

~~00362~~  
00362 1a  
1 ej.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

Representación Analítica del Patrón de Absorción  
en la Resonancia Magnética de Polvos y Muestras  
Policristalinas. Aplicación a Iones con Simetría  
Axil Simultánea en  $\tilde{g}$  y  $\tilde{A}$

**T E S I S**

que para obtener el grado de  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
(FISICA)

presenta el Fís.

**J. JESUS CASTRO TELLO**

Director de Tesis: Dr. Virgilio Beltrán López

**EJEMPLAR UNICO**

México, D. F.

**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.

## A G R A D E C I M I E N T O S

Al Dr. Virgilio Beltrán López por su constante empeño en complementar mi formación profesional y su invaluable dirección de esta tesis.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todas las facilidades, uso de sus instalaciones y tiempo, que me -- otorgó para el desarrollo de este trabajo.

A la Universidad Iberoamericana, A.C., por incluir, como parte de mi asignación de funciones, la realización de esta tesis.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESUMEN\*

V. Beltrán-López y J. Castro-Tello han desarrollado un método general para obtener expresiones analíticas que describen el patrón de absorción en la resonancia magnética de polvos y muestras policristalinas, (ref.3). En esta tesis se aplica este método a la obtención de las expresiones que describen el patrón de absorción RPE de muestras policristalinas con simetría axial simultánea en los tensores  $\tilde{g}$  y de interacción hiperfina  $\tilde{A}$ . Estas expresiones no se habían obtenido antes en términos explícitos del campo de resonancia. Las que aquí se obtienen, se emplean para reproducir el patrón de absorción RPE del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina. Se obtienen, también, expresiones analíticas aproximadas para este patrón de absorción y se presenta el espectro teórico obtenido por convolución del patrón de absorción del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina con una función de forma lorentziana. Se compara este espectro con el experimental obtenido por otros autores.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

\* Este trabajo, en forma de artículo, ha sido aceptado y será publicado en breve por Journal of Magnetic Resonance (Academic Press, New York).

# C O N T E N I D O

	Pag.
Introducción -----	1
Resumen de Trabajos Anteriores -----	5
Método Analítico para la Obtención de Patrones de Absorción de Polvos -----	8
El Patrón de Absorción para Sistemas con Simetría Axial Simultánea en $\tilde{g}$ y en $\tilde{A}$ -----	15
El Patrón de Absorción del $Cu^{2+}$ en Ftalocianina -----	20
Soluciones Aproximadas -----	24
Comparación con el Experimento -----	31
Conclusiones -----	34
Apéndice -----	37
Solución para k de la Ecuación Cuártica (16)---	38
Solución de la Ecuación Cúbica Resolvente-----	40
El Discriminante de la Ecuación Cuártica-----	42
Programa de Computadora para la obtención del Espectro Simulado-----	48
Referencias -----	58

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## I N T R O D U C C I O N

Es importante conocer con precisión la forma como deben interpretarse los espectros de la Resonancia Paramagnética del Electrón (RPE) de muestras policristalinas y en polvo, debido a que la obtención de monocristales puede ser laboriosa, costosa y quizás imposible.

Uno de los problemas que se presentan en la interpretación de espectros de resonancia magnética de polvos y muestras policristalinas se debe a la orientación al azar de los crystalitos, cada uno de los cuales produce una señal de absorción cuya posición depende de su orientación respecto al campo magnético externo. La forma de línea que corresponde a cada transición resulta de la superposición de las señales de absorción que producen los diferentes crystalitos. La interpretación adecuada de los espectros de resonancia magnética requiere, por consiguiente, de un conocimiento teórico de los efectos de dicha superposición.

El espectro simulado que se obtiene bajo la suposición de que el ancho de la línea producida por cada crystalito es infinitamente pequeño, se conoce con el nombre de "Patrón de Absorción del Polvo" (Powder Pattern), (1), y muestra el efecto de la orientación al azar de los crystalitos sobre la forma de las líneas. La inclusión del ancho natural de la línea se hace a través de la convolución del patrón de absorción del polvo con una función de forma (lorentziana, gaussiana, etc.), (2,3). Si la probabilidad de transición entre los niveles de energía Zee man es una función de la orientación de los espines su efecto

interviene en la convolución como una función de peso.

El patrón de absorción de polvos ha sido expresado en forma cerrada a través de una integral, la integral de Kneubühl, (4). Sin embargo, las dificultades que implica resolver esta integral han hecho que el cálculo del patrón de absorción se limite en muchos casos a la determinación de la posición de sus rasgos principales, hombros y divergencias\*, a través de un análisis de los puntos críticos del integrando, (6-8), con lo que se pierde información útil como son, por ejemplo, las alturas de los hombros. Se han utilizado, también, técnicas numéricas de computadora para reproducir el patrón de absorción a través de una simulación de la situación experimental que da lugar a los espectros de resonancia magnética de polvos y muestras policristalinas, (2,3,9). Aunque el éxito obtenido ha sido relevante por la facilidad con que se obtiene el patrón de absorción, estos métodos tienen el inconveniente de no proporcionar resultados generales y de requerir un tiempo de computación mayor que el necesario cuando se dispone de funciones analíticas para la representación del patrón de absorción. Sigue siendo, por lo tanto, importante desarrollar métodos analíticos para representar los espectros RPE a través de funciones matemáticas.

---

\*En la terminología usual, "divergencias" son infinitos matemáticos que ocurren en el patrón de absorción teórico. "Hombros" son discontinuidades finitas del mismo patrón de absorción teórico. Estos rasgos generalmente corresponden a protuberancias o picos en el espectro experimental, (5).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

V. Beltrán-López y J. Castro-Tello, (3), han demostrado - que los patrones de absorción de polvos se pueden obtener analíticamente a través de la solución de una integral sobre únicamente el ángulo azimutal  $\phi$ . Ellos resolvieron esta integral para el caso de iones  ${}^6S_{5/2}$  en simetría cúbica; y obtuvieron, además, una expresión totalmente integrada para los casos en que el hamiltoniano de espín depende sólo del ángulo polar  $\theta$ . Se reduce así el problema de la obtención del patrón de absorción, en los casos de simetría axial, a un problema puramente algebraico. Este método para obtener patrones de absorción de polvos - es general, pero aún queda por resolver analíticamente la convolución del patrón de absorción con la función de forma, lo que hasta ahora se ha hecho sólo por métodos numéricos.

Y. Siderer y Z. Luz, (10), han desarrollado un método analítico, para la simulación de espectros de polvos, que incluye el efecto del ancho natural de la línea en los casos en que éste no depende de la orientación de los cristallitos y la función de forma es lorentziana. Por este método se han obtenido expresiones analíticas que describen los espectros de polvos, en varios casos importantes en que el hamiltoniano de espín es de simetría axial, sin tomar en cuenta el efecto de la probabilidad de transición sobre la forma de las líneas, (10); y J. Jiménez lo ha aplicado también con éxito a la obtención, con probabilidad de transición incluida, de la forma de línea de las transiciones centrales de un ion  ${}^6S_{5/2}$  en simetría axial, (11). Aún - cuando las expresiones obtenidas tienen una forma compacta, és-



tas quedan dadas en términos de variables complejas. Esto no representa dificultad alguna para ser calculadas con las computadoras de hoy en día, pero sí parece difícil analizarlas con el fin de predecir cambios en el espectro ante una variación de los parámetros. El método de Siederer y Luz permite calcular una de las dos integrales que se deben resolver cuando el hamiltoniano de espín no tiene simetría axial; sin embargo, la segunda de ellas generalmente es bastante compleja por lo que se tiene que emplear un procedimiento numérico.

En esta tesis se utiliza el método de V. Beltrán-López y J. Castro-Tello para obtener la expresión analítica que describe el patrón de absorción de muestras policristalinas con simetría axial simultánea en los tensores  $\tilde{g}$  y de interacción hiperfina  $\tilde{A}$ , en el muy frecuente caso en que ambos tensores tienen el mismo sistema de ejes principales como ocurre, por ejemplo, en los iones de metales de transición, (12). Anteriormente otros autores han intentado obtener analíticamente este patrón de absorción, (13,14), pero por el método que ellos han utilizado, no es posible llegar a una expresión explícita en términos del campo de resonancia H. Esto es posible por el método que se emplea en este trabajo. La expresión que se obtiene se aplica al caso particular del patrón de absorción del  $\text{Cu}^{2+}$  en Ftalocianina tratado anteriormente por R. Neiman y D. Kivelson, (13); y se hace, además, una convolución numérica de este patrón de absorción con una lorentziana para comparar el espectro teórico con el experimental.

## RESUMEN DE TRABAJOS ANTERIORES

El primer trabajo sobre el cálculo de un patrón de absorción de polvos en RPE lo realizó B. Bleaney, (15), para el caso de un ion con un factor  $g$  de simetría axil; pero R. H. Sands (16) fué quien primero reportó la expresión analítica que describe este patrón de absorción en términos del campo de resonancia  $H$ . El patrón de absorción consta de dos picos, uno débil (hombro) en  $g_{\parallel}$ , correspondiente a la orientación  $\theta=0^\circ$ , y otro más intenso (divergencia) en  $g_{\perp}$  que corresponde a  $\theta=\pi/2$ . Con este patrón de absorción Sands hizo la primera interpretación del espectro de un ion con simetría axil simultánea en  $\tilde{g}$  y en el tensor de estructura hiperfina  $\tilde{A}$ . En el espectro del  $\text{Cu}^{2+}$  en un vidrio, Sands observó dos conjuntos de cuatro picos igualmente espaciados y asoció el primero de ellos con los hombros de las cuatro transiciones hiperfinas que corresponden al valor  $I=3/2$  del espín nuclear del cobre; el segundo conjunto lo identificó con las divergencias de las mismas transiciones hiperfinas. El valor  $g$  que corresponde a los hombros es  $g_{\parallel}/(1-mA)$  y el de las divergencias es  $g_{\perp}/(1-mB)$ .  $A$  y  $B$  son los valores -- principales, paralelo y perpendicular respectivamente, del tensor de estructura hiperfina en unidades de  $h\nu$ ; y  $m$  es la proyección del número cuántico del espín nuclear.

R. Neiman y D. Kivelson, (13), obtuvieron posteriormente una expresión analítica para el patrón de absorción de un ion con simetría axil simultánea en  $\tilde{g}$  y en  $\tilde{A}$ . Esta expresión está

dada en términos del ángulo polar  $\theta$ , y no de H, ya que a través del método que ellos utilizaron, no es posible eliminar  $\theta$  explícitamente. Para hacer la representación gráfica del patrón de absorción del polvo, Neiman y Kivelson tuvieron, por consiguiente, que hacer uso de la expresión adicional que describe el valor del campo de resonancia H en términos del ángulo  $\theta$ .

Neiman y Kivelson llegaron, además, a través de un análisis de sus expresiones, a la conclusión de que para ciertos valores de los parámetros espectroscópicos, el patrón de absorción muestra singularidades adicionales (divergencias) en campos magnéticos que corresponden a orientaciones diferentes de  $\theta=0$  y  $\theta=\pi/2$ . En particular, ellos observaron estas divergencias adicionales en algunas líneas del espectro del  $\text{Cu}^{2+}$  en Ftalocianina disuelta en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y congelada a  $77^\circ\text{K}$ . R. Neiman y D. Kivelson no obtuvieron expresiones analíticas que permitan predecir en términos del valor de los parámetros, las posiciones en campo magnético de estas singularidades adicionales, ni el valor de los ángulos  $\theta$  correspondientes.

H. R. Gersmann y J. D. Swalen, (17), observaron singularidades adicionales en diferentes compuestos de cobre y encontraron una expresión analítica aproximada para la determinación de los valores del ángulo  $\theta$  que corresponden a la posición de estas singularidades.

L. D. Rollmann y S. I. Chan, (14), obtuvieron una expresión para el patrón de absorción de muestras policristalinas con simetría axial simultánea en  $\tilde{g}$  y  $\tilde{A}$  que incluye los efectos de la interacción cuadrupolar. Esta expresión fué obtenida en términos --

del ángulo polar  $\theta$ .

I. V. Ovchinnikov y V. N. Konstantinov, (18), fueron quienes determinaron las condiciones bajo las cuales aparecen las singularidades adicionales y obtuvieron la expresión analítica exacta para la determinación de los valores del ángulo  $\theta$  correspondientes. Sin embargo, ellos no hicieron el cálculo del patrón de absorción que se presenta en este trabajo.

Existen otros trabajos en donde se ha estudiado por otros métodos, la forma de línea de varios compuestos en forma de vidrios o polvos y que utilizan el mismo hamiltoniano de espín de esta tesis. M. Lardon y Hs. H. Gunthard, (19), obtuvieron expresiones analíticas en términos de variables complejas, por un método parecido al de Siederer y Luz. Sin embargo, la aproximación del campo de resonancia por el polinomio que ellos emplearon, no siempre es válida. En particular, no predice singularidades adicionales, cuando éstas existen, debido a que, como se verá más adelante, su presencia implica una variación no monotónica del campo de resonancia con la orientación de los espines. Los valores extremos del polinomio  $a+b\cos^2\theta$  que ellos utilizaron, corresponden a la posición de las singularidades usuales.

Otros trabajos sobre este problema, pero que utilizan métodos numéricos para simular los espectros, son los de M. M. Mallory, (20), Y. M. Kim et Al., (21), e I. Chen et Al., (22).

METODO ANALITICO PARA LA OBTENCION DE PATRONES DE ABSORCION DE POLVOS.

En esta sección se describe el método que se emplea en este trabajo, para la obtención del patrón de absorción y del espectro simulado de muestras policristalinas con simetría axial simultánea en  $\tilde{g}$  y en  $\tilde{A}$ .

