



FACULTAD DE QUIMICA

CASILLA CORREO 11-67
MONTEVIDEO
URUGUAY

Seccion Cristalofisica
Seccion Espectroquimica
1967

PROGRAMA PARA EL MEJORAMIENTO DE LA
RESOLUCION DE ESPECTROS/.

Germán Krebs

NOTA:

Esta es una reproducción de un documento cuyo registro fotográfico ha sido conservado por el autor. Se trata de un trabajo no publicado, parte de la línea de trabajos de la sección Química Cuántica y Espectroquímica de la Facultad de Química de la UdelaR y cuyo principal valor es como testimonio histórico de las actividades de la época en que fue realizado.

Título: Programa para mejorar resolución de espectros con el *plotter* del Centro de Cómputos del CCUR

Tema: Química Cuántica

Autor: Germán Krebs

Fecha: 1971

Nombre de archivo: 1971 programa mejora espectr con plotter del CCUR.pdf

Buenos Aires, abril de 2021.

Germán Krebs

Se realizó un programa para mejorar la resolución de espectros, basándose en una técnica numérica (1).

Suponiendo que las bandas componentes del espectro son gaussianas:

$$f(t) = \frac{1}{W} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{t^2}{W^2/\ln 2}}$$

W = ancho de banda

se tiene

$$G(t) \approx F(t) - \frac{W^2}{4\ln 2} \frac{d^2 F(t)}{dt^2} + \frac{W^4}{32(\ln 2)^2} \frac{d^4 F(t)}{dt^4} + \dots$$

donde $F(t)$ es el espectro experimental y $G(t)$ el espectro "resuelto" o "filtrado".

El programa incluye rutinas que permiten el graficado por la computadora del espectro experimental y el resuelto.

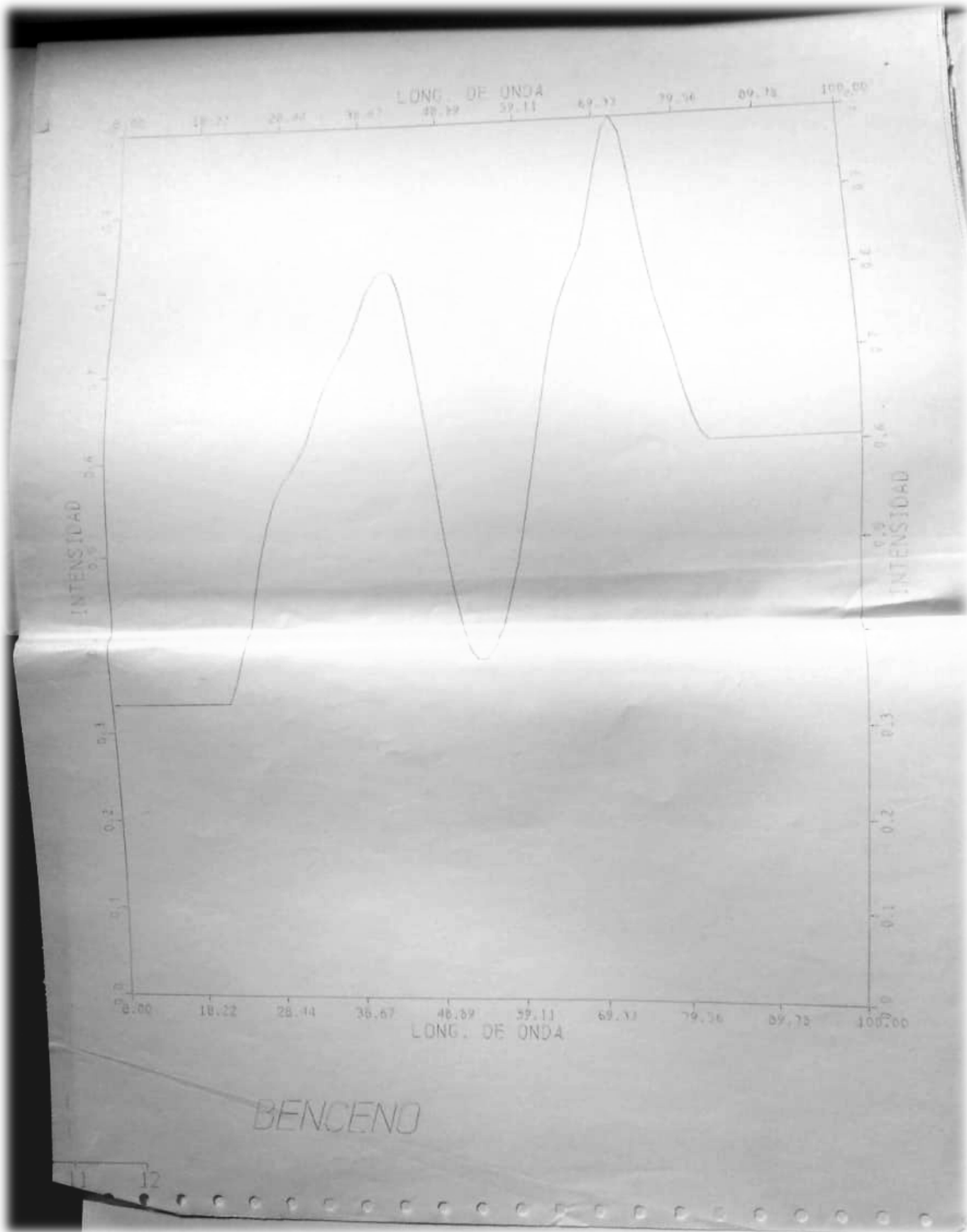
Presentamos dos ejemplos (benceno y fenol).

