

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**PROGRAMA ACADÉMICO DE CIENCIAS**

**CALCULO DE LOS PARAMETROS  
MOSSBAUER  
UTILIZANDO EL METODO DE LOS  
MINIMOS CUADRADOS EN UNA  
MICROCOMPUTADORA**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL  
DE LICENCIADO EN CIENCIAS, MENCION EN FISICA**

**Rubén C. Lindo Ñaupari**

**LIMA • PERU • 1982**

A MIS PADRES

## R E S U M E N

En el presente trabajo se ha instalado el programa MOSFIT en lenguaje FORTRAN IV en la microcomputadora PDP-11V03 del Departamento Académico de Física, Universidad Nacional de Ingeniería. Esta computadora tiene una memoria principal de 64 kbytes, por este motivo dicho programa es ejecutado en tres partes, teniéndose entonces que preveer dos transiciones especiales. El programa está destinado al tratamiento de espectros Mossbauer simétricos de compuestos de fierro (por ejemplo: arcillas, minerales, corrosión, etc.). Permite obtener de una manera relativamente rápida los parámetros hiperfinos para su posterior interpretación. Está basado en los programas de ajuste estándar que se usan normalmente en computadoras con gran capacidad de memoria principal, en otras universidades.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Víctor Latorre, Profesor Principal del Departamento Académico de Física de la UNI, por la asesoría prestada a la presente tesis.

También vaya mi gratitud al Dr. Jean-March Greneche, Cooperante Francés, por la paciente colaboración en la asesoría del presente trabajo.

Varias sugerencias y críticas constructivas fueron hechas por el Profesor Dr. Domingo Aliaga, a quien agradezco profundamente.

Un agradecimiento especial al Prof. Eusebio Torres, del Departamento de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por su gran espíritu de colaboración.

Agradezco también al Profesor Arturo Talledo por brindarme los programas originales de la Universidad de Strasburgo.

Mi gratitud especial a la Señorita Gabriela Patroni, por la realización del tipeo de la presente tesis.

# I N D I C E

	Página
RESUMEN	1
1 INTRODUCCION	1
2 TEORIA	4
2.1 Conceptos generales de resonancia nuclear	4
2.1.1 El ancho natural de línea	5
2.1.2 La pérdida de energía por retroceso	6
2.1.3 El ensanchamiento térmico	7
2.1.4 La fluorescencia nuclear resonante	8
2.2 El Efecto Mössbauer	9
2.3 Los isótopos Mössbauer	9
2.4 El Espectrómetro Mössbauer	11
2.4.1 El Principio de Funcionamiento	13
2.5 El espectro Mössbauer	15
2.6 Las interacciones hiperfinas	18
2.6.1 La interacción monopolar eléctrica	18
2.6.2 La interacción cuadrupolar eléctrica	20
2.6.3 La interacción hiperfina magnética	23
2.6.4 La interacción combinada dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica	25
2.7 Determinación de los parámetros Mössbauer	26
2.7.1 Espectro debido a la interacción monopolar eléctrica	28
2.7.2 Espectro debido a las interacciones eléctricas (monopolar y cuadrupolar)	28
2.7.3 Espectro debido a la interacción dipolar magnética	28
2.7.4 Espectro debido a la interacción combinada dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica	31
3 EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS	33
3.1 Introducción	33
3.2 Fundamentos del Método de los Mínimos Cuadrados	33
3.3 Método de ajuste por mínimos cuadrados a una función lineal de los parámetros	39

	Página
3.4 Método de ajuste por mínimos cuadrados sando una función no líneal	42
3.5 Función de ajuste para los datos Möss <u>sbauer</u>	45
3.6 Método de doblez de un espectro Möss <u>sbauer</u>	45
4 LOS PROGRAMAS DE TRATAMIENTO DE DATOS	55
4.1 Introduucción	55
4.2 Descripción de las facilidades de Com <u>putación</u>	55
4.3 Descripción de los programas de trata <u>miento de datos</u>	59
4.4 Diagramas de bloques	63
4.5 Datos de entrada	73
4.6 Resultados	73
4.7 Aplicaciones de la Espectrometría Moss <u>sbauer</u>	74
4.8 Ejemplos y discusión	77
4.8.1 Espectros simples	77
4.8.2 Espectros complejos	79
4.9 Fuentes de error en la determinación de los parámetros	90
CONCLUSIONES	94
APENDICES	96
I Visualización geométrica del método de ajuste por mínimos cuadrados para el caso de un es <u>pectro Mossbauer</u> de un solo valle	96
II La rutina PLOT55	100
III Listados de los programas de tratamiento de datos	104
REFERENCIAS	126

## CAPITULO 1

## INTRODUCCION

El cálculo de parámetros Mössbauer utilizando una computadora es un paso importante en el análisis de espectros Mossbauer. Los parámetros hiperfinos que interesan en la Espectroscopía Mössbauer son : el desplazamiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar y el campo magnético.

Existen una amplia variedad de programas de computación para el cálculo de parámetros Mössbauer. Todos ellos utilizan el método de los mínimos cuadrados; pero se diferencian en el modelo en que se ubica el cálculo de parámetros, estos pueden ser:

- El modelo teórico basado en el hamiltoniano del sistema en estudio<sup>(1)</sup>.
- El modelo fenomenológico con ligaduras, a partir de lorentzianas formando conjuntos típicos que corresponder a hamiltonianos particulares.
- El modelo fenomenológico sin ligaduras, a partir de lorentzianas individuales.

En nuestro caso utilizamos el segundo modelo en el cual las ligaduras se establecen a partir de relaciones teóricas que se observan entre los parámetros y que permiten ligar ciertas lorentzianas entre sí. La razón principal de su

uso es que tanto el primero como el tercer modelo requieren la utilización de una computadora de gran capacidad de memoria principal, pues mientras el primero usa una apreciable cantidad de arreglos que contienen la información básica del modelo, el tercero requiere el uso de arreglos cuya dimensión se incrementa grandemente con el número de lorentzianas. Por otro lado el uso de ligaduras nos permite reducir esta demanda, esto es muy importante si usamos una microcomputadora (en nuestro caso: la PDP-11V03 del Departamento Académico de Física de la UNI).

Los programas fuentes utilizados están basados en el programa MOSFIT (versión de la Universidad de Strasburgo, Francia)<sup>(2)</sup>.

A continuación presentamos un sumario del presente trabajo:

En el capítulo II se presenta un resumen de los aspectos teóricos del Efecto Mössbauer, en particular acerca de las interacciones hiperfinas, con la finalidad de deducir - las fórmulas utilizadas en el cálculo de los parámetros.

En el capítulo III se trata los fundamentos del método de ajuste por mínimos cuadrados, la aplicación del método en los casos de una función de ajuste que es lineal o no en los parámetros, y la aplicación en el proceso de doblez de un espectro.

El capítulo IV describe las facilidades de Computación del Sistema PDP-11V03, los programas fuentes usados en el tratamiento de espectros Mössbauer, incidiendo en el carácter conversacional de estos, los diagramas de bloques, la relación de datos y resultados, también los ejemplos y discusión de los ajustes, la calibración y el análisis de fuentes de errores en la determinación de parámetros Mössbauer.

En el apéndice I se presenta una visualización geométrica del método de ajuste por mínimos cuadrados para el caso de un espectro Mössbauer de un solo valle. En el apéndice II se presenta el ejemplo de un programa en el que se usa la subrutina PLOT55 (para graficar en el terminal gráfico-alfanumérico VT-55). El apéndice III presenta los listados de los programas fuente.

## CAPITULO 2

## TEORIA

El Efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción de un fotón gamma sin la pérdida de energía debida al retroceso del núcleo. Para asegurar la absorción en absorbentes que difieren ligeramente de la fuente se mueve ésta para obtener, por efecto Doppler, energías ligeramente diferentes.

## 2.1 Conceptos generales de resonancia nuclear.

En todo sistema nuclear existen un estado fundamental ( $E_f$ ) y estados excitados ( $E_e$ ). Los procesos de emisión - (absorción) de un fotón se realizan cuando el sistema cambia de un estado excitado al fundamental (del fundamental a un excitado). En adelante, se considerará  $E_f = 0$ . Ver Fig. 2-1.

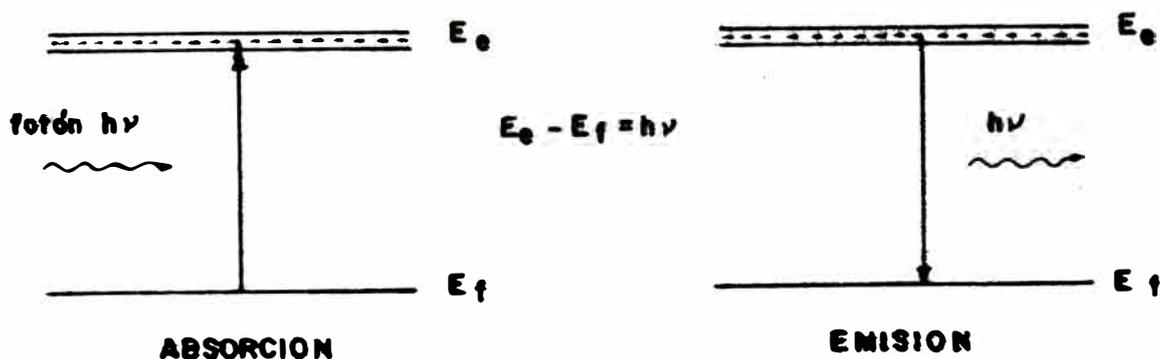


FIG 2-1

En estos procesos hay que considerar:

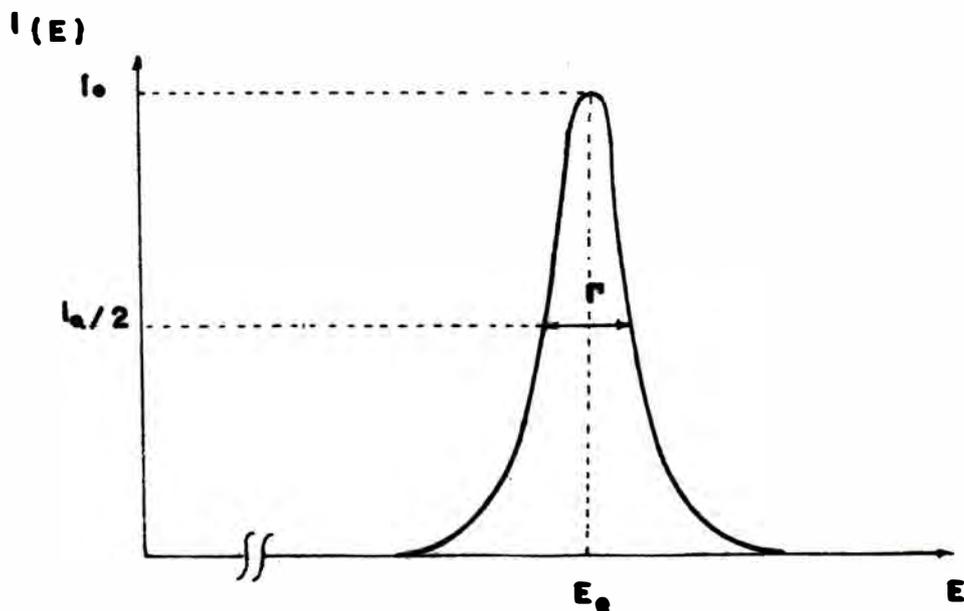
1. El ancho natural de línea.
2. La pérdida de energía por retroceso.
3. El ensanchamiento térmico.
4. La fluorescencia nuclear resonante.

#### 2.1.1. El ancho natural de línea.

Este efecto es de origen cuántico, debido al Principio de Incertidumbre de Heisenberg. Un nivel de energía ( $E_e$ ) presenta una distribución de forma lorentziana centrada en  $E_e$  y con un ancho total ( $\Gamma$ ) a la altura media; su expresión general es:

$$I(E) = k \frac{\Gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(E-E_e)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.1)$$

denominada la función de Breit-Wigner. Ver Fig. 2-2.



**FIG. 2-2 DISTRIBUCION DE ENERGIA CORRESPONDIENTE AL NIVEL  $E_0$ . LA FORMA DE LA FUNCION ES LA DE UNA LORENTZIANA**

2.1.2. La pérdida de energía por retroceso.

Al emitir un fotón el núcleo sufre un retroceso. La energía de retroceso  $E_R$  es:

$$E_R = \frac{E^2}{2Mc^2} \quad (2.2)$$

donde:  $M$  = masa del núcleo  
 $c$  = velocidad de la luz

Debido a las leyes de la Dinámica (conservación de la energía y de la cantidad de movimiento) la energía del fotón ( $E$ ) será menor:

$$E = E_e - E_R \quad (2.3)$$

De esta manera el máximo de emisión (absorción) es trasladado hacia un valor menor (mayor) de energía. Ver Fig. 2-3.

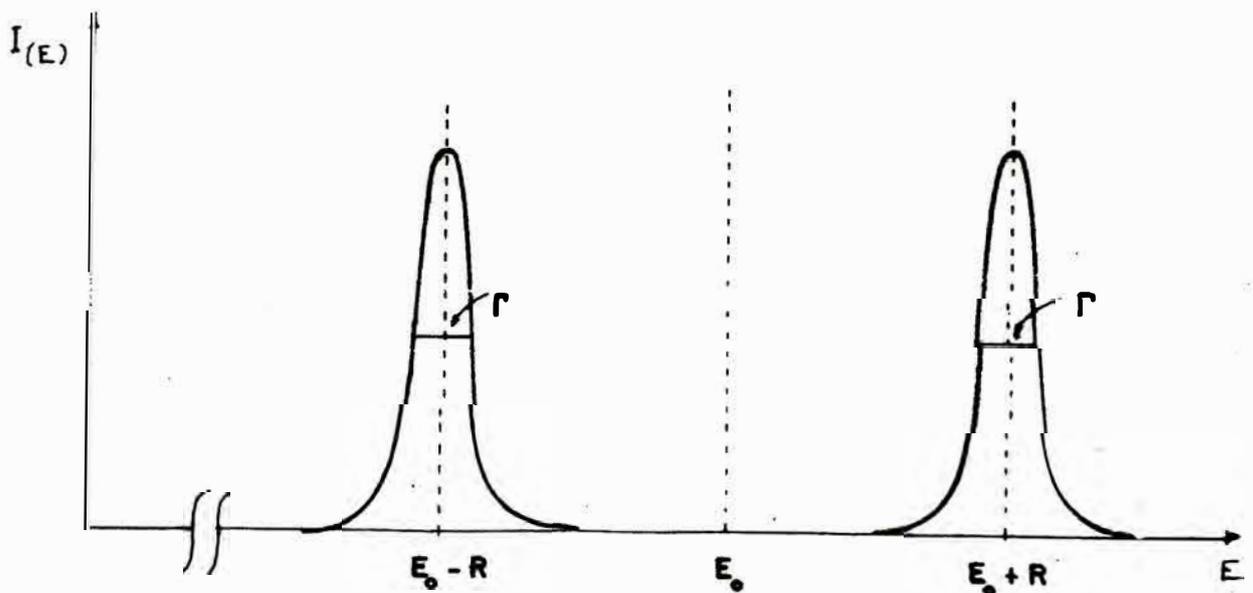


FIG. 2-3

### 2.1.3. El ensanchamiento térmico.

El movimiento de los átomos, por agitación térmica, causará que la energía de los fotones sea modificada de acuerdo al efecto Doppler. Como existe una distribución aleatoria de velocidades de los átomos, las líneas de emisión y absorción serán ensanchadas gaussianamente y las intensidades reducidas. Ver Fig 2-4.

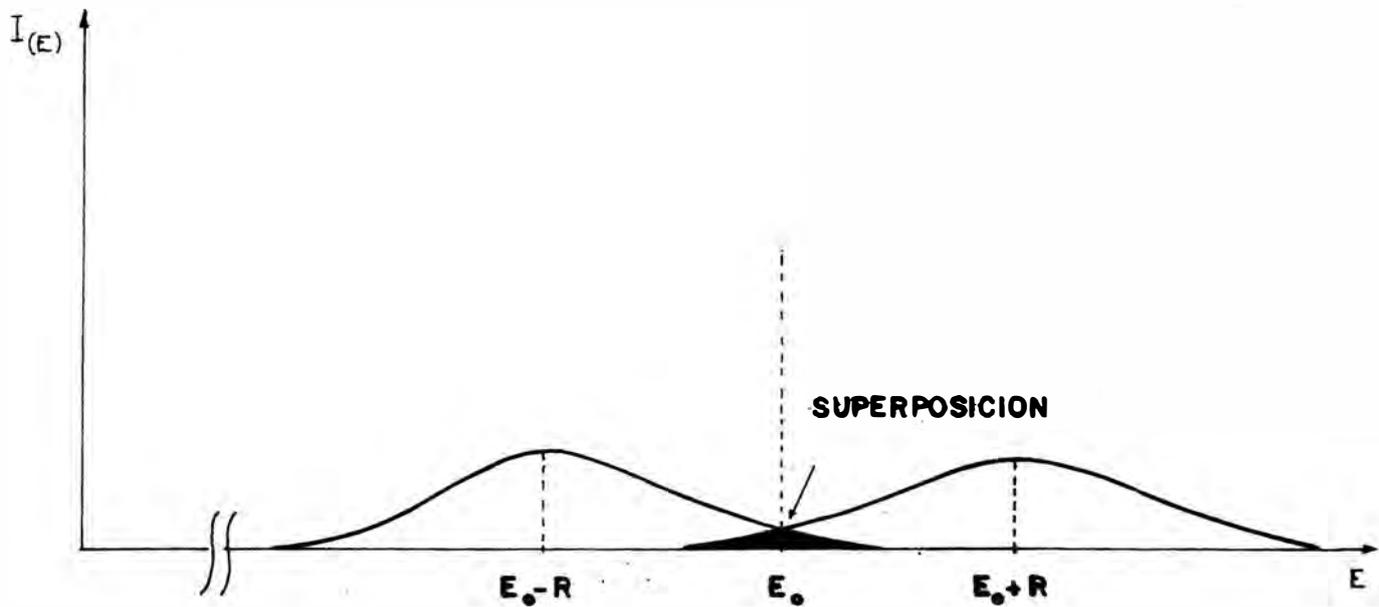


FIG. 2-4

Para efectos de ilustración presentamos el siguiente caso numérico:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Número de masa} & : \quad A = 100 \\
 \text{Energía} & : \quad E_e = 66 \text{ Kev} \\
 \text{Vida media} & : \quad T = 10^{-8} \text{ s}
 \end{array} \quad (2.4)$$

Entonces:

$$E_R = 0.2 \text{ ev} \quad (2.5)$$

mientras que el ancho natural de línea es:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{T} = 6.6 \times 10^{-8} \text{ ev} \quad (2.6)$$

Por otro lado si:

Temperatura :  $T = 300 \text{ K}$   
 el ensanchamiento térmico  $D$  es:

$$D = .1 \text{ ev} \quad (2.7)$$

#### 2.1.4. La fluorescencia nuclear resonante.

Es de esperar que si tenemos dos núcleos del mismo tipo pertenecientes a átomos idénticos, uno fuente (en un nivel excitado) y el otro resonador o absorbente (en el nivel fundamental), y si el primero emite un fotón (con energía  $h\nu$ ), el resonador absorberá esta energía, pasando del nivel fundamental al nivel excitado para luego decaer a su nivel inicial emitiendo a su vez un fotón ( $h\nu$ ).

Esta resonancia (emisión seguida de absorción) no ocurre sin embargo debido a la pérdida de energía por retroceso del emisor e impulsión del resonador.

Para obtenerla es necesario aprovechar el ensanchamiento de las líneas. La consecuente disminución en la altura de las mismas hará que el fenómeno se observe débilmente.

## 2.2. El Efecto Mössbauer.

El Efecto Mössbauer es la solución al problema antes mencionado. Involucra dos ideas principales. La primera es que en un sólido, los núcleos emisor y receptor no están libres sino ligados a la red cristalina; como consecuencia las energías de retroceso y de impulsión son transmitidas a todo el cristal. En realidad este proceso tiene carácter cuántico; esto quiere decir que los estados energéticos de la red están cuantizados y por lo tanto la energía de retroceso es transferida en unidades discretas llamadas fonones; algunos átomos no vibrarán, otros lo harán con energía:  $h\nu$ ,  $2h\nu$ , etc.

La segunda idea principal del efecto Mossbauer consiste en que las inevitables pequeñas diferencias entre los niveles energéticos de la fuente y el absorbente pueden ser compensados por efecto Doppler al dotar de movimiento a la fuente o al absorbente. Como dichas diferencias son desconocidas, en principio, es necesario dotar a la fuente de una velocidad variable, dentro de las limitaciones mecánicas que existen, para asegurar la resonancia. En la práctica es posible cubrir rangos de energía equivalentes a diez o más anchos de línea y por tanto obtener resonancias entre la línea de la fuente y conjunto de líneas vecinas (multipletes) en el resonador.

## 2.3. Los isótopos Mössbauer.

El isótopo más utilizado en la Espectroscopía Mossbauer es el de  $\text{Fe}^{57}$  obtenido a partir del decaimiento del  $\text{Co}^{57}$  (en nuestro caso en una matriz de Rh). El  $\text{Fe}^{57}$  emite un rayo gamma durante la transición  $3/2 \rightarrow 1/2$  de energía 14.4 Kev. - Ver Fig. 2-5.

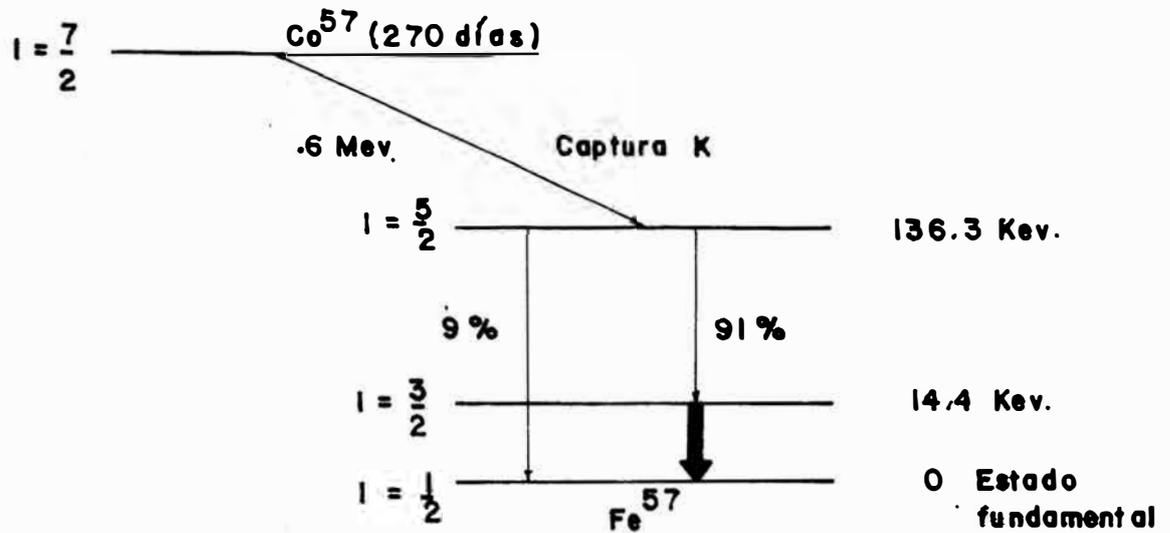


FIG. 2-5. FUENTE MÖSSBAUER

Algunos de los isótopos más usados son mostrados en la Tabla 2.1.

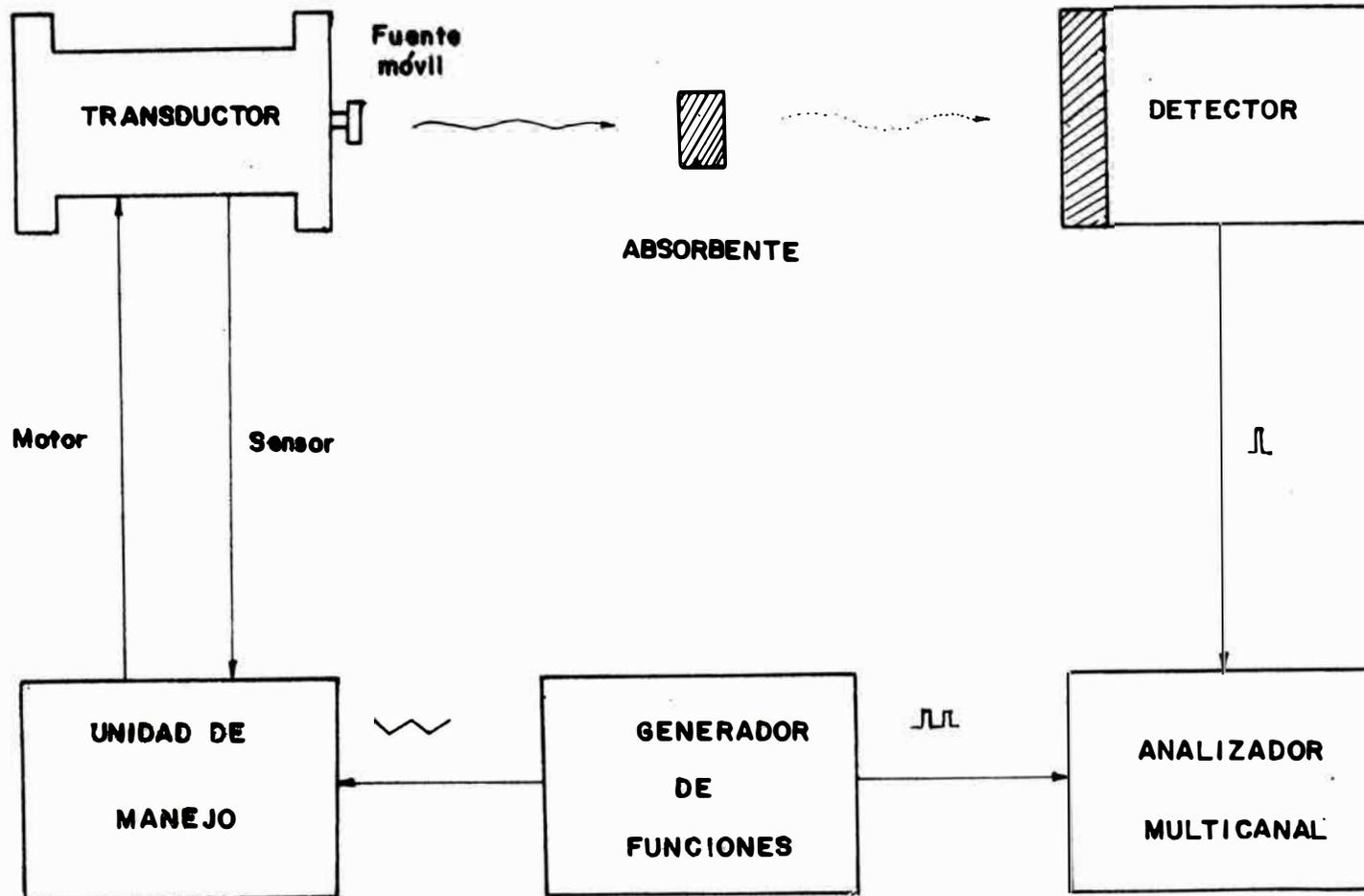
Isótopo	$E_{\gamma}$ (Kev)	$\Gamma$ ( $mms^{-1}$ )	Transición utilizada	Fuente
$Fe^{57}$	14.4	0.192	$3/2^- \rightarrow 1/2^-$	$Co^{57}$
$Sn^{119}$	23.9	0.626	$3/2^+ \rightarrow 1/2^+$	$Sn^{119m}$
$Eu^{151}$	21.6	1.44	$7/2^+ \rightarrow 5/2^+$	$Gd^{151}$
$Ta^{169}$	8.4	9.3	$3/2^+ \rightarrow 1/2^+$	$Er^{169}$
$Ir^{193}$	73.0	.60	$3/2^+ \rightarrow 1/2^+$	$Os^{193}$

TABLA 2.1.

#### 2.4. El Espectrómetro Mossbauer.

El Espectrómetro Mossbauer consta de los siguientes elementos. Ver Fig. 2-6:

- . La fuente, que emite un haz gamma monocromático, cuya energía puede ser variada al imprimirle un movimiento en la dirección de la emisión (ver la subsección 2.4.1.). La fuente utilizada es  $\text{Co}^{57}$  en una matriz de Rh.
- . El absorbente, que es la muestra que se desea analizar.
- . El detector de rayos gamma, que está formado por un cristal de NaI seguido por un fotomultiplicador.
- . El generador de funciones, que provee un voltaje analógico  $V(t)$  que determina la velocidad de la fuente.
- . La unidad motriz del transductor, y el transductor lineal de velocidad, en conjunto, que aceptan el voltaje de referencia  $V(t)$ , lo amplifican, para luego provocar el movimiento del eje en que está montada la fuente, mediante la aplicación de  $V(t)$  a una bobina motriz. Eventualmente se realizan correcciones de la velocidad del eje usando una bobina receptora para una retroalimentación.
- . El analizador multicanal que recibe la información amplificada del detector. También recibe señales de sincronización (Inicio, Avance, Direccionamiento) del generador de funciones para realizar una adquisición adecuada de los pulsos detectados. El modo comúnmente usado es el MCS que consiste en el barrido de ventanas temporales en directa correspondencia con incrementos iguales de velocidad (energía) de la fuente, realizando un conteo adecuado de pulsos según su energía. Este conteo ingresa luego a la computadora.



**FIG. 2.6. ESQUEMA DE UN ESPECTROMETRO MÖSSBAUER**

#### 2.4.1. El Principio de funcionamiento.

El Espectrómetro Mossbauer funciona en base al efecto Doppler. De esta manera si un conjunto de átomos emisores se desplazan con velocidad  $u$  con respecto al receptor, en la dirección del haz gamma, el efecto Doppler causa la variación de la energía de los fotones emitidos en la cantidad  $\delta E$ :

$$\delta E = \pm E_e \frac{u}{c} \quad (2.8)$$

según el sentido de la velocidad

donde:

$E_e$  = energía del nivel excitado

$c$  = velocidad de la luz

Haciendo variar la velocidad de la fuente podemos observar la absorción resonante de fotones gamma por el receptor.

Como ejemplo numérico presentamos el siguiente:

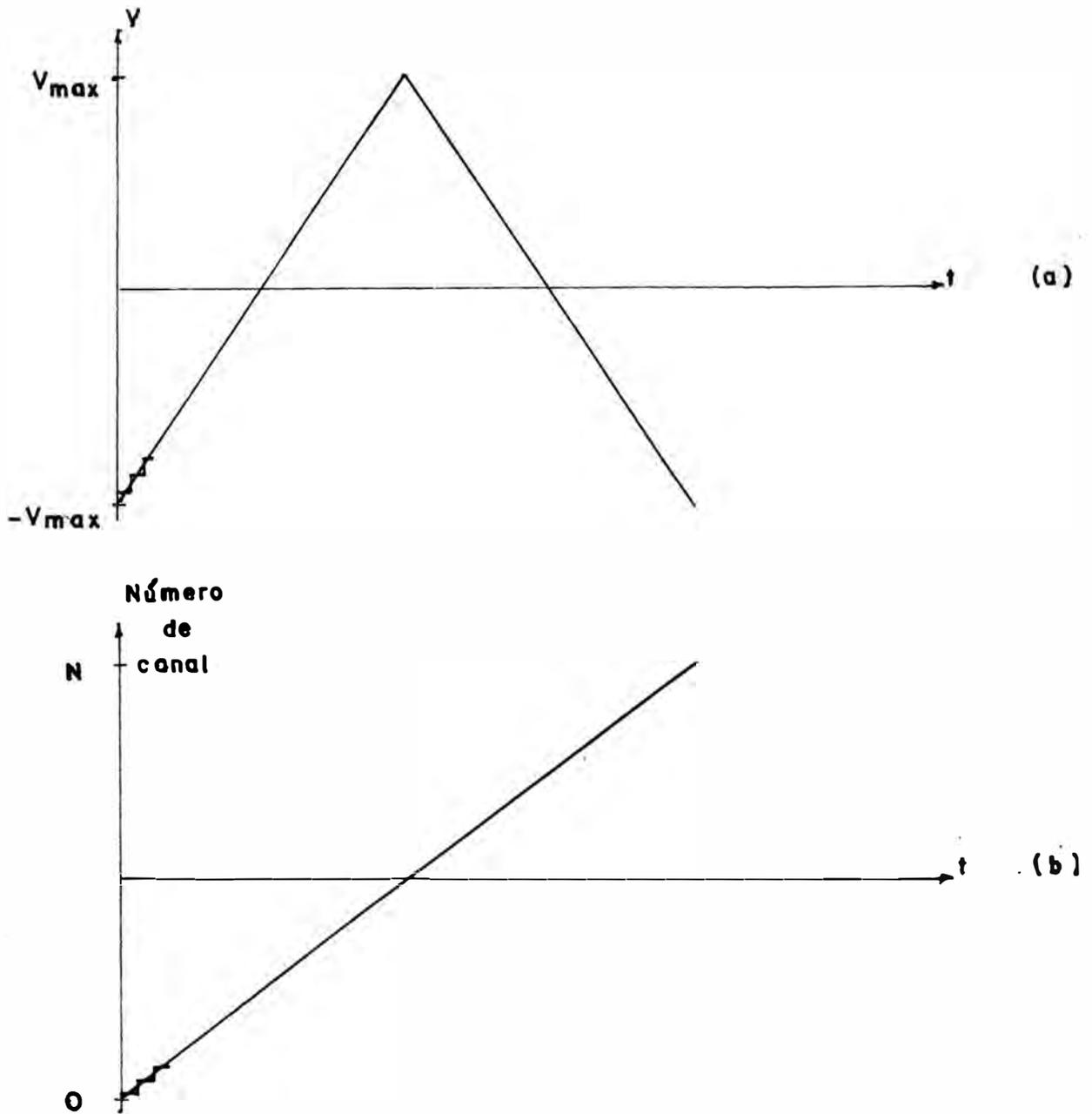
Para el núcleo de  $Fe^{57}$ , con una velocidad relativa emisor-receptor  $u = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , le corresponde:

$$\delta E = \frac{1 \text{ mm.s}^{-1}}{3 \times 10^{11} \text{ mm.s}^{-1}} \times 14400 \text{ ev} = \pm 4.8 \times 10^{-8} \text{ ev} \quad (2.9)$$

mientras que el ancho de línea mínimo observable es:

$$9.1 \times 10^{-9} \text{ ev } (.19 \text{ mm.s}^{-1})$$

Uno de los modos de movimiento de la fuente es el denominado de "aceleración constante". En este modo la velocidad varía linealmente de  $-V_{\text{max}}$  a  $V_{\text{max}}$ . En el analizador cada canal de memoria corresponde a un intervalo de tiempo (siempre de la misma magnitud  $\Delta t$ ), al cual corresponde un intervalo de velocidad siempre de la misma magnitud  $\Delta V$ . Ver Fig. 2-7.



