

4.1.4.1. Exactitud en la obtención de parámetros

El primer paso para un ajuste con sentido es desarrollar un modelo adecuado. Ya hemos mostrado que es mucho más sencillo desarrollar modelos en el dominio de las distancias, y realizar la transformada de Fourier para obtener el modelo en el dominio de los números de onda. Para una banda Lorentziana, con parámetros v_0 , γ y A , desconvulada con parámetros γ' y k , utilizando un filtro $D(x,l)$ la expresión de la banda resultante será:

$$f(v) = \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} A \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times D(x,l) \times \exp(-i2\pi(v - v_0)x) dx \right\} \quad (4.18)$$

donde l es igual a $a \times k / \gamma'$ (a es una constante que depende de la expresión del filtro). Para los filtros continuos, como el Gaussiano, la integral irá de $-x_f$ a $+x_f$.

Esta integral puede tener, o no, solución analítica. Cuando la tiene, suele ser una expresión muy compleja. Además, las derivadas parciales de $f(v)$ respecto a los parámetros, requeridas tanto para obtener el mínimo de χ^2 como los errores estándares asintóticos, serán todavía más complejas. Estas dificultades se pueden superar resolviendo numéricamente la integral de la ecuación 4.18, que no es sino una transformada de Fourier. Además, a partir de esta expresión podemos determinar las derivadas parciales de $f(v)$ respecto a los parámetros de manera general:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v)}{\partial v_0} &= \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} A(i2\pi x) \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times D(x,l) \times \exp(-i2\pi(v - v_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(v)}{\partial \gamma} &= \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} A(-\pi|x|) \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times D(x,l) \times \exp(-i2\pi(v - v_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(v)}{\partial A} &= \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times D(x,l) \times \exp(-i2\pi(v - v_0)x) dx \right\} \end{aligned} \quad (4.19)$$

A. Filtro Bessel

Para un filtro Bessel, la expresión de una Lorentziana desconvulada se obtendrá sustituyendo la expresión del filtro en la ecuación 4.18, y será:

$$f(v) = \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} A \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times \left(1 - \left(\frac{x}{l} \right)^2 \right)^2 \times \exp(-i2\pi(v - v_0)x) dx \right\} \quad (4.20)$$

Esta integral puede resolverse analíticamente:

$$\begin{aligned} f(v) &= \frac{A_i \exp(-\pi l \Delta \gamma)}{\pi^5 l^4 (\Delta \gamma^2 + 4 \Delta v^2)^5} \left[\text{sen}(2\pi l \Delta v) 16 \Delta v (\pi^2 l^2 (\Delta \gamma^2 + 4 \Delta v^2))^2 (3 \Delta \gamma^2 - 4 \Delta v^2) + \right. \\ &+ 12 \pi l \Delta \gamma (\Delta \gamma^2 - 4 \Delta v^2) (\Delta \gamma^2 + 4 \Delta v^2) + 3 (5 \Delta \gamma^4 - 40 \Delta v^2 \Delta \gamma^2 + 16 \Delta v^4) - \\ &- \cos(2\pi l \Delta v) 8 (\pi^2 l^2 \Delta \gamma (\Delta \gamma^2 - 12 \Delta v^2) (\Delta \gamma^2 + 4 \Delta v^2))^2 + \\ &\left. + 3 \pi l (\Delta \gamma^2 + 4 \Delta v^2) (\Delta \gamma^4 - 24 \Delta v^2 \Delta \gamma^2 + 16 \Delta v^4) + 38 (\Delta \gamma^4 - 40 \Delta v^2 \Delta \gamma^2 + 80 \Delta v^4) \right] \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde $\Delta\gamma = \gamma - \gamma'$, $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ y $l = 0,9521k/\gamma'$. Esta ecuación es bastante compleja, y por lo tanto utilizaremos como modelo y obtendremos las derivadas parciales directamente resolviendo numéricamente las expresiones integrales 4.20 y 4.21.