Se adjunta el programa, realizado en Fortran IV. Este trabajo fue realizado en el sistema IBM 360/44 PS del Centro de Computación de la Universidad de la República.

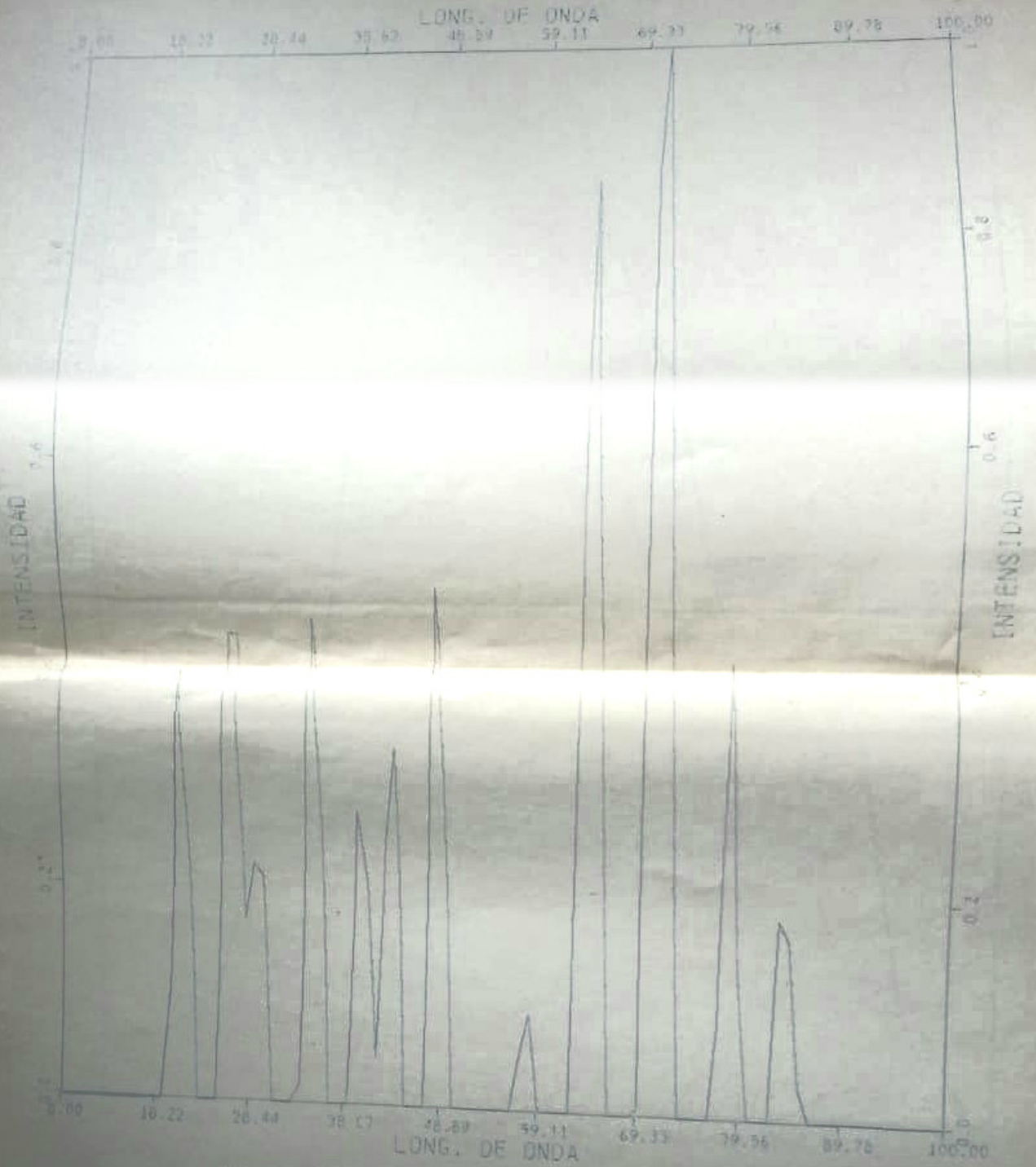
Referencia:

(1) L.C. Allen, H.M. Gladney y S.H. Glarum, J. Chem. Phys. 40(11)3135 (1964).

Se trabajó en descomponer el espectro experimental en bandas componentes superpuestas (gaussianas o lorentzianas) y graficar con el "plotter" del Centro de Cómputos de la Universidad de la República (CCUR).

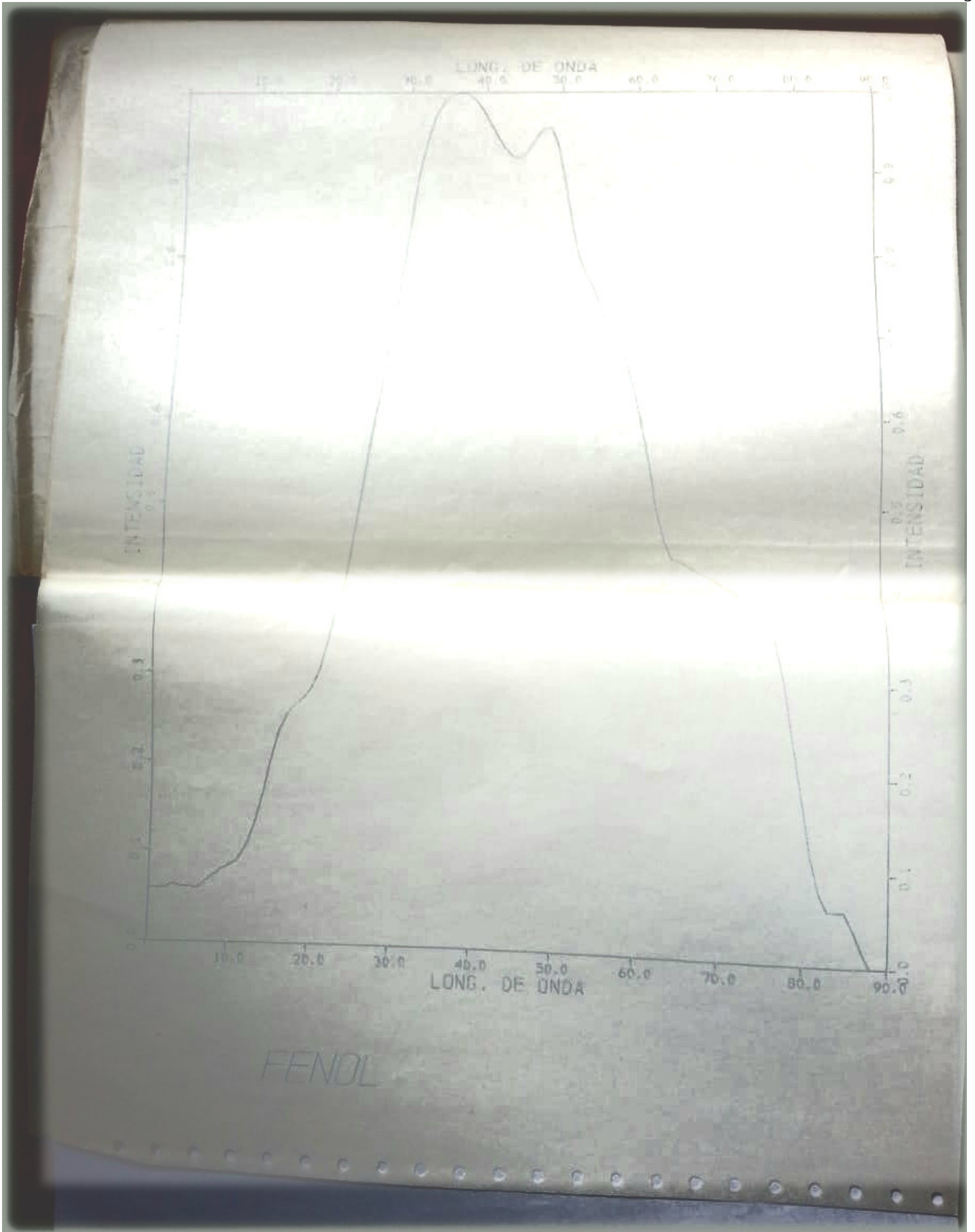


Espectro UV visible del benceno.