La fracción  $dN$  del número total de espines que hay en una muestra policristalina, orientados en un elemento de ángulo sólido  $d\omega$ , está dado por

$$dN = (N_0/4\pi)d\omega; \quad . . . (1)$$

en donde  $N_0$  es el número total de espines en la muestra. Si el ancho de la línea de absorción es infinitamente pequeño, el campo de resonancia de estos  $dN$  espines se encuentra en el intervalo comprendido entre  $H$  y  $H+dH$ . Y si  $i(H)$  representa la función que describe al patrón de absorción, el área bajo la gráfica de  $i(H)$ , entre  $H$  y  $H+dH$ , es proporcional a  $dN$ , (fig.1); es decir,

$$i(H)dH \propto dN. \quad . . . (2)$$

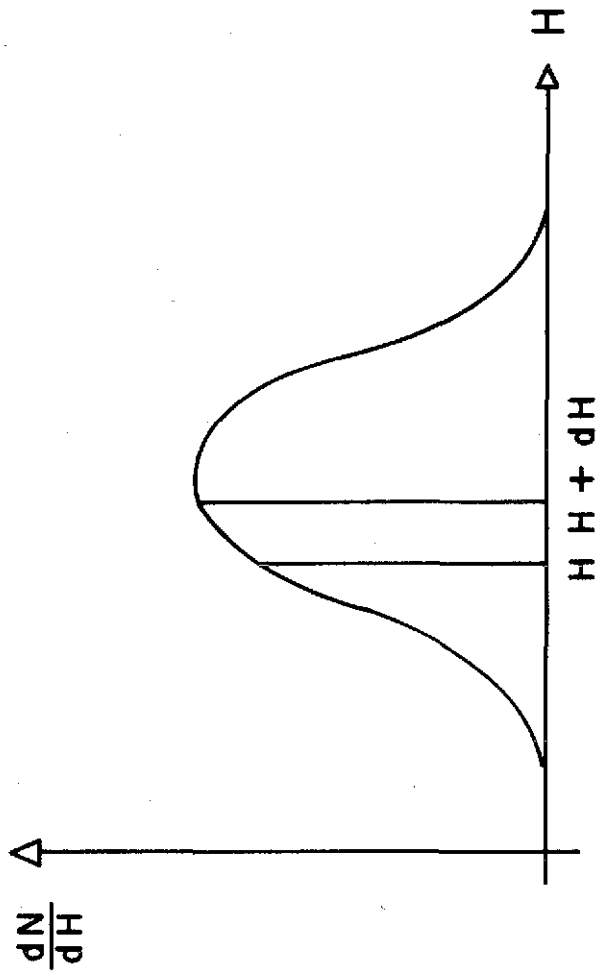
Substituyendo en (2) el valor de  $dN$ , de la ec.(1), y despreciando factores constantes irrelevantes al problema, la función  $i(H)$  queda dada por

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

Esta expresión carece de sentido si no se aclara el significado de la expresión simbólica  $d\omega/dH$ . Para esto, se consideran las

Figura 1.- Función de distribución de los espines  
en el campo magnético de resonancia.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



superficies  $H=H(\theta, \phi)$  definidas por los valores del campo de resonancia. Estas superficies cortan la esfera unitaria a lo largo de diferentes curvas cerradas. El ángulo sólido  $d\omega$ , en las ecs.(1) y (3), es igual al área de la esfera unitaria comprendida entre las curvas definidas por  $H$  y  $H+dH$ , (fig.2). Esta área puede obtenerse en términos del ángulo sólido total encerrado por la curva  $H$ , el cuál está dado en términos de  $H$  por la expresión, (23),

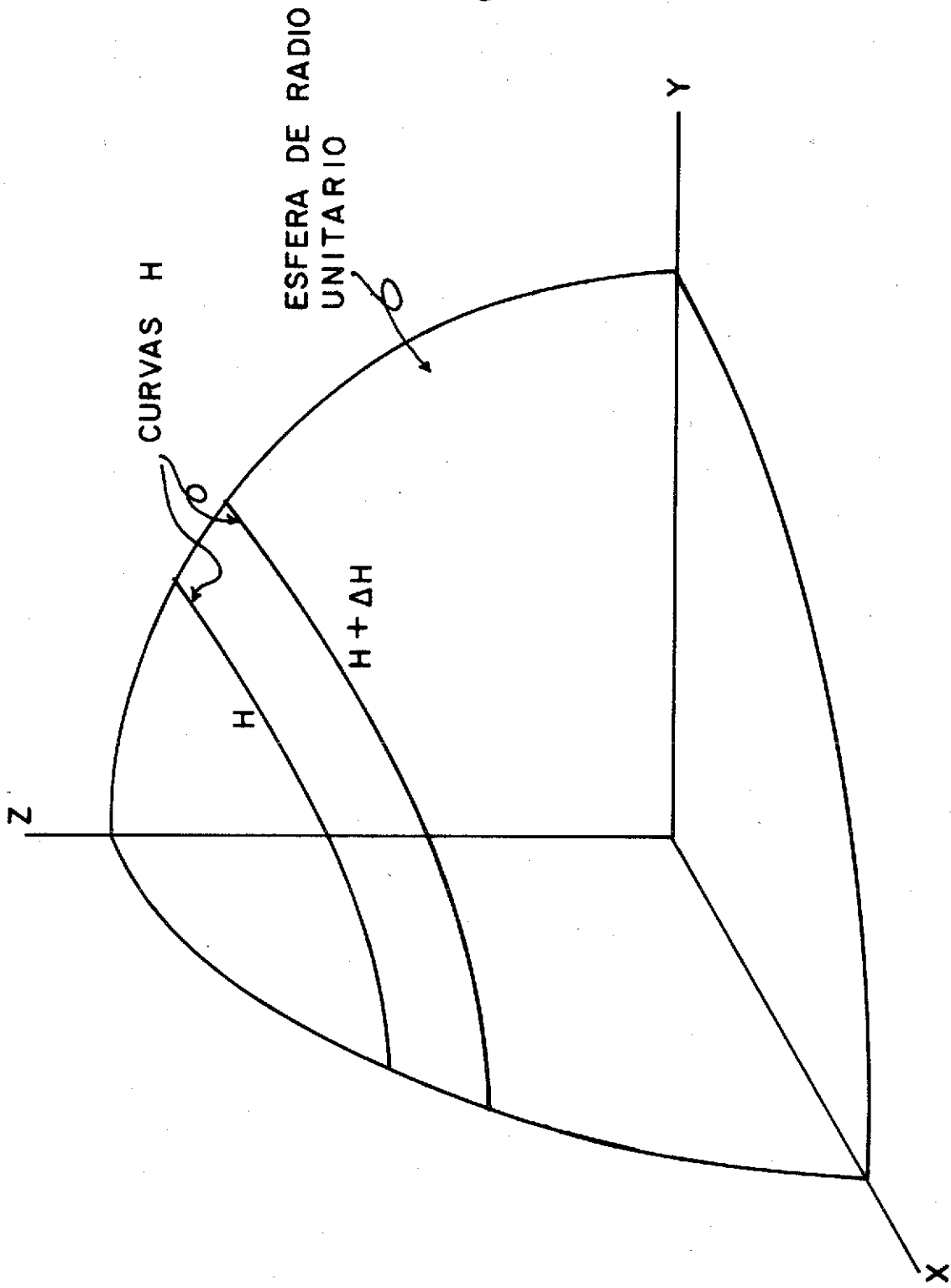
$$\omega(H) = \int_{\phi_1}^{\phi_2} \{1 - [1 - \rho^2(H, \phi)]^{\frac{1}{2}}\} d\phi ; \quad \dots (4)$$

en donde  $\rho = \rho(H, \phi)$  es la función analítica que describe la proyección de la curva  $H$  sobre un plano perpendicular al eje polar. Esta función,  $\rho = \rho(H, \phi)$ , se obtiene explícitamente resolviendo para  $\rho$  la expresión para el campo de resonancia  $H = H(\rho = \text{sen}\theta, \phi)$ ;  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son los ángulos límites de la curva proyectada.

Algunas veces la expresión para el campo de resonancia,  $H = H(\rho, \phi)$ , puede tener una forma complicada de tal manera que la solución explícita de  $\rho = \rho(H, \phi)$  no sea fácil de obtener. Sin embargo, si el campo de resonancia se puede expresar en términos de una sola variable  $s$ , tal que  $s = s(\theta, \phi)$ , el problema se simplifica tomando las proyecciones, sobre el plano perpendicular al eje polar, de las intersecciones de las superficies  $s(\rho, \phi)$  con la esfera unitaria, para calcular  $\omega(s)$  a través de la ec.(4); y  $d\omega/dH$  se obtiene a través de  $\frac{d\omega}{dH} = \frac{d\omega}{ds} / \frac{dH}{ds}$ . Véase como ejemplo de esto el caso de iones en simetría cúbica (3). El cálculo del patrón de absorción que se presenta en este trabajo demuestra que también en los casos en que  $H$  es independiente de  $\phi$ ,



Figura 2.- Intersecciones de las superficies  $H=H(\theta, \phi)$   
con la esfera de radio unitario, para dos  
valores diferentes de  $H$ .



el cálculo se simplifica si el campo de resonancia puede expresarse en términos de una variable  $k=k(\rho)$ .

Para obtener  $d\omega/dH$  a partir de la ec.(4) es conveniente utilizar el teorema de Leibniz para la derivada de una integral, (24). Substituyendo en la ec.(3) la expresión obtenida, la forma de la función  $i(H)$  es

$$i(H) = (N_0/4\pi) \{ (1 - [1 - \rho^2(H, \phi_1)]^2)^{1/2} (d\phi_1/dH) - (1 - [1 - \rho^2(H, \phi_2)]^2)^{1/2} \times (d\phi_2/dH) + \int_{\phi_2}^{\phi_1} \rho (\partial\rho/\partial H) [1 - \rho^2(H, \phi)]^{-1/2} d\phi \} \quad \dots (5)$$

Si la proyección de la curva  $H$  encierra el punto  $\rho=0$ , los ángulos límites son  $\phi_1=2\pi$  y  $\phi_2=0$ . Si esto no ocurre, siempre se puede proyectar la curva  $H$  sobre otro plano en donde dicho punto quede encerrado. De esta manera, la expresión (5) se reduce a

$$i(H) = (N_0/4\pi) \int_0^{2\pi} \rho (\partial\rho/\partial H) [1 - \rho^2(H, \phi)]^{-1/2} d\phi \quad \dots (6)$$

En algunas ocasiones la convergencia de un desarrollo en serie de Taylor del factor  $[1 - \rho^2(H, \phi)]^{-1/2}$  alrededor de  $\rho^2=0$ , es razonablemente buena, con lo cual se puede simplificar la solución de la ec.(6). Véase el caso de iones en simetría cúbica, (3).

Si el campo de resonancia  $H$  es independiente de  $\phi$ , esto es cuando la especie paramagnética se encuentra en un sitio con simetría axial, las curvas  $H$  son círculos sobre la esfera unitaria con centros en el eje polar. La ec.(6) puede entonces ser inmediatamente integrada, obteniéndose para  $i(H)$  la expresión

$$i(H) = (N_0/2) \rho(H) [1 - \rho^2(H)]^{-1/2} (d\rho/dH) \quad \dots (7)$$

Esta expresión reduce el problema de calcular el patrón de absorción en simetría axil, a resolver una ecuación algebraica.

Si la línea de absorción tiene un ancho finito, la nueva función de absorción  $I(H)$  resulta de las contribuciones en  $H$  de los espines orientados dentro de diferentes elementos de ángulo sólido  $d\omega'$ , cuyas funciones de absorción se superponen en  $H$ , (fig.3); esto es,

$$\begin{aligned} I(H) &= \int L(H-H') dN' \\ &= (N_0/4\pi) \int L(H-H') d\omega' \\ &= (N_0/4\pi) \int L(H-H') (d\omega/dH') dH' \\ &= \int L(H-H') i(H') dH' , \quad . . . (8) \end{aligned}$$

en donde  $L(H-H')$  es una función de forma, normalizada a la unidad, que describe la absorción en  $H$  de los espines en  $d\omega'$ ; y  $H'$  corresponde al centro de la función  $L$ . La ec.(8) muestra que el efecto del ancho de la línea se incluye en la función de absorción a través de la convolución del patrón de absorción del polvo con una función de forma.

EL PATRON DE ABSORCION PARA SISTEMAS CON SIMETRIA AXIL SIMULTANEA EN  $\tilde{g}$  Y EN  $\tilde{A}$ .

La expresión analítica que describe al patrón de absorción de sistemas con simetría axil se obtiene utilizando la ec.(7). Esta ecuación puede también expresarse como

$$i(H) = (N_0/4) [1 - \rho^2(H)]^{-1/2} (d\rho^2/dH) ,$$

y de ella se puede ya observar que el patrón de absorción tiene siempre un hombro de altura  $i_s = (N_0/4) / (dH/d\rho^2)_{\rho=0}$ , en un campo magnético  $H_s$  definido por  $\rho^2(H)=0$ , y que tiene también una divergencia en un campo  $H_d$  definido por  $\rho^2(H)=1$ . Las llamadas "divergencias adicionales" resultan de los ceros de

Esta expresión reduce el problema de calcular el patrón de absorción en simetría axil, a resolver una ecuación algebraica.

Si la línea de absorción tiene un ancho finito, la nueva función de absorción  $I(H)$  resulta de las contribuciones en  $H$  de los espines orientados dentro de diferentes elementos de ángulo sólido  $d\omega'$ , cuyas funciones de absorción se superponen en  $H$ , (fig.3); esto es,

$$\begin{aligned} I(H) &= \int L(H-H') dN' \\ &= (N_0/4\pi) \int L(H-H') d\omega' \\ &= (N_0/4\pi) \int L(H-H') (d\omega/dH') dH' \\ &= \int L(H-H') i(H') dH' , \quad . . . (8) \end{aligned}$$

en donde  $L(H-H')$  es una función de forma, normalizada a la unidad, que describe la absorción en  $H$  de los espines en  $d\omega'$ ; y  $H'$  corresponde al centro de la función  $L$ . La ec.(8) muestra que el efecto del ancho de la línea se incluye en la función de absorción a través de la convolución del patrón de absorción del polvo con una función de forma.