**FIG. 2.7 (a) VELOCIDAD DE LA FUENTE EN EL MODO DE "ACELERACION CONSTANTE"**  
**(b) NUMERO DE CANAL OCUPADO**

## 2.5. El espectro Mössbauer

Debido al efecto Doppler (Ver sub-sección 2.4.1.) las líneas de emisión y absorción en la fig. 2-3 pueden superponerse dando lugar a una resonancia, que ordinariamente se llama "absorción". El porcentaje de absorción obtenida mediante esto depende del corrimiento de energía  $\delta E$ . El resultado (Ver Fig. 2-8) es un ejemplo típico de un espectro de absorción (un solo valle). En general obtenemos un espectro con una serie de valles (Ver Fig. 2-9); este espectro puede representarse por una suma de funciones lorentzianas:

$$R(v) = b - \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\left(\frac{v-v_i}{W_i}\right)^2 + 1} \quad (2.10)$$

donde:

$n$  = número de valles

Y donde, además, se observan, para cada valle, los siguientes parámetros geométricos  $p_\alpha$ :

- . La línea de base a la altura  $b$ .
- . Las posiciones de los valles en el eje horizontal  $V_i$ .
- . El ancho total del valle  $i$ ,  $W_i$ , tomado a la mitad de la profundidad, y
- . La intensidad o profundidad del valle  $i$ ,  $I_i$ , tomada a partir de la línea de base.

La variable independiente es la velocidad Doppler ( $v$ ).

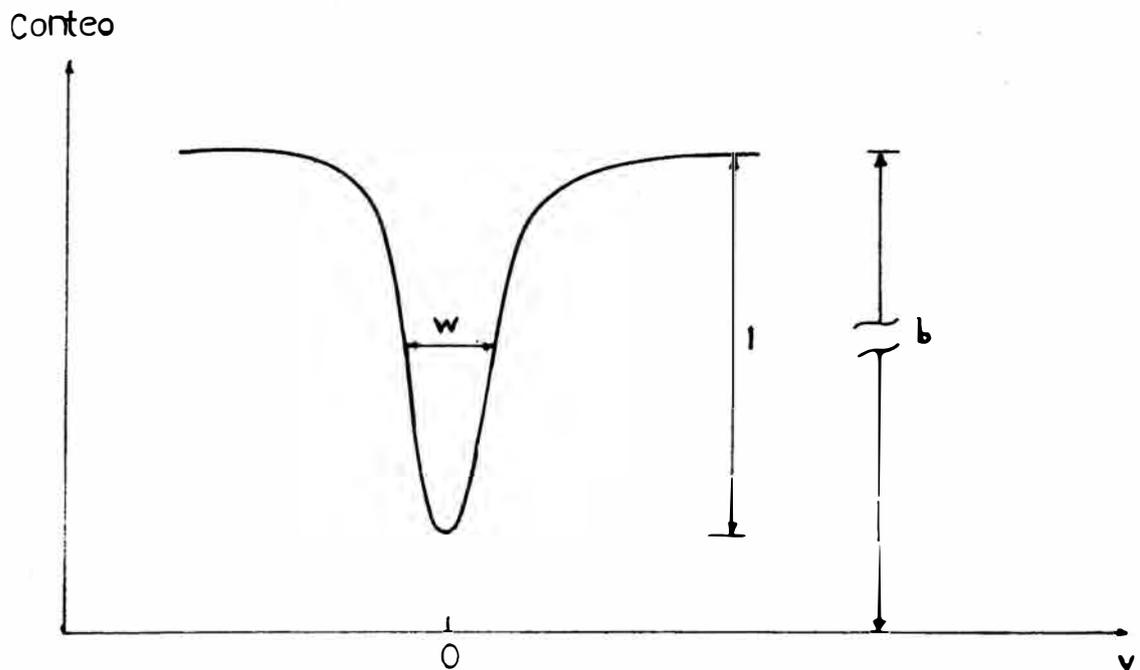
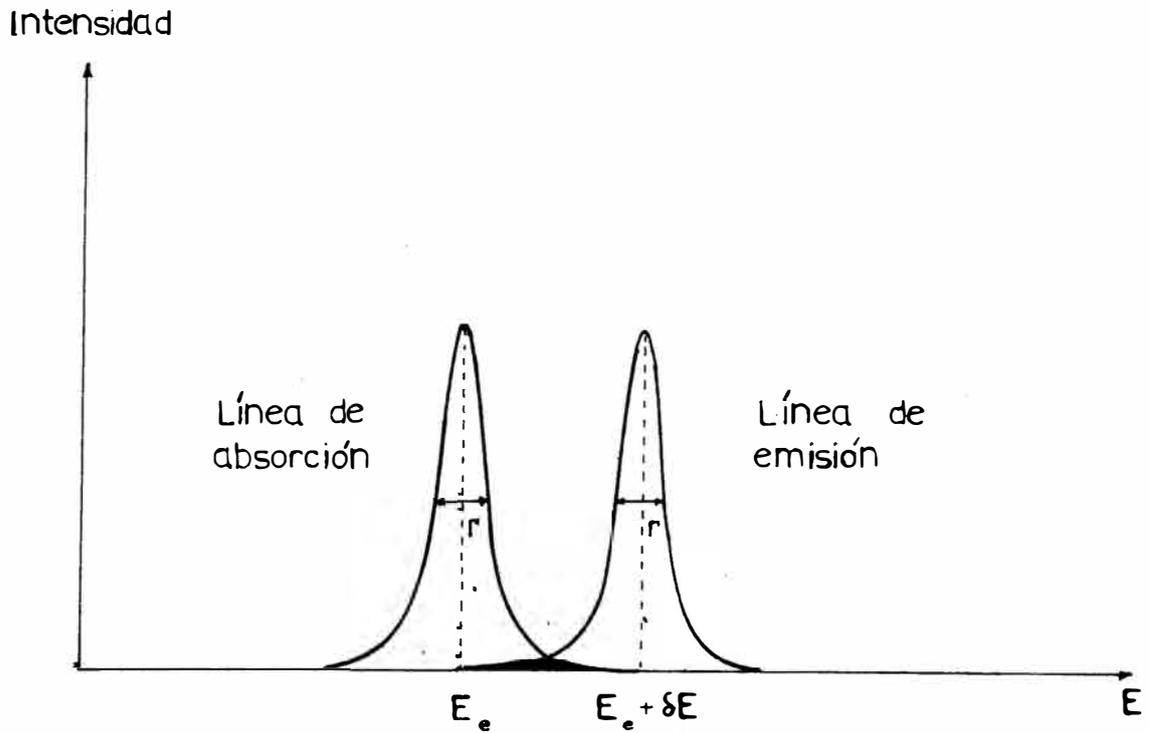


FIG. 2-8. Ejemplo típico de un espectro de absorción de un solo valle

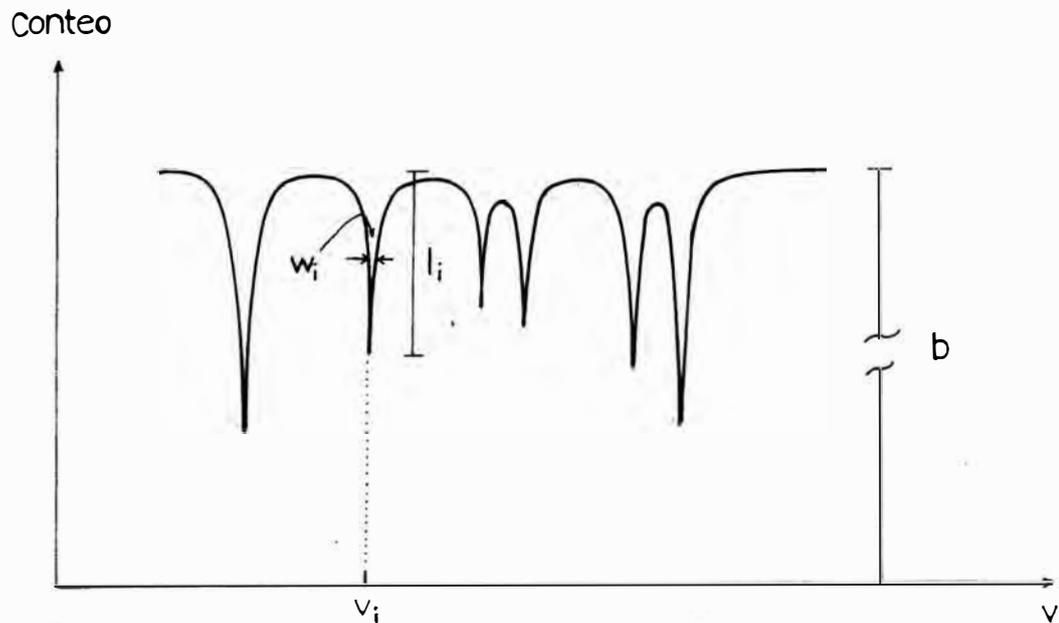


FIG. 2-9. Espectro de absorción  
Mössbauer

Finalmente podemos definir un espectro Mossbauer  $R$  como:

$$R = F(v, p_{\alpha}) \quad (2.11)$$

$$v \in [-v_{\max}, v_{\max}]$$

donde:

$R$  = conteo de fotones gamma durante un tiempo determinado.

$v$  = velocidad Doppler a la que se toma la medida.

$p_{\alpha}$  = parámetros que definen los valles.

$v_{\max}$  = velocidad máxima entre la fuente y el absorbente.

## 2.6. Las interacciones hiperfinas.

El efecto **Mössbauer** permite observar las siguientes interacciones hiperfinas:

- La interacción monopolar eléctrica.
- La interacción cuadrupolar eléctrica.
- La interacción dipolar magnética.

Para tener una mejor visión de estas interacciones entre el núcleo y su medio ambiente (electrones y otros núcleos) establecemos el hamiltoniano total correspondiente, pero **excluyendo** el hamiltoniano "atómico" ordinario (que produce el espectro atómico):

$$H = H_o + H_{DI} + H_{SC} + H_M \quad (2.12)$$

donde  $H_o$  representa el término en el hamiltoniano nuclear que describe los niveles fundamental y excitados del núcleo en estudio. El resto de los términos corresponde a la interacción del núcleo con la distribución electrónica circundante que es lo que nos interesa para nuestras aplicaciones;  $H_{DI}$  describe la interacción eléctrica entre el núcleo y los electrones correspondiente a la corrección por tamaño finito del núcleo;  $H_M$  representa la interacción hiperfina dipolar magnética, entre el momento magnético del núcleo y el campo magnético creado por la configuración electrónica circundante;  $H_{SC}$  representa la interacción cuadrupolar eléctrica, entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico en la posición nuclear.

### 2.6.1. La interacción monopolar eléctrica.

Debido a la probabilidad finita de penetración de los electrones en el núcleo, los niveles fundamental y excitado son desplazados (Ver Fig. 2-10a), entonces la energía  $E$  correspondiente a una transición gamma es:

$$E = E_e + (\delta_{exc} - \delta_{fun}) \quad (2.13)$$

siendo:

$E_e$  = la energía de la transición entre estados no desplazados.

$$\delta_{exc} = K \langle R^2 \rangle_{exc} |\psi_{(o)}|^2 \quad (2.14)$$

$$\delta_{fun} = K \langle R^2 \rangle_{fun} |\psi_{(o)}|^2 \quad (2.15)$$

y

$\langle R^2 \rangle$  = radio cuadrático promedio del núcleo.

$|\psi_{(o)}|^2$  = densidad de probabilidad de presencia de e lectrones s en el núcleo.

**K** = constante

El desplazamiento isomérico (DI) es la diferencia de las energías E correspondiente a una transición en el absorbente y u na transición en la fuente.

$$DI = E_a - E_f = K (\langle R^2 \rangle_{exc} - \langle R^2 \rangle_{fun}) (|\psi_{(o)}|_{abs}^2 - |\psi_{(o)}|_{fuente}^2)$$

(2.16)

Para que se produzca la resonancia es necesario variar la e nergía del fotón emitido en la cantidad DI. El espectro re sultante tendrá un solo valle, que no estará centrado en la ve locidad cero.

### 2.6.2. La interacción cuadrupolar eléctrica.

Consiste en la interacción del momento cuadrupolar eléctrico nuclear ( $[Q]$ ) y el gradiente de campo eléctrico ( $[GCE]$ ). El hamiltoniano correspondiente es:

$$H_{SC} = [Q] \cdot [GCE] \quad (2.17)$$

donde:

$$[GCE] = -\nabla\bar{E} = \nabla(\nabla V) \quad (2.18)$$

lo que puede expresarse de la siguiente manera:

$$H_{SC} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 V_{zz}) \quad (2.19)$$

o

$$H_{SC} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right\}$$

donde:

$$eq = V_{zz} \text{ (componente principal)}$$

$$I = \text{espín nuclear}$$

$$\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z = \text{operadores de espín}$$

$eQ$  = momento cuadrupolar nuclear, que describe la magnitud de la deformación del núcleo

y además:

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}} \text{ (parámetro de asimetría)} \quad (2.20)$$

Para esta interacción existen los siguientes casos particulares:

- Si la gradiente de campo eléctrico tiene simetría cúbica, - esto es:

$$V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} \quad (2.21)$$

entonces, no ocurre perturbación en los niveles fundamental y excitados y el espectro resultante tiene un solo valle.

- Si GCE tiene simetría axial ( $V_{xx} = V_{yy}$ ) entonces  $\eta = 0$  y se produce el desdoblamiento de los niveles energéticos, además las separaciones de estos con respecto al nivel original, afectado ya por la interacción monopolar eléctrica, - (con espín I) están dados por:

$$E_{Q(I, m_z)} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m_z^2 - I(I+1)) \quad (2.22)$$

donde el número cuántico  $m_z$  puede tomar los valores I, I-1, ..., -I ; en total (2I+1) valores

Particularmente nos interesa la transición  $I = 1/2 \rightarrow I = 3/2$ , ver Fig. 2-11a. En este subcaso, el nivel  $I=1/2$  no es afectado por la interacción cuadrupolar; pero el nivel excitado  $I = 3/2$  se divide en dos subniveles ( $m_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ ) separados del original por:

$$\begin{aligned} E_{Q(3/2, \pm 3/2)} &= + \frac{e^2 q Q}{4} \\ E_{Q(3/2, \pm 1/2)} &= - \frac{e^2 q Q}{4} \end{aligned} \quad (2.23)$$

se producen, por tanto dos transiciones y el espectro resultante es un doblete cuya distancia denominada separación cuadrupolar SC es:

$$SC = \frac{e^2 q Q}{2} \quad (2.24)$$

la que nos da una medida de la componente  $V_{zz} = eq$ .

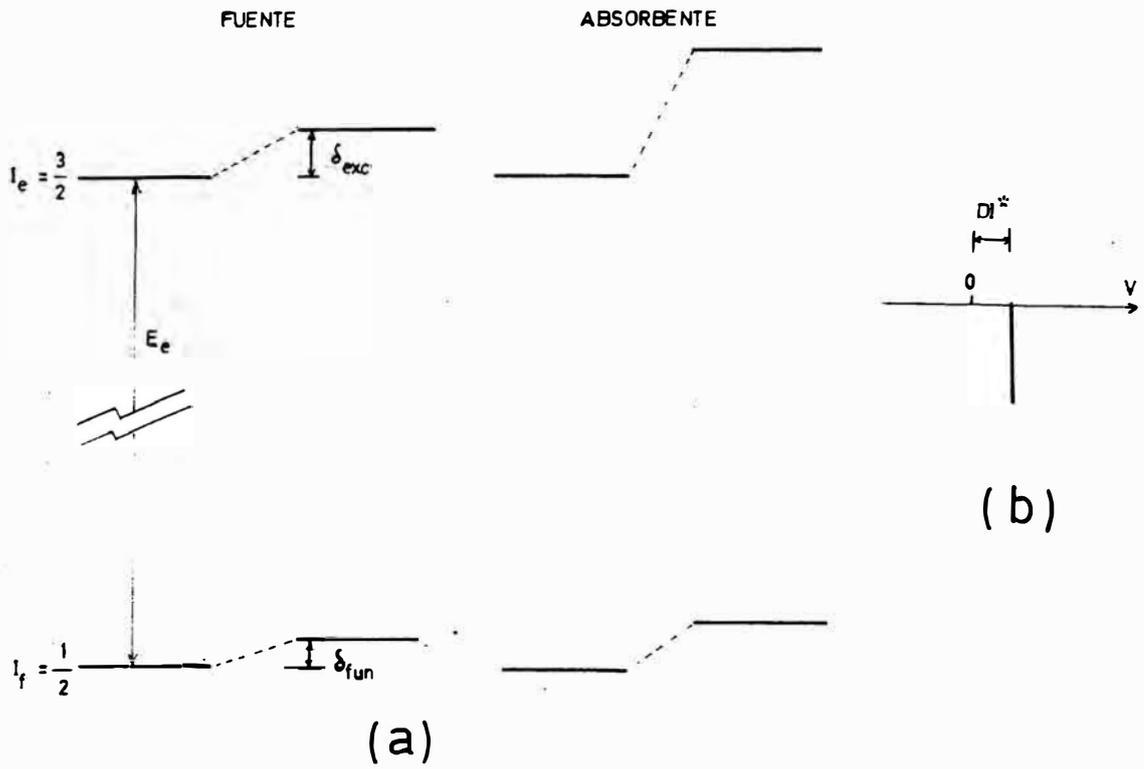


FIG. 2-10

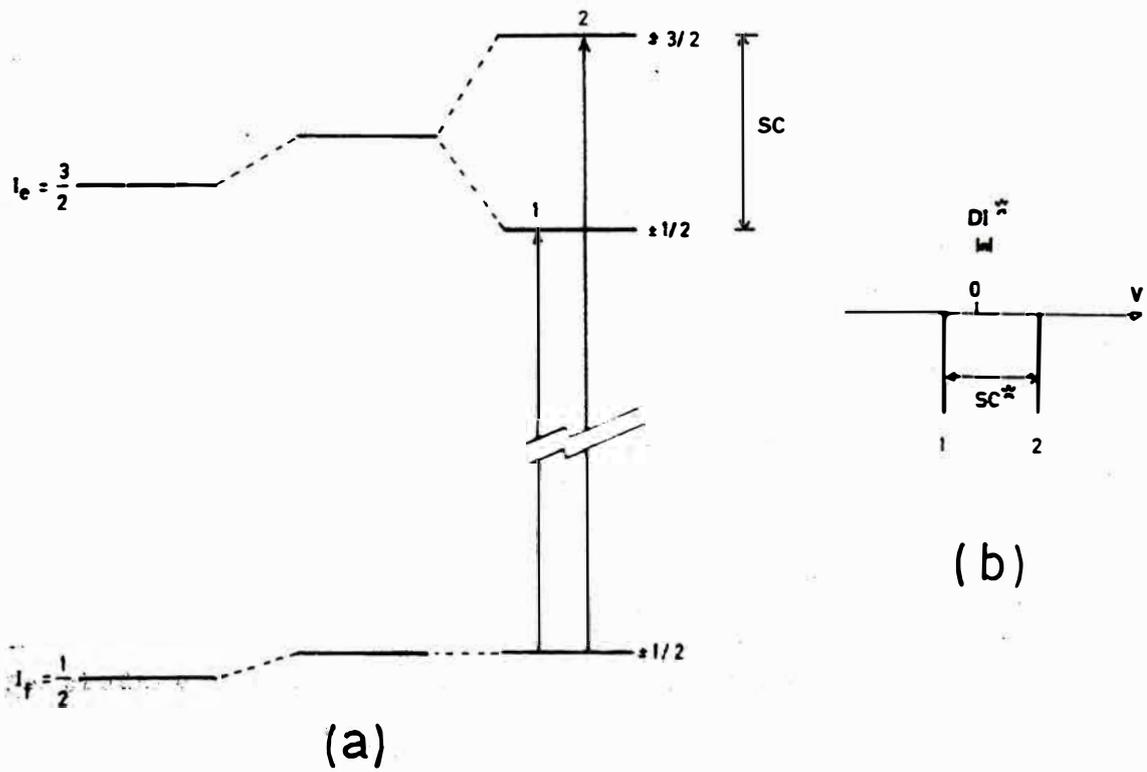


FIG. 2-11

### 2.6.3. La interacción hiperfina magnética.

Proviene de la interacción del momento dipolar magnético nuclear y el campo magnético efectivo en la posición nuclear. El campo magnético puede ser debido a un campo interno (casos de materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos) o debido a un campo magnético externo.

El hamiltoniano que describe la interacción hiperfina dipolar magnética  $H_M$  es:

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (2.25)$$

donde:

$\mu_N$  = magnetón nuclear de Bohr ( $e\hbar/M_C$ )

$\vec{\mu}$  = momento magnético nuclear.

$\vec{I}$  = espín nuclear.

$g$  = factor  $g$  nuclear  $\mu/(I\mu_N)$

$H$  = campo magnético efectivo en el núcleo.

Si el eje de cuantización está definido por la dirección del campo magnético tenemos que:

$$H_M = -g \mu_N H I_Z \quad (2.26)$$

Se produce entonces el efecto Zeeman (separación total de los niveles energéticos con respecto al original), esta separación está dada por:

$$E_{M(I, m_z)} = - \frac{\mu H m_z}{I} = - g \mu_N H m_z \quad (2.27)$$

donde  $m_z$  toma los valores citados en la subsección anterior.

Un ejemplo interesante es el de  $\text{Fe}^{57}$ , ver figura 2-12a. Para este isótopo  $I_f = 1/2$ ,  $I_e = 3/2$ ,  $\mu_f = .18\mu_N$  y  $\mu_e = -.103\mu_N$ . Así, el nivel fundamental se divide en dos estados ( $m_z = -\frac{1}{2}$  y  $m_z = \frac{1}{2}$ ) separados por:

$$\Delta_f = .18\mu_N H = E_{M(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})} - E_{M(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})} \quad (2.28)$$

siendo el subnivel  $m_z = \frac{1}{2}$  el de menor energía.

El nivel excitado se divide en cuatro estados ( $m_z = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ ), siendo  $m_z = -\frac{3}{2}$  el subnivel de menor energía y la separación entre ellos es:

$$\Delta_e = .103\mu_N H \quad (2.29)$$

Las transiciones entre subniveles se producen de acuerdo a la regla de selección  $\Delta m_z = 0, \pm 1$ . El espectro resultante es un sexteto caracterizado por el campo magnético H:

$$H = \frac{\Delta_f}{.18\mu_N} = \frac{\Delta_e}{.103\mu_N} \quad (2.30)$$

Si el absorbente es una muestra policristalina (conjunto de monocristales aleatoriamente distribuidos) las intensidades del sexteto presentan la razón 3:2:1:1:2:3.

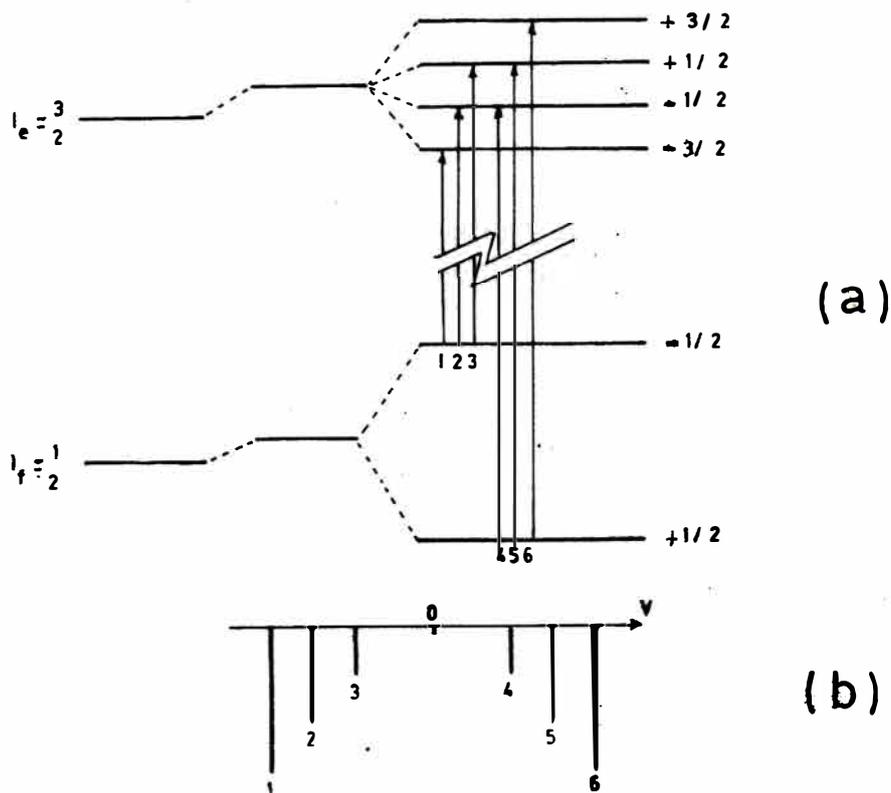


FIG. 2-12

#### 2.6.4. Interacción combinada dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica.-

En un cristal podemos obtener la interacción combinada dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. Un caso extremo interesante ocurre cuando el término cuadrupolar es más débil que el magnético, entonces se considera el primero como una perturbación del segundo. Los niveles obtenidos son los

correspondientes al de una interacción magnética, pero desplazados (Ver figura 2-13a).

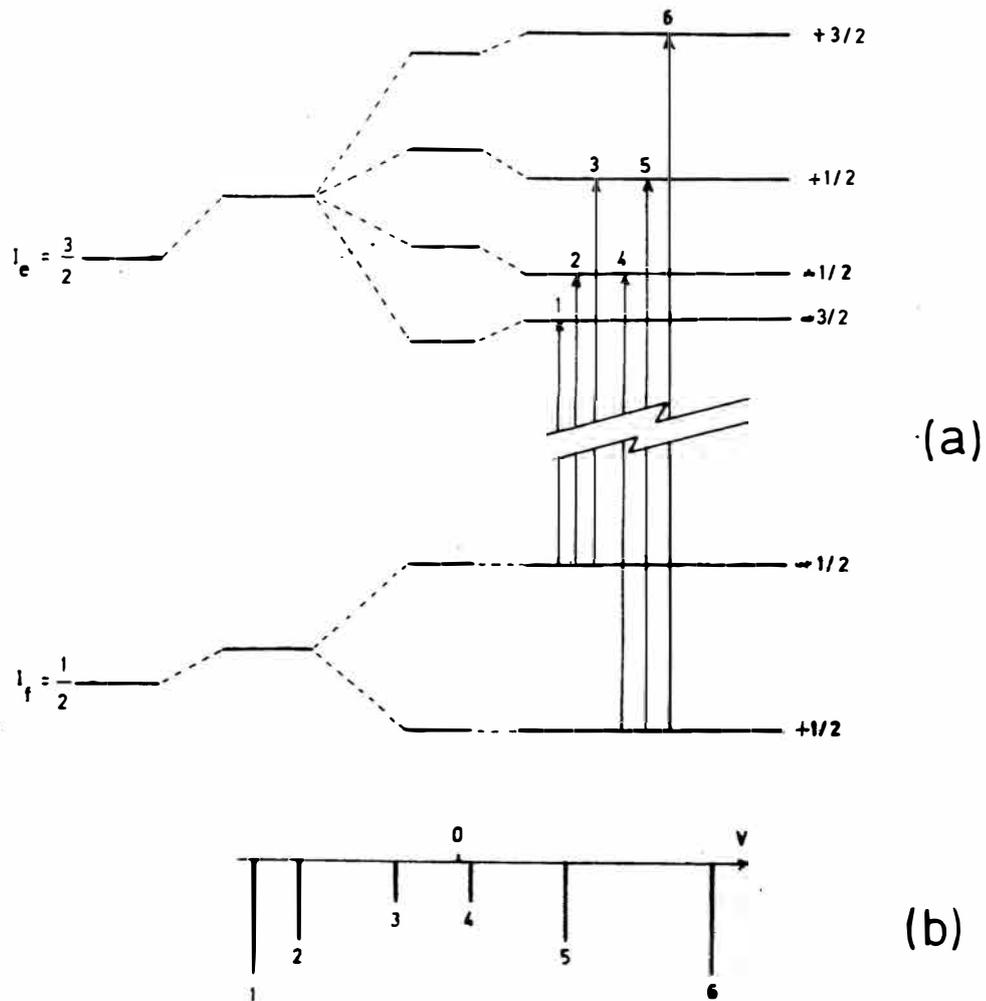


FIG. 2-13

### 2.7 Determinación de los parámetros Mössbauer.

Un espectro experimental consiste de un conjunto de puntos definiendo uno o varios valles. A partir de este conjunto es necesario determinar los parámetros del espectro. E

llo se consigue relacionando las velocidades del centro de los valles con los parámetros DI, SC, H y E y los anchos y profundidades de los valles con los parámetros w e I.

La obtención de los parámetros Mossbauer se hará en términos de velocidades de tal manera que una cantidad  $X^*$  (en unidades de velocidad) se relaciona con otra  $X$  (en unidades de energía) a través de:

$$X = E_e \pm \frac{X^*}{c} E_e \quad (2.31)$$

(para el caso del isótopo  $Fe^{57}$ ,  $E_e = 14.4$  Kév.).

Para efectos de los cálculos en el programa de análisis es necesario la determinación de las posiciones de los valles de un espectro, en términos de los parámetros.

A continuación presentamos los cálculos de los parámetros Mössbauer y de las posiciones de los valles:

2.7.1. Espectro debido a la interacción monopolar eléctrica.-

El desplazamiento isomérico ( $DI^*$ ) está dado por la posición del único valle (Ver figura 2-10b).

$$DI^* = V \quad (2.32)$$

(con respecto a una referencia estándar).

2.7.2. Espectro debido a las interacciones eléctricas (monopolar y cuadrupolar).-

Para el caso de la transición  $3/2 \rightarrow 1/2$  el desplazamiento isomérico ( $DI^*$ ) y la separación cuadrupolar ( $SC^*$ ) están dados por: (Ver figura 2-11b).

$$\begin{cases} DI^* = \frac{V_1 + V_2}{2} \\ SC^* = |V_1 - V_2| \end{cases} \quad (2.33)$$

mientras que las posiciones del doblete son:

$$\begin{cases} V_1 = \frac{2DI^* + SC^*}{2} \\ V_2 = \frac{2DI^* - SC^*}{2} \end{cases} \quad (2.34)$$

2.7.3. Espectro debido a la interacción dipolar magnética.

(Ver figura 2-12b).-

Para el caso de la transición  $3/2 \rightarrow 1/2$ , la separación de los picos extremos ( $V_6, V_1$ ) está expresada en función del campo magnético de la siguiente manera:

$$V_6 - V_1 = (3|\mu_e^*| + |\mu_f^*|)H \quad (2.35)$$

donde:

$$|\mu_e^*| = \frac{c}{E_e} |\mu_e|, \quad |\mu_f^*| = \frac{c}{E_e} |\mu_f| \quad (2.36)$$

Para el caso del isótopo  $Fe^{57}$ , tenemos que:  $H = 330$  Koe y  $(V_6 - V_1) = 10.66 \text{ mms}^{-1}$ , entonces, en general, podemos calcular el campo magnético  $H$  (en Koe):

$$H = \frac{330}{10.66} (V_6 - V_1) = 30.96 (V_6 - V_1) \quad (2.37)$$

Por otro lado el desplazamiento isomérico  $DI^*$  es:

$$DI^* = \frac{V_1 + V_6}{2} = \frac{V_2 + V_5}{2} = \frac{V_3 + V_4}{2} \quad (2.38)$$

Las posiciones de los valles se obtienen de la siguiente manera:

. Para el cálculo de  $V_1$  y  $V_6$ , utilizamos (2.37) y (2.38), en  
tonces:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 = DI^* - \frac{1}{2} \frac{H}{30.96} \\ V_6 = DI^* + \frac{1}{2} \frac{H}{30.96} \end{array} \right. \quad (2.39)$$

. Para el cálculo de  $V_2$  y  $V_5$  tenemos: (Ver figura 2-12).

$$V_5 - V_2 = ( |\mu_f^*| + |\mu_e^*| ) H \quad (2.40)$$

y usando las ecuaciones (2.36) y (2.38):

$$\left\{ \begin{array}{l} V_2 = DI^* - \frac{1}{2} \frac{|\mu_f| + |\mu_e|}{|\mu_f| + 3|\mu_e|} \cdot \frac{H}{30.96} \\ V_5 = DI^* + \frac{1}{2} \frac{|\mu_f| + |\mu_e|}{|\mu_f| + 3|\mu_e|} \cdot \frac{H}{30.96} \end{array} \right. \quad (2.41)$$

. En forma similar para el cálculo de  $V_3$  y  $V_4$ :

$$V_4 - V_3 = ( |\mu_f^*| - |\mu_e^*| ) H \quad (2.42)$$

entonces:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_3 = DI^* - \frac{1}{2} \frac{|\mu_f| - |\mu_e|}{|\mu_f| + 3|\mu_e|} \cdot \frac{H}{30.96} \\ V_4 = DI^* + \frac{1}{2} \frac{|\mu_f| - |\mu_e|}{|\mu_f| + 3|\mu_e|} \cdot \frac{H}{30.96} \end{array} \right. \quad (2.43)$$

2.7.4. Espectro debido a una interacción dipolar magnética y una cuadrupolar eléctrica. (Ver figura 2-13).

Considerando la transición  $3/2 \rightarrow 1/2$  del  $\text{Fe}^{57}$  a los parámetros  $DI^*$  y  $H$  obtenidos anteriormente le añadimos  $\epsilon^*$ , - que define la perturbación cuadrupolar eléctrica:

$$DI^* = \frac{V_1 + V_6}{2} = \frac{V_2 + V_5}{2} = \frac{V_3 + V_4}{2} \quad (2.38)$$

$$H = 30.96 (V_6 - V_1) \quad (2.37)$$

$$\epsilon^* = \frac{SC^*}{2} = \frac{(V_6 - V_5) - (V_2 - V_1)}{4} \quad (2.44)$$

Las posiciones de los valles son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= DI^* + \epsilon^* - \frac{1}{2} \frac{H}{30.96} \\
 V_2 &= DI^* - \epsilon^* - \frac{1}{2} C_1 \frac{H}{30.96} \\
 V_3 &= DI^* - \epsilon^* - \frac{1}{2} C_2 \frac{H}{30.96} \\
 V_4 &= DI^* - \epsilon^* + \frac{1}{2} C_2 \frac{H}{30.96} \\
 V_5 &= DI^* - \epsilon^* + \frac{1}{2} C_1 \frac{H}{30.96} \\
 V_6 &= DI^* + \epsilon^* + \frac{1}{2} \frac{H}{30.96}
 \end{aligned}
 \tag{2.45}$$

donde:

$$\left\{ \begin{aligned}
 C_1 &= \frac{|\mu_f| + |\mu_e|}{|\mu_f| + 3|\mu_e|} \\
 C_2 &= \frac{|\mu_f| - |\mu_e|}{|\mu_f| + 3|\mu_e|}
 \end{aligned} \right.
 \tag{2.46}$$

El sistema (2.45), especial para el caso del  $Fe^{57}$ , será usado en los cálculos para la obtención adecuada de los parámetros Mössbauer utilizando para ello el método de los mínimos cuadrados, que se mostrará en el siguiente capítulo.