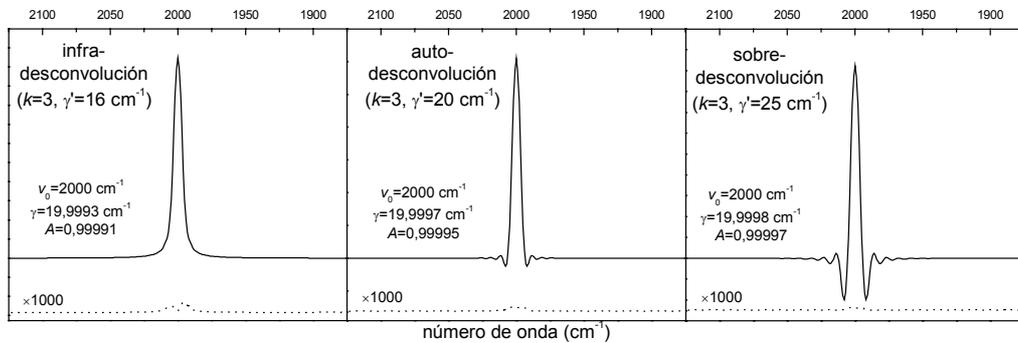


Figura 4.9. Una Lorentziana de 20 cm^{-1} desconvulada utilizando un filtro Bessel, y ajustada utilizando como modelo una Lorentziana desconvulada utilizando un filtro Bessel.

Tomemos ahora la Lorentziana presentada como ejemplo. Esta Lorentziana fue desconvulada con $k = 3$, tres anchuras diferentes $\gamma' = 16, 20$ y 25 cm^{-1} y un filtro Bessel. La figura 4.9 muestra las desconvoluciones, junto con los parámetros de la banda obtenidos y el residual del ajuste. Se observa que el ajuste permite obtener con gran exactitud los parámetros de la banda, independientemente de si la banda ha sido infra, auto o sobredesconvulada. Por lo tanto es posible desmentir las afirmaciones que sólo las bandas autodesconvuladas pueden ser ajustadas de manera fiable. Como se verá más adelante esta creencia está justificada si las bandas se ajustan con un modelo esencialmente incorrecto.

B. Filtro Blackmann-Harris-Lórenz

Para el filtro BHL la expresión de la banda desconvulada será:

$$f(\nu) = \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} A \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times \left(0,411 + 0,5 \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right) + 0,089 \cos\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \quad (4.22)$$

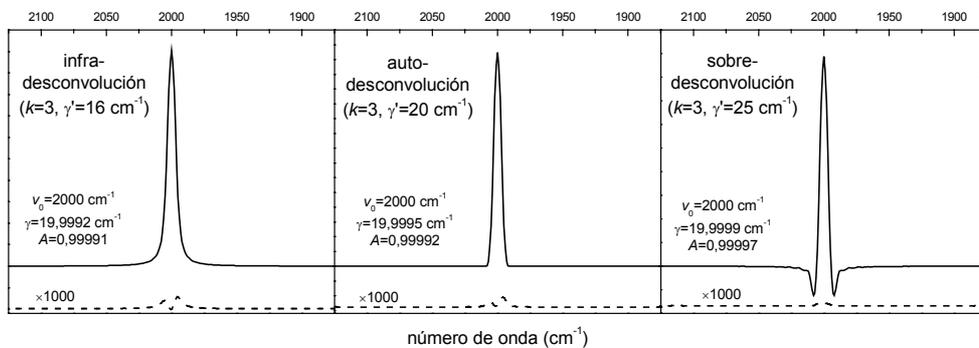


Figura 4.10. Una Lorentziana de 20 cm^{-1} desconvulada utilizando un filtro BHL, y ajustada utilizando como modelo una Lorentziana desconvulada utilizando un filtro BHL.

Esta integral tiene solución analítica, pero es extremadamente compleja.

