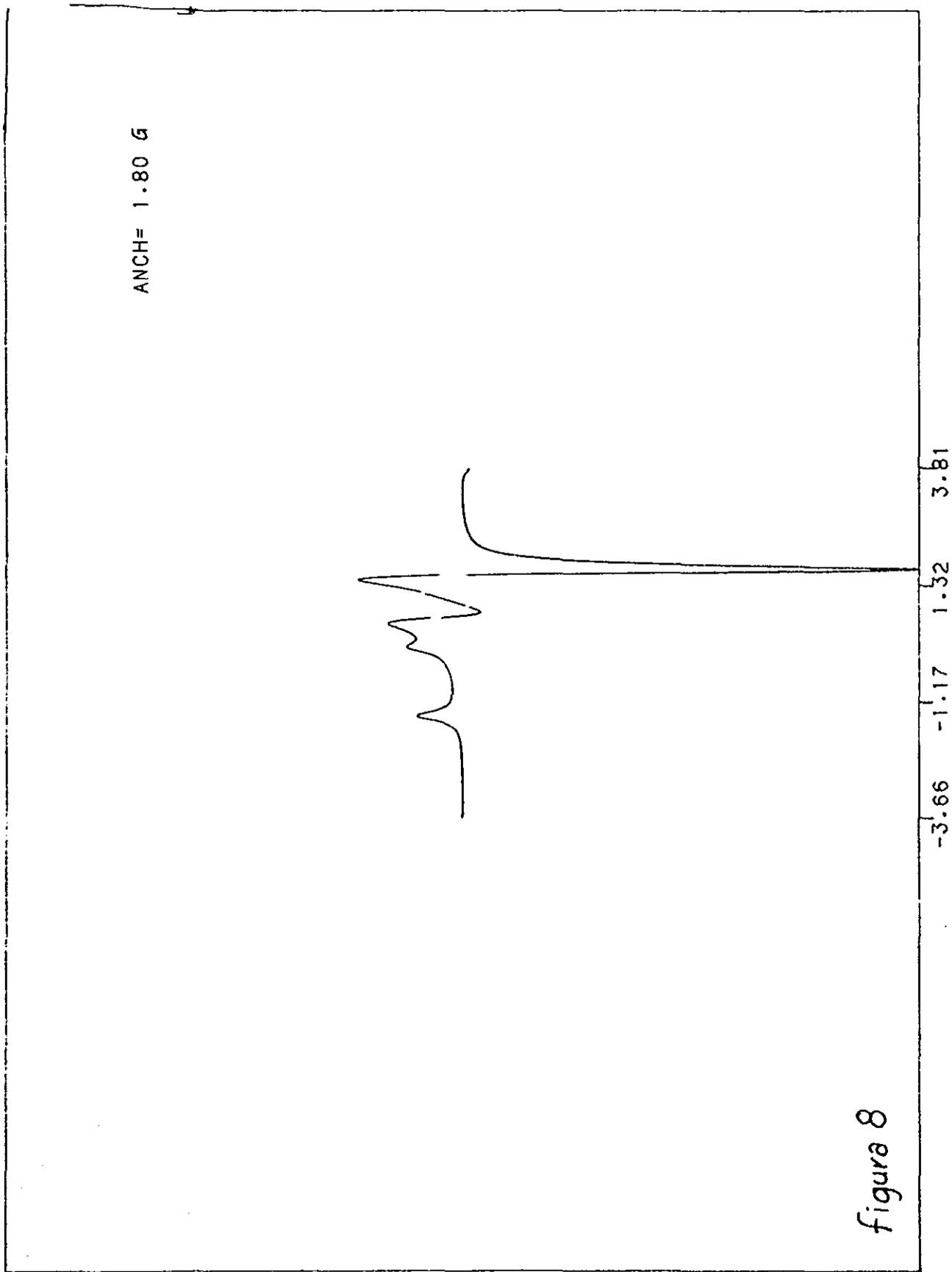


fig. 7

paran con los obtenidos con los desarrollos en función de integrales elípticas de las ecs. (11b.10), (11b.11), (11b.12), (11b.13), reportados por los autores mencionados.

Se observa, entonces, que el patrón de polvos calculado con (11b.12) y (11b.13) coincide prácticamente con el semianalítico y en cambio los desarrollos que incluyen a la integral elíptica  $\Pi$  tienen un valor numérico apreciablemente menor. Si se considera que el patrón semianalítico es más preciso pues se obtiene con menos aproximaciones, se concluye que es mejor utilizar los desarrollos de las ecuaciones (11b.12) y (11b.13).

El espectro se calcula, de acuerdo con (11b.1), multiplicando  $d\omega/ds$  por  $dH/ds$ , esta última obtenida a partir de la ecuación (11b.14), y luego realizando la convolución (11b.8). El resultado se muestra en las figuras 8 y 9 para anchuras de línea de 1.8 y 8 G, respectivamente. Estas figuras son iguales a las reportadas por Beltrán-López y Castro-Tello y como lo hacen ellos, se compara el espectro simulado en la figura 9 con el experimental de  $\text{Fe}^{3+} ({}^6\text{S}_{5/2})$  en una muestra policristalina de  $\text{MgO}$ .