CAPITULO III  
EL METODO DE LOS MINIMOS CUADRADOS

3.1. Introducción.

Partiendo del principio de máxima verosimilitud, se deduce el método general de ajuste de los mínimos cuadrados, como una de las formas de estimar parámetros de interés físico. Se desarrolla luego el método para el caso de una función de ajuste lineal en los parámetros, el cual sirve de base para establecer uno de los métodos de ajuste por mínimos cuadrados de una función no lineal en los parámetros (por linealización) que es usado en el presente trabajo.

La presencia de una gran cantidad de datos ( $N \geq 200$ ), así como la complejidad del algoritmo matemático para el cálculo de los parámetros requiere el uso de una computadora.

Se presenta también un método de doblez de un espectro Mössbauer basado igualmente en el de los mínimos cuadrados.

Un aspecto importante es el estudio de las incertidumbres en los parámetros debidas a la propagación de errores estadísticos en los datos.

3.2. Fundamentos del Método de los Mínimos Cuadrados.

Ocurre a menudo que se desea determinar la relación existente entre una magnitud  $y_i$ , medible en un experimento, y

otra  $x_i$ ; y más aún, que se quiere estimar los parámetros presentes en esta relación, casi siempre de interés físico. La relación en general presenta la forma siguiente:

$$y_i = F(x_i; a_j) \quad (3.1)$$

donde  $a_j$  son los parámetros mencionados.

Por ejemplo, en una experiencia para hallar la temperatura a lo largo de una varilla metálica entre dos fuentes constantes, tenemos el conjunto  $A = \{(x_i, y_i) / i = 1, \dots, N\}$ , donde

$x_i$  : posición de un punto a lo largo de la varilla, con respecto a un cero, e

$y_i$  : temperatura en la posición  $x_i$ .

Segundo, en el caso de la Espectroscopía Mössbauer, un espectro  $F$  es el conjunto de valores:

$$E = \{(x_i, y_i) / i = 1, \dots, N\} \quad (3.2)$$

donde:

$x_i$  = velocidad de la fuente de rayos gamma, correspondiente al canal  $i$ ,

$y_i$  = conteo de fotones con energía correspondiente a  $x_i$ , durante un intervalo de tiempo dado.

Para una muestra determinada,  $y_i$  es función  $F$  de  $x_i$  en los dos ejemplos mencionados. En la expresión matemática de esta función, aparecen ciertos parámetros  $a_j$  que caracterizan la forma de la función.

De los fundamentos teóricos de estos fenómenos se sabe que  $F$  es una relación lineal en los  $a_j$  para el primer caso y no lineal para el segundo caso.

Experimentalmente lo que se obtiene es el conjunto  $\{(x_i, y_i)\}$  y lo que se desea es encontrar los parámetros  $a_j$  que permitan plantear la función matemática que mejor describa al conjunto.

Analicemos el caso de una relación lineal. Sea el conjunto  $L = \{(x_i, y_i) / i = 1, N\}$  de medidas o datos. Deseamos ajustar la función  $f$  a los datos  $y_i$ , donde:

$$f(x) = a + bx^2 \quad (a_1 = a, a_2 = b) \quad (3.3)$$

y establecer estimados de los parámetros  $a$  y  $b$ , de manera que las discrepancias entre  $y_i$  y  $f(x_i)$  sean mínimas. La determinación exacta de  $a$  y  $b$  es imposible para un número finito de medidas; pero se deben extraer los estimados más probables a partir de esta información.

Para establecer uno de los métodos de optimización de parámetros, denominado de los mínimos cuadrados, partimos del principio de máxima verosimilitud (3).

Consideremos primero la probabilidad de ocurrencia del conjunto L. Asumiendo una distribución gaussiana con desviación estándar  $\sigma_i$  alrededor de  $f(x_i)$ , la probabilidad  $P_i$  de obtener la medida  $y_i$  es:

$$P_i = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \right\} \quad (3.4)$$

La probabilidad de obtener el conjunto L es el producto de las probabilidades separadas:

$$P(a,b) = \prod_{i=1}^N P_i = \left[ \prod_{i=1}^N \left( \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \right) \right] \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \right\} \quad (3.5)$$

El principio de máxima verosimilitud establece que L es el conjunto más probable de mediciones. De acuerdo a esto, los parámetros que definen  $f$  son elegidos de manera que den el máximo valor de  $P(a,b)$ .

Maximizar la probabilidad  $P(a,b)$  es equivalente a minimizar la suma en el argumento de la función exponencial. Definimos la magnitud  $\chi^2$  como la suma de los cuadrados de las desviaciones afectadas por un peso ( $1/\sigma_i$ ).

$$\chi^2(a,b) \equiv \sum_{i=1}^N \left[ \frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (3.6)$$

El método de ajuste por mínimos cuadrados consistirá entonces en minimizar  $\chi^2$ .

Para determinar la posición de un mínimo relativo - del  $\chi^2$  hacemos las derivadas parciales con respecto a los pa rámetros iguales a cero.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial a} \chi^2 = \frac{\partial}{\partial a} \left[ \sum_{i=1}^N \left[ \frac{y_i - a - bx_i^2}{\sigma_i} \right]^2 \right] = 0 \\ \frac{\partial}{\partial b} \chi^2 = \frac{\partial}{\partial b} \left[ \sum_{i=1}^N \left[ \frac{y_i - a - bx_i^2}{\sigma_i} \right]^2 \right] = 0 \end{array} \right. \quad (3.7)$$

Este procedimiento resulta en un conjunto de ecuaciones con dos incógnitas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2} = a \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} + b \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \\ \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2 y_i}{\sigma_i^2} = a \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} + b \sum_{i=1}^N \frac{x_i^4}{\sigma_i^2} \end{array} \right. \quad (3.8)$$

Las soluciones son:

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{1}{\Delta} \left( \sum_{i=1}^N \frac{x_i^4}{\sigma_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2 y_i}{\sigma_i^2} \right) \\ b = \frac{1}{\Delta} \left( \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2 y_i}{\sigma_i^2} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2} \right) \end{array} \right. \quad (3.9)$$

donde:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} - \frac{\sum_{i=1}^N \frac{x_i^4}{\sigma_i^2}}{\left( \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right)^2} \quad (3.10)$$

Determinemos la incertidumbre en el cálculo de  $a$  y  $b$ . Cada dato  $y_i$  ha influido en la determinación de los parámetros, por lo tanto las incertidumbres de  $a$  y  $b$  están formadas por contribuciones de cada  $y_i$ . Teniendo en cuenta la fórmula general de propagación de errores:

$$\sigma_x^2 = \sigma_u^2 \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 + \sigma_v^2 \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 + \dots \quad (3.11)$$

donde:

$$x = F(u, v, \dots)$$

En nuestro caso:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_a^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \sigma_i^2 \left( \frac{\partial a}{\partial y_i} \right)^2 \right] \\ \sigma_b^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \sigma_i^2 \left( \frac{\partial b}{\partial y_i} \right)^2 \right] \end{array} \right. \quad (3.12)$$

A partir de (3.9):

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_a^2 = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^4}{\sigma_i^2} \\ \sigma_b^2 = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \end{array} \right. \quad (3.13)$$

donde:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^4}{\sigma_i^2} - \left( \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \right)^2$$

### 3.3 Método de ajuste por mínimos cuadrados a una función lineal de los parámetros.-

En el caso más sencillo,

$$f(x) = \sum_{j=0}^n a_j x^j \quad (3.14)$$

En un caso ligeramente más complicado,

$$f(x) = \sum_{j=0}^n (a_j X_j(x)) \quad (3.15)$$

donde  $X_j(x)$  es una función generatriz que no contiene ninguna  $a_j$ .

La magnitud  $\chi^2$  es entonces:

$$\chi^2(\bar{a}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ y_i - \sum_{j=0}^n (a_j X_j(x_i)) \right]^2 \right\} \quad (3.16)$$

Para minimizar el  $\chi^2$  establecemos:

$$\frac{\partial}{\partial a_k} X^2 = 0 \quad (3.17)$$

donde:

$$k = 0, \dots, n$$

De (3.17) obtenemos:

$$\sum_{i=1}^N \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{\sigma_i^2} y_i X_{k(x_i)} \end{array} \right] = \sum_{j=0}^n \left\{ a_j \sum_{i=1}^N \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{\sigma_i^2} X_{j(x_i)} X_{k(x_i)} \\ \dots \\ \dots \end{array} \right] \right\} \quad (3.18)$$

El sistema de ecuaciones simultáneas (3.18) puede ser expresado en forma matricial de la siguiente manera:

$$\beta_k = \sum_{j=0}^n (a_j \alpha_{jk}) \quad (3.19)$$

o

$$\bar{\beta} = \bar{a} [\alpha]$$

donde:

$$k = 0, \dots, n$$

y

$$\begin{aligned} \beta_k &= \sum_{i=1}^N \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{\sigma_i^2} y_i X_{k(x_i)} \end{array} \right] \\ \alpha_{jk} &= \sum_{i=1}^N \left[ \begin{array}{c} \frac{1}{\sigma_i^2} X_{j(x_i)} X_{k(x_i)} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (3.20)$$

Definimos la matriz simétrica  $[\alpha]$  como la matriz de curvatura. Sea la matriz error  $[\xi] = [\alpha]^{-1}$  la matriz inversa de  $[\alpha]$ . De (3.19) podemos obtener el vector de parámetros  $\bar{a}$ :

$$\bar{a} = \bar{b} [\epsilon] \quad (3.21)$$

$$a_j = \sum_{k=0}^n \left\{ \xi_{jk} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\sigma_i^2} y_i x_{k(x_i)} \right] \right\}$$

donde:

$$j = 0, \dots, n$$

En forma similar al cálculo de incertidumbres de  $a$  y  $b$  obtenemos las correspondientes a  $a_j$ . Aplicando (3.11), tenemos:

$$\sigma_{a_j} = \sum_{i=1}^N \left[ \sigma_i^2 \left( \frac{\partial a_j}{\partial y_i} \right)^2 \right] \quad (3.22)$$

de (3.21)

$$\frac{\partial a_j}{\partial y_i} = \sum_{k=0}^n \left[ \xi_{jk} \frac{1}{\sigma_i^2} x_{k(x_i)} \right] \quad (3.23)$$

Reemplazando (3.23) en (3.22):

$$\sum_{i=1}^N \left[ \sigma_i^2 \left( \frac{\partial a_j}{\partial y_i} \right)^2 \right] = \sum_{k=0}^n \sum_{m=0}^n \left\{ \xi_{jk} \xi_{jm} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\sigma_i^2} x_{k(x_i)} x_{m(x_i)} \right] \right\} \quad (3.24)$$

De (3.20) en (3.19):

$$\sum_{i=1}^N \left[ \sigma_i^2 \left( \frac{\partial a_j}{\partial y_i} \right)^2 \right] = \sum_{k=0}^n \sum_{m=0}^n \left( \epsilon_{jk} \epsilon_{jm} \epsilon_{km} \right) = \epsilon_{jj} \quad (3.25)$$

Luego:

$$\sigma_{a_j} = \sqrt{\epsilon_{jj}} \quad (3.26)$$

### 3.4 Método de ajuste por mínimos cuadrados usando una función no lineal.-

Se han desarrollado diversos métodos de ajuste por mínimos cuadrados de una función no lineal a datos experimentales, entre ellos tenemos, (a) los de búsqueda en el espacio de los parámetros como: el método de la rejilla y el de la gradiente, y (b) los analíticos aproximados como: el método de la extrapolación parabólica y el de linearización de la función de ajuste (4,56). Este último ha sido utilizado extensivamente en diversos programas de ajuste de espectros Mössbauer (78).

El presente trabajo utiliza el método de linearización de la función de ajuste. El problema consiste en hallar el vector  $\bar{a} = (a_1, \dots, a_n)$  de parámetros de la función  $f(x_i; \bar{a})$  que minimice:

$$\chi^2(\bar{a}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ y_i - f(x_i; \bar{a}) \right]^2 \right\} \quad (3.27)$$

Como  $f$  es una suma de funciones generatrices lorentzianas que no puede expresarse como (3.15), haremos una expansión en serie de Taylor, dejando fijo  $x_i$  y reteniendo sólo los términos lineales:

$$f(x_i; \bar{a}^*) \approx f_i^\circ + \sum_{j=1}^n \left[ Z_{ji}^\circ \delta a_j^\circ \right] \quad (3.28)$$

donde:

$$f_i^\circ = f(x_i; \bar{a}^\circ)$$

$$\bar{a}^\circ = \text{vector inicial de parámetros}$$

$$\delta a_j^\circ = a_j - a_j^\circ$$

$$Z_{ji}^\circ = \frac{\partial}{\partial a_j} f(x_i; \bar{a}^\circ)$$

Sustituyendo (3.28) en (3.27):

$$\chi^2(\bar{a}^*) \approx \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ (y_i - f_i^\circ) - \sum_{j=1}^n \delta a_j^\circ Z_{ji}^\circ \right]^2 \right\} \quad (3.29)$$

Esta expresión es válida solo en la vecindad del punto mínimo, y similar a (3.16), podemos aplicar el método de los mínimos cuadrados mostrado en el inciso anterior. Entonces de (3.19):

$$\beta_k = \sum_{j=1}^n (\delta a_j^\circ \quad \alpha_{jk}) \quad (3.30)$$

$$= \overline{\delta a^\circ} [\alpha]$$

donde:

$$k = 1, \dots, n$$

y:

$$\beta_k = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\sigma_i^2} \quad \psi_i^\circ \quad z_{ki}^\circ \right] \quad (3.31)$$

$$\alpha_{jk} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\sigma_i^2} \quad z_{ji}^\circ \quad z_{ki}^\circ \right]$$

$$\psi_i^\circ = y_i - f_i^\circ$$

De (3.21):

$$\delta a_j^\circ = \sum_{k=1}^n \left\{ \varepsilon_{jk} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\sigma_i^2} \quad \psi_i^\circ \quad z_{ki}^\circ \right] \right\} \quad (3.32)$$

Entonces:

$$a_j^* = a_j^\circ + \delta a_j^\circ \quad (3.33)$$

De (3.26) podemos calcular la incertidumbre en la determinación de  $a_j^*$

$$\sigma_{a_j^*} = \sqrt{\epsilon_{jj}} \quad (3.34)$$

Si los estimados iniciales de los parámetros  $a_j^0$  hacen que la serie truncada de Taylor sea una buena aproximación de  $f$ , el método converge rápidamente.

Para visualizar geométicamente lo que realiza este método, ver Apéndice I.

### 3.5 Función de ajuste para los datos Mössbauer.-

En nuestro caso la expresión que utilizamos es una función no lineal de muchos parámetros. Estos parámetros están descritos en el Capítulo II (DI, SC,  $w$ , I, CH,  $b$ ). En realidad la función es lineal para dos de los parámetros: I y  $b$ , pero para uniformizar se trata a todos los parámetros por igual.

Esta función de parámetros se construye para los espectros más comunes, que están descritos en la última parte del Capítulo II, por medio de la combinación de lorentzianas. (El programa de cómputo que utilizamos es fenomenológico y, por tanto, combina lorentzianas. No las construye a partir del hamiltoniano, sino a partir de los valores de los parámetros que se le proporciona en primera aproximación).

### 3.6 Método de doblez de un espectro Mossbauer.-

La medición usual de un espectro Mossbauer se realiza por ciclos. Cada ciclo involucra un movimiento de ida y vuelta de la fuente a cada lado (curvas). Si este movimiento es simétrico (parabólico, por ejemplo), hay dos posi

ciones en que la velocidad se repite dentro del mismo ciclo (ver figura 3-1). Por tanto es necesario doblar el espectro para obtener "un conteo" para cada velocidad. El punto de doblez debe escogerse por mínimos cuadrados.

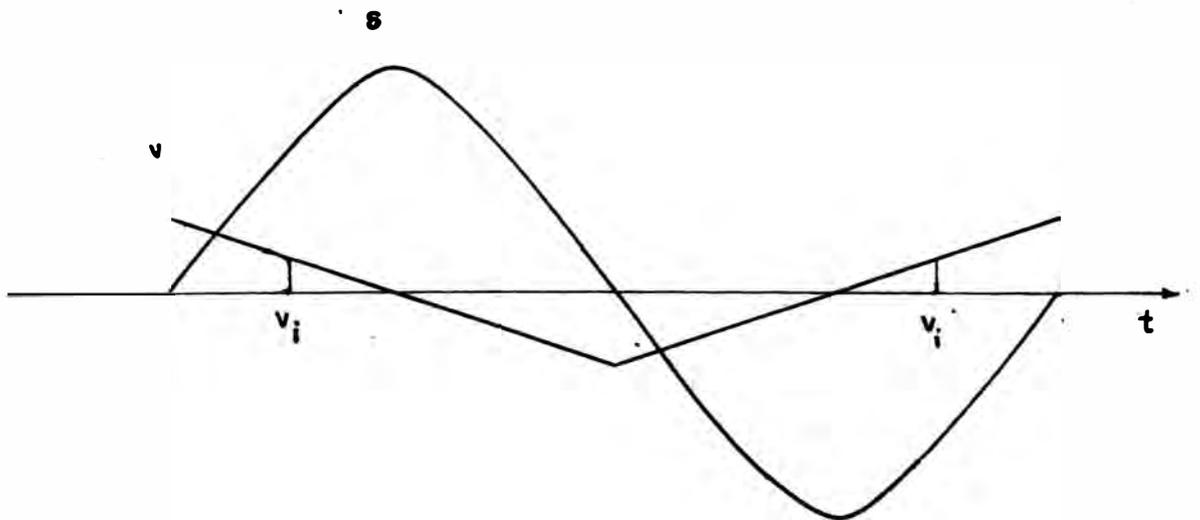
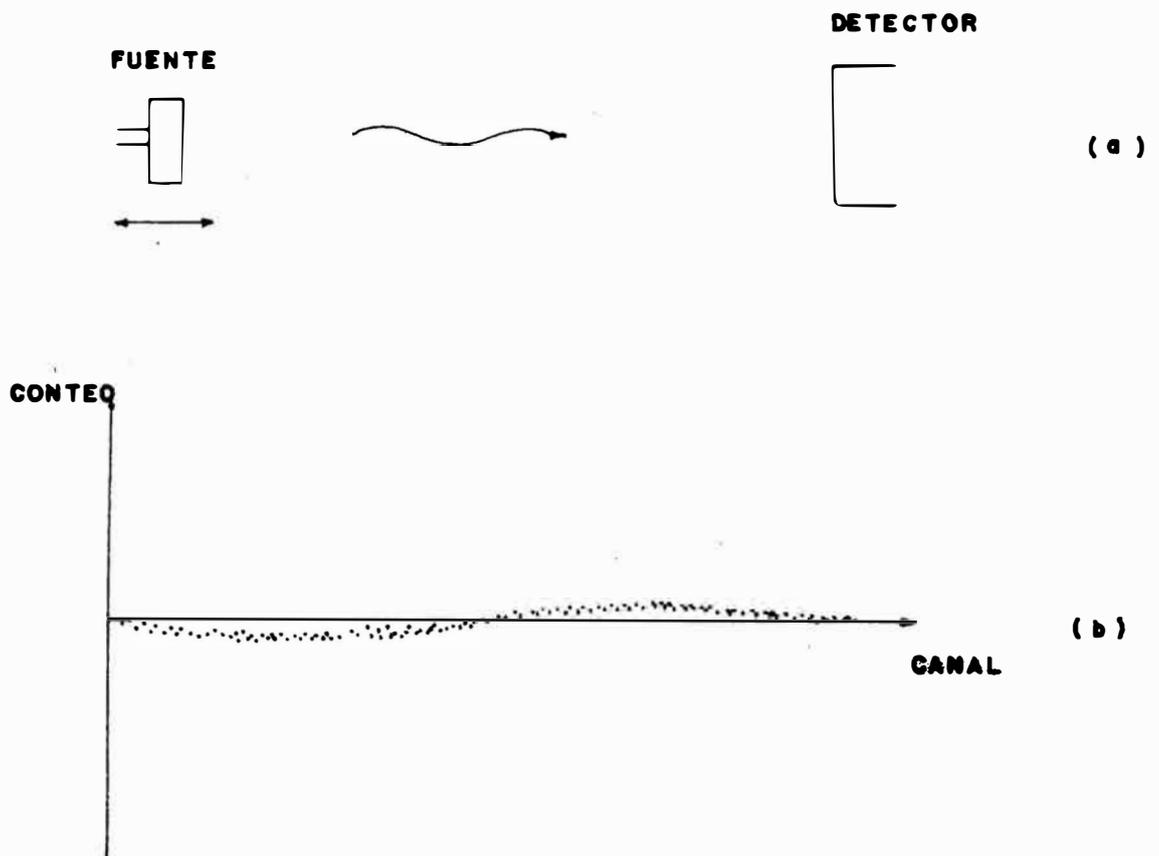


Fig. 3-1

Antes de realizar el doblar se debe efectuar un procesamiento previo para corregir el efecto geométrico originado por la variación de la posición de la fuente con respecto al detector. Si el patrón de velocidad es una función triangular (modo de "aceleración constante", ver inciso 2.4.1 el efecto geométrico presenta una forma parabólica (ver figura - 3-2), donde se registra la línea de base sin ninguna absorción).

Después del doblar debe realizarse la asignación de velocidad a cada canal.



**FIG. 3-2 (a) ESQUEMA DEL ESPECTROMETRO MÖSSBAUER  
 PARA OBTENER SOLO EL EFECTO GEOMETRICO  
 (b) FORMA PARABOLICA DEL EFECTO GEOMETRICO**

Para eliminar el efecto geométrico construimos su función de ajuste  $g$  definida de la siguiente manera (ver figura 3-3).

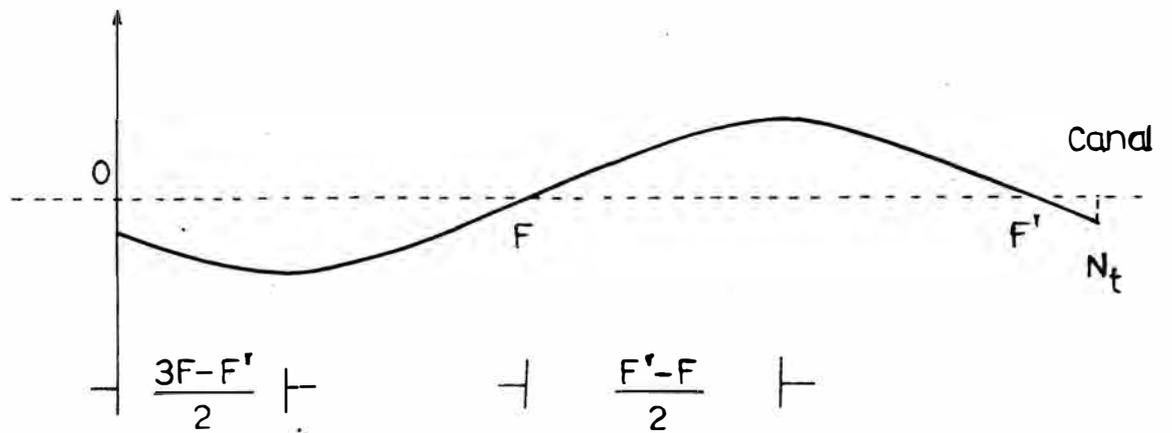


FIG. 3-3

$$g(x; A, F) \begin{cases} A \left[ \left( \frac{x - \frac{3F - F'}{2}}{\frac{F' - F}{2}} \right)^2 - 1 \right] & x \leq F \\ A \left[ 1 - \left( \frac{x - \frac{F' + F}{2}}{\frac{F' - F}{2}} \right)^2 \right] & F < x < F' \\ A \left[ \left( \frac{x - \frac{3F' - F}{2}}{\frac{F' - F}{2}} \right)^2 - 1 \right] & F' \leq x \end{cases} \quad (3.35)$$

donde los parámetros son:

A : amplitud del efecto geométrico.

F : punto de doblez del espectro, y

F' :  $N_t/2 + F$

Observamos que en general F difiere ligeramente de  $N_t/2$ ,

donde:  $N_t = N + \Delta N$

N = Número de canales activos

$\Delta N$  = Número de canales no activos, tal que  
(N +  $\Delta N$ ) representa un período de movimiento en canales

por lo tanto es necesario definir g en tres partes.

La amplitud A es calculada por el método de los mínimos cuadrados en el cual el  $\chi^2$  es:

$$\chi_p^2(A) = \sum_{n=1}^{N_t} (T_n - g_n)^2 \quad (3.36)$$

donde:

$$T_n = \frac{y_n - y_{2F-n}}{2} \quad (\text{medida del efecto geométrico}) \quad (3.37)$$

y además se ha dado igual peso estadístico a todos los sumandos ( $\sigma = 1$ ). Como la función g es periódica, consideramos a  $g_n$  definida en las dos primeras partes para efectos del cálculo en (3.36):

$$\chi_p^2(A) = \sum_{n=1}^F (T_n - g_{n,I})^2 + \sum_{n=\frac{N_t}{2}+1}^{\frac{N_t}{2}+F} (T_n - g_{n,II})^2 \quad (3.38)$$

Se debe notar que tanto g como  $\frac{\partial g}{\partial A}$  y  $\frac{\partial g}{\partial C}$  y son

continuos en F. Para calcular A:

$$\frac{\partial}{\partial A} \chi_p^2 = 0 \quad (3.39)$$

Así:

$$A = \frac{\sum_{-\left(\frac{N_t}{2} - F\right)}^F T_n g_{n,I}^* + \sum_{\frac{N_t}{2} + F}^F T_n g_{n,II}^*}{\sum_{-\left(\frac{N_t}{2} - F\right)}^F (g_{n,I}^*)^2 + \sum_{\frac{N_t}{2} + F}^F (g_{n,II}^*)^2} \quad (3.40)$$

donde  $g^*$  está definido por las expresiones entre corchetes en (3.35).

De esta manera el espectro sin efecto geométrico es:

$$y'_n = y_n - g_n \quad (3.41)$$

Una forma simple y eficiente de obtener el punto de doblez F después de haber eliminado el efecto geométrico es realizar ensayos de doblez alrededor de varios puntos F y usar la bondad de la superposición de las dos mitades como criterio de búsqueda del valor óptimo de F<sup>(9,10)</sup>. Entonces tenemos que:

$$S(F) = \sum_{-\left(\frac{N_t}{2} - F\right)}^F (y'_n - y'_{2F-n})^2 \quad (3.42)$$

debe ser mínimo cuando usamos el valor óptimo de F.

El valor de  $F$  es generalmente fraccional, debido a que no existen pares de canales en posiciones simétricas. El procedimiento usado consiste en interpolar linealmente el valor de  $y'_n$  entre los canales adyacentes de una mitad para usarlo en 3-42 (ver figura 3-4). De esta manera:

$$y'_{2F-n} \leftarrow y'_{2F-n} + (y'_{2F-n+1} - y'_{2F-n}) \delta_r \quad (3.43)$$

$$\delta_r = (2F-n) - \left[ 2F-n \right]$$

$$\left[ 2F-n \right] = \text{valor entero de } (2F-n)$$

El valor óptimo  $F_f$  es refinado por interpolación parabólica a través de los valores de  $S_{(F)}$  cercanos al mínimo (ver figura 3-5).

Así:

$$F_f = F - \frac{1}{4} \frac{(S_{m+1} - S_{m-1})}{S_{m+1} + S_{m-1} - 2S_m} \quad (3.44)$$

En la práctica  $A$  y  $F$  son calculados en una forma iterativa de dos pasos partiendo de un  $F$  supuesto ( $N_t/2$ ). Este proceso no altera los contenidos originales del espectro.

$F_f$  es utilizado en la superposición del espectro ( $y$ ) lográndose el espectro doblado ( $y''$ ), teniéndose en cuenta también la interpolación de canales adyacentes.

$$y''_n = y_n + \left\{ y_{2F-n} + (y_{2F-n+1} - y_{2F-n}) \delta_r \right\} \quad (3.45)$$

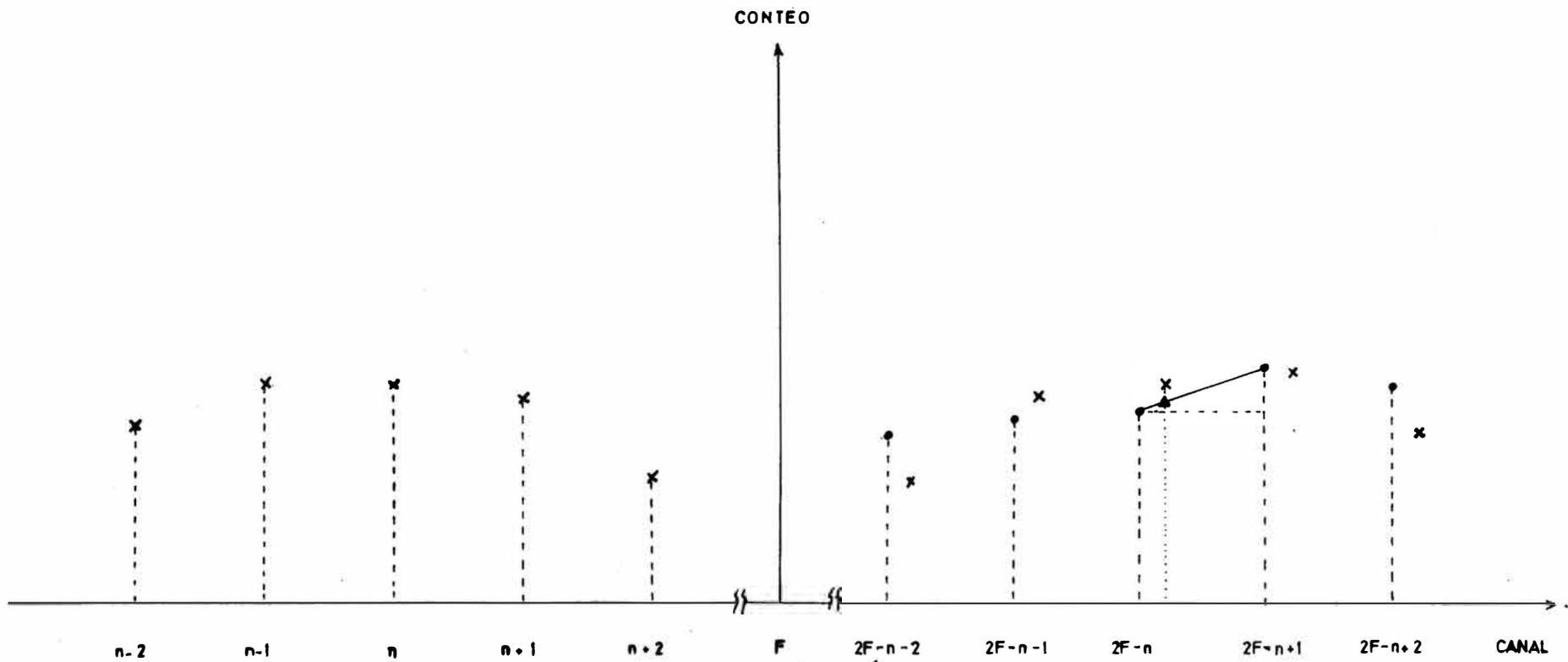


FIG. 3-4

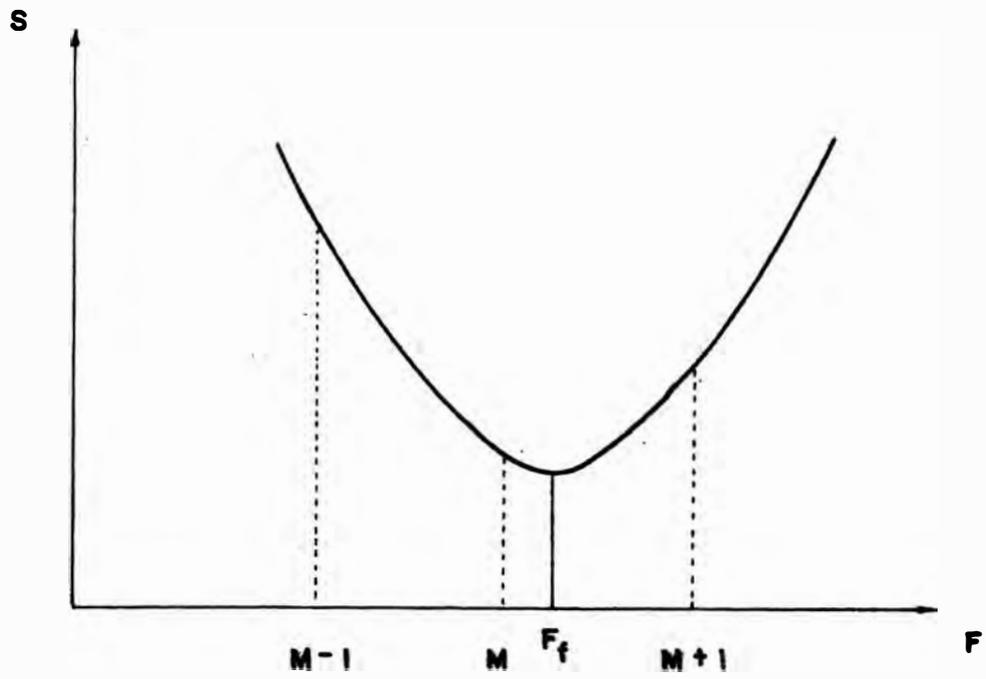


FIG. 3-5 INTERPOLACIÓN PARABOLICA PARA HALLAR  $F$

La velocidad asignada al canal  $n$  es:

$$V_n = 4V_{\max} \left\{ n - (F_f - (N + \Delta N)/4) \right\} / (N + \Delta N) \quad (3.46)$$

En el caso que el espectro ya haya sido doblado, haremos:

$$F_f = N$$

y la velocidad asignada al canal  $n$  es:

$$V_n = 2V_{\max} \left\{ n - (F_f - N/2) \right\} / N \quad (3.47)$$

donde:

$N$  = Número de canales del espectro doblado.