La figura 4.10 muestra tres bandas desconvuladas con un filtro BHL. Estas bandas fueron ajustadas y los parámetros obtenidos en el ajuste se muestran también en la figura, junto con el residual del ajuste. Como para el filtro Bessel, observamos que a partir de las bandas desconvuladas podemos obtener valores muy exactos de la posición, anchura y área de la banda.

C. Filtro Gausiano

Finalmente consideraremos el uso del filtro Gausiano. Una Lorentziana desconvulada con este filtro vendrá dada por:

$$f(\nu) = \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A \exp(-\pi|x|(\gamma - \gamma')) \times \exp\left(-\left(\frac{\pi x}{2l\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \quad (4.23)$$

donde $l = k/\gamma'$. Esta integral no tiene solución analítica. Curiosamente la banda resultante sí tiene nombre. Esta integral representa la convolución de una banda Lorentziana y un perfil Gausiano, la cual es conocida como una banda Voigtiana. Este hecho tiene importancia, pues este tipo de banda está incluida en muchos programas comerciales de ajustes de bandas, y por lo tanto su uso es accesible a una gran parte de los usuarios potenciales del ajuste de espectros desconvulados. En el siguiente punto describiremos como aprovechar este hecho.

La figura 4.11 muestra los resultados de tres ajustes. De nuevo los parámetros de la banda se obtienen con gran exactitud, y la sobredesconvolución no presenta ningún problema.

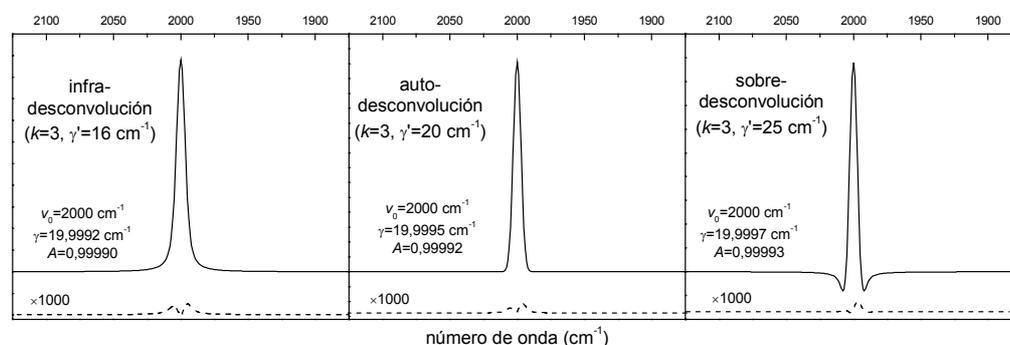


Figura 4.11. Una Lorentziana de 20 cm^{-1} desconvulada utilizando un filtro Gausiano, y ajustada utilizando como modelo una Lorentziana desconvulada utilizando un filtro Gausiano.

4.1.4.2. Uso de bandas Voigtianas como modelo general para ajustar bandas Lorentzianas desconvuladas

Para ajustar bandas Lorentzianas desconvuladas hemos de utilizar modelos de bandas que no están habitualmente incluidos en los programas de ajuste comerciales. Esto presenta una gran limitación para la

mayor parte de los usuarios. Para superarla, proponemos el uso de bandas Voigtianas como modelo general para ajustar bandas desconvuladas.

Recordemos que cuando el filtro utilizado para desconvolar es un filtro Gaussiano, la banda desconvulada viene descrita por una banda Voigtiana de anchura Lorentziana (γ_L) igual a $\gamma - \gamma'$ y anchura Gaussiana (γ_G) igual a k/γ' . Por lo tanto, para obtener los parámetros de la banda hemos de utilizar como modelo una banda Voigtiana. El ajuste se realizará fijando la anchura Gaussiana a k/γ' (depende sólo de los parámetros de desconvolución), y buscando el mínimo de χ^2 en función de ν_0 , γ_L y A . Una vez realizado el ajuste, la anchura Lorentziana de la banda original se obtendrá como $\gamma = \gamma_L + \gamma'$.