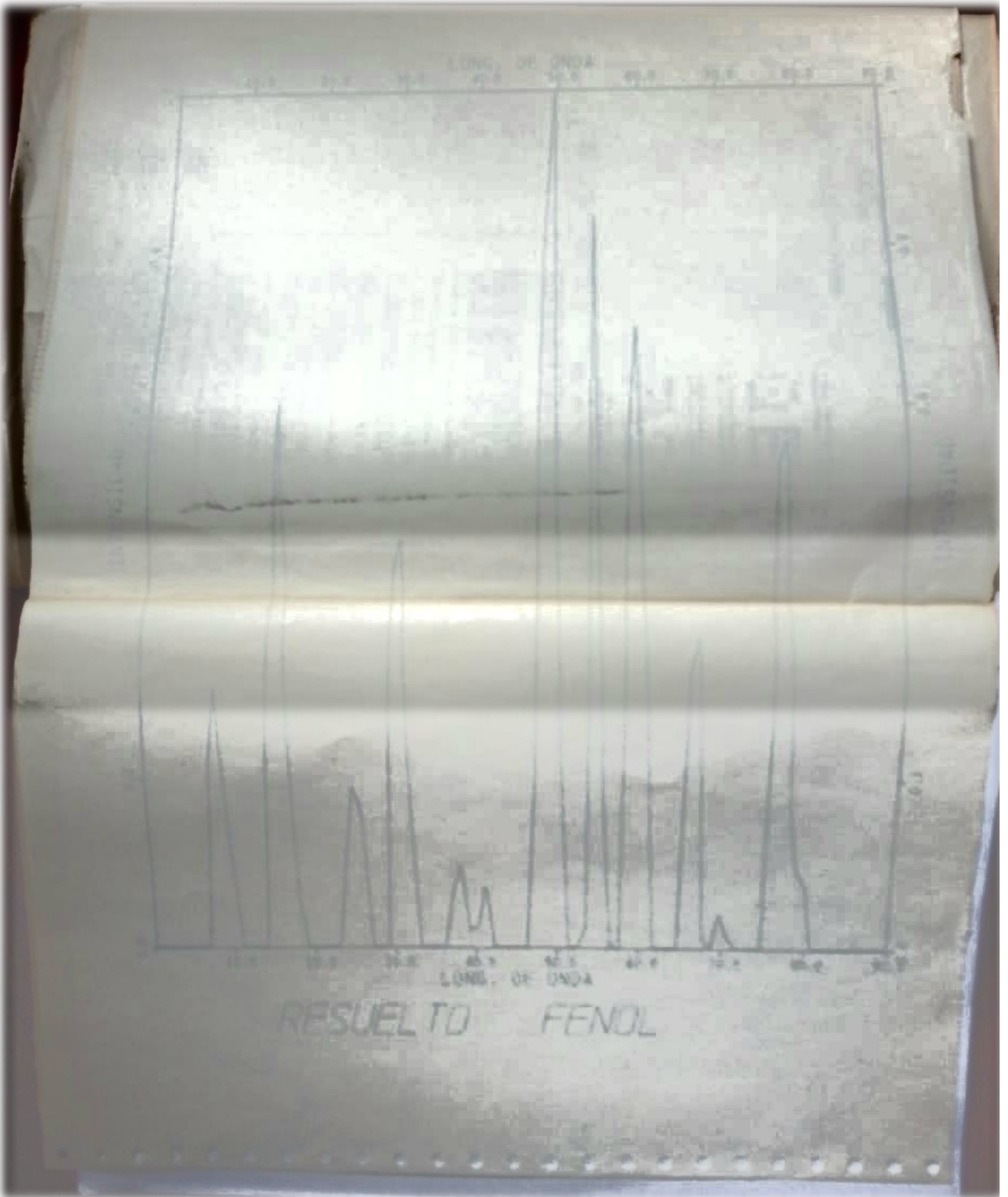


RESUELTO BENCENO

Espectro mejorado UV visible del benceno.



Espectro UV visible del fenol.



Espectro mejorado UV visible del fenol.

Listado del programa.

```

*****
*****
DEC FORTRAN(MAP)
IV  MODEL 44  PS          VERSION 3, LEVEL 2  DATE  230373

MEJORAMIENTO DE RESOLUCION DE ESPECTROS , BASADO EN EL TRABAJO DE
ALLEN, GLADNEY Y GLARUM, J.CHEM.PHYS. 40(11)3135(1964).

Y CONTIENE LAS ORDENADAS DEL ESPECTRO EXPERIMENTAL
D2Y SUS DERIVADAS SEGUNDAS
D4Y SUS DERIVADAS CUARTAS
H ES EL ESPACIADO DE LAS ANGISAS =(XMAX-XMIN)/(N-1) (N PUNTOS)
W ES EL ANCHO DE BANDA
YR CONTIENE EL ESPECTRO 'RESUELTO'

*****

ICPC OPERA SOBRE SUBROUTINA NORMA CON EL VECTOR DE ENTRADA
II  OPERA SOBRE CORRECCION RESTADA
IIA OPERA SOBRE LA ESCRITURA DE LOS VECTORES DE ENTRADA, DERIVADA
SEGUNDA , DERIVADA CUARTA, Y VECTOR DE ENTRADA NORMALIZADO
IIAA OPERA SOBRE ESCRITURA DE VECTOR DE ESPECTRO RESUELTO SIN
