

resultados teóricos  
y discusión

## 1. Desconvolución de Fourier: Infra y sobredeconvolución, y determinación de los parámetros óptimos de desconvolución

En las condiciones de autodesconvolución la teoría de la desconvolución en el espacio de Fourier está bien desarrollada (Kauppinen et al., 1981a-c; Cameron y Moffatt, 1984; Mantsch et al., 1988; Moffatt y Mantsch, 1992). En estas condiciones, se requiere que la forma y la anchura del ensanchamiento (homogéneo e inhomogéneo) sea conocida (Kauppinen et al., 1981b). Aún más, para el caso que el espectro contenga varias bandas, se requerirá que el ensanchamiento sea igual para todas (Moffatt y Mantsch, 1992).

Consideremos que nos hallamos fuera de estas condiciones (una banda con ensanchamientos imperfectamente conocido, o bandas con diferente ensanchamientos). La desconvolución ya no podrá realizarse en condiciones de autodesconvolución. Ahora, la desconvolución no será totalmente eficiente para eliminar el ensanchamiento no instrumental, ni la forma ni anchura de la banda desconvulada estarán totalmente controlados por el filtro utilizado. Por ejemplo, si consideramos un espectro compuesto por una banda que muestran un ensanchamiento Voigtiano  $V(v, \gamma_L, \gamma_G)$ , tal que:

$$E(v) = A\delta(v - v_0) \otimes V(v, \gamma_L, \gamma_G) \otimes R(v, x_f) \quad (1.1)$$

donde  $v_0$  es la posición de la banda,  $A$  es su área,  $\gamma_L$  y  $\gamma_G$  son las anchuras Lorentziana y Gaussiana del ensanchamiento Voigtiano, y  $R(v, x_f)$  es la función instrumental. Tras realizar la transformada de Fourier la ecuación 1.1 se convertirá en:

$$E(x) = A \exp(i2\pi x v_0) \times V(x, \gamma_L, \gamma_G) \times R(x, x_f) \quad (1.2)$$

Para desconvolar en el espacio de Fourier el espectro  $E(v)$  por una Voigtiana de anchuras Lorentziana y Gaussiana  $\gamma_L'$  y  $\gamma_G'$ , se opera en el espacio de Fourier del espectro,  $E(x)$ .\*

$$E'(x) = \frac{E(x) \times D(x, l)}{V(x, \gamma_L', \gamma_G')} = \frac{A \exp(i2\pi x v_0) \times V(x, \gamma_L, \gamma_G) \times R(x, x_f) \times D(x, l)}{V(x, \gamma_L', \gamma_G')} \cong A \exp(i2\pi x v_0) \times V(x, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G'^2 - \gamma_G'^2}) \times D(x, l) \quad (1.3)$$

donde en la simplificación se han tenido en cuenta las ecuaciones 3.5 y 3.6 de la introducción.

El espectro desconvulado en el espacio de Fourier será, por lo tanto:

$$E'(v) = A\delta(v - v_0) \otimes V(v, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G'^2 - \gamma_G'^2}) \otimes D(v, l) \quad (1.4)$$

La ecuación 1.4 puede ampliarse, sin ningún problema, para  $n$  bandas, con diferentes posiciones, áreas y anchuras Lorentzianas y Gaussianas. En este caso el espectro desconvulado vendrá dado por:

$$E'(v) = \sum_{i=1}^n \left[ A^i \delta(v - v_0^i) \otimes V(v, \gamma_L^i - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G'^2 - \gamma_G'^2}) \right] \otimes D(v, l) \quad (1.5)$$

\* Ver punto 3.2 de la Introducción.

Observando la ecuación 1.4 y 1.5, podemos comprobar que el área y posición de las bandas no sufre ninguna alteración en la desconvolución. Sí que se ve alterada la forma y anchura de las bandas después de desconvular, pero ya no vendrá controlada sólo por el filtro (tal como ocurrían en la autodesconvolución), ya que generalmente  $\gamma_L^i \neq \gamma_L'$ , y  $\gamma_G^i \neq \gamma_G'$  (si son iguales nos hallaremos en el caso de la autodesconvolución). Definimos ahora el estrechamiento efectivo de una banda  $i$ ,  $k_{ef}^i$ , como el estrechamiento que realmente sufre la banda:

$$k_{ef}^i = \frac{\text{anchura}\{E^i(v)\}}{\text{anchura}\{E^{i'}(v)\}} \quad (1.6)$$

en contraposición al factor de estrechamiento  $k$ :

$$k = \frac{\text{anchura}\{V(v, \gamma_L', \gamma_G')\}}{\text{anchura}\{D(v, l)\}} = l \times \gamma' / a \quad (1.7)$$

donde  $\gamma'$  es la anchura de la banda utilizada para desconvular (depende de  $\gamma_L'$  y  $\gamma_G'$ ). El factor de estrechamiento,  $k$ , depende sólo de parámetros de elección del usuario ( $a$ ,  $l$  y  $\gamma'$ ), y representa el estrechamiento que se obtendría en condiciones de autodesconvolución. Por otra parte el estrechamiento efectivo,  $k_{ef}$ , es el estrechamiento concreto que sufre una banda en el proceso.

La forma de una banda desconvulada vendrá dada por la parte real de la transformada inversa de Fourier de  $E'(x)$  para  $v_0 = 0$  y  $A = 1$  (ver ecuación 1.3). Para bandas simétricas y  $v_0 = 0$ , la función  $E'(v)$  es simétrica y real, y por lo tanto, es suficiente realizar la transformada coseno inversa de Fourier:\*

$$\begin{aligned} 2 \times \int_0^l V(v, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G^2 - \gamma_G'^2}) \times D(x, l) \times R(x, x_f) \cos(2\pi vx) dx \approx \\ 2 \times \int_0^l V(v, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G^2 - \gamma_G'^2}) \times D(x, l) \cos(2\pi vx) dx \end{aligned} \quad (1.8)$$

que vendrá sólo controlada por el filtro cuando  $\gamma_L = \gamma_L'$ , y  $\gamma_G = \gamma_G'$  (autodesconvolución). Esta integral puede tener, o no, solución analítica. En cualquier caso la forma de las bandas puede obtenerse numéricamente calculando el valor de la integral para las frecuencias deseadas, o como una transformada de Fourier. Para filtros continuos la integral de la ecuación 1.8 ha de ir de 0 a  $x_f$ .

Teniendo en cuenta que la anchura de una banda antes de la desconvolución vendrá dada por  $\gamma$ , el estrechamiento efectivo para bandas simétricas puede obtenerse a partir de los dos números de onda ( $v_1$  y  $v_2$ ) que cumplen la siguiente ecuación:

$$\frac{\int_0^l V(v, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G^2 - \gamma_G'^2}) \times D(x, l) \cos(2\pi vx) dx}{\int_0^l V(v, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G^2 - \gamma_G'^2}) \times D(x, l) dx} = 0,5 \quad (1.9)$$

\* Comparar con la ecuación 3.10 de la Introducción.

donde la integral del numerador nos da la forma de la banda, el denominador normaliza su altura en el máximo a uno, y se buscan los números de onda ( $v_1$  y  $v_2$ ) para los que la banda tiene la mitad de la altura máxima. El estrechamiento efectivo resulta:

$$k_{ef}^i = \frac{anchura\{E^i(v)\}}{anchura\{E^{i'}(v)\}} = \frac{\gamma}{|v_1 - v_2|} \quad (1.10)$$

Finalmente, para una banda, el factor de relación S/R preservada al desconvular,  $F_{S/R}$  será:\*

$$F_{S/R} = \left( \frac{S/R^i}{S/R} \right) = \frac{\int_0^l V(v, \gamma_L - \gamma_L', \sqrt{\gamma_G^2 - \gamma_G'^2}) \times D(x, l) \times R(x, x_f) dx \sqrt{\int_0^{x_f} (R(x, x_f))^2 dx}}{\int_0^{x_f} V(x, \gamma_L, \gamma_G) R(x, x_f) dx \sqrt{\int_0^l (D(x, l) R(x, x_f) / V(x, \gamma_L', \gamma_G'))^2 dx}} \quad (1.11)$$

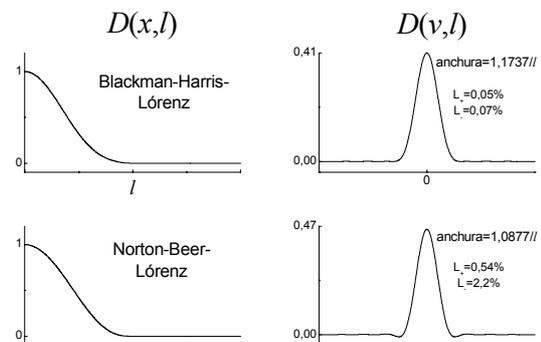
donde S/R es la relación entre el máximo de la banda y la desviación estándar del ruido para el espectro original, y S/R' para el espectro desconvulado.

Las ecuaciones 1.8-1.11 nos dicen todo lo que queremos saber sobre la desconvolución en cualquier condición: qué forma tienen las bandas después de aplicarla, qué estrechamiento se consigue y cuál es la degradación de la relación señal/ruido. Ahora exploraremos estas ecuaciones para tres casos: bandas Lorentzianas ( $\gamma_G^i = 0$ ), Gaussianas ( $\gamma_L^i = 0$ ) y Voigtianas ( $\gamma_L^i \geq 0$  y  $\gamma_G^i \geq 0$ )

## 1.1. Bandas Lorentzianas

### 1.1.1. Forma de las bandas desconvuladas.

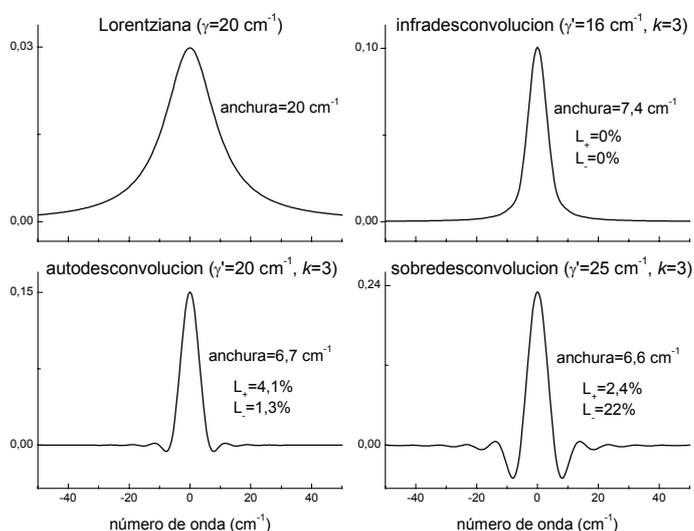
Para el caso de autodesconvolución la forma de las bandas viene determinada por el filtro utilizado. Para el caso general de una banda Lorentziana de anchura igual a  $\gamma$ , desconvulada por una Lorentziana de anchura igual a  $\gamma'$  y factor de estrechamiento  $k$ , la forma de la banda desconvulada vendrá determinada por la convolución de una Lorentziana (de anchura igual a  $\gamma - \gamma'$ ) y de la transformada de Fourier del filtro  $D(x)$  ( $D(v)$ ), con anchura igual a  $\gamma'/k$ . Cuando  $\gamma - \gamma' = 0$  la forma de la banda viene controlada sólo por  $D(v)$ , cuya forma para diferentes filtros se muestra en la figura 3.4 de la introducción. A partir de esta figura, se pueden



**Figura 1.1.** Forma, en el dominio de la distancia y en el de los números de onda, de los filtros nuevos propuestos en este trabajo. Se indica la relación entre el punto de corte  $l$  y la anchura de la banda correspondiente, así como la intensidad relativa de los lóbulos positivos y negativos de las bandas.

\* Comparar con la ecuación 4.15 del apéndice, derivada para la autodesconvolución.

elegir filtros óptimos desde el punto de vista de su forma, que generalmente serán aquellos con menores lóbulos u oscilaciones. Algunos de estos filtros han sido diseñados como funciones de apodización\* para espectroscopia IR-TF. Por ello, no son necesariamente adecuados como filtros para la desconvolución. Los filtros que muestran discontinuidades, como las funciones Caja, Norton-Beer, Hamming, Blackman-Harris y Gaussiana truncada, no se muestran adecuados como filtros en la desconvolución, como hemos podido comprobar experimentalmente (aparición en los espectros desconvulados de oscilaciones de frecuencia  $1/l$  en ausencia de ruido en el espectro original). Por esta razón, el filtro Blackman-Harris fue modificado para que fuera continuo y mostrara el mínimo de lóbulos (referido en adelante como filtro Blackman-Harris-Lórenz o BHL). También se estudió modificar las funciones Norton-Beer con la misma intención. La modificación con menores lóbulos corresponde a utilizar sólo el último término. A este filtro lo llamaremos Norton-Beer-Lórenz o NBL. Ambos filtros modificados se muestran en la figura 1.1.



**Figura 1.2.** Una banda Lorentziana desconvulada con diferentes parámetros, para un filtro Bessel.

Cuando  $\gamma - \gamma' \neq 0$  la Lorentziana desconvulada mostrará una forma diferente al filtro utilizado. Conviene definir el factor de desconvolución  $f$  como:

$$f = \frac{\gamma}{\gamma'} \quad (1.12)$$

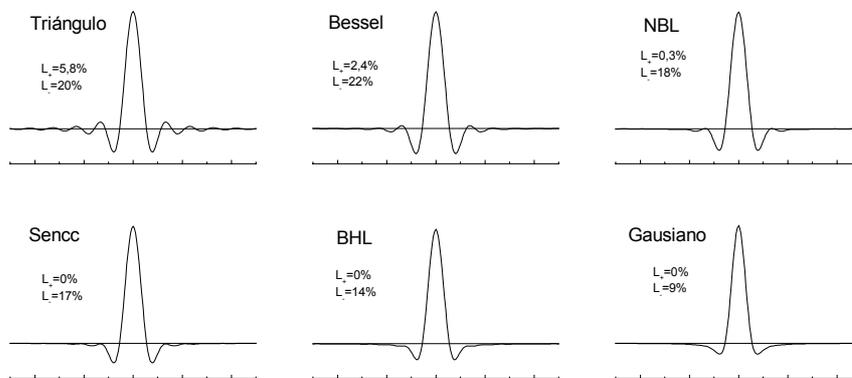
Si  $f > 1$  (infradesconvolución) la banda todavía retendrá cierto carácter Lorentziano (mostrará alas positivas), pero cuando  $f < 1$  (sobredesconvolución) la banda mostrará lóbulos o alas negativas. Un ejemplo de esto se muestra en la figura 1.2, donde una Lorentziana de  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$  ha sido desconvulada con factores de desconvolución 1,25, 1 y 0,8, con  $k = 3$  y un filtro Bessel.

\* Es la función que multiplica el interferograma adquirido antes de realizar la transformada de Fourier.

Las forma de las bandas Lorentzianas desconvuladas dependerán, además del filtro, de la relación entre la anchura Lorentziana remanente  $(\gamma - \gamma')$  y la anchura del filtro  $(\gamma'/k)$ . Definimos el factor de forma  $S$  como:

$$S = \frac{\gamma - \gamma'}{\gamma'/k} = k(f - 1) \quad (1.13)$$

Cuando  $S$  es positivo, las bandas desconvuladas muestran una forma adecuada,\* con cierto carácter Lorentziano que se incrementa al incrementarse  $S$ . Cuando  $S$  es cercano a cero o negativo se hacen presentes lóbulos y oscilaciones, los cuales se incrementan al hacerse  $S$  más negativo. Para espectros con bandas de diferentes anchuras,  $\gamma_i$ , éstas se desconvularán con diferentes factores de desconvolución  $f_i$  y mostrarán diferentes formas. Estas diferencias de formas se incrementarán al utilizar  $k$  mayores, tal como lo indica la expresión 1.13.



**Figura 1.3.** Forma de una banda Lorentziana desconvulada utilizando diferentes filtros, para un factor de forma,  $S$ , igual a  $-0,6$ .

En la figura 1.3 podemos ver la forma de las bandas desconvuladas cuando  $S = -0,6$  para diferentes filtros. Ésta sería la forma de banda que se obtendría, por ejemplo, si  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma' = 25 \text{ cm}^{-1}$  y  $k = 3$ . A partir de esta figura podemos clasificar los diferentes filtros

por la calidad de la forma de las bandas sobredesconvuladas.

El primer factor que degrada la calidad de la forma de la banda es la presencia de oscilaciones. Estas oscilaciones pueden ocultar otras bandas de menor intensidad. La banda sobredesconvulada utilizando el filtro Triángulo muestra dichas oscilaciones, y por lo tanto no es recomendable. Otro factor de degradación es la presencia de lóbulos positivos y negativos. Los primeros pueden generar falsas bandas y los segundos ocultar bandas verdaderas. Son, por lo tanto, adecuados aquellos filtros que los minimicen.

La figura 1.4 muestra el porcentaje entre el lóbulo positivo y negativo respecto a la intensidad de la banda en función del parámetro de forma  $S$ . Es interesante ver que la magnitud de los lóbulos para el filtro Bessel en autodesconvolución ( $S = 0$ ) son comparables a los del filtro Gausiano para  $S = -0,4$ . Por lo tanto, un filtro adecuado puede minimizar los lóbulos de las bandas sobredesconvuladas. Si arbitrariamente fijamos la intensidad relativa máxima de los lóbulos positivo/negativo tolerables a un

\* Consideraremos adecuada la forma de una banda si posee un solo máximo, correspondiente a su posición.

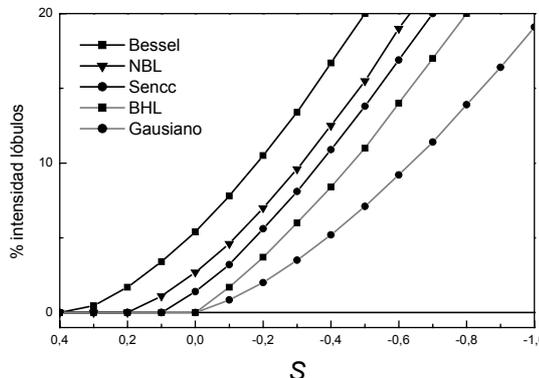
20%, los mínimos valores de  $S$  utilizables son -0,5, -0,65, -0,70, -0,80 y -1,05 para los filtros Bessel, NBL, Senc cuadrado (Senc), BHL y Gausiano, respectivamente. Por ejemplo, si  $\gamma = 12 \text{ cm}^{-1}$  y  $k = 2,5$ ,  $\gamma'$  tendría que ser menor de 15, 16, 16,5, 17,5 y 21,5  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Pero no sólo nos hemos de fijar en la forma de las bandas sobredesconvuladas. Muy a menudo a los espectros desconvulados se les realiza la segunda derivada para identificar el número y posición de sus bandas constituyentes. Éstas se determinan por el número y posición de sus mínimos. Es por ello importante que la segunda derivada de las bandas desconvuladas mantengan un solo mínimo. La figura 1.5 muestra la segunda derivada de las bandas de la figura 1.3. Todas muestran tres mínimos o más, aunque la intensidad relativa de los mínimos secundarios depende

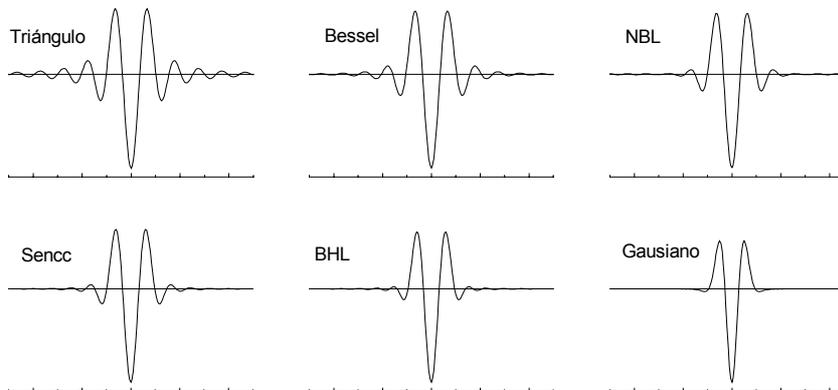
mucho del filtro y pueden llegar a ser muy pequeños. Se observa el efecto pernicioso de las oscilaciones, fuertemente amplificadas en la derivación.

Resumiendo, la calidad de las bandas desconvuladas depende mucho del filtro utilizado, siguiendo la serie: Gausiano > BHL > Senc > NBL > Bessel > Triángulo, siendo la diferencia mayor

cuando  $S$  es más negativa. Para  $S$  positivas, las diferencias entre los filtros tienden a anularse para valores suficientemente grandes de  $S$ . Por otra parte, si se utiliza la segunda derivada de espectros desconvulados para localizar el número de bandas, no es recomendable el uso del filtro Triángulo, y si algunas bandas han sido sobredesconvuladas tampoco el del filtro Bessel.



**Figura 1.4.** Intensidad relativa de los lóbulos de una banda Lorentziana desconvulada con diferentes filtros en función del parámetro de forma  $S$ .



**Figura 1.5.** Segunda derivada de las bandas de la figura 1.3.

1.1.2. Estrechamiento efectivo ( $k_{ef}$ ).

El estrechamiento que sufre una banda es igual al factor de estrechamiento  $k$  sólo en autodesconvolución ( $f=1$ ). En general, el estrechamiento efectivo que sufre una banda dependerá principalmente de  $k$  y  $f$ , y en menor medida del filtro utilizado.

Los valores de  $k_{ef}$  para diferentes  $k$  y  $f$  pueden hallarse resolviendo analítica o numéricamente la ecuación 1.9 y aplicando la ecuación 1.10. Hemos encontrado que la solución siempre tiene la forma:

$$k_{ef} = F(S, D(x)) \frac{f \times k}{\sqrt{k^2 (f-1)^2 + 1}} = F(S, D(x)) \frac{f \times k}{\sqrt{S^2 + 1}} \quad (1.14)$$

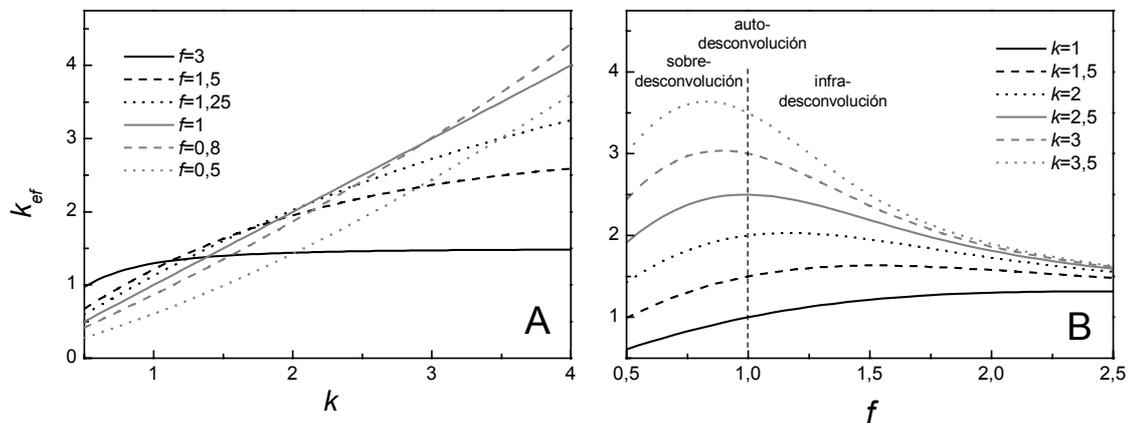
donde la función  $F$  depende del parámetro de forma  $S$  y de la expresión del filtro utilizado  $D(x)$ . Para la función  $F$  no puede obtenerse, en general, una expresión analítica, aunque sí una expresión aproximada. Nosotros hemos optado por ajustar un polinomio racional a valores numéricos de  $F$ .\*

Para el filtro Bessel la función  $F(S)$  puede aproximarse a:

$$F(S) \approx \frac{1 + 0,79S + 1,27S^2 + 0,54S^3 + 0,096S^4}{1 + 1,19S + 1,16S^2 + 0,55S^3 + 0,096S^4} \quad (1.15)$$

Esta aproximación tiene un error relativo menor del 1% para  $S > -1,6$ .

La figura 1.6A muestra, para el filtro Bessel, como varía la  $k_{ef}$  respecto a  $k$  para varios valores de  $f$ . Cuando  $f=1$  nos hallamos en la autodesconvolución y  $k_{ef}=k$ . Para  $f > 1$  la  $k_{ef}$  se incrementa más lentamente que  $k$ , convergiendo a una constante cuando  $k$  tiende a infinito. Esta constante es  $k_{ef}^{max} = \gamma / (\gamma - \gamma') = f / (f - 1)$ , y es común para todos los filtros. Como consecuencia, el estrechamiento de



**Figura 1.6.** Desconvolución de una Lorentziana utilizando un filtro Bessel. (A) Estrechamiento efectivo ( $k_{ef}$ ) en función del factor de estrechamiento ( $k$ ) para varios valores del factor de desconvolución ( $f$ ). (B) Estrechamiento efectivo en función del factor de desconvolución para varios valores del factor de estrechamiento.

\* Los polinomios racionales están relacionados con los aproximantes de Padé (Press et al., 1992 cap. 5), muestran una capacidad de ajustar datos muy superior a la de los polinomios.

una banda en condiciones de infradesconvolución está limitado. Por ejemplo para  $f=3, 1,5$  y  $1,25$ ,  $k_{ef}^{max} = 1,5, 3$  y  $5$  respectivamente. Para  $f < 1$  la  $k_{ef}$  se incrementa más rápidamente que  $k$ , divergiendo cuando  $k$  tiende a infinito.

La figura 1.6B muestra la dependencia de  $k_{ef}$  en  $f$ , para diferentes  $k$ . La dependencia tiene forma de campana, con una máximo que se desplaza de la infradesconvolución a la sobredesconvolución a medida que  $k$  se incrementa. Como aplicamos la desconvolución con la intención de estrechar bandas, es normal que  $k$  sea mayor de  $1,5$ . Por otro lado, la presencia de ruido en los datos hace que sea difícil utilizar valores de  $k$  mucho mayores de  $3$ . En estas condiciones, el estrechamiento efectivo máximo, utilizando un filtro Bessel, se da en condiciones próximas a la autodesconvolución ( $f \approx 1$ ).

Las características presentadas en la figura 1.6 se conservan para otros filtros, aunque con algunas diferencias. Estas diferencias son máximas para el filtro Gaussiano, cuya dependencia de la  $k_{ef}$  respecto a  $k$  y  $f$  se muestra en la figura 1.7. La diferencia más importante estriba en que para valores moderados de  $k$ , la  $k_{ef}$  obtenida en la sobredesconvolución supera ampliamente la obtenida en la autodesconvolución (para el filtro Bessel esto sucede a mayores valores de  $k$ ). Esto aumenta su importancia debido a la buena forma que mantienen las bandas sobredesconvuladas para el filtro Gaussiano. Los valores de  $k_{ef}$  para el filtro Gaussiano se pueden obtener de manera aproximada utilizando

$$F(S) \approx \frac{1 + 0,57S + 0,88S^2 + 0,29S^3 + 0,047S^4}{1 + 1,09S + 0,78S^2 + 0,30S^3 + 0,047S^4} \tag{1.16}$$

con un error relativo menor del 1% para  $S > -2,0$ . Para el filtro BHL la aproximación

$$F(S) \approx \frac{1 + 0,60S + 0,92S^2 + 0,31S^3 + 0,052S^4}{1 + 1,06S + 0,82S^2 + 0,33S^3 + 0,052S^4} \tag{1.17}$$

es válida para  $S > -2,0$  con un error relativo menor del 1%.

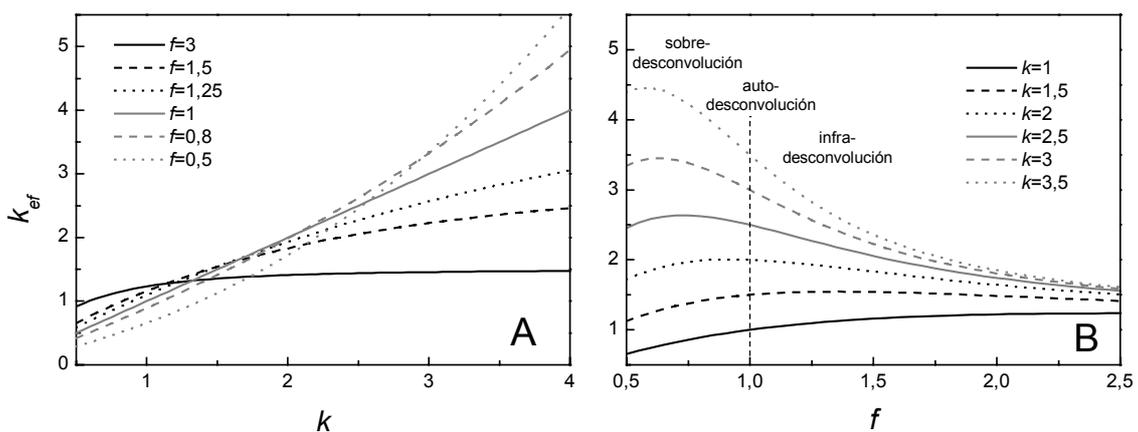


Figura 1.7. Igual que la figura 1.6, pero para un filtro Gaussiano.

La figura 1.8 compara como varia la  $k_{ef}$  respecto a  $f$  para 6 filtros (y tres valores de  $k$ ). La primera conclusión es que existen diferencias en la  $k_{ef}$  para los diferentes filtros, pero estas diferencias son, en general, pequeñas. Cuando  $f > 1$  (infradesconvolución) el mayor estrechamiento para el mismo valor de  $k$  sigue el orden Bessel > NBL > Sencc > BHL > Triángulo > Gaussiano. Cuando  $f < 1$  (sobredesconvolución) el orden es Gaussiano > BHL > Sencc > NBL > Triángulo > Bessel.