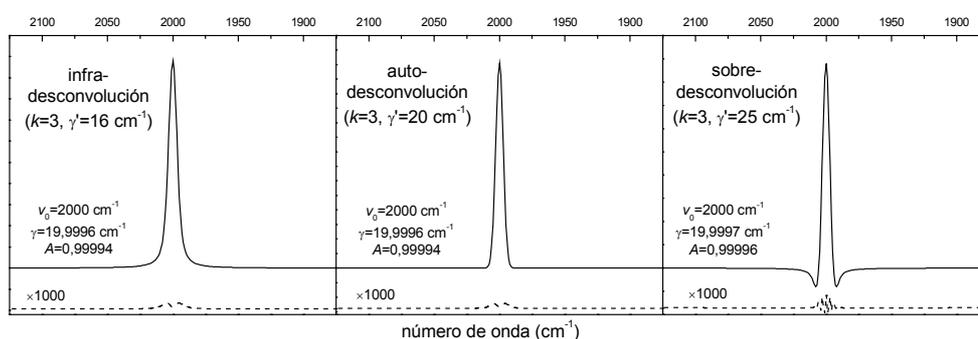


Figura 4.12. Una Lorentziana de 20 cm^{-1} desconvulada utilizando un filtro Gaussiano, y ajustada en el programa Origin, utilizando como modelo una Voigtiana de anchura Gaussiana fijada a γ'/k .

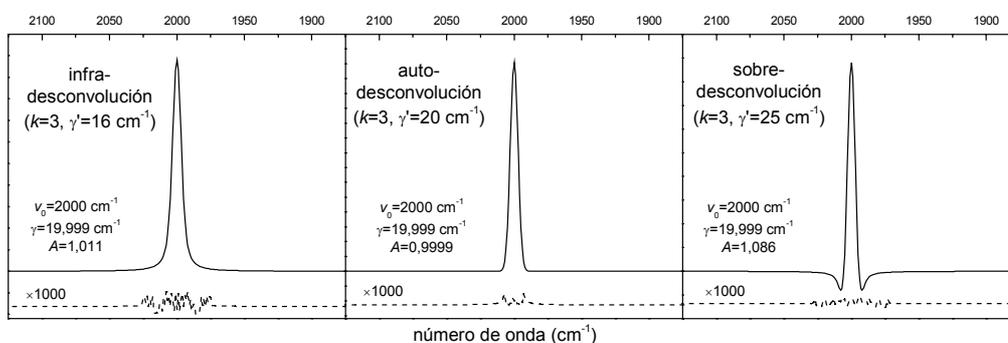


Figura 4.13. Una Lorentziana de 20 cm^{-1} desconvulada utilizando un filtro Gaussiano, y ajustada en el programa DATAFIT, utilizando como modelo una Voigtiana de anchura Gaussiana fijada a γ'/k .

Cuando el filtro es Gaussiano las bandas Voigtianas representan el modelo correcto, y por lo tanto su utilización nos dará los parámetros de la banda con gran exactitud. Esto, sin embargo, no es tan obvio como parece, pues las bandas Voigtianas se han de obtener numéricamente, y este paso puede realizarse mejor o peor dependiendo del programa utilizado. En nuestra unidad de investigación disponemos de tres programas de ajuste que ofrecen entre sus opciones ajustar bandas Voigtianas, los cuales hemos utilizado para ajustar una banda Lorentziana desconvulada.