ANCH = 8.00 G

++++ Fe<sup>3+</sup> en MgO  
— Simulada

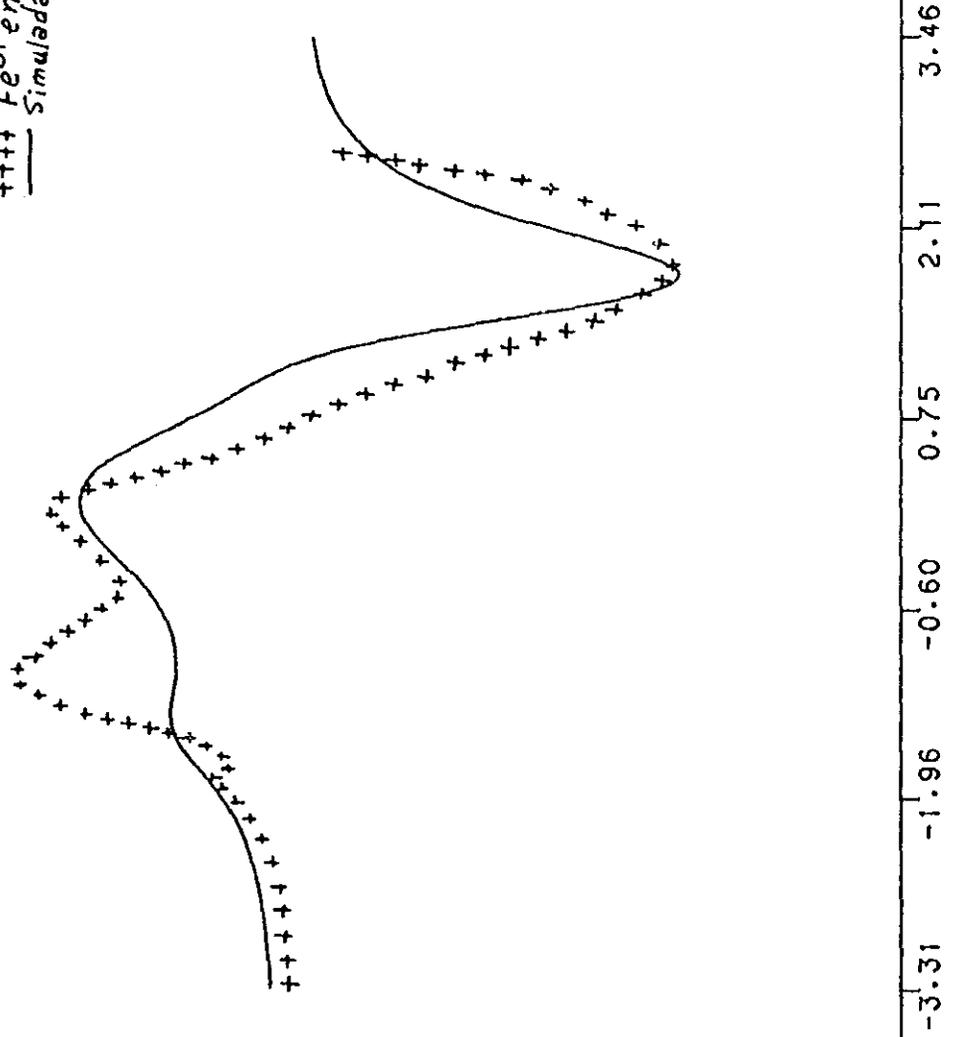


Figura 9

*Simetría ortorrómbica.* - Esta es la simetría con la que se originó el método semianalítico. A partir de las ecuaciones (IId.5), (IId.6), (IId.7) y (IId.8) que definen a las regiones de integración de las figs. 1 y las expresiones necesarias para realizar ésta, se llevó a cabo la cuadratura gaussiana de (IId.9), siguiendo los algoritmos mencionados en el capítulo IIIa, para diferentes valores de  $\eta$ , los cuales se encuentran en los extremos y dentro de los intervalos característicos

$$0 \leq \eta \leq 1/3, \quad 1/3 \leq \eta \leq \sqrt{2/3} \quad \text{y} \quad \sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1 .$$

Los patrones de polvos calculados de esta manera se muestran en la figura 10, donde puede observarse que se obtiene su forma completa con mucha precisión y sin ningun "ruido".

Hagamos la comparación de los patrones de la figura 10 con los de la figura 4, reportados por Stauss<sup>20</sup> y por Reynolds<sup>19</sup> et al. Los patrones 4a y 10a para  $\eta = 0$  coinciden: dos divergencias en  $\xi = -(3+\eta)^2/6$  y  $\xi = (8/3)(1+\eta)$ , y un hombro en  $\xi = -(2/3)\eta^2$ .

Para  $0 \leq \eta \leq 1/3$ , los patrones 4b y 10b también coinciden: dos divergencias en  $\xi = -(3-\eta)^2/6$  y  $\xi = (8/3)(1-\eta)$ , y tres hombros en  $\xi = -(3+\eta)^2/6$ ,  $\xi = -(2/3)\eta^2$  y  $\xi = (8/3)(1+\eta)$ . El hombro central en 10b tiene la altura correcta, a diferencia del correspondiente patrón analítico 3b, pues en este último se acusan los problemas de convergencia ya mencionados.

En los patrones 4c y 10c existen ya diferencias muy marcadas. Stauss y Reynolds et al. consideran que la forma del patrón 4c es válida para todo el intervalo  $1/3 \leq \eta \leq 1$ ; sin embargo, de

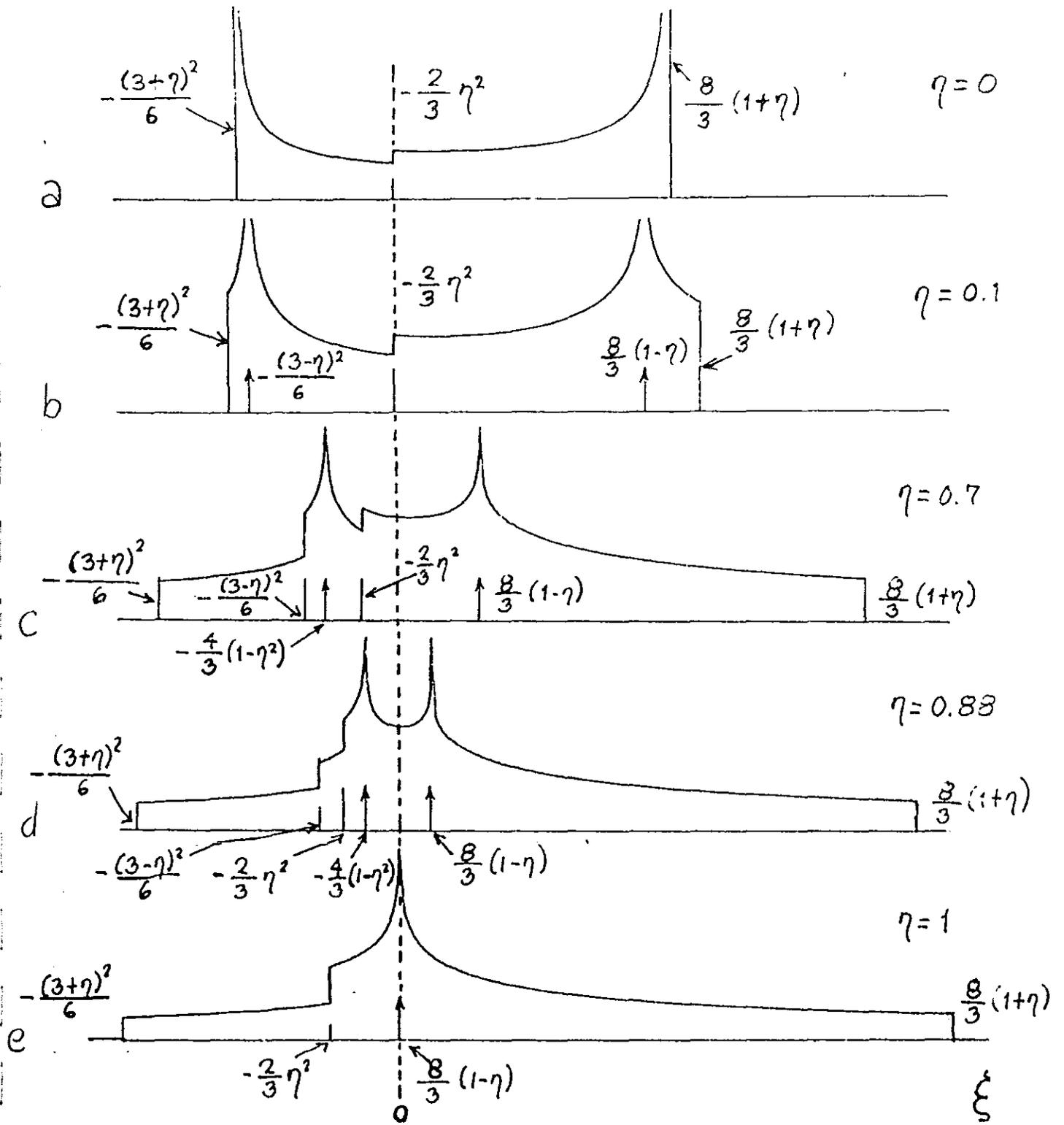


fig. 10

la figura 10c puede observarse que sólo lo es para  $1/3 \leq \eta \leq \sqrt{2/3}$ .