## CAPITULO 4

## LOS PROGRAMAS DE TRATAMIENTO DE DATOS

## 4.1.- INTRODUCCION

Cuando se realiza un experimento en Espectroscopía Mössbauer, los datos (conteos por cada canal) son almacenados en un Analizador Multicanal. Después de esta operación la información es grabada en un dispositivo de almacenamiento masivo (diskette, cinta magnética, etc.), utilizando un programa de adquisición de datos. En esta situación, los espectros experimentales están listos para ser analizados usando los servicios de la computadora.

Antes de realizar este análisis, es recomendable hacer un cálculo aproximado de los parámetros que se desea conocer con la finalidad de acelerar el proceso de ajuste. Esto es de suma utilidad si se desea analizar un espectro complejo (con más de dos componentes).

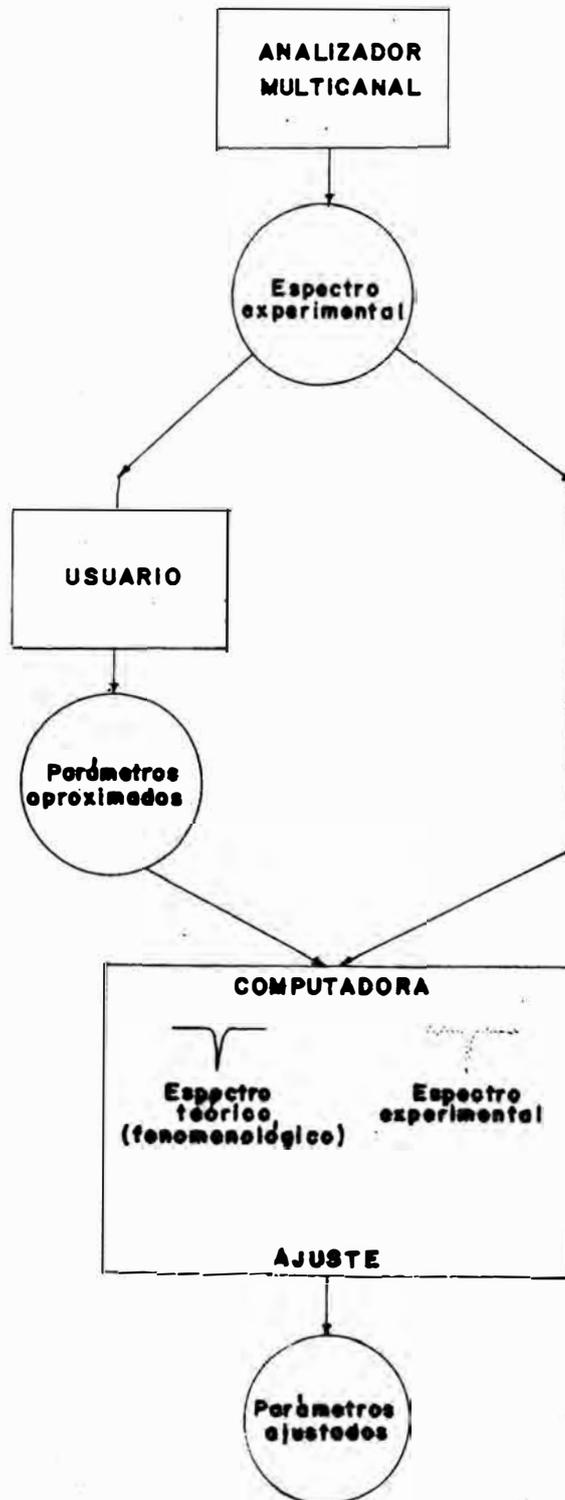
El programa de ajuste construye un espectro teórico a partir de los parámetros aproximados y lo compara con el espectro experimental. La diferencia será minimizada usando el método mostrado en la sección 3.3.

Un diagrama del proceso operativo está mostrado en la Fig. 4.1.

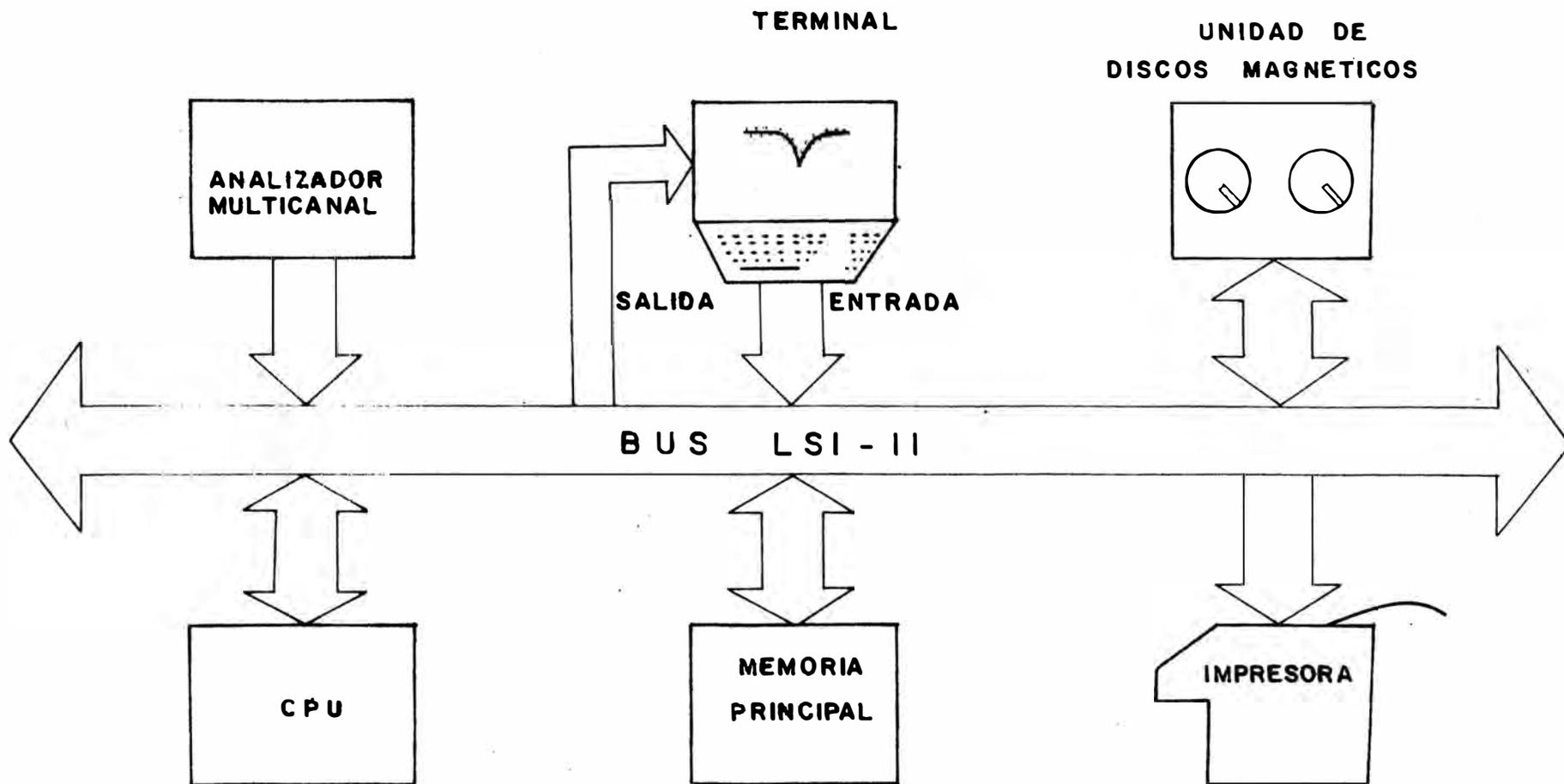
## 4.2.- Descripción de las facilidades de computación.

El Sistema PDP-11V03<sup>(11)</sup> está formado por las siguientes partes (Ver Fig. 4-2):

- . El Bus LSI-11 (parte principal) es un camino de intercambio de información entre los demás órganos.
- . La Unidad Central de Procesamiento (CPU) denominada PDP11/03, es el órgano que ejecuta las instrucciones almacenadas



**FIG. 4.1. DIAGRAMA DEL PROCESO DE ANALISIS DE UN ESPECTRO MÖSSBAUER**



**FIG. 4-2. SISTEMA PDP-11V03**

en la memoria principal (en la zona de programas). La CPU trabaja con datos almacenados en la misma memoria (en la zona de datos).

- . La memoria principal almacena temporalmente los programas y los datos en binario. Está organizada en 64 koctetos o kbytes (1 byte = 8 bits). (En el Laboratorio Mössbauer la memoria original tenía 32 kbytes; pero ahora tiene el doble debido a su ampliación reciente). Su tiempo de acceso es de 550 ns máximo.
- . La unidad de discos magnéticos RX-11 es un órgano de almacenamiento masivo de programas y datos en binario o en el sistema ASCII. Se realiza en discos flexibles ("diskettes") intercambiables. Cada "diskette" puede almacenar 256 kbytes. El tiempo promedio de acceso es de 488 ms.
- . El terminal gráfico-alfanumérico VT-55 está constituido por dos órganos: un teclado exclusivamente emisor que permite el control del sistema o la introducción de datos y programas; una pantalla exclusivamente receptora que permite visualizar información alfanumérica y gráfica.
- . El terminal impresor LA-120 es un órgano que tiene dos funciones: en forma local en la cual trabaja como una máquina de escribir; y en línea con la CPU, en la cual recibe información y la imprime.
- . El Sistema PDP-11V03 se conecta al Analizador Multicanal - Norland INO-TECH 5300, que colecciona datos del Espectrómetro Mössbauer ELSCINT AME-30 y que deben ser transmitidos a la unidad de discos magnéticos. El conjunto así formado se denomina Sistema Automático de Espectroscopía Mössbauer<sup>(12)</sup>. Los procesos descritos en la presente tesis parten de un espectro ya acumulado por el multicanal o registrado en una "diskette" (dentro del Sistema PDP-11V03).

El Sistema PDP-11V03 utiliza el Sistema Operativo RT-11<sup>(13,14)</sup> (en sus versiones 2 y 3), el cual es un conjunto de programas que incluyen el programa ejecutor o monitor y los programas de servicio. Mediante el uso de estos programas, la CPU y los periféricos se convierten en una unidad operativa para el desarrollo y ejecución de programas de aplicación.

Una característica especial del Sistema Operativo RT-11 es que posibilita el uso de diversos ambientes de operación dependiendo del tipo de programa monitor:

- . El ambiente de un solo trabajo que utiliza el monitor simple ("Single Job Monitor") para ejecutar un programa a la vez, y
- . El ambiente de dos trabajos que utiliza el monitor doble ("Foreground Background") diseñado para que dos programas puedan compartir la memoria principal y ejecutarse concurrentemente. En realidad la ejecución se realiza por prioridades en el uso de los recursos del Sistema, siendo el nivel "Foreground" el de mayor prioridad.

#### 4.3.- Descripción de los programas de tratamiento de datos.

Debido a limitaciones de capacidad de la memoria principal, el programa de tratamiento de datos ha sido realizado en tres etapas o programas:

- . MOSFLD, que realiza la asignación de velocidad a cada canal y el doblez del espectro original (Ver la Sección 3.4.).
- . MOSFIT, que realiza el cálculo de parámetros de interés, usando el método de ajuste por mínimos cuadrados de una función (espectro teórico, suma de funciones lorentzianas) al espectro experimental (Ver la Sección 3.3.).
- . RPMOS, que almacena los resultados del ajuste y realiza la graficación de los espectros experimental y teórico en los archivos RT-11.

Después de ejecutar MOSFIT se realiza una transición materializada en el archivo FTN2.DAT con la finalidad de conservar la información necesaria en la ejecución de MOSFIT. El mismo motivo tiene el archivo FTN3.DAT entre las etapas MOSFIT y RPMOS (Ver Fig. 4-3).

Denominaremos sistema S al conjunto de programas, - datos y resultados:

$$S = (\text{MOSFLD}, \text{MOSFIT}, \text{RPMOS}, \text{DM}, \text{RM}) \quad (4.1)$$

donde además:

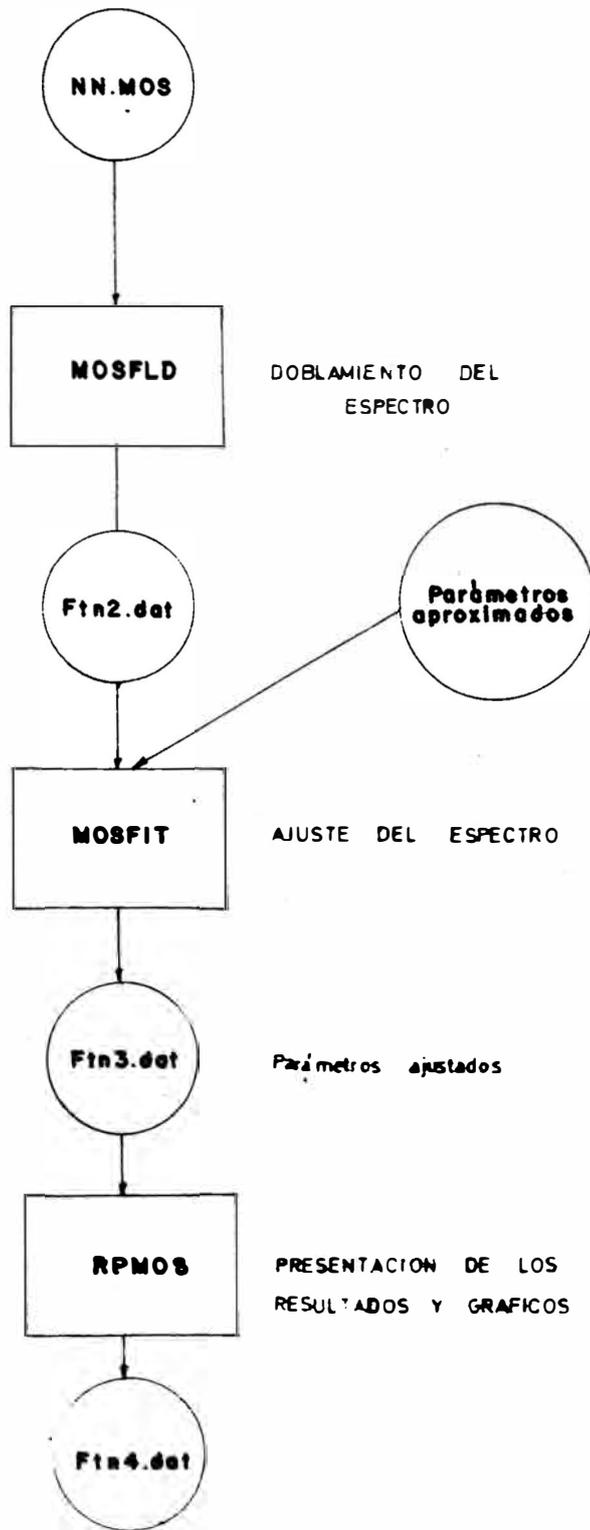


FIG. 4-3. DIAGRAMA DE TRANSICIONES DEL SISTEMA S

DM : conjunto de datos ( $y_i$ ) Mossbauer almacenados en archivos.  
MOS

RM : conjunto de resultados Mossbauer almacenados en el archivo FTN4.DAT

Las características fundamentales de los tres primeros elementos del Sistema S son las siguientes:

- . Cada programa es de carácter conversacional, lo que fue facilitado por la existencia del terminal alfanumérico y gráfico (VT55).
- . El programa MOSFLD.SAV ocupa 27.5 kbytes de memoria principal, y su tiempo de ejecución es de aproximadamente 90 s. El programa MOSFIT.SAV ocupa 30 kbytes de memoria principal; más su tiempo de ejecución es variable y dependiente del número de parámetros que intervienen en el ajuste. El programa RPMOS.SAV ocupa 16.5 kbytes de memoria principal y su tiempo de ejecución es aproximadamente 30 s.
- . Los dos primeros programas utilizan extensivamente la subrutina PLOT55<sup>(15)</sup> (soporte "software" del sistema PDP11V03) para graficar los espectros y las curvas de ajuste (un ejemplo de uso de esta rutina es mostrado en el Apéndice II).
- . En cada etapa, el programa principal comparte la información con las subrutinas mediante un bloque COMMON sin título. Esto tiene la finalidad de ahorrar memoria.
- . El programa principal de la primera etapa, MOSFLD, utiliza las siguientes subrutinas: CLEAN, READY, BAG y SPECTR.
- . El programa principal de la segunda etapa, MOSFIT, utiliza las siguientes subrutinas: SPECTR, FCHISQ, CURFIT, FDERIV, MATINV, CLEAN, CHNGE y la función FUNCTN.
- . El programa principal de la tercera etapa, RPMOS, utiliza las subrutinas: RESULT y TRACE.
- . La subrutina CLEAN limpia la pantalla del terminal VT-55 de todos los caracteres alfanuméricos aparecidos en ella y establece una nueva posición para el cursor alfanumérico, a partir del cual se inicia cualquier texto de caracteres respectivos. El uso de esta subrutina facilita la función con

versacional.

- . La subrutina READY, lee los datos del espectro, que pueden estar almacenados en la forma de archivos ASCII o binarios o ser tomados a la salida de un programa de adquisición de datos ejecutándose en el nivel "foreground".
- . La subrutina BAG realiza el doblar del espectro original y la asignación de velocidad a cada canal. Si el espectro ya ha sido doblado, sólo se ejecuta la segunda función.
- . La subrutina SPECTR grafica el espectro Mössbauer experimental utilizando la subrutina PLOT55.
- . La función FUNCTN define la función de ajuste y puede ser cambiada de acuerdo al tipo de espectro que se va a analizar. En nuestro caso se ha diseñado de tal manera que puede ajustarse desde un espectro de un sólo valle hasta un espectro complejo compuesto por cuatro sextetos (seis valles cada uno).
- . La subrutina FCHISQ<sup>(3)</sup> calcula el chi-cuadrado reducido y grafica la curva correspondiente a la función de ajuste en el terminal VT-55.
- . La subrutina CURFIT<sup>(3)</sup> minimiza el chi-cuadrado utilizando el método de linearización de la función de ajuste (Ver Sección 3.3.).
- . La subrutina FDERIV<sup>(3)</sup> evalúa en forma numérica las derivadas de la función de ajuste con respecto a los parámetros. Las derivadas son requeridas en el cálculo de la matriz de curvatura, en CURFIT.
- . La subrutina MATINV<sup>(3)</sup> invierte la matriz de curvatura utilizando el método de Gauss-Jordan.
- . La subrutina CHNGE muestra las modificaciones de los parámetros, las incertidumbres en el cálculo de éstos, el chi-cuadrado reducido resultante del proceso de minimización. Además si se ajusta un espectro teórico complejo, se calcula la proporción de cada subespectro componente. Toda esta información aparece en el terminal VT-55.
- . La subrutina RESULT, escribe los resultados del ajuste en el archivo FTN4.DAT.

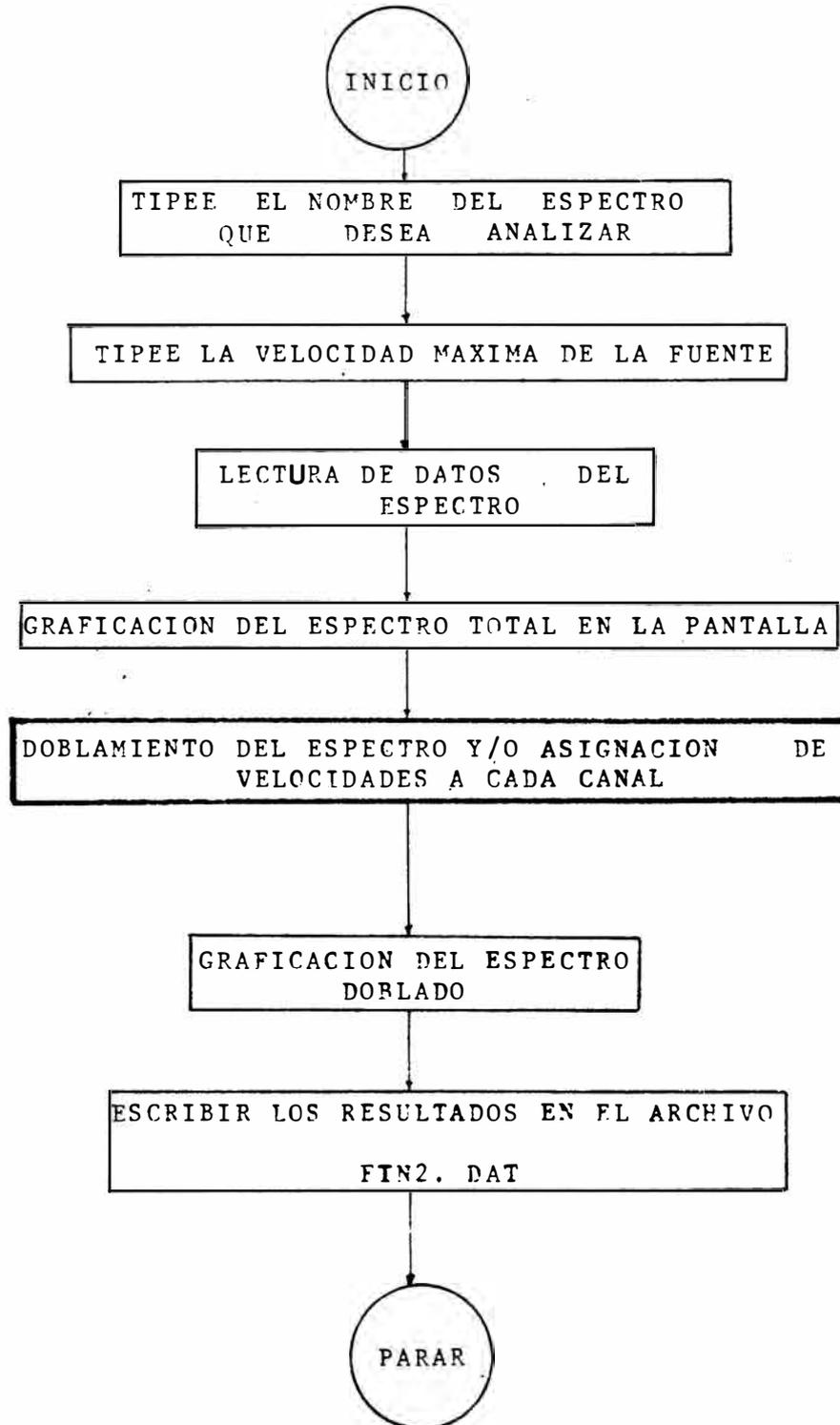
- . La subrutina TRACE, grafica el espectro y la curva de ajuste en el archivo FTN4.DAT, a continuación de los resultados. El contenido puede ser impreso mediante la unidad LA-120.
- . El programa MOSFIT realiza el ajuste mediante una secuencia de iteraciones, la cual se detiene cuando se cumplen alguna de las condiciones de convergencia o cuando falla el ajuste.
- . El programa MOSFIT está posibilitado para ajustar una función con un número máximo de parámetros igual a 21, además esta función puede ser tratada variando sólo una parte de los parámetros en cada secuencia de iteraciones, el chi-cuadrado mínimo es obtenido por una aproximación con ligaduras.

#### 4.4.- Diagramas de bloques.

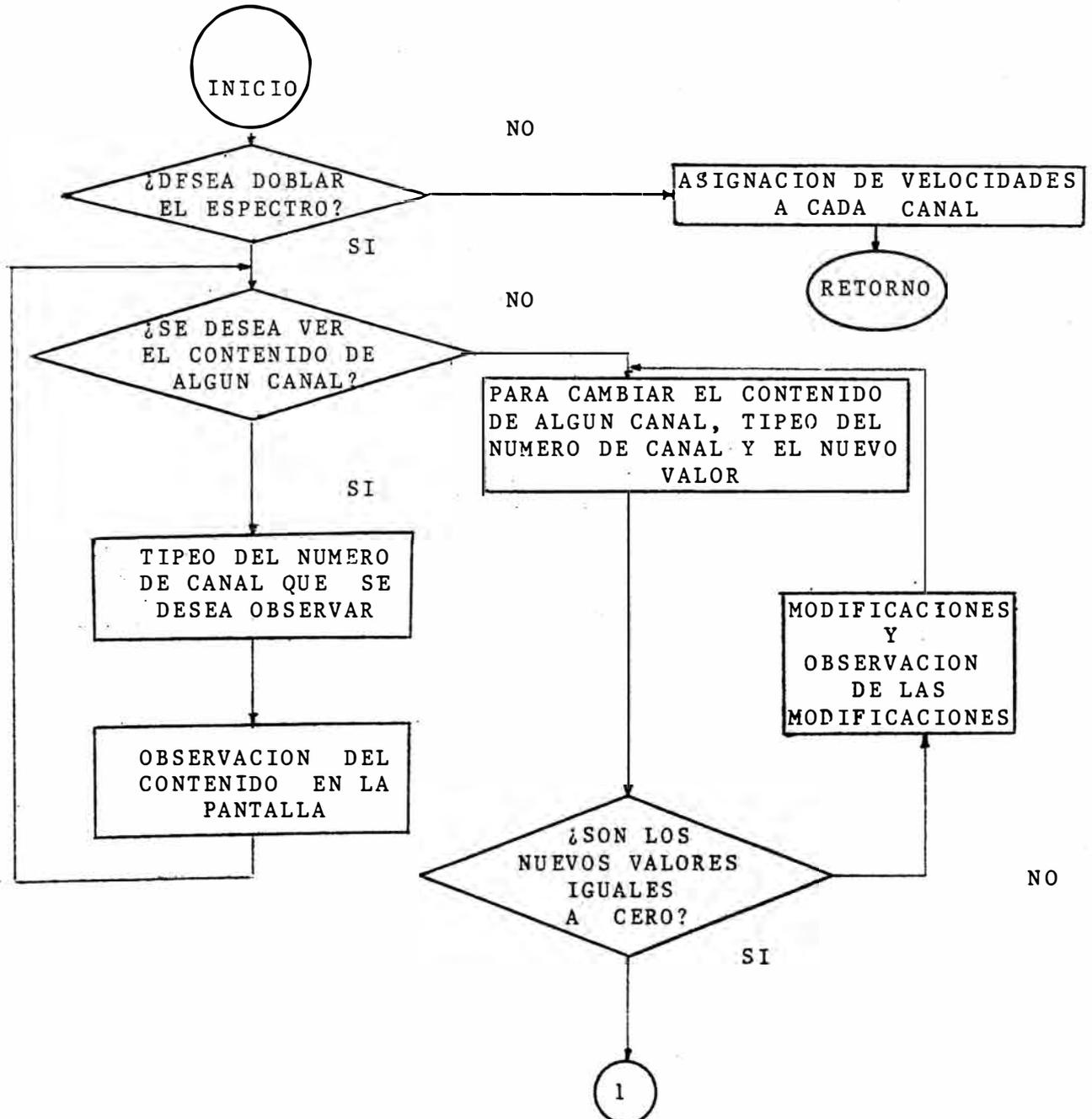
Adjuntamos los siguientes diagramas de bloques:

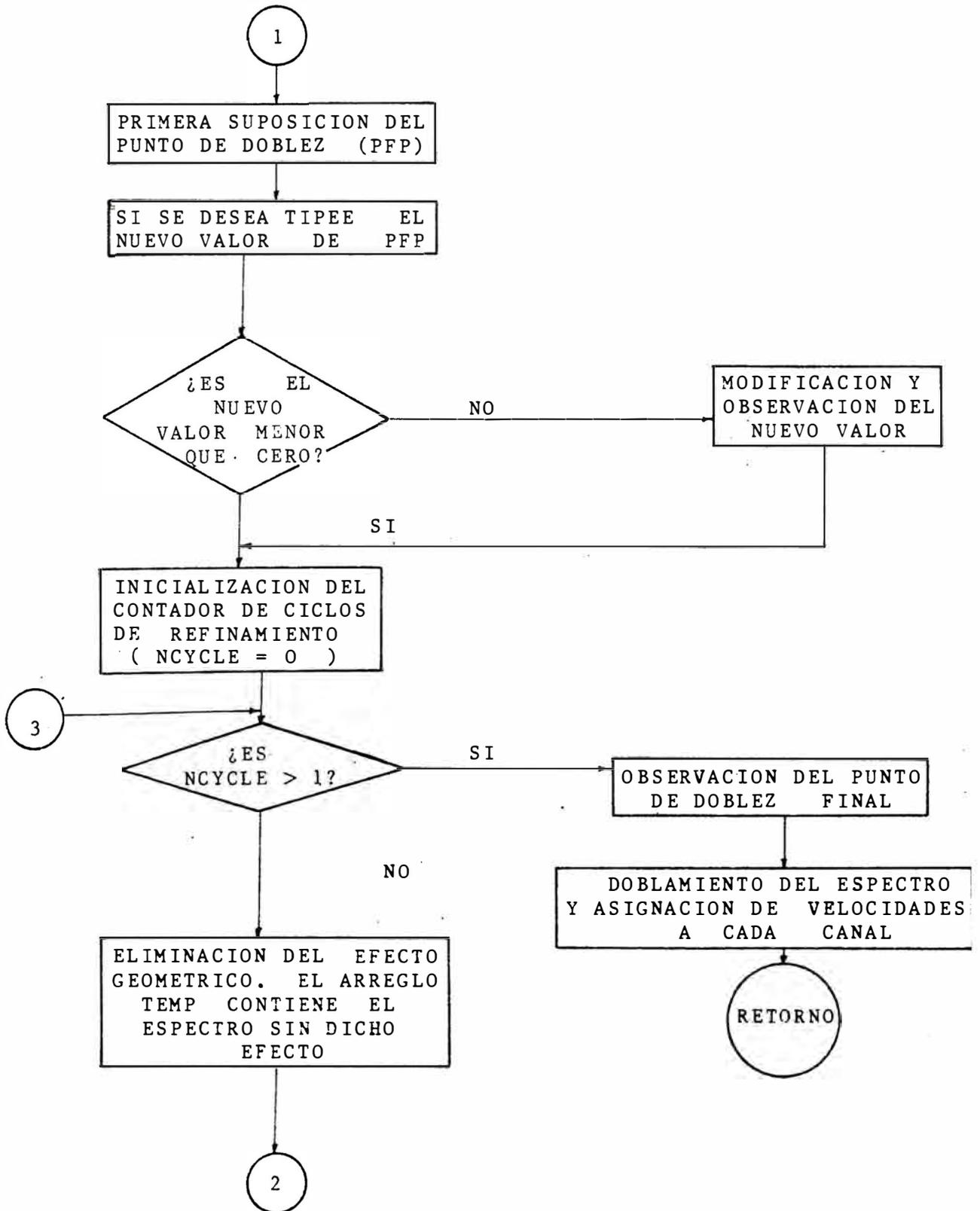
- . MOSFLD
  - Subrutina BAG
- . MOSFIT
  - Subrutina CURFIT
- . RPMOS

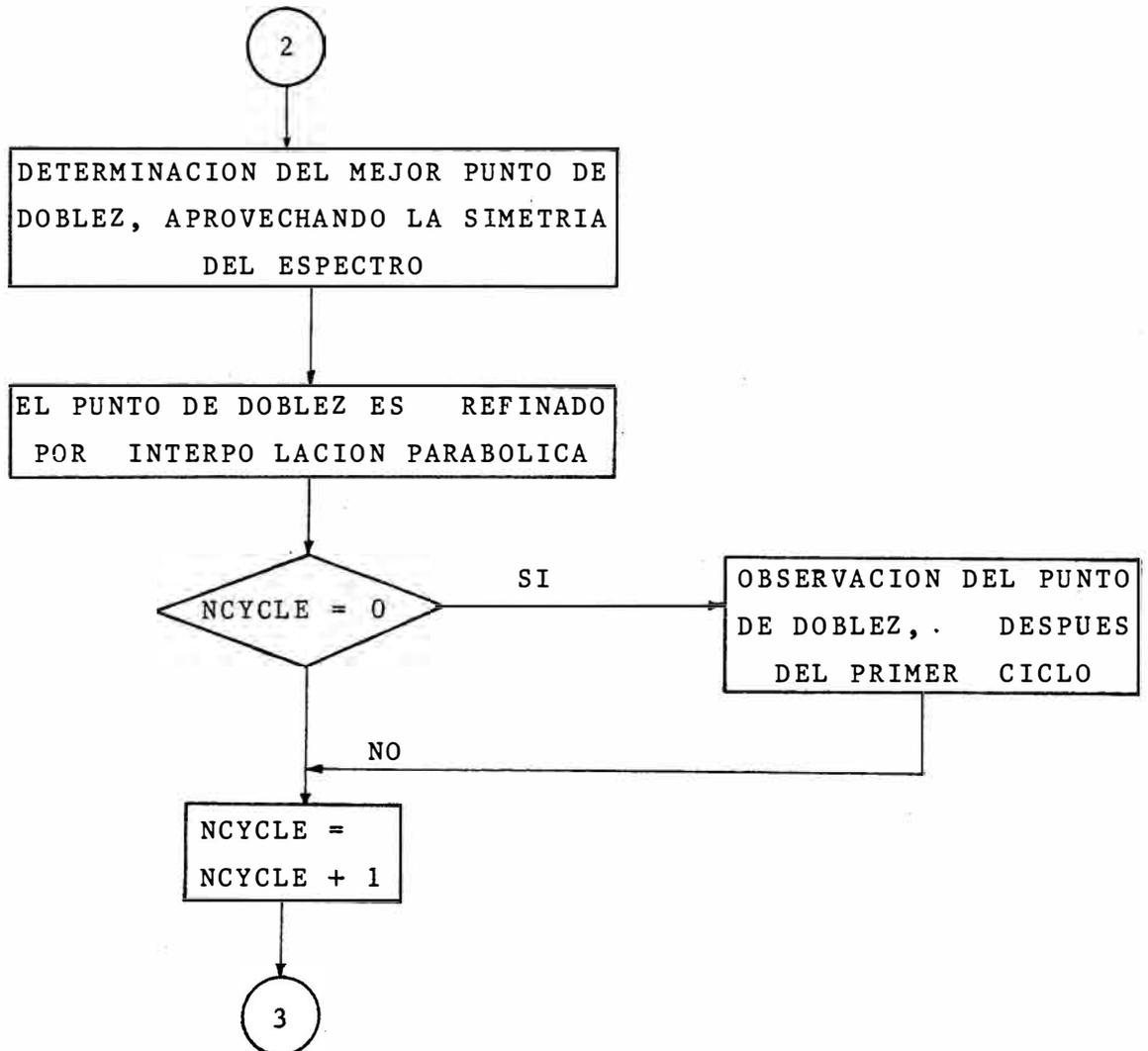
## DIAGRAMA DE BLOQUES DE MOSFLD



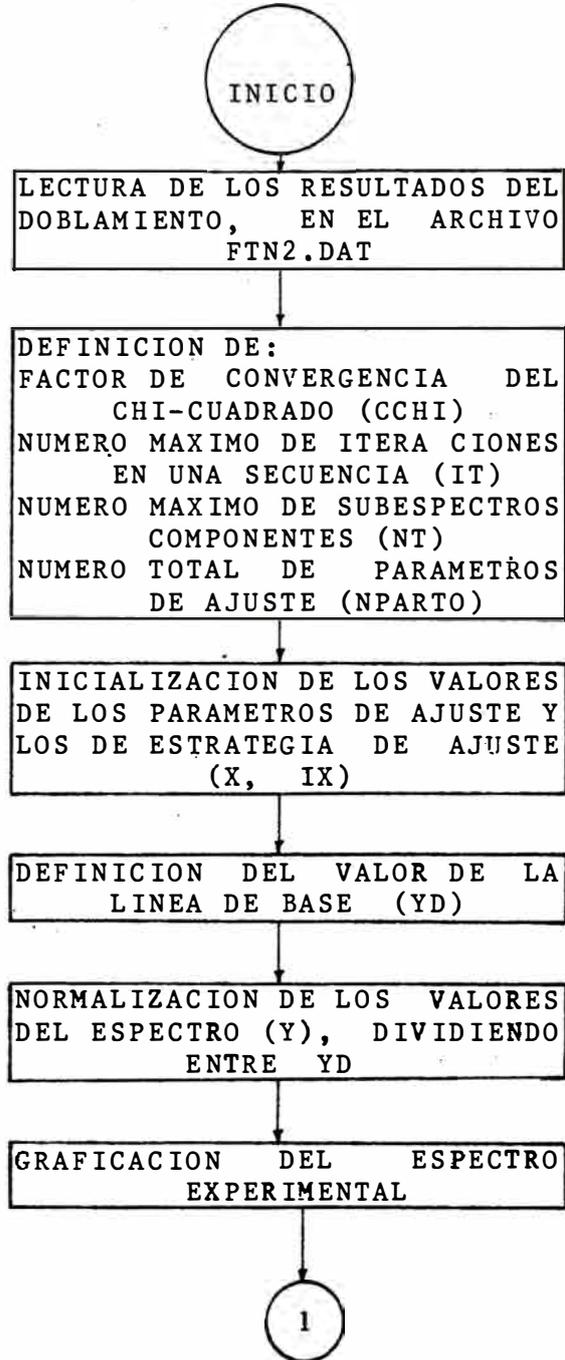
DOBLAMIENTO DEL ESPECTRO Y/O ASIGNACION DE  
VELOCIDADES A CADA CANAL (BAG)