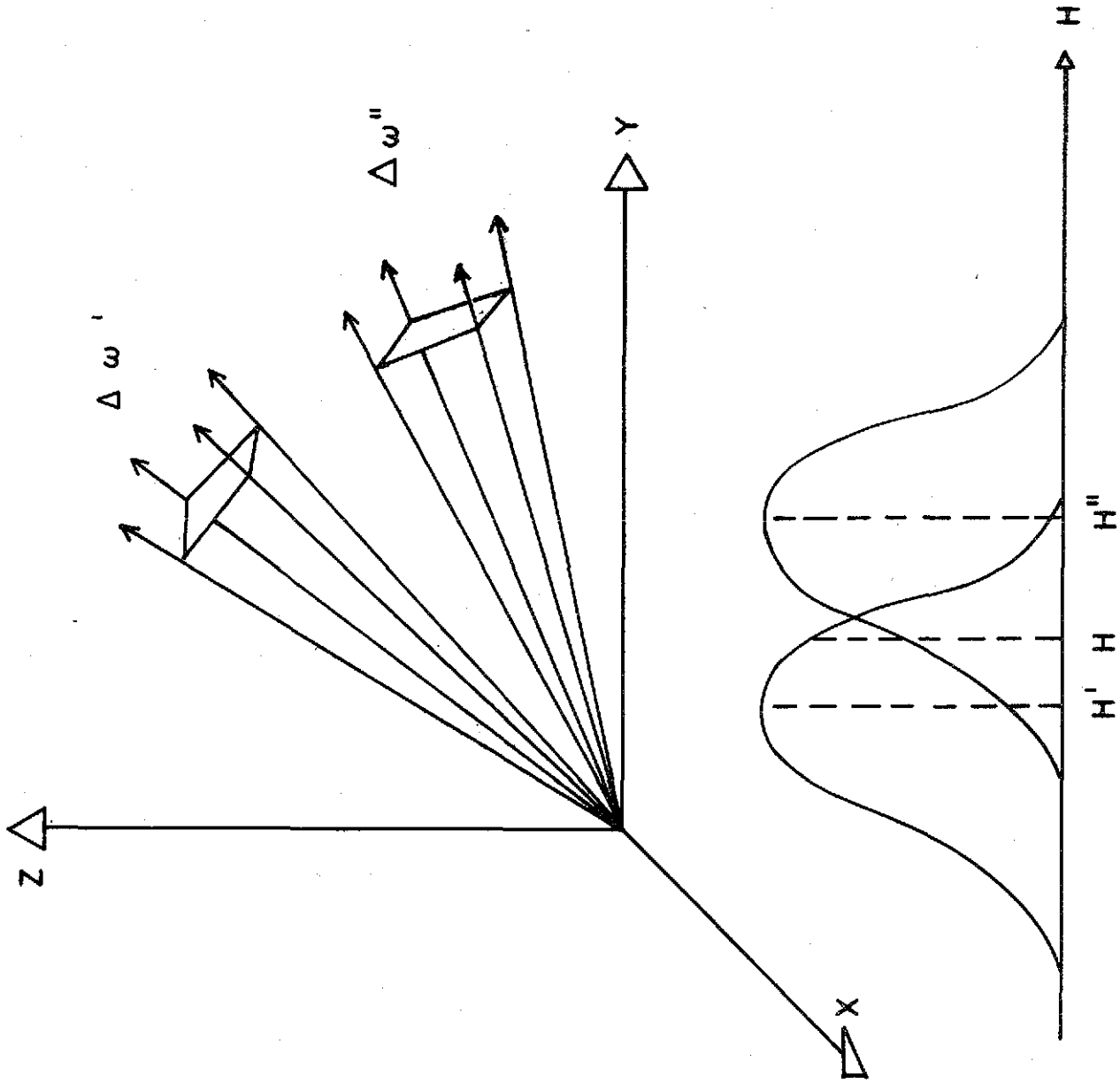
EL PATRON DE ABSORCION PARA SISTEMAS CON SIMETRIA AXIL SIMULTANEA EN  $\tilde{g}$  Y EN  $\tilde{A}$ .

La expresión analítica que describe al patrón de absorción de sistemas con simetría axil se obtiene utilizando la ec.(7). Esta ecuación puede también expresarse como

$$i(H) = (N_0/4) [1 - \rho^2(H)]^{-\frac{1}{2}} (d\rho^2/dH) ,$$

y de ella se puede ya observar que el patrón de absorción tiene siempre un hombro de altura  $i_s = (N_0/4) / (dH/d\rho^2)_{\rho=0}$ , en un campo magnético  $H_s$  definido por  $\rho^2(H)=0$ , y que tiene también una divergencia en un campo  $H_d$  definido por  $\rho^2(H)=1$ . Las llamadas "divergencias adicionales" resultan de los ceros de

Figura 3.- Líneas de absorción de espines orientados en diferentes elementos de ángulo sólido y que se sobreponen en H.



$dH/d\rho^2$ , siempre y cuando ellos ocurran en valores de  $\rho$  que se encuentren en el intervalo  $0 \leq \rho^2 \leq 1$ . Una de estas divergencias adicionales ocurre, por ejemplo, en simetría cúbica, (3).

El patrón de absorción para anisotropía axial simultánea en  $\tilde{g}$  y  $\tilde{A}$  se obtiene como sigue. El campo de resonancia a primer orden en  $k$  es, (25),

$$H = (h\nu/g\beta)(1 - mk) \quad , \quad . . . \quad (9)$$

en donde  $h\nu$  es la energía de la transición,  $\beta$  es el magnetón de Bohr,  $m$  es la proyección del número cuántico del espín nuclear y

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad \text{y} \quad k^2 g^2 = A^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad . . . \quad (10)$$

Los valores principales de los tensores  $\tilde{g}$  y  $\tilde{A}$ , paralelos y perpendiculares al eje de simetría, son  $g_{\parallel}, A$  y  $g_{\perp}, B$  respectivamente. Los parámetros de la interacción hiperfina  $A$  y  $B$  están medidos en unidades de  $h\nu$ .

Si se definen los parámetros, (18),

$$\Delta = (A^2 g_{\parallel}^2 - B^2 g_{\perp}^2) / (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \quad \text{y} \quad H_{\parallel} = (h\nu) / (g_{\parallel} \beta) \quad , \quad . . . \quad (11)$$

las cantidades  $g, H, \rho$  e  $i(H)$  se pueden escribir, en términos de  $k$ , como

$$g^2 = g_{\parallel}^2 (\Delta - A^2) / (\Delta - k^2) \quad , \quad . . . \quad (12)$$

$$H/H_{\parallel} = (1 - mk) [(\Delta - k^2) / (\Delta - A^2)]^{1/2} \quad , \quad . . . \quad (13)$$

$$\rho^2 = g_{\parallel}^2 (A^2 - k^2) / (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) (\Delta - k^2) \quad , \quad . . . \quad (14)$$

$$i(H) = i(k) / (dH/dk) = Ck / \{ (\Delta - k^2) [k - m(2k^2 - \Delta)] [g_{\parallel}^2 (\Delta - A^2) - g_{\perp}^2 (\Delta - k^2)]^{1/2} \} \quad . . . \quad (15)$$

en donde

$$C = (N_0/2) g_{\parallel}^2 (\Delta - A^2)^{3/2} / [(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2)^{1/2} H_{\parallel}]$$



La ec.(15) describe el patrón de absorción  $i(H)$  en términos de la variable  $k$ . La dependencia explícita sobre  $H$  se obtiene resolviendo la ec.(13) para  $k$ ; es decir, resolviendo la ecuación cuártica

$$k^4 - (2/m)k^3 + (m^{-2} - \Delta)k^2 + 2(\Delta/m)k - m^{-2}[\Delta - (H/H_{,,})^2(\Delta - A^2)] = 0 \dots (16)$$

Esta ecuación se resolvió por el método de Ferrari,(26), y su ecuación cúbica resolvente por el método trigonométrico,(27). Las soluciones son, (ver apéndice),

$$k_{p,q} = (1/2m) \{ 1 + (-1)^p (x+a)^{1/2} + (-1)^q [2a-x - (-1)^p (3a-1)(x+a)^{-1/2}]^{1/2} \} \dots (17)$$

en donde  $p=0$  ó  $1$ ,  $q=0$  ó  $1$ ,  $a=(1/3)(1+2m^2\Delta)$ ,

$$x = (2/3) [12m^2(\Delta - A^2)(H/H_{,,})^2 + (m^2\Delta - 1)^2]^{1/2} \cosh(i^n y/3) \dots (18)$$

y

$$\cosh(i^n y) = \alpha = \{ (1-m^2\Delta)^3 + 54m^2\alpha(\Delta - A^2)(H/H_{,,})^2 [(1-m^2\Delta)^2 + 12m^2(\Delta - A^2)(H/H_{,,})^2] \}^{1/2} \dots (19)$$

En la ec.(19)  $\alpha$  puede ser real o imaginario. Para  $\alpha$  real,  $n=0$  si  $\alpha > 1$  y  $n=1$  si  $\alpha < 1$ . Para  $\alpha$  imaginario,  $x$  se obtiene usando las fórmulas de conversión apropiadas entre funciones trigonométricas hiperbólicas y circulares de argumento complejo,(24).

La ec.(15), junto con las ecs.(11) y las ecs.(17) a (19), describen el patrón de absorción; pero las posiciones de los hom bros y de las divergencias usuales, así como las condiciones de Ovchinnikov y Konstantinov,(18), para las divergencias adicio nales, se pueden obtener de las ecs.(11) a (14).

Las posiciones de los hombros y de las divergencias usuales se obtienen de las ecs.(13) y (14) haciendo  $\rho=0$  y  $\rho=1$ , respectiva-

mente. De la ec.(15) se puede ver que estas divergencias aparecen en los infinitos de  $i(H)$  definidos por  $[g_{\parallel}^2(\Delta-A^2)-g_{\perp}^2(\Delta-k^2)]^{\frac{1}{2}}=0$  y que la altura de los hombros es  $i(H_S)=(N_0 g_{\parallel}^2 A)/[2H_{\parallel}(g_{\parallel}^2-g_{\perp}^2)(m\Delta+A-2mA^2)]$ .

Las divergencias adicionales ocurren en otros infinitos de la ec.(15). La condición  $\Delta-k^2=0$  se cumple sólo cuando  $A=B$  y en este caso la divergencia correspondiente coincide con la divergencia usual en  $g_{\perp}/(1-mA)$ . Las divergencias adicionales ocurren, por lo tanto, en las raíces  $k=(1/4m)(1\pm\sqrt{1+8m^2\Delta})$ , de la ecuación  $k-m(2k^2-\Delta)=0$ , que se encuentren dentro del intervalo de valores permitidos de  $k$  definido por  $|k-|A||+|k-|B||=||A|-|B||$ . Este resultado coincide con el obtenido en la referencia (18). Por substitución de estos valores de  $k$  en la ec.(13), se encuentra que las posiciones en campo magnético,  $H_A$ , de las divergencias adicionales están dadas por

$$H_A/H_{\parallel}=\{[8m^4\Delta^2+20m^2\Delta-1\pm(1+8m^2\Delta)^{\frac{3}{2}}]/[32m^2(\Delta-A^2)]\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots (20)$$

#### EL PATRON DE ABSORCION DEL $Cu^{2+}$ EN FTALOCIANINA

En esta sección se utilizan los resultados del inciso anterior para reproducir el patrón de absorción del espectro del  $Cu^{2+}$ , ( $^2D$ ,  $I=3/2$ ), en ftalocianina disuelta en  $H_2SO_4$  y congelada a  $77^\circ K$ , (14).

Los parámetros espectroscópicos, según la determinación hecha por Ingram, (28), y por Neiman y Kivelson, (13), son  $g_{\parallel}=2.174$ ,  $g_{\perp}=2.045$ ,  $A=0.06296$  y  $B=0.00935$ ; en donde  $A$  y  $B$  están expresados en unidades de  $h\nu$ , para una frecuencia de  $9.503$  GHz.. Con estos, los valores de  $H_{\parallel}$  y  $\Delta$ , en las ecs.(11) a (15) y en la ec.(19), son  $H_{\parallel}=3123$  gauss y  $\Delta=0.03375$ .

mente. De la ec.(15) se puede ver que estas divergencias aparecen en los infinitos de  $i(H)$  definidos por  $[g_{\parallel}^2(\Delta-A^2)-g_{\perp}^2(\Delta-k^2)]^{\frac{1}{2}}=0$  y que la altura de los hombros es  $i(H_S)=(N_0 g_{\parallel}^2 A)/[2H_{\parallel}(g_{\parallel}^2-g_{\perp}^2)(m\Delta+A-2mA^2)]$ .

Las divergencias adicionales ocurren en otros infinitos de la ec.(15). La condición  $\Delta-k^2=0$  se cumple sólo cuando  $A=B$  y en este caso la divergencia correspondiente coincide con la divergencia usual en  $g_{\perp}/(1-mA)$ . Las divergencias adicionales ocurren, por lo tanto, en las raíces  $k=(1/4m)(1\pm\sqrt{1+8m^2\Delta})$ , de la ecuación  $k-m(2k^2-\Delta)=0$ , que se encuentren dentro del intervalo de valores permitidos de  $k$  definido por  $|k-|A||+|k-|B||=||A|-|B||$ . Este resultado coincide con el obtenido en la referencia (18). Por substitución de estos valores de  $k$  en la ec.(13), se encuentra que las posiciones en campo magnético,  $H_A$ , de las divergencias adicionales están dadas por

$$H_A/H_{\parallel}=\{[8m^4\Delta^2+20m^2\Delta-1\pm(1+8m^2\Delta)^{\frac{3}{2}}]/[32m^2(\Delta-A^2)]\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots (20)$$

#### EL PATRON DE ABSORCION DEL $Cu^{2+}$ EN FTALOCIANINA

En esta sección se utilizan los resultados del inciso anterior para reproducir el patrón de absorción del espectro del  $Cu^{2+}$ , ( $^2D$ ,  $I=3/2$ ), en ftalocianina disuelta en  $H_2SO_4$  y congelada a  $77^\circ K$ , (14).