El hombro en  $\xi = -(3-\eta)^2/6$  se encuentra en 10c al revés que en 4c y el hombro en  $\xi = -(2/3)\eta^2$  es más alto en 10c y empieza a crecer y a tener la apariencia de una divergencia. Este es uno de los hallazgos interesantes que resultan de estos cálculos y que aparece cuando el valor de  $\eta$  es menor, pero cercano a  $\sqrt{2/3}$ . Ya que el integrando de la ecuación (11d.9) es finito en esta región, este rasgo no es una divergencia, pero como su pendiente va de positiva a negativa en  $\xi = -2\eta^2/3$ , si lo parecerá en el espectro que es la primera derivada de la función de absorción. A medida que  $\eta$  se acerca a  $\sqrt{2/3}$ , este hombro-cuasidivergencia se va confundiendo con la divergencia en  $-(4/3)(1-\eta^2)$  y la región C termina por desaparecer al fundirse los dos rasgos anteriores

Para el intervalo  $\sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1$ , como se ve en el patrón 10d, el hombro en  $\xi = -(2/3)\eta^2$  intercambia su lugar con la divergencia en  $-(4/3)(1-\eta^2)$ . Entonces, este hombro queda junto a otro, en  $\xi = -(3-\eta)^2/6$ , y la divergencia anterior, junto a otra en  $\xi = (8/3)(1-\eta)$ .

Para  $\eta = 1$ , ambos pares de rasgos se convierten en un hombro en  $-(2/3)\eta^2$  y una divergencia en  $\xi = (8/3)(1-\eta)$ , como se aprecia en el patrón 10e.

### 111c. COMPARACIÓN CON EL EXPERIMENTO

Para corroborar que con el método semianalítico se predice la forma correcta del patrón de polvos, sobre todo en los intervalos de  $\eta$  que no habían sido reportados anteriormente con precisión, es necesario hacer la simulación de los espectros y comparar éstos con los experimentales correspondientes.

Los espectros simulados se obtienen por la convolución (1b.7) de los patrones de polvos con la derivada de una lorentziana. En las figuras 11, 12 y 13 se comparan estos espectros simulados con los experimentales de  $\text{ThSiO}_4:\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{HfSiO}_4:\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{ZrSiO}_4:\text{Gd}^{3+}$  que aparecen en el trabajo de Reynolds et al.<sup>10</sup>, y que corresponden a  $\eta = 0.6619$ ,  $0.745$  y  $0.8705$ , respectivamente. Estos valores se encuentran cercanos al punto crítico  $\eta = \sqrt{2/3}$ . Los patrones de polvo correspondientes, que señalan la localización de los hombros y las divergencias se muestran, también, en la parte inferior. Esto último es muy útil, pues es equivalente a deconvolucionar el espectro para aumentar su resolución.

Por ejemplo, el hombro que semeja una divergencia en  $\xi = -2\eta^2/3$  para valores de  $\eta$  menores pero cercanos a  $\sqrt{2/3}$  aparece claramente en los patrones de polvos de las figuras 11 y 12, pero queda oculto en los espectros correspondientes debido a la anchura de las líneas producida por los cristalitas individuales.

Como se describió en el capítulo anterior, para  $\eta \geq \sqrt{2/3}$ , el patrón de polvos semianalítico predice dos parejas de