Los resultados obtenidos con la aplicación de ajuste de bandas Voigtianas que incluye el programa Origin, se muestran en la Figura 4.12. Los resultados son excelentes. Los resultados obtenidos con la aplicación DATAFIT, implementado en el programa GRAMS, se muestran en la figura 4.13. Los resultados son buenos, aunque inferiores a los obtenidos con nuestro ajuste o a los del programa Origin. Finalmente utilizamos la aplicación CURVEFIT, que también funciona en programa GRAMS. Para las bandas infra y autodesconvoladas los resultados fueron semejantes a DATAFIT (no mostrado), pero fueron muy inexactos para la banda sobredesconvolada ($\gamma = 25,0 \text{ cm}^{-1}$, $A = 1,57$). Esto se debe a que CURVEFIT no permite que la anchura Lorentziana de una Voigtiana sea negativa, condición necesaria para ajustar bandas sobredesconvoladas. Por ello no es recomendable el uso de este programa (o de cualquier otro en el que se dé la misma limitación) si sospechamos que alguna banda esta sobredesconvolada.*

Con las bandas Voigtianas podemos ajustar Lorentzianas desconvoladas utilizando un filtro Gaussiano. Pero, ¿qué pasa si se quiere utilizar otro filtro en la desconvolución? Nosotros proponemos la utilización de la bandas Voigtianas como modelo general para bandas Lorentzianas desconvoladas, sobre la base de a similitud de una banda Gaussiana con la transformada de Fourier de los filtros normalmente utilizados al desconvolutar. Por ejemplo, la figura 4.14 muestra una banda Besseliana (transformada de Fourier de un filtro Bessel) de anchura γ . Esta banda se aproxima relativamente bien a una Gaussiana de anchura $0,936\gamma$.

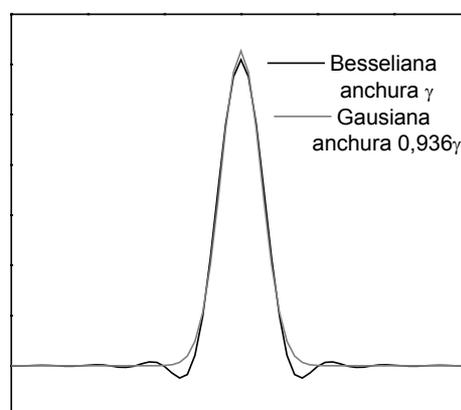


Figura 4.14. Semejanza de una banda Gaussiana y la transformada de Fourier de un filtro Bessel.

La figura 4.15 muestra los resultados al ajustar la banda Lorentziana desconvolada, utilizando un filtro Bessel, con una banda Voigtiana. El ajuste se realiza como ya hemos explicado, pero fijando la anchura Gaussiana a $\gamma_G = 0,936\gamma'/k$. Los valores de los parámetros obtenidos son aproximados, pero relativamente buenos para las bandas infra y autodesconvolada.

Para demostrar que las bandas Voigtianas son las bandas *comerciales* más adecuadas para ajustar bandas desconvoladas, ajustamos las bandas desconvoladas que se muestran en la figura 4.15 con bandas Lorentzianas, Gaussianas y Lorentzianas/Gaussianas mezcladas, las cuales han sido ampliamente utilizadas

* Si nos vemos forzados a utilizar este programa, u otro semejante, recomendamos el siguiente proceso: Realizar el ajuste. Si alguna banda muestra una anchura Lorentziana igual a cero fijar su valor y liberar su anchura Gaussiana, con la restricción $\gamma_G \leq \gamma'/k$. Repetir el ajuste. La anchura de la banda original se estima como $\gamma = k\gamma_G$, y el valor obtenido se puede utilizar para realizar una desconvolución libre de bandas sobredesconvoladas y repetir el ajuste.

en la literatura (sobre todo las dos primeras) para este fin (ver punto 4 de la introducción). La primera limitación de estas bandas es que no nos dan la anchura de la banda original, sólo su posición y su área. Además, las bandas Lorentzianas/Gaussianas mezcladas contienen cuatro parámetros ajustables en vez de tres. Este parámetro extra puede representar un problema cuando intentemos ajustar bandas solapadas.