### 1.1.3. Degradación de la relación señal / ruido

La desconvolución amplifica el ruido contenido en el espectro (excepto a valores bajos de  $k$ ). La relación señal / ruido después de desconvular ( $S/R'$ ) respecto a la relación señal / ruido antes de desconvular ( $S/R$ ), que hemos llamado  $F_{S/R}$ , se puede obtener resolviendo la ecuación 1.11. Ésta, depende de  $\gamma$ ,  $\gamma'$ ,  $l$ ,  $x_f$ ,  $D(x)$  y  $R(x)$ . Tras ciertas sustituciones, y si la anchura de la banda es bastante mayor que la resolución del espectro ( $\gamma \times x_f > 4$ ), las variables son:  $\gamma \times x_f$ ,  $f$ ,  $k$ ,  $D(x)$  y  $R(x)$ . La relación señal / ruido de una banda después de desconvularla se obtendrá multiplicando la relación señal / ruido de la banda en el espectro original por  $F_{S/R}$ .

Para las siguientes figuras  $F_{S/R}$  se obtuvo resolviendo numéricamente la ecuación 1.11, utilizando una apodización Triángulo con  $1/x_f = 2 \text{ cm}^{-1}$ , y para una banda de anchura  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ . Para bandas con valores diferentes de  $\gamma$  y/o de  $x_f$ ,  $F_{S/R}$  puede obtenerse multiplicando por  $\sqrt{(\gamma \times x_f / 10)}$  los valores de las siguientes figuras. También pueden convertirse los resultados obtenidos a una apodización Caja multiplicando por  $\sqrt{3/3}$ .

La figura 1.9 muestra los resultados para el filtro Bessel. Se puede observar que  $F_{S/R}$  decrece casi exponencialmente al aumentar  $k$ . Por ejemplo, para  $f = 1$ , si  $k$  aumenta en una unidad, la calidad del espectro desconvulado se degrada  $\approx 5$  veces. Por otro lado la degradación de la relación señal / ruido a un valor de  $k$  fijo es menor al sobredesconvular ( $f < 1$ ), y mayor al infradesconvular ( $f > 1$ ). Esta diferencia se incrementa a mayores valores de  $k$ , tal como se observa en la figura 1.9. Esta observación es importante, pues la infradesconvolución es considerada por ciertos autores como la condición ideal para llevar a cabo

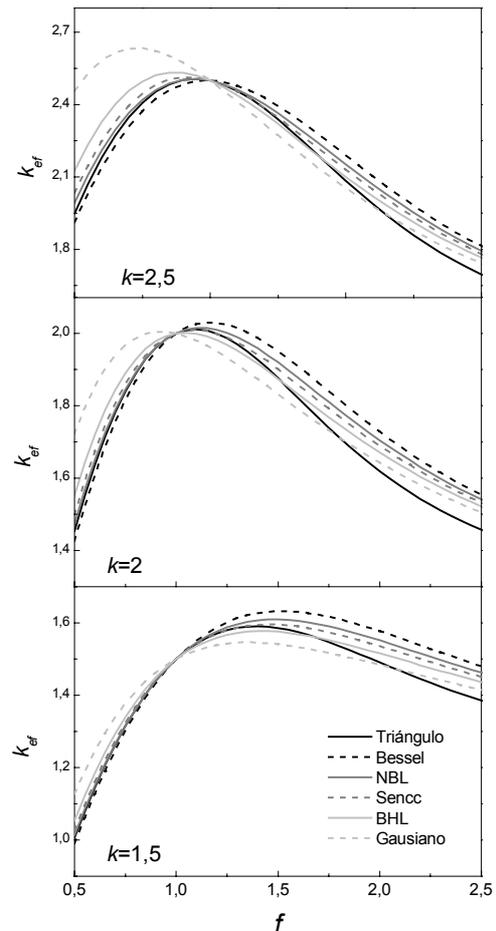


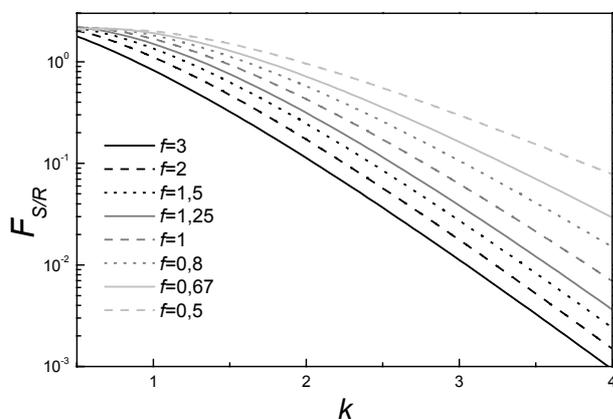
Figura 1.8. Comparación del factor de estrechamiento efectivo para diversos filtros.

la desconvolución, y en casos extremos ha llevado al uso de valores de  $\gamma' = 4 \text{ cm}^{-1}$  (Rahmelow y Hübner, 1996a; García-García et al., 1999) que según nuestras observaciones puede representar un valor de  $f \approx 5$  (ver la estimación de  $\gamma$  para las bandas de la amida I en Resultados Experimentales). Es posible que desde el punto de vista de la forma de las bandas sea así (valores de  $S$  positivos), pero estos autores obvian el efecto pernicioso que tiene en la relación  $S/R'$  y en el estrechamiento obtenido.

Una expresión aproximada de  $F_{S/R}$  para el filtro Bessel, obtenida ajustando los valores numéricos, es:

$$\log(F_{S/R}) \approx \frac{213f^2 - 2f(443k + 471) + 5 \times (185k^2 - 1112k + 1606)}{289f^2 + f(287k - 961) + 359k^2 - 3820k + 10000} + \frac{\log(\gamma \times x_f) - 1}{2} \quad (1.18)$$

que nos da la preservación de la relación señal / ruido al desconvular con un error relativo del 3% en el intervalo  $k = [1; 4]$  y  $f = [3; 0,5]$ .



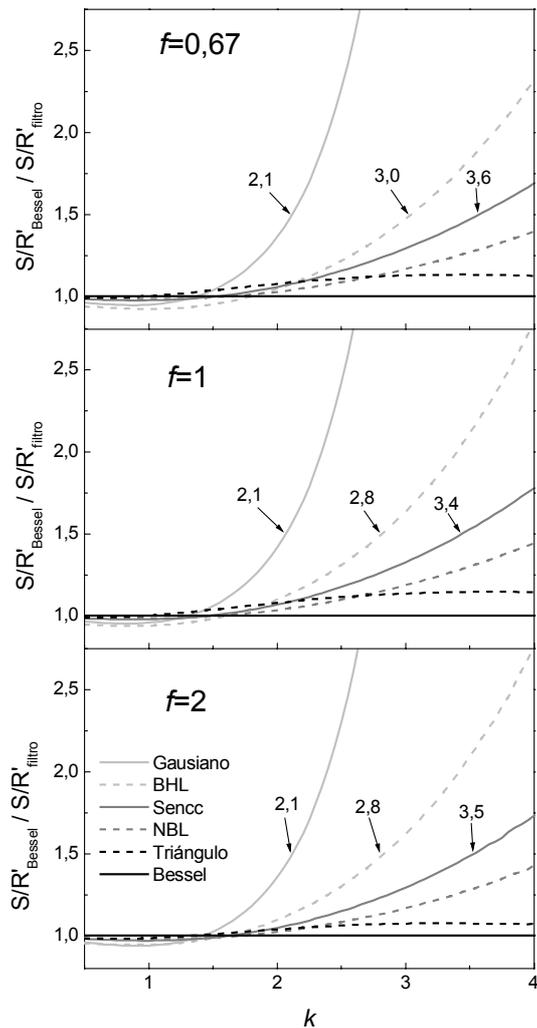
**Figura 1.9.** Degradación de la relación señal / ruido al desconvular una banda Lorentziana de anchura diez veces mayor que la resolución nominal, utilizando un filtro Bessel. La degradación se muestra en función del factor de estrechamiento, para varios factores de desconvolución.

Arbitrariamente se ha señalado la  $k$  correspondiente a la relación 1,5 como el punto en que consideramos excesiva la ineficacia del filtro para mantener una buena relación  $S/R'$  en comparación con la eficacia del filtro Bessel ( $F_{S/R}$  un 50% menor que para Bessel).

De acuerdo con la figura 1.10, el filtro Gausiano es más eficaz en mantener una relación  $S/R'$  alta que el filtro Bessel para  $k < 1,4$ , y excesivamente ineficaz cuando  $k > 2,1$ . Para el filtro BHL su eficacia es mayor que el filtro Bessel para  $k < 1,7$ , y es excesivamente ineficaz para  $k > 2,8$ . El filtro Sencce supera al Bessel para  $k < 1,6$  y es altamente ineficaz cuando  $k > 3,5$ . El filtro NBL supera al Bessel para  $k < 1,7$  y el Triángulo lo hace sólo cuando  $k < 1$ . En resumen, el filtro Bessel es el que proporciona una mayor relación  $S/R'$  (mayor  $F_{S/R}$ ) cuando  $k > 1,7$ , mientras que el filtro BHL lo hace cuando  $k < 1,7$

Posteriormente se realizó el mismo estudio para el resto de los filtros. Todos mostraron un patrón parecido: un decrecimiento de  $F_{S/R}$  respecto a  $k$  casi exponencial, y un decrecimiento de  $F_{S/R}$  al aumentar  $f$  a  $k$  constante (mayor degradación de la relación señal / ruido al infradesconvular).

La figura 1.10 compara el valor de la relación  $S/R'$  obtenida utilizando un el filtro Bessel con el resto de los filtros. Valores menores de 1 implican una mayor relación  $S/R'$  para el filtro estudiado que para el filtro Bessel, mientras valores mayores de 1 implican lo contrario.



**Figura 1.10.** Comparación de la relación señal/ruido en un espectro desconvulado con un filtro Bessel respecto a la relación obtenida con otros filtros, en función del factor de estrechamiento. Valores mayores de 1 indican una mayor relación S/R en el espectro desconvulado al utilizar el filtro Bessel.

### 1.1.4. El estrechamiento efectivo y la degradación de la relación señal/ruido

Uno de los motivos por el cual se aplica la desconvolución de Fourier a un espectro es el de obtener un máximo estrechamiento de sus bandas constituyentes, y que esto suceda manteniendo la relación señal / ruido en el espectro desconvulado tan alta como sea posible. Por ello, es interesante estudiar cómo varía  $F_{S/R}$  al aplicar la desconvolución, no sólo respecto al factor de estrechamiento  $k$ , sino también respecto al factor de estrechamiento efectivo  $k_{ef}$ . Esto nos permite entender en qué condiciones el estrechamiento de una banda va acompañado de una mínima reducción de la relación S/R', y por lo contrario, en qué condiciones implica una gran degradación de la relación señal / ruido.

La figura 1.11 representa  $F_{S/R}$  respecto  $k_{ef}$  para diferentes valores  $f$  (filtro Bessel). Las diferencias entre trabajar en condiciones de infra y sobredesconvolución son evidentes. A medida que consideramos valores de  $k_{ef}$  mayores, trabajar en condiciones de infradesconvolución resulta más caro desde el punto de vista de la degradación de la relación señal / ruido, y el precio será mayor todo lo

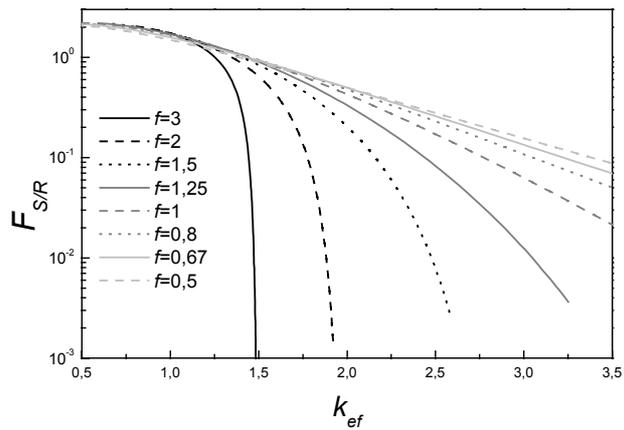
mayor que sea el grado de infradesconvolución. Por el contrario, en condiciones de sobredesconvolución será posible obtener valores altos de  $k_{ef}$  con valores mayores de relación S/R', lo cual puede ser útil para resolver bandas solapadas. Sin embargo, el beneficio de unos valores mayores de la relación S/R' se ha de sopesar con las distorsiones que presentan las bandas sobredesconvuladas. Estas distorsiones dependen del parámetro de forma  $S$ , y son mayores a medida que  $S$  es más negativo, poniendo un límite al uso de  $k$  grandes combinadas con fuertes sobredesconvoluciones. Se puede considerar la autodesconvolución como la mejor opción, pues representa el compromiso entre una forma de banda un valor  $k_{ef}$  aceptables.

Según qué consideremos más prioritario, nos moveremos hacia la sobredesconvolución o hacia la infradesconvolución.

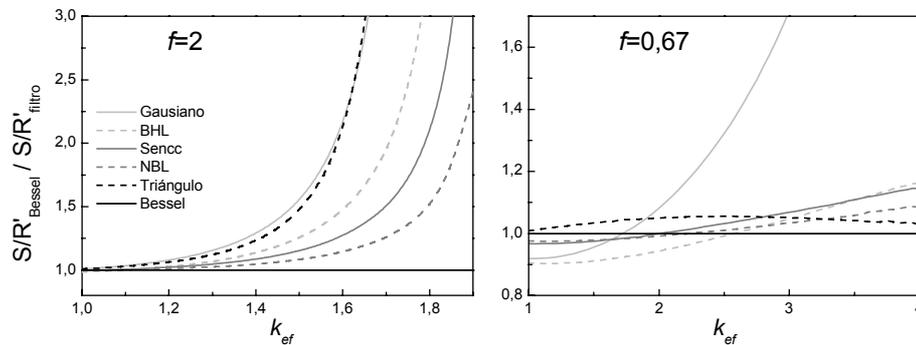
La dependencia de  $F_{S/R}$  respecto a  $k_{ef}$  se estudió para otros filtros. Los resultados no se mostrarán con tanto detalle, y se restringirán a su comparación con el filtro Bessel. Así en la figura 1.12 se representa la relación S/R' para el filtro Bessel respecto a otros filtros, en función de  $k_{ef}$ . La comparación se muestra para  $f=2$  y  $f=2/3$ . La figura para  $f=1$  se ha omitido, ya que en ese caso  $k_{ef}$  es igual a  $k$  y esta información ya ha sido presentada en la figura 1.10. Podemos concluir que el filtro Bessel proporciona un estrechamiento de las bandas infradesconvuladas manteniendo una mayor relación S/R' que

los demás filtros. Para bandas auto-desconvuladas el filtro Bessel es también el mejor, excepto a estrechamientos efectivos bajos/moderados ( $k_{ef} < 1,7$ ) donde el filtro BHL es el más

eficaz. Finalmente para bandas sobredesconvuladas el filtro BHL proporciona la mejor relación S/R' hasta estrechamientos efectivos moderados/altos ( $k_{ef} < 2,5$ ). Además, éste es el filtro, después del Gaussiano, que mejor reduce la degradación de la forma de las bandas sobredesconvuladas.



**Figura 1.11.** Degradación de la relación señal/ruido al desconvular una Lorentziana de anchura diez veces mayor que la resolución nominal, utilizando un filtro Bessel. La degradación se muestra en función del factor de estrechamiento efectivo para varios factores de desconvolución.



**Figura 1.12.** Igual que la figura 1.10, pero los datos se representan en función del estrechamiento efectivo.

### 1.1.5. Uso práctico de la desconvolución de Fourier: elección de $k$ , $\gamma'$ y el filtro

#### 1.1.5.1. Elección del filtro

En los anteriores puntos se ha dado una extensa descripción de las propiedades de seis filtros considerados. Sin embargo, la cuestión más importante a la hora de la utilización práctica de la

desconvolución de Fourier es: ¿Cuál es el filtro más adecuado? Naturalmente esta cuestión se ha de especificar más. En concreto, es importante saber por qué aplicamos la desconvolución de Fourier a nuestro espectro. A continuación contestaremos a la pregunta ¿Cuál es el filtro más adecuado para estrechar bandas?

Cuando trabajamos en condiciones de infradesconvolución, el filtro más adecuado es sin duda el filtro Bessel, al cumplir los siguientes requisitos: a) Las bandas mantienen una forma adecuada; b) El estrechamiento efectivo es mayor que para otros filtros; c) Mantiene una relación  $S/R'$  mayor que otros filtros, para  $k > 1,7$ ; y d) Mantiene la relación  $S/R'$  mayor que otros filtros para un mismo estrechamiento efectivo.

En condiciones de autodesconvolución ningún filtro cumple todos los requisitos. Aún así, podemos considerar el filtro Bessel como es más adecuado, superado por el filtro BHL en ciertas circunstancias, pues: a) Para el filtro Bessel las bandas presentan ciertos lóbulos positivos / negativos ausentes en el filtro BHL. b) Para  $k < 1,7$  el filtro BHL proporciona una relación  $S/R'$  mayor que los otros filtros, mientras que para  $k > 1,7$  lo hace el filtro Bessel.

En condiciones de sobredesconvolución la elección es más compleja, pero nos decantamos por el filtro BHL, ya que: a) Todos los filtros muestran lóbulos negativos, (algunos muestran lóbulos positivos y otros también oscilaciones). Los filtros Gausiano y BHL sólo muestran lóbulos negativos y de la mínima intensidad, mientras que el filtro Bessel muestra importantes lóbulos negativos / positivos y algunas oscilaciones, aunque es ampliamente superado en este aspecto negativo por el filtro Triángulo; b) El estrechamiento efectivo es considerablemente superior para el filtro Gausiano, seguido de lejos por el filtro BHL. Los peores en este aspecto son el filtro Triángulo seguido del Bessel; c) Para  $k < 1,7$  el filtro BHL proporciona una relación  $S/R'$  mayor que otros filtros, aunque para  $k > 3$  se hace totalmente inadecuado. Peor es la situación para el filtro Gausiano, altamente desaconsejado para  $k > 2,1$ . Por otra parte, cuando  $k > 1,7$  el filtro Bessel proporciona la máxima relación  $S/R'$ ; d) Para estrechamientos efectivos de hasta 2,6 el filtro BHL permite una máxima relación  $S/R'$ .

#### 1.1.5.2. Elección del factor de estrechamiento ( $k$ )

A la hora de aplicar la desconvolución de Fourier a un espectro real, uno de nuestros objetivos es resolver las bandas solapadas. A medida que aumentamos el factor de estrechamiento las bandas aparecerán más estrechas y las posibilidades de resolver bandas solapadas serán mayores. Sin embargo, el aumento de la  $k$  va acompañado por una disminución de la relación señal/ruido en el espectro desconvuludo, y si seguimos incrementándola pronto toda la señal quedará sumergida en el ruido y no se podrá visualizar ninguna banda. Por lo tanto, uno de los problemas con el que nos hemos de encarar a la hora utilizar la desconvolución de Fourier es hasta dónde estrechar para conseguir resolver tantas bandas como sea posible sin que éstas queden ocultas bajo el ruido creciente.

Supondremos que de alguna manera conocemos la anchura de las bandas del espectro, a partir de la cual hemos realizado una elección adecuada de la anchura de desconvolución,  $\gamma'$ , y del filtro a utilizar.

Queda, pues, elegir el valor de  $k$ . Esta elección es, sin duda, difícil. La mayoría, por no decir todos, de los criterios desarrollados para una elección objetiva de  $k$  se basan en el nivel de ruido presente en el espectro original. Sin embargo, basta considerar dos espectros con el mismo nivel de ruido, pero en que el solapamiento de las bandas varíe, para hacer evidente la debilidad de estos métodos. Éstos recomendarán la misma  $k$  para ambos espectros, aunque es evidente que la misma  $k$  no será necesariamente adecuada para ambos.

### A. El criterio teórico

El primer método que consideraremos se debe a Kauppinen et al. (1981b). Considera que el interferograma esta compuesto de señal y de ruido. Sólo debe de utilizarse la parte del interferograma en la que la el módulo de la señal es superior al ruido (a su desviación estándar),\* otra cosa significaría comenzar a introducir más ruido que señal. Por otra parte si cortamos el interferograma mientras la señal es superior al ruido estamos despreciando información. A continuación desarrollaremos las ecuaciones correctas para este método, pues Kauppinen et al. (1981b) sólo han proporcionado expresiones aproximadas.

Consideremos un espectro con una única banda Lorentziana de anchura  $\gamma$ . El valor del módulo de la señal es:

$$|E(x)| = |A \exp(-\pi\gamma|x|) \exp(i2\pi x v_0)| = A \exp(-\pi\gamma|x|) = \pi\gamma H \exp(-\pi\gamma|x|) \quad (1.19)$$

donde  $H$  es la altura de la banda. Si el intervalo a desconvular es  $\Delta v$ , y el espectro se ha obtenido a una resolución  $1/x_f$  con un filtro Caja, la desviación estándar del ruido en el interferograma,  $\sigma_x$ , es constante respecto a  $x$ , y vale (ver apéndice 4):

$$\sigma_x = \sigma_v \sqrt{\frac{\Delta v}{2x_f}} \quad (1.20)$$

donde  $\sigma_v$  es la desviación estándar del ruido en el espectro (constante respecto al número de onda). El punto de corte  $l$  óptimo utilizado en la desconvolución de Fourier ha de ser, la distancia  $x$  a la que las ecuaciones 1.19 y 1.20 se igualan, esto es:

$$l_{opt} = (\pi\gamma)^{-1} \ln(\pi\gamma \sqrt{2x_f / \Delta v} (S/R)) \quad (1.21)$$

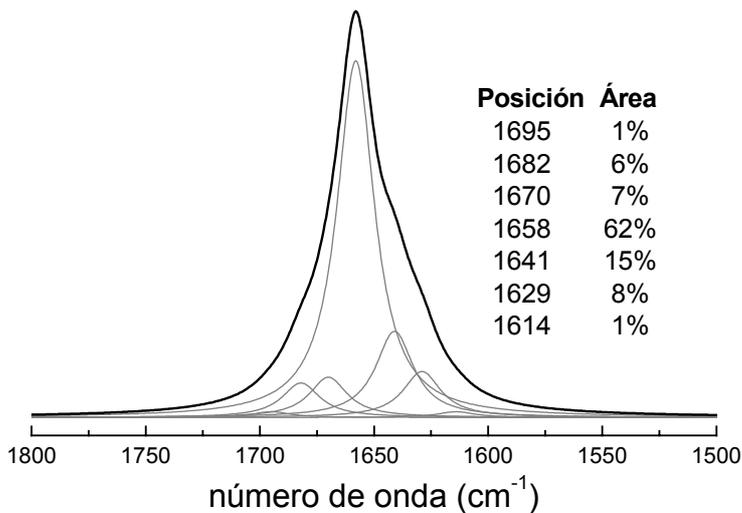
donde  $S/R$  es la relación entre la intensidad del máximo de la banda y la desviación estándar del ruido en el espectro. Por lo tanto el factor de estrechamiento óptimo es:

---

\* La señal no es útil, pues al oscilar toma valores positivos y negativos, mientras el módulo de la señal siempre es positivo.

$$k_{opt} = \frac{\gamma' l_{opt}}{a} = \frac{\gamma'}{\pi\gamma a} \ln\left(\pi\gamma\sqrt{2x_f / \Delta\nu}(S/R)\right) \approx \frac{\gamma'}{\pi\gamma a} \ln(\pi\gamma x_f (S/R)) \approx \log(S/R) \quad (1.22)$$

donde las aproximaciones son de Kaupinen et al. (1981b, 1981c). A la expresión sin aproximación le llamaremos criterio teórico estricto, y a la expresión con la aproximación le llamaremos criterio teórico de Kaupinen et al.



**Figura 1.13.** Espectro sintético compuesto por siete bandas Lorentzianas de anchura 20 cm<sup>-1</sup>. Las posiciones y el área de cada banda se muestran en la figura.

En este método suele recomendarse que  $k \leq k_{opt}$ . Por ejemplo, al autodesconvolar una Lorentziana 10 veces más ancha que la resolución nominal con  $k = k_{opt}$  y un filtro Bessel la relación  $S/R' \approx 30$  (si la apodización es Caja) o  $S/R' \approx 50$  (si la apodización es Triángulo). Por lo tanto este método proporciona simplemente una manera de mantener la relación señal/ruido en el espectro deconvulado sobre un cierto nivel que, además, será variable (depende de  $\gamma \times x_f$ ,  $f$  y apodización y filtro) y no necesariamente óptimo.

En la práctica, los espectros contienen más de una banda. Si volvemos a la filosofía del método hay que buscar la distancia a la que el módulo de señal se igualará a la desviación estándar del ruido. Sin embargo, para varias bandas el módulo de la señal interferométrica no se puede conocer si no conocemos la distancia entre las bandas. Podemos saber por lo menos que:

$$l_{opt} \leq (\pi\gamma)^{-1} \ln\left(\pi\gamma\sqrt{2x_f / \Delta\nu} \sum_{i=1}^n (S/R)_i\right) \quad (1.23)$$

donde hemos supuesto que todas las bandas tienen la misma anchura. La ecuación 1.23 es la misma expresión que la ecuación 1.21 pero donde la relación S/R se ha sustituido por el sumatorio de las relaciones S/R de todas las bandas. Si suponemos que todas las bandas están totalmente solapadas y sólo se observa un máximo, cuya intensidad nos da  $(S/R)_{max}$ , deberá cumplirse que:

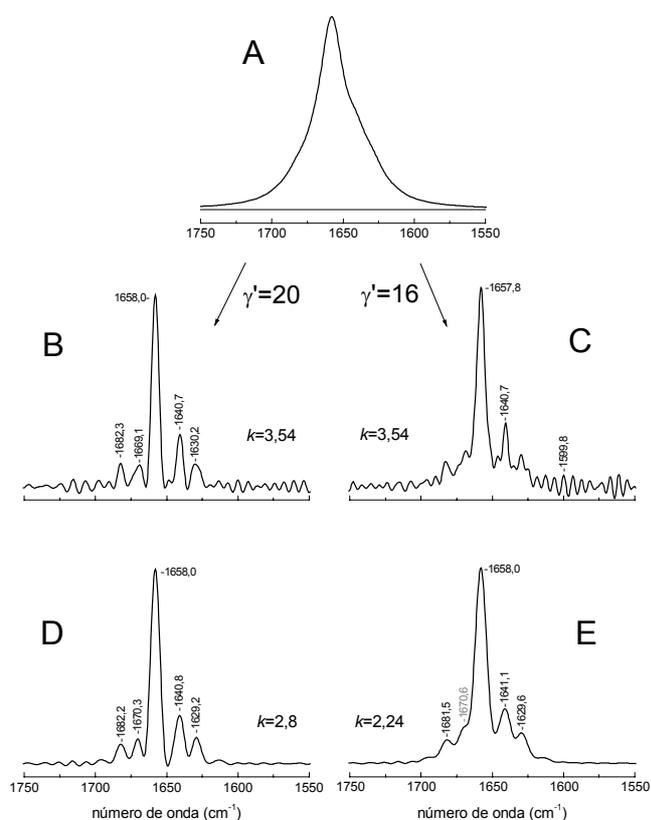
$$l_{opt} \leq (\pi\gamma)^{-1} \ln\left(\pi\gamma\sqrt{2x_f/\Delta\nu} \sum_{i=1}^n (S/R)_i\right) \geq (\pi\gamma)^{-1} \ln\left(\pi\gamma\sqrt{2x_f/\Delta\nu} (S/R)_{max}\right) \quad (1.24)$$

Este planteamiento tiene la ventaja que  $(S/R)_{max}$  es fácil de obtener experimentalmente, mientras que la relación S/R para todas las bandas es muy difícil de obtener cuando las bandas están solapadas. El factor de estrechamiento óptimo es ahora:

$$k_{opt} = \frac{\gamma' l_{opt}}{a} \approx \frac{\gamma'}{\pi\gamma a} \ln\left[\pi\gamma\sqrt{2x_f/\Delta\nu} (S/R)_{max}\right] \approx \log(S/R)_{max} \quad (1.25)$$

donde para la primera aproximación hemos utilizado la ecuación 1.24. Para la segunda aproximación se ha utilizado la aproximación de Kauppinen et al. (1981b, 1981c), que nos permite prescindir del conocimiento de la anchura  $\gamma$  de las bandas.

La figura 1.13 muestra un espectro que imita a la amida I, compuesto de siete bandas Lorentzianas de distinta intensidad con una anchura igual para todas las bandas de  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ . A este espectro se le añadió errores normales y se apodizó con una función Triángulo para una resolución nominal de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . La relación señal / ruido del espectro fue de 3500 (espectro en figura 1.14A). Este espectro se desconvolvió con un filtro Bessel (ver figura 1.14B-E). El factor de estrechamiento máximo recomendado por el criterio de Kauppinen et al. es  $\log(3500) = 3,54$ . Para el espectro desconvolvido con  $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$  es evidente que la  $k$  es excesiva, pues dos bandas situadas en la amida I quedan sumergidas en el ruido. En situación de infradesconvolución ( $\gamma' = 16 \text{ cm}^{-1}$ ) la situación es todavía peor, y sólo dos/tres bandas parecen resolverse por encima del ruido (ver figura 1.14B-C).



**Figura 1.14.** (A) Espectro sintético de la figura 1.13, pero con ruido, y apodizado con una función Triángulo para una resolución nominal de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . La relación señal/ruido de espectro es de 3500. (B-C) Desconvoluciones realizadas con el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio teórico de Kauppinen et al. (D-E) Desconvoluciones realizadas con el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio teórico estricto. En negro se marcan las bandas resueltas sobre el ruido, y en gris las bandas resueltas sobre el ruido en la segunda derivada. El mismo criterio se sigue en las siguientes figuras.

Al aplicar el criterio teórico estricto, el valor de  $l_{opt}$  y la  $k_{opt}$  se obtienen por la ecuación 1.25, modificada para tener en cuenta una apodización Triángulo, en vez de la apodización Caja. La  $l_{opt}$  obtenida es 0,133 cm. Para  $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$ , la  $k_{opt} = 2,8$ ; y para  $\gamma' = 16 \text{ cm}^{-1}$ , la  $k_{opt} = 2,24$ . Los resultados de las desconvoluciones se muestran en la figura 1.14D-E, y representa una mejora importante respecto a las obtenidas por el método de Kauppinen, aunque para  $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$  una de las bandas muestra una intensidad semejante al ruido. Sin embargo, creemos que el criterio teórico no es el método definitivo para obtener  $k_{opt}$ . Además de la posibilidad que las bandas más débiles se sumerjan en el ruido, para la aplicación de este método de manera estricta necesitamos conocer la anchura real de las bandas  $\gamma$  en la ecuación 1.25, la cual no siempre conoceremos.