NORMALIZAR
IAA OPERA SOBRE LA SUBROUTINA PICOS EN LA ESCRITURA DE LA CANTIDAD
DE PICOS ENCONTRADOS
IAIA ACTUA SOBRE SUBROUTINA ARRE , NINGUN VALOR DE YR MENOR QUE -1
IRR OPERA SOBRE SEGURIDAD DE QUE EL VECTOR DE ENTRADA FUE BIEN
LEIDO
IAAI OPERA SOBRE LA SUBROUTINA NORMA CON EL VECTOR YR
JA OPERA SOBRE LA POSIBILIDAD DE DIVIDIR EL ANCHO DE BANDA , DE
DEJARLO COMO ESTA , O DE MULTIPLICARLO POR DOS SEGUN CUEP JA SEA
NEGATIVO , NULO O POSITIVO

*****

INTEGER*2 IND/-1/
REAL LN2
DIMENSION Y(500),D1Y(500),D4Y(500),D2Y(500),BUFFER(1000),TITULO(
*19),YPIC(100),YR(500),YU(500),YYD(500),TU(500),TTU(500),FA(500),
*FFA(500),TITLE(19),XX(500),YY(500)
COMMON/URDE/ XMAX,XMIN,ESCAX,ESCAY
COMMON/GAUSX/ LN2,PI,BANDA
CALL FAST
CALL POLT(6,BUFFER,-1000)
IV  MODEL 44  PS          VERSION 3, LEVEL 2  DATE  230373
LN2=ALOG(2.)
PI=3.14159265
IXPA=0
JAX=0
99 READ(5,1,END=100) (TITULO(I),I=1,19),N

