

Análisis interactivo de espectros moleculares usando una PC

CARLOS B. SUÁREZ

PROGRAMA QUINOR, FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
(UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA Y CONICET)

C.C. 962, 1900 LA PLATA

e-mail: suarez@biol.unlp.edu.ar

Resumen:

El análisis de espectros moleculares y en particular la asignación cuántica de las líneas rotacionales suele ser una tarea muy compleja que requiere mucho tiempo. Parece razonable tratar de realizarlo, en lo posible, mediante formas automatizadas que faciliten las numerosas tentativas que deben formularse, hasta tener éxito, a lo largo de esa labor. Anteriormente han habido intentos mediante computadoras tipo mainframes donde la interacción es más limitada. Con el advenimiento de las computadoras personales parece oportuno reformular y adaptar nuestra experiencia anterior, aprovechando la idiosincracia de estas máquinas.

Presentamos un programa de análisis rotacional para moléculas diatómicas y poliatómicas de estructura semejante a aquéllas. Es probable que reformulando algunos códigos sea aplicable a la mayoría de otros casos más amplios que los citados. El lenguaje empleado es Fortran, anotado con las instrucciones para su uso, y de estructura modular, ya que los resultados de esta etapa decisiva sirven de archivo de entrada para otras rutinas de cálculo posteriores de la espectroscopía molecular. A partir de principios teóricos se obtienen las primeras líneas de una rama molecular, las que sirven de base para la búsqueda de las subsiguientes, teniendo en cuenta las frecuencias y las intensidades relativas. Ha sido probado extensamente y no ha demostrado tener fallas visibles.

Abstract

The analysis of molecular spectra and in particular the rotational quantum assignment is a complex and time consuming task. Whenever possible, it seems appropriate to get over it by automatic means, to facilitate the numerous trials needed to accomplish this job. There have been developments by using computer mainframes in the past, but the interaction with these type of machines is very limited. Currently, the peculiarity of personal computers moved us to reformulate and readapt our previous experience. We are presenting a rotational analysis program useful for the case of diatomic molecules and also of polyatomic species of similar structure. Probably it can be extended to a wider variety of cases. We use the Fortran code, with notes for the user, and it has a modular character as the results obtained in this critical step are the input data for further routine calculations in molecular spectroscopy. From theoretical principles the first members of a molecular branch are obtained by the program and from this basic set searches for the other lines taking into account their frequencies and relative intensities. This computer program has been extensively used, without showing visible errors.

Introducción

El análisis de espectros moleculares tiene varias etapas. Obtenido el espectro y realizadas las medidas de frecuencias, el objetivo es determinar las constantes moleculares. Para ello es menester realizar la asignación cuántica de cada línea rotacional, a lo que precede la clasificación en ramas de tipo R, P, y Q.

Esta clasificación es, entonces, el paso crucial en el camino hacia un análisis correcto. En general es la etapa que puede llegar a ser muy laboriosa y que puede desalentar el interés de los nuevos estudiantes que se incorporan al laboratorio, cuando no su temprana deserción, ya que su agenda incluye recibirse lo más pronto

posible. Resolver esta cuestión es, por lo tanto, para los docentes de la especialidad, de gran importancia. Nuestra contribución para facilitar este proceso consiste en haber implementado una rutina informática de búsqueda de dichas ramas.

Presentación Del Problema

Las líneas rotacionales en los espectros de moléculas diatómicas y poliatómicas lineales pueden describirse para las ramas P y R de la siguiente forma:

$$s = s_0 + am + bm^2$$

donde s es la posición de la línea en número de ondas; s_0 es el origen de la banda. Por su parte:

$m=J$ para las ramas P, y $m=J+1$ para las ramas R

En el caso de las ramas Q:

$$s=s_0+bm+bm^2, \text{ con } m=J.$$

Siendo: $a=B'+B''$ y $b=B'-B''$. B' y B'' se refieren a las constantes rotacionales de los estados involucrados y no son conocidas a priori, sino que justamente son uno de los objetivos principales de la investigación. Nuestro programa hace uso extenso de la primer fórmula, en forma implícita, verificando la distancia que debe mediar entre líneas consecutivas de una rama.

Descripcion Del Programa

Partiendo de una inspección inicial del espectro es posible seleccionar algunos parámetros que son los datos iniciales para el cómputo a realizar. Ellos dependen de la experiencia del operador, pero, en caso de carencia de ella, es todavía posible aprovechar las ventajas del programa.