### B. El criterio gráfico

Este criterio es semejante al criterio teórico, pero el punto donde el ruido supera al módulo de la señal en el interferograma se encuentra empíricamente. El método ha sido presentado por diversos autores de diferente modo (Smeller et al., 1995; Rahmelow y Hübner, 1996a; Buslov y Nikonenko, 1998), pero según nuestra opinión es el trabajo de Buslov y Nikonenko (1998) el que lo presenta de una manera más justificada. A continuación presentamos los fundamentos del método a partir de los resultados de Buslov y Nikonenko (1998), pero de una manera más sistemática y detallada, y ampliándolos en algunos casos.

En primer lugar utilizamos el hecho que el módulo del interferograma que es igual al módulo de la señal más el ruido:

$$|E(x)| = |\hat{E}(x) + \varepsilon(x)| \quad (1.26)$$

donde  $\hat{E}(x)$  representa el interferograma de un espectro libre de ruido.

Si la señal consta sólo de una Lorentziana:

$$|\hat{E}(x)| = |A \exp(-\pi\gamma|x|) \exp(i2\pi\nu_0 x)| = A \exp(-\pi\gamma|x|) \quad (1.27)$$

y se llega a un criterio equivalente al criterio teórico de Kauppinen et al. Por lo tanto, el módulo nos da el decaimiento de la señal, sin el componente oscilatorio. Sin embargo, cuando está presente más de una banda:

$$|\hat{E}(x)| = \left| \sum_{i=1}^n A_i \exp(-\pi\gamma_i|x|) \exp(i2\pi\nu_{0i} x) \right| \leq \sum_{i=1}^n A_i \exp(-\pi\gamma_i|x|) \quad (1.28)$$

el módulo no elimina el componente oscilatorio, limitando éste con el decaimiento de la señal. Esta es la causa de la falta de igualdad en la ecuación 2.23. Cuando la distancia entre las bandas es menor, las oscilaciones son menores y ambas funciones se tocan en menos puntos. Esto se muestra en la figura 1.15

El dato que buscamos es un valor de  $x$ , que llamamos punto de corte óptimo ( $l_{opt}$ ), que cumple:

$$|\hat{E}(l_{opt})| = \sigma_x(l_{opt}) \quad (1.29)$$

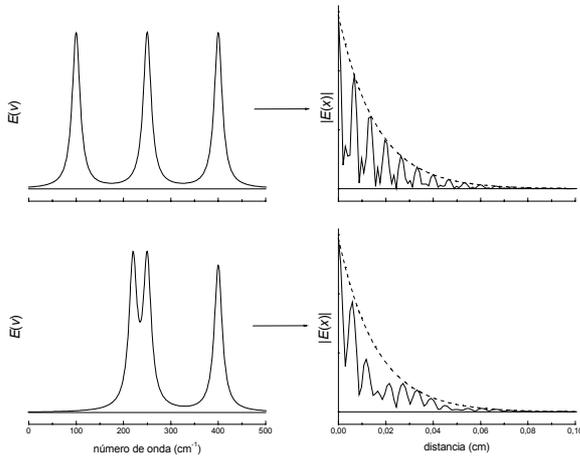
donde  $\sigma_x(x)$ , es la desviación estándar del ruido en el interferograma en función de  $x$ . Para poder encontrar dicho punto hay que hacer la siguiente aproximación:

$$|E(x)| \approx |\hat{E}(x)| + \varepsilon(x) \tag{1.30}$$

válida cuando el módulo de la señal supera al módulo del ruido. No conocemos  $\varepsilon(x)$ , pues es ruido. La mejor elección es tomar su valor medio, que será cero. Por lo tanto el criterio se reconvierte en:

$$|E(l_{opt})| = \sigma_x(l_{opt}) \tag{1.31}$$

es decir, en encontrar un punto del módulo del interferograma cuyo valor sea igual a la desviación



**Figura 1.15.** Esta figura muestra cómo el módulo del interferograma de un espectro limita con su decaimiento. También se observa cómo las oscilaciones de éste son más intensas, y de mayores frecuencias cuando el espectro contiene bandas más separadas.

estándar del ruido en el interferograma. El valor de  $\sigma_x(x)$  puede obtenerse a partir de  $|\varepsilon(x)|$  como veremos. Desgraciadamente, en general habrá muchos puntos que cumplan la condición de la ecuación 1.31, ya que  $|E(x)|$  es normalmente una función oscilatoria, y puede por lo tanto tomar momentáneamente valores cercanos a cero para luego recuperarse (ver figura 1.15 para un ejemplo). Normalmente, se utilizará el primer punto de corte, pero no será siempre la elección más adecuada. Es por ello, que la obtención de  $l_{opt}$  puede resultar complicada a veces.

Para obtener la desviación estándar del ruido en el interferograma hay diferentes estrategias. La ecuación 1.28 muestra que  $|\hat{E}(x)|$  tiende a cero al aumentar  $x$ , luego para un valor suficientemente grande de  $x$ , que llamaremos  $x_i$ , se cumplirá:

$$|E(x)| \approx |\varepsilon(x)| \tag{1.32}$$

Si la desviación estándar del ruido se supone constante con  $x$  (correspondiente a una apodización Caja), la desviación se puede estimar como:

$$\sigma_x(x) = \frac{1}{\sqrt{x_f - x_i}} \sqrt{\int_{x_i}^{x_f} |\varepsilon(x)|^2 dx} \cong \frac{1}{\sqrt{x_f - x_i}} \sqrt{\int_{x_i}^{x_f} |E(x)|^2 dx} \tag{1.33}$$

donde se ha utilizado la definición de desviación estándar en su forma integral y la aproximación de la ecuación 1.32. Cuando la apodización utilizada es una función Triángulo (mucho más habitual que la Caja), la desviación estándar del ruido varía con  $x$  como:

$$\sigma_x(x) = \sigma_x(0) \times (1 - |x|/x_f) \tag{1.34}$$

donde

$$\sigma_x(0) \cong \frac{\sqrt{3}x_f}{\sqrt{(x_f - x_i)^3}} \sqrt{\int_{x_i}^{x_f} |E(x)|^2 dx} \quad (1.35)$$

En esta ecuación se ha utilizado la relación que existe entre la desviación estándar de una función Triángulo entre  $x_i$  y  $x_f$  y su valor a 0.

Estos valores también se pueden obtener a partir de la desviación estándar del ruido en el espectro,  $\sigma_v(v)$ . Como habíamos visto en la ecuación 1.20, para una apodización Caja:

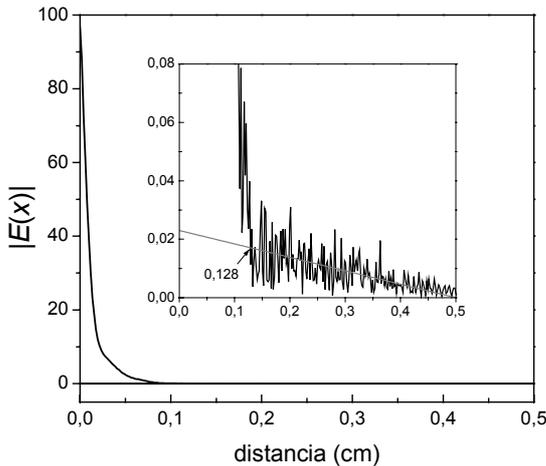
$$\sigma_x = \sigma_v \sqrt{\frac{\Delta v}{2x_f}} \quad (1.36)$$

donde  $\Delta v$  es la diferencia entre el número de onda máximo y mínimo del espectro. Para una apodización Triángulo (ver apéndice 4):

$$\sigma_x(0) = \sigma_v \sqrt{\frac{3\Delta v}{2x_f}} \quad (1.37)$$

Puede obtenerse el valor aproximado de  $\sigma_v$ , ajustando un polinomio a una zona del espectro sin bandas. Una vez obtenida  $\sigma_x(x)$ , su primer punto de corte con  $|E(x)|$  nos da la  $l_{opt}$ . Una vez obtenida la  $l$  óptima, la  $k$  óptima se obtiene como  $\gamma' l_{opt}/a$ .

La figura 1.16 muestra el módulo del espectro de la figura 1.14A, con una ampliación insertada. Suponiendo que el módulo del ruido domina para distancias mayores de 0,2 cm ( $x_i = 0,2$ ) se calculó  $\sigma_x(x)$  para una apodización Triángulo. El valor obtenido para  $\sigma_x(0)$  fue, utilizando la ecuación 1.35, de 0,026,

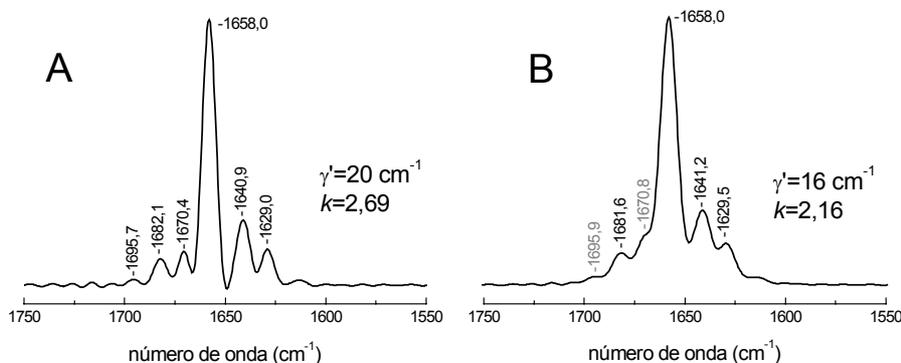


**Figura 1.16.** Módulo del interferograma del espectro de la figura 1.14A. En gris se representa la desviación estándar del ruido estimada en el interferograma, y su primer punto de corte, a 0,128 cm.

mientras que la real era de 0,023. El primer punto de corte entre  $\sigma_x(x)$  y  $|E(x)|$  se encuentra en  $x = 0,128$ , luego  $l_{opt} = 0,128$ . Para el filtro Bessel esto lleva a  $k_{opt} = 2,69$  para  $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$ , y a  $k_{opt} = 2.16$  para  $\gamma' = 16 \text{ cm}^{-1}$ . Ambas desconvoluciones son buenas, pues todas las bandas se resuelven o se intuyen, aunque el ruido es un poco grande (ver figura 1.17).

Sin embargo, el principal problema de este método es su aplicación práctica (un problema no comentado por Buslov y Nikonenko (1998)). Primero, es habitual que el espectro contenga más bandas a parte de las que nos interesan. Cuanto más bandas extra se incluyan,  $|E(x)|$  será más intenso, y se sumergirá en el ruido a mayor distancia. Esta situación se agrava si estas

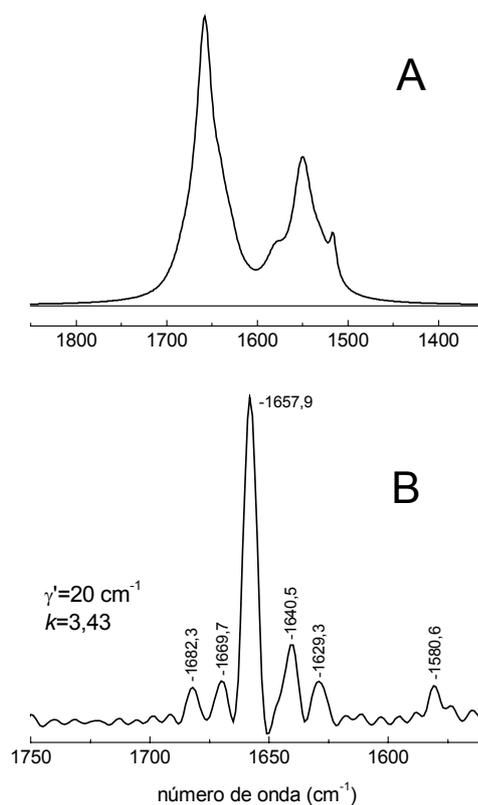
bandas extras son estrechas, pues  $|E(x)|$  decaerá, además, lentamente. Estas bandas extras pueden no ser las bandas que nos interesan, pero acabarán controlando el valor de  $k$  y por lo tanto, afectando a la desconvolución de las bandas que nos interesan.



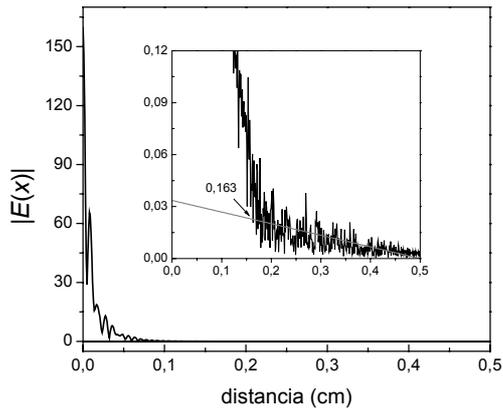
**Figura 1.17.** Desconvoluciones del espectro de la figura 1.14A, realizadas con el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio gráfico.

Para ilustrar esta cuestión, al espectro de la figura 1.14A se le añadieron bandas imitando a la amida II (tres bandas de  $\gamma = 25 \text{ cm}^{-1}$  y una banda de  $\gamma = 12 \text{ cm}^{-1}$ ). El espectro resultante se muestra en la figura 1.18A. En la figura 1.19 se muestra el módulo del interferograma. Al añadir más bandas,  $l_{\text{opt}}$  ha pasado de 0,128 a 0,163, y la  $k$  recomendada, 3,43, da peores resultados (ver figura 1.18B y compararla con la figura 1.17A). Si se incluyeran más bandas extras y/o más intensas la solución sería aún peor.

Una solución a este problema sería desconvolar sólo la parte del espectro que nos interesa, lo cual nos lleva al segundo y mayor problema de este método. La transformada de Fourier discreta considera el espectro como periódico, y por lo tanto las diferencias entre los extremos del espectro son discontinuidades. De la misma manera los ceros que se introducen al final del espectro para que el número de puntos sea múltiplo de dos (y así aplicar la transformada de



**Figura 1.18.** (A) Al espectro de la figura 1.14A se le añadieron bandas extras imitando a la amida II. (B) Desconvolución de este espectro, realizada utilizando el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio gráfico.

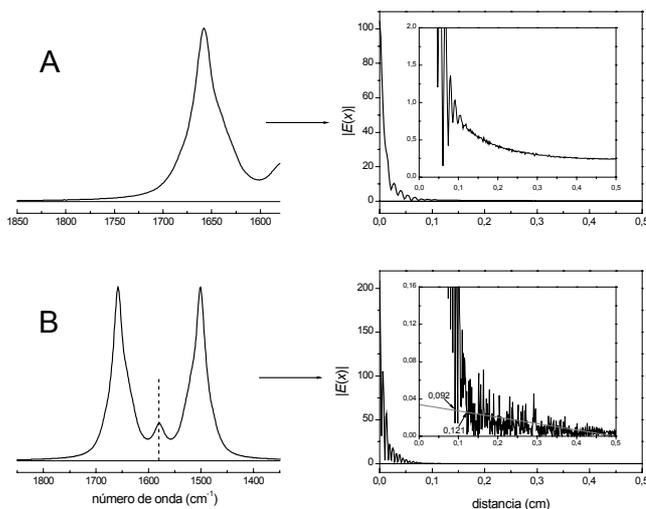


**Figura 1.19.** Módulo del interferograma del espectro de la figura 1.18A. En gris se representa la desviación estándar del ruido estimada en el interferograma, y su primer punto de corte, a 0,163 cm.

Fourier rápida) también introducen discontinuidades. Estas discontinuidades se convierten en componentes de alta frecuencia en el interferograma, y por lo tanto, la identidad entre el módulo del interferograma y el módulo de la señal más el ruido se rompe (ecuación 1.26), y por lo tanto todas las derivaciones posteriores quedan cuestionadas.

Para ilustrar esta situación se truncó el espectro de la figura 1.18A por debajo de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , eliminando así la mayor parte de las bandas que no nos interesan (ver figura 1.20A). El módulo de este espectro se muestra en la gráfica contigua, donde se puede observar que éste se mantiene

bastante por encima de cero, incluso a grandes distancias, y por lo tanto el punto de corte  $l_{opt}$  no es obtenible. A pesar de ello, con cierto ingenio el efecto de este truncamiento se puede reducir, o incluso eliminar prácticamente, en numerosos casos. Se trata de eliminar las discontinuidades más importantes. Por ejemplo, si el espectro de la figura 1.20A se refleja respecto a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , obtendremos un espectro de longitud doble y simétrico, que se aproxima a cero en sus extremos. El módulo del interferograma de este espectro se muestra en la figura 1.20B, donde ahora sí que es posible obtener  $l_{opt}$ , que vale 0,092. Sin embargo, este valor es relativamente diferente de 0,128, el obtenido para un espectro muy semejante. Esto se debe a que al reflejar el espectro, el espectro se



**Figura 1.20.** (A) El espectro de la figura 1.14A se truncó. El módulo del interferograma correspondiente muestra una intensidad artificial para los componentes de alta frecuencia. (B) El espectro truncado de la gráfica (A) se reflejó para reducir las discontinuidades. El módulo del interferograma muestra sólo componentes de ruido a alta frecuencia (como ha de ser). La obtención del punto de corte se ve dificultada por las oscilaciones del módulo del interferograma, causadas por la presencia de dos bandas resueltas. Se ha marcado el primer punto de corte entre la señal y la desviación estándar del ruido (0,092 cm), y el punto de corte donde ambas parecen igualarse (0,121 cm).

compone de dos bandas resueltas, y  $|E(x)|$  oscila mucho y puede igualarse al ruido momentáneamente. Es por ello que en la figura 1.20B también se ha marcado el quinto punto de corte, a 0,121, pues visualmente parece corresponder al punto en la que la señal se iguala al ruido. Este punto es cercano a 0,128.

A pesar ciertas dificultades, el criterio gráfico presenta claras ventajas respecto al criterio teórico.

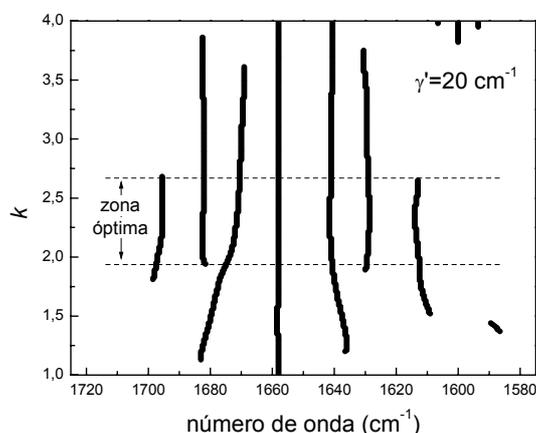
### C. El método de la detección de bandas (nuestro método)

Si nuestro objetivo, al utilizar la desconvolución de Fourier, es resolver tantas bandas como sea posible por encima del ruido, la  $k$  óptima será aquella que, dado un valor de  $\gamma'$  y un filtro, se resuelvan un máximo número de bandas sobre el ruido. Es decir, nuestro método se basa en acoplar un proceso de desconvolución con un proceso de detección de bandas.

La manera de llevar a la práctica este método es la siguiente: para valores crecientes de  $k$  se localizan todos los máximos y los mínimos en el espectro desconvuludo. La altura de un máximo se determina desde sus dos mínimos contiguos. Definimos una zona del espectro como libre de bandas, a partir de la cual se calcula la altura media de los máximos inducidos por el ruido y su desviación estándar. Sólo los máximos que superen a la media de los máximos del ruido más tres veces su desviación estándar se considerarán bandas no inducidas por el ruido. Esta elección puede parecer arbitraria, pero nos protege de considerar como bandas existentes máximos inducidos por el ruido (sólo aproximadamente el 1% de los máximos inducidos por el ruido se detectarán como bandas verdaderas), aunque puede considerar inducidas por el ruido bandas reales. También es aceptable utilizar un criterio de dos veces la desviación estándar (el porcentaje de bandas falsas aumentará y el de bandas reales no detectadas disminuirá).

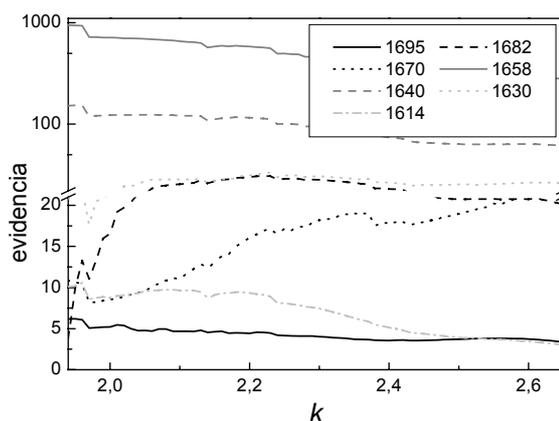
Este método lo aplicamos al espectro de la figura 1.14A. Se desconvularon los espectros con  $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$  y un filtro Bessel. Se utilizaron 400 valores de  $k$  entre 1 y 4, a intervalos de 0,01 y se asumió que la zona entre 1850 y 1710  $\text{cm}^{-1}$  estaba libre de bandas. La figura 1.21 muestra la posición de las bandas resueltas sobre el ruido en función de  $k$ . En el intervalo  $k = 1,94\text{-}2,65$  se resuelven el número máximo de bandas sobre el ruido (siete), por lo tanto cualquier valor de  $k$  dentro de este intervalo se puede considerar óptimo.

Una manera de definir la  $k$  óptima dentro de este intervalo óptimo es cuantificar para

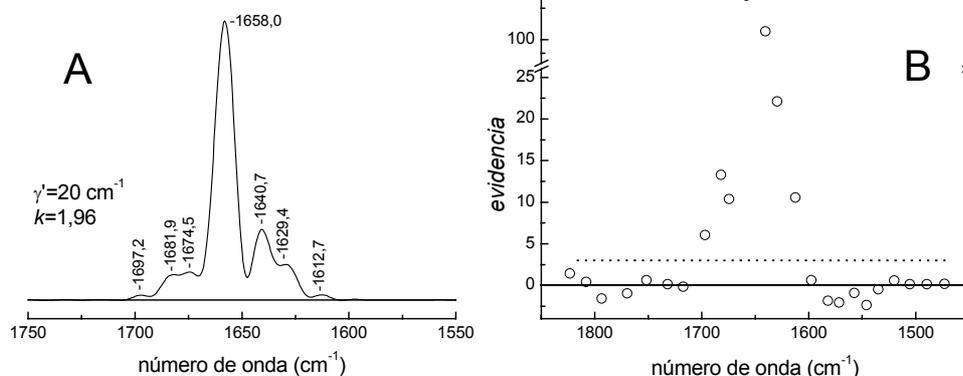


**Figura 1.21.** Posición de las bandas detectadas en los espectros desconvuludos de la figura 1.14A en función del factor de estrechamiento aplicado. La zona óptima del factor de estrechamiento corresponde a los valores en los que un número mayor de bandas se resuelve sobre el ruido. La desconvolución se realizó utilizando un filtro Bessel.

cada máximo cuántas desviaciones estándares se eleva sobre el ruido, a la cual llamaremos *evidencia* del máximo de ser una banda. Como ya hemos comentado, cuando la *evidencia* es mayor de tres aceptamos un máximo como una banda; si no, lo consideramos como posiblemente generado por el ruido. La figura 1.22 muestra la *evidencia* para las siete bandas detectadas en el intervalo óptimo  $k = 1,94-2,65$ . Para cada banda hay una  $k$  que maximiza su *evidencia*, la cual será su  $k_{opt}$ . Por ejemplo, por orden de número de onda decreciente de la banda, la  $k_{opt}$  y la *evidencia* máxima son: 1,96-6; 2,2-30; 2,63-20; 1,94-950; 1,96-155; 2,22-35 y 1,96-11. Consideramos la  $k$  óptima del espectro como aquella en la que la *evidencia* menor de las bandas detectadas sea máxima. Con este criterio, la  $k_{opt}$  será 1,96, donde la evidencia mínima de las bandas es 6. Esta desconvolución se muestra en la figura 1.23A, junto con la evidencia de todos los máximos detectados (figura 1.23B).



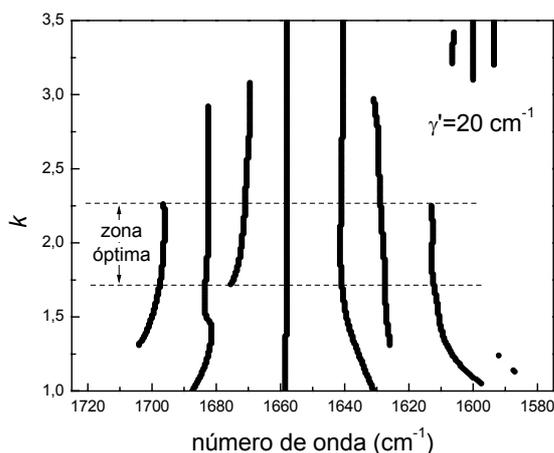
**Figura 1.22.** Esta figura muestra la *evidencia* de las bandas detectadas (ver texto para su definición) en la zona óptima de la figura 1.21, en función del factor de estrechamiento utilizado para desconvolar.



**Figura 1.23.** (A) Desconvolución del espectro de la figura 1.14A utilizando el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio de detección de bandas (figuras 1.21 y 1.22). (B) *Evidencia* de los máximos de ser una banda. Los máximos que superan el umbral de 3 se consideran bandas.

Respecto a las bandas falsas detectadas (ver figura 1.21), cabe decir que su *evidencia* fue menor de 4. Además, la banda detectada a  $1590 \text{ cm}^{-1}$  cuando  $k \approx 1,4$  también se detectó en un espectro libre de ruido y por lo tanto fue correctamente identificada. Este hecho se debe al ya comentado tema de los lóbulos y oscilaciones que pueden introducir los filtros en las bandas desconvuladas. Con una simple ojeada al espectro, muchos de estas bandas falsas pueden detectarse con facilidad.

En resumen: con este método podemos obtener no sólo una  $k$  óptima, sino también el número máximo de bandas resolubles y una estimación de su posición. Y todo ello sin ninguna asunción sobre el ruido ni sobre las bandas que componen el espectro. Sólo hay que tener una zona libre de bandas. Además, este método sirve también para elegir el filtro más adecuado, como aquél que detecta un máximo número de bandas con una *evidencia* mayor. Por otra parte, este método supera todas las dificultades de los anteriores: las bandas extras no afectarán al resultado si nos limitamos a observar la zona que nos interesa



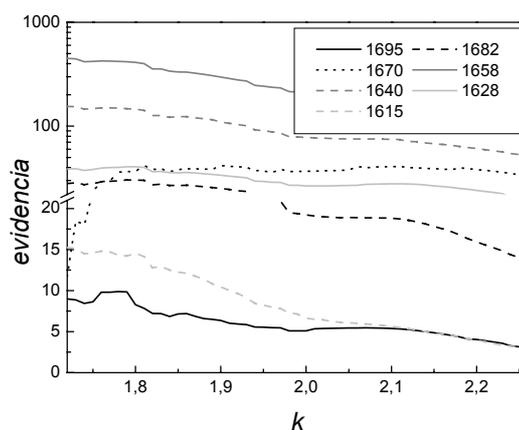
**Figura 1.24.** Posición de las bandas detectadas en la segunda derivada de los espectros desconvulados de la figura 1.14A, en función del factor de estrechamiento aplicado. La zona óptima del factor de estrechamiento corresponde a los valores en los que un número mayor de bandas se resuelve sobre el ruido. La desconvolución se realizó utilizando un filtro BHL.

de bandas para poder determinar la altura de las bandas inducidas por el ruido, y cuan menor sea éste menos fiable será la discriminación entre máximos inducidos por el ruido y bandas verdaderas. Esta limitación es fácilmente superable utilizando, en vez del ruido del espectro, ruido sintético desconvulado.

La mayor limitación de este método, tal como ha sido planteado, es que sólo puede identificar bandas cuando aparecen como máximos, es decir, la mayor limitación es el método utilizado para la detección de bandas. Hemos comentado el caso de detección de

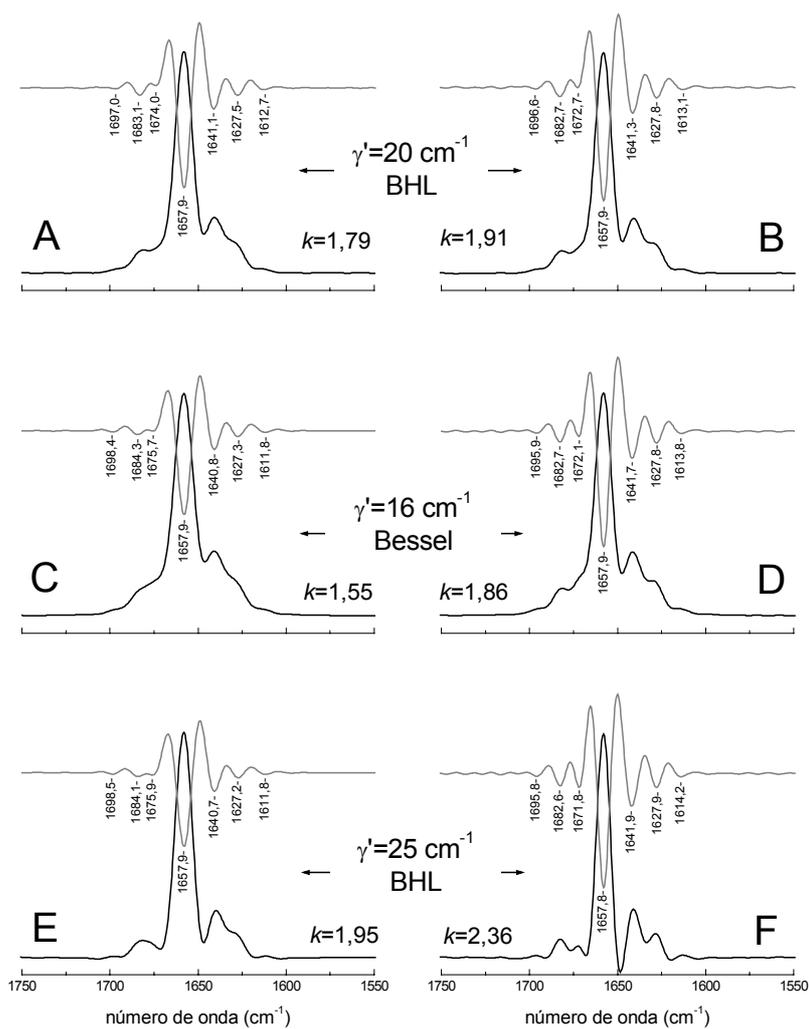
(Ej., la amida I); y no necesitamos ninguna información del espectro de difícil obtención.