En todas las condiciones, la posición de la banda fue determinada con exactitud. Respecto al área, con la banda Lorentziana las áreas obtenidas fueron de 1,10, 1,31 y 1,78 para infra, auto y sobredesconvolución. Para la Gaussiana las áreas fueron de 0,85, 1,04 y 1,51. Para la Lorentziana/Gaussiana mezclada las áreas obtenidas fueron 0,99, 0,93 y 0,70. Recordemos que para la banda Voigtiana las áreas fueron de 0,99, 1,02 y 1,15. Por lo tanto, el uso de bandas Voigtianas es más exacto y con mayor rango de aplicación que las bandas *comerciales* utilizadas hasta la fecha, las cuales parecen sólo apropiadas en casos concretos.

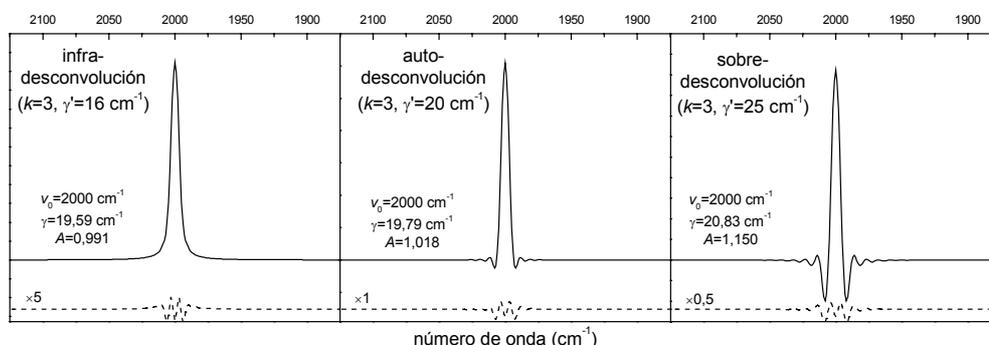


Figura 4.15. Una Lorentziana de 20 cm⁻¹ desconvulada utilizando un filtro Bessel, y ajustada utilizando como modelo una Voigtiana de anchura Gaussiana fijada a $0,936\gamma'/k$.

Respecto a una banda de anchura γ correspondiente a un filtro BHL, ésta se aproxima bien a una banda Gaussiana de anchura $0,974\gamma$ (no mostrado). Los resultados de ajustar con bandas Voigtianas las desconvoluciones realizadas con este filtro se muestran en la figura 4.16.

Considerando una banda Voigtiana un buen modelo para ajustar bandas Lorentzianas desconvuladas, se está ahora en situación de justificar mejor en qué condiciones podemos utilizar bandas Gaussianas o Lorentzianas para ajustar espectros desconvulados. Si todas las bandas han sido autodesconvuladas, el modelo adecuado son bandas Voigtiana sin anchura Lorentziana ($\gamma - \gamma' = 0$), es decir, bandas Gaussianas de anchura γ'/k . La utilización de bandas Gaussianas en el ajuste será aproximadamente correcto cuando la anchura Lorentziana sea mucho menor que la anchura Gaussiana, es decir, cuando $|\gamma - \gamma'| \ll \gamma'/k$. * Esta situación se cumple cuando trabajamos cerca de la condición de autodesconvolución con bajos factores de estrechamiento. Por otra parte, si todas las bandas han sido infradesconvuladas con factores de

* Esta condición equivale a que el parámetro deforma de las bandas desconvuladas, S , sea aproximadamente 0 (ver ecuación 1.13).