El programa realiza la búsqueda de la siguiente manera: dada la lista de frecuencias medidas, y, en lo posible las intensidades relativas, se parten de dos líneas iniciales, L1 y L2, ya sean seleccionadas o bien simplemente las dos primeras de la lista, siendo $L1-L2=T \pm \Delta T$. Es decir, T es la diferencia entre dos líneas "verdaderas" de una rama, con una incerteza admitida ΔT . Se trata luego de encontrar $L3=L2-T \pm \Delta F$.

Aquí ΔT y ΔF son cantidades relacionadas a la precisión de las medidas ΔL y a la regularidad de las ramas, ya que, como es sabido, la distribución en frecuencia, y en intensidad, puede estar perturbada. Hay que ejercer cierta prudencia en el empleo de estas magnitudes, ya que si son muy grandes habrá muchas líneas incluidas en esos rangos definidos. Si, por el contrario, son muy pequeños, no se encontrarán líneas candidatas a convertirse en miembros de la rama.

Inicialmente, hasta adquirir mayor experiencia, se pueden dejar "flotar" estas cantidades, con lo que aumenta el número de intentos y el tiempo de cómputo, pero de todos modos se obtiene L3. Si todo falla, el programa adopta la segunda línea de la lista como L1 y la

búsqueda prosigue de igual modo al ya descripto.

Pero, si se ha logrado L3, es posible buscar $L4=3L3-3L2+L1 \pm 5\Delta L$

En esta etapa, y con este algoritmo es posible hallar desde L5 a L8. Si el intento falla, se reemplaza L4 por otra línea plausible y se continúa hacia adelante. Si no hay éxito se cambia L3, y así siguiendo hacia atrás, hasta volver a recomenzar si es preciso.

Logrado este conjunto básico de cuatro primeras líneas "verdaderas" componentes de una rama, es posible describir las posiciones de líneas sucesivas en expresiones semejantes, pero involucrando a todos los miembros anteriores, lo cual no es necesario discutir aquí. Pero, en resumen, usamos una fórmula para las líneas 5 a 8, y otra para las posteriores.

Comentarios Generales

Todo el procedimiento anterior supone la inspección de la lista completa de frecuencias con la adopción de un primer valor fijo de T. Si la búsqueda fracasa, o si sólo se ha logrado un número insatisfactorio de líneas rotacionales, se cambia el valor de T, hasta un valor máximo. Se repite lo anterior con cada valor nuevo de T.

La exploración finaliza cuando se han hecho todos los intentos con los parámetros iniciales, sin encontrarse un número mínimo, prefijado, de miembros de una rama, o bien cuando el número de líneas se considera suficiente para integrar la rama. En este último caso se puede reiniciar el procedimiento a fin de tratar de encontrar una segunda rama contenida en la misma lista de frecuencias, pero con un nuevo conjunto de parámetros, o, eventualmente, semejantes.

Seguramente en este momento se inspecciona el espectrograma marcando las líneas de la rama. Este hallazgo inicial permite adquirir nuevas ideas acerca del espectro. Hasta es posible advertir un patrón de distribución y asignar manualmente parte de la lista. Por otra parte, con ciertas precauciones, y mediando buena resolución espectral, es posible descartar de la lista a las líneas ya clasificadas, con lo que comienza cierta simplificación en lo que suele ser una nutrida lista de frecuencias medidas. Pero, dos líneas no resueltas comparten la misma

frecuencia, siendo miembros de distintas ramas, por lo que esta eliminación podría no ser prudente.

Es imposible dar un curso completo de esta fase del análisis. En lo que ponemos énfasis es en señalar que con este programa se puede simplificar esta labor obligatoria. Debe confirmarse la verosimilitud de la rama realizando las "diferencias de combinación"(1) entre ramas R y P, por ejemplo, de bandas distintas. Para esta fase disponemos de programas apropiados, pero no corresponde que la exponamos aquí.

A lo anterior habría que agregar que deben aplicarse adicionales referidos a las intensidades relativas que debe satisfacer las líneas de una rama. Esto se contempla en el programa, pero, por brevedad, no se detalla aquí. Baste decir que se pueden introducir líneas ficticias a fin de tener en cuenta algunas perturbaciones. Esta cantidad debe ser muy pequeña. Requiere más experiencia por parte del operador, por lo que se pueden aceptar los valores prefijados que se incluyen.

Debe recordarse que nos dirigimos al estudiante que está realizando sus primeros intentos de análisis molecular, al mismo tiempo que consolida sus recursos experimentales y conocimientos teóricos. Como se estila en la familiarización de otros programas, lo más aconsejable es aprender jugando y viendo la influencia de cada uno de los datos iniciales.