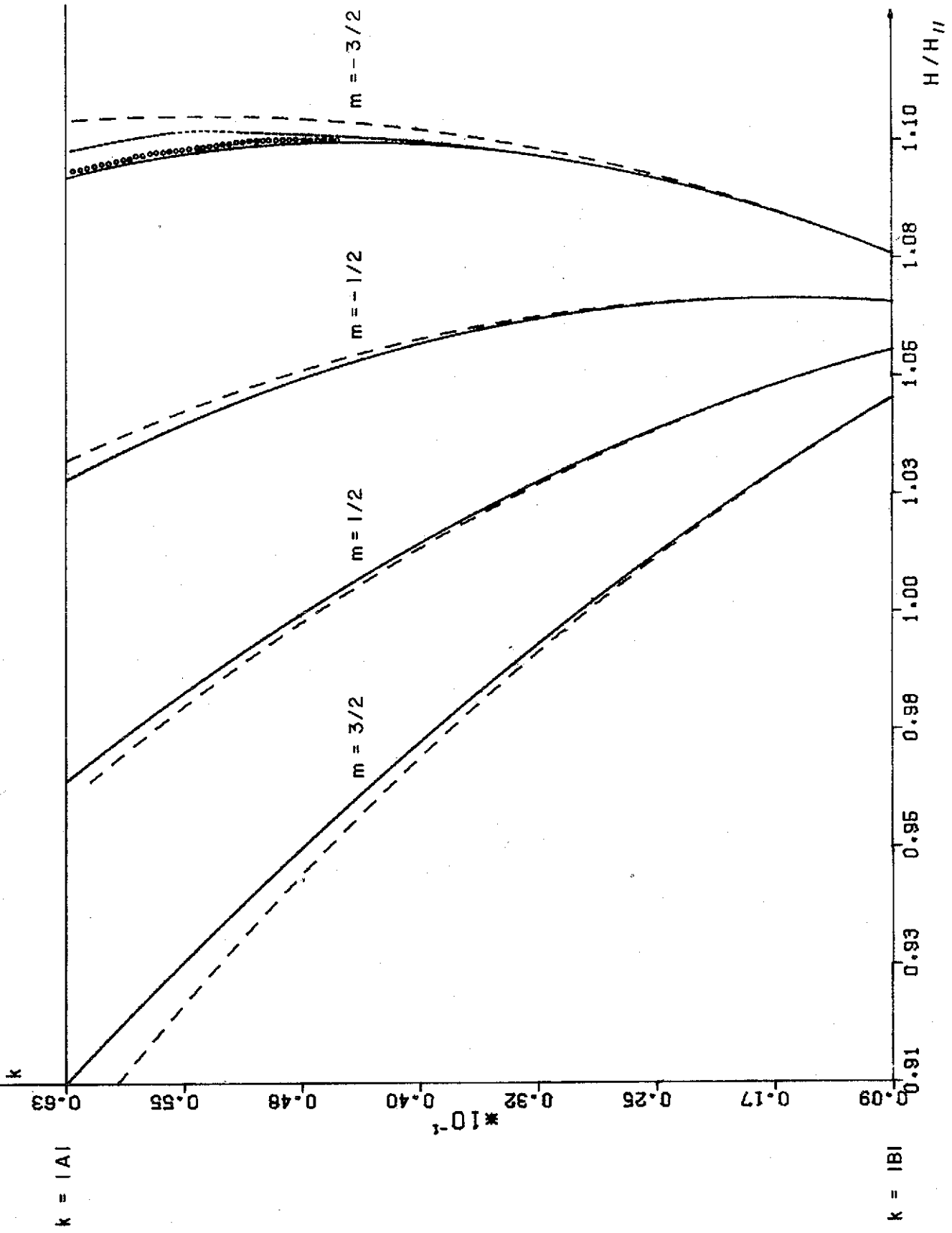
Los parámetros espectroscópicos, según la determinación hecha por Ingram, (28), y por Neiman y Kivelson, (13), son  $g_{\parallel}=2.174$ ,  $g_{\perp}=2.045$ ,  $A=0.06296$  y  $B=0.00935$ ; en donde  $A$  y  $B$  están expresados en unidades de  $h\nu$ , para una frecuencia de  $9.503$  GHz.. Con estos, los valores de  $H_{\parallel}$  y  $\Delta$ , en las ecs.(11) a (15) y en la ec.(19), son  $H_{\parallel}=3123$  gauss y  $\Delta=0.03375$ .

El patrón de absorción se obtiene calculando el valor de  $\alpha$  en la ec.(19) para varios valores de  $H/H_{\infty}$ , comprendidos dentro del intervalo de variación que corresponde a cada transición, y substituyendo los resultados en las ecs.(18),(17) y (15). De la ecuación (17) se obtienen cuatro valores de  $k$  para cada valor de  $H/H_{\infty}$ , pero no todos ellos son aceptables. El discriminante de la ec.(16), (ver apéndice), y la condición de que el valor de  $k$  se debe encontrar dentro del intervalo definido por  $|k-|A||+|k-|B||=||A|-|B||$ , son suficientes para determinar los valores aceptables de  $k$ . Es posible también, discernir estos valores en forma más simple graficando  $H/H_{\infty}$  como una función de  $k$  con la ayuda de la ec.(13). Para nuestros valores de los parámetros espectroscópicos estas gráficas se muestran en la fig.(4). De éstas se ve fácilmente que sólo se necesita la solución  $k_{1,0}$  de la ec.(17) para las transiciones  $m=+3/2$  y  $m=+1/2$ , pero que se requieren dos soluciones,  $k_{1,0}$  y  $k_{1,1}$ , para las transiciones  $m=-1/2$  y  $m=-3/2$ , ya que en estas últimas  $k$  es una función bivalente de  $H/H_{\infty}$ , en cierto intervalo de sus valores aceptables.

Las gráficas de la fig.(4) muestran también que  $dH/dk$  toma el valor cero dentro del intervalo de valores permitidos de  $k$ , únicamente para las transiciones  $m=-1/2$  y  $m=-3/2$ . Por lo tanto, de la ec.(15) se concluye que las divergencias adicionales ocurrirán sólo en estas líneas, en los campos magnéticos dados por la ec.(20).

Es instructivo graficar las proyecciones sobre el plano  $\theta=\pi/2$ , de las intersecciones de las superficies  $H(\theta)/H_{\infty}$  con la esfera unitaria. Estas curvas, definidas por  $\rho=\rho[k(H/H_{\infty})]$ , mues

Figura 4.- Gráficas de  $H=H(k)$ . ——— Soluciones exactas de la ec.(13). Soluciones aproximadas de la ec.(16). - - - Primera aproximación, - - - - - primera iteración con la ec.(22), oooooo segunda iteración.



tran el ángulo sólido subtendido por los espines con campo de resonancia entre  $H/H_{\parallel}$  y  $H_s/H_{\parallel}=1-mA$ . En la fig.(5) se ve que, para la transición  $m=+3/2$ , el ángulo sólido crece monotónicamente con  $H/H_{\parallel}$  y, por consiguiente, no existe singularidad adicional. La fig.(6), en cambio, muestra que para la transición  $m=-3/2$  el ángulo sólido crece, primero al aumentar el campo magnético, y luego al disminuirlo. La singularidad adicional ocurre en el campo del punto de retorno, en donde un número finito de espines se concentran dentro de un intervalo infinitamente pequeño de campo magnético.

El patrón de absorción de las cuatro transiciones hiperfi-  
nas, calculado con las ecs.(15),(17),(18) y (19), se muestra en la  
fig.(7). En ésta se observa que la divergencia adicional de la  
transición  $m=-1/2$  apenas es distinguible, debido a su proximidad  
con la divergencia usual.

*Soluciones Aproximadas.*- La representación analítica de las ecs.  
(15),(17),(18) y (19) para el patrón de absorción de muestras po-  
licristalinas con simetría axil simultánea en  $\tilde{g}$  y  $\tilde{A}$ , es bastante  
compleja debido a que se aplica a todos los valores posibles de  
los parámetros espectroscópicos  $g_{\parallel}, g_{\perp}, A$  y  $B$ . Sin embargo, para  
valores particulares de estos parámetros se pueden obtener útiles  
representaciones analíticas aproximadas. Así, para el  $Cu^{2+}$  en  
ftalocianina, los valores permitidos de  $k$  se encuentran en el in-  
tervalo  $0.00935 \leq k \leq 0.06296$ . Nosotros podemos entonces, como una  
primera aproximación, despreciar los términos en  $k^3$  y  $k^4$  en la  
ec.(16). Las soluciones de la ecuación cuadrática que resulta son,

$$k_{\pm} = \{-m\Delta \pm \sqrt{(m\Delta)^2 - (1-m^2\Delta) [(\Delta-A^2)(H/H_{\parallel})^2 - \Delta]}\} / (1-m^2\Delta) \quad . . . (21)$$

Figura 5.- Proyección sobre el plano  $\theta=\pi/2$  de las intersecciones de las superficies  $H(\rho=\text{sen}\theta)/H_{11}$  con la esfera unitaria, para la transición  $m=+3/2$  del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina. No aparece singularidad adicional en esta transición.



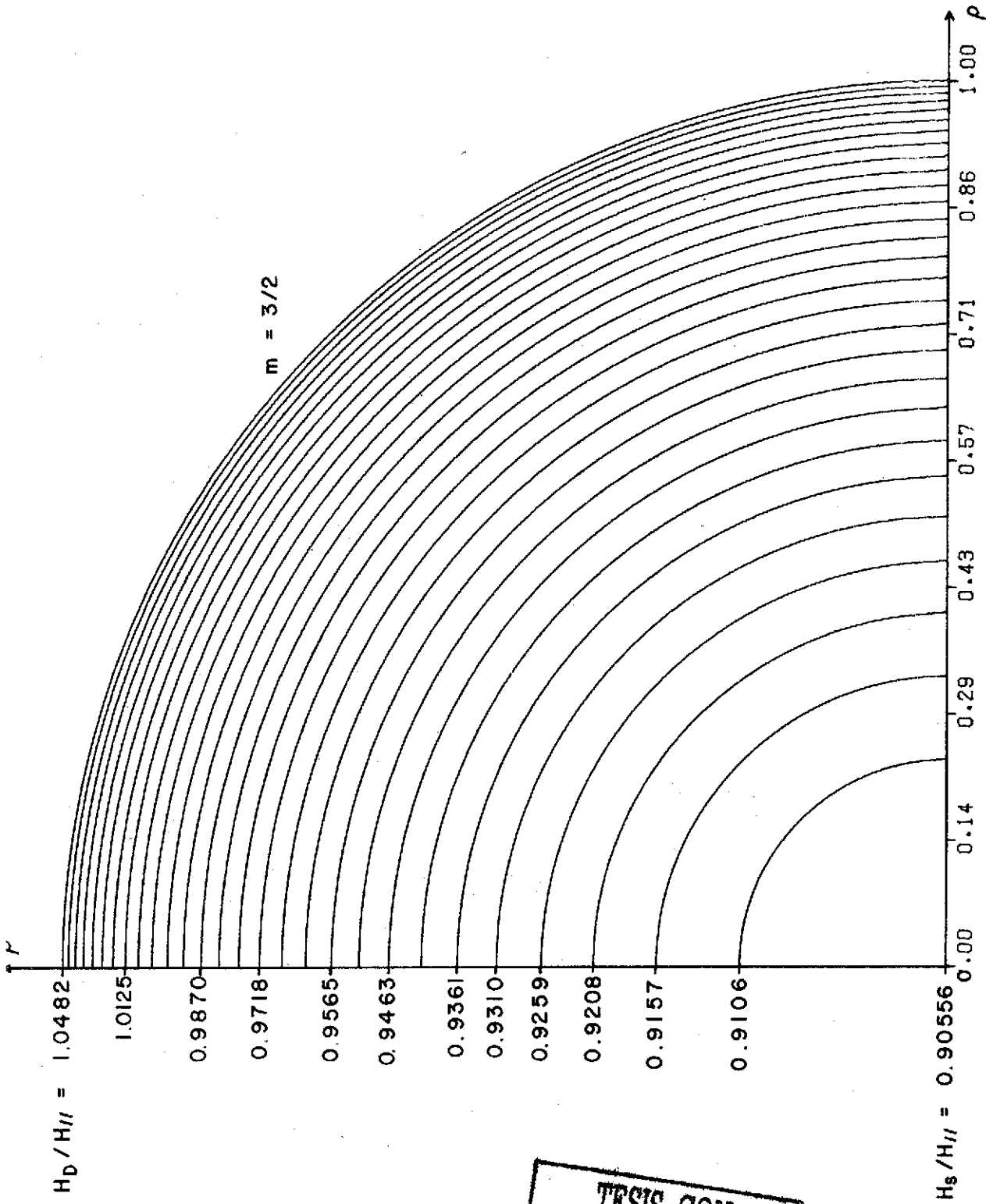
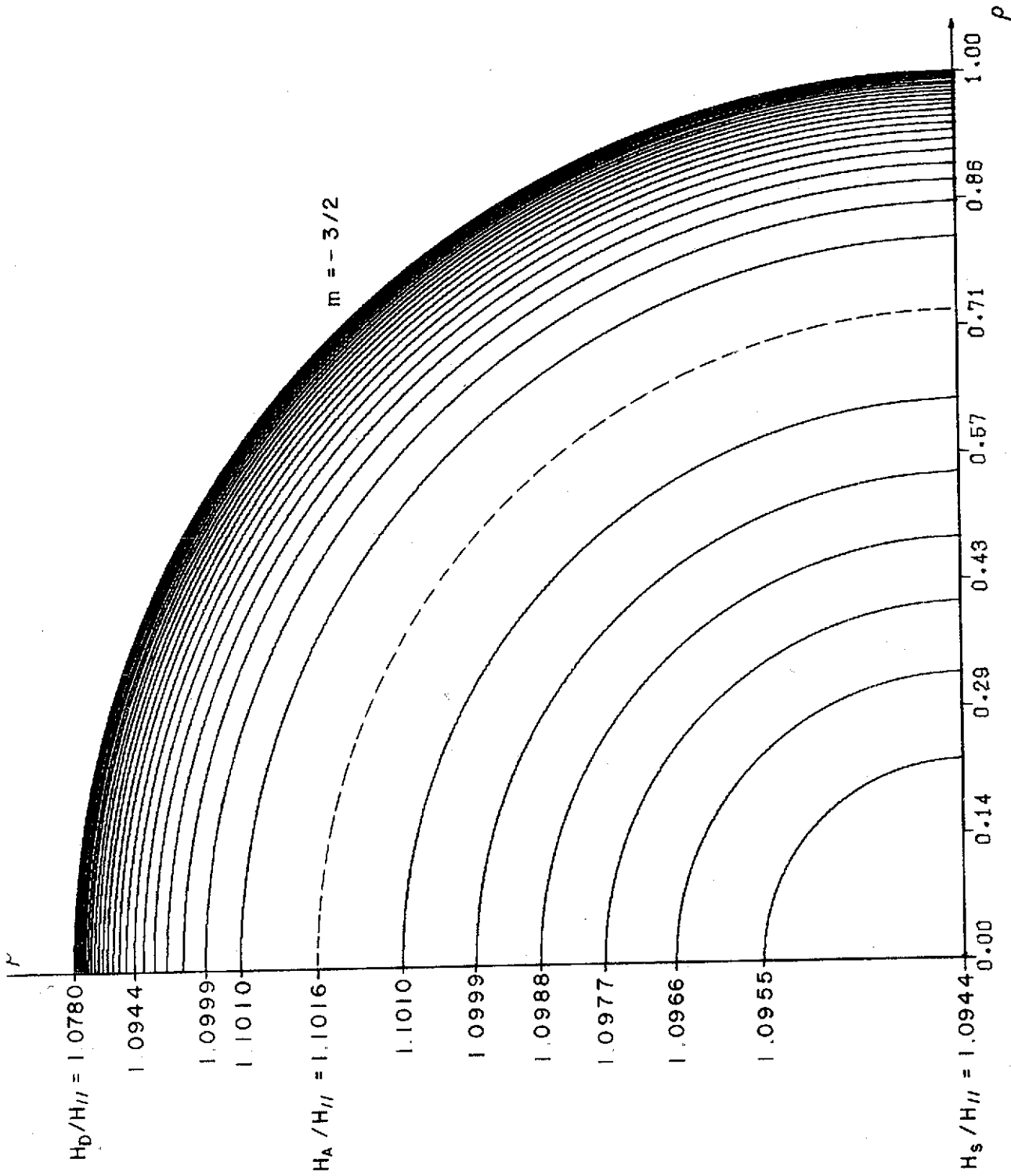


Figura 6.- Proyección sobre el plano  $\theta=\pi/2$  de las intersecciones de las superficies  $H(\rho=\text{sen}\theta)/H_{\parallel}$  con la esfera unitaria, para la transición  $m=-3/2$  del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina. Aparece una singularidad adicional en el campo que corresponde a la línea punteada.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 7.- Patrón de absorción del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina.