Por otro lado, este método tiene dos problemas: a) Al asumir que cada máximo es una posible banda este método puede erróneamente detectar los lóbulos u oscilaciones de las bandas desconvuladas como bandas verdaderas. Esto podrá suceder principalmente al sobredesconvular, pero como hemos visto también al autodesconvular (dependerá del filtro utilizado). A causa de que estos lóbulos son siempre bastante menos intensos que la banda de la que proceden, estas falsas bandas se detectarán con una baja *evidencia*. Además, una inspección de los espectros desconvulados puede ayudar a identificarlas; b) Se requiere un intervalo libre



**Figura 1.25.** Evidencia de las bandas detectadas en la zona óptima de la figura 1.24, en función del factor de estrechamiento utilizado para desconvular.

bandas falsas, pero también puede darse la no-detección de bandas claras. Para nosotros, la presencia de una banda puede ser evidente a través del hombro de otra banda, pero no para nuestro método, tal como se ha descrito. Para solucionar este problema, además de utilizar el espectro desconvuelto para buscar máximos, se utilizó la segunda derivada del espectro desconvuelto cambiada de signo. De esta manera, lo que nosotros observamos como un hombro se convierte en un máximo. Desgraciadamente, el problema de los lóbulos y oscilaciones de las bandas desconvueltas se agrava al derivar. Por ello, en este caso se recomienda, en condiciones de sobre o autodesconvolución, el uso de filtros que mantienen una forma más adecuada para bandas desconvueltas (Ej. Gausiano, BHL, etc.).



**Figura 1.26.** Desconvoluciones del espectro de la figura 1.14A utilizando el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio de detección de bandas (figuras 1.24 y 1.25). En las figuras de la izquierda, los valores del factor de estrechamiento utilizados son estrictamente los óptimos para la detección de las bandas, mientras que en las figuras de la derecha se han utilizado los óptimos para su visualización.

Como ejemplo, presentamos los resultados de esta variación de nuestro método para el mismo espectro. Se utilizó una  $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$  y un filtro BHL. La figura 1.24 muestra los máximos identificados como bandas, para varios valores de  $k$ . Se resuelven siete máximos sobre el ruido en la zona de la amida I, para valores de  $k$  entre 1,72 y 2,26. La figura 1.25 muestra la *evidencia* para cada banda en este intervalo, a partir de la cual obtenemos la  $k_{\text{opt}}$  como 1,79, donde la *evidencia* es mayor de 10 para todas las bandas. Si buscamos una mejor visualización pueden utilizarse valores mayores de  $k$ . Por ejemplo a  $k = 1,91$  la menor *evidencia* es mayor de 6. La figura 1.26A-B muestra la desconvolución para estas dos  $k$  junto con su segunda derivada.

Como prueba siguiente se utilizó este método con un filtro Bessel en condiciones de infradesconvolución ( $\gamma' = 16 \text{ cm}^{-1}$ ). Se encontraron siete bandas en la zona de la amida I para valores de  $k$  entre 1,44 y 2,13. La  $k_{\text{opt}}$  es de 1,55, con una *evidencia* mayor de 14. Si se busca una mejor visualización de las bandas con  $k = 1,86$  la *evidencia* es mayor de 6 (resultados en la figura 1.26C-D).

Como última prueba, se utilizó el filtro BHL en condiciones de sobredesconvolución ( $\gamma' = 25 \text{ cm}^{-1}$ ). Se resolvieron siete bandas entre  $k = 1,86$ -2,64. Para valores de  $k$  mayores de 3, se resolvió una nueva banda a  $1648 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda también se encontró en el espectro sin ruido, y se ha de asignar a los lóbulos crecientes al sobredesconvular, incrementados en la segunda derivada. De hecho para  $k = 3$ , el parámetro de forma es de  $-0,6$ , que es por lo visto demasiado bajo para que el filtro BHL pueda asegurar una buena forma para la segunda derivada de bandas sobredesconvuladas. La  $k_{\text{opt}}$  se encuentra a 1,95, donde la *evidencia* es mayor de 14. Para  $k = 2,36$  la *evidencia* es mayor de 6. Estas desconvoluciones y sus correspondientes segundas derivadas se muestran en la figura 1.26E-F.

Como resultado de las consideraciones y resultados presentados, consideramos este método el más adecuado para una elección óptima de  $k$ .

### 1.1.5.3. Elección de la anchura de desconvolución ( $\gamma'$ )

La anchura de desconvolución,  $\gamma'$ , ha de ser elegida en función de  $\gamma_i$ , la anchura de las diferentes bandas que componen el espectro. La elección ideal es que  $\gamma'$  sea igual a  $\gamma_i$  para todas las bandas, autodesconvolución generalizada. De esta manera la forma de las bandas desconvuladas es adecuada, viniendo determinada por el filtro, y el estrechamiento se produce con una degradación de la relación S/R del espectro, no mínima, pero aceptable. Esta elección posee la conveniencia práctica que el estrechamiento que sufre la banda es justamente  $k$ .

Evidentemente esta situación sólo será posible cuando todas las bandas tengan la misma anchura y hayamos sido capaces de estimarla. Habitualmente, cada banda tendrá su propia anchura y al intentar autodesconvular una, estaremos infra y/o sobredesconvulando otras. La elección tradicional es desconvular para la banda más estrecha, de manera que ésta se autodesconvula y para el resto se produce una infradesconvolución generalizada. Como hemos visto, estrechar una banda por medio de la infradesconvolución es muy costoso en cuanto a degradación de la relación S/R. No es muy

recomendable que haya bandas desconvuladas con  $f > 1,3-1,5$  si pretendemos utilizar valores de  $k$  cercanos a dos o superiores. Por otra parte la sobredesconvolución, aunque degrada la forma de las bandas, es tolerable hasta cierto nivel, el cual puede ser bastante amplio para los filtros adecuados. Por ejemplo para  $k \leq 3$  son tolerables valores de  $f$  cercanos a 0,7 para algunos filtros. Por ello, nuestra elección es desconvular para la anchura de la banda más intensa. Si con esta elección  $f \geq 0,9$  para todas las bandas, es recomendable un filtro Bessel. Si para alguna banda  $0,9 \geq f \geq 0,7$ , es recomendable un filtro BHL. Si para alguna banda  $f < 0,7$  recomienda reducir el valor de  $\gamma'$  hasta que la condición anterior se cumpla.

### 1.1.5.3.1. Obtención de una anchura representativa de las bandas

#### A. Método visual

El primer método que se propuso para estimar  $\gamma$  corresponde a Kauppinen et al. (1981a). Se desconvula un espectro con valores crecientes de  $\gamma'$ . Justo antes de que aparezcan lóbulos negativos para una banda se cumplirá que  $\gamma \approx \gamma'$  (Kauppinen et al., 1981a; Cameron y Moffatt, 1984). Evidentemente este método tiene importantes limitaciones, pues sólo es utilizable para estimar  $\gamma$  de aquellas bandas que se resuelven completamente al ser desconvuladas. Sin embargo, es el método más utilizado en la práctica, sino el único, por su rapidez y sencillez conceptual.

#### B. Método del ruido en el módulo del interferograma

Otro método para estimar la anchura de las bandas a desconvular utiliza el módulo del interferograma y su ruido estimado, y se debe a Buslov y Nikonenko (1998). Este método está muy relacionado con el criterio gráfico para determinar el valor de  $k$  óptimo.

Para un espectro que se componen de una única banda Lorentziana, el valor de  $x$ , que llamaremos  $l_{opt}$ , en que el módulo del interferograma se iguala a la desviación estándar del ruido cumple que (ecuaciones 1.27 y 1.31):

$$|E(l_{opt})| = |E(0)| \exp(-\pi\gamma l_{opt}) = \sigma_x(l_{opt}) \quad (1.38)$$

Despejando esta ecuación podemos obtener el valor de  $\gamma$ . Sólo necesitamos el valor de  $|E(0)|$ , de  $\sigma_x(l_{opt})$ , y del punto de corte  $l_{opt}$ :

$$\gamma = \frac{1}{\pi l_{opt}} \ln(|E(0)| / \sigma_x(l_{opt})) \quad (1.39)$$

Cuando están presentes varias bandas de la misma anchura, teniendo presentes la desigualdad de la ecuación 1.28, se llega a:

$$\gamma \leq \frac{1}{\pi l_{opt}} \ln(|E(0)| / \sigma_x(l_{opt})) \quad (1.40)$$

y por lo tanto  $\gamma$  tiende a sobrestimarse. Al aplicar este método al espectro de la figura 14A, se determinó que  $|E(0)| = 96,8$ ,  $l_{opt} = 0,128$ , y  $\sigma_x(l_{opt}) = 0,019$ , con lo que la anchura obtenida es  $21,2 \text{ cm}^{-1}$ , mientras la real era  $20 \text{ cm}^{-1}$  para todas las bandas.

Cuando el espectro posee bandas de anchura que varían dentro de un intervalo, la anchura predicha por este método estará dentro de este intervalo, inclinada hacia el extremo de menor anchura (Buslov y Nikonenko, 1998). Por ejemplo, el espectro de la figura 1.18A, posee siete bandas de anchura  $20 \text{ cm}^{-1}$  que representan un área de  $\approx 100$ , tres bandas de anchura  $25 \text{ cm}^{-1}$  que representan un área de  $\approx 50$ , y una banda de anchura  $8 \text{ cm}^{-1}$  que representa un área de  $\approx 4$ . Utilizando  $|E(0)| = 159,5$ ,  $\sigma_x(l_{opt}) = 0,0226$  y  $l_{opt} = 0,163$ , la anchura predicha es de  $17,3 \text{ cm}^{-1}$ , a pesar de que la anchura media ponderada al área fuera de  $22,08 \text{ cm}^{-1}$ .

Desgraciadamente, como ya comentamos en el apartado sobre la determinación de  $k$ , puede no ser posible encontrar el valor de  $l_{opt}$  en espectro reales, debido a los componentes de alta frecuencia que se introducen cuando un espectro está truncado, y no va a cero en sus dos extremos (lo cual es lo más habitual). Hemos mostrado una estrategia para eliminar este efecto, aplicable cuando uno de sus extremos tiende a cero.

Otro problema, es que cuando  $|E(x)|$  posee oscilaciones importantes es difícil obtener un  $l_{opt}$  adecuado. Así, al aplicar este método al espectro reflejado de la figura 1.20B, el primer punto de corte nos da  $l_{opt} = 0,092$ . Con  $|E(0)| = 208,5$  y  $\sigma_x(l_{opt}) = 0,0277$  la anchura predicha es de  $30,9 \text{ cm}^{-1}$ , bastante alejada de  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Si se utiliza el quinto punto de corte,  $l_{opt} = 0,121$  y la anchura predicha es de  $23,5 \text{ cm}^{-1}$  bastante mejor.

Por lo tanto, este método, aunque brillante por su sencillez, presenta dificultades en la interpretación del valor de la anchura obtenido. Por otro lado, existen problemas para su aplicación a espectros truncados, los cuales, como hemos visto, pueden ser superados.

### C. Método de la derivada del módulo del interferograma (nuestro método)

Podemos obtener la anchura media ponderada al área (que será próxima a la de las bandas más intensas), calculando la derivada del módulo del interferograma para  $x = 0$ , la cual cumple cuando el espectro está compuesto de  $n$  bandas Lorentzianas que:

$$\left( \frac{\partial |E(x)|}{\partial x} \right)_0 = \left( \frac{\partial \left| \sum_{i=1}^n A_i \exp(-\pi\gamma_i|x|) \exp(i2\pi\nu_{0i}x) \right|}{\partial x} \right)_0 = \pm \sum_{i=1}^n A_i \pi \gamma_i \quad (1.41)$$

La anchura media ponderada al área,  $\bar{\gamma}$ , de las  $n$  bandas se podrá obtener como:

$$\bar{\gamma} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i \gamma_i}{\sum_{i=1}^n A_i} = \left| \frac{1}{\pi |E(0)|} \left( \frac{\partial |E(x)|}{\partial x} \right)_0 \right| \quad (1.42)$$

La segunda derivada en  $x = 0$  depende del número de bandas, de su área y su anchura, pero también de la distancia entre ellas. Por lo tanto no es útil para obtener una anchura media, pues sólo nos da un límite inferior de la anchura cuadrada media ponderada al área:

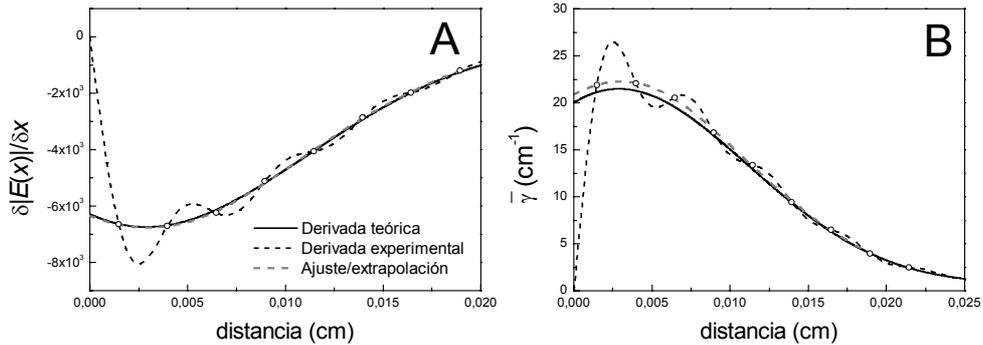
$$\bar{\gamma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \gamma_i^2}{\sum_{i=1}^N A_i} \geq \frac{1}{\pi^2 |E(0)|} \left( \frac{\partial^2 |E(x)|}{\partial x^2} \right)_0 \quad (1.43)$$

La dificultad mayor de este método es obtener la primera derivadas del módulo en cero, pues en ese punto hay una discontinuidad, y hay que evaluarlas como un límite desde  $+0$  o  $-0$ . Como hay que recurrir a métodos numéricos de evaluación de derivadas, el problema se incrementa. El método utilizado para obtener la derivada es el de las diferencias:

$$\frac{\partial |E(x)|}{\partial x} \approx \frac{|E(x+\delta)| - |E(x-\delta)|}{2\delta} \quad (1.44)$$

Las derivadas de orden superior se obtienen aplicando esta ecuación varias veces.

La figura 1.27 muestra la derivada del módulo del espectro de la figura 1.14A, calculada utilizando la expresión analítica. La figura contigua muestra la estimación de la anchura promedio utilizando valores de la derivada a diferentes valores de  $x$ . La derivada en  $x = 0$  nos da una anchura media de  $20 \text{ cm}^{-1}$ , el



**Figura 1.27.** (A) Derivada del módulo del interferograma del espectro de la figura 1.14A. (B) Estimación de la anchura Lorentziana media ponderada al área en función de la distancia a la que se evalúa la derivada del módulo del interferograma.

valor correcto. Posteriormente, con la expresión analítica del módulo, éste se calculó para diversos valores, y la derivada se obtuvo como diferencias, mostrando que la aproximación de la ecuación 1.44 da resultados indistinguibles de los analíticos. Finalmente el módulo del interferograma se obtuvo a partir del

espectro experimental, y las derivadas se obtuvieron como diferencias. El resultado se muestra también en la figura 1.27, donde son evidentes ciertas distorsiones crecientes a distancias menores. El origen de estas distorsiones no se debe a la manera de obtener la derivada mediante diferencias, ni a la presencia de ruido en el espectro, sino a su truncamiento. El espectro está definido desde 1850 a 1450  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta = 400 \text{ cm}^{-1}$ ), por lo tanto es como si estuviese multiplicado por 1 dentro de este intervalo y por 0 fuera. Por lo tanto su interferograma se encuentra convulado con una función senc de anchura  $\approx 1,2/\Delta = 0,003 \text{ cm}$ . Esta convolución distorsiona el interferograma, sobretodo en las zonas que varían rápidamente, y una de estas zonas es en el origen, donde la derivada es discontinua. La magnitud de estas distorsiones nos la da la función senc, y será máxima en cero, decreciendo a distancias mayores de manera oscilatoria. Por ello, el valor de la derivada experimental oscila alrededor de la teórica, reduciéndose la diferencia a distancias mayores. Los puntos en que ambas coinciden se encuentran en  $x = 0,59/\Delta, 1,59/\Delta, 2,59/\Delta$ .\*

Como primera aproximación, consideraremos que la derivada en  $0,59/\Delta$  es aproximadamente igual a la derivada en cero. De esta manera obtuvimos una anchura promedio de  $22,2 \text{ cm}^{-1}$  (error relativo del 11%).

Otra manera de operar es, utilizando los puntos en que la derivada teórica y experimental han de coincidir, extrapolarlos a cero. Esta extrapolación puede realizarse de varias maneras. Quizá la más simple sea con los dos, tres o cuatro primeros puntos, realizar una extrapolación lineal o cuadrada. Nosotros hemos optado por ajustar los primeros 5-8 puntos a un cociente de polinomios con expresión:

$$\frac{a + bx + cx^2}{1 + dx + ex^2} \tag{1.45}$$

La primera derivada en cero es  $a$ , y la segunda derivada  $b - a \times d$ . Utilizando este ajuste, la anchura media ponderada obtenida es de  $20,9 \text{ cm}^{-1}$ , con un error relativo del 5% (debido a la infraestimación experimental de  $|E(0)|$  el error relativo que se obtendría con el valor correcto de la derivada en cero sería

del 3%). La anchura cuadrática media ponderada será mayor de  $265 \text{ cm}^{-2}$  (en realidad es  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde a  $\gamma > 16,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Como no obtenemos la derivada a cero, hemos de suponer que  $\partial|E(x)|/\partial x$

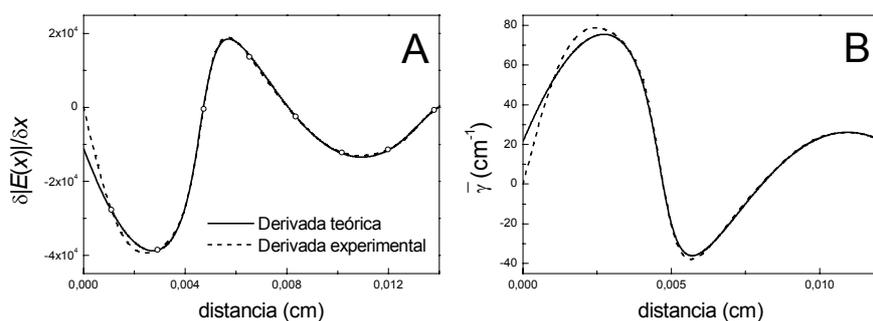
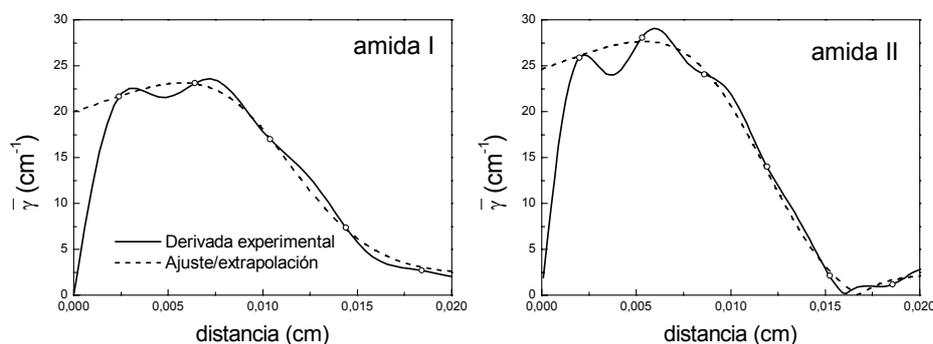


Figura 1.28. Igual que la figura 1.27, pero aplicado al espectro de la figura 1.18A

\* La anchura experimental en la figura 1.27 oscila por encima de la teórica porque  $|E(0)|$  tiende a infraestimarse experimentalmente.

varía lentamente respecto a  $x$  para valores próximos a cero, tal que  $(\partial|E(x)|/\partial x)_0 \approx (\partial|E(x)|/\partial x)_{0,6/\Delta}$ . Esto requiere a su vez que  $|E(x)|$  varíe suavemente en dicho intervalo. Hemos visto que  $|E(x)|$  puede tener componentes oscilatorios y, dependiendo de las frecuencias y amplitudes de estas oscilaciones,  $|E(x)|$  cumplirá la condición que  $\partial|E(x)|/\partial x$  varía lentamente. La frecuencia de estas oscilaciones depende de la distancia entre los máximos resueltos en  $E(\nu)$ , y para dos máximos es de  $|\nu_{\max 1} - \nu_{\max 2}|$ . Para ilustrar esta situación la figura 1.28 muestra la derivada teórica del módulo del interferograma del espectro de la figura 1.18A, junto con la derivada experimental. La derivada en cero nos da un valor de anchura ponderada de  $22,08 \text{ cm}^{-1}$ , coincidente con el real. La derivada experimental oscila de nuevo alrededor de la real. Sin embargo, hay una diferencia importante respecto al ejemplo anterior, y es que la derivada varía enormemente al alejarnos de cero, mostrando un componente oscilatorio. Su frecuencia es de  $122 \text{ cm}^{-1}$ , el cual coincide aproximadamente con la diferencia entre el máximo de la amida I y el máximo de la amida II y de la tirosina ( $108 \text{ cm}^{-1}$  y  $142 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente). Utilizando el criterio anterior, obtendríamos la derivada a  $0,6/\Delta = 0,0011 \text{ cm}$ , dando una anchura promedio de  $55 \text{ cm}^{-1}$ . Evidentemente, si la longitud de onda de las oscilaciones en la derivada es de  $0,0082 \text{ cm}$ , no podemos esperar que a  $0,0011 \text{ cm}$  no haya un efecto importante. En estas condiciones la suposición que la derivada varía lentamente lleva a grandes errores, y este método no es aplicable.



**Figura 1.29.** Estimación de la anchura de las bandas por el método de la derivada. (A) Los resultados obtenidos en el espectro de la figura 1.18A, truncado por debajo de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a la anchura de las bandas de la amida I. (B) Igual que el (A), pero truncado por encima de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual corresponde a las bandas amida II.

Con tal de evitar las oscilaciones en la derivada del módulo, el espectro de la figura 1.18A se truncó por debajo de  $1601 \text{ cm}^{-1}$ , tal que en el espectro sólo hubiese un máximo, el de la amida I (ver figura 1.20A). La derivada del módulo del interferograma no mostró fuertes oscilaciones. Sin embargo, ahora el espectro no está centrado, y no es de esperar que los puntos sin distorsión sigan la serie  $x = 0,59/\Delta, 1,59/\Delta, 2,59/\Delta$ . A pesar de ello, consideramos que así es.

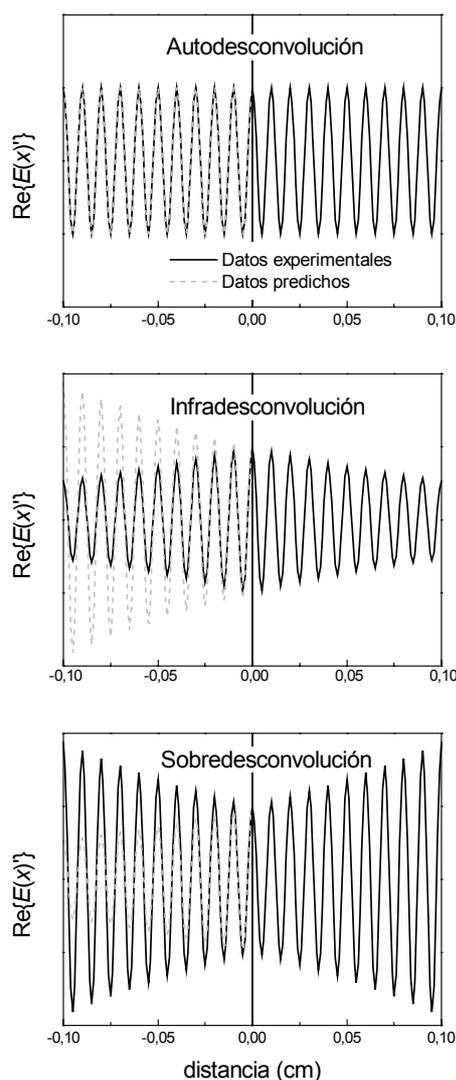
La derivada ajustando a la ecuación 1.45 dio una anchura promedio de  $20,0 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 1.29A), mientras que la anchura promedio de las bandas incluidas en el intervalo era de  $20 \text{ cm}^{-1}$ .\* Por otro lado se truncó el espectro por encima de  $1601 \text{ cm}^{-1}$ , de tal manera que sólo el máximo de la amida II y de la tirosina se mantienen, pero su distancia es lo suficientemente cercana para dar oscilaciones de baja frecuencia. La derivada en cero nos dio una anchura promedio de  $24,9 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 1.29B), mientras que la anchura promedio de las bandas incluidas en el intervalo era de  $23,9 \text{ cm}^{-1}$ .

Por lo tanto, trincar los espectros no sólo no es un problema sino que es conveniente si éste contiene varios máximos. La amida I y la amida II de las proteínas casi siempre aparecen con un sólo máximo y por lo tanto este método es aplicable.

Como conclusión, hemos de decir que este método es adecuado para obtener una anchura representativa de las bandas. En contraposición con otros métodos, la anchura obtenida tiene una correspondencia cuantitativa clara, pues representa la anchura media ponderada al área de las bandas constituyentes.

#### ***D. Método de la predicción lineal***

Las bases de este método se deben a Kauppinen et al. (1994), y Saarinen et al. (1995) lo han puesto en práctica. En el punto 3.4 de la introducción y en el 5 del apéndice hemos presentado la teoría de la predicción lineal. Hemos visto que si un interferograma se compone de sinusoides y/o cosenoides, de amplitud constante o exponencialmente decreciente, es posible predecir a partir de un segmento de datos, valores anteriores y/o posteriores del interferograma, siempre que el segmento de datos conocido y predicho pertenezca al mismo dominio. Cuando éste no es el caso, es decir, cuando los datos conocidos pertenecen a la parte positiva del interferograma y los predichos a la negativa, la predicción sólo es posible si la amplitud de los componentes armónicos es constante (Kauppinen et



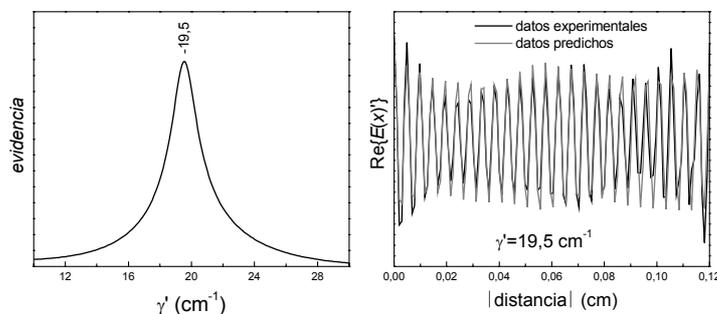
**Figura 1.30.** Uso de la predicción lineal para detectar cuando el interferograma de una banda se ha deapodizado completamente, lo que es equivalente a que la banda se haya autodesconvulada.

\* Esta gran coincidencia se debe probablemente a la compensación fortuita de varios errores.

al., 1994). Esto convierte a la predicción lineal en un método sensible para detectar cuando un interferograma ha sido totalmente deapodizado (corresponde a un espectro autodesconvulado), pues sólo en ese caso es posible, en teoría, la predicción correcta de valores de otro dominio (Saarinen et al., 1995). En caso de infra o sobredesconvolución, las predicciones se irán alejando paulatinamente de los valores experimentales (ver figura 1.30 para una ilustración). Por lo tanto hemos de buscar la anchura de desconvolución que nos dé la mayor concordancia entre predicción y datos experimentales. Hemos de maximizar pues una función del tipo:

$$Q \propto \|\text{datos} - \text{predicción}\|^{-1} \quad (1.46)$$

la cual relacionaremos con la *evidencia* de la anchura de las bandas del espectro, pues para el caso de bandas de igual anchura el máximo de  $Q$  se dará cuando  $\gamma' = \gamma$ .



**Figura 1.31.** A la izquierda se muestra la semejanza de la predicción y de los datos experimentales en función de la anchura Lorentziana utilizada para desconvular el espectro de la figura 1.14A. La mejor predicción se obtiene para una anchura de 19,5 cm<sup>-1</sup>. Esta es la anchura de las bandas del espectro estimada por este método. A la derecha se muestran los datos experimentales y los predichos para esta desconvolución.

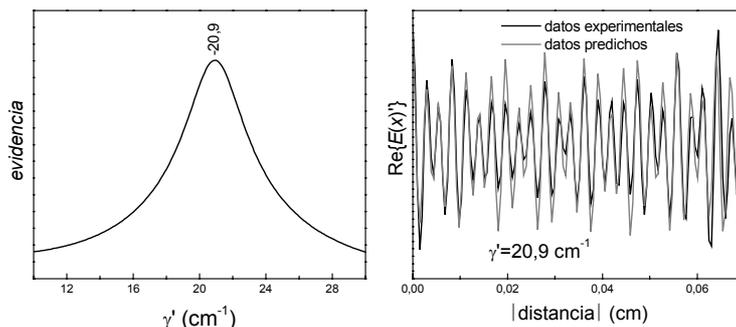
datos contienen ruido; el espectro original está truncado, provocando distorsiones en el interferograma; la obtención de la función de respuesta a un impulso, necesaria para una correcta predicción está sujeta a errores y es sensible a varias elecciones (ver el punto 5 del Apéndice y el punto 3 de Resultados Teóricos).