```

```

76 READ(5,78)(TITLE(I),I=1,19)
78 FORMAT(19A4)
77 READ(5,77)IOPC, I1, IIA, IIAA, IAA, IAIA, IRR, IAAI, JA
77 FORMAT(11,2X,11,2X,11,2X,11,2X,11,2X,11,2X,11,2X,11,2X,11,2X,12)
22 READ(5,22)XMIN,XMAX, NDECI
22 FORMAT(2F10.5,110)
2 READ(5,2)(Y(I),I=1,N)
2 FORMAT(16F5.2)
IF(IRR.EQ.0) GO TO 90
WRITE(6,724)(I,Y(I),I=1,N)
724 FORMAT(2X,'Y(',13,')=',F5.2)
93 READ(5,93) ESCAX, ESCAY
93 FORMAT(2X,F5.2,2X,F5.2)
94 READ(5,94) BANDA
94 FORMAT(15X,F2.0)
90 DC 53 I=1,N
D1Y(I)=0.
D2Y(I)=0.
D4Y(I)=0.
YC(I)=0.
YYO(I)=0.
TU(I)=0.
ITU(I)=0.
FA(I)=0.
53 YR(I)=0.

ALISADO
IPA=0
CALL SE13(Y,Y,N,IER)
CALL IERR(IER,IPA)
CALL ASIGNA(Y,ITU,N,IUPA)

BUSQUEDA DE MAXIMO ABSOLUTO
CALL MAXMIN(Y,YMAX,YMIN,N)

NORMALIZACION
CALL NORMA(Y,N,YMAX,IOPC,Y)

TRAN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

DERIVADAS
H=(XMAX-XMIN)/(N-1)
CALL GET5(H,Y,D1Y,N,IER)

CALCULO 'ANCHO BANDA'
BUSQUEDA DE MAXIMOS RELATIVOS
CALL PICOS(NPIC,YPIC,D1Y,Y,N,IAA)
857 CALL GAUS(NPIC,YPIC,JA,W2,W4)
CALL DERIV(Y,D2Y,6,N,H)
CALL ASIGNA(D2Y,YO,N,IUPA)
NAP=N-6
CALL DERIV(D2Y,D4Y,7,NAP,H)
CALL ASIGNA(D4Y,YYO,N,IUPA)

CALCULO ESPECTRO 'RESUELTO'
555 IF(III.EQ.0) GO TO 853
727 WRITE(6,727)
727 FORMAT(1X,'CORRECCIONES',//)
853 DC 3 I=1,NAP
FA(I)=W2*D2Y(I)-W4*D4Y(I)
IF(III.EQ.0) GO TO 3
WRITE(6,1003) I,FA(I)
1003 FORMAT(4X,'CORRECCION RESTADA AL PUNTO',13,1X,'=',E15.8)
3 YR(I)=Y(I)-FA(I)

ESCRIBO LOS VECTORES
PRIMERO - ESPECTRO EXPERIMENTAL
SEGUNDO - DERIVADA SEGUNDA
TERCERO - DERIVADA CUARTA
CUARTO - ESPECTRO NORMALIZADO

CALL ASIGNA(YYO,TU,N,IUPA)
CALL ASIGNA(YC,YYO,N,IUPA)
CALL ASIGNA(ITU,YO,N,IUPA)
CALL ASIGNA(Y,ITU,N,IUPA)
IF(IIA.EQ.0) GOTO 4
WRITE(6,728)
728 FORMAT(3X,' Y EXPERIMENTAL',2X,'DERIVADA 2',2X,'DERIVADA 4
* ',2X,' Y NORMALIZADO',//)
WRITE(6,1004)(YO(I),YYO(I),ITU(I),ITU(I),I=1,N)
1004 FORMAT(3X,E15.8,2X,E15.8,2X,E15.8,2X,E15.8)
4 IF(IIAA.EQ.0) GO TO 25
WRITE(6,729)
729 FORMAT(4X,'ESPECTRO RESUELTO',//)
MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
WRITE(6,723)(I,YR(I),I=1,N)