$\eta = 0.6619$

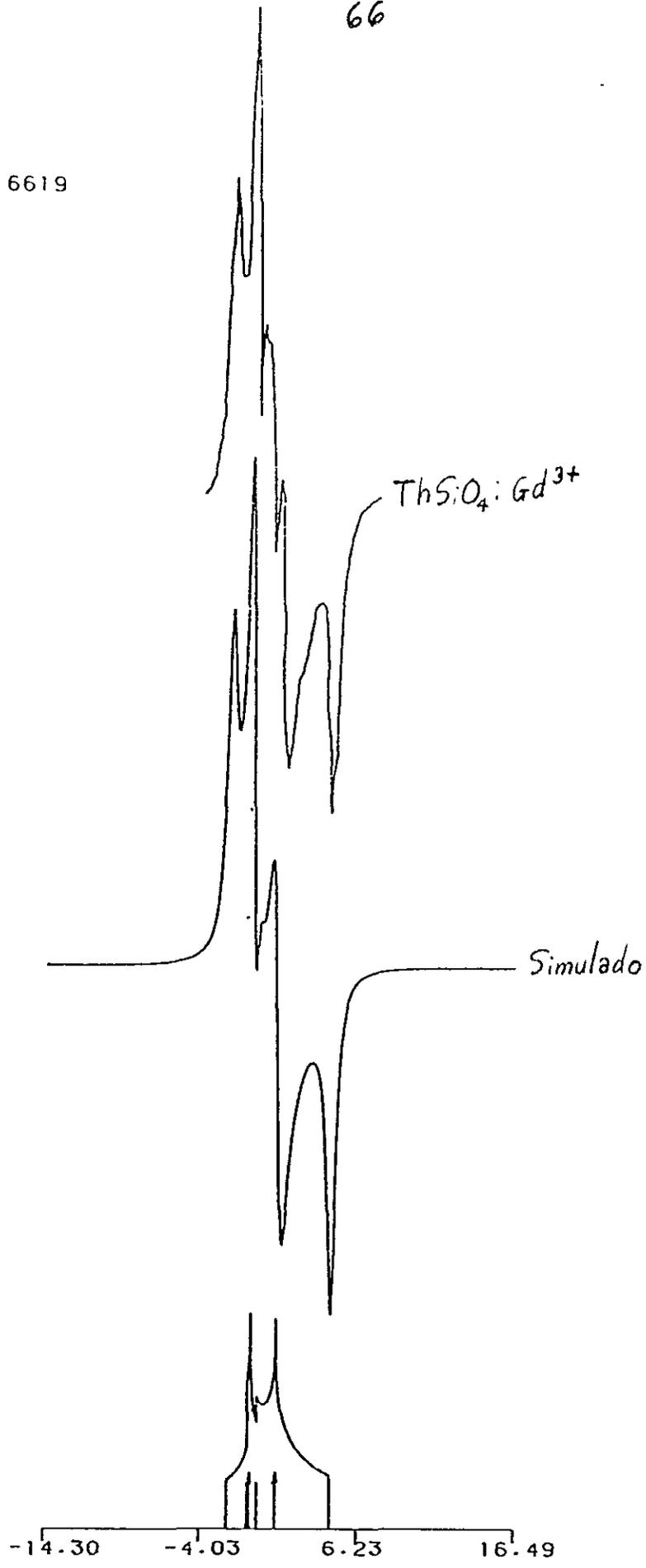


fig. 11

$\eta = 0.7450$

61

$\text{HfSiO}_4 : \text{Gd}^{3+}$

Simulado

-12.16    -3.28    5.60    14.48

fig. 12

$\eta = 0.8705$

68

$ZrSiO_4:Gd^{3+}$

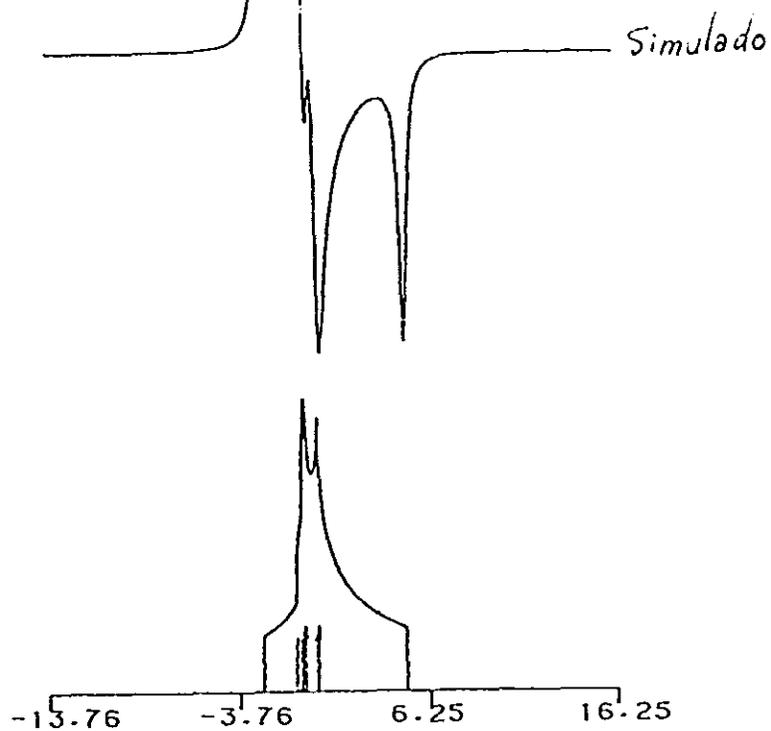


Fig. 13

rasgos semejantes vecinos: una de divergencias y otra de hombros. En la figura 13 se hace la comparación del espectro simulado a partir de este patrón para  $\eta = 0.8705 > \sqrt{2/3}$  y el experimental, mostrado en la parte superior. Su concordancia demuestra que la predicción de las dos parejas de rasgos es correcta.

En la figura 11 se puede ver que el espectro experimental se simula muy bien, excepto por una línea que interfiere, llamada  $c_x$  en la referencia 19, y que aparece de la transición  $M_s = -1/2 \leftrightarrow -3/2$ , la cual no está incluida en nuestro análisis.

Los espectros simulados en las figuras 12 y 13 coinciden muy bien con los correspondientes experimentales, excepto por la intensidad del hombro del extremo derecho, el cual es mucho más pequeño en el espectro experimental de la figura 13. En vista del excelente acuerdo de esta característica en la figura 11, creemos esta intensidad menor del hombro en la figura 13 puede ser debida a interferencias con impurezas.

En la figura 14 aparecen el espectro simulado y el experimental de  $Fe^{3+}$  en  $ZrO_2$  a  $1400^\circ C$ . Este último aparece en un artículo de J. C. Evans et al.<sup>91</sup> que nos fué enviado para un posible trabajo en colaboración. Este espectro es uno de una serie, obtenida a diferentes temperaturas, donde los autores suponen que el ión  $Fe^{3+}$  va pasando paulatinamente de la superficie al interior de los cristales y se va encontrando en diferentes ambientes. De la simulación podría especularse que deben de existir campos con varias simetrías rodeando al ión, y no solamente la ortorrómbica como suponen los autores.

$$\eta = 0.7500$$

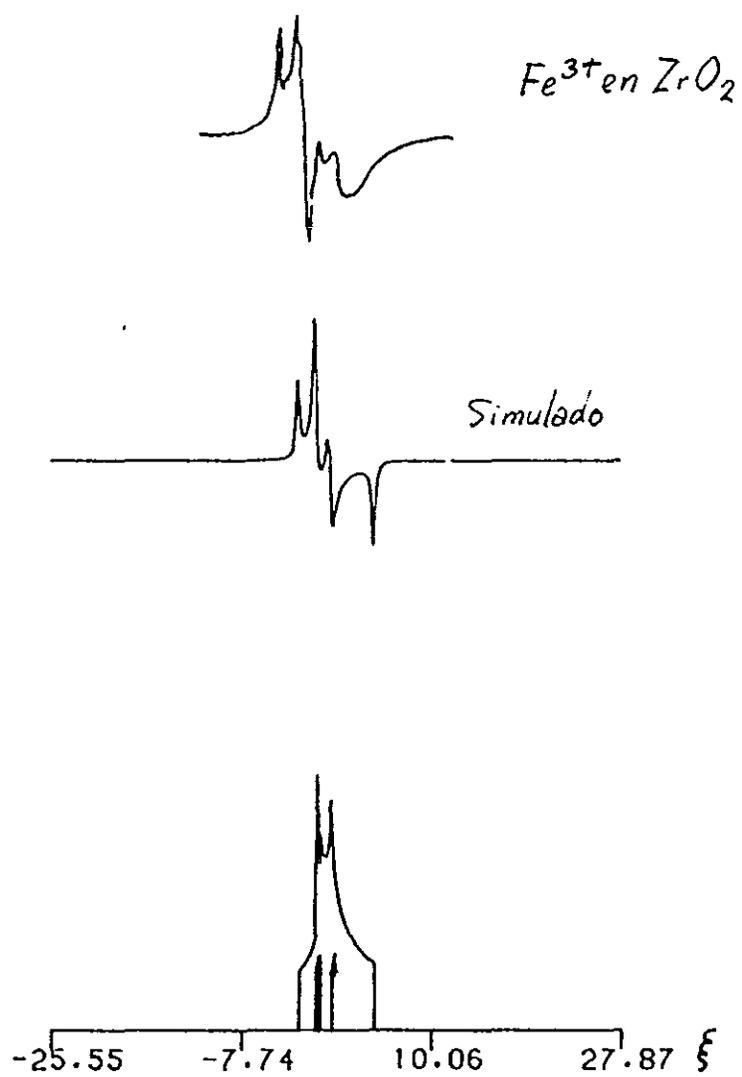


Figura 14

#### IIId. POSIBLE APLICACIÓN A OTRAS SIMETRÍAS.

El buen éxito logrado en la aplicación del método semi-analítico a la simetría ortorrómbica anima a utilizarlo para obtener patrones de polvo de iones en campos con simetrías menores. Por ejemplo, Eidels-Dubovoi y Beltrán-López<sup>27</sup> proponen un hamiltoniano de espín cúbico distorsionado tetragonalmente para un polvo de  $Mn^{2+}$  en  $MgO$ . El campo de resonancia  $H(\theta, \phi)$  que obtienen a partir de este hamiltoniano es muy complicado pues aparecen términos en función de  $\sin^6\theta$  y  $\sin^8\theta$ , por lo que utilizan el método de la "rejilla", descrito en el capítulo Ic, para calcular primero la función de absorción y luego el espectro.

Por la manera selectiva en que se generan los campos  $H(\theta, \phi)$  con este método de la "rejilla", es posible que algunos rasgos espectrales se pierdan en el patrón de polvos simulado, por lo que el método semianalítico podría utilizarse para comprobar su precisión.

Como ya se vió, para calcular tanto las regiones de integración como para efectuar la integral de una sola variable (IIa.3) es necesario hacer  $\rho = \sin\theta$  en las expresiones del campo y despejar  $\rho^2$  como función de  $H$  y  $\phi$ , lo que en este caso implicaría resolver una ecuación de cuarto grado. Aunque sería un proceso más complicado y tedioso que el de la simetría ortorrómbica, esto es posible, ya que existe el método de Ferrari para tratar este tipo de ecuaciones algebraicas.