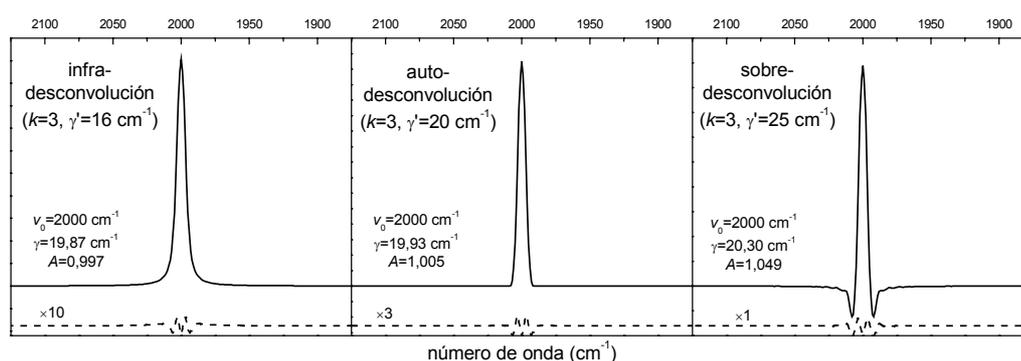


Figura 4.16. Una Lorentziana de 20 cm^{-1} desconvulada utilizando un filtro BHL, y ajustada utilizando como modelo una Voigtiana de anchura Gaussiana fijada a $0,974\gamma'/k$.

estrechamiento altos, tal que $(\gamma - \gamma') \gg \gamma^2/k$, el carácter Gaussiano de las bandas Voigtianas es despreciable, y pueden aproximarse a bandas Lorentzianas.*

4.1.3.2. Precisión de los parámetros obtenidos en presencia de ruido

Tomemos nuevamente el espectro a 2 cm^{-1} de resolución compuesto por una banda Lorentziana de anchura 20 cm^{-1} no apodizada, con relación S/R de 1000. Una vez desconvulada y ajustada, deseamos saber la precisión que tendrán los parámetros obtenidos.

Consideremos en primer lugar la desconvolución con el filtro Bessel. Las precisiones obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo se muestran en la figura 4.17, para la posición, anchura y área en función de k y el factor de desconvolución $f = \gamma/\gamma'$. La primera observación es que la precisión disminuye a medida que la k aumenta (para valores de k mayores de uno). La segunda observación interesante, es que la autodesconvolución no es, en ningún caso, la condición que permite obtener la mayor precisión en los parámetros para una misma k . Por lo tanto, a primera vista, la autodesconvolución no parece tener ninguna propiedad especial que la haga superior para el ajuste de bandas que otras condiciones. En general la infradesconvolución es la condición en la que se obtienen mayores precisiones. La tercera observación importante es que las precisiones obtenidas a partir de espectros desconvulados, son siempre menores de las que obtendríamos para el espectro original, siendo la diferencia mayor al aumentar la k . Este resultado ha de interpretarse como una degradación de la información del espectro desconvulado, degradación que aumenta con la k . Por lo tanto, para una mayor precisión es más conveniente ajustar el espectro original. Como hemos indicado en el punto 4 de la introducción y como veremos más adelante, en condiciones habituales de trabajo otros factores son importantes aparte de la precisión obtenible, haciendo el ajuste de espectros desconvulados mucho más aconsejable.

* Esta condición equivale a un valor de $S \gg 0$.

La figura 4.18 muestra los histogramas de las 10^4 simulaciones para $\gamma' = 25 \text{ cm}^{-1}$ y $k = 3$. La distribución de los parámetros se ajusta bien a una distribución normal centrada en los valores correctos de los parámetros. El histograma de $\chi^2/(N-M)$ se aleja algo de una distribución normal. La media aparece próxima a uno, como es de esperar, mientras que la desviación estándar es de 0,20, alejándose mucho del