$H_S$ ,  $H_D$  y  $H_A$  se refieren a los campos magnéticos que corresponden a los hombros, divergencias y singularidades adicionales, respectivamente, de las diferentes transiciones.

I (H)

125.00  
104.17  
83.33  
62.50  
41.67  
20.83

ARBITRARY UNITS \*10<sup>2</sup>

0.00

H<sub>s</sub> 3/2

H<sub>D</sub>

H<sub>A</sub>

H/H<sub>0</sub>

1.10

1.08

1.05

1.03

1.00

0.98

0.95

0.93

0.90

3/2

1/2

1/2

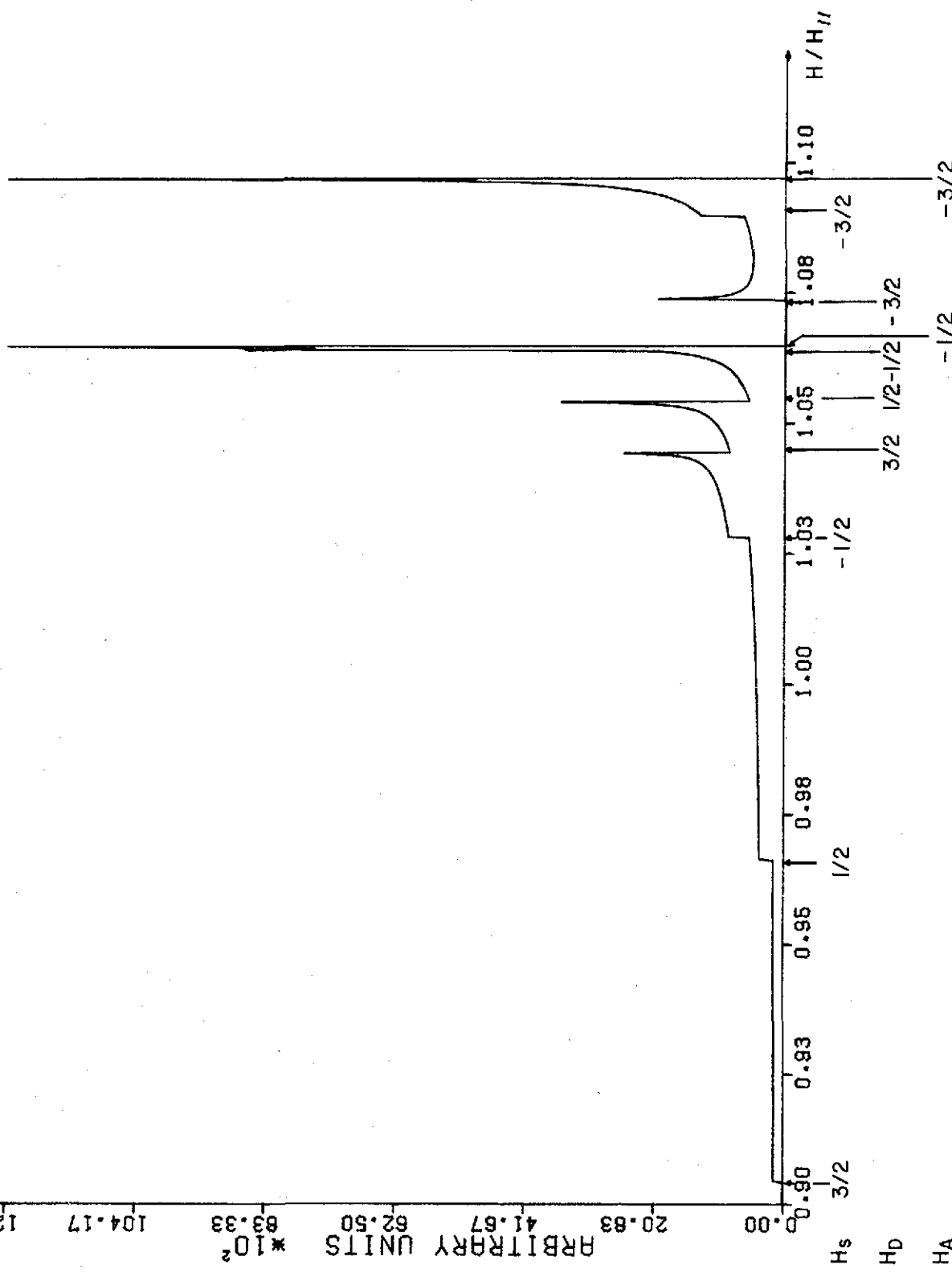
-1/2

-3/2

-3/2

-1/2

-3/2



Por aplicación del método de Newton a la ec.(16) y utilizando las soluciones  $k_{\pm}$  como primera aproximación, se puede demostrar que se obtienen sucesivamente mejores aproximaciones - por iteración con la fórmula,

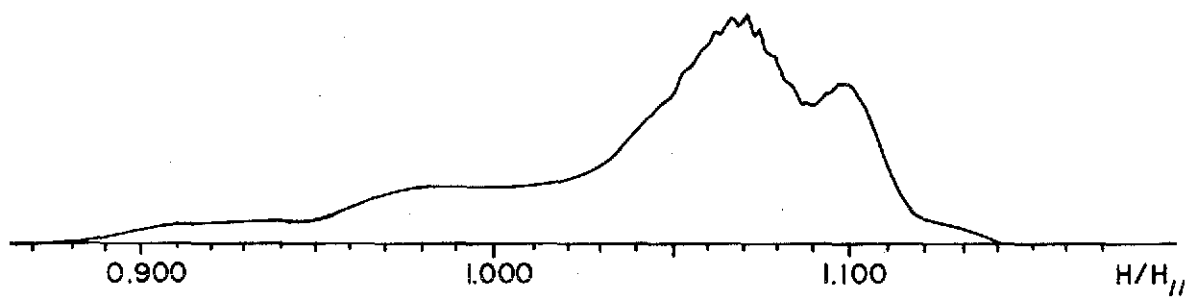
$$k_{n+1} = [3m^2k_n^4 - 4mk_n^3 + (1-m^2\Delta)k_n^2 - (\Delta-A^2)(H/H_n)^2 + \Delta] / [4m^2k_n^3 - 6mk_n^2 + 2(1-m^2\Delta)k_n + 2m\Delta] \dots (22)$$

Las soluciones  $k=k(H)$  aproximadas y exactas se comparan en la fig.(4). Una sola iteración es suficiente para las transiciones  $m=+3/2$  y  $m=+1/2$ , mientras que se necesitan tres iteraciones para la transición  $m=-3/2$ . El patrón de absorción que se obtiene con las soluciones aproximadas a este orden, es indistinguible del obtenido con las soluciones exactas de la ec.(16).

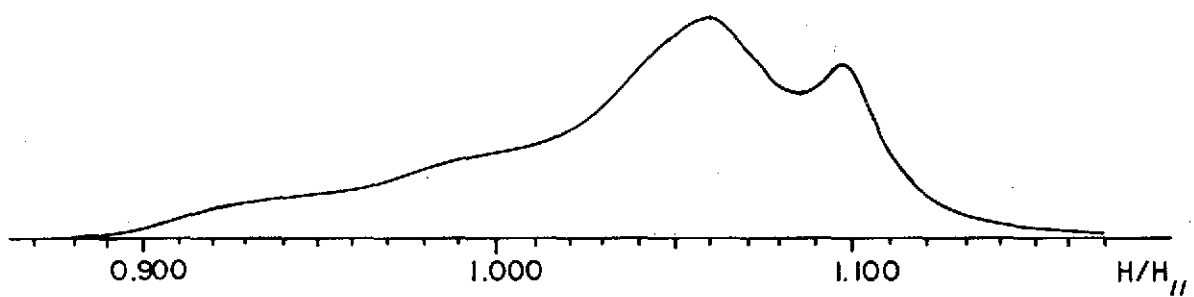
*Comparación con el Experimento.* - El espectro de absorción experimental del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina, obtenido por R. Neiman y D. Kivelson a través de una integración numérica de su espectro en primera derivada y reducido a unidades de  $H/H_n$ , se muestra en la fig. (8a). El espectro teórico obtenido en este trabajo a través de una convolución numérica del patrón de absorción de las ecs.(15-17), o ecs.(21) y (22), con una función de forma lorentziana de semi-anchura  $\Gamma/H_n=0.01$  se muestra en la fig.(8b). El patrón de absorción fué calculado con los valores de los parámetros deducidos por Neiman y Kivelson de su espectro experimental.

El acuerdo general entre estos espectros es bueno, particularmente en lo que se refiere a las intensidades relativas de los picos y hombros. Existe alguna discrepancia en la posición del pico principal pero, como lo hacen notar Neiman y Kivelson, la separación entre los picos principales no es una función sensible al

- Figura 8.- a) Espectro de absorción experimental RPE del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina obtenido por R. Neiman y D. Kivelson.
- b) Espectro de absorción teórico RPE obtenido por convolución del patrón de absorción del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina, con una función de forma lorentziana de semi-anchura  $\Gamma/H_{\parallel}=0.01$ .



(a)



(b)



valor de los parámetros sino depende del ancho de línea de la función de forma. La fig.(8b) representa el mejor acuerdo que se obtuvo con el espectro experimental, empleando los parámetros de Neiman y Kivelson y una función de forma lorentziana con un ancho de línea único.

### C O N C L U S I O N E S

La obtención del patrón de absorción en los espectros RPE de polvos y muestras policristalinas es un problema básico en el proceso de comprensión de un espectro. Sólo si este problema ha sido resuelto se pueden considerar otros efectos que producen modificaciones finas en el espectro y se puede obtener información confiable sobre algunas propiedades físicas y químicas de la substancia. En este trabajo se ha mostrado que a través de la altura de los hombros se puede obtener información sobre el número de especies paramagnéticas en la muestra. Los valores de los parámetros  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y los de A y B proporcionan información sobre el desdoblamiento de los niveles de energía del ion paramagnético por efectos del campo cristalino y de la interacción hiperfina respectivamente. Además, el valor del parámetro de desdoblamiento espectroscópico  $g$  está en relación directa con el valor de la susceptibilidad magnética. En la medida en que se disponga de una reproducción fiel del patrón de absorción se puede obtener información sobre estas y otras propiedades de la substancia. La importancia que tiene el conocimiento del patrón de absorción ha llevado a numerosos autores, a partir

valor de los parámetros sino depende del ancho de línea de la función de forma. La fig.(8b) representa el mejor acuerdo que se obtuvo con el espectro experimental, empleando los parámetros de Neiman y Kivelson y una función de forma lorentziana con un ancho de línea único.

### C O N C L U S I O N E S

La obtención del patrón de absorción en los espectros RPE de polvos y muestras policristalinas es un problema básico en el proceso de comprensión de un espectro. Sólo si este problema ha sido resuelto se pueden considerar otros efectos que producen modificaciones finas en el espectro y se puede obtener información confiable sobre algunas propiedades físicas y químicas de la substancia. En este trabajo se ha mostrado que a través de la altura de los hombros se puede obtener información sobre el número de especies paramagnéticas en la muestra. Los valores de los parámetros  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y los de A y B proporcionan información sobre el desdoblamiento de los niveles de energía del ion paramagnético por efectos del campo cristalino y de la interacción hiperfina respectivamente. Además, el valor del parámetro de desdoblamiento espectroscópico  $g$  está en relación directa con el valor de la susceptibilidad magnética. En la medida en que se disponga de una reproducción fiel del patrón de absorción se puede obtener información sobre estas y otras propiedades de la substancia. La importancia que tiene el conocimiento del patrón de absorción ha llevado a numerosos autores, a partir

de los trabajos pioneros de B. Bleaney (15) y de R. H. Sands (16), a buscar métodos analíticos y numéricos para obtenerlos.

El autor de esta tesis considera que las ventajas del método utilizado en este trabajo, para la reproducción teórica de espectros, son superiores a las de los métodos numéricos e incluso a las del método analítico de F.K.Kneubühl (4) y a las del método de Y.Siderer y Z.Luz (10).

Las ventajas sobre los métodos numéricos están en que éstos no permiten hacer predicciones y, por consiguiente, requieren de un tiempo de computación mayor para obtener el ajuste del espectro teórico con el experimental. Además, las expresiones analíticas que describen un patrón de absorción permiten entender los rasgos característicos de un espectro. En el espectro del  $\text{Cu}^{2+}$  en ftalocianina reproducido en este trabajo se puede entender, por ejemplo, que el pico más intenso del espectro se debe a la presencia de una divergencia adicional en una posición muy próxima a la divergencia usual de la línea  $m = -1/2$ .

Las ventajas sobre el método de Kneubühl se deben a que el método empleado en este trabajo proporciona el valor de la función  $i(H)$ , que describe al patrón de absorción, punto a punto en todo el intervalo de variación de  $H$ ; mientras que el método de Kneubühl sólo proporciona información sobre la posición en  $H$  de los hombros y divergencias, pero no dice nada sobre el valor mismo de la función  $i(H)$ .

Las ventajas sobre el método de Siderer y Luz están en que el método empleado en este trabajo permite entender la estructura

ra interna de un espectro, constituída por el patrón de absorción, aunque posteriormente tenga que recurrirse a un procedimiento numérico para la realización de la convolución del patrón de absorción con la función de forma; mientras que el método de Siderer y Luz aunque conduce a la obtención de expresiones analíticas que describen el espectro con el efecto de la función de forma ya incluido, estas expresiones no se pueden analizar fácilmente debido a su dependencia sobre variables complejas. Además, el método de Siderer y Luz es estrictamente aplicable sólo si el hamiltoniano de espín tiene simetría axial y la función de forma es lorentziana.

El patrón de absorción de iones paramagnéticos en simetría axial, con espín electrónico  $S=1/2$  y espín nuclear distinto de cero, se describe analíticamente por la ec.(15) y las ecs.(11) y (17) hasta la (19). En estas ecuaciones está contenida toda la información que concierne a los patrones de absorción correspondientes a las diferentes combinaciones posibles de los parámetros espectroscópicos  $g_{\parallel}, g_{\perp}, A$  y  $B$ . Para el futuro inmediato se piensa explotar la riqueza de estas ecuaciones utilizándolas para estudiar el patrón de absorción de diferentes sustancias policristalinas.