```



```

C      NCRMALIZACION
C      NCRMALIZADO DE ESPECTRO RESUELTO
079 25 CALL MAXMIN(YR,YRMAX,YRMIN,N)
080 CALL NORMAL(YR,N,YRMAX,IAAI,YR)
081 CALL ARRE(YR,0.,N,NA,IAIA)

C      OPEN
C      OPEN, FACTORES DE ESCALA Y ORIGEN DE COORDENADAS

082 CALL MAXMIN(Y,YMAX,YMIN,N)
083 SCALX=ESCALX/(XMAX-XMIN)
084 SCALY=ESCALY/YMAX
085 CALL PLOT(8,SCALX,SCALY)
C      ORIGEN ABSOLUTO
C      *****
XMIN3=XMIN-3./SCALX-IND*30.5/SCALX
YMIN3=-R./SCALY
086 PAUSE OPERADOR COLOQUE BIEN EL ORIGEN DEL DIBUJO *****
087
088 5

089 01) NA131 SYNTAX
C      CALL PLOT(9,XMIN3,YMIN3)
C      ESPECTRO EXPERIMENTAL
X=XMIN-H
090 CALL PLOT(4,XMIN,Y(1))
091 DC 10 I=1,N
092 X=X+H
093 10 CALL PLOT(2,X,Y(1))
094 EJE Y LITERALES
C      *****EJE X *****
C      ESPECTRO RESUELTO
C      *****
DISTC=(XMAX-XMIN)/9.
C      EJE Y
096 CALL PCHAR(1.,0.6,0.2,15.)
097 CALL PLIT(XMIN,-0.15,TITULO,76,0.)
098 CALL PCHAR(0.30,0.10,0.1,0.)
099 CALL PAXIS(XMIN,0.,10,DISTC,NDECI,0.25,4,'LONG. DE ONDA',13)
100 CALL PAXIS(XMAX,0.,11,.1,1,0.25,14,'INTENSIDAD',10)
101 CALL PAXIS(XMIN,0.,11,.1,1,0.25,15,'INTENSIDAD',10)
102 CALL PAXIS(XMIN,1.,10,DISTC,NDECI,0.25,5,'LONG. DE ONDA',13)
103 CALL MAXMIN(YR,YRMAX,YRMIN,N)
104 SCALY=ESCALY/(YRMAX - YRMIN)
105 CALL PLOT(8,SCALX,SCALY)
106 XMIN3=XMIN - 3./SCALX - IND*30.5/SCALX
FORTRAN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
107 YMIN3=YRMIN-8./SCALY
108 CALL PLCI(9,XMIN3,YMIN3)
109 X=XMIN - H
110 CALL PLOT(4,XMIN,YR(1))
111 DC 11 I=1,N
112 X=X+H
113 11 CALL PLOT(2,X,YR(1))
114 INC=IND+1
C      ESTUDIO DEL MISMO ESPECTRO SEGUN CURVA DE LORENTZ
IF(JAX.EQ.1) GO TO 9999
CALL LORENS(NPIC,YPIC,JA,W2,W4)
JAX=1
GC TC 555
9999 CALL PCHAR(1.,0.6,0.2,15.)
CALL PLIT(XMIN,-0.15,TITLE,76,0.)
JAX=0
GC TC 99
C      CLOSE
100 CALL PLOT(7,0,0)
STEP
END
FORTRAN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

```

COMMON BLOCK / ORDE / MAP SIZE 000010
SYMBOL LOCATION SYMBOL
EXEC FORTRAN(MAP)
FORTRAN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE GAUSIN(PIC,YPIC,JA,W2,W4)
DIMENSION YPIC(1)
COMMON/GAUSX/LN2,PI,BANDA
W=0.
DC 1 I=1,NPIC
1 W=W+SQRT(LN2/PI)/YPIC(I)
W=W/NPIC
IF(JA.EQ.0) GO TO 2
W = W*BANDA
2 W2=(W**2)/4
W2=(W**2)/(4*LN2)
W4=(W**4)/(32*(LN2)**2)
RETURN
END
FORTRAN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

```

HIGHEST SEVERITY CODE WAS 0
EXEC FORTRAN(MAP)
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE GAUS(NPIC,YPIC,JA,W2,W4)
DIMENSION YPIC(1)
COMMON/GAUSX/ LN2,PI,BANDA
W=0.
DC 1 I=1,NPIC
1 W=W+SQRT(LN2/PI)/YPIC(I)
W=W/MPIC
IF(JA.EQ.0) GO TO 2
W = W*BANDA
2 W2=(W**2)/4
W2=(W**2)/(4*LN2)
W4=(W**4)/(32*(LN2)**2)
RETURN
END
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