Hemos de tener en cuenta que el valor de la anchura de desconvolución óptima para la predicción, dependerá de que parte del interferograma utilizemos en la predicción. En la figura 1.31 se utilizaron todos los datos por encima del ruido, entre 0 y 0,125 cm. En primer lugar se analizó como afecta el punto final del segmento a la anchura óptima obtenida. Se obtuvieron buenos resultados para una distancia entre 0,05 y 0,125 cm, es decir, entre  $\gamma^{-1}$  y el punto en el que la señal se iguala al ruido. Dentro de este intervalo el mejor resultado se obtuvo a 0,1 cm el cual debe representar un compromiso entre un mayor número de datos y datos de mayor calidad. Respecto a la distancia inicial del segmento, parece tener poco efecto en

La figura 1.31 muestra la aplicación del método al espectro de la figura 1.14A. La anchura con mayor evidencia es de 19,5 cm<sup>-1</sup>, bastante próxima a la real de 20 cm<sup>-1</sup>. En la figura 1.31 también se muestra para  $\gamma' = 19,5$  cm<sup>-1</sup> la parte real de los valores experimentales y los predichos. Como la parte real es simétrica, para una predicción perfecta ambos tendrían que coincidir. Sin embargo, se observa que la predicción no es perfecta. Esto puede deberse a varias causas: los

el resultado obtenido. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que si el espectro tiene una línea base no nula, ésta aparecerá en el interferograma como una función  $\text{senc}$  de anchura  $0,6/\Delta$  cm, donde  $\Delta$  es el intervalo en el que está definido el espectro. En este caso convendrá utilizar como punto inicial valores mayores de  $0,6/\Delta$  cm, y para protegernos de sus lóbulos principales distancias mayores de  $1,6/\Delta$  cm. Esta elección nos protege también de las distorsiones en el interferograma que se dan en un espectro truncado (Saarinen et al., 1995).

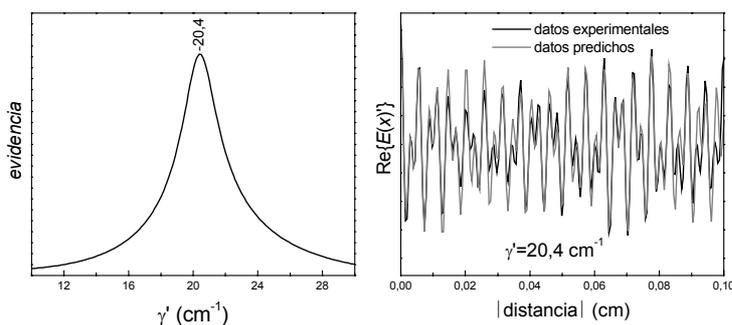
Posteriormente aplicamos este método al espectro de la figura 1.18A. Este espectro contiene como novedad respecto al anterior que no todas las bandas tienen la misma anchura. Como consecuencia es imposible, en teoría, obtener una predicción perfecta, pues ninguna anchura deapodiza todas las bandas a la vez.



**Figura 1.32.** Igual que la figura 1.31, pero aplicado al espectro de la figura 1.18A.

Efectivamente, cuando se realizó una predicción utilizando un segmento entre 0 y 0,15 cm la predicción funcionó muy mal (los datos experimentales y los predichos no se correspondían).

Hemos de tener en cuenta que en función del segmento que utilizemos para comparar datos y predicciones tendrán más pesos las bandas más anchas o las más estrechas. Es decir, si el segmento utilizado se encuentra más hacia el final del interferograma observaremos principalmente el decaimiento de las bandas más estrechas, mientras el segmento utilizado se halla en la parte inicial del interferograma



**Figura 1.33.** Igual que la figura 1.31, pero aplicado al espectro de la figura 1.20B.

observaremos principalmente el decaimiento de las bandas más anchas. Así cuando el segmento utilizado fue entre 0 y 0,07 cm se obtuvo una buena predicción, con una anchura óptima de  $20,9 \text{ cm}^{-1}$ , cercana a la anchura media de las bandas más anchas (ver figura 1.32).

Con el fin de obtener la anchura de las bandas de la amida I, sin interferencia de las bandas de la amida II se analizaron los espectros mostrados en la figura 1.20. A partir del espectro truncado (figura 1.20A) no es posible obtener una buena predicción, pues su

interferograma muestra distorsiones, tanto en su inicio, como a distancias mayores de 0,06 cm (no mostrado). Sólo utilizando un segmento desde 0,01 a 0,06 cm se obtiene una predicción aceptable que nos da una anchura aceptable de  $18,6 \text{ cm}^{-1}$ . Reflejando el espectro (figura 1.20B) el interferograma se muestra libre de distorsiones, y es posible utilizar segmentos más largos en la predicción (de 0 a 0,1 cm) obteniendo buenas predicciones. La anchura obtenida también es bastante buena (ver figura 1.33). Por ello trabajar con el espectro reflejado parece la opción más adecuada.

### 1.1.5.3.2. Estimación de las anchuras de todas las bandas

Una vez obtenida una estimación de la anchura común de las bandas del espectro se puede realizar la desconvolución. Una vez obtenido el espectro desconvuludo puede realizarse un ajuste de bandas y de este modo podemos obtener una estimación de las anchuras de todas las bandas que componen el espectro (o mejor dicho de las bandas que se resuelven al desconvular). Con esta estimación podemos utilizar una anchura para desconvular que consideremos más adecuada, siguiendo un proceso de refinación. Una buena calidad en las estimaciones de las anchuras de las bandas requiere una acertada elección del número de bandas utilizadas en el ajuste y el uso de bandas con la forma correcta. Habitualmente se han utilizan bandas Gaussianas o Lorentzianas en el ajuste, las cuales como mostraremos más adelante no son adecuadas para ajustar bandas desconvuladas, excepto en casos muy concretos. En el apartado dedicado al ajuste describiremos nuestro proceso de ajuste con más detalle (ver el punto 4 de Resultados Teóricos).

## 1.2. Bandas Gaussianas

Normalmente, se supone que los espectros de infrarrojo de materias condensadas (líquidos o sólidos) están compuestos de bandas Lorentzianas, pero esto es más una generalización que una realidad. Aunque menos frecuente, también se encuentran bandas de forma Gaussiana. Por ello les dedicaremos un pequeño espacio.

Todo lo presentado para las bandas Lorentzianas es obtenible para las bandas Gaussianas, utilizando las mismas expresiones con pequeños cambios. Ahora suponemos que tenemos una banda Gaussiana de anchura  $\gamma$ , la cual desconvularemos con una Gaussiana de anchura  $\gamma'$ , utilizando un factor de estrechamiento  $k$ .

El factor de desconvolución  $f$ , será la relación entre la anchura de la banda Gaussiana y la anchura Gaussiana utilizada para desconvular:  $f = \gamma / \gamma'$ , como ya se definió para la desconvolución de una Lorentziana (ecuación 1.12). El valor de  $f$  es mayor que 1 en infradesconvolución y menor de 1 en sobredesconvolución.

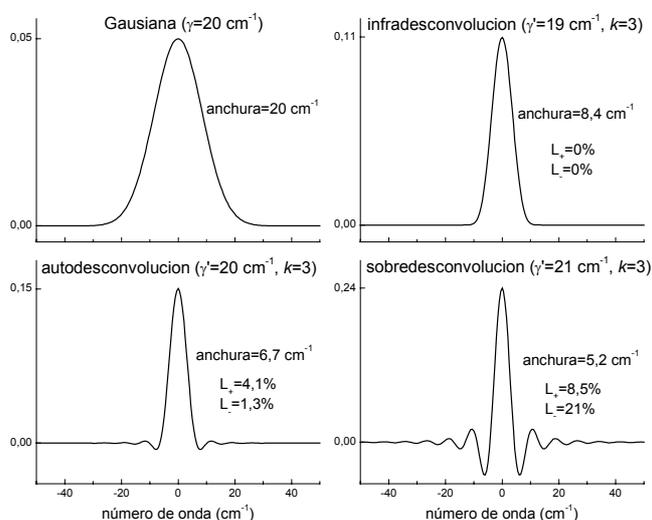
La función de forma  $S$ , será:

$$S = \frac{\sqrt{\gamma'^2 - \gamma^2}}{\gamma'/k} = k\sqrt{f^2 - 1} \quad \text{para } f \geq 0$$

$$S = \frac{-\sqrt{\gamma'^2 - \gamma^2}}{\gamma'/k} = -k\sqrt{1 - f^2} \quad \text{para } f \leq 0$$
(1.47)

La primera diferencia importante entre la desconvolución de bandas Lorentzianas y Gaussianas es cómo varía  $S$  con  $f$ . Recordemos que para  $S < -0,6$  habíamos considerado la forma de una banda sobredesconvulada como no aceptable. Si para bandas Lorentzianas se obtenía  $S = -0,6$  con  $k = 3$  y  $f = 0,8$ , para las bandas Gaussianas se obtiene este mismo valor de  $S$  para  $f = 0,98$ . Por lo tanto, para bandas Gaussianas el límite de sobredesconvolución no tolerable está extremadamente cerca de la autodesconvolución, que corresponde a  $f = 1$ . Por otra parte, para valores de  $f$  un poco mayores de 1, el parámetro de forma será lo suficientemente alto para que el filtro no afecte a la forma de la banda, que será prácticamente Gaussiana.

La figura 1.34 muestra una banda Gaussiana de anchura  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ , desconvulada con  $k = 3$ , anchuras  $\gamma' = 21, 20$  y  $19 \text{ cm}^{-1}$  ( $f = 0,95, 1$  y  $1,05$ ;  $S = -0,9, 0$  y  $1$ ), utilizando un filtro Bessel. Ya se puede ver las dificultades que nos encontraremos para desconvular bandas Gaussianas, que son las mismas que para Lorentzianas pero amplificadas: poco estrechamiento al infradesconvular, y muchas distorsiones al sobredesconvular, con un margen muy estrecho para trabajar con buenos resultados.

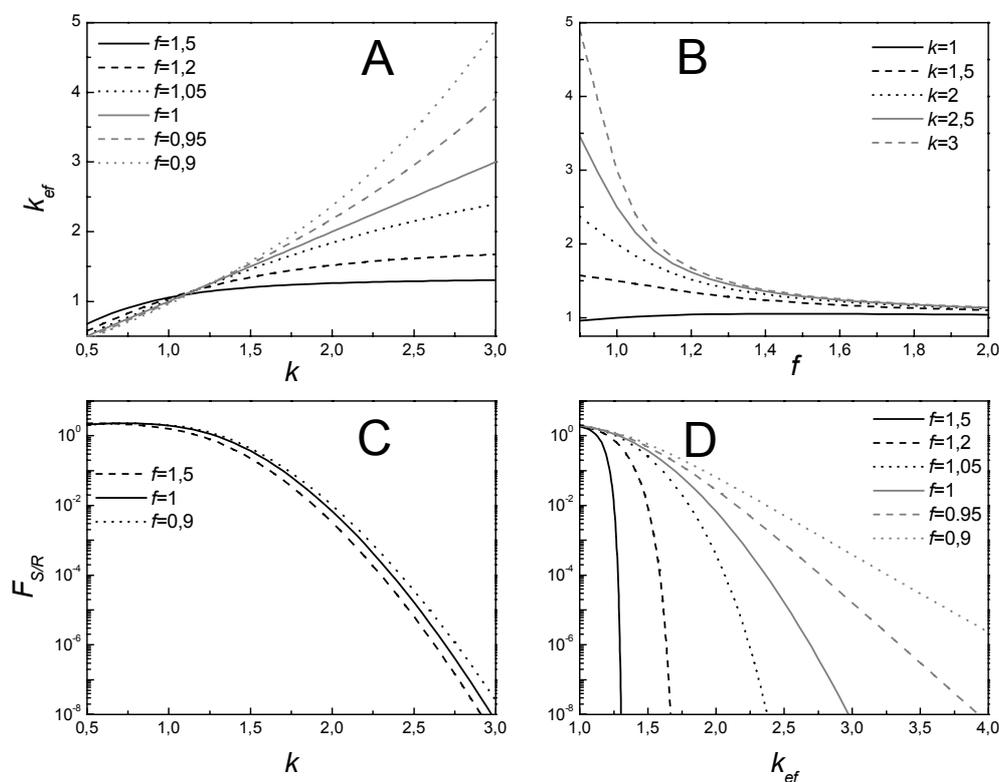


**Figura 1.34.** Una banda Gaussiana desconvulada con diferentes parámetros, utilizando un filtro Bessel.

La figura 1.35A muestra como varía el estrechamiento efectivo en función de  $k$  para diversos valores de  $f$ . Cuando  $f > 1$  el estrechamiento efectivo tiende a  $f / \sqrt{f^2 - 1}$  cuando  $k$  tiende a infinito. Para  $f = 2, 1,5, 1,2$  y  $1,05$  el estrechamiento efectivo máximo es pues de 1,15, 1,34, 1,81 y 3,3, ilustrando el pobre estrechamiento máximo a medida que aumenta la infradesconvolución. Para  $f < 1$  el estrechamiento efectivo es mayor que  $k$  (cuando  $k > 1$ ), y aumenta rápidamente al aumentarse  $k$ . Se obtiene estrechamientos mayores que en autodesconvolución, pero con grandes

distorsiones. Estos dos hechos son todavía más evidentes al representar el estrechamiento efectivo en función de  $f$  para diversos valores de  $k$  (figura 1.35B). Todos estos resultados y los siguientes corresponden al filtro Bessel.

Las gráficas inferiores de la figura 1.35 muestra  $F_{S/R}$  (factor de relación S/R preservada en la desconvolución) en función de la  $k$  utilizada para desconvular y en función del estrechamiento efectivo conseguido, para diversos valores de  $f$ . La disminución de la relación S/R es mucho más importante que para bandas Lorentzianas, y valores de  $k$  mayores de 2,2 serán muy difíciles de utilizar en la práctica. Debido al hecho que los límites entre infradesconvolución se estrechan, si para bandas Lorentzianas cuando  $f > 1,5$  la infradesconvolución produce una gran degradación de la relación S/R para el poco estrechamiento que produce, para bandas Gaussianas esta situación se produce para  $f > 1,1$ . Por otra parte con la sobredesconvolución estrechamos más con menos degradación de la relación S/R., sin embargo, debido a sus distorsiones para  $k \approx 2$ , valores de  $f < 0,95$  no son recomendables. Por lo tanto cualquier



**Figura 1.35.** (A) Estrechamiento efectivo en función del factor de estrechamiento. (B) Estrechamiento efectivo en función del factor de desconvolución. (C) Degradación de la relación señal/ruido, para una Gaussiana diez veces más ancha que la resolución nominal, en función del factor de estrechamiento. (D) Degradación de la relación señal/ruido en función del factor de estrechamiento efectivo. Todos los valores corresponden a la desconvolución de una banda Gaussiana, utilizando un filtro Bessel.

intento de desconvular bandas Gaussianas ha de ir acompañado de la seguridad de movernos entre  $1,1 > f > 0,95$ . Esto requiere dos cosas: que cuando estén presentes diversas bandas Gaussianas su anchura sea prácticamente idéntica (dentro de una variación relativa del  $\approx 15\%$ ) y que conozcamos de manera

precisa su anchura (con un error relativo < 5%). Incluso si estas condiciones se cumplen, los valores de  $k$  utilizables en la práctica son menores de 2,5.

Esta degradación rápida de la relación S/R con  $k$  puede visualizarse aplicando el criterio teórico\* a bandas Gaussianas. Este método da un valor de  $k$ ,  $k_{opt}$ , que permite controlar la degradación de la relación S/R en la desconvolución. El factor de estrechamiento óptimo recomendado por este método para un espectro formado por una banda Gaussiana será:

$$k_{opt} = \frac{2\gamma' \ln 2}{a\pi\gamma} \sqrt{\ln \left( \frac{\gamma \sqrt{\pi x_f}}{\ln 2 \sqrt{2\Delta}} (S/R) \right)} \approx \sqrt{\log(S/R)} \quad (1.48)$$

donde se ha aplicado una aproximación semejante a la que Kauppinen et al. (1981b, 1981c) aplicaron para una banda Lorentziana. La gran diferencia entre esta expresión y la de una banda Lorentziana (ecuación 1.22) es la raíz cuadrada del logaritmo. Esto explica que para un espectro con la misma relación S/R los valores  $k$  aplicables para desconvolar bandas Gaussianas serán bastante menores que los aplicables para desconvolar bandas Lorentzianas

#### **A. Elección de $k$**

La expresión 1.48 es la versión del criterio teórico† para obtener  $k_{opt}$  para desconvolar bandas Gaussianas. El criterio gráfico‡ no sufre ninguna modificación al tratar con bandas Gaussianas, ni tampoco el método de la detección de bandas§. Nuevamente consideramos el método de la detección de bandas como el más adecuado para elegir  $k$ .

#### **B. Elección de $\gamma'$**

Claramente la mejor situación es trabajar en condiciones de autodesconvolución ( $\gamma' = \gamma$ ). Para obtener  $\gamma$ , el criterio visual\*\* se mantiene (antes de la aparición de lóbulos).

El método de la utilización del ruido del módulo del interferograma†† se adapta para bandas Gaussianas, de manera que (Buslov y Nikonenko, 1998):

$$\gamma = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi l_{opt}} \sqrt{\ln \left( \frac{E(0)}{\sigma_x(l_{opt})} \right)} \quad (1.49)$$

En el caso que el espectro contenga varias bandas Gaussianas la ecuación 1.49 será aproximada y el valor de  $\gamma$  se sobrestimará, tal como ya sucedía para las bandas Lorentzianas.

---

\* Ver punto 1.1.5.2.A

† Ver punto 1.1.5.2.A.

‡ Ver punto 1.1.5.2.B.

§ Ver punto 1.1.5.2.C.

\*\* Ver punto 1.1.5.3.1.A.

†† Ver punto 1.1.5.3.1.B.

El método de la derivada del módulo del interferograma\* sufre una variación muy importante, pues para un espectro compuesto por  $N$  bandas Gaussianas se cumple que:

$$\left( \frac{\partial |E(x)|}{\partial x} \right)_0 = \left( \frac{\partial \left| \sum_{i=1}^n A_i \exp \left( - \left( \frac{\pi \gamma_i x}{2\sqrt{\ln 2}} \right)^2 \right) \exp(i2\pi\nu_{0i}x) \right|}{\partial x} \right)_0 = 0 \quad (1.50)$$

Esto nos dará cierta ventaja cuando consideremos la desconvolución de bandas Voigtianas, pues podremos determinar la anchura Lorentziana de las bandas Voigtianas sin interferencias de su anchura Gaussiana .

Ahora bien, utilizando la segunda derivada evaluada a cero, tenemos

$$\overline{\gamma^2} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \gamma_i^2}{\sum_{i=1}^N A_i} \leq - \frac{2 \ln 2}{\pi^2 |E(0)|} \left( \frac{\partial^2 |E(x)|}{\partial x^2} \right)_0 \quad (1.51)$$

con lo que obtenemos el límite superior de la media cuadrática ponderada de las anchuras Gaussianas. Como ejemplo, se sintetizó una amida I con bandas Gaussianas de anchura  $20 \text{ cm}^{-1}$  (no mostrado). A partir de la primera derivada del módulo se estimó una anchura Lorentziana de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  y a partir de la segunda derivada una anchura Gaussiana menor de  $34 \text{ cm}^{-1}$ . La estimación mejora cuando la anchura de las bandas es mayor en relación con su separación, pues en ese caso nos acercamos a la igualdad en la ecuación 1.51, y empeora en caso contrario. Así, cuando la anchura Gaussiana es de  $40 \text{ cm}^{-1}$  se estima que ha de ser menor de  $51 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que si la anchura Gaussiana es de  $10 \text{ cm}^{-1}$  se estima que ha de ser menor de  $33 \text{ cm}^{-1}$ . En cualquier caso éste no es un buen método para estimar la anchura de las bandas Gaussianas de un espectro.

Respecto al método de la predicción lineal† puede aplicarse con la única variación que la deapodización del interferograma (paso previo para la predicción) se realiza para una Gaussiana. Cuando una amida I sintética sin ruido compuesta por bandas Gaussianas de anchura  $20 \text{ cm}^{-1}$  fue analizada por este método, la anchura obtenida fue de  $20,0 \text{ cm}^{-1}$ .

Por lo tanto, el método de la predicción lineal y el del ruido del interferograma serán los más adecuados para obtener una estimación de la anchura de las bandas de un espectro formado por bandas Gaussianas.

---

\* Ver punto 1.1.5.3.1.C.

† Ver punto 1.1.5.3.1.D.

### 1.3. Bandas Voigtianas

Las bandas Voigtianas son más generales que las bandas Lorentzianas o Gaussianas, pues las incluye. Una banda Voigtiana de área  $A$ , posición  $\nu_0$ , anchura Lorentziana  $\gamma_L$  y anchura Gaussiana  $\gamma_G$  se puede expresar, bien como la convolución de una banda Lorentziana de área  $A$ , posición  $\nu_0$  y anchura  $\gamma_L$  con un perfil Gaussiano de anchura  $\gamma_G$ , o de manera equivalente, como la convolución de una banda Gaussiana de área  $A$ , posición  $\nu_0$  y anchura  $\gamma_G$  con un perfil Lorentziano de anchura  $\gamma_L$ :

$$V(\nu, A, \nu_0, \gamma_L, \gamma_G) = A \times \delta(\nu - \nu_0) \otimes L(\nu, \gamma_L) \otimes G(\nu, \gamma_G) \quad (1.52)$$

Cuando una banda Voigtiana no tiene anchura Gaussiana se convierte en una Lorentziana, y si no posee anchura Lorentziana en una Gaussiana. Definimos el factor Gaussiano de una Voigtiana como:

$$g = \frac{\gamma_G}{\gamma_G + \gamma_L} \quad (1.53)$$

y va de 0 (Lorentziana) a 1 (Gaussiana). Cuando  $g$  es diferente de 0 o 1 las bandas Voigtianas no tienen expresión analítica en el dominio de los números de onda, pues las convoluciones de la ecuación 1.52 no se pueden resolver analíticamente. Sin embargo, la transformada de Fourier de la ecuación 1.52 sí tiene expresión analítica:

$$V(x, A, \nu_0, \gamma_L, \gamma_G) = A \exp(i2\pi\nu_0 x) \exp(-\gamma_L \pi |x|) \exp\left(-\left(\gamma_G \pi x / (2\sqrt{\ln 2})\right)^2\right) \quad (1.54)$$

La anchura de una banda Voigtiana,  $\gamma$ , dependerá de  $\gamma_L$  y  $\gamma_G$ , como:

$$\gamma = F(g) \times \sqrt{\gamma_G^2 + \gamma_L^2} \quad (1.55)$$

La función  $F(g)$  no tiene expresión analítica, pero se puede obtener sus valores numéricos y ajustarlos a una función adecuada. Una expresión aproximada que hemos desarrollado para obtener  $\gamma$  en función de  $\gamma_L$  y  $\gamma_G$  es (error relativo menor del 0,15%):

$$\gamma \approx \frac{1 + 0,25g^2 + 6,48g^4 - 1,05g^6}{1 - 0,54g^2 + 6,22g^4} \sqrt{\gamma_G^2 + \gamma_L^2} \quad (1.56)$$

Normalmente trataremos con bandas Voigtianas en las que domina el carácter Lorentziano. En este caso la aproximación de  $F(g)$  puede adoptar una expresión más sencilla (la primera aproximación error relativo  $< 0,1\%$  y la segunda  $\leq 5\%$ , siempre que  $g < 0,4$ ):

$$\gamma \approx (1 + 0,8g^2) \sqrt{\gamma_G^2 + \gamma_L^2} \approx 1,05 \sqrt{\gamma_G^2 + \gamma_L^2} \quad (1.57)$$

#### 1.3.2. Desconvolución de bandas Voigtianas.

Desconvular una banda Voigtiana requiere desconvular una banda Lorentziana y a la vez una banda Gaussiana. Desconvularemos una banda Voigtiana de anchura  $\gamma_L$  y  $\gamma_G$  con otra banda Voigtiana de anchura  $\gamma_L'$  y  $\gamma_G'$ .

El factor de desconvolución Lorentziano lo definimos como  $f_L = \gamma_L/\gamma_L'$ , y el Gaussiano  $f_G = \gamma_G/\gamma_G'$ . Valores mayores de 1 implican infradesconvolución del carácter correspondiente, y menores de 1 su sobredesconvolución.

El factor de estrechamiento,  $k$ , será  $l \times \gamma'/a$ , donde  $\gamma'$  es la achura de la Voigtiana utilizada para desconvular. La  $k$  tendrá la interpretación de ser el estrechamiento que sufre la banda desconvulada cuando  $f_L = f_G = 1$  (autodesconvolución).

El factor de estrechamiento aplicado al carácter Lorentziano de una Voigtiana en la desconvolución será  $k_L$ , y el del carácter Gaussiano  $k_G$ . Vendrán dados por:

$$k_L = \frac{\gamma_L' l}{a} = \frac{k \gamma_L'}{\gamma'} \quad k_G = \frac{\gamma_G' l}{a} = \frac{k \gamma_G'}{\gamma'} \quad (1.58)$$

Por lo tanto, las grandes dificultades que habíamos encontrado en la desconvolución de bandas Gaussianas utilizando valores de  $k$  moderados, como la gran degradación de la forma de bandas

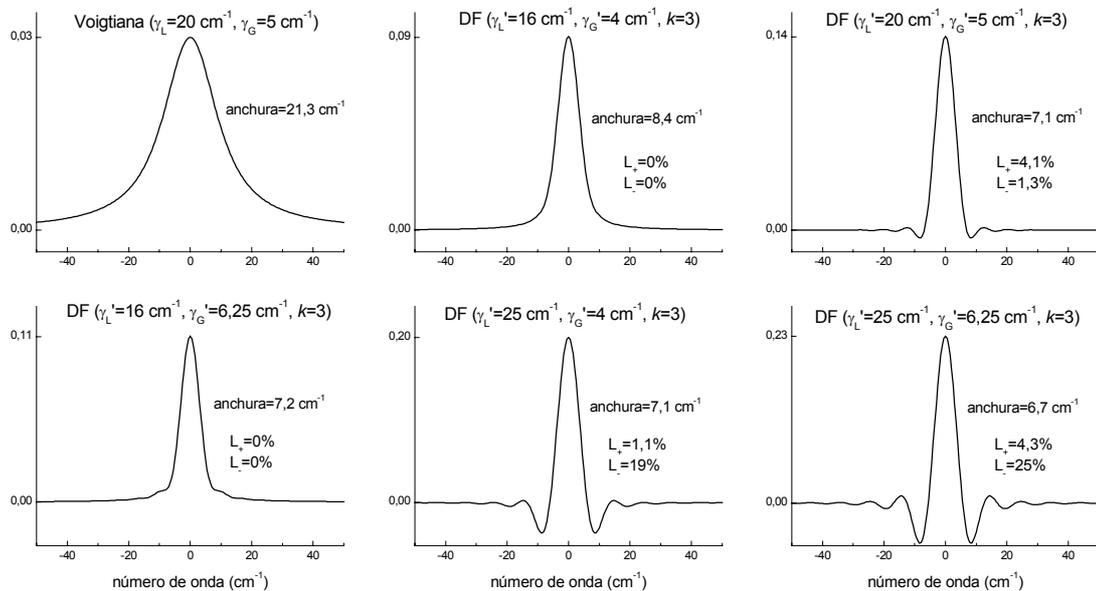
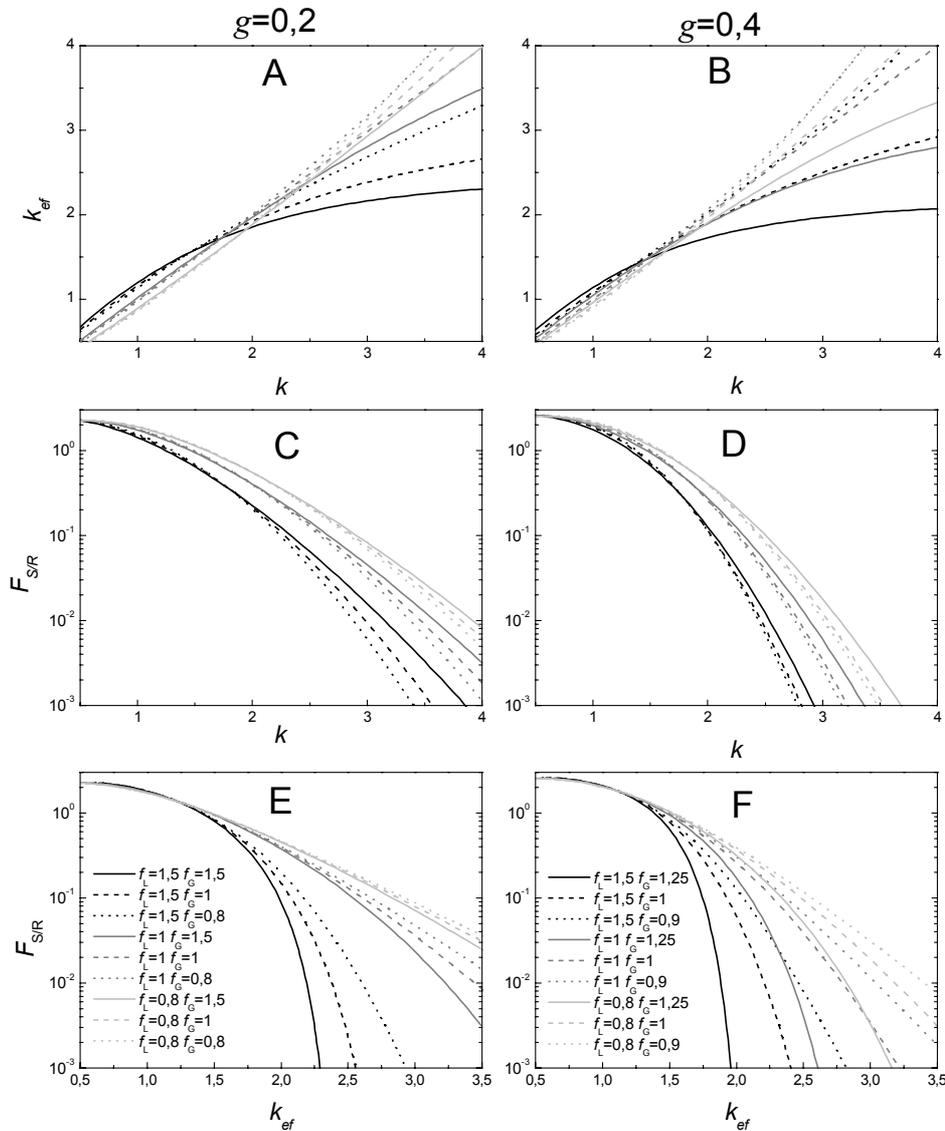


Figura 1.36. Una banda Voigtiana desconvulada (DF) con diferentes parámetros, utilizando un filtro Bessel.

sobredesconvuladas y la gran disminución de la relación S/R al desconvular, se amortiguan. Esto se debe a que el factor de estrechamiento aplicado al carácter Gaussiano,  $k_G$ , es menor que el valor de  $k$ , tal como se observa en la expresión 1.58. Por ejemplo, al desconvular una Gaussiana con  $k = 3$  y  $f = 0,8$  las distorsiones en la forma de la banda son intolerables ( $S = -1,8$ ), pero para una banda Voigtiana con  $\gamma_L = 20 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G = 5 \text{ cm}^{-1}$  desconvulada con  $k = 3$ ,  $f_L = 1$  y  $f_G = 0,8$ , la forma de la banda es totalmente tolerable, pues  $k_G = 0,7$  y  $S_G = -0,4$ . Como ejemplo, en la figura 1.36 se muestra una Voigtiana con  $\gamma_L = 20 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G = 5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma = 21,3 \text{ cm}^{-1}$  y  $g = 0,2$ ) desconvulada con  $k = 3$  utilizando un filtro Bessel, y diferentes parejas de  $f_L$  y  $f_G$ .