Como es posible percatarse, ahora el mayor problema que se enfrenta para simular el patrón de polvos para ésta y otras simetrías complicadas es la solución de la ecuación algebraica que resulta de hacer  $\rho = \text{sen}\theta$  en la expresión del campo de resonancia. Por esta razón, una alternativa viable sería la solución numérica de esta ecuación, si no se consume demasiado tiempo de máquina.

Calculada  $\rho^2$  de una manera o de otra, sólo restaría sustituirla en la integral (IIa.3) y efectuar la cuadratura adecuada de Gauss-Legendre para obtener un patrón de polvos preciso.

## IIIe. CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido ecuaciones analíticas para el patrón de polvos de iones en campo cristalinos con simetría ortorrómbica que no se habían calculado anteriormente.

Aunque los patrones simulados a partir de estas ecuaciones son menos precisos que los que se obtienen con el método de Monte Carlo, predicen de manera acertada varios rasgos espectrales que no habían sido reportados anteriormente, principalmente en el intervalo  $\sqrt{2/3} \leq \eta \leq 1$ .

Se han obtenido, por primera vez, los patrones de polvos completos y sin ruido de iones en campos con simetría ortorrómbica por medio de un nuevo y eficiente método semianalítico. De estos patrones se descubrió la existencia de un rasgo espectral hombro-cuasidivergencia para  $\eta$  menor pero cercano a  $\sqrt{2/3}$ .

El funcionamiento satisfactorio del método semianalítico se comprueba por el buen ajuste que se logra de los espectros simulados con él, a los espectros experimentales.

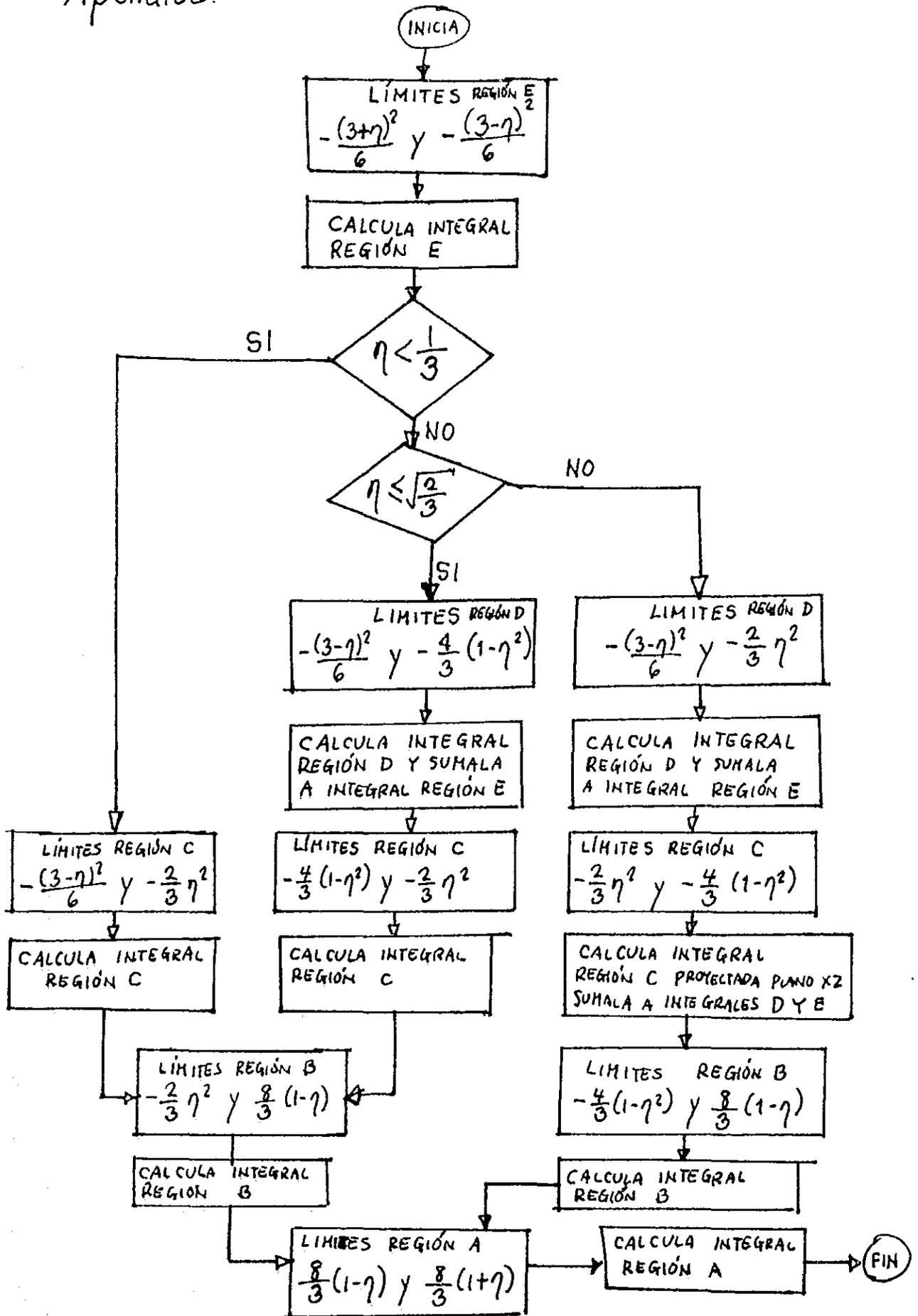
Se concluye que el método semianalítico podría aplicarse con buen éxito a otros problemas más complicados debido a su precisión y rapidez.

## REFERENCIAS

- 1.- D. Cordischi, R.L. Nelson and A.J. Tench, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2740 (1969).
- 2.- R. H. Sands, *Phys. Rev.* **99**, 1222 (1955).
- 3.- B. T. Allen, *J. Chem. Phys.* **43**, 3820 (1965).
- 4.- S. Eidels-Dubovoi and V. Beltrán-López, *J. Magn. Reson.* **32**, 441 (1978).
- 5.- T. Yamamura, A. Hasegawa, Y. Yamata and H. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43**, 3377 (1970).
- 6.- H.W. de Wijn and R.F. van Balderen, *J. Chem. Phys.* **46**, 1381(1967).
- 7.- B. Bleaney and R.S. Rubins, *Proc. Phys. Soc. London*. **77**, 103(1961); **78**, 778(1961).
- 8.- F.H. Hurd, M. Sachs and W.D. Hersberger, *Phys. Rev.* **93**, 373 (1954).
- 9.- D.L. Griscom and R.E. Griscom, *J. Chem. Phys.* **47**, 2711 (1967).
- 10.- M.H. Cohen and F. Reif, "*Solid State Physics*". Vol. **5**, p.338, Academic Press, New York, 1957.
- 11.- F.K. Kneubühl, *J. Chem. Phys.* **33**, 1074 (1960).
- 12.- J. Rubio O., E. Muñoz P., J. Boldú O., Y. Chen and M.M. Abraham, *J. Chem. Phys.* **70**, 633 (1979).
- 13.- D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware and P.J. Bray, *J. Chem. Phys.* **48**, 5158 (1967); P. C. Taylor and P. J. Bray