A P E N D I C E

## SOLUCION PARA k DE LA ECUACION CUARTICA (16)

La ecuación cuártica

$$k^4 - (2/m)k^3 + (m^{-2} - \Delta)k^2 + 2(\Delta/m)k - m^{-2}[\Delta - (H/H_{,,})^2(\Delta - A^2)] = 0 \quad \dots (16)$$

se puede escribir en la forma

$$x^4 + ax^3 + bx^2 + d = 0 \quad \dots (A-1)$$

en donde

$$x = mk - 1, \quad a = 2, \quad b = 1 - m^2\Delta, \quad d = m^2(\Delta - A^2)(H/H_{,,})^2. \quad \dots (A-2)$$

La ecuación (A-1) puede escribirse, a su vez, como, (26),

$$[x^2 + (a/2)x]^2 = [(a^2/4) - b]x^2 - d; \quad \dots (A-3)$$

y si se suma  $y[x^2 + (a/2)x] + y^2/4$  en ambos miembros de (A-3) se tiene que

$$[x^2 + (a/2)x + y/2]^2 = [(a/2)^2 - b + y]x^2 + ayx/2 + [(y/2)^2 - d]. \quad \dots (A-4)$$

La ec. (A-4) es una ecuación en términos de una  $y$  indefinida. La finalidad ahora es encontrar el valor de  $y$  que transforma el miembro derecho de (A-4) en el cuadrado de una expresión lineal de la forma  $Rx + N$ .

En general, se tiene que, (29),

$$Ax^2 + Bx + C = (Rx + N)^2 \leftrightarrow B^2 - 4AC = 0.$$

Por lo tanto,  $y$  debe satisfacer la ecuación

$$(a/2)^2 y^2 - 4[(a/2)^2 - b + y][(1/4)y^2 - d] = 0$$

o escrita en forma expandida,

$$y^3 - by^2 - 4dy + 4bd - a^2d = 0 \quad . . . \text{ (A-5)}$$

Cualquier solución de esta ecuación cúbica, llamada "La Resolvente de la Ecuación Cuártica", transforma el miembro derecho de (A-4) en un cuadrado perfecto; es decir,

$$[(a/2)^2 - b + y]x^2 + ayx/2 + [(y/2)^2 - d] = (Rx + N)^2 \quad . . . \text{ (A-6)}$$

en donde

$$R = \sqrt{(a/2)^2 - b + y} \quad . . . \text{ (A-7)}$$

$$N = (ay/4R) = (a/4) \{R - (1/R) [(a/2)^2 - b]\}; \quad . . . \text{ (A-8)}$$

y la ecuación cuártica (A-4) queda entonces en la forma

$$[x^2 + (a/2)x + y/2]^2 = (Rx + N)^2, \quad . . . \text{ (A-9)}$$

que se puede desdoblar en las dos ecuaciones cuadráticas

$$x^2 + (a/2)x + y/2 = Rx + N$$

$$x^2 + (a/2)x + y/2 = -Rx - N \quad . . . \text{ (A-10)}$$

cuyas soluciones son las raíces de la ecuación cuártica (A-1) que se buscan. Se tiene, por lo tanto, que

$$x_{p,q} = (1/2) \{ -a/2 + (-1)^p R + (-1)^q \sqrt{3(a/2)^2 - 2b - R^2 - (-1)^p (a/R) [(a/2)^2 - b]} \} \quad . . . \text{ (A-11)}$$

en donde  $p=0$  ó  $1$ ,  $q=0$  ó  $1$ . Se han utilizado las ecs. (A-7) y (A-8) para expresar las soluciones  $x_{p,q}$  en términos de sólo R. A través de (A-2) se obtienen las soluciones para k,

$$k_{p,q} = (1/2m) \{ 1 + (-1)^p R + (-1)^q [1 + 2m^2 \Delta - R^2 - (-1)^p (2m^2 \Delta / R)]^{1/2} \} \quad . . . \text{ (A-12)}$$

## SOLUCION DE LA ECUACION CUBICA RESOLVENTE

Las raíces de la ecuación cúbica resolvente,

$$y^3 - by^2 - 4dy + 4bd - a^2d = 0, \quad \dots (A-5)$$

se obtienen eliminando primeramente el término de segundo grado a través de la substitución

$$y = z + b/3 \quad \dots (A-13)$$

La ecuación que se obtiene es de la forma

$$z^3 - (1/3)Fz - (2/27)G = 0 \quad \dots (A-14)$$

en donde

$$F = b^2 + 12d, \quad G = b^3 + [(27/2)a^2 - 36b]d$$

o utilizando las definiciones (A-2),

$$F = [(1 - m^2\Delta)^2 + 12m^2(\Delta - A^2)(H/H_{,,})^2]$$

$$G = [(1 - m^2\Delta)^3 + 18m^2(\Delta - A^2)(1 + 2m^2\Delta)(H/H_{,,})^2] \quad \dots (A-15)$$

La ecuación (A-14) se conoce con el nombre de "Ecuación Cúbica Reducida". Las soluciones de la ec.(A-5) se obtienen a través de (A-13) una vez que se conocen las soluciones de la cúbica reducida.

En este trabajo se utilizó el método trigonométrico para obtener las soluciones de la ecuación cúbica reducida. Este método tiene como base la identidad trigonométrica

$$\cosh^3(v) - (3/4)\cosh(v) - (1/4)\cosh(3v) = 0 \quad \dots (A-16)$$



en donde  $v$  puede ser real o imaginario.

Si se hace en la ec.(A-14) la sustitución  $z=ucosh(v)$ , se obtiene

$$\cosh(v) - (F/3u^2)\cosh(v) - 2G/27u=0 ; \quad . . . (A-17)$$

y comparando (A-17) con (A-16) se encuentra que

$$u=(i)^\ell(2/3)[(-1)^\ell F]^{1/2}$$

y

$$\cosh(3v)=\cosh(y)=\alpha=(i)^\ell G[(-1)^\ell F^3]^{-1/2}$$

en donde  $\ell=0$  si  $F>0$  y  $\ell=1$  si  $F<0$ .

Las soluciones de la ecuación cúbica reducida son, por lo tanto,

$$z=ucosh(v)=(i)^\ell(2/3)[(-1)^\ell F]^{1/2}\cosh(y/3) \quad . . . (A-18)$$

y

$$\cosh(y)=\alpha=(i)^\ell G[(-1)^\ell F^3]^{-1/2} \quad . . . (A-19)$$

Las soluciones de la ec. cúbica resolvente (A-5) son

$$y=(1/3)(1-m^2\Delta)+(i)^\ell(2/3)[(-1)^\ell F]^{1/2}\cosh(y/3) ,$$

(ver ecs.(A-13) y (A-2)),

La expresión (A-7) para  $R$  queda como  $R=(a+x)^{1/2}$ , en donde

$$x=(i)^\ell(2/3)[(-1)^\ell F]^{1/2}\cosh(y/3) , \quad a=(1/3)(1+2m^2\Delta).$$

Substituyendo los valores de  $F$  y  $G$ , ec.(A-15), en la ec.(A-19), el valor  $R=(a+x)^{1/2}$  en la ec.(A-12) y el valor de  $F$  en la expresión para  $x$  se obtienen las expresiones (17), (18) y (19) del texto.

## EL DISCRIMINANTE DE LA ECUACION CUARTICA

El problema que se trata en este trabajo requiere sólo de aquellas raíces de la ecuación cuártica (16) que son reales. Ahora bien, el cálculo del discriminante de una ecuación proporciona información sobre el número de raíces reales y de raíces complejas, así como si alguna de ellas es una raíz repetida. Por definición, el discriminante de la ec. (16) está dado por

$$D=(k_{00}-k_{01})^2(k_{00}-k_{10})^2(k_{00}-k_{11})^2(k_{01}-k_{10})^2(k_{01}-k_{11})^2(k_{10}-k_{11})^2 \dots (A-20)$$

Inmediatamente se puede ver que

- a).- Si la ecuación tiene una raíz repetida, el discriminante es cero.
- b).- Si la ecuación tiene cuatro raíces reales distintas, o dos pares diferentes de raíces imaginarias conjugadas, el discriminante es real y positivo.
- c).- Si la ecuación tiene dos raíces reales diferentes y dos raíces imaginarias conjugadas, el discriminante es real y negativo.

Si se denota por  $y_0$  a una de las raíces de la ecuación cúbica resolvente (A-5), se puede demostrar a partir de (A-10) que

$$(k_{00})(k_{01}) = y_0/2 - N$$

y

$$(k_{10})(k_{11}) = y_0/2 + N ,$$

de tal manera que

$$y_0 = (k_{00})(k_{01}) + (k_{10})(k_{11}) .$$

Si en lugar de  $y_0$ , se utiliza otra raíz de la ec. cúbica resolvente, las ecuaciones cuadráticas (A-10) serán en general diferentes, pero las cuatro raíces de la ecuación cuártica siguen siendo las mismas. Esto implica que las cuatro raíces se aparean en una forma diferente. Se puede entonces deducir que

$$\begin{aligned} y_0 &= (k_{00})(k_{01}) + (k_{10})(k_{11}) \\ y_1 &= (k_{00})(k_{10}) + (k_{01})(k_{11}) \\ y_2 &= (k_{00})(k_{11}) + (k_{01})(k_{10}) ; \end{aligned} \quad \dots (A-21)$$

por lo que

$$\begin{aligned} y_0 - y_1 &= (k_{00} - k_{11})(k_{01} - k_{10}) \\ y_0 - y_2 &= (k_{00} - k_{10})(k_{01} - k_{11}) \\ y_1 - y_2 &= (k_{00} - k_{01})(k_{10} - k_{11}) \end{aligned}$$



y el discriminante (A-20) de la ec. (16) se puede escribir como

$$D = (y_0 - y_1)^2 (y_0 - y_2)^2 (y_1 - y_2)^2 \quad \dots (A-22)$$

Este resultado indica que el discriminante de la ecuación cuártica (16) es igual al discriminante de su ecuación cúbica resolvente (A-5).

El discriminante de la ec. cúbica resolvente (A-5) es, a su vez, igual al discriminante de la ec. cúbica reducida (A-14). (Ver ec. (A-13)).

Para obtener una expresión explícita del discriminante de la ecuación cúbica reducida (A-14), en términos de los coeficientes de esta ecuación es conveniente ver cómo se transforman sus soluciones (A-18) en las llamadas "Fórmulas de Cardán".

Utilizando las fórmulas de conversión apropiadas entre las funciones trigonométricas hiperbólicas y circulares de argumento complejo, la ec. (A-19) se puede escribir en la forma

$$\alpha = \cosh(y) = \cos(\pm iy) = (i)^\ell G [(-1)^\ell F^3]^{-\frac{1}{2}} ;$$

por lo tanto,

$$\pm iy = \cos^{-1}(\alpha)$$

$$y = i \cos^{-1}(\alpha) ,$$

$$y/3 = (i/3) \cos^{-1}(\alpha)$$

y

$$\cosh(y/3) = \cosh[(i/3) \cos^{-1}(\alpha)] = \cos[(1/3) \cos^{-1}(\alpha)] . \quad \dots (A-23)$$

Substituyendo (A-23) en (A-18) se tiene que

$$z = u \cos[(1/3) \cos^{-1}(\alpha)] . \quad \dots (A-24)$$

Ahora bien, si  $\ell=1$  entonces  $\alpha$  es imaginario y

$$\begin{aligned} \cos^{-1}(\alpha) &= \cos^{-1}(\pm i|\alpha|) = (4n+1)(\pi/2) \mp i \operatorname{senh}^{-1}(|\alpha|) \\ &= (4n+1)(\pi/2) \mp i \ln[|\alpha| + (|\alpha|^2 + 1)^{\frac{1}{2}}] ; \\ &\quad \dots (A-25) \end{aligned}$$

en donde  $n$  es un entero o cero, (ver ref.24, ecs.4.4.11, 4.4.38 y 4.6.20). Se tiene, por lo tanto, que

$$\begin{aligned} \cos[(1/3) \cos^{-1}(\alpha)] &= \cos[(4n+1)(\pi/6) \mp i \ln(R)] , \quad R = [|\alpha| + (|\alpha|^2 + 1)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{3}} \\ &= \cos[(4n+1)(\pi/6)] \cos[i \ln(R)] \mp \operatorname{sen}[(4n+1)(\pi/6)] \operatorname{sen}[i \ln(R)] \\ &= \cos[(4n+1)(\pi/6)] \cosh[\ln(R)] \mp i \operatorname{sen}[(4n+1)(\pi/6)] \operatorname{senh}[\ln(R)] \\ &= (1/2) \{ \cos[(4n+1)(\pi/6)] [R + (1/R)] \mp i [R - (1/R)] \operatorname{sen}[(4n+1)(\pi/6)] \} \\ &= (R/2) \exp\{\mp i [(4n+1)(\pi/6)]\} + (1/2R) \exp\{\mp i [(4n+1)(\pi/6)]\} , \end{aligned}$$

y la ec. (A-24) queda

$$z_n = (uR/2) \exp\{\pm i[(4n+1)(\pi/6)]\} + (u/2R) \exp\{\mp i[(4n+1)(\pi/6)]\}$$

$$= \pm(A) \exp\{\pm i[(n+1)(2\pi/3)]\} \pm (B) \exp\{\mp i[(n+1)(2\pi/3)]\}, \dots (A-26)$$

en donde  $A = (1/3)[|G| + (G^2 - F^3)^{1/2}]^{1/3}$  y  $B = (1/3)[|G| - (G^2 - F^3)^{1/2}]^{1/3}$ . El signo superior se escoge si  $\alpha$  es imaginario positivo y el signo inferior si  $\alpha$  es imaginario negativo.

Si  $\ell=0$  entonces  $\alpha$  es real y

$$\cos^{-1}(\alpha) = 2n\pi - \cos^{-1}(|\alpha|), \text{ si } \alpha \text{ es positivo}$$

$$\cos^{-1}(\alpha) = (2n+1)\pi - \cos^{-1}(|\alpha|), \text{ si } \alpha \text{ es negativo.}$$

Además,

$$\cos^{-1}(|\alpha|) = i \cosh^{-1}(|\alpha|) = i \ln[|\alpha| + (|\alpha|^2 - 1)^{1/2}], \text{ si } |\alpha| \geq 1$$

$$\cos^{-1}(|\alpha|) = -i \ln[|\alpha| + i(1 - |\alpha|^2)^{1/2}], \text{ si } |\alpha| < 1.$$

Substituyendo estas expresiones en (A-24) y siguiendo un procedimiento análogo al caso en que  $\ell=1$  se obtiene

$$z_n = (A) \exp\{\pm i[(2n+1)(\pi/3)]\} + (B) \exp\{\mp i[(2n+1)(\pi/3)]\}, \text{ para } \alpha \text{ real negativo}$$

. . . (A-27)

$$z_n = (A) \exp\{\pm i[2n\pi/3]\} + (B) \exp\{\mp i[2n\pi/3]\}, \text{ para } \alpha \text{ real positivo.}$$

. . . (A-28)

Los valores de A y B en las ecs. (A-27) y (A-28) son los mismos que en la ec. (A-26). El signo superior se escoge cuando  $|\alpha| > 1$  y el inferior cuando  $|\alpha| \leq 1$ .