Respecto al estrechamiento efectivo que sufrirá la banda, dependerá de  $f_L$ ,  $f_G$ ,  $g$ , y naturalmente  $k$ . Por lo tanto la dependencia de  $k_{ef}$  respecto a  $k$  será muy difícil de representar, pues depende de 3 parámetros. Podemos, sin embargo, imaginarnos fácilmente la tendencia: en infradesconvolución ( $f_L > 1$  y  $f_G > 1$ ) el estrechamiento conseguido será menor que en autodesconvolución. En sobredesconvolución ( $f_L < 1$  y



**Figura 1.37.** (A-B) Factor de estrechamiento efectivo en función del factor de estrechamiento. (C-D) Degradación de la relación señal/ruido en función del factor de estrechamiento. (E-F) Degradación de la relación señal/ruido en función del factor de estrechamiento efectivo. (A, C y E) Valores para la desconvolución de una banda Voigtiana con factor Gaussiano de 0,2. (B, D, F) Valores para la desconvolución de una banda Voigtiana con factor Gaussiano de 0,4. Los valores de las figuras C-F corresponden a los de una banda diez veces más ancha que la resolución nominal.

$f_G < 1$ ) los estrechamientos serán mayores e irán acompañados de distorsiones en la forma de las bandas. Habrán, sin embargo, dos situaciones nuevas:  $f_L > 1$  y  $f_G < 1$ , y  $f_L < 1$  y  $f_G > 1$ . La figura 1.37 muestra  $k_{ef}$  respecto a  $k$ , para algunos valores de  $f_L, f_G$  y  $g$ . También muestra como varía  $F_{S/R}$  respecto a  $k$  y respecto a  $k_{ef}$ .

En resumen, si todas las bandas de un espectro son Voigtianas, es factible desconvular utilizando bandas Voigtianas.

### 1.3.3. Elección del factor de estrechamiento ( $k$ )

El criterio teórico\* se puede extender a bandas Voigtianas, aunque no sin dificultad. Para una banda Voigtiana, el punto en el que el módulo de su señal interferométrica se iguala al ruido será el punto de corte óptimo. Utilizando ecuaciones semejantes a las ecuaciones 1.19 y 1.20, llegamos a:

$$l_{opt} = \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{\pi \gamma_G^2} \left\{ \sqrt{\gamma_G^2 \ln \left( \frac{2x_f m^2 (\gamma_G^2 + \gamma_L^2) \times (S/R)^2}{\Delta} \right) + 2\gamma_L^2 \ln 2 - \gamma_L \sqrt{2 \ln 2}} \right\} \quad (1.59)$$

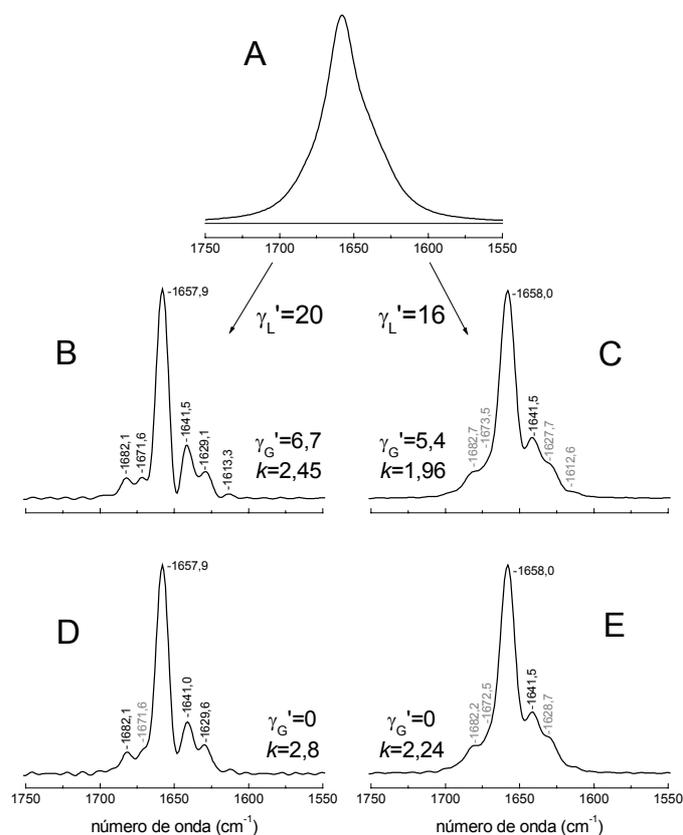
donde  $m$  es un factor que depende de  $g$ , siendo igual a  $\pi/2 \approx 1,57$  cuando  $g = 0$ , y a  $\sqrt{\pi/(2\sqrt{\ln 2})} \approx 1,06$  cuando  $g = 1$ . Esta expresión es utilizable cuando  $\gamma_G > 0$ , y tiende a las ecuaciones 1.21 y 1.48 cuando la banda Voigtiana tiende a una Lorentziana o a una Gaussiana. La  $k$  óptima será:

$$k_{opt} = \frac{\gamma' l_{opt}}{a} \approx \frac{1,05 l_{opt} \sqrt{\gamma_G'^2 + \gamma_L'^2}}{a} \quad (1.60)$$

donde se ha utilizado la aproximación de la expresión 1.57.

La figura 1.38A muestra un espectro que simula a la amida I, compuesto de siete bandas Voigtianas, todas con  $\gamma_L = 20 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G = 6,7 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma = 22,16 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 0,25$ ), y posición y área igual a las bandas del espectro de la figura 1.13. La relación S/R es de 3500,  $x_f = 0,5 \text{ cm}$  con una apodización Triángulo,  $\Delta = 400 \text{ cm}^{-1}$  y  $m \approx 1,4$ . La  $l_{opt}$  determinada utilizando la relación S/R del máximo fue de 0,105 cm. Desconvulando con  $\gamma_L' = 20 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 6,7 \text{ cm}^{-1}$ , la  $k_{opt}$  recomendada será de 2,45, y con  $\gamma_L' = 16 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 5,4 \text{ cm}^{-1}$  de 1,96. Los resultados son buenos (ver figura 1.38B-C), aunque en autodesconvolución el ruido es un poco excesivo y una banda queda sumido en él. En infradesconvolución el estrechamiento de las bandas es un poco escaso, y sólo cinco bandas son claras. La segunda derivada muestra seis bandas sobre el ruido.

\* Ver punto 1.1.5.2.A.



**Figura 1.38.** (A) Espectro sintético compuesto por siete bandas Voigtianas de anchura Lorentziana de 20 cm<sup>-1</sup> y anchura Gaussiana de 6,7 cm<sup>-1</sup>. Las posiciones y áreas de las bandas son iguales que las de la figura 1.13. A este espectro sintético se le añadió ruido, y fue apodizado con una función Triángulo para dar una resolución nominal de 2 cm<sup>-1</sup>. La relación señal/ruido de espectro es de 3500. (B-E) Desconvoluciones realizadas con el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio teórico estricto.

aparecen claramente sobre el ruido. Esto representa una debilidad del criterio teórico para determinar  $k_{opt}$ , pues el punto de corte óptimo depende de nuestro conocimiento de  $\gamma_L$  y  $\gamma_G$ .

El método gráfico\* al basarse en los datos experimentales, es insensible a la forma asumida de las bandas del espectro a la hora de obtener la  $l_{opt}$ , y por lo tanto no sufre modificación para tratar con bandas Voigtianas. La figura 1.39 muestra el módulo del interferograma del espectro de la figura 1.38A. En el inserto se muestra una ampliificación, junto con la desviación estándar del ruido en el interferograma. El

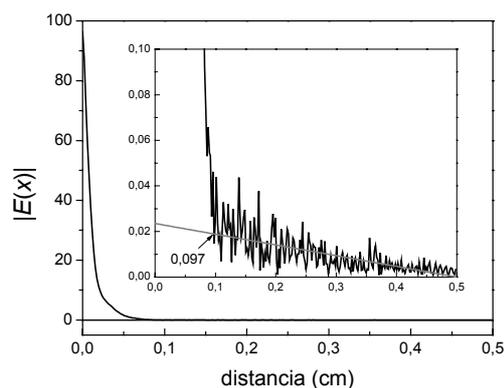
Si equivocadamente asumiéramos que el espectro está compuesto de bandas Lorentzianas de anchura 20 cm<sup>-1</sup> y consecuentemente aplicáramos la ecuación 1.21, la  $l_{opt}$  sería de 0,133. Por lo tanto, esta falsa asunción tiene el efecto de sobreestimar el punto de corte (mayor el carácter Gaussiano, mayor la sobreestimación al asumir que las bandas son Lorentzianas), llevando al uso de parte del interferograma donde la señal está dominada por el ruido. Al desconvular con una Lorentziana de  $\gamma' = 20$  cm<sup>-1</sup> (equivalente a  $\gamma_L' = 20$  cm<sup>-1</sup> y  $\gamma_G' = 0$  cm<sup>-1</sup>) la  $k_{opt}$  será de 2,8, y para  $\gamma' = 16$  cm<sup>-1</sup> de 2,24. Debido a la errónea estimación de  $l_{opt}$  el ruido es mayor que en las correspondientes gráficas superiores (figura 1.38D-E). Además, al no desconvular el carácter Gaussiano las bandas aparecen menos resueltas, pues se consigue un menor estrechamiento. Como consecuencia, sólo cuatro bandas

\* Ver punto 1.1.5.2.B.

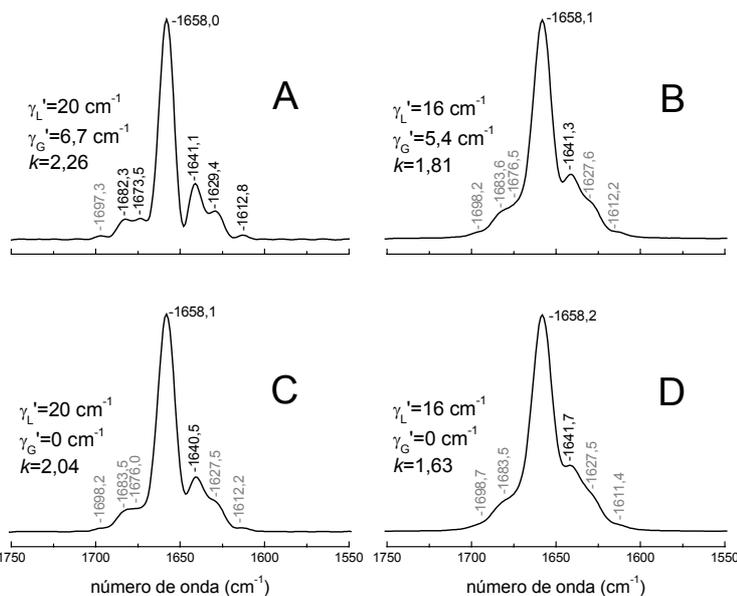
punto de corte corresponde a  $l_{\text{opt}} = 0,097$  cm. Este punto de corte óptimo es independiente de nuestro conocimiento sobre anchuras y formas de las bandas del espectro.

Para diferentes anchuras de desconvolución se obtendrán diferentes valores de  $k_{\text{opt}}$ : 2,26 (para  $\gamma_L' = 20$   $\text{cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 6,7$   $\text{cm}^{-1}$ ), 1,81 (para  $\gamma_L' = 16$   $\text{cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 5,4$   $\text{cm}^{-1}$ ), 2,04 (para  $\gamma_L' = 20$   $\text{cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 0$   $\text{cm}^{-1}$ ) y 1,63 (para  $\gamma' = 16$   $\text{cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 0$   $\text{cm}^{-1}$ ) (ver figura 1.40). En comparación con el criterio teórico, el control del ruido es mejor. En autodesconvolución las siete bandas se resuelven con claridad, y en infradesconvolución, a causa del menor estrechamiento, sólo se resuelven seis bandas. Cuando se asume que el espectro consiste de bandas Lorentzianas se observan seis bandas, y al recurrir a la segunda derivada aparecen las siete.

El método de la detección de bandas\* tampoco se ve afectado por el tipo de bandas del espectro, y por ello no requiere modificación. La figura 1.41 muestra las desconvoluciones obtenidas con  $k_{\text{opt}}$  de visualización.† La detección de las bandas se realizó a partir de las segundas derivadas de los espectros desconvulados, y



**Figura 1.39.** Módulo del interferograma del espectro de la figura 1.38A. En gris se representa la desviación estándar del ruido estimada en el interferograma, y su primer punto de corte, a 0,097 cm.

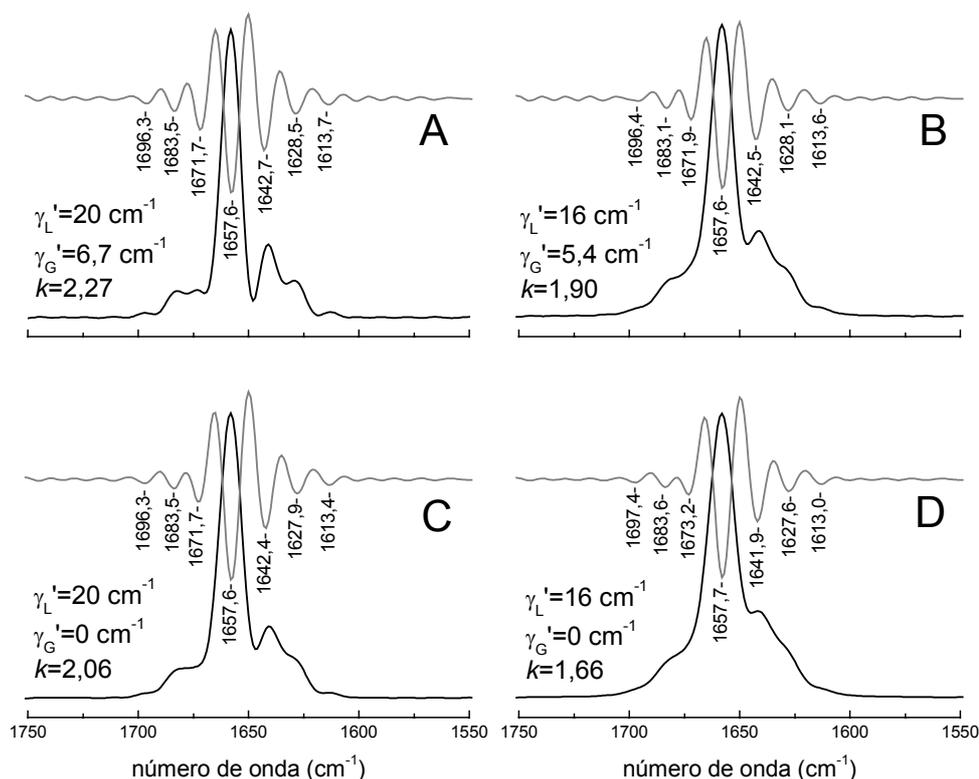


**Figura 1.40.** Desconvoluciones del espectro de la figura 1.38A, realizadas con el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el criterio gráfico.

\* Ver punto 1.1.5.2.C.

† La mayor  $k$  a la que todas las bandas detectadas sobresalen un mínimo de seis desviaciones estándares del ruido.

también se muestran en la figura 1.41. En todos los casos las siete bandas fueron detectables a la  $k_{opt}$ . Para el caso presentado, nuestro método da resultados algo mejores, aunque semejantes, al método gráfico, pero por su planteamiento es de esperar que en otras circunstancias su ventaja respecto al método gráfico sea mayor.



**Figura 1.41.** Desconvoluciones del espectro de la figura 1.38A, realizadas con el factor de estrechamiento óptimo recomendado por el método de detección de bandas.

### 1.3.4. Elección de las anchuras Lorentzianas y Gausianas de desconvolución

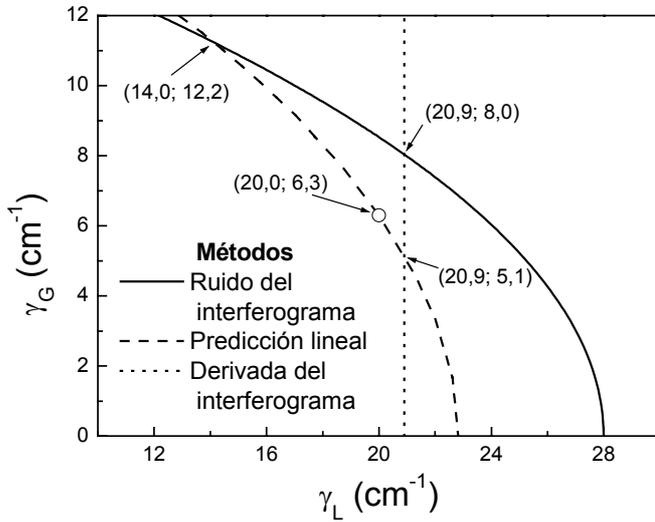
El método clásico de ir incrementando la anchura con la que se desconvulva hasta la aparición de lóbulos negativos presenta dificultades de aplicación, pues los lóbulos negativos, aunque estén presentes, pueden ser ocultados por la presencia de bandas muy cercanas. En el caso que lo anterior no ocurra, será igualmente difícil de aplicar, pues se trata de estimar dos anchuras, y la infradesconvolución de uno de los caracteres puede minimizar los lóbulos negativos de la sobredeconvolución de otro de los caracteres.

Hemos ampliado el método del ruido del interferograma\* para bandas Voigtianas. El método es parcialmente aplicable, pues requiere, bien el conocimiento de la anchura Lorentziana, con la que se obtiene la anchura Gaussiana, o la situación opuesta. Si conocemos la anchura Lorentziana, la anchura Gaussiana se obtiene como:

$$\gamma_G = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi l_{opt}} \sqrt{\ln\left(\frac{|E(0)|}{\sigma_x(l_{opt})}\right) - \pi l_{opt} \gamma_L} \quad (1.61)$$

Por otra parte, si conocemos la anchura Gaussiana podemos obtener la Lorentziana como:

$$\gamma_L = \frac{1}{\pi l_{opt}} \ln\left(\frac{|E(0)|}{\sigma_x(l_{opt})}\right) - \frac{\pi l_{opt} \gamma_G^2}{4 \ln 2} \quad (1.62)$$



**Figura 1.42.** Combinación de los resultados obtenidos por los diferentes métodos para la estimación de la anchura de las bandas del espectro 1.38A.

Como ejemplo, para el espectro de la figura 1.38A (compuesto por bandas Voigtianas de  $\gamma_L = 20 \text{ cm}^{-1}$   $\gamma_G = 6,7 \text{ cm}^{-1}$ ) determinamos que  $l_{opt} = 0,097 \text{ cm}$ ,  $|E(0)| = 96,4$  y  $\sigma_x(0,097) = 0,019$ . Utilizando  $\gamma_G = 6,7 \text{ cm}^{-1}$  la estimación de  $\gamma_L$  es de  $23,1 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizando  $\gamma_L = 20 \text{ cm}^{-1}$  la estimación de  $\gamma_G$  es de  $8,4 \text{ cm}^{-1}$ . La figura 1.42 muestra la estimación de  $\gamma_G$  en función de la estimación de  $\gamma_L$  para este método. Se requiere estimar una de las anchuras para obtener la otra. El resultado final dependerá de manera importante de ésta estimación

previa, por lo tanto los resultados no son totalmente independientes de nuestros prejuicios.

El método de la derivada del interferograma† sigue basándose en la obtención de las derivadas del módulo del interferograma en cero. Para un espectro formado por  $n$  bandas Voigtianas:

$$\left(\frac{\partial |E(x)|}{\partial x}\right)_0 = \left( \frac{\partial \left| \sum_{i=1}^n A_i \exp(-\pi \gamma_L^i |x|) \exp\left(-\left(\frac{\pi \gamma_G^i x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \exp(i2\pi \nu_{0i} x) \right|}{\partial x} \right)_0 = \pm \sum_{i=1}^n A_i \pi \gamma_L^i \quad (1.63)$$

\* Ver punto 1.1.5.3.1.B.

† Ver punto 1.1.5.3.1.C.

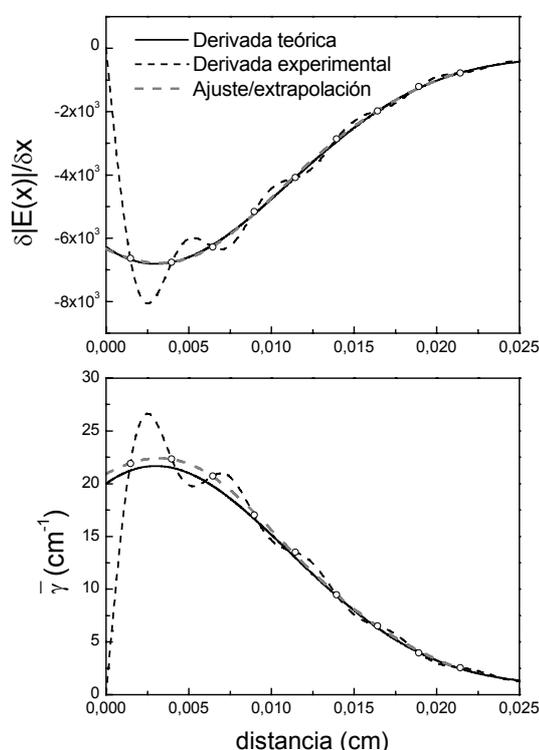
y la anchura Lorentziana media ponderada al área se podrá obtener como:

$$\bar{\gamma}_L = \frac{\sum_{i=1}^N A_i \gamma_L^i}{\sum_{i=1}^N A_i} = \left| \frac{1}{\pi |E(0)|} \left( \frac{\partial |E(x)|}{\partial x} \right)_0 \right| \quad (1.64)$$

La figura 1.43 muestra la derivada teórica del módulo del interferograma del espectro de la figura 1.38A. El valor a cero nos da la anchura Lorentziana, que es de  $20 \text{ cm}^{-1}$ . En la misma figura se muestra la derivada experimental, con los puntos situados a  $0,59/\Delta$ ,  $1,59/\Delta, \dots$ , los cuales coinciden con la derivada teórica. La derivada extrapolada a cero nos da una anchura Lorentziana de  $20,9 \text{ cm}^{-1}$  (error relativo del 4,5%).

Podemos combinar el método de la derivada del interferograma con el del ruido del interferograma, tal como se muestra en la figura 1.42. Con nuestra anchura media Lorentziana, utilizando la ecuación 1.61, se llega a una anchura Gaussiana de  $8,0 \text{ cm}^{-1}$ . De esta manera, tanto la obtención de la anchura Lorentziana como de la Gaussiana es independiente.

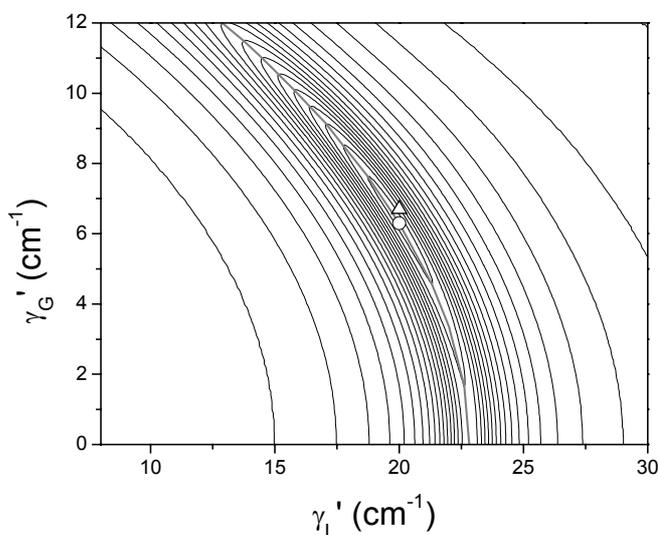
El método de la predicción lineal\* puede aplicarse a bandas Voigtianas. Se trata de encontrar qué anchura Lorentziana y Gaussiana utilizadas para desconvolucionar la señal interferométrica, tal que es posible obtener una buena predicción de la parte negativa del interferograma a partir de la parte positiva. La figura 1.44 muestra un mapa de contorno en el que se representa la calidad de la predicción en función de las anchuras utilizadas para desconvolucionar. El máximo se halla a  $\gamma_L' = 20,0 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 6,3 \text{ cm}^{-1}$ , y ha sido marcado con un círculo abierto. La posición de la anchura Lorentziana y Gaussiana reales se encuentran próxima a este valor, y ha sido marcada con un triángulo abierto. Desgraciadamente, la posición del máximo en la figura 1.44 no está bien definida, y ligeros cambios en la manera de realizar la predicción afectan bastante a su posición (principalmente en el segmento utilizado y en el valor del regularizador). Los resultados mostrados en la



**Figura 1.43.** (A) Derivada del módulo del interferograma del espectro de la figura 1.38A. (B) Estimación de la anchura Lorentziana media ponderada al área en función de la distancia a la que se evalúa la derivada del módulo del interferograma.

\* Ver punto 1.1.5.3.1.D.

figura 1.44 fueron obtenidos con una distancia inicial de  $2/\Delta = 0,007$  cm y una distancia final de 0,07 cm, con un regularizador que maximizaba la *evidencia* en el máximo.



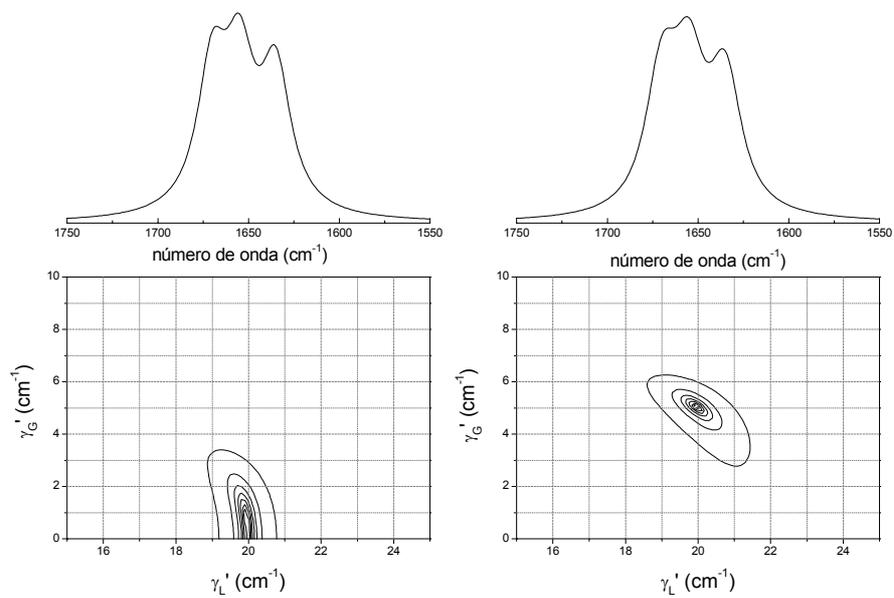
**Figura 1.44.** Se representa, en líneas de contorno, la calidad de la predicción lineal en función de los parámetros de desconvolución utilizados para desconvolar el espectro de la figura 1.38A. El máximo corresponde a las anchuras Lorentzianas y Gaussianas que mejor deapodizan la señal interferométrica (marcado con un círculo). El valor real de la anchura Lorentziana y Gaussiana está próximo al encontrado (marcado con un triángulo). Además, se ha señalado con una línea gris la combinación de anchuras Lorentzianas y anchuras Gaussianas que dan una buena predicción. Estos valores se representan en la figura 1.42.

En estas condiciones, resulta más conservador y menos arriesgado considerar que se obtienen una serie de máximos, marcados por la línea discontinua en la figura 1.44. Las parejas de anchuras que se encuentran en dicha curva son los candidatos de este método para la anchura Lorentziana y Gaussiana de las bandas. Para este caso, la relación entre ambas se ha representado en la figura 1.42.

Podemos combinar el método de la predicción lineal con el del ruido, o con el de la derivada del interferograma. La combinación con el método del ruido en el interferograma no es muy adecuada, y se obtienen valores de  $\gamma_L = 14,0$   $\text{cm}^{-1}$  y  $\gamma_G = 12,2$   $\text{cm}^{-1}$ , muy alejados de la realidad. Por lo tanto, la combinación de ambos métodos no nos resuelve la degeneración del problema. Sin embargo, al combinar el método de la

predicción lineal con nuestro método obtenemos un punto de corte el cual nos da  $\gamma_L = 20,9$   $\text{cm}^{-1}$  y  $\gamma_G = 5,1$   $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto el método de la derivada del interferograma muestra una buena capacidad para combinarse con los dos métodos anteriores y resolver así la degeneración del problema.

En condiciones más favorables, es decir, un menor número de bandas y una mayor relación señal/ruido, el método de la predicción puede resolver por sí mismo de manera clara las anchuras Lorentzianas y Gaussianas de las bandas. Como ejemplo, en la figura 1.45 se muestra a la izquierda un espectro compuesto de tres bandas Lorentzianas de anchura 20  $\text{cm}^{-1}$  y en la gráfica contigua (derecha) un espectro compuesto de tres bandas Voigtianas de anchura Lorentziana 20  $\text{cm}^{-1}$  y una anchura Gaussiana de 5  $\text{cm}^{-1}$ . Al aplicar el método de la predicción lineal obtenemos con exactitud la anchura de las bandas en los mapas de contorno presentados en la parte inferior de la figura.