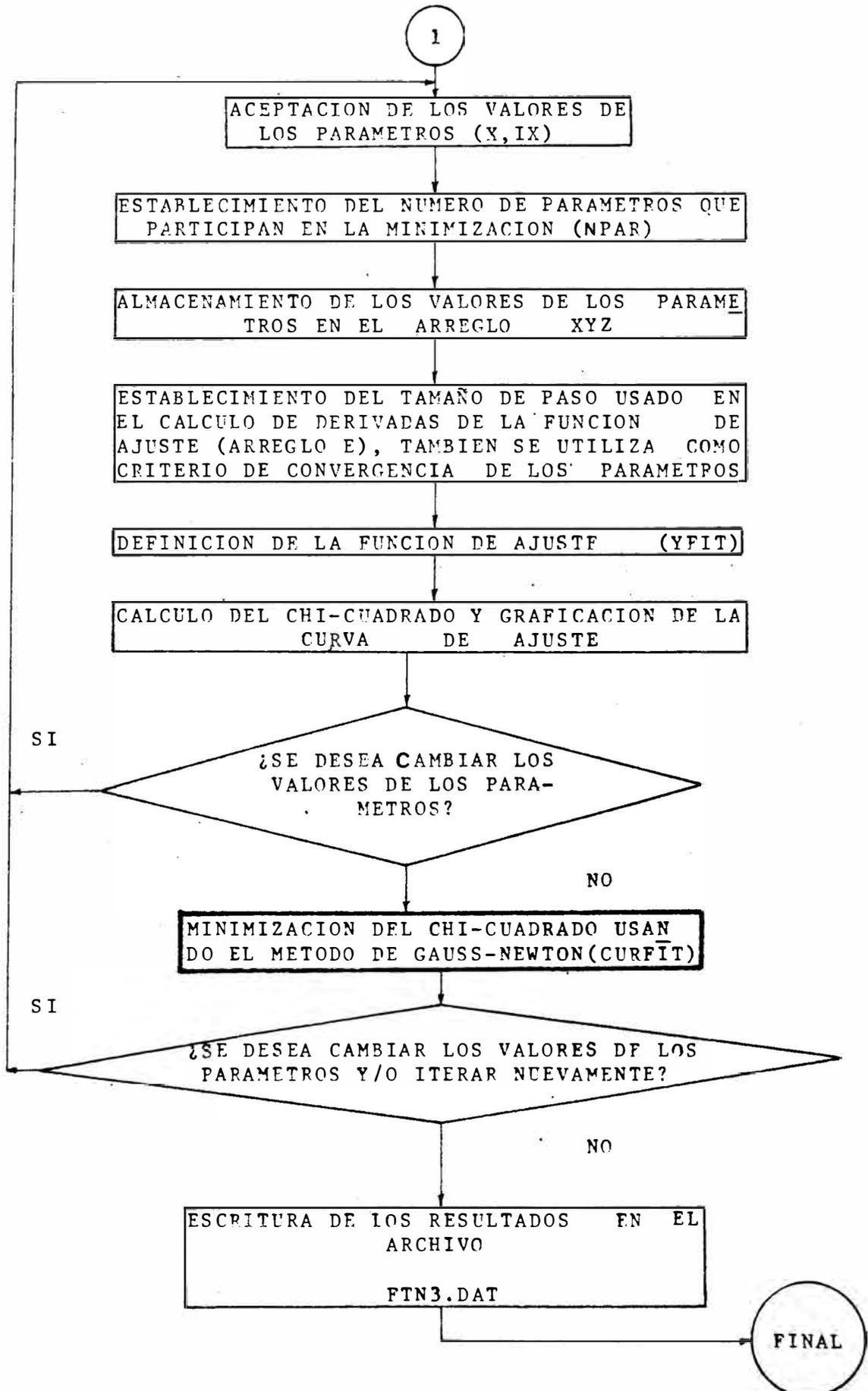




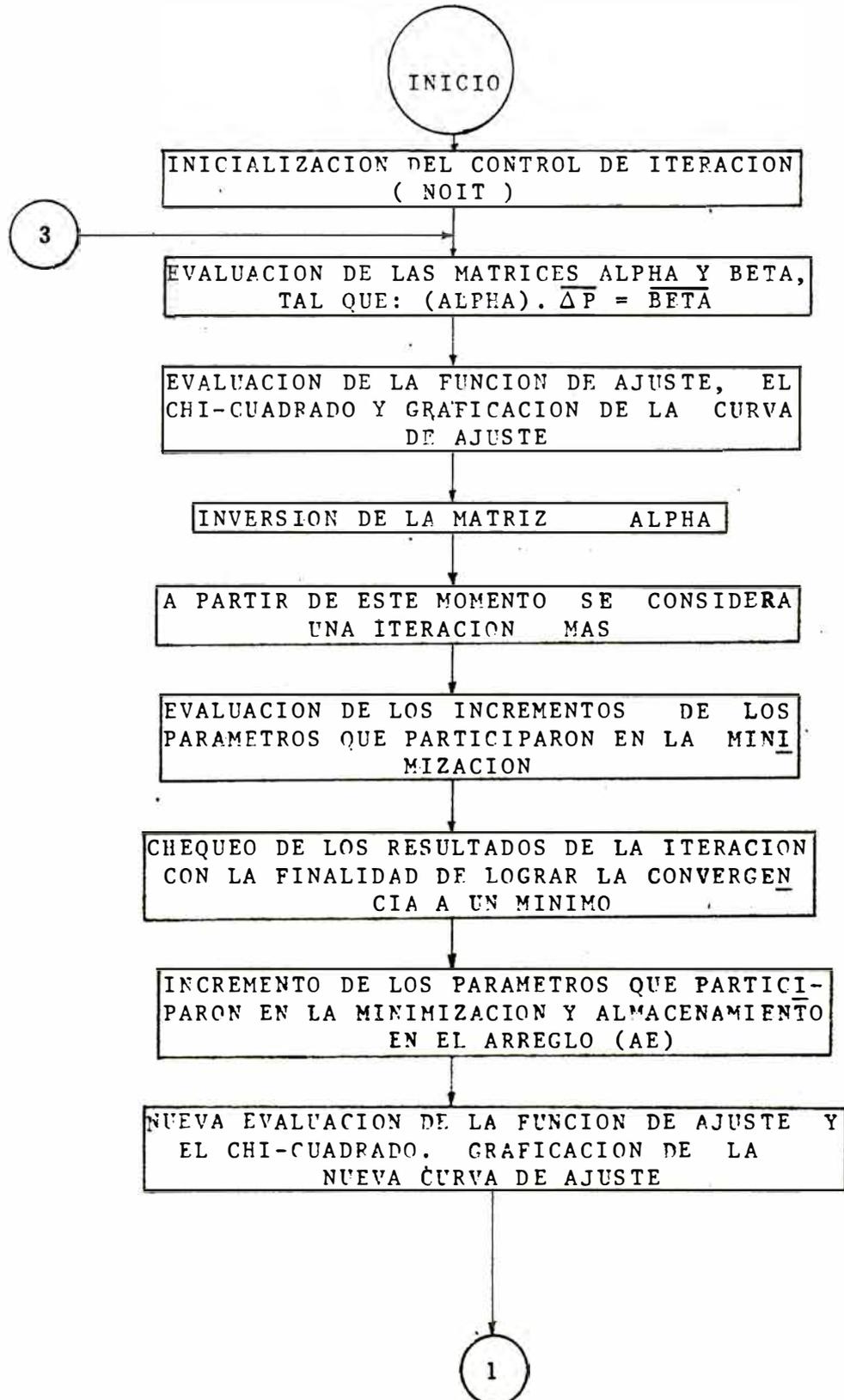


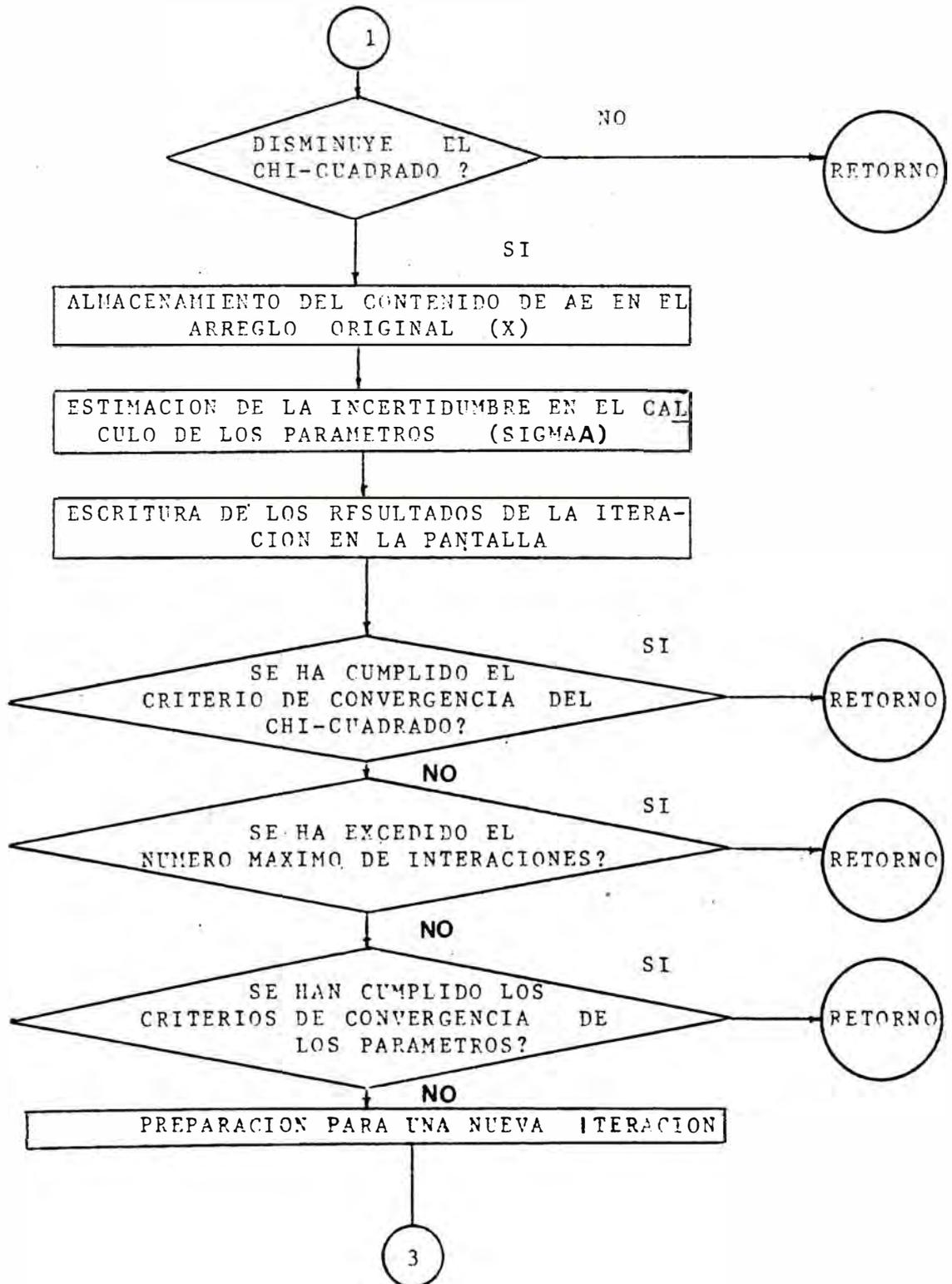
## DIAGRAMA DE BLOQUES DE MOSFIT



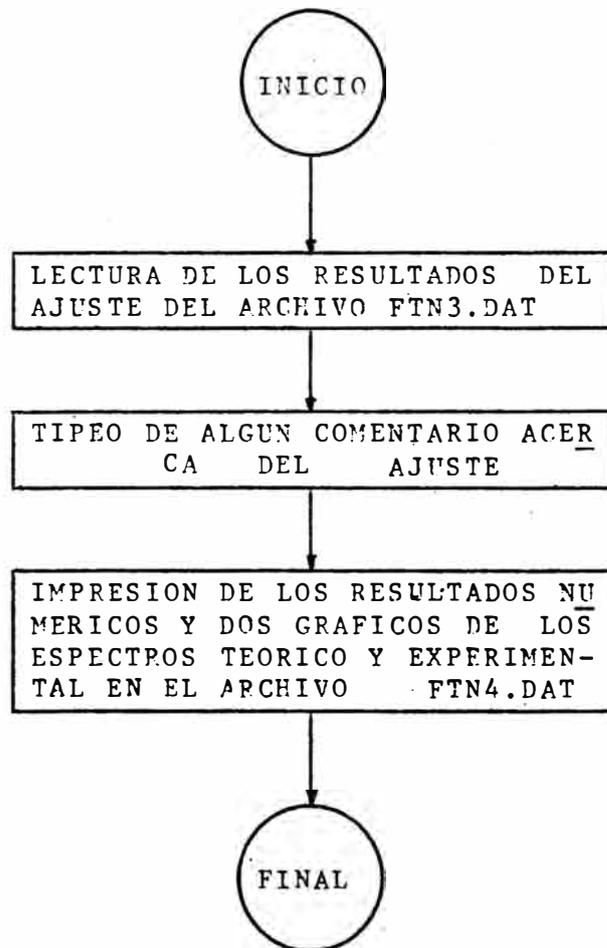


MINIMIZACION DEL CHI-CUADRADO USANDO EL  
METODO DE GAUSS-NEWTON (CURFIT)





## DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PPMOS



#### 4.5.- Datos de entrada.

El ingreso de datos es realizado en forma conversacional a través del terminal VT-55.

Los datos solicitados por MOSFLD son los siguientes:

- . El nombre del archivo en un diskette RT-11 con los datos del espectro que se desea analizar. Este tiene el subtítulo .MOS.
- . La velocidad máxima de la fuente Mössbauer, necesaria para calcular la velocidad asignada a cada canal.
- . La respuesta a la pregunta si se desea doblar el espectro, si es afirmativa permite la modificación de algún canal Mössbauer y del punto de doblez inicial.

Los datos requeridos por MOSFIT son:

- . Los valores de los parámetros de ajuste y el establecimiento de las ligaduras que definen la estrategia de ajuste. Por el carácter conversacional del Sistema, se pueden tipear nuevos valores de los parámetros y establecer una nueva estrategia al final de una secuencia de iteraciones, hasta obtener resultados satisfactorios.

Los datos solicitados por RESPLT son:

Una línea de comentarios (hasta 80 caracteres) acerca del espectro analizado.

Todos los datos numéricos son ingresados mediante un formato libre y separados por comas.

#### 4.6.- Resultados.

Los resultados finales contenidos en el archivo FTN4.DAT son los siguientes:

- . El punto final de doblez del espectro.
- . El valor final del chi-cuadrado reducido.
- . Los valores finales de los parámetros y sus incertidumbres.
- . La proporción de cada subspectro componente, si se ha ajustado un espectro complejo.

Además, en FTN4.DAT se muestran un gráfico del espectro experimental y de la curva de ajuste (espectro teórico) superpuestos.

#### 4.7. Aplicaciones de la Espectrometría Mössbauer.-

La Espectrometría Mössbauer puede ser aplicada a las Ciencias de la Tierra, en particular a la Mineralogía <sup>(16)</sup> debido a que el Hierro está presente en casi todos los minerales (es el cuarto elemento en presencia y representa el 5% de la masa de la corteza terrestre).

Esta aplicación tiene dos aspectos: un análisis -cuantitativo y otro cualitativo. El análisis cuantitativo implica el estudio de la muestra mineralógica con la finalidad de conocer sus minerales componentes. La información es complementada con aquella obtenida usando otras técnicas, tales como: la Microscopía Óptica que permite obtener una idea de la composición y conocer su morfología; la Difractometría -por rayos X, para conocer la composición; la Microscopía Electrónica, para reconocer los procesos de yuxtaposición e inclusión de minerales; la Activación por neutrones y la Espec-trometría de masas, para determinar los elementos presentes -en la muestra. La Espectrometría Mössbauer requiere que la muestra sea pulverizada o que esté en la forma de una capa monocrystalina.

El espectro obtenido a partir de una muestra mineralógica es un conjunto de subespectros componentes el cual es equivalente al conjunto de minerales presentes en la muestra. Este espectro es generalmente complejo (presenta valles superpuestos) y necesita de una estrategia adecuada de ajuste, concepto que será definido posteriormente, para hallar los parámetros Mössbauer. La comparación de los resultados del ajuste y los de la literatura nos posibilita determinar la composición de la muestra. Dos ejemplos de este tipo de análisis serán mostrados en 4.8.2, así como la estrategia de ajuste usada.

El análisis cualitativo es facilitado por el proceso de purificación de la muestra, que consiste en la separación de algunos minerales componentes y obtener por lo tanto un espectro más simple. En ciertos casos se puede sintetizar cristales, de algunos minerales, con tal pureza que nos permita obtener los valores típicos de los parámetros Mossbauer; este proceso también puede realizarse en el caso de minerales cuya composición no existe en la naturaleza.

Algunos aspectos del análisis cualitativo comprenden:

- La determinación de los estados estables de oxidación del ión Hierro:

- .  $\text{Fe}^{2+}$  (divalente)
- .  $\text{Fe}^{3+}$  (trivalente)

- La simetría del poliedro de coordinación:

- . Tetrahedral (cuatro vecinos)
- . Octahedral (seis vecinos)
- . Dodecahedral (doce vecinos)

(Ver figura 4-4).

Otros aspectos son la caracterización de la configuración electrónica y la información acerca de la estructura cristalina.

En el caso de una muestra mineralógica si se tiene una componente cuya presencia sea aproximadamente menor que 1%, no será detectada en el espectro debido al apantallamiento sufrido por la dispersión de los datos. Igualmente, si tenemos una muestra purificada no se notará la presencia de algunos átomos en estado de sustitución, defectos o impurezas a menos que su concentración sea aproximadamente mayor que 1%.

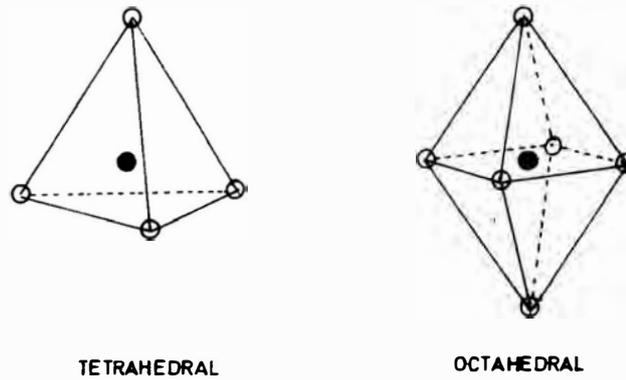


Fig. 4-4

Podemos establecer relaciones para los parámetros - hiperfinos con respecto a los estados de valencia y de coordinación:

$DI_{tet} <$	$DI_{oct} <$	$DI_{Dod}$
$SC_{tet} <$	$SC_{oct} <$	$SC_{Dod}$
$DI_{Fe^{3+}} <$	$DI_{Fe^{2+}}$	
$SC_{Fe^{2+}} <$	$SC_{Fe^{3+}}$	
$CH_{Fe^{2+}} <$	$CH_{Fe^{3+}}$	
$0.7 \text{ mm.s}^{-1} <$	$DI_{Fe^{2+}} <$	$1.5 \text{ mm.s}^{-1}$
$0.3 \text{ mm.s}^{-1} <$	$DI_{Fe^{3+}} <$	$.7 \text{ mm.s}^{-1}$

(17)

Posteriores trabajos tratarán más profundamente las aplicaciones de la Espectrometría Mossbauer a la Mineralogía.

#### 4.8 Ejemplos y discusión.-

Los efectos obtenidos se clasifican en dos tipos : los simples, que presentan una sola componente, y pueden ser de uno, dos o seis valles; y los complejos, que son una combinación de los primeros y presentan valles superpuestos.

##### 4.8.1 Espectros simples.-

El análisis cuantitativo en estos casos es directo. Los valores iniciales de los parámetros acerca de la posición de los valles (DI, SC, CH) son determinados "manualmente" usando (2.37, 2.38 y 2.44) e ingresados en la computadora.

La estrategia de ajuste establece los parámetros - que intervendrán libremente en este proceso (ligaduras). En estos casos todos intervienen libremente, desde el inicio del proceso, debido a que el espectro no presenta valles super - puestos.

Se ha determinado que los tiempos de ejecución por iteración para estos espectros varían linealmente con el número de parámetros libres en el proceso. Ver figura 4-5 y Tabla 4-1.

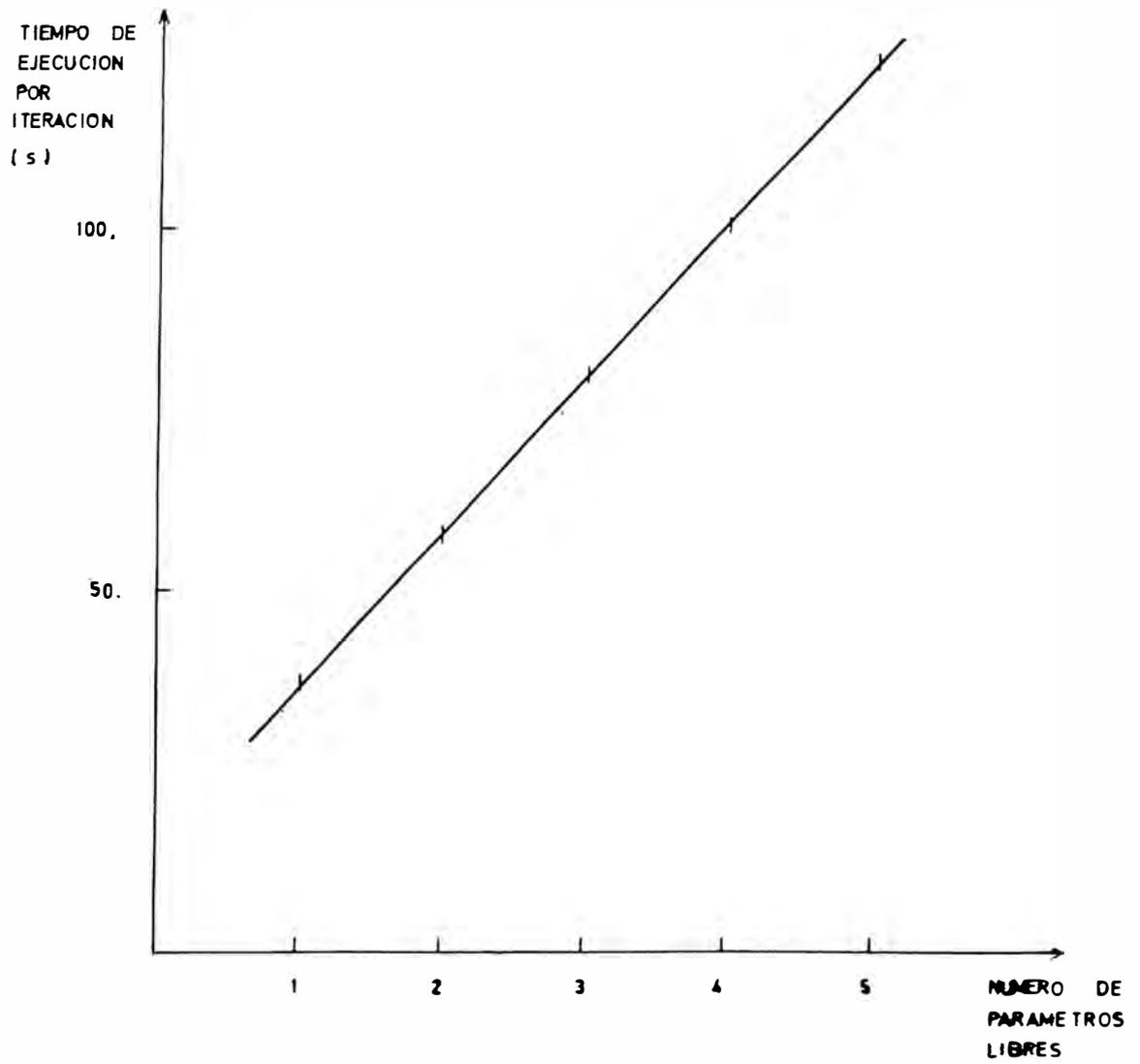


FIG. 4-5

Los resultados y su comparación con los de la literatura son mostrados en la Tabla 4-1. Los espectros experimentales y teóricos respectivos se observan en las figuras (4-6, 4-7 y 4-8).

#### 4.8.2 Espectros complejos.-

Se presentan dos ejemplos, uno de ellos (MAG241) fue obtenido a partir de una muestra mineralógica por el Prof. E. Torres en el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

La estrategia de ajuste en este caso fue diferente a la usada en los casos simples. La determinación "manual" de los parámetros condujo a varias hipótesis acerca de la posición exacta de los valles, motivado por la presencia de valles superpuestos. Una de ellas consistió en un conjunto de tres sextetos y un doblete. Primero, se dejaron libres los parámetros del doblete, para su ajuste. Posteriormente se fijaron estos para iniciar el ajuste de los parámetros de los sextetos: en las primeras etapas se ajustaron los DI, SC y CH (parámetros que definen la posición de cada valle), y luego los anchos de línea; las intensidades de línea participan siempre en forma libre.

Finalmente se dejan libres todos los parámetros, incluyendo los del doblete para culminar el proceso. Un diagrama típico de esta estrategia es mostrado en la Tabla 4-2. El proceso es lento; pero permite llegar a una solución físicamente aceptable. Se debe anotar que la rapidez del ajuste disminuye cuando más nos acercamos al resultado óptimo (en el que las diferencias entre espectros teórico y experimental son mínimas, esto es,  $\chi^2$  mínimo).

Nombre del Espectro	Naturalidad de la muestra	Velocidad máxima / (mms <sup>-1</sup> )	Fig.	Fuente	DI (Fuente) / (mms <sup>-1</sup> )	DI(Fe) / (mms <sup>-1</sup> )	W / (mms <sup>-1</sup> )	SC / (mms <sup>-1</sup> )	CH / (ke <sub>e</sub> )	τ / (s)	χ <sup>2</sup>	Ref.
SS230	Acero inoxidable	6.	4-6	Co <sup>57</sup> /Pd	-.31	-.12	.47	-	-	100	3.73	-
	Acero inoxidable.	-	-	-	-	-.09	-	-	-	-	-	17
PIR02	Pirita	2.	4-7	Co <sup>57</sup> /Rh	.19	.30	.31	.59	-	122	.97	-
	Pirita	-	-	-	-	.314	-	.614	-	-	-	17
CAL003	Calibración Fierro	6.45	4-8	Co <sup>57</sup> /Rh	-.12	-.01	.28	.054	329.5	122	3.05	-
	-	-	-	-	-.11	0.00	-	-	330.00	-	-	17

TABLA 4-1

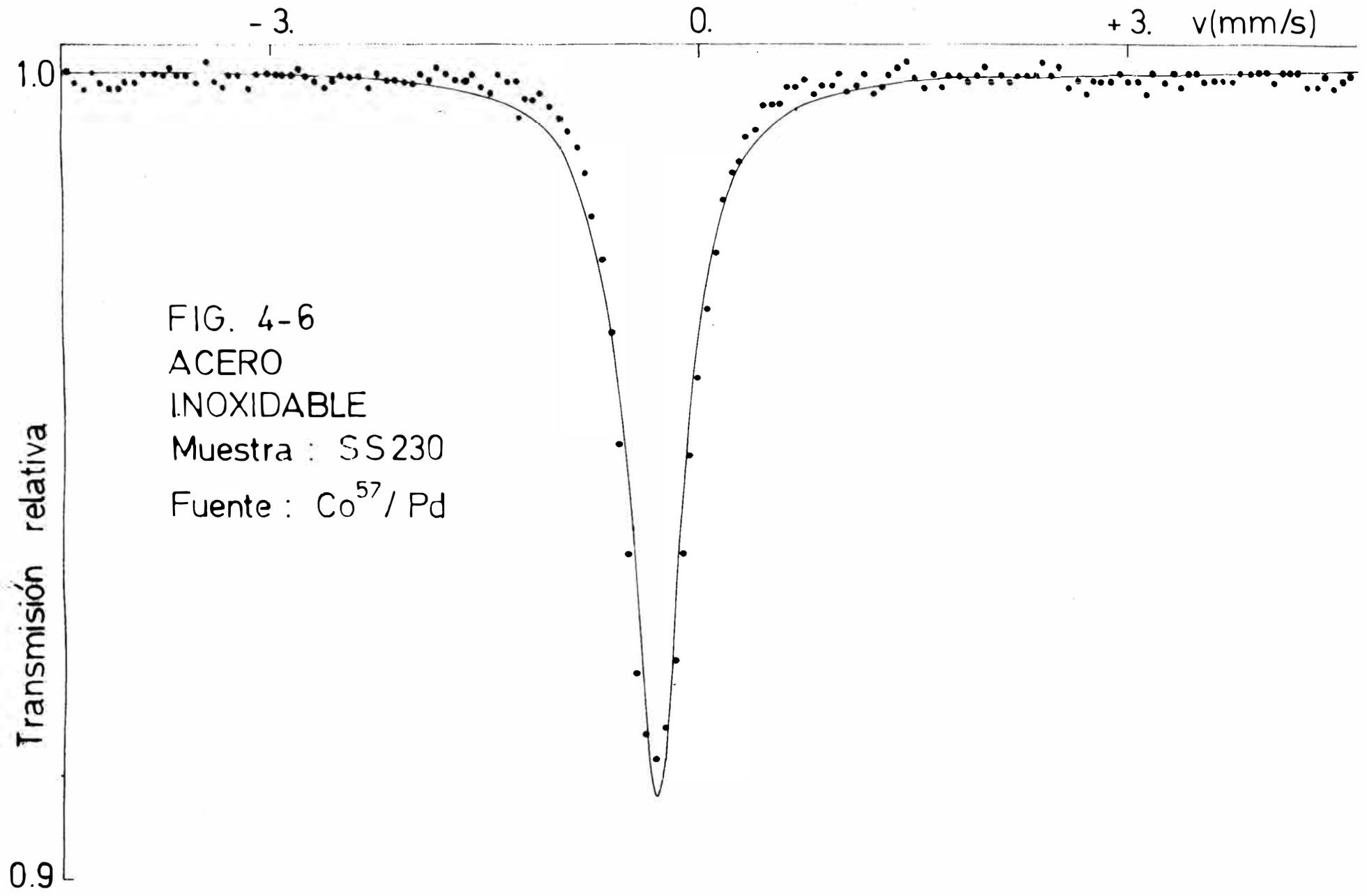
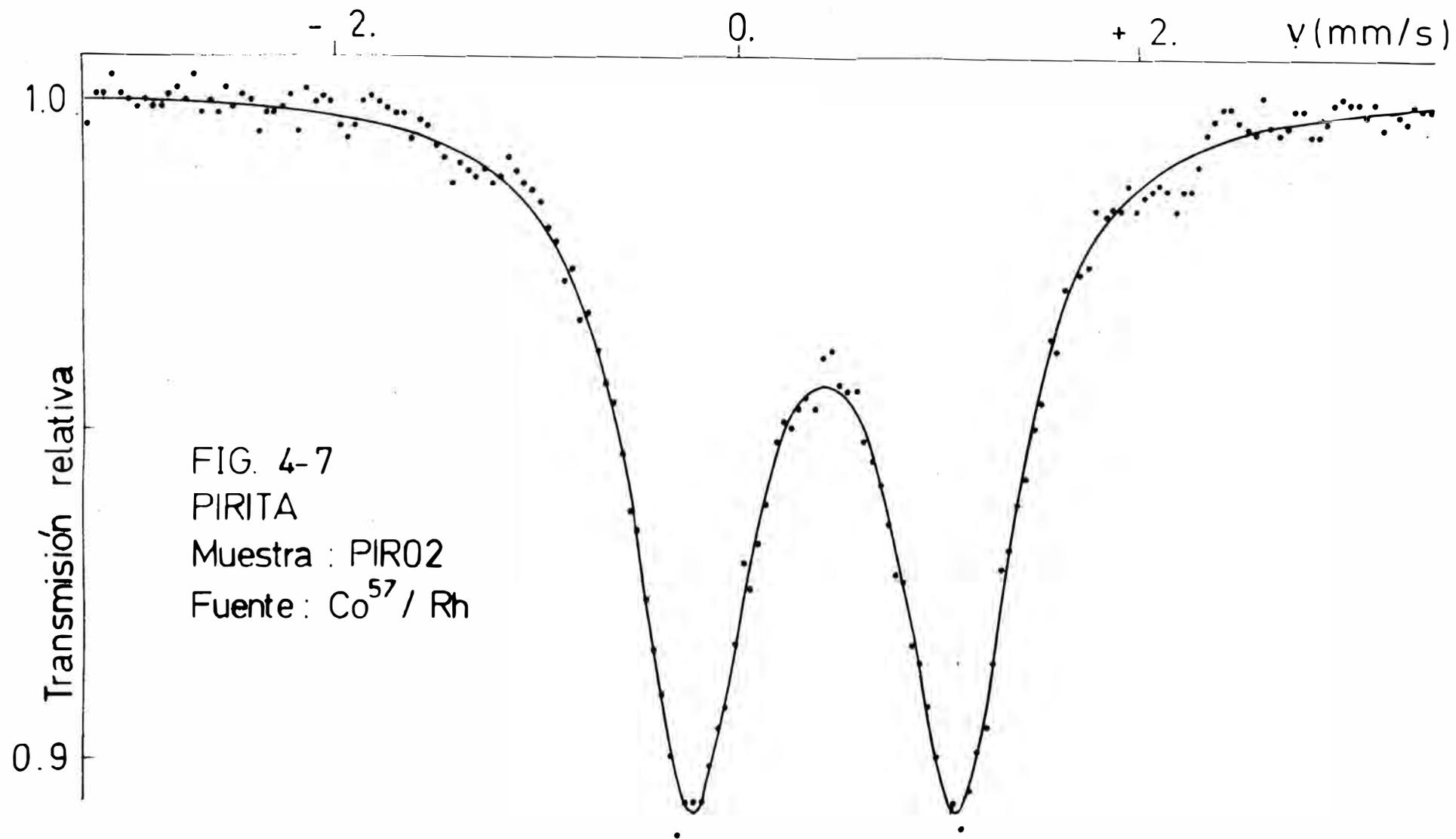