Las expresiones (A-26), (A-27) y (A-28) se reducen a las fórmulas de Cardán, (26), si se hace  $n=0,1,2$ . Estas expresiones

son

$$z = \omega A + \omega^2 B$$

$$z' = \omega^2 A + \omega B$$

$$z'' = A + B \quad . . . (A-29)$$

en donde

$$\omega = (-1/2 + i\sqrt{3}/2) \quad , \quad \omega^2 = (-1/2 - i\sqrt{3}/2) \quad , \quad \omega^3 = 1$$

son las raíces cúbicas de la unidad.

Ahora bién, por definición el discriminante de la ecuación cúbica reducida (A-14) es

$$D = (z - z')^2 (z - z'')^2 (z' - z'')^2 \quad ;$$

y por (A-29),

$$z - z' = (\omega - \omega^2)A + (\omega^2 - \omega)B = i\sqrt{3}(A - B)$$

$$z - z'' = (\omega - 1)A + (\omega^2 - 1)B = -i\sqrt{3}(\omega^2 A - \omega B)$$

$$z' - z'' = (\omega^2 - 1)A + (\omega - 1)B = i\sqrt{3}(\omega A - \omega^2 B) \quad .$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \sqrt{D} &= i3\sqrt{3}(A^3 - B^3) \\ &= i[(4/27)(G^2 - F^3)]^{3/2} \end{aligned}$$

y el discriminante de la ec. cúbica reducida es

$$D = -(4/27)(G^2 - F^3) \quad . . . (A-30)$$

Si se substituyen los valores de F y de G, de la ec. (A-15), se puede demostrar que

$$D = [m^2(\Delta - A^2)(H/2H_1)^2] \{ 32m^2(\Delta - A^2)(H/H_1)^2 + [(10+6\sqrt{3})m^2\Delta - 1][(10-6\sqrt{3})m^2\Delta - 1] - [(8m^2\Delta + 1)^3]^{\frac{1}{2}} \} \\ \times \{ 32m^2(\Delta - A^2)(H/H_1)^2 + [(10+6\sqrt{3})m^2\Delta - 1][(10-6\sqrt{3})m^2\Delta - 1] + [(8m^2\Delta + 1)^3]^{\frac{1}{2}} \} .$$

que es el discriminante de la ecuación cuártica (16).

En la ec.(A-30) se puede ver que si  $F < 0$ , es decir  $\alpha$  imaginario, el discriminante es negativo; pero si  $F > 0$ , es decir  $\alpha$  real, se puede demostrar que el discriminante es negativo si  $|\alpha| > 1$  y que el discriminante es positivo si  $|\alpha| < 1$ , (caso irreducible).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

PROGRAMA DE COMPUTADORA PARA LA OBTENCION  
DEL ESPECTRO SIMULADO.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Este programa se elaboró para ser procesado en una computadora UNIVAC 1100/82. El programa consta básicamente de tres partes. La primera de ellas, formada por las subrutinas DATA, PPHAXA, PPBSIJ, PPYMAX Y WRITPP, hace el cálculo del patrón de absorción e imprime los resultados. La segunda parte, formada por la subrutina CONVOL, hace la convolución del patrón de absorción con la función de forma; y la tercera, subrutina GRAF, proporciona las instrucciones necesarias para la graficación.

La primera y segunda partes están, a su vez, subdivididas en varias subrutinas con el fin de darle más flexibilidad al programa. La subrutina PPHAXA hace el cálculo del patrón de absorción, para sistemas con simetría axial simultánea en  $\tilde{g}$  y  $\tilde{A}$ , utilizando las expresiones analíticas que se obtuvieron en este trabajo. Sin embargo, si se quiere simular el espectro reproduciendo el patrón de absorción por un procedimiento numérico o se quiere obtener el patrón de absorción que corresponde a otro hamiltoniano de espín, sólo tiene que modificarse la subrutina PPHAXA dejando intactas todas las demás subrutinas.

La subrutina DATA lee los datos necesarios para la elaboración del patrón de absorción como son los valores de los parámetros espectroscópicos, los límites mínimo y máximo del campo magnético (HMIN, HMAX) dentro de los cuales se supone que cabe el patrón de absorción. HINT es la magnitud del paso en el eje de las H para el cálculo de las ordenadas. Los valores de HMIN y HMAX pueden asignarse inicialmente en forma tentativa ya que, si el intervalo no es suficiente, al correr el programa éste indica cómo deben cambiarse. NP y NV son datos necesarios sólo cuando el patrón de absorción es obtenido por procedimientos nu

méricos. La subrutina WRITPP proporciona un listado impreso de las coordenadas de los puntos que forman el patrón de absorción. Si no se desea este listado puede omitirse esta subrutina sin alterar el resto del programa. Puede obtenerse la gráfica del patrón de absorción, si así se desea, incluyendo la subrutina GRAF a continuación de la subrutina WRITPP.

Dentro de la subrutina CONVOL, la subrutina INT hace la convolución del patrón de absorción con una lorentziana utilizando el método de Simpson para el cálculo de la integral. Nótese que dentro de la subrutina CONVOL y antes de llamar a INT, se encuentra un llamado a GRAF. Esto se hace para obtener la gráfica del patrón de absorción en la misma escala de campo magnético en la que aparecerá el espectro simulado una vez efectuada la convolución. Si esto no se desea puede omitirse. La subrutina WRITCV proporciona un listado impreso de las coordenadas de los puntos que forman el espectro simulado. La subrutina DERIV hace una derivación numérica de  $I(H)$  para obtener el espectro en primera derivada.

La subrutina GRAF fué hecha para la obtención de gráficas con un graficador Calcomp, mod.925, que utiliza papel de 86 cm. (34 pulg.) de ancho. Esta subrutina tiene opción de graficar cualquier número de gráficas sobre un mismo sistema de ejes, lo que se controla con el valor del parámetro NGRAF. XMIN y XMAX son los valores mínimo y máximo, respectivamente, de la escala en el eje X. XLON es la longitud del eje X en pulgadas. YMIN, YMAX y YLON son los valores análogos que corresponden al eje Y.

JCT(1).MAIN

```

1 COMPILER(XM=1)
2 C PROGRAMA PRINCIPAL PARA LA SIMULACION DE ESPECTROS
3 C
4 C
5 CALL DATA (GPER,GPAR,A,B,RI,HMIN,HMAX,HINT,NP,NV)
6 CALL PPHAXA (GPER,GPAR,A,B,RI,HMIN,HMAX,HINT,NP,NV,NIH,NO)
7 CALL RPBSIJ (NIH,I,J,$8,$9,$10)
8 CALL RPYMAX (I,J,YMAX)
9 CALL WRITPP (I,J)
10 CALL CONVOL (HMIN,HMAX,HINT,I,J,NIH,NO,YMAX,R4)
11 4 CALL FINAL
12 GO TO 12
13 8 WRITE(6,50)
14 GO TO 12
15 9 WRITE(6,51)
16 GO TO 12
17 10 WRITE(6,52)
18 12 STOP
19 C 1 WRITE(6,14)
20 C -----
21 C FORMAT STATEMENTS
22 C -----
23 C 14 FORMAT(//,10X,31HTHE H RANGE IS NOT LARGE ENOUGH)
24 50 FORMAT(//,10X,56HDISMINUYA EL VALOR DE HMIN E INCREMENTE EL VALOR
25 *DE HMAX)
26 51 FORMAT(//,10X,27HINCREMENTE EL VALOR DE HMAX)
27 52 FORMAT(//,10X,26HDISMINUYA EL VALOR DE HMIN)
28 END

```

JCT(1).DATA

```

1 COMPILER(XM=1)
2 SUBROUTINE DATA (GPER,GPAR,A,B,RI,HMIN,HMAX,HINT,NP,NV)
3 DIMENSION APEL1(13),APEL2(13)
4 NAMELIST/DATOS/GPER,GPAR,A,B,RI
5 READ(5,134)(APEL1(I),I=1,13)
6 READ(5,100) GPER,GPAR,A,B,RI
7 WRITE(6,DATOS)
8 NAMELIST/CAMPOS/HMIN,HMAX,HINT,NP,NV
9 READ(5,134)(APEL2(I),I=1,13)
10 READ(5,100)HMIN,HMAX,HINT,NP,NV
11 WRITE(6,CAMPOS)
12 C -----
13 C FORMAT STATEMENTS
14 C -----
15 100 FORMAT()
16 134 FORMAT(13A6)
17 RETURN
18 END

```

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

JCT(1).PPHAXA

```

1  COMPILER(XM=1)
2  SUBROUTINE PPHAXA (GPER,GPAP,A,B,RI,HMIN,HMAX,HINT,NP,NV,NIH,N0)
3  -----
4  C  POWDER PATTERN PARA G Y A CON ANISOTROPIA AXIL.ANALITICO EXACTO
5  C  -----
6  PARAMETER NN=3505
7  COMMON/F/Y1(2205),Y2(2205),Y3(2205),Y4(2205),BM2(8),BM22DE(8),AA(8
8  *) ,BM2DE2(8),BM2DE3(8),HHMIN(8),HHMAX(8)
9  COMMON/PP/SSUM(NN)
10 COMMON/H/HH1(NN)
11 COMMON/Y/Y(NN)
12 N0=NN
13 NIH=(HMAX-HMIN)/HINT
14 GPAR2=GPAP*GPAP
15 GPER2=GPER*GPER
16 GPEPA=GPER2-GPAR2
17 A2=A*A
18 B2=B*B
19 A2GPA2=A2*GPAP2
20 DELTA=(GPER2*B2-A2GPA2)/GPEPA
21 DELA2=DELTA-A2
22 GPADE2=DELA2*GPAP2
23 BM=RI
24 DO 2 M=1,4
25 HOMB=1.0-BM*A
26 HDIV=(GPAP*(1.0-BM*B))/GPER
27 IF(HOMB-HDIV)3,3,4
28 3 HIN=HOMB
29 HAX=HDIV
30 GO TO 5
31 4 HIN=HDIV
32 HAX=HOMB
33 5 BM2(M)=BM*BM
34 BM22DE(M)=2.0*BM2(M)*DELTA
35 AA(M)=(1.0+BM22DE(M))/3.0
36 BM2DE1=BM22DE(M)/2.0-1.0
37 BM2DE2(M)=BM2DE1*BM2DE1
38 BM2DE3(M)=BM2DE1**3
39 IF(BM.GT.0.0)GO TO 8
40 HSING=SQRT((SQRT((1.0+4.0*BM22DE(M)**3)-(5.0*BM22DE(M)-1.0)**2+2
41 *7.0*(BM22DE(M)**2)/(32.0*BM2(M)*DELA2))
42 IF(HSING.LT.HIN)HIN=HSING
43 IF(HSING.GT.HAX)HAX=HSING
44 8 HHMIN(M)=HIN
45 HHMAX(M)=HAX
46 BM=BM-1.0
47 2 CONTINUE
48 DO 1 K=1,NIH
49 H=HMIN+(FLOAT(K)-0.5)*HINT
50 H2=H*H
51 DELH2=DELA2*H2
52 BM=RI
53 DO 110 M=1,4
54 IF(H.LT.HHMIN(M).OR.H.GT.HHMAX(M))GO TO 500
55 P=-((12.0*BM2(M)*DELH2+BM2DE2(M))/3.0
56 Q=2.0*(BM2DE3(M)-54.0*BM2(M)*DELH2*AA(M))/27.0
57 P3=(-3.0*P)
58 PSQR23=(2.0*SQRT(P3))/3.0
59 Y=(3.0*Q)/(P*PSQR23)

```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

```

60 ARGY=(2.0*(Y-1.0))
61 IF(ARGY)500,350,350
62 500 GO TO(19,20,21,22),M
63 19 Y1(K)=0.0
64 GO TO 110
65 20 Y2(K)=0.0
66 GO TO 110
67 21 Y3(K)=0.0
68 GO TO 110
69 22 Y4(K)=0.0
70 GO TO 110
71 350 RCSHIN=SQRT(ARGY)/3.0
72 RCOSH=COSH(RCSHIN)
73 X=PSQR23*RCOSH
74 R=SQRT(X+AA(M))
75 AA2X=(2.0*AA(M)-X)
76 RINV=1.0/R
77 AAA=(AA2X+BM22DE(M)*RINV)
78 IF(AAA)500,400,400
79 400 RDIV=SQRT(AAA)
80 RK1=(1.0-R+RDIV)/(2.0*BM)
81 RK2=(1.0-R-RDIV)/(2.0*BM)
82 IF(RK1.LT.B.OR.RK1.GT.A)GO TO 600
83 RK12=RK1*RK1
84 DELRK2=DELTA-RK12
85 RK2DEL=(2.0*RK12-DELTA)
86 RKSING=RK1-BM*RK2DEL
87 GPEDEK=GPER2*DELRK2
88 GPPP=SQRT(ABS(GPADE2-GPEDEK))
89 FABS1=ABS(RK1/(DELRK2*RKSING*GPPP))
90 GO TO 650
91 600 RK1=0.0
92 FABS1=0.0
93 650 IF(RK2.LT.B.OR.RK2.GT.A)GO TO 700
94 RK22=RK2*RK2
95 DELRK2=DELTA-RK22
96 RK2DEL=(2.0*RK22-DELTA)
97 RKSING=RK2-BM*RK2DEL
98 GPEDEK=GPER2*DELRK2
99 GPPP=SQRT(ABS(GPADE2-GPEDEK))
100 FABS2=ABS(RK2/(DELRK2*RKSING*GPPP))
101 GO TO 750
102 700 RK2=0.0
103 FABS2=0.0
104 750 GO TO(15,16,17,18),M
105 15 Y1(K)=FABS1+FABS2
106 GO TO 110
107 16 Y2(K)=FABS1+FABS2
108 GO TO 110
109 17 Y3(K)=FABS1+FABS2
110 GO TO 110
111 18 Y4(K)=FABS1+FABS2
112 110 BM=BM-1.0
113 HH1(K)=H
114 1 CONTINUE
115 DO 10 J=1,NIH
116 SUMA1=SUMA1+Y1(J)
117 SUMA2=SUMA2+Y2(J)
118 SUMA3=SUMA3+Y3(J)
119 SUMA4=SUMA4+Y4(J)

```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

```

120      10 CONTINUE
121      HHINT=HINT*3000.0
122      FACTR1=12.56637/(SUMA1*HHINT)
123      FACTR2=12.56637/(SUMA2*HHINT)
124      FACTR3=12.56637/(SUMA3*HHINT)
125      FACTR4=12.56637/(SUMA4*HHINT)
126      DO 11 J=1,NIH
127      Y1(J)=Y1(J)*FACTR1
128      Y2(J)=Y2(J)*FACTR2
129      Y3(J)=Y3(J)*FACTR3
130      Y4(J)=Y4(J)*FACTR4
131      SSUM(J)=Y1(J)+Y2(J)+Y3(J)+Y4(J)
132      11 CONTINUE
133      RETURN
134      END