**Figura 1.45.** Aplicación del método de la predicción lineal para obtener las anchuras Lorentzianas y Gaussianas de dos espectros. (A) Espectro compuesto por tres bandas Lorentzianas de anchura  $20 \text{ cm}^{-1}$ . (B) Espectro compuesto por tres bandas Voigtianas de anchura Lorentziana de  $20 \text{ cm}^{-1}$  y anchura Gaussiana de  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2. Desconvolución regularizada

### 2.1. Regularizadores lineales

#### 2.1.1. Solución general

La solución regularizada para un regularizador de orden cero se obtiene aplicando la ecuación 1.19 del apéndice, lo que requiere la inversión de una matriz. No es extraño que los espectros que deseamos desconvolver tengan 400 o más puntos, y por lo tanto que la matriz a invertir tenga más de  $2 \times 10^5$  elementos, lo que ralentiza su inversión. Sin embargo, la matriz a invertir es circular y las multiplicaciones o divisiones de matrices circulares con vectores se pueden realizar en el espacio de Fourier como multiplicación (o división) de vectores (Press et al., 1992 cap. 18; Hansen, 2000), lo cual ahorra un gran número de operaciones. Por ejemplo, para un espectro con 512 puntos la solución en el espacio de Fourier será del orden de  $10^4$  veces más rápida.

Para la desconvolución de un espectro  $E(v)$  utilizando una banda Voigtiana, un regularizador de orden  $n$  y un espectro solución a priori  $E_m(v)$ , la solución en el espacio de Fourier vendrá dada por (Press et al., 1992 cap. 18; Biemond et al., 1990; Hansen, 2000):

$$E'(x) = \frac{E(x) \times V(x, \gamma_L', \gamma_G') + \lambda E_m(x) \times (2\pi x)^{2n}}{V(x, \gamma_L', \gamma_G')^2 + \lambda (2\pi x)^{2n}} \quad (2.1)$$

donde  $\lambda$  es el parámetro de regularización, que se puede determinar tal como se explica en el apéndice 1. Habitualmente,  $\lambda$  se elige para que la solución cumpla la ecuación 3.15 de la introducción.

Si observamos bien la ecuación 2.1 y la comparamos con la ecuación 1.3, utilizada para obtener la deconvolución de Fourier, nos daremos cuenta que ambas son similares. El papel de filtro toma la expresión:

$$D(x) = \frac{V(x, \gamma_L', \gamma_G')^2 + \lambda \frac{E_m(x)}{E(x)} (2\pi x)^{2n} V(x, \gamma_L', \gamma_G')^2}{V(x, \gamma_L', \gamma_G')^2 + \lambda (2\pi x)^{2n}} \quad (2.2)$$

y si no hay una solución a priori, se convierte en:

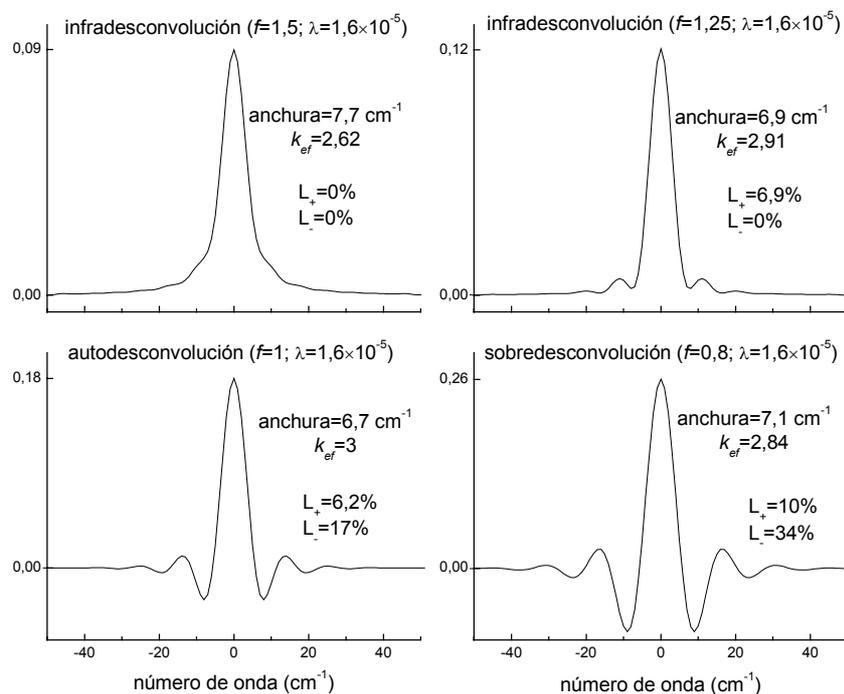
$$D(x) = \frac{V(x, \gamma_L', \gamma_G')^2}{V(x, \gamma_L', \gamma_G')^2 + \lambda (2\pi x)^{2n}} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, la solución regularizada mediante regularizadores lineales es similar a la desconvolución de Fourier, y sólo se diferencia de ésta en la expresión del filtro, el cual se adapta a la función que se quiere desconvolver (mediante  $V(x, \gamma_L', \gamma_G')$  en las ecuaciones 2.2 y 2.3) y al ruido presente en el espectro (mediante  $\lambda$ ). Por lo tanto, las ecuaciones desarrolladas para obtener la anchura, forma y degradación de la relación S/R de las bandas desconvuladas en el espacio de Fourier (ecuaciones 1.8-1.11) pueden utilizarse para las deconvoluciones regularizadas mediante regularizadores lineales.

Hay, sin embargo una diferencia entre una desconvolución regularizada y una obtenida mediante la desconvolución de Fourier, y es que la solución regularizada es estadísticamente una solución posible, pues cuando ésta se convulva con la función utilizada para desconvular, nos da un espectro semejante al inicial dentro de los niveles de ruido, cosa que no pasa con la desconvolución de Fourier.

### 2.1.2. Forma y anchura de las bandas desconvuladas

Sea un método estricto de desconvolución o no, lo que nos interesa es un método que estreche bandas lo más posible, sea resistente al ruido y con parámetros fáciles de optimizar. A continuación evaluaremos si este método cumple estas condiciones.

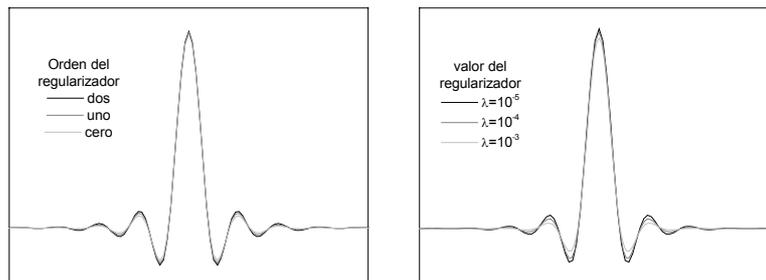


**Figura 2.1.** Resultados al desconvular una Lorentziana de anchura  $20 \text{ cm}^{-1}$  utilizando un regularizador lineal de orden cero.

La forma del filtro depende del tipo de banda que desconvulamos, su anchura y del orden del regularizador. Dado esto, la anchura del filtro (y por lo tanto el estrechamiento en autodesconvolución) depende sólo del parámetro de regularización. Tal como ocurre en la desconvolución de Fourier, en condiciones diferentes a la autodesconvolución, la forma de las bandas desconvuladas y el estrechamiento efectivo dependerán también del factor de desconvolución.

Como ilustración, la figura 2.1 muestra las bandas obtenidas al desconvular una banda Lorentziana con  $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$  para un regularizador de orden cero en infra, auto y sobredesconvolución. Los regularizadores fueron ajustados tal que el estrechamiento en autodesconvolución,  $k$ , fuera de 3. Se puede observar que la presencia de lóbulos se da incluso en infradesconvolución. Estos lóbulos se intensifican

ligeramente cuanto mayor es el orden del regularizador y menor es el parámetro de regularización (ver figura 2.2). En general, para desconvular Lorentzianas se recomienda trabajar en condiciones de infradesconvolución, con un factor de desconvolución,  $f$ , mayor de 1,25 para todas las bandas. Esto representa un problema, pero menor del que pudiera parecer, pues aunque el estrechamiento efectivo obtenido en infradesconvolución es menor que en autodesconvolución, esta diferencia no es tan grande como en la desconvolución de Fourier. Por ejemplo, para  $k=3$  se obtiene, cuando  $f=1,5$  y  $1,25$ , una  $k_{ef}=2,62$  y  $2,91$ , mientras que en la desconvolución de Fourier con el filtro Bessel se obtiene una  $k_{ef}=2,37$  y  $2,72$ , respectivamente.



**Figura 2.2.** Forma del filtro equivalente en la desconvolución con regularizadores lineales. Se muestra el efecto en la forma del filtro del orden del regularizador y del valor del parámetro de regularización.

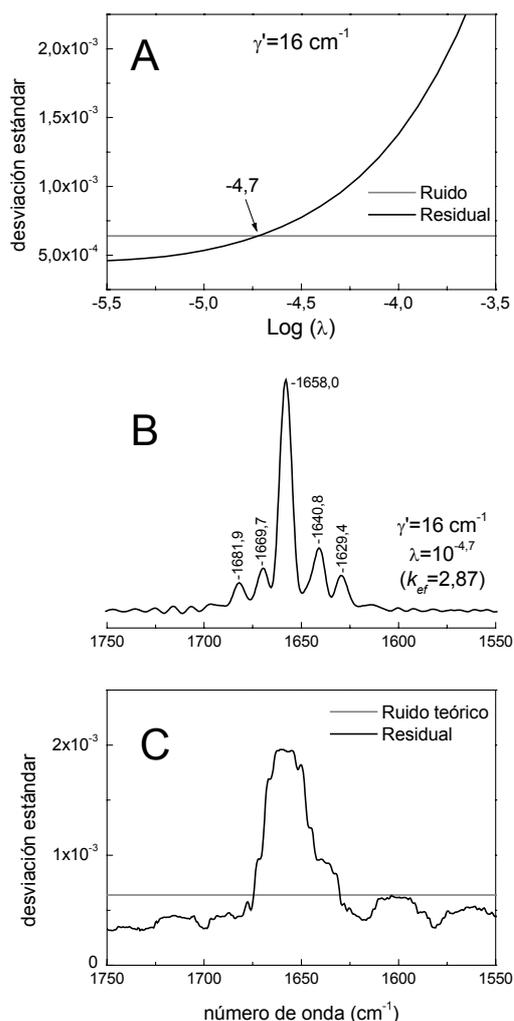
### 2.1.3. Elección del parámetro de regularización

La elección del parámetro de regularización puede realizarse en base a los métodos descritos en el apéndice 1. Esta elección afecta tanto a la  $k$  aplicada como a la degradación de la relación S/R en el espectro desconvulado.

El método más habitual para obtener el valor del regularizador se basa en que el espectro inicial y la solución convulada han de diferir de forma que la desviación estándar de la resta de ambos (residual) sea igual a la desviación estándar del ruido del espectro, como se expresa en la ecuación 3.15 de la introducción. Al aplicar este valor del regularizador, obtenemos el máximo estrechamiento posible en concordancia con el ruido presente, lo que nos proporciona un criterio rápido y sencillo para obtener un equilibrio entre estrechamiento y relación S/R en el espectro desconvulado.

La figura 2.3A muestra la desviación estándar del residual en función del logaritmo del parámetro de regularización cuando el espectro de la figura 1.14A se desconvuló con  $f=1,25$ . El valor del regularizador para el que la desviación estándar del residual se iguala a la desviación estándar del ruido esperado se ha marcado y corresponde a  $10^{-4,7}$ .

La figura 2.3B muestra una desconvolución utilizando  $\lambda = 10^{-4,7}$ , que corresponde a  $k = 2,94$ . En principio, esperaríamos que al cumplirse la ecuación 3.15 de la introducción, el ruido estuviera ausente o

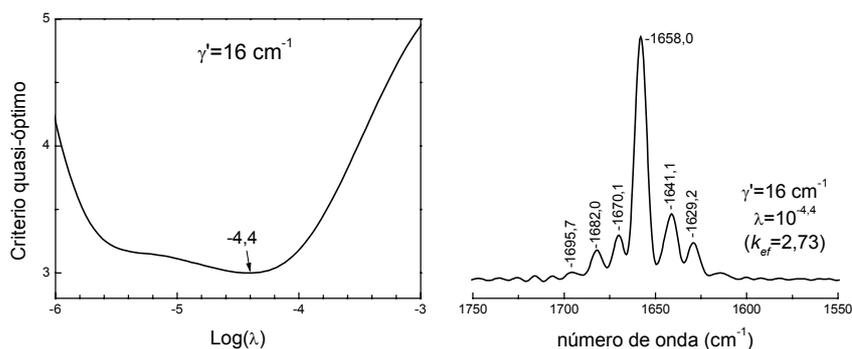


**Figura 2.3.** Desconvolución regularizada del espectro de la figura 1.14A. (A) Valor de la desviación estándar del residual de la desconvolución en función del parámetro de regularización. Se ha señalado el valor para el que se iguala con la desviación estándar del ruido en el espectro. (B) Desconvolución regularizada utilizando el parámetro de regularización encontrado en la gráfica (A). (C) Valor de la desviación estándar del residual de la desconvolución en función del número de onda para la desconvolución (A). También se muestra la desviación estándar del ruido en función del número de onda. Si bien globalmente ambas son iguales (gráfica (A)), localmente no lo son (gráfica (B)).

casi ausente en la desconvolución. Pero esto no es así, pues el ruido está presente, y aunque es moderado dificulta la detección de las bandas menos intensas. En la figura 2.3C se muestra la desviación estándar del residual en función del número de onda junto a la desviación estándar teórica del ruido. Para una solución ideal ambos valores serían muy semejantes. Si la desviación estándar del residual es menor que la del ruido la solución obtenida incluirá ruido (nuestra solución ha interpretado ruido como señal). Por otro lado si la desviación estándar del residual es mayor que la del ruido, la solución obtenida estará interpretando señal como ruido, y estaremos obteniendo un estrechamiento de las bandas menor del obtenible. En esta figura 2.3C se aprecia como en las zonas donde la señal del espectro es menos intensa hay ruido que se interpreta como señal, y allí donde la señal es más intensa hay señal que se interpreta como ruido. En la zona entre  $1680\text{-}1620 \text{ cm}^{-1}$  la desviación estándar del residual es de  $\approx 0,0015$ , y en el resto es de  $\approx 0,0005$ , mientras que la desviación estándar del ruido era de  $0,00064$ . Es decir, globalmente la desviación estándar del ruido es igual que la del residual, pero localmente no, y por ello aparece ruido en el espectro desconvuludo, por un lado, y el estrechamiento obtenido es menor del que se podría obtener, por otro lado.

La figura 2.4 muestra la obtención del parámetro de regularización por el criterio casi-óptimo\* y su aplicación a la desconvolución del espectro de la figura 1.14A. Los resultados son

\* Ver punto 1.1.4.B del Apéndice.



**Figura 2.4.** Desconvolución regularizada del espectro de la figura 1.14A. A la izquierda se aplica el criterio quasi-óptimo para determinar el valor del parámetro de regularización en la desconvolución. En la figura de la derecha se aplica la desconvolución regularizada utilizando el parámetro de regularización determinado.

volución de la figura 1.15D con la de la figura 2.3A, donde el factor de estrechamiento efectivo es prácticamente idéntico, igual que la apariencia del espectro desconvoluido.

Según nuestra opinión, no tiene sentido dedicar más tiempo a un método equivalente a la desconvolución de Fourier, pues ésta ya ha sido descrita de manera suficiente.

## 2.2. Regularizadores no-lineales para soluciones positivas

### 2.2.1. Tres regularizadores entrópicos

Las desconvoluciones realizadas con regularizadores lineales presentan un problema recurrente: excesiva suavidad donde la señal del espectro es intensa y excesiva amplificación del ruido donde no lo es. Los regularizadores no lineales solucionan en parte este problema, pues su regularización aumenta con la señal del espectro, pero más lentamente que para un regularizador lineal. El resultado es desconvoluciones más cercanas a la ideal, con una amplificación del ruido del espectro mucho menor.

Existen infinitas funciones no lineales, pero sólo las que poseen una serie de características muestran ser útiles como regularizadores (Narayan y Nityananda, 1986; Press et al., 1992 cap.18). Estas características son: Una primera derivada infinita en cero (para forzar la positividad de la solución), una segunda derivada siempre negativa (esto hace que la regularización aumenta más lentamente según aumentamos la intensidad de la señal) y una tercera derivada siempre positiva (para que la regularización siempre aumente al aumentar las señal).

Los regularizadores no lineales más utilizados son los que utilizan la entropía de la solución como regularización (Narayan y Nityananda, 1986). La entropía se encarga de cuantificar cuánto se aparta nuestra solución de una solución más probable de ser generada al azar. La manera de medir esta probabilidad se basa en la estadística que asumamos para la generación de los espectros: según como

semejantes a los obtenidos con el criterio de la  $\chi^2$ .

En cualquier caso, la desconvolución mediante regularizadores lineales es semejante a la desconvolución de Fourier, con la única diferencia del tipo de filtro utilizado y del cambio de  $k$  por  $\lambda$  como parámetro de desconvolución. Como muestra, basta comparar la descon-

consideramos que se ha generado un espectro aparecen diversas formas de medir su entropía (Le Besnerais et al., 1994).

Cuando la solución buscada es positiva, la expresión más utilizada y aceptada para medir la entropía de una solución  $E'(v)$  normalizada a 1, es (Skilling y Gull, 1985; Bronchon, 1994):

$$S_1 = -\sum_{i=1}^N E_i'(v) \ln[E_i'(v)] \quad (2.4)$$

Esta entropía mide, además, la información contenida en una solución, tal como la define Shanon (Skilling y Gull, 1985), de tal manera que cuanto menor es la entropía mayor información contiene una solución. Esta expresión ha sido posteriormente generalizada por Gull y Skilling (1990) para incluir soluciones no normalizadas a 1, y una solución con mínima información,  $E^m(v)$ :

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left( E_i'(v) - E_i^m(v) - E_i'(v) \ln \left[ \frac{E_i'(v)}{E_i^m(v)} \right] \right) \quad (2.5)$$

donde  $N$  es el número de puntos que posee el espectro.  $E^m(v)$  es habitualmente un espectro de valor constante, tal que  $\sum E^m(v) = \sum E(v)$ .<sup>\*</sup> La solución que muestra la máxima entropía a la vez que cumple que  $\chi^2/N = 1$ , es la solución con menor información capaz de describir los datos experimentales (Sibisi et al., 1984). Eligiendo la solución con máxima entropía evitamos la sobre interpretación de los datos, esto es, extraer más información de la que contienen.

Otra expresión de la entropía, la cual mide la probabilidad de generación de un espectro, es debida a Burg (Narayan y Nityananda, 1986; Hoch, 1989):

$$S_2 = \sum_{i=1}^N \ln[E_i'(v)] \quad (2.6)$$

Itakura y Saïto han generalizado esta expresión, derivándola a partir de la estadística de detección de fotones (Le Besnerais et al., 1994):

$$S_2 = \sum_{i=1}^N \left( 1 + \ln \left[ \frac{E_i'(v)}{E_i^m(v)} \right] - \frac{E_i'(v)}{E_i^m(v)} \right) \quad (2.7)$$

donde  $E^m(v)$  representa el espectro con mayor probabilidad de generarse.

Respecto a funciones no lineales que cumplen las características para ser un regularizador adecuado, pero sin justificación estadística, Narayan y Nityanada (1986) propusieron el regularizador no lineal:

$$R = \sum_{i=1}^N \sqrt{E_i'(v)} \quad (2.8)$$

Este regularizador mostró unas cualidades para reconstruir imágenes astronómicas con resolución incrementada muy semejantes a las obtenidas utilizando las dos expresiones de la entropía anteriores.

---

<sup>\*</sup> Haciendo que  $E^m(v)$  sea un espectro de valor constante, que cumpla que  $\sum E^m(v) = \sum E(v)/q$ , donde  $q > 1$ , estamos modulando la no-linealidad de la expresión de la entropía. El factor de no-linealidad será  $q$ .

Curiosamente, en algunos procesos su estadística genera una expresión de la entropía semejante a la ecuación 2.8 (Le Besnerais et al., 1994). Por ello hemos considerado una tercera expresión de la entropía:

$$S_3 = \sum_{i=1}^N \left( \sqrt{\frac{E_i'(v)}{E_i^m(v)}} + \frac{E_i'(v)}{3E_i^m(v)} \right) \quad (2.9)$$

Todas las formas de entropía presentadas cumplen las condiciones para ser un buen regularizador. Además todas asumen que la solución es positiva, o mejor dicho, que muestra en todo momento el mismo signo que la solución a priori. Las soluciones con algún valor negativo son imposibles, pues muestran entropías imaginarias. Esto está justificado en astronomía, el campo donde más se ha aplicado este método, pues la imagen representa número de fotones (el cual es siempre positivo) y eliminamos el desenfoque de la imagen (el cual es conocido). Sin embargo, en espectroscopia de IR, soluciones negativas pueden tener un sentido físico (si estamos desconvolviendo un espectro de diferencia) o un sentido matemático (si estamos sobreestimando la anchura a desconvolar o nos estamos equivocando en la forma de las bandas al desconvolar). Por ello más adelante veremos expresiones de la entropía que permiten valores positivos y negativos para la solución.

### 2.2.2. Obtención del espectro desconvolado por máxima entropía

La solución regularizada mediante la entropía se obtendrá como el mínimo de la función objetiva  $Q$  (Press et al., 1992 cap.18; Skilling y Gull, 1985; Cornwell y Evans, 1985):

$$Q = \chi^2 - \alpha S \quad (2.10)$$

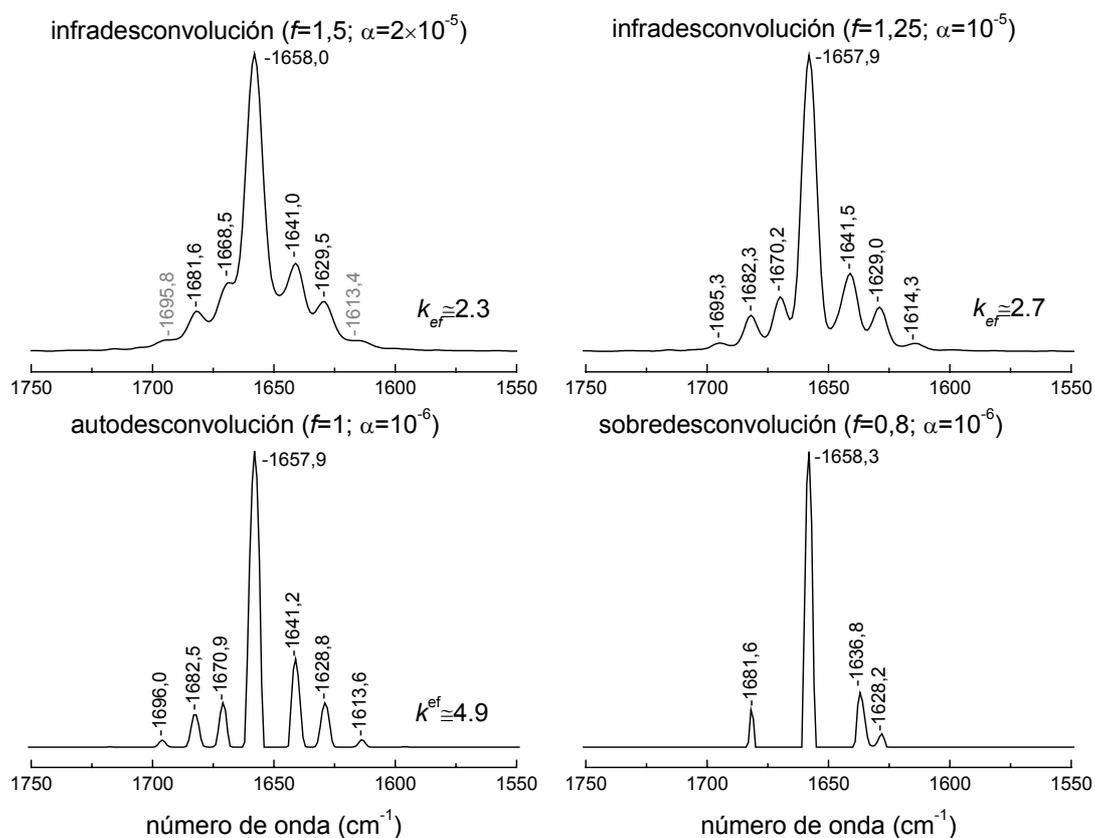
donde  $\alpha$  es el parámetro de regularización.

Al no ser la entropía una función lineal, el mínimo de la función  $Q$  se ha de buscar recurriendo a métodos iterativos. A partir de una solución inicial, ésta se va refinando. Para cada valor de  $\alpha$  hay una solución que minimiza  $Q$ , y el conjunto de valores de  $\alpha$  crea la trayectoria de máxima entropía (Gull y Skilling, 1990). Sólo un punto de esta trayectoria podrá cumplir que la desviación estándar del residual es igual a la desviación estándar del ruido esperado en el espectro. Esta solución puede interpretarse como la solución estadísticamente más probable de acuerdo con la presencia de ruido en el espectro, y puede obtenerse resolviendo la ecuación 2.10 para un valor de  $\alpha$  adecuado (ver apéndice 1.2). En cualquier caso cualquier solución que se encuentre en dicha trayectoria cumple la condición de ser la solución con menor información/mayor probabilidad de generarse que concuerda con el espectro original hasta un cierto nivel.

### 2.2.3. Aplicación práctica

Dado que este método de desconvolución es estrictamente no lineal, para un espectro compuesto de bandas idénticas no es de esperar que, ni todas las bandas sufran el mismo estrechamiento, ni que den la misma forma. Por ello no tiene mucho sentido ver qué forma presenta una banda aislada desconvolada,

pues no nos ayuda a entender ni el estrechamiento ni la forma de las bandas desconvuladas para bandas solapadas.



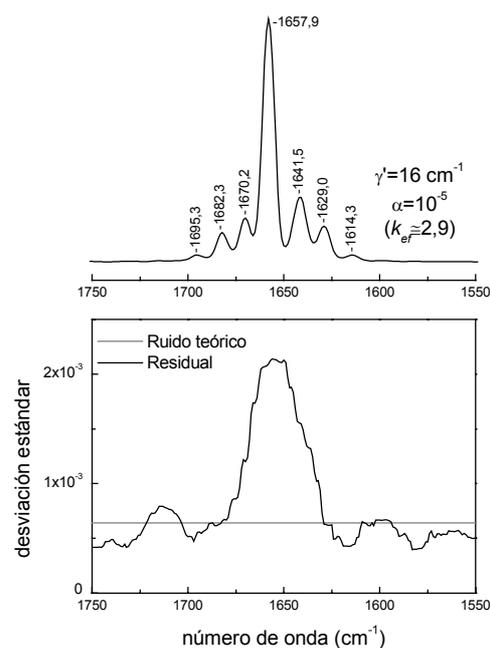
**Figura 2.5.** Desconvoluciones regularizadas por máxima entropía del espectro de la figura 1.14A. La expresión de la entropía corresponde a la  $S_1$  para soluciones positivas.

La figura 2.5 muestra el resultado de desconvolver el espectro de la figura 1.14A con Lorentzianas de diferentes anchuras. El parámetro de regularizador se intentó obtener mediante el criterio de  $\chi^2/N \approx 1$ . Para la auto y sobredesconvolución este criterio no se pudo aplicar, pues ningún valor del regularizador permitió que se cumpliera esta condición. Sin embargo hemos de recordar que cualquier solución, cumpla o no el criterio  $\chi^2/N \approx 1$ , es una solución de máxima entropía. Para el espectro autodesconvuldo la solución obtenida muestra  $\chi^2/N = 1,7$  y el sobredesconvuldo de 18, respectivamente.

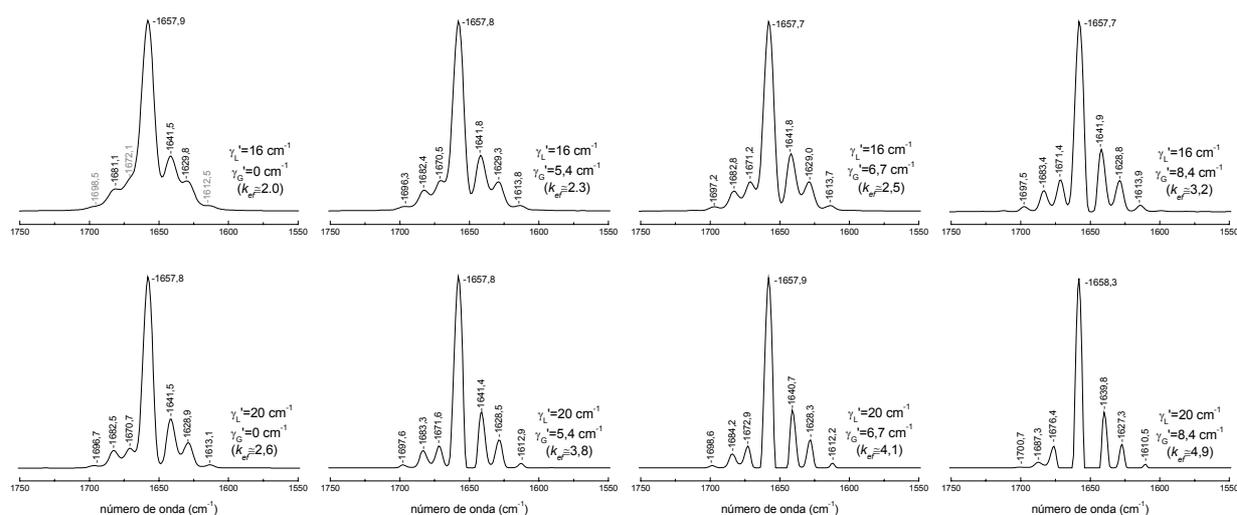
Los resultados de las desconvoluciones son buenos, especialmente en autodesconvolución, donde los estrechamientos efectivos obtenidos y la supresión del ruido son espectaculares (ver figura 2.5). Los resultados son sin embargo muy malos para la sobredesconvolución. Esto se debe a que la asunción de positividad de la solución no es adecuada para espectros sobredesconvulados. Esto lleva a un exagerado estrechamiento para ciertas bandas, con una desaparición total de otras. Esta situación es detectable por mostrar valores de  $\chi^2/N$  elevados (mayores de  $\approx 2-5$ ).