FIG. 4-6  
ACERO  
INOXIDABLE  
Muestra : SS230  
Fuente : Co<sup>57</sup> / Pd



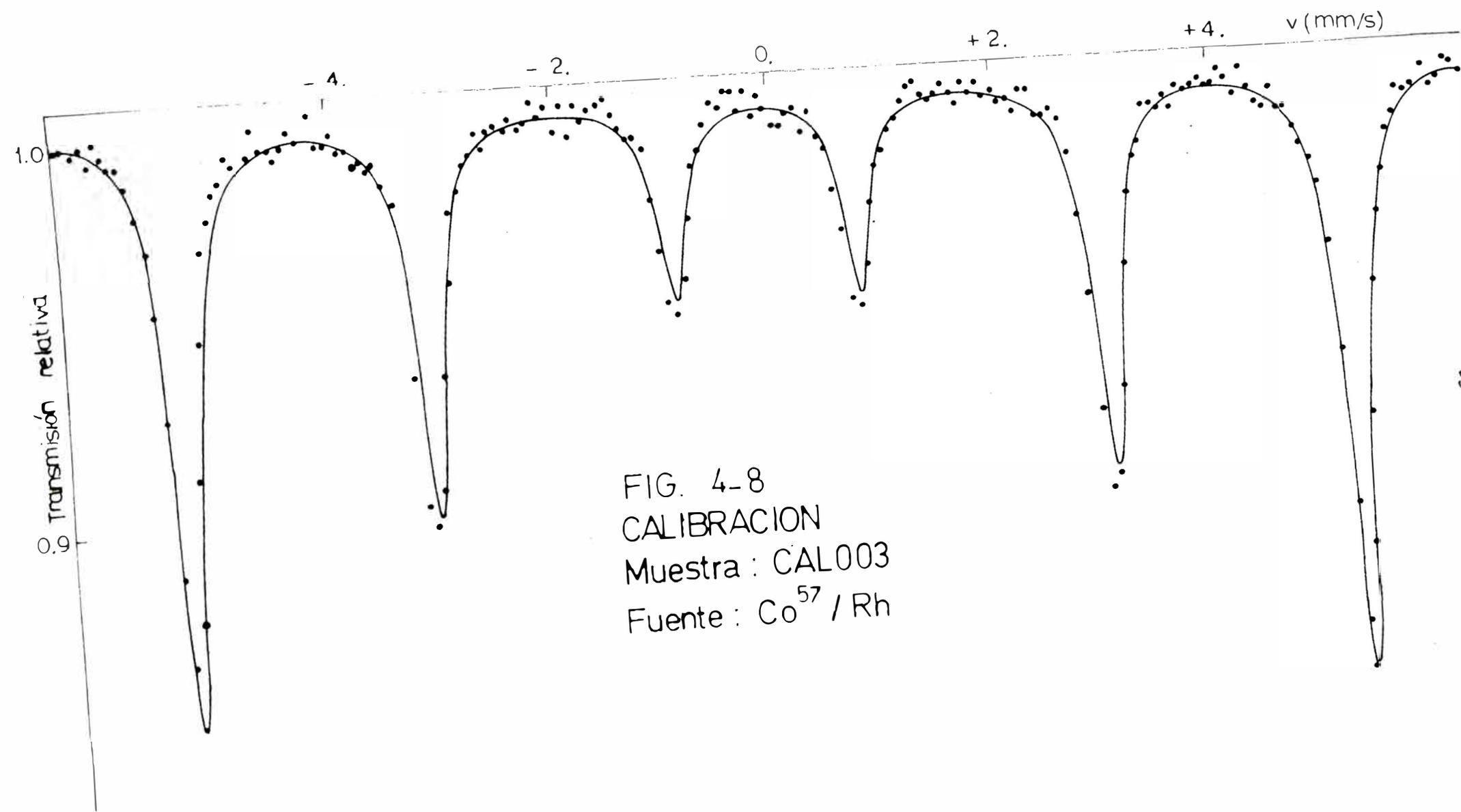


FIG. 4-8  
CALIBRACION  
Muestra : CAL003  
Fuente : Co<sup>57</sup> / Rh

Si aplicamos varias hipótesis de ajuste a un mismo espectro, será aceptada aquella que conduce al menor valor del Chicuadrado. En el caso de obtener dos soluciones del ajuste cuyos chicuadrados son muy similares, tenemos que utilizar los criterios físicos (valores de los parámetros hiperfinos, comportamiento de estos con la temperatura, ...) para elegir la solución físicamente correcta.

Etapa	DI	SC	CH	W	I
1	0	0	0	0	x
2	x	0	0	0	x
3	0	0	x	0	x
4	x	0	x	0	x
5	0	x	0	0	x
6	x	x	x	0	x
7	x	x	x	x	x

0 = parámetro fijo

x = parámetro libre

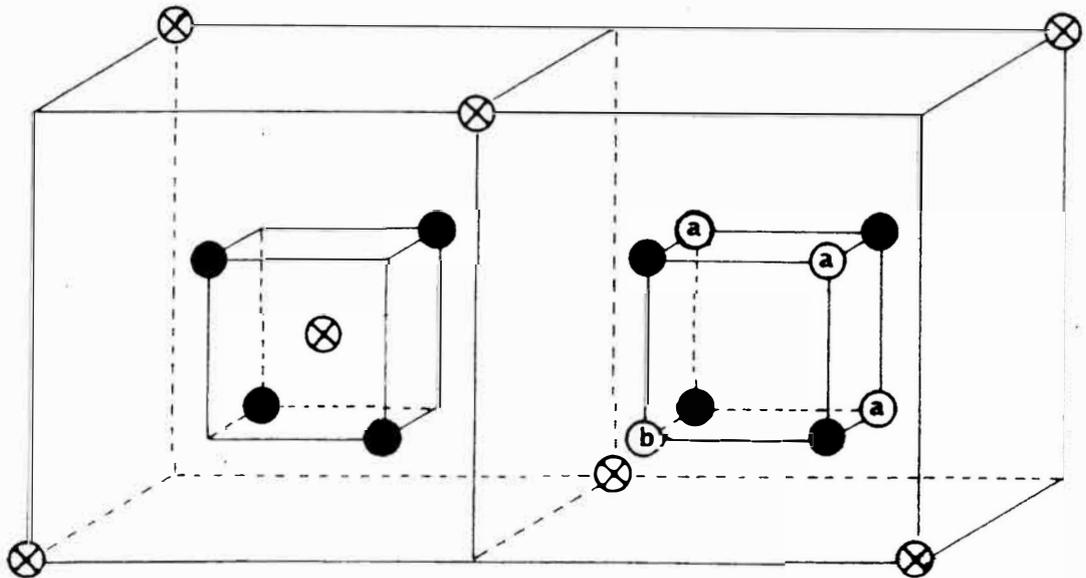
TABLA 4-2

Los resultados se muestran en las Tablas 4-3 y 4-4 y los espectros experimental y teórico en las figuras 4-9 y 4-10.

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) cuyo grupo cristalográfico es  $Fd3m$  ha sido estudiada por diversos grupos, utilizando la Espectrometría Mossbauer (18,19). Los átomos de Hierro ocupan dos sitios diferentes a temperatura ambiente:

- . Sitio A (con coordinación tetrahédrica)
- . Sitio B (con coordinación octahédrica)

en la proporción 1:2. (ver fig 4-11)



- IONES DE OXIGENO
- ⊗ POSICION (A) TETRAHEDRAL
- POSICION (B) OCTAHEDRAL

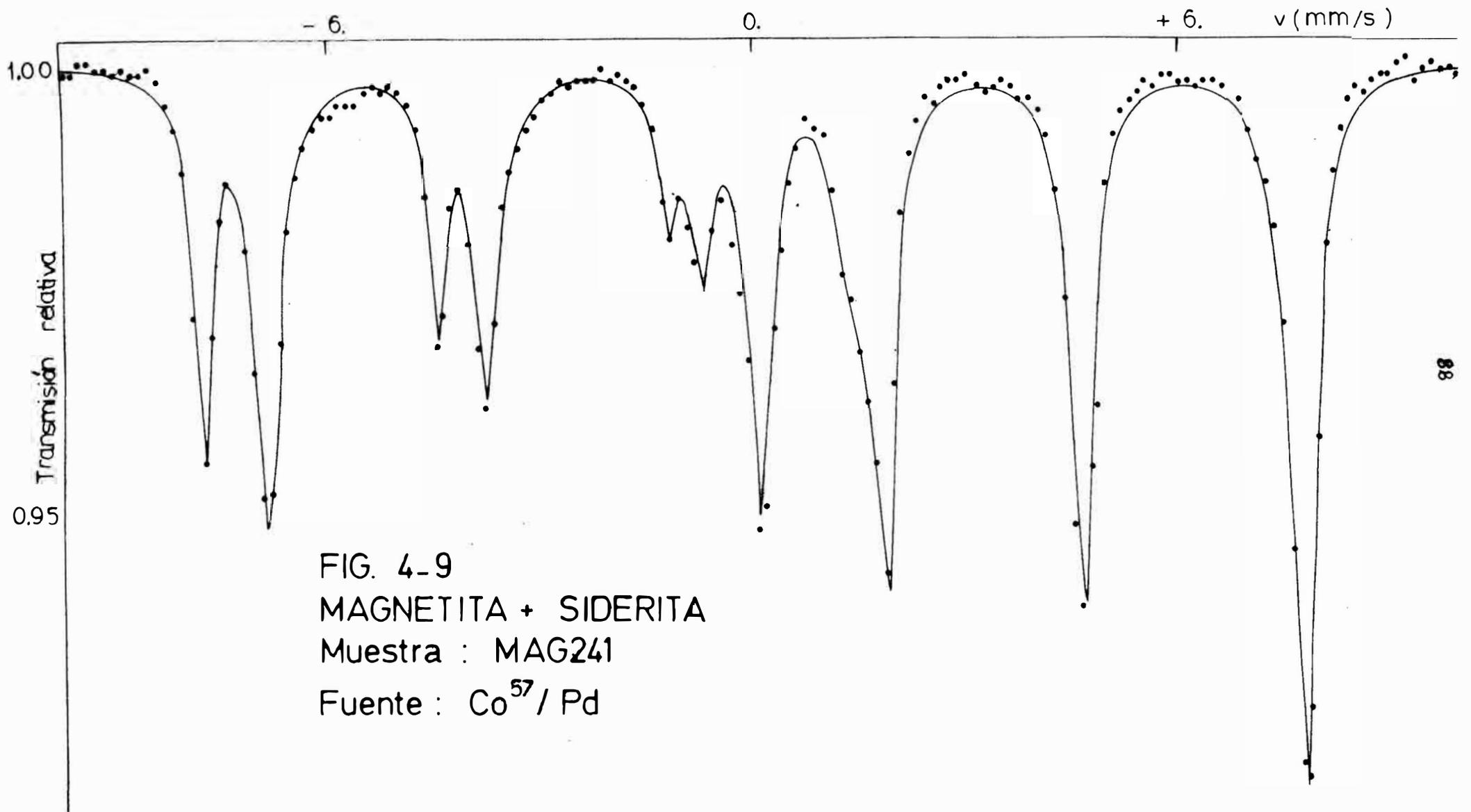
FIG. 4-11

Nombre del Espectro	Naturaleza de la muestra	Velocidad máxima / (mms <sup>-1</sup> )	Fig.	Fuente	DI (Fuente) / (mms <sup>-1</sup> )	DI (Fe) / (mms <sup>-1</sup> )	W / (mms <sup>-1</sup> )	SC / (mms <sup>-1</sup> )	CH / (kOe)	Proporción	$\chi^2$	Ref.
MAG241	Magnetita	12	4-9	Co <sup>57</sup> /Pd	.118	.303	.29	.010	483.4	27%	12.	-
						.27			489.			18,19
					.45	.64	.42	.05	447.5	39%		-
						.63			446.			18,19
	.51				.70	.23	.05	456.4	13%	-		
				.63				457.			18,19	
	Siderita				1.03	1.21	.38	1.76		22%		-
						1.24		1.80				20

TABLA 4-3

Nombre del Espectro	Naturalidad de la muestra	Velocidad máxima / (mms <sup>-1</sup> )	Fig.	Fuente	DI (Fuente) / (mms <sup>-1</sup> )	DI (Fe) / (mms <sup>-1</sup> )	W / (mms <sup>-1</sup> )	SC / (mms <sup>-1</sup> )	CH / (kOe)	Proporción	X <sup>2</sup>	Ref.
MAG250	Magnetita	10.	4-10	Co <sup>57</sup> /Pd	.07 <sub>6</sub>	.26 <sub>1</sub>	.25 <sub>8</sub>	-.03 <sub>5</sub>	486.8	33.3	5.	-
						.27			489.	1/3		18,19
					.50 <sub>4</sub>	.68 <sub>9</sub>	.26 <sub>4</sub>	.01 <sub>2</sub>	465.2	32.2		-
						.63			457.	1/3		18,19
					.48 <sub>4</sub>	.66 <sub>9</sub>	.28 <sub>4</sub>	.01 <sub>9</sub>	453.4	34.6		-
						.63			446.	1/3		18,19

TABLA 4-4



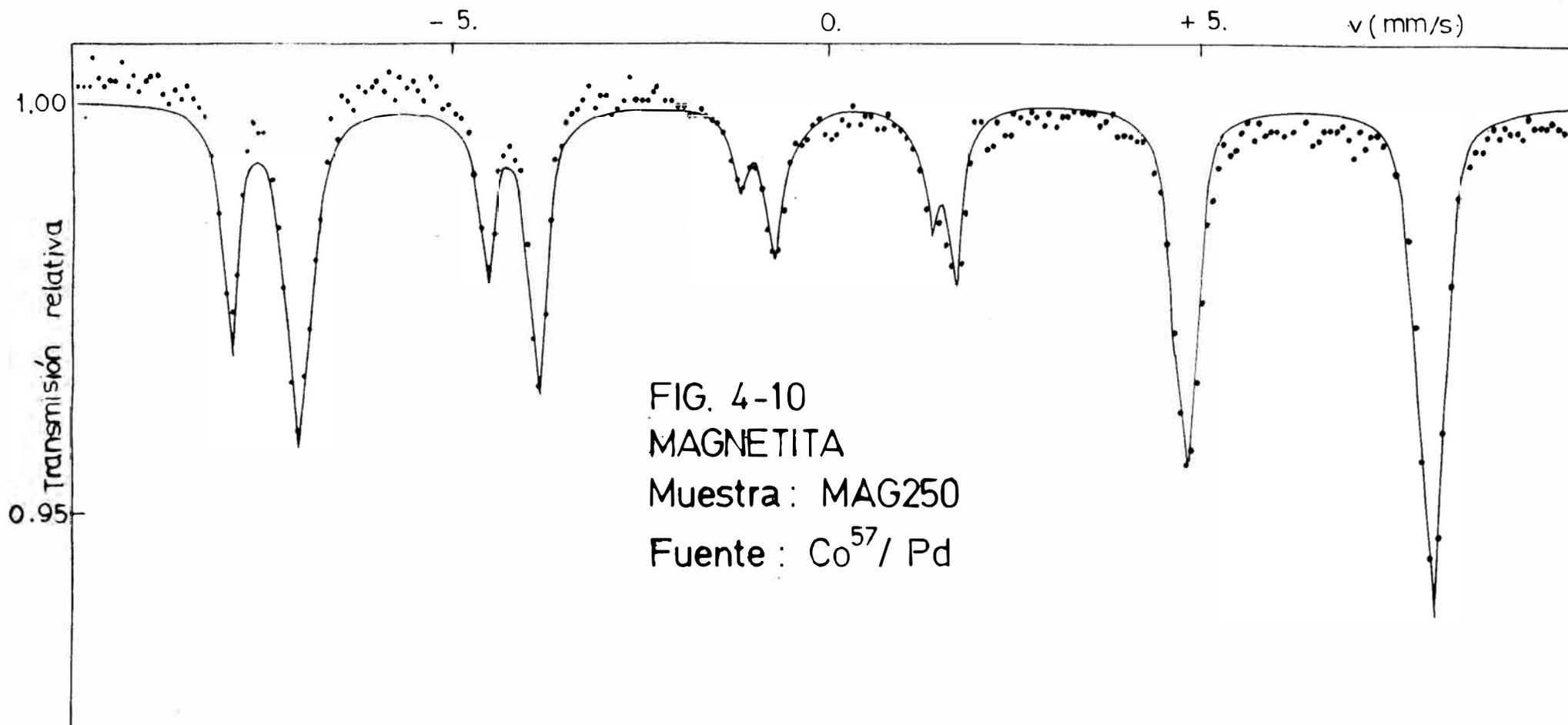


FIG. 4-10  
MAGNETITA  
Muestra : MAG250  
Fuente :  $\text{Co}^{57} / \text{Pd}$

El espectro obtenido para una magnetita purificada (MAG250) da cuenta de una estructura magnéticamente ordenada (dos sextetos, uno de ellos tiene valles ensanchados). El análisis de este espectro en la computadora muestra tres sextetos que se ajustan al espectro experimental y permiten identificar cada sitio. De esta manera podemos ver que tenemos dos sitios  $\text{Fe}^{3+}$  y un sitio  $\text{Fe}^{2+}$ , esta estructura es denominada espinela,  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$  y los parámetros obtenidos son parecidos a los de la literatura (ver Tabla 4-4).

Por otro lado, la proporción de cada una de las componentes - refleja muy bien la probabilidad de encontrar los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en un número dos veces mayor que los iones  $\text{Fe}^{2+}$ .

La muestra mineralógica estudiada es un compuesto - de magnetita y siderita. La siderita, cuya estructura cristalográfica es romboédrica, es un carbonato de Hierro ( $\text{FeCO}_3$ ) (17) que a temperatura ambiente no tiene una estructura magnética ordenada y se presenta bajo la forma de un doblete en el espectro.

#### 4.9 Fuentes de error en la determinación de los parámetros.-

Las principales fuentes de error son debidas a las condiciones experimentales y son:

- la desviación de la escala de velocidades del movimiento de la fuente,
- el efecto "coseno  $\theta$ ", debido a la disposición geométrica de la fuente, el absorbente y el detector,
- la dispersión de los datos.

Al realizar una experiencia en Espectrometría Mossbauer se necesita establecer la velocidad Doppler de la fuente ( $V_{\text{max}}$ ), eventualmente ocurre una variación sobre ésta debido a causas mecánica-electrónicas. Por lo tanto es necesario estimar esta variación tomando un espectro de una muestra patrón antes y/o después de la experiencia en cuestión.

Este proceso nos permite hacer la calibración de la velocidad de la fuente.

Comúnmente se utiliza una muestra de Fierro metálico ( $CH = 330\text{kOe}$  a temperatura ambiente) como patrón. También son usados: el nitroprusiato sódico y hematita y acero inoxidable. Presentamos un ejemplo de calibración: si se obtiene un espectro de una muestra A tomado con velocidad máxima  $v_{\text{exp}}^A$  y de una muestra patrón (Fierro metálico) con velocidad  $v_{\text{exp}}^F$ , tenemos:

$$v_{\text{exp}}^F = \frac{330}{CH^F} v_{\text{exp}}^F$$

donde:

$$v_{\text{real}}^F = \text{Velocidad real para obtener el espectro de la muestra patrón}$$

$$CH^F = \text{campo magnético de la muestra patrón obtenido en condiciones experimentales}$$

y, la velocidad real para obtener el espectro de la muestra A es:

$$v_{\text{real}}^A = v_{\text{real}}^F \times \frac{v_{\text{exp}}^A}{v_{\text{exp}}^F} = \frac{330}{CH^F} \times v_{\text{exp}}^A \quad \text{porque}$$

las variaciones del campo magnético son independientes de la velocidad.

Otra fuente de error es el efecto "coseno  $\theta$ ". Debido al ángulo sólido entre la fuente y el detector los rayos gamma pueden ser emitidos con un ángulo relativo a la dirección del movimiento de la fuente, aparece así un rango de componentes para la velocidad  $V$  de emisión y entonces la radiación no es monoenergética. Como consecuencia aparece un ensanchamiento de los valles, y aún pueden ocurrir formas de valles no simétricos. Ver figura 4-12

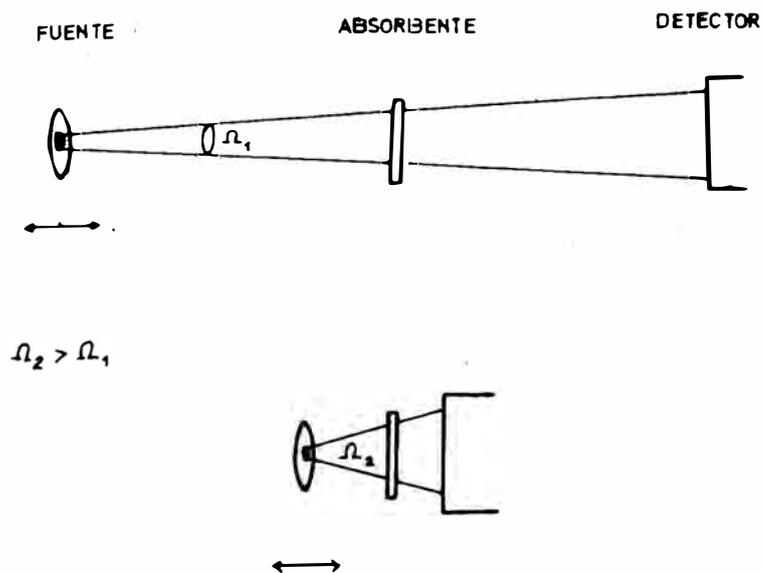


FIG. 4-12

En Física Nuclear, donde los experimentos son principalmente de conteos, las medidas fluctúan de observación en observación, estas fluctuaciones (dispersión de los datos) son

denominadas estadísticas y como consecuencia la incertidumbre debida a estas es:

$$\sigma = \sqrt{y}$$

donde  $y$  es el conteo en un punto dado. Así, si tenemos un conteo  $y = 10^6$ , su incertidumbre estadística es  $\sigma = 10^3$  y el error relativo es  $10^{-3}$ .

Hemos visto tres fuentes de errores en la determinación de parámetros Mössbauer, el primero puede corregirse mediante la calibración de la velocidad; el segundo, puede aliviarse usando una disposición adecuada de fuente, muestra y detector; la tercera fuente puede disminuirse con un mayor tiempo de conteo..

## CONCLUSIONES

El objetivo original de la tesis ha sido instalar un programa de ajuste de espectros Mössbauer en la microcomputadora PDP11-V03. El principal inconveniente para ello es la limitación de memoria principal (64 kbytes), lo que nos obliga a adaptar los programas de computación estándar concebidos para computadoras grandes. Este programa es utilizado en el análisis de espectros de calibración, de muestras de arcillas (cerámicas arqueológicas), de minerales y será utilizado para estudios especializados en Metalurgia Física (particularmente corrosión); y donde todas las muestras contienen hierro.

Las características esenciales de la adaptación que hemos realizado son las siguientes:

1. La más saltante es su carácter conversacional lo que permite controlar la estrategia de ajuste, la cual consiste en mantener constante un grupo de parámetros y permitir que varíe solo el grupo restante, con la finalidad de acelerar el proceso de ajuste. En particular, esto es necesario en el caso de espectros complejos.
2. Hemos ajustado los siguientes espectros: a) acero inoxidable, b) nitroprusiato sódico, c) hierro metálico y d) minerales, como pirita, marmatitas peruana y yugoeslava, magnetita, hematita, todos ellos obtenidos a partir

de muestras en las que el ión fierro presenta simetría a  
xial y que están en la forma de polvo.

3. Nuestro programa tiene las siguientes limitaciones, debi  
das a falta de memoria principal: no está adaptado al es  
tudio de espectros de monocristales, ni tampoco al de mo  
dificaciones del espectro como consecuencia de cambios en  
la geometría del experimento (variaciones del ángulo en-  
tre el haz  $\gamma$  y el plano de la muestra), o modificacion  
es del espectro debido a la presencia de un campo magné-  
tico externo.
4. Una limitación del presente programa es que la función de  
ajuste está particularizada a la radiación del  $Fe^{57}$ . Para  
otra radiación, deben introducirse cambios en la función  
de ajuste. En este sentido, presenta menor versatilidad  
que los programas basados en modelos teóricos (hamiltonia  
no).
5. Este programa puede ser extendido, si se aumenta la memo  
ria principal, para hacer estudios de dependencia angular  
en espectros asimétricos , también puede aumentar  
se el número de componentes del espectro e incluir distri  
buciones de parámetros hiperfinos.

El programa de ajuste instalado satisface las nece  
sidades inmediatas de análisis de espectros Mössbauer de -  
nuestro laboratorio.

## APENDICE I

Visualización geométrica del método de ajuste por mínimos cuadrados para el caso de un espectro Mössbauer de un solo valle.

Presentamos las formas geométricas correspondientes a la función  $\chi^2$  y el método de ajuste por mínimos cuadrados:

A la función  $\chi^2$ :

$$\chi^2(x_i; a_j) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ y_i - f(x_i; a_j) \right]^2 \right\} \quad (\text{A-I-1})$$

le corresponde una hipersuperficie en el espacio de los parámetros (de dimensión  $(n+1)$ , siendo  $n$  el número de parámetros). Si consideramos un espectro  $\{y_i / i=1, N\}$  de un solo valle y además fijamos los parámetros de ancho de línea ( $w_0$ ) y línea de base ( $b_0$ ) tenemos que:

$$f(x_i; DI, I) = b_0 \left( 1 - \frac{I}{4 \left( \frac{x_i - DI}{w_0} \right)^2 + 1} \right) \quad (\text{A-I-2})$$

$$\chi^2(x_i; DI, I) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ y_i - f(x_i; DI, I) \right]^2 \right\} \quad (\text{A-I-3})$$

o sea que la representación geométrica del  $\chi^2$  es una superficie en el espacio tridimensional, obsérvese por ejemplo las figuras A-1 y A-2 y la presencia de un mínimo.

También puede deducirse la siguiente interpretación del método: si partimos del punto inicial (A), este caerá sucesivamente a 1, 2 y 3; este último es el de menor valor  $\chi^2$

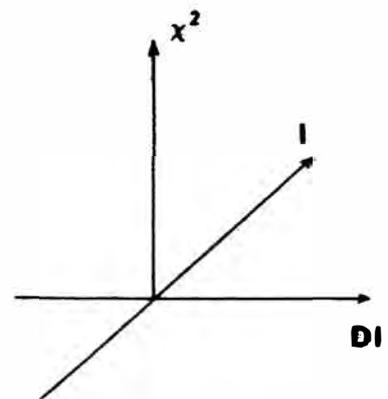
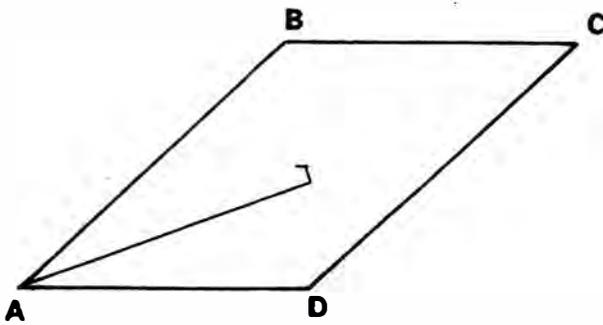
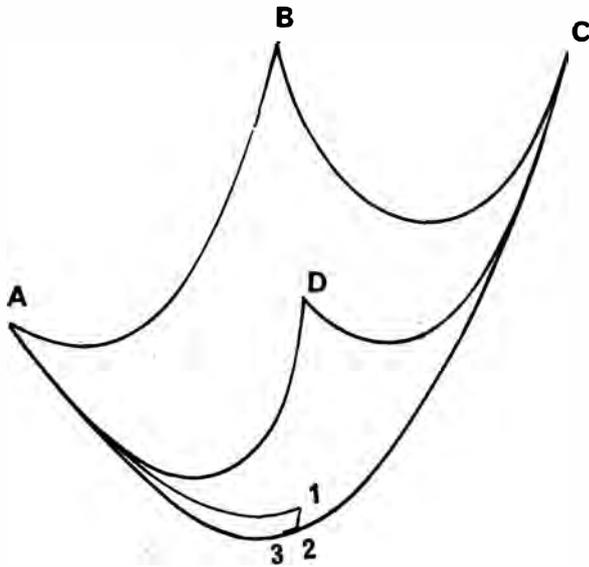


FIG. A-1. Superficie Chi-cuadrado correspondiente al proceso de ajuste de un espectro de un solo valle

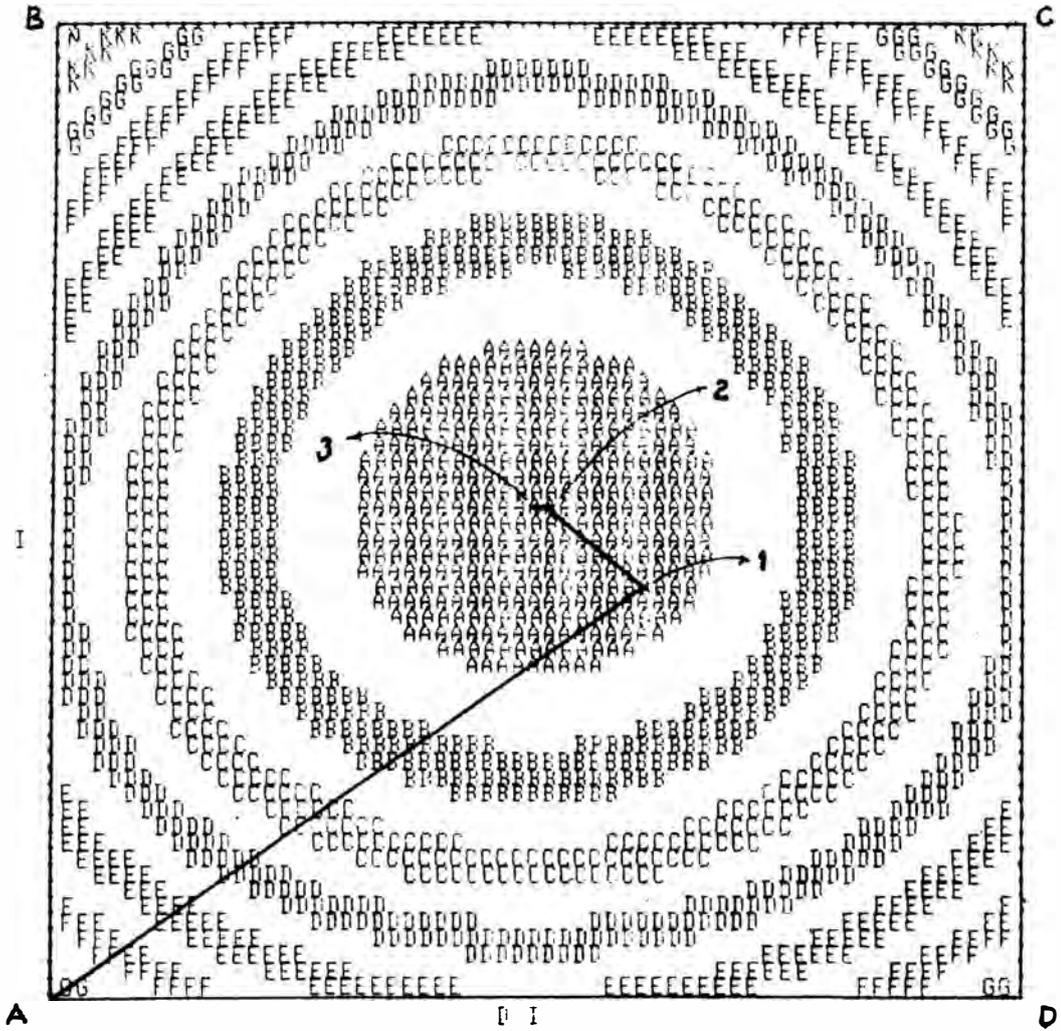


FIG. A-2 Curvas de nivel correspondiente a la fig. A-1

Presentamos los valores numéricos de  $DI$ ,  $I$ ,  $\chi^2$ , así como el valor constante  $W_0$

$$W_0 = .4674 \text{ mms}^{-1}$$

Punto	Iteración	$DI(\text{mms}^{-1})$	$I$	$\chi^2$
A(inicial)	0	-.4038	.0052	58.3990
1	1	-.2840	.0071	6.4711
2	2	-.3096	.0074	3.7398
3	3	-.3107	.0074	3.7318

El dominio utilizado en los gráficos A-1 y A-2 está dado por:

$$DI \in [-.4039, -.2175]$$

$$I \in [-.0052, .0096]$$

(A-I-4)

## APENDICE II

## LA RUTINA PLOT55

La rutina PLOT55<sup>(15)</sup> es una unidad de soporte para utilizarla con un terminal alfa-numérico y gráfico VT-55, y está incluida en la Biblioteca de Subrutinas LSILIB dentro del diskette del Sistema Operativo RT-11.