```

1\*JCT(1).PPBSIJ

```

1      COMPILER(XM=1)
2      SUBROUTINE PPBSIJ (NIH,I,J,$,N,$)
3      C -----
4      C DETERMINE THE POWDER PATTERN BOUNDARY SUBSCRIPTS I AND J
5      C -----
6      COMMON/PP/SSUM(1)
7      I=1
8      6 IF(SSUM(I).NE.0.0) GO TO 7
9      I=I+1
10     GO TO 6
11     7 I=I-1
12     J=NIH
13     13 IF(SSUM(J).NE.0.0) GO TO 18
14     J=J-1
15     GO TO 13
16     18 IF(J.EQ.NIH)GO TO 19
17     IF(I.EQ.0)GO TO 20
18     J=J+1
19     NIH=J-I+1
20     RETURN
21     19 IF(I.EQ.0)RETURN 4
22     RETURN 5
23     20 RETURN 6
24     END

```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1\*JCT(1).PPYMAX

```

1      COMPILER(XM=1)
2      SUBROUTINE PPYMAX (I,J,YMAX)
3      COMMON/PP/SSUM(1)
4      YMAX=0.0
5      DO 4 K=I,J
6      IF(YMAX.LT.SSUM(K))YMAX=SSUM(K)
7      C IF(YMAX.LT.SSUM(K))SSUM(K)=YMAX
8      4 CONTINUE
9      RETURN
10     END

```

## 1\*JCT(1).WRITPP

```

1      COMPILER(XM=1)
2      SUBROUTINE WRITPP (I,J)
3      COMMON/PP/SSUM(1)
4      COMMON/H/HH1(1)
5      WRITE(6,102)(HH1(K),SSUM(K),K=I,J)
6      C-----
7      C   FORMAT STATEMENTS
8      C-----
9      102 FORMAT(//,7(2X,F7.3,1X,F8.2))
10     RETURN
11     END

```

## 1\*JCT(1).CONVOL

```

1      COMPILER(XM=1)
2      SUBROUTINE CONVOL (HMIN,HMAX,HINT,I,J,NIH,NO,YMAX,R)
3      C-----
4      C   MAKE NCVL CONVOLUTIONS
5      C-----
6      C   NCVL=NUMERO DE CONVOLUCIONES QUE DEBE HACER
7      C   DELGAM=INCREMENTO DE LA GAMA
8      C-----
9      DIMENSION APEL3(13)
10     DIMENSION F(10205)
11     COMMON/PP/SSUM(1)
12     COMMON/H/HH1(1)
13     COMMON/Y/Y(1)
14     READ(5,134)(APEL3(I),I=1,13)
15     READ(5,100)GAMA,DELGAM,NCVL
16     TOP=60.0
17     DO 111 I4=1,NCVL
18     WRITE(6,106)I4,GAMA
19     CALL PPAREA (HMIN,HMAX,HINT,GAMA,I,J,NIH,NO,N10,N5,N15)
20     CALL GRAF(HH1,SSUM,N5,1,HH1(1),HH1(N5),8.0,0.0,YMAX,7.0)
21     IF(N5.EQ.NIH)RETURN 9
22     CALL INT (HINT,GAMA,I,J,F,N5,N10,YMAXC)
23     CALL WRITCV (N5)
24     CALL GRAF(HH1,Y,N5,1,HH1(1),HH1(N5),8.0,0.0,YMAXC,7.0)
25     CALL DERIV (N5,TOP)
26     CALL WRITCV (N5)
27     CALL GRAF(HH1,Y,N5,1,HH1(1),HH1(N5),8.0,-TOP,7.0)
28     C   CALL PPGRAF (YMAXC,XLON,YLON,N5,I4)
29     GAMA=GAMA+DELGAM
30     111 CONTINUE
31     C-----
32     C   FORMAT STATEMENTS
33     C-----
34     100 FORMAT()
35     134 FORMAT(13A6)
36     106 FORMAT(///,5X,'CONVOLUCION',I2,9H.   GAMA=,F9.5)
37     RETURN
38     15 RETURN 9
39     END

```

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

1\*JCT(1).PPAREA

```

1  COMPILER(XM=1)
2  SUBROUTINE PPAREA (HMIN,HMAX,HINT,GAMA,I,J,NIH,N0,N10,N5,R)
3  COMMON/PP/SSUM(1)
4  COMMON/H/HH1(1)
5  N10=(15.0*GAMA)/HINT
6  I1=I-N10
7  IF(I1)110,110,100
8  100 HMIN=HMIN+(FLOAT(I1)+0.5)*HINT
9  WRITE(6,150)HMIN
10 N10=0
11 110 I=N10+1
12 I3=J+1
13 J=N10+NIH
14 N5=J+N10
15 NPROV=N5-N0
16 IF(NPROV)112,114,114
17 114 N5=N5+2
18 WRITE(6,140)N5
19 RETURN 11
20 112 NPROV=N5+2
21 WRITE(6,140)NPROV
22 I2=J+1
23 DO 120 K=1,NIH
24 HH1(I2-K)=HH1(I3-K)
25 SSUM(I2-K)=SSUM(I3-K)
26 120 CONTINUE
27 HMIN=HH1(I2-NIH)
28 HMAX=HH1(J)
29 DO 130 K=1,N10
30 HH1(I-K)=HMIN-(FLOAT(K)-0.5)*HINT
31 HH1(J+K)=HMAX+(FLOAT(K)-0.5)*HINT
32 SSUM(I-K)=0.0
33 SSUM(J+K)=0.0
34 130 CONTINUE
35 C-----
36 C   FORMAT STATEMENTS
37 C-----
38 140 FORMAT(//,5X,30HEL VALOR DE PARAMETER DEBE SER,I5)
39 150 FORMAT(//,5X,'PARA HACER LAS CONVOLUCIONES CAMBIE EL VALOR DE HMI
40 *N A',F6.4)
41 RETURN
42 END

```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



1\*JCT(1).INT

```

1      COMPILER(XM=1)
2      SUBROUTINE INT (HINT,GAMA,I,J,F,N5,N10,YMAXC)
3      C -----
4      C   CONVOLUTION WITH THE LORENTIAN OR GAUSSIAN FUNCTION
5      C -----
6      DIMENSION F(1)
7      COMMON/PP/SSUM(1)
8      COMMON/H/HH1(1)
9      COMMON/Y/Y(1)
10     YMAXC=0.0
11     GAMA2=GAMA*GAMA
12     PT1=GAMA
13     H1F=HINT/3.0
14     H12F=2.0*H1F
15     N8=I
16     N9=J
17     DO 19 K=1,N5
18     H=HH1(K)
19     C -----
20     C   SI SE QUIERE QUE LOS LIMITES DE INTEGRACION VAYAN DESDE H-15*GAMA
21     C   HASTA H+15*GAMA, INCLUYA LAS SIGUIENTES CUATRO INSTRUCCIONES:
22     C
23     C   N8=K-N10
24     C   N9=K+N10
25     C   IF(N10.GE.K.OR.N8.LT.I) N8=I
26     C   IF(N9.GT.J) N9=J
27     C -----
28     L=0
29     DO 20 LL=N8,N9
30     L=L+1
31     Z=H-HH1(LL)
32     ZZ=Z*Z
33     ZZ12=ZZ+GAMA2
34     F(L)=(PT1*SSUM(LL))/ZZ12
35     20 CONTINUE
36     SUM=H1F*F(1)
37     DO 21 II=2,L,2
38     21 SUM=SUM+H12F*(2.0*F(II)+F(II+1))
39     SUM=SUM-H1F*F(L)
40     ABSUM=ABS(SUM)
41     IF(ABSUM-YMAXC)8,8,9
42     9 YMAXC=ABSUM
43     8 Y(K)=SUM
44     19 CONTINUE
45     RETURN
46     END

```

1\*JCT(1).WRITCV

```

1      COMPILER(XM=1)
2      SUBROUTINE WRITCV (N5)
3      COMMON/Y/Y(1)
4      COMMON/H/HH1(1)
5      WRITE(6,102)(HH1(K),Y(K),K=1,N5)
6      C -----
7      C   FORMAT STATEMENTS
8      C -----
9      102 FORMAT(//,7(2X,F7.3,1X,F8.2))
10     RETURN
11     END

```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1\*JCT(1).GRAF

```

1     COMPILER(XM=1)
2     SUBROUTINE GRAF(X,Y,N,NGRAF,XMIN,XMAX,XLON,YMIN,YMAX,YLON)
3     DIMENSION X(1),Y(1)
4     IF(MM.NE.NGRAF)NGR=0
5     NGR=NGR+1
6     IF(NGR.EQ.1.AND.MM.EQ.0)M=1
7     IF(NGR.EQ.1.AND.MM.NE.0)M=2
8     IF((NGR-1).GT.NGRAF)NGR=2
9     IF((NGR-1).EQ.NGRAF)M=2
10    IF(NGR.GT.1.AND.NGR.LE.NGRAF)M=3
11    X(N+1)=XMIN
12    X(N+2)=(XMAX-XMIN)/XLON
13    Y(N+1)=YMIN
14    Y(N+2)=(YMAX-YMIN)/YLON
15    GO TO(501,502,506),M
16    501 CALL ERTRAN(6,'@ASG,THJ C915,T,C915 . ')
17    CALL ERTRAN(6,'@USE 2,C915 . ')
18    CALL PLOTS(0,0,2)
19    CALL AVISO('!FN')
20    CALL PLOT(2.0,3.0,-3)
21    GO TO 505
22    502 PAPERW=PAPERW+STEPY
23    IF(PAPERW-22.0)503,504,504
24    503 CALL PLOT(0.0,STEPY,-3)
25    GO TO 505
26    504 PAPERW=PAPERW-STEPY
27    CALL PLOT(STEPX,-PAPERW,-3)
28    PAPERW=0.0
29    505 CALL AXIS(0.0,0.0,1H , -1,XLON,0.0,X(N+1),X(N+2))
30    CALL AXIS(0.0,0.0,1H , 1,YLON,90.0,Y(N+1),Y(N+2))
31    STEPX=XLON+5.0
32    STEPY=YLON+3.0
33    506 CALL LINE(X,Y,N,1,0,0)
34    MM=NGRAF
35    12 RETURN
36    END

```

1\*JCT(1).DERIV

```

1     SUBROUTINE DERIV (NS, TOP)
2     COMMON/Y/Y(1)
3     COMMON/H/HH1(1)
4     YMAXD=0.0
5     N6=NS-1
6     DO 10 K=2,N6
7     II=K-1
8     H=HH1(K)-HH1(II)
9     ALPHAH=HH1(K+1)-HH1(K)
10    ALPHAS=(ALPHAH*ALPHAH)/(H*H)
11    Y(II)=(Y(K+1)-Y(K)+ALPHAS*(Y(K)-Y(II)))/(ALPHAS*H+ALPHAH)
12    HH1(II)=HH1(K)
13    ABSY=ABS(Y(II))
14    IF(ABSY-YMAXD)10,10,12
15    12 YMAXD=ABSY
16    10 CONTINUE
17    NS=N6-1
18    YMAXT=TOP/YMAXD
19    DO 11 K=1,NS
20    Y(K)=Y(K)*YMAXT
21    11 CONTINUE
22    RETURN
23    END

```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## R E F E R E N C I A S

- 1.- M.H.Cohen y F.Reif, "Solid State Physics", Vol.5, p.338, Academic Press, New York,(1957).
- 2.- P.C.Taylor y P.J.Bray, J.Magn.Reson. 2,305(1970).
- 3.- V.Beltrán-López y J.Castro-Tello, J.Magn.Reson. 39,437(1980).
- 4.- F.K.Kneubühl, J.Chem.Phys. 33,1074(1960).
- 5.- D.L.Griscom y R.E.Griscom, J.Chem.Phys. 47,2711(1967).
- 6.- C.H.Stauss, J.Chem.Phys. 40,1988(1964).
- 7.- J.F.Baugher, P.C.Taylor, T.Oja y P.J.Bray, J.Chem.Phys. 50, 4914(1969).
- 8.- R.W.Reynolds et Al., J.Chem.Phys. 56,5607(1972).
- 9.- D.L.Griscom, P.C.Taylor, D.A.Ware y P.J.Bray, J.Chem.Phys. 48,5158(1968).
- 10.- Y.Siderer y Z.Luz, J.Magn.Reson. 37,449(1980).
- 11.- J.I.Jiménez, Tesis Profesional, UNAM,(1981).
- 12.- R.M.Golding y W.C.Tennant, Mol.Phys. 25,1163(1973).
- 13.- R.Neiman y D.Kivelson, J.Chem.Phys. 35,156(1961).
- 14.- L.D.Rollmann y S.I.Chan, J.Chem.Phys. 50,3416(1969).
- 15.- B.Bleaney, Proc.Phys.Soc.(London) A63,407(1950).
- 16.- R.H.Sands, Phys.Rev. 99,1222(1955).
- 17.- H.R.Gersmann y J.D.Swalen, J.Chem.Phys. 36,3221(1962).
- 18.- I.V.Ovchinnikov y V.N.Konstantinov, J.Magn.Reson.32,179(1978).
- 19.- M.Lardon y Hs.H.Gunthard, J.Chem.Phys. 44,2010(1966).
- 20.- M.M.Malley, J.Mol.Spectry. 17,210(1965).
- 21.- Y.M.Kim, D.E.Reardon y P.J.Bray, J.Chem.Phys. 48,3396(1968).
- 22.- I.Chen, M.Abkowitz y J.H.Sharp, J.Chem.Phys. 50,2237(1969).

- 23.- M.H.Protter y C.B.Morrey,Jr., "Modern Mathematical Analysis", p.244, Addison-Wesley, Reading,Mass,(1964).
- 24.- M.Abramowitz e I.A.Stegun, "Handbook of Mathematical Functions", Dover, New York,(1965).
- 25.- B.Bleaney, Phil.Mag. 42,441(1951).
- 26.- J.V.Uspensky, "Theory of Equations", Mc.Graw-Hill Book Co.,Inc., New York,(1948).
- 27.- H.W.Turnbull, "Theory of Equations", Oliver and Boyd Ltd., Edinburgh, p.124,(1957).
- 28.- J.F.Gibson, D.J.E.Ingram y D.Schonland, Discussions Faraday Soc. 26,72(1958).
- 29.- L.E.Dickson, "First Course in the Theory of Equations", p.12, John Wiley & Sons, Inc.,(1922).