La figura 2.6 muestra la desconvolución para  $f=1,25$ , junto con la desviación estándar del residual comparada con la del ruido. Vemos que donde la señal del espectro es poco intensa ambas son muy parecidas. Como consecuencia, la solución desconvulada aparece libre de ruido. También se observa que el estrechamiento podría ser mayor, pues donde hay señal el residual supera al ruido.

Posteriormente se utilizó este método para desconvolar el espectro de la figura 1.38A, compuesto por bandas Voigtianas. Se probaron diferentes combinaciones de anchuras ( $\gamma_L' = 16, 20$  y  $25 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma_G' = 0, 5,4, 6,7$  y  $8,4 \text{ cm}^{-1}$ ). Sólo se presentan aquellas desconvoluciones para las que se obtuvo una  $\chi^2/N < 5$ . Los resultados se muestran en la figura 2.7, donde en cada gráfica se indica las anchuras utilizadas y una estimación del estrechamiento medio sufrido por las bandas. Nuevamente, los resultados son superiores a los métodos lineales, como la desconvolución de Fourier, consiguiéndose mayores estrechamientos mientras que, aparentemente, el ruido está ausente en el resultado. La gran limitación es la sobredes-

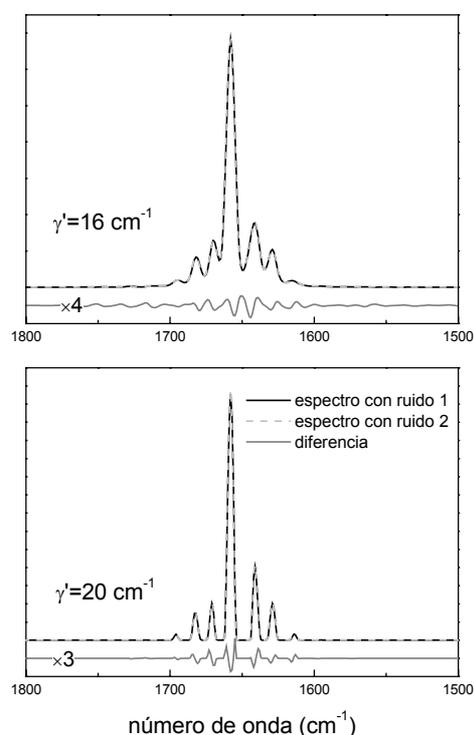


**Figura 2.6.** En la gráfica superior se muestra la desconvolución regularizada por máxima entropía del espectro de la figura 1.14A. La expresión de la entropía corresponde a la  $S_1$  para soluciones positivas. En la figura inferior se muestra la desviación estándar del residual de la desconvolución y del ruido del espectro.



**Figura 2.7.** Desconvoluciones regularizadas por máxima entropía del espectro de la figura 1.38A. La expresión de la entropía corresponde a la  $S_1$  para soluciones positivas.

convolución, sólo tolerable cuando no es muy grande y va acompañada por la infradesconvolución de la anchura del otro carácter (Gausiano o Lorentziano).



**Figura 2.8.** Se desconvularon mediante el método de máxima entropía dos espectros semejantes al de la figura 1.14A, pero con ruido diferente. Su diferencia representa el efecto del ruido en los espectros desconvulados por máxima entropía para soluciones positivas. Este efecto es prácticamente nulo allá donde no hay bandas y se incrementa donde las hay.

#### 2.2.4. Efecto de la no-linealidad en la distribución del ruido en la solución

En las desconvoluciones de las figuras 2.5 y 2.7 el ruido aparece prácticamente ausente. Los métodos lineales tienen la propiedad que desconvular un espectro suma es igual a sumar la desconvolución de los espectros por separado (Kauppinen, 1991a). Por ello, la desconvolución de Fourier de un espectro es igual a la desconvolución de un espectro sin ruido más ruido desconvulados. En los métodos no-lineales esta propiedad no se mantiene, y por lo tanto el efecto del ruido del espectro en la solución es difícilmente observable y predecible. Para tener una idea de cómo es este efecto, se desconvuló un mismo espectro con diferentes ruidos sintéticos. Las desconvoluciones serán idénticas excepto por el efecto que el ruido tiene en la solución. Restando dos soluciones obtenemos cómo se distribuye el ruido en la solución. Esto es lo que se muestra en la figura 2.8. Se observa que el ruido sólo aparece donde la solución presenta intensidad, y es mayor donde mayor es ésta. Esto presenta un peligro, pues las desconvoluciones parecerán siempre mucho más libres de ruido de lo que están. Sin embargo, si la solución se obtiene en coherencia con el ruido del espectro original (como en

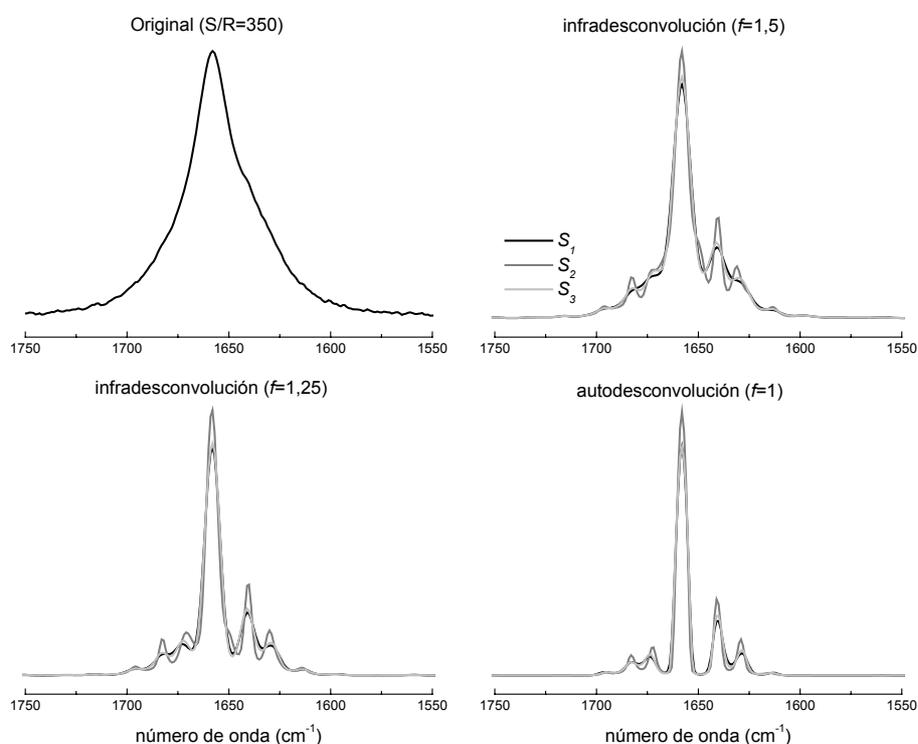
las figuras 2.5 y 2.7) el ruido en el espectro desconvulados no afectará esencialmente a la solución.

#### 2.2.5. Efecto de la expresión de la entropía utilizada en la solución

Respecto al uso de otros regularizadores, se comparó los resultados obtenidos al desconvular el espectro de la figura 1.14A utilizando las diferentes expresiones de la entropía ( $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$ ). Los resultados fueron muy semejantes entre ellos, pues como la calidad del espectro es buena,

el resultado viene principalmente determinado por la  $\chi^2$  y es poco sensible a la expresión de la entropía. Por ello, la comparación se realizó sobre un espectro que mostraba una relación S/R de 350 (10 veces menor). El espectro y los resultados se muestran en la figura 2.9, donde sí se observa una dependencia respecto a la expresión de la entropía utilizada. La primera observación es que con el uso de

la entropía  $S_1$  se obtienen las soluciones con menor detalle. Este es esperable, pues esta entropía mide la información del resultado, y por lo tanto su solución representa la solución menos informativa coherente con el ruido presente en los datos experimentales. En el otro extremo encontramos a la entropía  $S_2$ , que genera soluciones con bandas mucho más estrechas. Así, al desconvolucionar con  $f=1,5$  utilizando la entropía



**Figura 2.9.** Desconvoluciones por máxima entropía para soluciones positivas de un espectro como el de la figura 1.14A, pero con una relación señal/ruido de 350. La elección de la expresión para entropía ( $S_1$ ,  $S_2$  o  $S_3$ ), afecta a la solución obtenida.

$S_1$  sólo aparecen dos bandas como máximos y las otras cinco sólo lo hacen como hombros, mientras que para la entropía  $S_2$  todas las bandas aparecen como máximos, aunque aparecen dos pequeños hombros artificiales. La entropía  $S_3$  se sitúa en una posición intermedia (más cerca de la  $S_1$ ), y al menos, para el ejemplo presentado, da los mejores resultados en infradesconvolución, pues estrecha un poco más que la entropía  $S_1$  sin sugerir la existencia de bandas no presentes.

## 2.3. Regularizadores entrópicos para soluciones sin restricción de signo

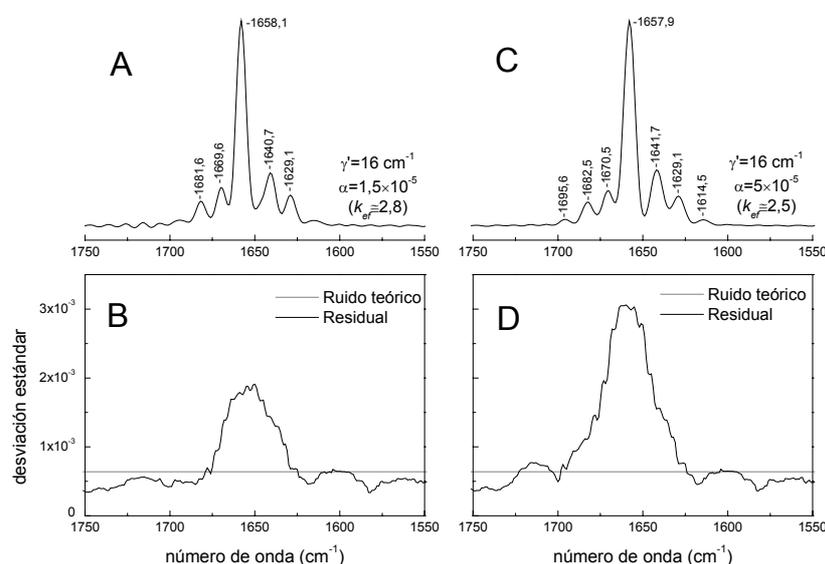
### 2.3.1. La entropía $S_1$ sin restricción de signo

Como muestran Gull y Skilling (1990), si una solución puede separarse en dos soluciones positivas restadas, la entropía  $S_1$  puede aceptar ahora soluciones de ambos signos:

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \left[ \sqrt{(E_i'(v))^2 - 4(E_i^m(v))^2} - 2E_i^m(v) - E_i'(v) \ln \left[ \frac{\sqrt{(E_i'(v))^2 - 4(E_i^m(v))^2}}{2E_i^m(v)} \right] \right] \quad (2.9)$$

Como hemos visto, al utilizar regularizadores no lineales la desconvolución no será lineal y las formas de las bandas no dependerán sólo del parámetro de regularización y el factor de desconvolución  $f$ , sino también del espectro que se está desconvulando. Es decir una banda no se estrecha necesariamente igual ni da la misma forma si se desconvulva sola, con ruido, o con bandas vecinas. Ahí recae lo mejor y peor de este método: al adaptarse al espectro dará mayores estrechamientos con menores incrementos de ruido que las desconvoluciones lineales, pero ni el estrechamiento efectivo, ni la forma de las bandas, ni la degradación de la relación S/R serán predecibles como lo eran con los métodos lineales.

La figura 2.10 muestra el resultado de desconvolar el espectro 1.14A con una Lorentziana de  $16 \text{ cm}^{-1}$  ( $f=1,25$ ). El parámetro de regularización fue elegido para que la desviación estándar del residual se igualase con la del ruido.



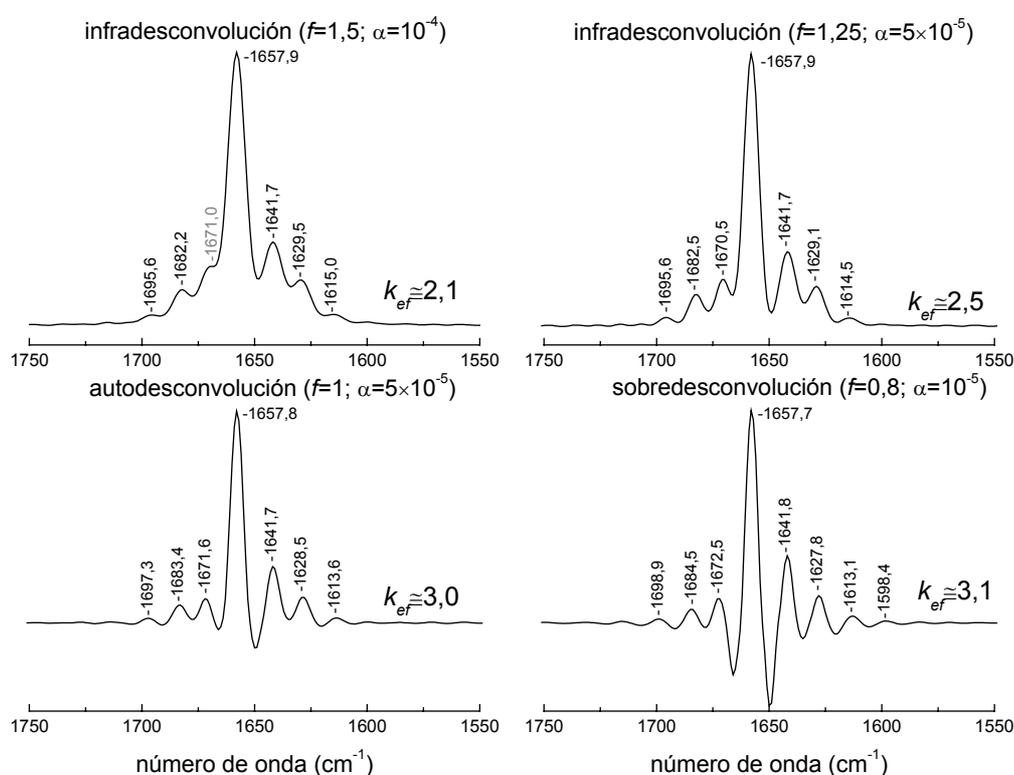
**Figura 2.10.** (A) Desconvolución por máxima entropía del espectro de la figura 1.14A utilizando la expresión de la entropía  $S_1$  para soluciones sin restricción de signo. El regularizador se obtuvo con el criterio de la  $\chi^2$ . (B) Desviación estándar del residual de la desconvolución y del ruido del espectro. (C) Igual que (A) pero el regularizador se obtuvo para controlar el ruido en la solución. (D) Desviación estándar del residual de la desconvolución y del ruido del espectro.

Las bandas sufren buenos estrechamientos, los cuales estimamos en un estrechamiento efectivo medio de 2,9, pero el ruido en la solución es algo elevado. Esto es una diferencia respecto a los regularizadores entrópicos que fuerzan la positividad de la solución, pues en zonas donde no hay intensidad hay muestras de ruido. En la gráfica contigua se muestra el resultado con un regularizador elegido para que,

donde no hay bandas, el ruido sea pequeño. Aunque las bandas no se estrechan tanto (estrechamiento efectivo  $\approx 2,6$ ) éstas se observan con mayor claridad. En las figuras inferiores se muestra la desviación estándar del residual y se compara con la del ruido para ambas desconvoluciones.

La figura 2.11 muestra la desconvolución con diversos factores de desconvolución. El parámetro de desconvolución fue elegido para que hubiera poco ruido allá donde no hay bandas. En las figuras se ha incluido una estimación del estrechamiento que sufren las bandas. Los resultados son superiores respecto a los obtenidos mediante métodos lineales, en el sentido que se obtienen estrechamientos mayores con menor degradación de la relación S/R. Sin embargo la figura 2.10 muestra que la regularización sigue siendo bastante inferior donde no hay bandas, y como consecuencia cuando  $\chi^2/N = 1$  la solución muestra ruido. Además en la figura 2.11 se observa que sólo en infradesconvolución la forma de las bandas es adecuada.

Por ello, nos planteamos obtener una expresión de la entropía más adecuada para actuar como regularizador en desconvoluciones sin restricción de signo.

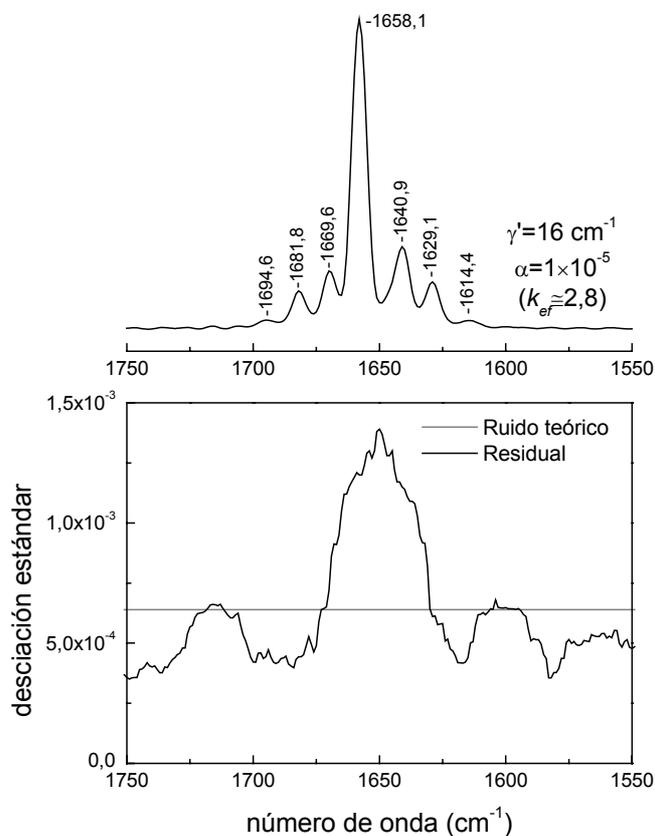


**Figura 2.11.** Desconvoluciones regularizadas por máxima entropía del espectro de la figura 1.14A. La expresión de la entropía corresponde a la  $S_1$  para soluciones sin restricción de signo. El parámetro de regularización se eligió para controlar el ruido en el espectro desconvulado.

### 2.3.2. La entropía $S_2$ sin restricción de signo

Nuestro candidato fue la entropía  $S_2$  generalizada para soluciones positivo/negativas. Para obtener la generalización aplicamos las mismas suposiciones que Gull y Skilling (1990) aplicaron para generalizar la entropía  $S_1$ . La nueva expresión de entropía es:

$$S_2 = \sum_{i=1}^N \left( 1 + \ln \left[ \frac{\sqrt{(E_i'(v))^2 + (E_i^m(v))^2} + E_i^m(v)}{2E_i^m(v)} \right] - \frac{\sqrt{(E_i'(v))^2 + (E_i^m(v))^2}}{E_i^m(v)} \right) \quad (2.10)$$

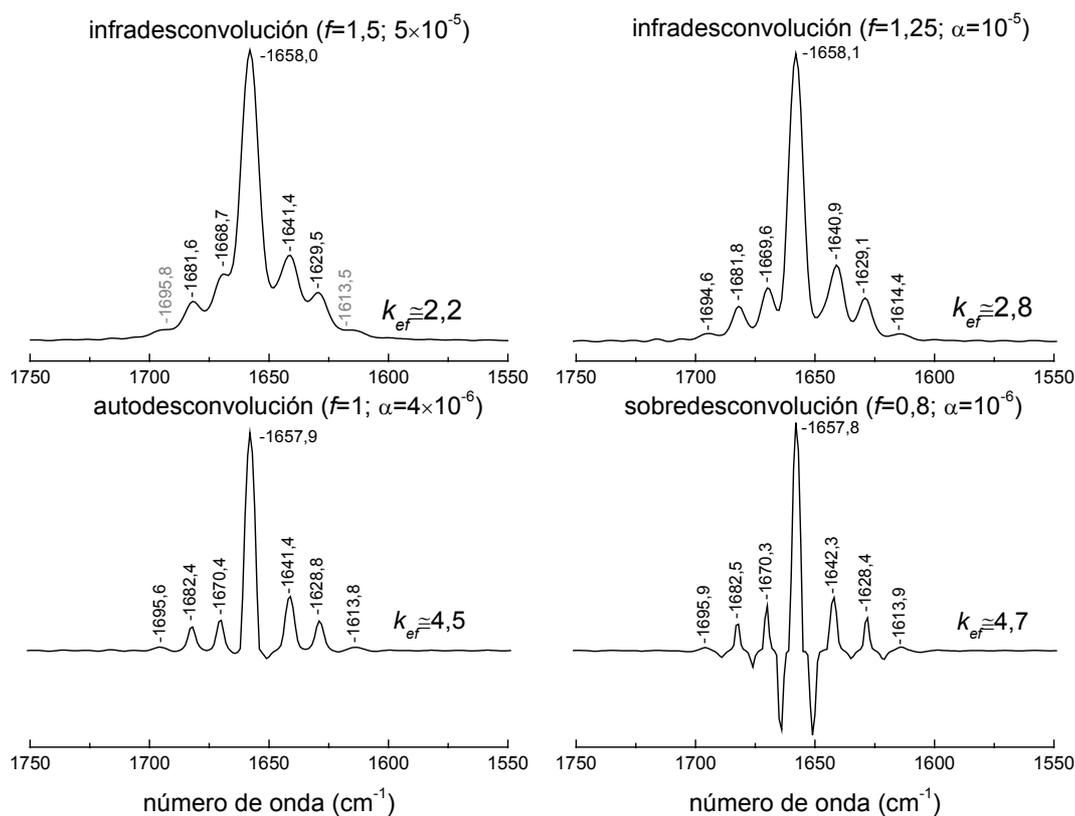


**Figura 2.12.** (A) Desconvolución por máxima entropía del espectro de la figura 1.14A utilizando la expresión de la entropía  $S_2$  para soluciones sin restricción de signo. El regularizador se obtuvo con el criterio de la  $\chi^2$ . (B) Desviación estándar del residual de la desconvolución y del ruido del espectro.

Las figuras 2.12 y 2.13 muestran los resultados obtenidos con este regularizador. Los resultados son excelentes. La solución obtenida utilizando  $\chi^2/N = 1$  es adecuada (ver figura 2.12), pues se obtienen soluciones con altos estrechamientos y escasa presencia de ruido. Esto se debe a que la regularización se adapta bien donde hay y no hay bandas. Las desconvoluciones obtenidas del espectro en la figura 2.13 muestra los excelentes resultados de este regularizador (el parámetro de regularización se obtuvo a partir de  $\chi^2/N = 1$  para todas las desconvoluciones). Los estrechamientos conseguidos no son muy diferentes a los obtenidos con métodos lineales en condiciones de fuerte infradesconvolución, pero para infradesconvoluciones suaves y autodesconvolución los estrechamientos efectivos son sorprendentemente elevados. En sobredesconvolución estos altos estrechamientos llevan a la presencia de lóbulos negativos de enorme intensidad. A pesar de estos lóbulos intensos, los máximos siguen señalando de manera bastante precisa la localización y número de bandas. La gran intensidad de estos lóbulos permite detectar con facilidad cuándo nos encontramos en condiciones de sobredesconvolución.

Éste es, por lo tanto, el regularizador no-lineal más adecuado para realizar desconvoluciones sin restricción de signo y será el que utilizemos en adelante.

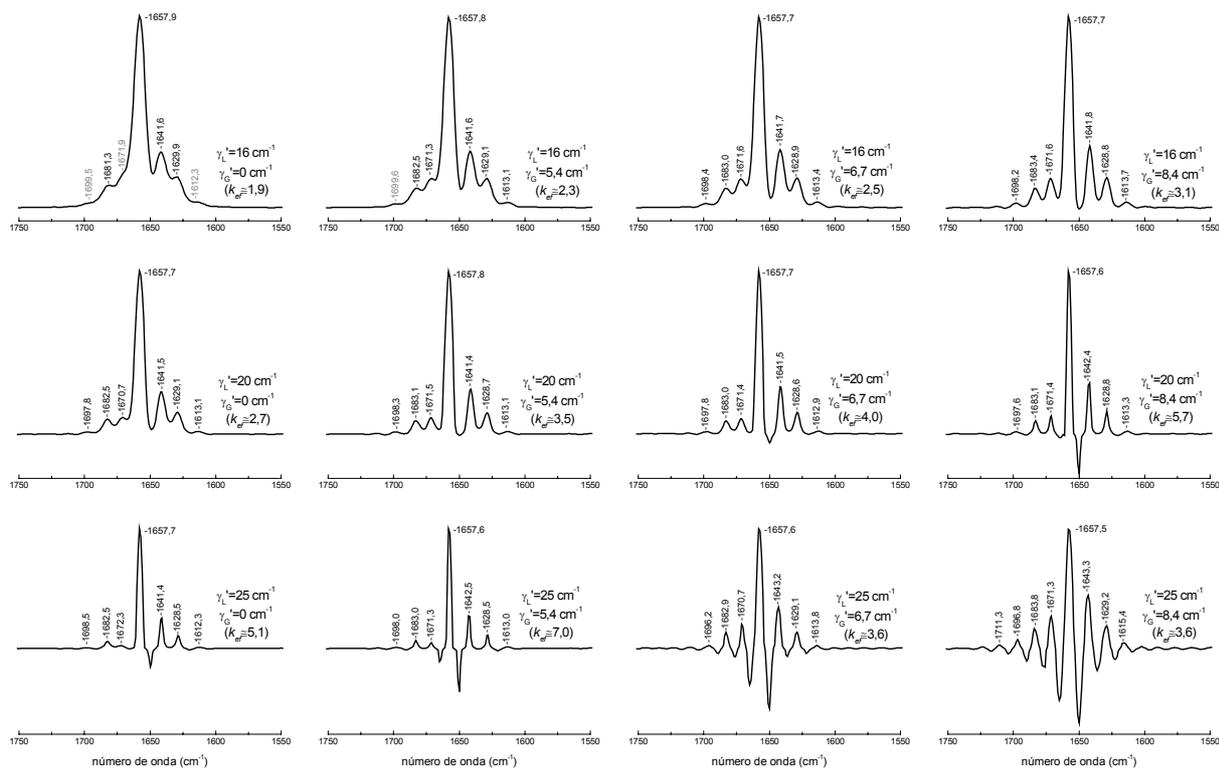
La figura 2.14 muestra los resultados al desconvolar el espectro de la figura 1.38A, el cual está compuesto por bandas Voigtianas. Los resultados se muestran para varias elecciones de la anchura



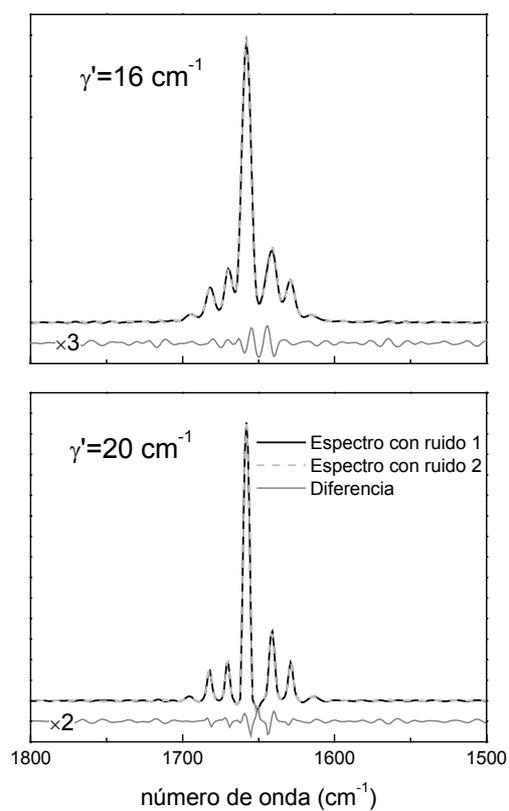
**Figura 2.13.** Desconvoluciones regularizadas por máxima entropía del espectro de la figura 1.14A. La expresión de la entropía corresponde a la  $S_2$  para soluciones sin restricción de signo. El parámetro de regularización se obtuvo con el criterio de la  $\chi^2$

Lorentziana y Gaussiana de las bandas. Los mejores resultados corresponden a la autodesconvolución, pues el estrechamiento efectivo conseguido es muy grande. Sin embargo, también otras situaciones permiten estrechar lo suficiente las bandas para su resolución, como por ejemplo ignorar el carácter Gaussiano de las bandas Voigtianas y desconvolar sólo el Lorentziano. A pesar de ello, incluir el carácter Gaussiano incrementa los estrechamientos conseguidos. Sólo la sobredesconvolución de una de las anchuras acompañada de la sobre o autodesconvolución de la otra genera soluciones de poca utilidad, aunque fácilmente reconocibles por sus intensos lóbulos negativos y por la dificultad de conseguir una solución que cumpla  $\chi^2/N = 1$ .

Respecto a la distribución del ruido en la solución, ésta se muestra en la figura 2.15. El ruido es mayor donde la señal es mayor, pero no es cero allá donde no hay señal. Por lo tanto, el ruido es visible en zonas libres de bandas. Esto puede servir de ayuda para detectar cuando las desconvoluciones están poco regularizadas.



**Figura 2.14.** Desconvoluciones regularizadas por máxima entropía del espectro de la figura 1.38A. La expresión de la entropía corresponde a la  $S_2$  para soluciones sin restricción de signo. El parámetro de regularización se obtuvo con el criterio de la  $\chi^2$ , excepto cuando la sobredesconvolución es excesiva.



**Figura 2.15.** Desconvoluciones por máxima entropía de dos espectros como el de la figura 1.14A pero con ruido diferente. La diferencia entre ambos representa cómo afecta el ruido del espectro a la desconvolución por máxima entropía utilizando la expresión  $S_2$  sin restricción de signo.