- , *J. Magn. Reson.* 2, 305 (1970).
- 14.- M. Lardon and Hs.H. Günthard, *J. Chem. Phys.* 44, 201 (1966).
- 15.- Y. Siderer and Z. Luz, *J. Magn. Reson.* 37, 449 (1980).
- 16.- V. Beltrán-López and J. Jiménez M., *J. Magn. Reson.* 48, 302 (1982).
- 17.- V. Beltrán-López and J. Castro-Tello, *J. Magn. Reson.* 39, 437 (1980).
- 18.- V. Beltrán-López and J. Castro-Tello, *J. Magn. Reson.* 47, 19 (1982).
- 19.- R. W. Reynolds, L.A. Boatner, C. B. Finch, A. Chatelain and M. M. Abraham, *J. Chem. Phys.* 56, 5607 (1972).
- 20.- G. H. Stauss, *J. Chem. Phys.* 40, 1988 (1964).
- 21.- W. Low, " *Paramagnetic Resonance in Solids* ". Academic Press Inc., New York, 1960.
- 22.- P.M. Morse and H. Feshbach, " *Methods of Theoretical Physics* ", p.5. Part 1, McGraw-Hill Book Co., New York, 1953
- 23.- M. H. Protter and C.B. Morrey, Jr., " *Modern Mathematical Analysis* ", p. 244, Addison-Wesley Reading, Mass., 1964.
- 24.- M. Abramowitz and T. A. Stegun. " *Handbook of Mathematical Functions* ", Dover, New York, 1965.
- 25.- R. L. Burden, J. D. Faires and A. C. Reynolds. " *Numerical Analysis* ", Second Ed., p. 165, Prindle, Weber and Schmidt. Boston, Mass., 1981.
- 26.- I. V. Ovchinnikov and V.N. Konstantinov, *J. Magn. Reson.*

- 32, 179 (1978).
- 27.- S. Eidels-Dubovoi and V. Beltrán-López, *J. Magn. Reson.* 74, 94 (1987).
- 28.- R. Neiman and D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* 50, 3416 (1969).
- 29.- H. R. Gersmann And J.D. Swalen, *J. Chem. Phys.* 36, 3221 (1962).
- 30.- A. Abragam and B. Bleaney, "*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*", Oxford Univ. Press (Clarendon), London, 1970.
- 31.- J.C. Evans, C.R. Owen and C. Rowlands, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 85, 4039 (1989).



```

PROGRAM SIMESP
*   PROGRAMA PARA SIMULAR EL ESPECTRO ORTORROMBICO USANDO INTE-
*   GRALES NUMERICAS Y ANCHURA DE LINEA LORENTZIANA.

*   SE DIMENSIONAN LOS ARREGLOS PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES.
      DIMENSION XEX(150),YEX(150)

*   SE DIMENSIONAN LOS ARREGLOS PARA LOS PATRONES SIMULADOS.
      DIMENSION FIN(1000),AIN(300),BIN(300),CIN(300)
      DIMENSION DIN(600),EIN(700),UIN(1000)
      DIMENSION XP(1000),XA(300),XB(300),XC(300)
      DIMENSION XD(600),XE(700),XU(1000)

*   SE DIMENSIONAN LOS ARREGLOS PARA EL ESPECTRO SIMULADO.
      DIMENSION CSI(1200),FIN(1200),DER(1200)

*   SE DIMENSIONAN LOS ARREGLOS DE LAS CONSTANTES DE INTEGRACION.
      DIMENSION XK(15),AK(15)

*   SE DAN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS DE DATOS Y DE LA GRAFICA.
      CHARACTER*7 DATES,ESPES
      PRINT *, 'DATOS?'
      READ 1, DATES
      PRINT *, 'ESPECTRO?'
      READ 1, ESPES
1     FORMAT(A7)
      OPEN(1, FILE=DATES)

*   SE LEEN LOS SIGUIENTES DATOS: ETA, NUMERO DE CASILLAS, ANCHURA
*   DE LA LINEA LORENTZIANA, ALTURA DEL ESPECTRO, ANCHURA TOTAL DE
*   DE LA GRAFICA, ANCHURA DEL ESPECTRO MEDIDO.
      READ(1,2)ETA,CAS,ANCH,ALTGE,GRAL,AEX
*   SE LEE FACTOR DE REDUCCION DE LOS ESPECTROS, ALTURA DEL PATRON
*   SIMULADO, ALTURA DE CONTE DE PATRON, ALTURA DEL LADO IZQUIERDO
*   DEL PATRON.
      READ(1,29)FACT,ALTGP,QQSC,HOP
*   SE LEEN LAS COORDENADAS DEL ORIGEN DEL ESPECTRO EXPERIMENTAL Y
*   EL NUMERO DE DATOS EXPERIMENTALES.
      READ(1,30)XEO,YEO,NEX
*   SE LEEN LOS DATOS EXPERIMENTALES.
      READ(1,31)(XEX(I),I=1,NEX)
      READ(1,31)(YEX(I),I=1,NEX)
2     FORMAT(F8.4,5F8.2)
29    FORMAT(4F8.2)
30    FORMAT(2F7.1,15)
31    FORMAT(10F7.1)
*   SE CAMBIA LA ALTURA DEL ESPECTRO DE MM A PULGADAS.
      ALTGP=ALTGP/25.4
      HOPP=(ALTGP/QQSC)*HOP

*   SE DEFINEN CONSTANTES NECESARIAS PARA EL CALCULO,
      PI=3.14159265
      PI2=PI/2.
      PI4=PI/4.
      SEPI4=6.*PI4
      ETA2=ETA*ETA
      SMAE2=6.+ETA2
      DOTER=2./3.

```

```

CUTER=2.*DOTER
OCHTER=2.*CUTER
C1=3.+ETA
C12=C1*C1
C2=3.-ETA
C22=C2*C2
DOMAE=2.+ETA
DOMEE=2.-ETA
DETA=2.*ETA
DMAE=5.+ETA
DMEE=5.-ETA
CIETA=5.*ETA
CETA2=4.*ETA2
TEMAU=3.*ETA+1.
TENU=3.*ETA-1.
UMA=1.+ETA
UMEE=1.-ETA
XK(1)=0.0
XK(2)=0.2011940939
XK(3)=-XK(2)
XK(4)=0.3941513470
XK(5)=-XK(4)
XK(6)=0.5709721726
XK(7)=-XK(6)
XK(8)=0.7244177313
XK(9)=-XK(8)
XK(10)=0.8482065834
XK(11)=-XK(10)
XK(12)=0.9372733924
XK(13)=-XK(12)
XK(14)=0.9879925180
XK(15)=-XK(14)
AK(1)=0.2025782419
AK(2)=0.1984314853
AK(3)=AK(2)
AK(4)=0.1861610001
AK(5)=AK(4)
AK(6)=0.1662692058
AK(7)=AK(6)
AK(8)=0.1395706779
AK(9)=AK(8)
AK(10)=0.1071592204
AK(11)=AK(10)
AK(12)=0.0703660474
AK(13)=AK(12)
AK(14)=0.0307532419
AK(15)=AK(14)

```

\* SE CAMBIA LA ANCHURA DEL ESPECTRO MEDIDO DE MM A PULGADAS Y SE  
 \* CALCULA LA FRACCION DEL INTERVALO DONDE EL PATRON ES CERO.

```

AEX=AEX/25.4
ENER=0.5*((3./AEX)-1.)