Por ejemplo, PLOT55 nos permite graficar la curva correspondiente a la siguiente función:

$$R = \{(x_i, y_i), /i = 1, N\} \quad (A-II-1)$$

tal que  $N \leq 512$ .

Presentamos como ejemplo el programa EJPLOT escrito en lenguaje FORTRAN y almacenado en el archivo EJPLOT.FOR, este programa grafica una curva lorentziana con el apoyo de PLOT-55.

Vamos a describir algunos detalles de este programa: Entre las sentencias 100 y 200 definimos los datos necesarios para establecer la ubicación de la curva a graficar. El ciclo 10 se utiliza para definir la función lorentziana. En el ciclo 20 determinamos los valores máximo y mínimo de la función, para luego determinar la ubicación y amplitud del gráfico. La subrutina CLEAN muestra otro uso combinado de PLOT-55, este consiste en limpiar la pantalla de todos los caracteres alfanuméricos y colocar el cursores en un punto dado. PLOT55 (2,99,0) activa la posibilidad de graficar sobre la VT-55. Se pueden mostrar dos gráficos en el terminal y mediante PLOT55 (1,0) se elige uno. PLOT55 (3, I-1,K) grafica la curva punto a punto dentro del lazo 40. PLOT55 (2, 512,1) borra el gráfico de la pantalla y desactiva la posibilidad de graficación.

Para desarrollar el programa seguimos los siguientes pasos(21)

- . Colocar el diskette del usuario en la unidad RX/11 (ranura 1).
- . Editar el programa en el archivo EJPLO.T.FOR de la siguiente manera:

```
.R EDIT <CR>
*EWEJPLO.T.FOR$$
*I
( Escribir las sentencias)
*$$
*EX
```

Compilar el programa fuente antes escrito:

```
.R FORTRA <CR>
*EJPLO.T=EJPLO.T <CR>
* ^C (CTRL/C para salir del compilador
FORTRAN)
```

Crear el archivo EJPLO.T.SAV mediante el enlace del archivo EJPLO.T.OBJ, resultante de la compilación; el archivo FORLIB.OBJ, usando la clave /F; y el archivo LSILIB.OBJ, que contiene la subrutina PLOT55.

```
.R LINK <CR>
*EJPLO.T=EJPLO.T,SY:LSILIB/F <CR>
* ^ C (CTRL/C para salir del enlazador)
```

Ahora el usuario tiene el archivo EJPLO.T.SAV que se ejecuta de la siguiente manera:

```
.RUN EJPLOT < CR >
```

Mayor información acerca del desarrollo de programas en FORTRAN y del uso de la rutina PLOT55 se puede encontrar en los manuales del Sistema PDP11V03.

Incluimos también un listado del programa fuente EJPLOT.

FORTRAN IV V01C-03A

PAGE 001

```

0001 PROGRAM EJPL0T
      C PLOTEO DE UNA CURVA LORENTZIANA
0002 DIMENSION Y(512)
0003 100 ITOP = 16
0004 IBASE = (24-ITOP)*10
0005 GRFAMP = 235-IBASE
0006 NY = 400
0007 RIN = 20.
0008 POS = 200.
0009 200 ANC = 3.
0010 X = 0.
      C DEFINICION DE LA FUNCION
0011 DO 10 I=1,NY
0012 Y(I) = 0.
0013 X = X+1.
0014 Y(I) = Y(I)+RIN/(1.+(X-POS)/ANC)**2)
0015 10 CONTINUE
      C DETERMINAR EL MAXIMO Y EL MINIMO DE LA FUNCION
0016 I=1
0017 YMIN = Y(I)
0018 YMAX = YMIN
0019 IYMIN = I
0020 IYMAX = I
0021 I = I+1
0022 DO 20 J=I,NY
0023 IF(Y(J).LE.0.)GO TO 20
0025 IF(Y(J).LT.YMIN)GO TO 15
0027 IF(Y(J).LT.YMAX)GO TO 20
0029 YMAX = Y(J)
0030 IYMAX = J
0031 GO TO 20
0032 15 YMIN = Y(J)
0033 IYMIN = J
0034 20 CONTINUE
      C ESTABLECER PARAMETROS DEL DIBUJO
0035 SCALE = (YMAX-YMIN)*.1
0036 BASE = YMIN-SCALE
0037 SCALE = GRFAMP/(YMAX+SCALE-BASE)
0038 CALL CLEAN(ITOP)
0039 CALL PLOT55(2,99,0)
0040 CALL PLOT55(1,0, )
      C PLOTEO DE LA FUNCION
0041 DO 40 I=1,NY
0042 K = INT((Y(I)-BASE)*SCALE+IBASE)
0043 CALL PLOT55(3,I-1,K)
0044 40 CONTINUE
0045 IF(NY.GE.512)GO TO 60
0047 DO 50 I=NY,511
0048 CALL PLOT55(3,I,250)
0049 50 CONTINUE
0050 60 PAUSE 'ENTER'
0051 CALL PLOT55(2,512,1)
0052 STOP
0053 END

```

FORTRAN IV V01C-03A

PAGE 001

```

      C
0001 SUBROUTINE CLEAN(ITOP)
      C LIMPIA LA PANTALLA DE ALFANUMERICOS Y ESTABLECE NUEVA
      C POSICION DEL CURSOR.
0002 CALL PLOT55(9,0,0)
0003 CALL PLOT55(10,0)
0004 CALL PLOT55(9,0,ITOP)
0005 RETURN
0006 END

```

## APENDICE III

## LISTADOS DE LOS PROGRAMAS DE TRATAMIENTO DE DATOS

## . MOSFLD

- READY
- CLEAN
- SPECTR
- BAG

## . MOSFIT

- SPECTR
- CURFIT
- FDERN
- FCHISA
- MATINV
- CLEAN
- FUNCTN
- CHNGE

## . RPMOS (RESPLT)

- TRACE
- RESULT

FORTRAN IV V01C-036+ WED 24-MAR-82 21:10:16 PAGE 001

```

0001      PROGRAM MOSFLD
          C
          C-----PROPOSITO
          C-----REALIZAR EL DOBLEZ DE UN ESPECTRO MOSSBAUER Y LA ASIGNACION
          C-----DE VELOCIDAD A CADA CANAL.
          C
          C-----SUBROUTINAS UTILIZADAS :
          C-----READY - LEE EL ESPECTRO MOSSBAUER.
          C-----SPECTR - GRAFICA EL ESPECTRO MOSSBAUER EN LA PANTALLA.
          C-----CLEAN - LIMPIA LA PANTALLA DE ALFANUMERICOS.
          C-----BAG - DOBLA EL ESPECTRO Y ASIGNA VELOCIDADES.
          C
0002      COMMON Y(820),TEMP(820),V(820),SU(20),OF(20),UMAX,NI,PPF,NP,
          * MCHNL,ISTEP,ITOP,GRFAMP,BASE,SCALE,YMIN,YMAX,IYMIN,IYMAX,
          * ISI,INO,IBLANC,IBASE
0003      DATA ISI/'SI',INO/'NO',IBLANC/' '/
          C-----ESTABLECER LOS PARAMETROS DEL GRAFICO.
0004      MCHNL = 512
0005      ISTEP = 20
0006      ITOP = 15
0007      IBASE = (24-ITOP)*10
0008      GRFAMP = 235-IBASE
0009      CALL CLEAN
0010      TYPE 2000
0011 2000 FORMAT('EL PROGRAMA MOSFLD SE UTILIZA PARA LEER UN ESPECTRO',/,
          * ' MOSSBAUER, REALIZAR SU DOBLAMIENTO Y LA ASIGNACION ',/,
          * ' DE VELOCIDAD A CADA CANAL.',/,
          * ' ES UN PROGRAMA DE CARACTER CONVERSACIONAL')
0012      PAUSE 'ENTER'
0013      CALL CLEAN
          C-----LEER LOS VALORES DE Y ( ESPECTRO ).
0014      CALL READY
0015      TYPE 1
0016 1      FORMAT('VELOCIDAD MAXIMA (UMAX) : ',)
          C-----TIPEAR LA VELOCIDAD MAXIMA
0017      ACCEPT 2,UMAX
0018 2      FORMAT(E)
0019      IF(ND.GT.512)GO TO 4
          C-----GRAFICAR EL ESPECTRO INICIAL
0021      CALL SPECTR
          C-----DOBLAR EL ESPECTRO Y/O ASIGNAR VELOCIDAD A CADA CANAL.
0022 4      CALL BAG
          C-----GRAFICAR EL ESPECTRO FINAL.
0023      CALL SPECTR
          C-----ESCRIBIR LOS RESULTADOS EN EL ARCHIVO FTN2.DAT
0024      WRITE(2)(Y(I),I=1,410),(V(I),I=1,410),UMAX,PPF,NP,MCHNL,ISTEP,
          * ITOP,IBASE,GRFAMP,BASE,SCALE
0025      CALL CLEAN
0026      TYPE 3
0027 3      FORMAT('HA TERMINADO EL PROCESO DE DOBLEZ DEL ESPECTRO',/,
          * ' MOSSBAUER. LOS RESULTADOS ESTAN EN EL FILE FTN2.DAT',/,
          * ' AHORA PUEDE USAR CUALQUIERA DE LOS PROGRAMAS DE ',/,
          * ' AJUSTE (MOSFIT). SUERTE!!!')
0028      PAUSE 'ENTER'

```

FORTRAN IV V01C-036+ WED 24-MAR-82 21:10:16 PAGE 002

```

0029      CALL PLOT55(2,512,1)
0030      STOP
0031      END
*
```

FORTRAN IV      V01C-03G+    WED 24-MAR-82 20:09:58      PAGE 001

```

0001        SUBROUTINE READY
0002        COMMON Y(820),TEMP(820),V(820),SU(20),DF(20),UMAX,NY,PPF,NP,
          * MCHNL,ISTEP,ITOP,GRFAMP,BASE,SCALE,YMIN,YMAX,IYMIN,IYMAX,
          * ISI,IND,IBLANK,IBASE
          C-----LEER EL ESPECTRO
0003        INTEGER*2 BUFFER(256),SPEC(39),EXT(4),SWITCH(4,3)
0004        INTEGER*4 BUF(128) !USED FOR DOUBLE INTEGER INPUT
0005        EQUIVALENCE (BUFFER(1),BUF(1))
0006        DATA EXT/3RMOS,0,0,0/,SWITCH(1,1)/'B'//,SWITCH(1,2)/'A'//
0007        DATA SWITCH(1,3)/'F'//
0008        10    TYPE 20
0009        20    FORMAT(' TIPEAR NOMBRE DEL ARCHIVO Y OPCION(A PARA ASCII, ',
          * 'B PARA BINARIO, F PARA FOREGROND):')
0010        IF(ICSI(SPEC,EXT,SWITCH(3),NE.0)GOTO 10
0011        IF(SWITCH(2,3).NE.0) GOTO 100    !INPUT FROM FOREGROUND
0014        IF(SPEC(16).EQ.0)GOTO 10    !FIRST INPUT FILE NOT SPECIFIED
0016        IF(SWITCH(2,1).NE.0.AND.SWITCH(3,1).EQ.3)GOTO 50    !A SPEC.
0018        IF(SWITCH(2,2).EQ.0)GOTO 50    !A NOR B SPEC.
0020        IF(SWITCH(3,2).NE.3)GOTO 50    !BSPEC. BUT NOT FOR FIRST INPUT FILE
0022        CALL IASIGN(3,SPEC(16),SPEC(17),0,32)
0023        READ(3,30) NY
0024        30    FORMAT(I)
0025        IF(NY.LT.0.OR.NY.GT.MCHNL)GOTO 90    !INVALID NUMB. OF CHANNELS
0027        READ(3,40) (Y(I),I=1,NY)
0028        40    FORMAT(10F8.0)
0029        RETURN
0030        50    ICHAN=IGETC()
0031        IF(ICCHAN.LT.0) STOP ' NO HAY CANAL RT-11 LIBRE.'
0033        NBLK=LOOKUP(ICCHAN,SPEC(16))
0034        IF(NBLK.GT.0)GOTO 65    !FILE EXIST
0036        TYPE 60
0037        60    FORMAT(' EL ARCHIVO NO EXISTE.')
0038        GOTO 10
0039        65    IBLK=0
0040        ICODE=IREADW(256,BUFFER,IBLK,ICHAN)
0041        IF(ICODE.LT.0)GOTO 90
0043        NY=BUFFER(1)
0044        IF(NY.GE.0) GOTO 68
0046        NY=-NY
0047        IF(NY.GT.MCHNL) GOTO 90
0049        I=1
0050        K=1
0051        M=127
0052        66    IF(NY.LT.M) M=NY
0054        DO 67 J=1,M
0055        K=K+1
0056        Y(J)=AJFLT(BUF(K))
0057        67    CONTINUE
0058        IF(M.EQ.NY) RETURN
0060        I=M+1
0061        K=0
0062        M=M+128
0063        IBLK=IBLK+1
0064        ICODE=IREADW(256,BUF,IBLK,ICHAN)

```

```

FORTRAN IV      V01C-03G+  WED 24-MAR-82 20:09:58      PAGE 002

0065      IF(ICODE.GT.0) GOTO 66
0067      GOTO 85
0068  68    IF(NY.GT.MCHNL)GOTO 90
0070      I=1
0071      K=1
0072      M=255
0073  70    IF(NY.LT.M)M=NY
0075      DO 80 J=I,M
0076      K=K+1
0077      Y(J)=BUFFER(K)
0078  80    CONTINUE
0079      IF(M.EQ.NY)RETURN
0081      I=M+1
0082      K=0
0083      M=M+256
0084      IBLK=IBLK+1
0085      ICODE=IREADW(256,BUFFER,IBLK,ICHAN)
0086      IF(ICODE.GT.0)GOTO 70
0088  85    STOP ' ERROR EN LECTURA DEL ARCHIVO.'
0089  90    STOP ' NUMERO DE CANALES DEL ESPECTRO INVALIDO.'
0090  100   I=IPEEK('160')-2      !START INTERRUPT ADDRESS-2==SPECTRUM ADDRESS
0091      I=(IPEEK(I)-IADDR(BUF(1)))/4+1      !RELATIVE INDEX OF
0092      NY=1
0093  110   IF(NY.GT.MCHNL) GOTO 120
0095      Y(NY)=AJFLT(BUF(I))
0096      I=I+1
0097      II=2*I-1
0098      IF(BUFFER(II).EQ.0.AND.BUFFER(II+1).EQ.0) RETURN      !END OF SPECTRUM
0100      NY=NY+1
0101      GOTO 110
0102  120   PAUSE 'SPECTRUM TOO LARGE.'
0103      RETURN
0104      END
*
```

```

FORTRAN IV      V01C-03G+  WED 24-MAR-82 20:18:45      PAGE 001

0001      SUBROUTINE CLEAN
0002      COMMON Y(820),TEMP(820),U(820),SU(20),OF(20),VMAX,ND,PEP,MP,
* MCHNL,ISTEP,ITOP,GRFAMP,BASE,SCALE,YNIN,YMAX,IYMIN,IYMAX,
* ISI,IMO,IBLANC,IBASE
C-----BORRAR TODOS LOS CARACTERES ALFANUMERICOS DE LA PANTALLA
C-----Y ESTABLECER NUEVA POSICION DEL CURSOR.
0003      CALL PLOT55(9,0,0)
0004      CALL PLOT55(10,,)
0005      CALL PLOT55(9,0,ITOP)
0006      RETURN
0007      END
*
```

FORTRAN IV      V01C-03G+    WED 24-MAR-82 20:13:56      PAGE 001

```

0001        SUBROUTINE SPECTR
0002        COMMON Y(820),TEMP(820),V(820),SU(20),OF(20),VMAX,NY,PPF,NF,
         * MCHNL,ISTEP,ITOP,GRFAMP,BASE,SCALE,YMIN,YMAX,IYMIN,IYMAX,
         * ISI,IND,IBLANC,IBASE
         C-----GRAFICAR EL ESPECTRO
0003        I=0
0004        10 I=I+1
0005        IF(I.GT.NY) STOP 'ERROR EN DATOS DEL ESPECTRO.'
0007        IF(Y(I).LE.0.0)GOTO 10
0009        YMIN=Y(I)    ! THIS IS THE FIRST Y FOR A VALID CHANNEL
0010        YMAX=Y(I)
0011        IYMIN=I
0012        IYMAX=I
0013        NYP=1
0014        I=I+1
0015        DO 20 J=I,NY
0016        IF(Y(J).LE.0.0) GOTO 20
0018        IF(Y(J).LT.YMIN) GOTO 15
0020        IF(Y(J).LT.YMAX) GOTO 19
0022        YMAX=Y(J)
0023        IYMAX=J
0024        GOTO 19
0025        15 YMIN=Y(J)
0026        IYMIN=J
0027        19 NYP=NYP+1
0028        20 CONTINUE
0029        SCALE=(YMAX-YMIN)*0.1
0030        BASE=YMIN-SCALE    !POSITION OF BASE LINE
0031        SCALE=GRFAMP/(YMAX+SCALE-BASE)    !SCALING FACTOR
0032        CALL CLEAN
0033        TYPE 30,YMIN,IYMIN,YMAX,IYMAX
0034        30 FORMAT('YMIN=',F9.0,'( ',I4,' ) YMAX=',F9.0,'( ',I4,' )',%)
0035        CALL PLOT55(2,99,0) !DISPLAY GRAPH 0, VERT. LINES, HORIZ. LINES
0036        CALL PLOT55(1,0,)    !PREPARE TO PLOT GRAPH 0 (SPECTRUM)
0037        DO 40 I=1,NY
0038        K=250
0039        IF(Y(I).GT.0.0) K=INT((Y(I)-BASE)*SCALE)+IBASE
0041        CALL PLOT55(3,I-1,K)
0042        40 CONTINUE
0043        IF(NY.GE.512) GOTO 60
0045        DO 50 I=NY,511
0046        CALL PLOT55(3,I,250)
0047        50 CONTINUE
0048        60 RETURN
0049        END

```

FORTRAN IV V010-036+ WED 24-MAR-82 20:55:08 PAGE 001

```

0001          SUBROUTINE BAG
0002          COMMON Y(820),TEMP(820),V(820),SU(20),OF(20),VMAX,ND,PEF,NF,
          * MCHNL,ISTEP,ITOP,GRFAMP,BASE,SCALE,YMIN,YMAX,IYMIN,IYMAX,
          * ISI,INO,IBLANC,IBASE
C-----REALIZA EL DOBLEZ DEL ESPECTRO Y/O LA ASIGNACION DE VELOCIDAD
C-----A CADA CANAL. EL PATRON DE VELOCIDAD ES UNA FUNCION DIENTE
C-----DE SIERRA.
0003          Y1 = (Y(3)+Y(4)+Y(5)+Y(ND-4)+Y(ND-3)+Y(ND-2))/6.
C-----DESEA DOBLAR EL ESPECTRO?
0004          15      TYPE 130
0005          130     FORMAT(' DESEA DOBLAR EL ESPECTRO? (SI O NO):', '$)
0006          ACCEPT 30,IREP
0007          30      FORMAT(A2)
0008          IF(IREP.EQ.INO.OR.IREP.EQ.IBLANC)GOTO 630
0009          IF(IREP.NE.ISI)GOTO 15
C-----PROCESO DE DOP-LAMIENTO Y ASIGNACION DE VELOCIDADES.
0010          DO 40 I=1,22
0011          40      Y(ND-2+I) = Y1
0012          N = ND+20
0013          Y(1) = Y1
0014          Y(2) = Y1
C-----DESEA VER EL CONTENIDO DE ALGUN CANAL?
0015          2000   TYPE 2001
0016          2001   FORMAT(' DESEA VER EL CONTENIDO DE ALGUN CANAL?(SI O NO):', '$)
0017          ACCEPT 2002,IREP
0018          2002   FORMAT(A2)
0019          IF(IREP.EQ.INO.OR.IREP.EQ.IBLANC)GOTO 2006
0020          IF(IREP.NE.ISI)GO TO 2000
0021          CALL CLEAN
C-----TIPEE EL CANAL QUE DESEA OBSERVAR?
0022          2003   TYPE 2003
0023          2003   FORMAT('CANAL : ', '$)
0024          ACCEPT 2004,I
0025          2004   FORMAT(I)
C-----OBSERVACION DEL CONTENIDO
0026          IF(I.GT.O.AND.I.LE.ND)TYPE 2005,Y(I)
0027          2005   FORMAT('Y(I) = ',F9.0,' $)
0028          GOTO 2000
C-----DESEA CAMBIAR EL CONTENIDO DE ALGUN CANAL?
0029          2006   TYPE 2007
0030          2007   FORMAT(' DESEA CAMBIAR EL CONTENIDO DE ALGUN CANAL?', '$)
          *           ' TIPEE EL NUMERO DE CANAL Y EL NUEVO VALOR:', '$)
          *           ' PARA FINALIZAR TIPEE 0.0')
0031          PAUSE 'ENTER'
0032          CALL CLEAN
0033          2008   TYPE 2009
0034          2009   FORMAT(' CANAL,VALOR : ', '$)
0035          ACCEPT 2010,I,X
0036          2010   FORMAT(I,F)
0037          IF(I.LE.O.OR.I.GT.ND)GOTO 2015
0038          IF(X.LT.O.)GOTO 2015
0039          Y(I) = X
0040          CALL CLEAN
C-----TIPEAR LA MODIFICACION

```

FORTRAN IV UG1C-03G+ WED 24-MAR-82 20:55:08

PAGE 002

```

0048      TYPE 2011,I,Y(I)
0049 2011  FORMAT('+CANAL : ',I3,' MODIFICACION = ',F9.0,%)
0050      GO TO 2008
0051 2015  CONTINUE
C-----PRIMERA SUPOSICION DEL PUNTO DE DOBLEZ
0052      PFP = ND/2,-.5
0053      TYPE 3350,PFP
0054      TYPE 2586
0055 2586  FORMAT(' SI DESEA TIPEE NUEVO VALOR DE PFP',2X,%)
0056      ACCEPT 2587,X
0057 2587  FORMAT(F)
0058      IF(X.GT.0.)PFP=X
0060 3350  FORMAT('      PFP = ',F7.2)
0061      MS = 20
0062      IF(ND.GT.512)GOTO 3000
0064      CALL SPECTR
C-----EL PUNTO DE DOBLEZ ES REFINADO EN DOS CICLOS
0065 3000  NCYCLE = 0
C-----ELIMINACION DEL EFECTO GEOMETRIA
0066      PFA = PFP-ND/2.
0067 45    IF(NCYCLE.GT.1)GO TO 600
0069      DO 5384 I=1,N
0070      TEMP(I) = 0.
0071 5384  V(I) = 0.
0072      IPFA = PFA+1.E-4
0073      IFP = PFP+1.E-4
0074      FP = ND/2.
0075      FPH = FP/2.
0076      ND2 = ND/2.
0077      DO 9 I=1,ND2
0078      BI = I
0079      DI = (BI-FPH)/ND
0080      TEMP(I) = -(1.-DI*DI*16.)
0081      K = ND-I
0082 9     TEMP(K) = -TEMP(I)
0083      IF(PFA.LT.0.)GOTO 12
0085      DO 10 I=1,ND
0086      K = I+IPFA
0087 10    V(K) = TEMP(I)
0088      DO 11 I=1,IPFA
0089      K = IPFA+1-I
0090 11    V(I) = -TEMP(K)
0091      GOTO 55
0092 12    PFAA = ABS(PFA)
0093      IPFAA = PFAA+1.E-4
0094      DO 13 I=1,ND
0095      K = I+IPFAA
0096 13    V(I) = TEMP(K)
0097      DO 14 I=1,IPFAA
0098      K = NE+I
0099 14    V(K) = TEMP(I)
0100 55    SUM1 = 0.
0101      SUM2 = 0.
0102      K = IPFA+1

```

```

FORTRAN IV      V01C-036+  WED 24-MAR-82 20:55:08      PAGE 003

0103      DO 300 I=K,IPFF
0104      BI = I
0105      I2 = BI-2.*(BI-PFA)+1.E-4
0106      IF(I2.GT.0)GOTO 61
0108      I2 = 2.*PFP-BI+1.E-4
0109      61  TEMP(I) = Y(I)-Y(I2)
0110      SUM1 = SUM1+TEMP(I)*V(I)
0111      SUM2 = SUM2+2.*V(I)*V(I)
0112      300 CONTINUE
0113      A = -SUM1/SUM2
0114      DO 70 I=1,N
0115      70  TEMP(I) = Y(I)+A*V(I)
C-----EL ARREGLO TEMP CONTIENE EL ESPECTRO SIN EL EFECTO
C-----GEOMETRIA.
0116      DISC = ND-PFP-PFA
0117      IF(DISC.GT.0.)GOTO 411
0119      PFX = PFA
0120      GOTO 412
0121      411 PFX = PFP
0122      412 IPFX = 2.*PFX
0123      PFX1 = .5*IPFX
0124      AL = PFX-PFX1
0125      IF(AL.GE.0.25)PFX1=PFX1+.5
0127      IF(DISC.GT.0.)GOTO 414
0129      PFA = PFX1
0130      PFP = PFA+ND/2.
0131      GOTO 415
0132      414 PFP = PFX1
0133      PFA = PFP-ND/2.
C-----HALLAR EL MEJOR PUNTO DE DOBLEZ
0134      415 DO 500 L=1,MS
0135      AMS = MS/2.
0136      AL = L
0137      SU(L) = 0.
0138      DPFL = (AL-AMS)*.5
0139      PFAL = PFA+DPFL
0140      PFPL = PFP+DPFL
0141      IPFAL = PFAL+1.E-4
0142      IPFPL = PFPL+1.E-4
0143      K = IPFAL+1
0144      IF ( K .LT. 1 ) K = 1
0146      DO 450 I=K,IPFPL
0147      BI = I
0148      B13 = BI-(BI-PFAL)*2.
0149      I3 = B13+1.E-4
0150      IF(I3.GT.0)GOTO 443
0152      B13 = 2.*PFPL-BI
0153      I3 = B13+1.E-4
0154      443 A13 = I3
0155      DIFF = B13-A13
0156      I4=I3+1
C-----SU ES UNA MEDIDA DEL MEJOR DOBLEZ
0157      450 SU(L) = SU(L)+(TEMP(I)-TEMP(I3)-(TEMP(I4)-TEMP(I3))*2
0158      OF(L) = PFPL

```

```

0159 500 CONTINUE
      C-----HALLAR EL MINIMO DE SU(L)
0160      SMIN = SU(1)
0161      MIN = 1
0162      DO 520 L=2,MS
0163      IF((SMIN-SU(L)).LT.0.)GOTO 520
0165      SMIN = SU(L)
0166      MIN = L
0167 520 CONTINUE
0168      M = MIN
      C-----EL PUNTO DE DOBLEZ ES REFINADO POR INTERPOLACION
0169      PFF = OF(M)-.25*(SU(M+1)-SU(M-1))/(SU(M+1)+SU(M-1)-2.*SU(M))
0170      PFA = PFF-ND/2.
0171      IF(NCYCLE.EQ.0)TYPE 1303,PFF
0173 1303 FORMAT(' PUNTO DE DOBLEZ( PRIMER CICLO) = ',F10.5)
0174      NCYCLE = NCYCLE+1
0175      GOTO 45
0176 600 TYPE 1310,PFF
0177 1310 FORMAT(' PUNTO DE DOBLEZ FINAL = ',F10.5)
0178      PAUSE 'ENTER'
      C-----DOBLAR EL ESPECTRO CON EL PUNTO DE DOBLEZ FINAL
0179      PFA = PFF-ND/2.
0180      IPFA = PFA+1.E-4
0181      IPFF = PFF+1.E-4
0182      K = IPFA+1
0183      DO 610 I=K,IPFF
0184      BI = 1
0185      BI3 = BI-(BI-PFA)*2.
0186      I3 = BI3+1.E-4
0187      IF(I3.GT.0)GOTO 606
0189      BI3 = 2.*PFF-BI
0190      I3 = BI3+1.E-4
0191 606 AI3 = I3
0192      DIFF = BI3-AI3
0193      I4 = I3+1
0194 610 TEMP(I) = Y(I)+Y(I3)+(Y(I4)-Y(I3))*DIFF
0195      PFFH = PFF-ND/4.
0196      DO 616 I=K,IPFF
0197      BI = 1
0198 616 V(I) = VMAX*4.*(BI-PFFH)/ND
0199      DO 620 I=K,IPFF
0200      L = I-IPFA
0201      Y(L) = TEMP(I)
0202 620 V(L) = V(I)
0203      NP = IPFF-IPFA
0204      ND = NP
0205      RETURN
      C-----SI NO HAY NECESIDAD DE DOBLAR EL ESPECTRO , HACER SOLO
      C-----LA ASIGNACION DE VELOCIDADES.
0206 630 Y(1) = Y1
0207      Y(2) = Y1
0208      PFF = ND+.5
0209      CALL SPECTR
0210      PFFH = PFF-.2*ND)/4.

```

```

0211      DO 21 I=1,ND
0212      BI = I
0213 21 V(I) = VMAX*2.*(BI-PFFH)/ND
0214      NP = ND
0215      RETURN
0216      END

```

\*

```

FORTRAN IV      VOIC-036+  SUN 11-APR-62 13:55:01      PAGE 001
0001      PROGRAM MOSFIT
          C
          C-----PROPOSITO :
          C-----PROGRAMA DE AJUSTE DE ESPECTROS MOSSBAUER USANDO EL
          C-----METODO DE GAUSE-NEWTON.
          C
          C-----SUBROUTINAS UTILIZADAS :
          C-----SPECTR - GRAFICA EL ESPECTRO EN LA PANTALLA.
          C-----CLEAN - LIMPIA LA PANTALLA DE ALFANUMERICOS.
          C-----FUNCTN ( XDI,X,NT )
          C-----      EXALUA LA FUNCION DE AJUSTE EN XDI
          C-----FCHISQ - EVALUA EL CHI-CUADRADO REPETIDO Y GRAFICA LA
          C-----      FUNCION DE AJUSTE EN LA PANTALLA.
          C-----CURFIT - REALIZA LA MINIMIZACION DEL CHI-CUADRADO.
          C-----PLOT55 - GRAFICA EN LA PANTALLA.
          C-----
0002      DOUBLE PRECISION ARRAY
0003      COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRN(16), X(16), IX(16),
          * XYZ(16), E(16), ERX(16), BETA(16), DERIV(16), B(16),
          * AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), VMAX, PFF, NF, NYF,
          * NPAR, CHI2, CHISQ1, CHISQ, MCHNL, ISTEP, ITOP, IBASE,
          * GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX, ISI, INO,
          * IBLANC, IT, CCHI, NT, NPARTO, YD, NOIT, P(3), PTOTAL
          C
0004      DATA PRN/'DI1', 'AL1', 'SC1', 'CH1', 'IL1',
          *      'DI2', 'AL2', 'SC2', 'CH2', 'IL2',
          *      'DI3', 'AL3', 'SC3', 'CH3', 'IL3', 'FYD'//,
          * ISI,INO,IBLANC/'SI', 'NO', ' ' //
          C-----LEER LOS RESULTADOS DEL DOBLAMIENTO, DEL ARCHIVO FTM2.DAT
0005      READ (2) (Y(I),I=1,410), (V(I),I=1,410), VMAX, PFF, NF,
          * MCHNL, ISTEP, ITOP, IBASE, GRFAMP, BASE, SCALE
0006      CALL CLEAN
          C-----CCHI ES EL FACTOR DE CONVERGENCIA DEL CHI-CUADRADO.
0007      CCHI = 1.E-5
          C-----IT ES EL NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES.
0008      IT = 3
          C-----NT EL NUMERO DE COMPONENTES (O SUBESPECTROS)
0009      NT = 3
          C-----NPARTO ES EL NUMERO TOTAL DE PARAMETROS.
0010      NPARTO = 5*NT + 1
          C-----INICIALIZAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS Y SUS
          C-----POSIBILITADORES.
0011      DO 10 I = 1,NPARTO
0012      X(I) = 0.
0013  10  IX(I) = 0
0014      DO 15 N = 1, NT
0015      N1 = 2 + 5*(N-1)
0016  15  X(N1) = .1
          C-----INICIALIZAR EL PARAMETRO FACTOR DE LINEA DE BASE.
0017      X(NPARTO) = 1.
          C-----INICIALIZAR EL VALOR DE LA LINEA DE BASE.
0018      YD = (Y(2)+Y(3)+Y(4)+Y(NP-3)+Y(NP-2)+Y(NP-1))/6.
          C-----NORMALIZAR LOS VALORES DE Y.
0019      DO 20 I=1,NP

```

FDSTRAN IV UC10-0364 SUN 11-APR-82 13:59:01 PAGE 002

```

0020 20  Y(I) = Y(I) / YI
C----- GRAFICAR EL ESPECTRO
0021  C----- ACEPTAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS.
0022 30  CALL CLEAN
0023  TYPE 40
0024 40  FORMAT (' VALORES DE LOS PARAMETROS : ',)
0025  DO 80 I = 1, NPARTO
0026  TYPE 50, I, P(I), IX(I), XI(I)
0027 50  FORMAT ('+', I, 'X', A3, ' ', I, 'X', '611.4', ' ', I, 'X')
0028  ACCEPT 60, IEN, II, XX
0029 60  FORMAT (21, E)
0030  IF ( IEN.EQ.0 ) GOTO 80
0032  IF (II.LT.0.AND.II.GT.2) GOTO 70
0034  IF (I.LE.5.AND.II.EQ.2) GOTO 70
0036  IF (I.EQ.NPARTO.AND.II.EQ.2) GOTO 70
0038  I(I) = II
0039 70  X(I) = XX
0040  IP = I-5
0041  IF ( IX(I).EQ.2 ) XI(I) = XI(IP)
0043 80  CONTINUE
C----- ESTABLECER EL NUMERO DE PARAMETROS QUE ENTRAN EN LA
C----- MINIMIZACION.
0044  NPAR = 0
0045  DO 85 I = 1, NPARTO
0046  IF ( IX(I).NE.1 ) GOTO 85
0048  NPAR = NPAR + 1
0047 85  CONTINUE
C----- DUPLICAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS.
0050  DO 90 I = 1, NPARTO
0051 90  XYZ(I) = X(I)
C----- ESTABLECER LA RAZON DE CAMBIO DE LOS PARAMETROS
C----- ( O DE CONVERGENCIA ).
0052  DO 100 I = 1, NPARTO
0053 100 E(I) = X(I)/100.
C----- DEFINIR LA FUNCION DE AJUSTE.
0054  CALL PLOT55 (2,4,0)
0055  DO 110 I = 1, NPAR
0056 110 YFIT(I) = FUNCTN ( V(I), X, NT )
C----- CALCULAR EL CHI-CUADRADO Y GRAFICAR LA CURVA DE AJUSTE.
0057  CALL FCHI50
C----- POSIBILIDAD DE CAMBIAR LOS PARAMETROS.
0058  TYPE 120
0059 120 FORMAT (' DESEA CAMBIAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS?',)
0060  ACCEPT 130, IREF
0061 130 FORMAT (A2)
0062  IF ( IREF.EQ.151 ) GOTO 30
C----- MINIMIZACION DEL CHI-CUADRADO USANDO EL METODO DE
C----- GAUSS-NEWTON.
0064  CALL CURFIT
C----- POSIBILIDAD DE CAMBIAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS Y/O
C----- ITERAR NUEVAMENTE.
0065  TYPE 140
0066 140 FORMAT (' DESEA CAMBIAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS ,