```

MEMORY REQUIREMENTS 000334 BYTES
HIGHEST SEVERITY CODE WAS 0
EXEC FORTRAN(MAP)
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE LORENS(NPIC,YPIC,JA,W2,W4)
DIMENSION YPIC(1)
COMMON /GAUSX/ LN2,PI,BANDA
W=0.
DC 1 I=1,NPIC
1 W=W+(1/PI)/YPIC(I)

```

```

HIGHEST SEVERITY CODE WAS 0
FORTRAN(MAP)
MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE ARRE(Y,ANU,N,NA,IUPC)
DIMENSION Y(1)
NA=0
DC 1 I=1,N
IF(Y(I).GE.ANU) GO TO 1
NA=NA+1
Y(I)= 0.
1 CONTINUE
IF(ICPC.EQ.0) RETURN
WRITE(6,2) NA
2 FORMAT(3X,'HAY',I3,'PUNTOS CON ORDENADA MENOR QUE 0',/)
RETURN
END
MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

SCALAR MAP

```

HIGHEST SEVERITY CODE WAS 0
FORTRAN(MAP)
MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE PICOS(NPIC,YPIC,DY,Y,N,IUPC)
DIMENSION DY(1),YPIC(1),Y(1)
NPIC=0
DC 1 I=2,N
IF(DY(I-1).GT.1.E29) IS11=1
IF(DY(I).GT.1.E29) IS12=1
IF(IS11.EQ.1.AND.IS12.EQ.1) GO TO 1
IF(DY(I-1)*DY(I)) 2,1,1
2 NPIC=NPIC+1
YPIC(NPIC)=Y(I)
1 CONTINUE
IF(ICPC.EQ.0) RETURN
WRITE(6,3) NPIC

```

```

EXEC FORTRAN(MAP)
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE IERR(IER,IPA)
IPA=IPA+1
IF(IER.EQ.0) RETURN
WRITE(6,1) IER,IPA
1 FORMAT(' IER= ',I2, ' EN LLAMADO ',I2)
CALL EXIT
RETURN
END
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

```

HIGHEST SEVERITY CODE WAS 0
EXEC FORTRAN(MAP)
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE MAXMIN(A,AMAX,AMIN,N)
DIMENSION A(1)
AMIN=A(1)
AMAX=A(2)
DC 1 I=1,N
IF(A(I).LE.AMIN) AMIN=A(I)
IF(A(I).GT.AMAX) AMAX=A(I)
1 CONTINUE
RETURN
END
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

```

EXEC FORTRAN(MAP)
IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373
SUBROUTINE REORDE(IPA,N,V)
DIMENSION V(1)
N1=3

```

```

1 DC 1 I=N1,N2
V(I-2)=V(I)
N=N-4
RETURN

```

AN IV	MODEL	END	PS	VERSION 3,	LEVEL 2	DATE 230373	SCALAR MAP	SYMBOL	LOCATION	SYMBOL	LOCATION
									000004	N2	00000B
							ARRAY MAP		00000C		00000E
							LABEL MAP				

00019A MEMORY REQUIREMENTS 000220 BYTES
 HIGHEST SEVERITY CODE WAS 0

```

EXEC FORTRAN(MAP)
AN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```

```

SUBROUTINE DERIV(Y,DY,M,N,H)
DIMENSION Y(1),DY(1)
NV=N-3
DC 1 I=M,NV
1 DY(I)=SQRT(48*H**2)*(1-Y(I-3))+14*Y(I-2)+Y(I-1)-28*Y(I)+Y(I+1)+
*14*Y(I+2)-Y(I+3))
RETURN
END

```

```

AN IV MODEL 44 PS VERSION 3, LEVEL 2 DATE 230373

```