```

\* SE CALCULAN LOS LIMITES DE LAS REGIONES.

```

XAI=-C12/6.
XAF=-C22/6.
XBI=XAF
XBF=-CUTER*(1.-ETA2)
XCI=XBF
XCF=-DOTER*ETA2

```

```

XDI=XCF
XDF=OCHTER*UMEF
XEI=XDF
XEF=OCHTER*UMAE

```

\* SE CALCULAN LOS INTERVALOS DE INTEGRACION Y EL VALOR DEL INCREMENTO DE X.

```

RAGX=XEF-XAI
RAGP=ENER*RAGX
XTI=XAI-RAGP
XTF=XEF+RAGP
RAGTX=XTF-XTI
RAGA=XAF-XAI
RAGB=XBF-XBI
RAGC=XCF-XCI
RAGD=XDF-XDI
RAGE=XEF-XEI
DELX=RAGTX/CAS
DELX2=DELX/2.

```

\* SE CALCULA EL NUMERO DE CASILLAS PARA CADA INTERVALO.

```

NCF=NCAS(RAGP,DELX)
NCA=NCAS(RAGA,DELX)
NCB=NCAS(RAGB,DELX)
NCC=NCAS(RAGC,DELX)
NCD=NCAS(RAGD,DELX)
NCE=NCAS(RAGE,DELX)
NCU=NCF

```

\* INTEGRAL EN LA PRIMERA REGION.

```

XPT=XTI+DELX2
DO 3 IP=1,NCF
  XF(IP)=XPT
  PIN(IP)=0.0
3  XPT=XPT+DELX

```

\* INTEGRAL EN LA REGION  $-(3+\text{ETA})2/6 < X < -(3-\text{ETA})2/6$

```

XAT=XAI+DELX2
DO 5 I=1,NCA
  XA(I)=XAT
  XM=6.*XA+C12
  SUMA=0.0
  DO 4 IA=1,15
    PHI=PI4*(XK(IA)+1.)
    SENF=SIN(PHI)
    SENP2=SENF*SENF
    PHI1=3.*(DETA-C1*SENF2)
    PHI2=6.*(DETA*TEMAU+5.*C1*UMEE*SENF2)
    PHI12=PHI1*PHI1
    PHI22=PHI2*PHI2
    DELTA=SQRT(PHI22-4.*PHI12*XM)
    R02=(PHI2-DELTA)/(2.*PHI12)
    RAIZ=SQRT(1.-R02)
4    SUMA=SUMA+AK(IA)*(1./(DELTA*RAIZ))
    AIN(I)=SEPI4*SUMA
5  XAT=XAT+DELX

```

\* INTEGRAL EN LA REGION  $-(3-\text{ETA})2/6 < X < -4/3(1-\text{ETA}2)$

```

XBT=XBI+DELX2
DO 7 J=1,NCB

```

```

XB(J)=XRT
XMA=6.*XBT+C12
XMB=6.*XBT+C22
SUMA=0.0
SUMB=0.0
DO 6 J1=1,15
PHI=PI4*(XK(J1)+1.)
SEN2=(SIN(PHI))**2
PHIA1=3.*(DETA-C1*SEN2)
PHIB1=3.*(C1-C2*SEN2)
PHIA2=6.*(DETA*TEMAU+5.*C1*UMEE*SEN2)
PHIB2=6.*(C1*CMAE-5.*C2*UMAE*SEN2)
PHIA12=PHIA1*PHIA1
PHIB12=PHIB1*PHIB1
PHIA22=PHIA2*PHIA2
PHIB22=PHIB2*PHIB2
DELTA=SQRT(PHIA22-4.*PHIA12*XMA)
DELTAB=SQRT(PHIB22-4.*PHIB12*XMB)
ROA2=(PHIA2-DELTA)/(2.*PHIA12)
ROB2=(PHIB2-DELTAB)/(2.*PHIB12)
RAIZA=SQRT(1.-ROA2)
RAIZB=SQRT(1.-ROB2)
6  SUMA=SUMA+AK(J1)*(1./(DELTA*RAIZA))
   SUMB=SUMB+AK(J1)*(1./(DELTAB*RAIZB))
7  BIN(J)=SEPI4*(SUMA+SUMB)
   XBT=XBT+DELX

* INTEGRAL EN LA REGION -4/3(1-ETA2) < X < -2/3 ETA2
XCT=XCI+DELX2
DO 9 K=1,NCC
XC(K)=XCT
XM=6.*XCT+CETA2
SUMC=0.0
DO 8 KC=1,15
PHI=PI4*(XK(KC)+1.)
COS2=COS(2.*PHI)
PHI1=3.*(3.-ETA*COS2)
PHI2=12.*(SMAE2-CIETA*COS2)
PHI12=PHI1*PHI1
PHI22=PHI2*PHI2
DELTA=SQRT(PHI22-4.*PHI12*XM)
RO2=(PHI2+DELTA)/(2.*PHI12)
RAIZ=SQRT(1.-RO2)
8  SUMC=SUMC+AK(KC)*(1./(DELTA*RAIZ))
   CIN(K)=SEPI4*SUMC
9  XCT=XCT+DELX

* INTEGRAL EN LA REGION -2/3 ETA2 < X < 8/3(1-ETA)
XDT=XDI+DELX2
DO 11 L=1,NCD
XD(L)=XDT
XM=6.*XDT+CETA2
SUMD=0.0
DO 10 LD=1,15
PHI=PI4*(XK(LD)+1.)
COS2=COS(2.*PHI)
PHI1=3.*(3.-ETA*COS2)
PHI2=12.*(SMAE2-CIETA*COS2)
PHI12=PHI1*PHI1
PHI22=PHI2*PHI2

```

```

DELTA=SQRT(PHI22-4.*PHI12*XM)
ROP2=(PHI2+DELTA)/(2.*PHI12)
RON2=(PHI2-DELTA)/(2.*PHI12)
RAIZP=SQRT(1.-ROP2)
RAIZN=SQRT(1.-RON2)
SUMD1=1./(DELTA*RAIZP)
SUMD2=1./(DELTA*RAIZN)
10  SUMD=SUMD+AK(LD)*(SUMD1+SUMD2)
    DIN(L)=SEPI4*SUMD
11  XDT=XDT+DELX

*  INTEGRAL EN LA REGION 8/3(1-ETA) < X < 8/3(1+ETA)
    XET=XEI+DELX2
    DO 13 M=1,NCE
        XE(M)=XET
        XM=6.*XET+CETA2
        RAX=SQRT(XM)
        ARGU=(2.*SMAE2-3.*RAX)/(ETA*(10.-RAX))
        ABARGU=ABS(ARGU)
        IF(ABARGU.GT,1.0)ARGU=1.0
        PHI0=(ACOS(ARGU))/2.
        P2MEPO=(PI2-PHI0)/2.
        P2MAPO=(PI2+PHI0)/2.
        SUMEP=0.0
        SUMEN=0.0
        DO 12 ME=1,15
            PHI=P2MEPO*XM+P2MAPO
            COS2=COS(2.*PHI)
            PHI1=3.*(3.-ETA*COS2)
            PHI2=12.*(SMAE2-CIETA*COS2)
            PHI12=PHI1*PHI1
            PHI22=PHI2*PHI2
            DELTA2=PHI22-4.*PHI12*XM
            IF(DELTA2.LT,0.0)DELTA2=0.0
            DELTA=SQRT(DELTA2)
            ROP2=(PHI2+DELTA)/(2.*PHI12)
            RON2=(PHI2-DELTA)/(2.*PHI12)
            RAIZP=SQRT(1.-ROP2)
            RAIZN=SQRT(1.-RON2)
            DEPOS=DELTA*RAIZP
            DENEG=DELTA*RAIZN
            IF(DEPOS.LE,0.0,OR,DENEG.LE,0.0)GO TO 81
            SUMEP=SUMEP+AK(ME)*(1./DEPOS)
            SUMEN=SUMEN+AK(ME)*(1./DENEG)
            GO TO 12
81  SUMEP=100.0
    SUMEN=100.0
12  CONTINUE
    EIN(M)=6.*P2MEPO*(SUMEP+SUMEN)
13  XET=XET+DELX

*  INTEGRAL EN LA ULTIMA REGION.
    XUT=XEF+DELX2
    DO 14 IU=1,NCU
        XU(IU)=XUT
        UIN(IU)=0.0
14  XUT=XUT+DELX

*  SE REUNEN LOS ARREGLOS EN "X" Y "Y" PARA HACER POSIBLE LA CON-
*  VOLUCION.