```

FORTRAN IV V010-036+ SUN 11-APR-82 13:55:01 PAGE 003

```

* / Y/O ITERAR NUEVAMENTE?*)
0067 ACCEPT 130, IREF
0068 IF ( IREF.EQ.I51 ) GO TO 50
C-----ESCRIBIR LOS RESULTADOS EN EL ARCHIVO 03763.DAT
0070 WRITE (3) NP, NPAR, NPARTO, VMAX, PFP, CH12
* (PRM(I),I=1,NPARTO), (XYZ(I),I=1,NPARTO),
* (X(I),I=1,NPARTO), (EY(I),I=1,NPARTO), (Y(I),I=1,NP),
* (YFIT(I),I=1,NP), (V(I),I=1,NP), (IN(I),I=1,NPARTO), IT, CCHI,
* NT, YD, (F(I),I=1,NT), PTOTAL
0071 CALL PLOT55 ( 2,512,1)
0072 STOP
0073 END
*
```

FORTRAN IV V010-036+ WED 24-MAR-82 21:46:12 PAGE 001

```

0001 SUBROUTINE SPECTR
C-----GRAFICA EL ESPECTRO EN LA PANTALLA
0002 DOUBLE PRECISION ARRAY
0003 COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRM(16), X(16), IX(16),
* XYZ(16), E(16), ERX(16), BETA(16), DERIV(16), B(16), AE(16),
* ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), VMAX, PFP, NY, NYP, NPAR,
* CH12, CH1SQ1, CH1SQ2, MCHNL, ISTEP, ISTOP, IBASE, GRFAMP,
* BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX, IST, IND, IBLAND,
* IT, CCHI, NT, NPARTO, YD, NGDT, P(3), PTOTAL
0004 I=0
0005 10 I=I+1
0006 IF(I.GT.NY) STOP 'ERROR EN DATOS DEL ESPECTRO.'
0008 IF(Y(I).LE.0.0)GOTO 10
0010 YMIN=Y(I) THIS IS THE FIRST Y FOR A VALID CHANNEL
0011 YMAX=YMIN
0012 IYMIN=I
0013 IYMAX=I
0014 NYP=1
0015 I=I+1
0016 DO 20 J=1,NY
0017 IF(Y(J).LE.0.0) GOTO 20
0019 IF(Y(J).LT.YMIN) GOTO 15
0021 IF(Y(J).LT.YMAX) GOTO 19
0023 YMAX=Y(J)
0024 IYMAX=J
0025 GOTO 19
0026 15 YMIN=Y(J)
0027 IYMIN=J
0029 19 NYP=NYP+1
0029 20 CONTINUE
0030 SCALE=(YMAX-YMIN)*0.1
0031 BASE=YMIN-SCALE FORTIGN OF BASE LINE
0032 SCALE=GRFAMP*(YMAX+SCALE-BASE) SCALING FACTOR
0033 CALL CLEAN
0034 TYPE 30,YMIN,IYMIN,YMAX,IYMAX
0035 30 FORMAT('YMIN= ',F4.0, ' IYMIN= ',I4, ' YMAX= ',F4.0, ' IYMAX= ',I4)
0036 CALL PLOT55(2,99*( IYMAX-IYMIN+1), IYMIN, IYMAX, IYMIN, IYMAX)
0037 CALL PLOT55(1,0,1) (PREPARE TO PLOT GRAPH OF SPECTRUM)
0038 DO 40 I=1,NYP
0039 K=250
0040 IF(Y(I).GT.0.0) K=INT((Y(I)-BASE)*SCALE)+IBASE
0042 CALL PLOT55(3,I-1,K)
0043 40 CONTINUE
0044 IF(NY.GE.512) GOTO 50
0046 DO 50 I=NY,511
0047 CALL PLOT55(3,I-1,250)
0048 50 CONTINUE
0049 60 RETURN
0050 END
```

FORTRAN IV      V010-030+    SUN 11-APR-82 14:27:37      PAGE 001

```

0001            SUBROUTINE CURFIT
C-----
C-----REALIZA EL AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS USANDO UNA FUNCION
C-----            NO LINEAL.
C-----
C-----SUBROUTINAS USADAS:
C-----    FUNCTN - EVALUA LA FUNCION DE AJUSTE
C-----    FCHISQ - EVALUA EL CHI-CUADRADO REDUCIDO.
C-----    FDERIV - EVALUA LAS DERIVADAS DE LA FUNCION DE AJUSTE.
C-----    MATINV - INVIERTE LA MATRIZ DE CURVATURA.
C-----    CHNGE - MUESTRA LOS RESULTADOS EN LA PANTALLA.
C-----

0002            DOUBLE PRECISION ARRAY, DFYD
0003            COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRM(16), A(16), I(16),
          * XYZ(16), E(16), SIGMAA(16), BETA(16), DERIV(16), B(16),
          * AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), VMAX, PFF, NPTS,
          * NYP, NTERMS, CH12, CHISQ1, CHISQR, MOHNL, ISTEJ, ITOP,
          * IRASE, GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IJMIN, IJMAX,
          * ISI, INO, IRLANC, IT, DCHI, NT, NPARTO, YD, NDIT, P(3),
          * PTOTAL
C-----            NOIT ES EL NUMERO DE ITERACION.
0004            NOIT = 0
C-----            EVALUAR LAS MATRICES ALPHA Y BETA.
0005            DO 10 J = 1, NTERMS
0006                       BETA(J) = 0.
0007                       DO 10 K = 1, J
0008            10            ALPHA(J,K) = 0.
0009                       DO 30 I = 1, NPTS
0010                       CALL FDERIV (I)
0011                       DO 20 J = 1, NTERMS
0012                       IF ( Y(I).GT.0. ) BETA(J) = ( Y(I)-FUNCTN ( V(I),A,NT ) )
          *            * DERIV (J) / Y(I) + BETA(J)
0014                       DO 20 K = 1, J
0015            20            ALPHA(J,K) = ALPHA(J,K) + DERIV(J)*DERIV(K)/Y(I)
0016            30            CONTINUE
0017                       DO 40 J = 1, NTERMS
0018                       DO 40 K = 1, J
0019            40            ALPHA(K,J) = ALPHA(J,K)
C-----            EVALUAR EL CHI-CUADRADO EN EL PUNTO INICIAL.
0020                       DO 50 I = 1, NPTS
0021            50            YFIT(I) = FUNCTN ( V(I),A,NT )
0022                       CALL FCHISQ
0023                       CHISQ1 = CH12
C-----            INVERTIR LA MATRIZ DE CURVATURA PARA HALLAR LOS PARAMETROS
C-----            QUE VARIAN.
0024                       DO 60 J = 1, NTERMS
0025                       DO 60 K = 1, NTERMS
0026            60            ARRAY(J,K) = ALPHA(J,K)
0027                       CALL MATINV.
C-----            SE CONSIDERA UNA ITERACION MAS.
0028                       NOIT = NOIT + 1
C-----            EVALUAR LOS INCREMENTOS DE LOS PARAMETROS QUE ENTRARON
C-----            EN LA MINIMIZACION.
0029                       DO 70 J = 1, NTERMS

```

FORTRAN IV      V01C-036+    SUN 11-APR-82 14:27:37      PAGE 002

```

0030        B(J) = 0.
0031        DO 70 K = 1, NTERMS
0032 70     B(J) = B(J) + BETA(K)*ARRAY(J,K)
C-----CHEGUEAR LOS RESULTADOS DE LA ITERACION PARA LOGRAR
C-----DC > 0. ( ASEGURAR LA CONVERGENCIA AL MINIMO ).
0033        DC = 0.
0034        DO 80 J = 1, NTERMS
0035 80     DC = DC + BETA(J)*B(J)
0036        IF ( DC.GT.0. ) GOTO 100
0038        DO 90 J = 1, NTERMS
0039 90     B(J) = -B(J)
C-----INCREMENTAR LOS PARAMETROS QUE ENETRARON EN LA MINIMIZACION.
0040 100    JK = 0
0041        DO 110 J = 1, NPARTO
0042        AE(J) = A(J)
0043        IF ( IX(J).NE.1 ) GOTO 300
0045        JK = JK + 1
0046        AE(J) = A(J) + B(JK)
0047 300    IF ( IX(J).NE.2 ) GOTO 110
0049        JF = J - 5
0050        AE(J) = AE(JF)
0051 110    CONTINUE
C-----EVALUAR EL CHI-CUADRADO.
0052        DO 120 I = 1, NPTS
0053 120    YFIT(I) = FUNCTN ( V(I),AE,NT )
0054        CALL FCHISO
0055        CHISQ = CHI2
C-----CHEGUEAR SI EL CHI-CUADRADO DISMINUYE, SI NO, TERMINAR
C-----LA ITERACION.
0056        IF ( CHISQ.LT.CHISQ1 ) GOTO 140
0058        TYPE 130, NOIT
0059 130    FORMAT ( ' EL CHI-CUADRADO NO DISMINUYO ', /,
* ' LA SECUENCIA TERMINO EN LA ITERACION ', I2 )
0060        RETURN
C-----GUARDAR LOS VALORES DE LOS PARAMETROS EN EL ARREGLO
C-----ORIGINAL.
0061 140    DO 150 J = 1, NPARTO
0062        A(J) = AE(J)
0063 150    SIGMAA(J) = 0.
C-----ESTIMAR LA INCERTIDUMBRE EN EL CALCULO DE LOS PARAMETROS.
0064        JK = 0
0065        DO 170 J = 1, NPARTO
0066        IF ( IX(J).NE.1 ) GOTO 160
0068        JK = JK + 1
0069        DFPD = YD
0070        SIGMAA(J) = DSORT ( ARRAY(JK,JK) / DFPD )
0071 160    IF ( IX(J).NE.2 ) GOTO 170
0073        JF = J - 5
0074        SIGMAA(J) = SIGMAA(JF)
0075 170    CONTINUE
C-----ESCRIBIR LOS RESULTADOS DE LA ITERACION EN LA PANTALLA.
0076        CALL CHNGE
C-----CHEGUEAR SI EL CHI-CUADRADO CAMBIA EN MENOS DE .12
0077        IF ( ( CHISQ1-CHISQ )/CHISQ1 .GE. .12 ) GOTO 190

```

FORTRAN IV V01C-03G+ SUN 11-APR-82 14:27:37 PAGE 003

```

0079     TYPE 180
0080 180  FORMAT (' MEJORAMIENTO DEL CHI-CUADRADO EN MENOS DEL .1%')
0081     RETURN
      C-----CHEQUEAR SI EL NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES HA SIDO
      C-----EXCEDIDO.
0082 190  IF ( NOIT.LE.IT ) GOTO 210
0084     TYPE 200
0085 200  FORMAT (' MAXIMO NUMERO DE ITERACIONES EXCEDIDO')
0086     RETURN
      C-----CHEQUEAR SI EL CRITERIO DE CONVERGENCIA HA SIDO CUMPLIDO.
0087     JK = 0
0088 210  DO 220 I = 1, NPARTO
0089     IF ( IX(I).NE.1 ) GOTO 220
0091     JK = JK + 1
0092     IF ( ABS (B(JK)).GT.ABS (E(I)) ) GOTO 240
0094 220  CONTINUE
0095     TYPE 230
0096 230  FORMAT (' CRITERIO DE CONVERGENCIA CUMPLIDO')
0097     RETURN
      C-----PREPARARSE PARA UNA NUEVA ITERACION.
0098 240  DO 250 I = 1, NPARTO
0099     XYZ(I) = A(I)
0100     E(I) = A(I)/100.
0101 250  CONTINUE
0102     GOTO 5
0103     END
*
```

FORTRAN IV V01C-03G+ WED 24-MAR-82 21:51:26 PAGE 001

```

0001     SUBROUTINE FDERIV (I)
      C-----EVALUAR LAS DERIVADAS DE LA FUNCION DE AJUSTE DADA
      C-----POR FUNCTN.
0002     DOUBLE PRECISION ARFAY
0003     COMMON Y(410), U(410), YFIT(410), PRN(16), A(16), IX(16),
      * XYZ(16), DELTAA(16), ERX(16), BETA(16), DERIV(16),
      * B(16), AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), UMAX, PFP,
      * NP, NYP, NTERMS, CHI2, CHISQ1, CHISQR, MCHNL, ISTEP, ITOP,
      * IBASE, GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX, ISI,
      * INO, IBLANC, IT, CCHI, NT, NPARTO, YD, NOIT, P(3), PTOTAL
0004     JK = 0
0005     DO 10 J = 1, NPARTO
0006     IF ( IX(J).NE.1 ) GOTO 10
0008     JK = JK + 1
0009     AJ = A(J)
0010     DELTA = DELTAA(J)
0011     A(J) = AJ + DELTA
0012     YFIT1 = FUNCTN ( U(I),A,NT )
0013     A(J) = AJ - DELTA
0014     DERIV(J) = ( YFIT1-FUNCTN(U(I),A,NT) ) / ( 2.*DELTA )
0015     A(J) = AJ
0016 10   CONTINUE
0017     RETURN
0018     END
*
```

FORTRAN IV V010-03G+ SUN 11-APR-82 14:11:04 PAGE 001

```

0001      SUBROUTINE FCHISQ
C-----
C-----EVALUA EL CHI-CUADRADO REDUCIDO Y GRAFICA LA FUNCION.
C-----
C-----SUBROUTINAS UTILIZADAS:
C-----  CLEAN - LIMPIA LA PANTALLA
C-----  PLOT55 - GRAFICA EN LA PANTALLA.
C-----
0002      DOUBLE PRECISION ARRAY
0003      COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRM(16), X(16), IX(16),
* XYZ(16), E(16), ERX(16), BETA(16), DERIV(16), B(16),
* AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), UMAX, PFP, NPTS,
* NYP, NTERMS, CHI2, CHISQ1, CHISQR, MCHNL, ISTEP, ITOF,
* IBASE, GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX,
* ISI, INO, IBLANC, IT, CCHI, NT, NPARTO, YD, NGIT,
* P(3), PTOTAL
0004      CALL PLOT55(1,1, )
0005      CHI2 = 0,
C-----ACUMULA EL CHICUADRADO,
0006      DO 30 I=1,NPTS
0007      IF(Y(I).GT.0.)CHI2=CHI2+ ( (Y(I)-YFIT(I))**2/Y(I) )#YD
0009      VP = (YFIT(I)-BASE)#SCALE+IBASE
0010      IF(VP.GT.235.)VP=235.
0012      IF(VP.LT.0.)VP=0.
0014      CALL PLOT55(3,I-1,INT(VP))
0015 30  CONTINUE
0016      IF(NPTS.GE.512)GO TO 25
0018      DO 23 I=NPTS,511
0019      CALL PLOT55(3,I,250)
0020 23  CONTINUE
C-----DIVIDIR POR EL NUMERO DE GRADOS DE LIBERTAD.
0021 25  CHI2 = CHI2/(NYP-NTERMS)
0022      CALL CLEAN
0023      TYPE 40,CHI2
0024 40  FORMAT('CHI2=',G15.5,*)
0025      RETURN
0026      END
*
```

FORTRAN IV      V01C-036+    WED 24-MAR-82 21:51:57      PAGE 001

```

0001        SUBROUTINE MATINV
C----- INVERTIR UNA MATRIZ SIMETRICA
0002        DOUBLE PRECISION ARRAY, AMAX, SAVE
0003        DIMENSION IK(16), JK(16)
0004        COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRM(16), X(16), IX(16),
* XYZ(16), E(16), ERX(16), BETA(16), DERIV(16), B(16),
* AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), VM=2, PPR, NF, NYP,
* NORDER, CHI2, CHISQ1, CHISQR, MOHL, ISTEP, ITOP, IBASE,
* GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX, ISI, IOL,
* IBLANC, IT, CCHI, NT, NPARTO, YD, NOIT, P(3), POTAL
0005 11        DO 100 K = 1, NORDER
C----- HALLAR EL ELEMENTO ARRAY(I,J) MAS GRANDE EN EL RESTO DE
C----- LA MATRIZ.
0006        AMAX = 0.
0007 21        DO 30 I = K, NORDER
0008        DO 30 J = K, NORDER
0009 23        IF ( DABS(AMAX) - DABS(ARRAY(I,J)) ) 24, 24, 30
0010 24        AMAX = ARRAY(I,J)
0011        IK(K) = I
0012        JK(K) = J
0013 30        CONTINUE
C----- INTERCAMBIAR FILAS Y COLUMNAS PARA PONER AMAX EN ARRAY(K,K)
0014 31        IF ( AMAX ) 41, 32, 41
0015 32        TYPE 200
0016 200        FORMAT (' MATRIZ SINGULAR')
0017        RETURN
0018 41        I = IK(K)
0019        IF ( I-K ) 21, 51, 43
0020 43        DO 50 J = 1, NORDER
0021        SAVE = ARRAY(K,J)
0022        ARRAY(K,J) = ARRAY(I,J)
0023 50        ARRAY(I,J) = -SAVE
0024 51        J = JK(K)
0025        IF ( J-K ) 21, 61, 53
0026 53        DO 60 I = 1, NORDER
0027        SAVE = ARRAY(I,K)
0028        ARRAY(I,K) = ARRAY(I,J)
0029 60        ARRAY(I,J) = -SAVE
C----- ACUMULAR LOS ELEMENTOS DE LA MATRIZ INVERSA.
0030 61        DO 70 I = 1, NORDER
0031        IF ( I-K ) 63, 70, 63
0032 63        ARRAY(I,K) = -ARRAY(I,K) / AMAX
0033 70        CONTINUE
0034 71        DO 80 I = 1, NORDER
0035        DO 80 J = 1, NORDER
0036        IF ( I-K ) 74, 80, 74
0037 74        IF ( J-K ) 75, 80, 75
0038 75        ARRAY(I,J) = ARRAY(I,J) + ARRAY(I,K)*ARRAY(K,J)
0039 80        CONTINUE
0040 81        DO 90 J = 1, NORDER
0041        IF ( J-K ) 83, 90, 83
0042 83        ARRAY(K,J) = ARRAY(K,J) / AMAX
0043 90        CONTINUE
0044        ARRAY(K,K) = 1. / AMAX

```

FORTRAN IV V01C-03G+ WED 24-MAR-82 21:51:57 PAGE 002

```

0045 100 CONTINUE
      C-----RESTAURAR EL ORDEN DE LA MATRIZ.
0046 101 DO 130 I = 1, NORDER
0047      K = NORDER - I + 1
0048      J = IK(K)
0049      IF ( J-K ) 111,111,105
0050 105 DO 110 I = 1, NORDER
0051      SAVE = ARRAY(I,K)
0052      ARRAY(I,K) = -ARRAY(I,J)
0053 110 ARRAY(I,J) = SAVE
0054 111 I = JK(K)
0055      IF ( I-K ) 130, 130, 113
0056 113 DO 120 J = 1, NORDER
0057      SAVE = ARRAY(K,J)
0058      ARRAY(K,J) = -ARRAY(I,J)
0059 120 ARRAY(I,J) = SAVE
0060 130 CONTINUE
0061      RETURN
0062      END
*
```

FORTRAN IV V01C-03G+ WED 24-MAR-82 21:50:02 PAGE 001

```

0001      SUBROUTINE CLEAN
      C-----LIMPIA LA PANTALLA DE TODOS LOS CARACTERES ALFANUMERICOS
      C-----Y ESTABLECE NUEVA POSICION DEL CURSOR.
0002      DOUBLE PRECISION ARRAY
0003      COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRN(16), X(16), IX(16),
      * XYZ(16), E(16), ERX(16), BETA(16), DERIV(16), E(16),
      * AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), UMAX, PFF, NP, NYP,
      * NPAR, CHIC, CHISQ1, CHISQ, MOHNL, ISTEP, ITOP, IBASE,
      * GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX, ISI, INL,
      * IBLANC, IT, CCHI, NT, NFACTO, NS, NOIT, F(3), PTOTAL
0004      CALL PLOT55(9,0,0)
0005      CALL PLOT55(10,0)
0006      CALL PLOT55(9,0,ITOP)
0007      RETURN
0008      END
*
```

```

FBTRAN IV      U010-036+  SUN 11-APR-82 14:13:49      PAGE 001
0001      FUNCION FUNCTN ( XDI,X,NT )
C-----FUNCION DEFINIDA POR TRES COMPONENTES, CADA UNA DE ELLAS
C-----PUEDE VARIAR DESDE UN ESPECTRO DE UN PICO HASTA UN SEXTETO
C-----PERTURBADO.
0002      DIMENSION Y(16), V(6,3), DI(3), AL(3), SC(3), CH(3), RIL(3),
          * A(6)
0003      DATA ZF/3.915/, ZE/-2.236/, COEF/30.966/
0004      DATA A/3.,2.,1.,1.,2.,3./
0005      DO 10 N = 1, NT
0006      J = 5*(N-1) + 1
0007      DI(N) = X(J)
0008      J = J + 1
0009      AL(N) = X(J)
0010      J = J + 1
0011      SC(N) = X(J)
0012      J = J + 1
0013      CH(N) = X(J)
0014      J = J + 1
0015      RIL(N) = X(J)
0016      10 CONTINUE
C
0017      CON25 = ( ZF-ZE ) / ( ZF-3.*ZE )
0018      CON34 = ( ZF+ZE ) / ( ZF-3.*ZE )
C-----DEFINICION DE LA POSICION DE LOS PICOS DE CADA COMPONENTE.
0019      DO 20 N = 1, NT
0020      V(1,N) = DI(N) + SC(N)/2. - .5*CH(N)/COEF
0021      V(2,N) = DI(N) - SC(N)/2. - .5*CON25*CH(N)/COEF
0022      V(3,N) = DI(N) - SC(N)/2. - .5*CON34*CH(N)/COEF
0023      V(4,N) = DI(N) - SC(N)/2. + .5*CON34*CH(N)/COEF
0024      V(5,N) = DI(N) - SC(N)/2. + .5*CON25*CH(N)/COEF
0025      V(6,N) = DI(N) + SC(N)/2. + .5*CH(N)/COEF
0026      20 CONTINUE
0027      FUNCTN = 0.
0028      DO 30 N = 1, NT
0029      DO 30 J = 1, 6
0030      30 FUNCTN = FUNCTN + ( RIL(N)*A(J) / ( ( ( XDI-V(J,N) )**2
          *4. )/AL(N)**2 ) + 1. )
C-----CASO PARTICULAR : NPARTO IGUAL A 16
0031      NPARTO = 16
0032      FUNCTN = ( 1. - FUNCTN ) * X/NPARTO
0033      RETURN
0034      END
*
```

FORTRAN IV V01C-036+ WED 24-MAR-82 21:52:34 PAGE 001

```

0001      SUBROUTINE CHNGE
          C-----OBSERVACION DE LOS RESULTADOS DE UNA ITERACION EN LA
          C-----PANTALLA.
0002      DOUBLE PRECISION ARRAY
0003      COMMON Y(410), V(410), YFIT(410), PRM(16), X(16), IX(16),
          * XYZ(16), E(16), SIGMAA(16), BETA(16), DERIV(16), B(16),
          * AE(16), ALPHA(16,16), ARRAY(16,16), UMAX, PFP, NP, NYP,
          * NPAR, CHI2, CHISQ1, CHISQ, NCHNL, ISTEP, ITOP, IBASE,
          * GRFAMP, BASE, SCALE, YMIN, YMAX, IYMIN, IYMAX, IST, IND,
          * IBLANC, IT, CCHI, NT, NPARTO, YD, NOIT, P(3), PTOTAL
0004      CALL CLEAN
0005      TYPE 10, NOIT
0006 10    FORMAT ('+ITERACION ',I2)
0007      TYPE 20, CHISQ,CHISQ1
0008 20    FORMAT (' CHI2= ',G12.5, '( ',G12.5,')')
0009      DO 40 I = 1, NPARTO
0010      TYPE 30, PRM(I), IX(I), X(I), XYZ(I), SIGMAA(I)
0011 30    FORMAT (' ',1X,A3,1X,I1,1X,F15.4,'( ',F15.4, 1X, F15.4, ')')
0012 40    CONTINUE
          C-----CALCULO DE LA PROPORCION DE CADA COMPONENTE.
0013      PTOTAL = 0.
0014      DO 50 I = 1, NT
0015 50    P(I) = 0.
0016      DO 60 N = 1, NT
0017      N1 = 2 + (N-1)*5
0018      N2 = 5 + (N-1)*5
0019      P(N) = X(N1) * X(N2)
0020 60    PTOTAL = PTOTAL + P(N)
0021      IF ( PTOTAL.EQ.0. ) GOTO 80
0022      DO 70 N = 1, NT
0023      P(N) = P(N) * 100. / PTOTAL
0024 70    TYPE 90
0025 80    TYPE 90
0026 90    FORMAT ('/ PROPORCION DE CADA COMPONENTE : ')
0027      DO 100 I = 1, NT
0028      TYPE 110, I, P(I)
0029 110   FORMAT (' COMPONENTE ',I1,' : ',F15.4)
0030 100   CONTINUE
0031      RETURN
0032      END

```

\*

FORTRAN IV V01C-03G+ WED 24-MAR-82 21:23:29 PAGE 001

```

0001      PROGRAM RESPLT
          C
          C-----PROPOSITO :
          C-----IMPRIMIR LOS RESULTADOS DEL AJUSTE Y LOS GRAFICOS DE
          C-----LOS ESPECTROS TEORICO Y EXPERIMENTAL.
          C
          C-----SUBRUTINAS UTILIZADAS :
          C-----RESULT - IMPRIME LOS RESULTADOS.
          C-----TRACE - IMPRIME LOS GRAFICOS.
          C
0002      COMMON NP, NPAR, NPARTO, VMAX, PFP, CHI2, PRM(16),
          * XYZ(16), X(16), ERX(16), Y(410), YFIT(410), V(410), IX(16),
          * IT, CCHI, NT, YD, P(3), PTOTAL
0003      READ (3) NP, NPAR, NPARTO, VMAX, PFP, CHI2,
          * (PRM(I), I=1, NPARTO), (XYZ(I), I=1, NPARTO),
          * (X(I), I=1, NPARTO), (ERX(I), I=1, NPARTO), (Y(I), I=1, NP),
          * (YFIT(I), I=1, NP), (V(I), I=1, NP), (IX(I), I=1, NPARTO), IT, CCHI,
          * NT, YD, (P(I), I=1, NT), PTOTAL
          C-----IMPRIMIR LOS RESULTADOS
0004      CALL RESULT
          C-----IMPRIMIR EL GRAFICO
0005      CALL TRACE
0006      TYPE 1
0007      1  FORMAT(' PARA IMPRIMIR LOS RESULTADOS Y EL GRAFICO : ',/,
          * ' ' ' ' PRINT FTN4.DAT<CR>')
0008      STOP
0009      END
          *

```

FORTRAN IV V01C-03G+ WED 24-MAR-82 21:35:32 PAGE 001

```

0001      SUBROUTINE TRACE
          C-----IMPRIME LOS GRAFICOS DEL ESPECTRO Y LA FUNCION DE AJUSTE
0002      COMMON N, NPAR, NPARTO, VMAX, PFP, CHI2, PRM(16), XYZ(16),
          * X(16), ERX(16), Y(410), Y1(410), V(410), IX(16), IT, CCHI,
          * NT, YD, P(3), PTOTAL
0003      DIMENSION BL(120)
0004      DATA AX, BLANC, STAR/'X', ' ', '*'//
0005      C1 = Y(1)
0006      C2 = C1
0007      DO 1 I=1, N
0008      IF (Y(I).GE.C1) C1=Y(I)
0010      IF (Y(I).LE.C2) C2=Y(I)
0012      IF (Y1(I).LE.C2) C2=Y1(I)
0014      IF (Y1(I).GE.C1) C1=Y1(I)
0016      1  CONTINUE
0017      WRITE(4,11) C1, C2
0018      11  FORMAT(1X,/, ' MAX= ', E11.4, ' MIN= ', E11.4)
0019      DO 8 IM=1, N
0020      I = N+1-IM
0021      OFD = (C1-Y(I))*119./(C1-C2)
0022      OFB1 = (C1-Y1(I))*119./(C1-C2)
0023      IOR = 1+IFIX(OFD)
0024      IOF1 = 1+IFIX(OFB1)
0025      KMAX = IOF
0026      IF (IOF1.GT.IOF) KMAX=IOF1
0028      DO 9 KN=1, KMAX
0029      9  BL(KN) = BLANC
0030      BL(IOR) = STAR
0031      BL(IOF1) = AX
0032      WRITE(4,10) I, (BL(KN), KN=1, KMAX)
0033      10  FORMAT(1X, I4, 2X, A1, 120A1)
0034      8  CONTINUE
0035      RETURN
0036      END
          *

```

```

FORTRAN IV      VC1C-036+  WED 24-MAR-82 21:31:54      PAGE 001
0001      SUBROUTINE RESULT
C-----IMPRIME LOS RESULTADOS DEL AJUSTE DE UNA FUNCION TEORICA
E-----A UN ESPECTRO MOSSBAUER.
0002      COMMON NF, NPAR, NPARTO, VMAX, PFP, CHI2, PRM(16), XYZ(16),
* X(16), ERX(16), Y(410), YFIT(410), V(410), IX(16), IT, CCHI,
* NT, YD, P(3), PTOTAL
0003      DIMENSION STAR(120),TITLE(80)
0004      DATA STAR/120*'/
0005      TYPE 10,
0006 10    FORMAT(' EL PROGRAMA RESPLT ALMACENA LOS RESULTADOS DEL',/,
*          ' DEL AJUSTE EN EL FILE FTN2.DAT Y EL GRAFICO EN ',/,
*          ' EL FILE FTN4.DAT.',/,
*          ' TIFEE EL NOMBRE DEL ESPECTRO ANALIZADO(80) :')
0007      ACCEPT 20,TITLE
0008 20    FORMAT(80A1)
0009      WRITE(4,25)
0010      WRITE(4,30)STAR
0011      WRITE(4,40)TITLE
0012      WRITE(4,30)STAR
0013      WRITE(4,50)NF,NPARTO,VMAX,PFP
0014      WRITE(4,60)CHI2
0015      WRITE(4,70)(PRM(I),XYZ(I),X(I),ERX(I),I=1,NPARTO)
0016      WRITE (4,100) NT
0017      WRITE (4,110) (I,P(I),I=1,NT)
0018      WRITE(4,80)
0019      RETURN
0020 25    FORMAT(' ')
0021 30    FORMAT(' ',120A1)
0022 40    FORMAT(' ',20X,80A1)
0023 50    FORMAT(///// NUMERO DE CANALES FINAL(NP)      =',I4/
* ' NUMERO DE PARAMETROS(NPARTO)      =',I4/
* ' VELOCIDAD MAXIMA(VMAX)            =',F10.3/
* ' PUNTO DE DOBLEZ(PFP)              =',F9.4)
0024 60    FORMAT(' ',/// CHI2=',F8.4,/// VALORES DE LOS PARAMETROS'//
* 10X,'INICIAL',14X,'FINAL',15X,'ERROR')
0025 70    FORMAT(/1X,A3,OFF15.4,5X,OFF15.4,3X,'+-',OFF11.4)
0026 80    FORMAT(///5X,'LOS SIGUIENTES SON LOS SIMBOLOS USADOS:'//
* ' DATOS                                *//
* ' CURVA DE AJUSTE                       X'////)
0027 100   FORMAT(' ',/// SE HAN CONSIDERADO ',I1,' COMPONENTES',/,
*          ' PROPOCION DE CADA COMPONENTE : ')
0028 110   FORMAT(' COMPONENTE ',I1,' : ',F15.4)
0029      ENI
*
```

## REFERENCIAS

1. Gabriel J.R., Mössbauer Effect Methodology, Vol. 1 pp 121-132.
2. Comunicación personal de A. Talledo (1981).
3. Bevington, P.R., Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences (Mc Graw-Hill, 1969) Cap. 5, 6, 8, 11.
4. Arndt, R.A., and Mac Gregor, M.H.: Nucleon-Nucleon Phase Shift Analysis by Chi-Squared Minimization, "Methods in Computational Physics", Vol. 6, pp. 253-296, Academic Press Inc., New York, - 1966.
5. Marquardt, D.W.: An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters, J. Soc. Ind. Appl. Math., Vol 11, No. 2, pp. 431-441, June, 1963.
6. Mukoyama, T.: Fitting of Lorentzian to Mössbauer Spectra by non-iterative method, Nucl. Inst. and Meth. 126 (1975) 153-154.
7. Chrisman, B.L., and Tumolillo, T.A.: Computer Analysis of Mossbauer Spectra, Computer Physics Communications 2 (1971) 322-330.
8. Wilson W., and Swartzendrober L.J.: A Flexible Least Square Routine for general Mössbauer Effect Spectra Fitting, Computer Physics Communications 7 (1974) 151-162.
9. Shenoy, G.K., and Wagner, F.E.: The Measurement of Isomer Shifts, "Mossbauer Isomer Shifts", pp. 49-110, (North Holland, 1978).
10. Kaindl, G., et al, A Mössbauer Spectrometer for the Measurement of Small Isomer Shift, Nucl. Inst. and Meth. 66 (1968) 277-282.

11. Microcomputer Handbook, Digital Equipment Corporation.
12. Vázquez, H., Tesis de Magister (en preparación).
13. RT-11 System Reference Manual, DEC-11-ORUGA-C-D, DN1, DN2, DEC.
14. Introduction to RT-11 N° DEC-11-ORITA-A-D, DEC.
15. 'DECLAB-03 FORTRAN Extensions User's Guide, N° A4-4931A-TC, DEC.
16. Guillen, R. Thèse 3<sup>e</sup>. Cycle, Grenoble, 1982
17. Greenwood, N.N. y Gibb, T.C., Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall Ltd. - London - 1971)
18. Häggström, L., et al, Hyperfine Interactions 5 (1978) 201-214 North-Holland Publishing Company.
19. Annersten H. y Hafner S.S., Sonderdruck aus: "Zeitschrift für Kristallographie", 137 (1973) 321-340.
20. Montano P.A. "Application of Mössbauer Spectroscopy to Coal Characterization and Utilization", en Mössbauer Spectroscopy and its Chemical Applications, Advances in Chemistry Series, 194, pp. 135-175, American Chemical Society, 1981.
21. DECLAB-03 Handbook, AA-4952-TC DEC.