Resultados

Nuestro programa ha funcionado satisfactoriamente en las dos últimas décadas (2), ya que fue inicialmente implementado para mainframes, donde la flexibilidad e interacción personal solía ser más restringida que con las PC actuales. Fue y es de utilidad para nuestro propio trabajo, así como herramienta auxiliar de los alumnos de la carrera de física que se han

atrevido a intentar trabajos experimentales en espectroscopía molecular y sobrevivir en tiempo y forma.

El esquema adjunto al final muestra, en escala de frecuencias, una porción del espectro del CN, sistema rojo, en la zona de las bandas 7-1 y 8-2, parcialmente superpuestas. En el primer intento exitoso se obtuvieron muchas líneas de una rama (la Q1, lo cual se puede saber por otros medios) las que han sido marcadas.

Se inspecciona y se ve una zona que podría tratarse manualmente (alrededor de los 18400 cm^{-1}). Un nuevo intento computacional, modificando los parámetros de entrada, nos provee de unos pocos miembros de otra rama distinta. Se puede pasar a otra banda relacionada, donde la información a encontrar es en general útil para completar el análisis de la primera. En suma, no se logran milagros, pero sí rapidez y certeza de que se ha explorado en forma exhaustiva un número de posibilidades que en forma manual no hubiera podido ni deseado realizarse.

Los tiempos de cómputo son variados. Utilizando una PC 386/40 la mencionada rama Q1 se obtuvo en alrededor de un minuto y medio, habiendo variado T entre 18 y 24 cm^{-1} , en 0.25 cm^{-1} cada vez, considerando 91 líneas rotacionales. No parece conveniente tratar un número demasiado grande de datos al mismo tiempo; es más conveniente inspeccionar porciones sucesivas, con superposiciones y avanzar en etapas.

Referencias

- 1-G.Herzberg, Molecular Spectroscopy vol. 1, Van Nostrand Reinhold Co., New York (1950)
- 2-C.B. Suárez y M.Gallardo, J. Comp. Physics 4, 424 (1969)

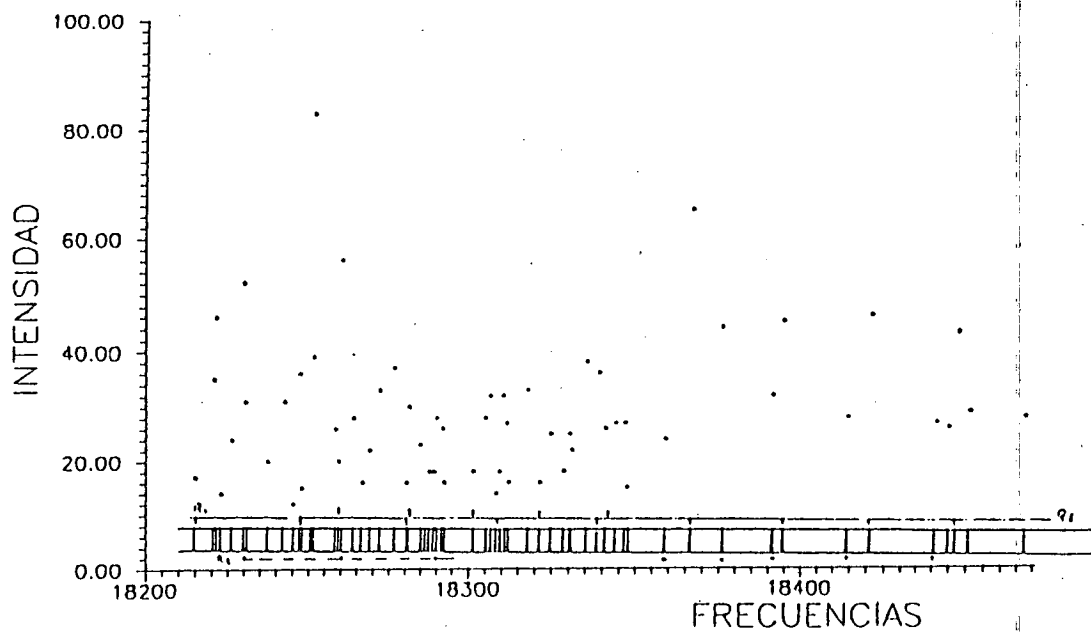


Fig. 1: Espectrograma de las bandas 7-1 y 8-2 del CN, sistema rojo, parcialmente superpuestos, en forma esquemática sobre la escala de frecuencias. Los asteriscos denotan las intensidades relativas de cada línea. Se han marcado las ramas Q_1 y otras obtenidas con el programa, además de algunas líneas extraídas manualmente, tal como se procede en la práctica.