```

```

DO 15 NP=1,NCP
CSI(NP)=XP(NP)
15  FIN(NP)=PIN(NP)
DO 16 NA=1,NCA
NFA=NA+NCP
CSI(NFA)=XA(NA)
16  FIN(NFA)=AIN(NA)
DO 17 NB=1,NCB
NFB=NB+NCP+NCA
CSI(NFB)=XB(NB)
17  FIN(NFB)=BIN(NB)
DO 18 NC=1,NCC
NFC=NC+NCP+NCA+NCB
CSI(NFC)=XC(NC)
18  FIN(NFC)=CIN(NC)
DO 19 ND=1,NCD
NFD=ND+NCP+NCA+NCB+NCC
CSI(NFD)=XD(ND)
19  FIN(NFD)=DIN(ND)
DO 20 NE=1,NCE
NFE=NE+NCP+NCA+NCB+NCC+NCD
CSI(NFE)=XE(NE)
20  FIN(NFE)=EIN(NE)
DO 21 NU=1,NCU
NFU=NU+NCP+NCA+NCB+NCC+NCD+NCE
CSI(NFU)=XU(NU)
21  FIN(NFU)=UIN(NU)

```

```

NC=NCP+NCA+NCB+NCC+NCD+NCE+NCU

```

\* SE HACE LA CONVOLUCION CON LA DERIVADA DE UNA LORENTZIANA.

```

DO 23 J1=1,NC
FLJ=FLOAT(J1)
SUM=0.0
DO 22 K1=1,NC
FLK=FLOAT(K1)
DIF=(FLK-FLJ)*DELX
ANUM=DIF*FIN(K1)
DENO=((ANCH**2)+(DIF**2))**2
FPRI=ANUM/DENO
22  SUM=SUM+FPRI
DER(J1)=SUM
23  CONTINUE

```

\* SE CALCULA LA DERIVADA CON MAYOR VALOR ABSOLUTO PARA NORMALI-  
\* ZAR EL ESPECTRO A UNO.

```

DERN=0.0
DO 24 L1=1,NC
DABS=ABS(DER(L1))
IF(DERN.GT.DABS)GO TO 24
DERN=DABS
24  CONTINUE
DO 25 M1=1,NC
DER(M1)=DER(M1)/DERN
25

```

\* SE CALCULAN LAS CONSTANTES PARA LA GRAFICACION.

```

CTX=3.0/RAGTX
CTYE=ALTGE/25.4
CTYE=FACT*CTYE
CTYP=HOPP/AIN(1)

```

```

* SE LLAMAN A LAS SUBROUTINAS DE GRAFICACION.
  CALL INPLOT(2,ESPES)
* SE HACE UN MARCO TAMANHO CARTA.
  CALL PLOT(0.0,8.5,2)
  CALL PLOT(11.0,8.5,2)
  CALL PLOT(11.0,0.0,2)
  CALL PLOT(0.0,0.0,2)

* SE PONEN LETREROS.
  CALL SYMBOL(3.3,8.1,0.2,'Espectro semianuliti
1Co',ITON,0.0,22)
  CALL SYMBOL(1.5,7.5,0.1,'ETA=',ITON,0.0,4)
  CALL NUMBER(2.0,7.5,0.1,ETA,0.0,4)
  CALL SYMBOL(1.5,7.2,0.1,'ANCH=',ITON,0.0,5)
  CALL NUMBER(2.0,7.2,0.1,ANCH,0.0,2)
* SE GRAFICA EL ESPECTRO Y EL EJE X.
  CALL PLOT(10.0,1.25,-3)
  CALL EJEEX(RAGTX,XTI)
  CALL PLOT(0.0,3.0,2)
  CALL LINEA(CSI,FIN,CTX,CTYP,XTI,FMAY,NC)
* SE GRAFICA EL ESPECTRO EXPERIMENTAL.
  CALL PLOT(-3.0,0.0,-3)
  DO 50 IEX=1,NEX
*
  XEX(IEX)=CTXEX*((XEX(IEX)-XE0)/25.4)
  XEX(IEX)=(XEX(IEX)-XE0)/25.4
50
  YEX(IEX)=FACT*((YEX(IEX)-YE0)/25.4)
*50
  YEX(IEX)=(YEX(IEX)-YE0)/25.4
  XEOP=CTX*(XAI-XTI)
  CALL PLOT(-3.5,XEOP,-3)
  CALL PLOT(-YEX(1),XEX(1),3)
  DO 51 JEX=2,NEX
  CALL PLOT(-YEX(JEX),XEX(JEX),2)
51
  CONTINUE
  CALL EXPLOT
  STOP
  END

FUNCTION NCAS(RAX,DELX)
  CAS=RAX/DELX
  CPE=AINT(CAS)
  NCAS=IFIX(CPE)
  PFC=CAS-CPE
  IF(PFC.GE.0.5)NCAS=NCAS+1
  RETURN
  END

SUBROUTINE LINEA(X,Y,CTX,CTY,XI,FMAY,NC)
  DIMENSION X(1200),Y(1200)
  DO 1 I=1,NC
  IF(Y(I).GT.FMAY)Y(I)=FMAY
1
  CONTINUE
  XGI=CTX*(X(1)-XI)
  YGI=CTY*Y(1)
  CALL PLOT(XGI,YGI,3)
  DO 2 J=2,NC
  XG=CTX*(X(J)-XI)
  YG=CTY*Y(J)
  CALL PLOT(XG,YG,2)

```

2

CONTINUE  
RETURN  
END

85

SUBROUTINE EJEX(RAH,XI)

DEGC=1.0

DENU=RAH/3.0

XG=0.0

XGN=XI

DO 1 I=1,4

CALL FLOT(XG,-0.1,3)

CALL FLOT(XG,0.0,2)

XGM=XG-0.2

CALL NUMBER(XGM,-0.2,0.1,XGN,0.0,2)

XG=XG+DEGC

1

XGN=XGN+DENU

RETURN

END