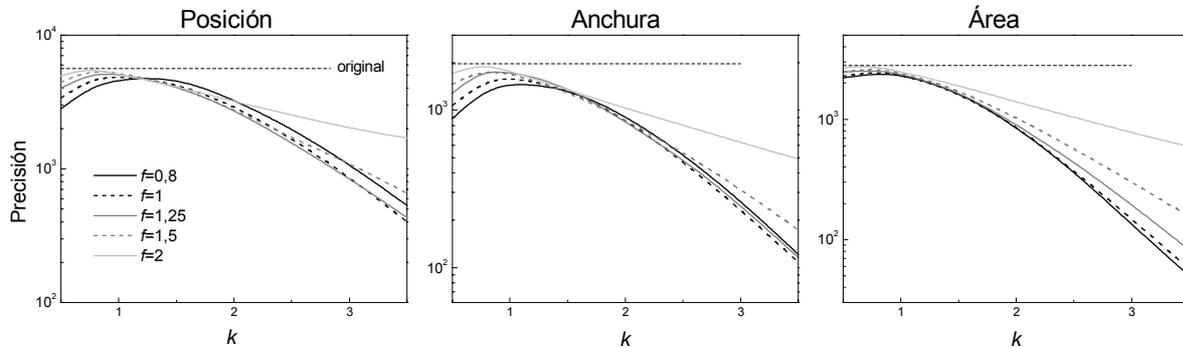


Figura 4.17. Precisión obtenible al ajustar una banda Lorentziana de anchura 20 cm^{-1} desconvulada (utilizando un filtro Bessel), que inicialmente tenía una relación señal/ruido de 1000 y una resolución de 2 cm^{-1} . Las precisiones se obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo. Se ha señalado la precisión que se obtendría ajustando el espectro original.

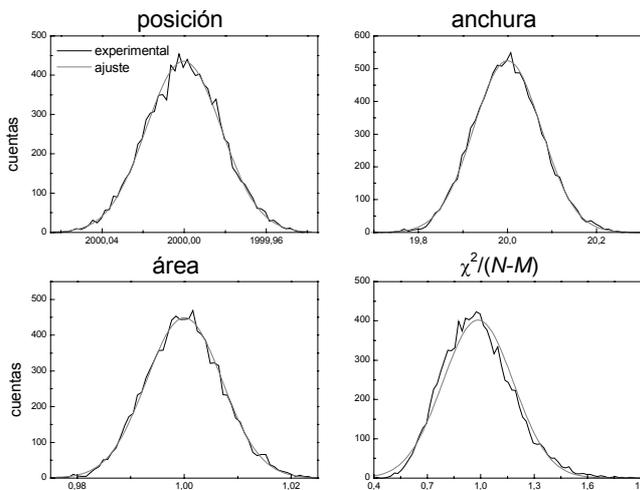


Figura 4.18. Histogramas de los parámetros obtenidos en el ajuste de una banda Lorentziana de anchura 20 cm^{-1} (con relación S/R = 1000 y 2 cm^{-1} de resolución) desconvulada con parámetros: $\gamma' = 25 \text{ cm}^{-1}$, $k = 3$ y un filtro Bessel. Estas distribuciones se obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo. Las distribuciones se ajustaron bien a una distribución normal. Se incluye también la distribución de $\chi^2/(N-M)$.

valor esperado (0,058). Teniendo en cuenta que la desconvolución reduce el número de puntos independientes, calcularíamos una desviación estándar de 0,12, más cercana al valor obtenido, aunque no suficientemente. Esto hace que el valor de $\chi^2/(N-M)$ no sea adecuado para rechazar un modelo basándose en la desviación estándar del residual del ajuste.

Posteriormente, determinamos las precisiones a partir de los errores asintóticos, obtenidos como:

$$\sigma(a_i) = \sigma_v' \sqrt{\frac{(\mathbf{H}^{-1})_{ii}}{2l \times res_d}} = \sigma_v' \sqrt{\frac{\gamma'(\mathbf{H}^{-1})_{ii}}{2a \times k \times res_d}} \quad (4.24)$$

donde σ_v' es la desviación estándar del ruido en el espectro desconvulada y a vale 0,9521 para el filtro Bessel. La desviación estándar del ruido

en el espectro desconvulrado puede determinarse experimentalmente, o obtenerse a partir de la desviación estándar del ruido en el espectro original, σ_v , como (ver Apéndice 4):

$$\sigma_{v'} = \sigma_v \sqrt{\frac{\int_0^l (\exp(\pi\gamma'x) \times D(x,l))^2 dx}{\int_0^{x_f} R(x, x_f)^2 dx}} \quad (4.25)$$

donde $D(x)$ es la expresión del filtro, que en este caso será la del filtro Bessel, y $R(x)$ es la función de apodización, en este caso una apodización Caja.

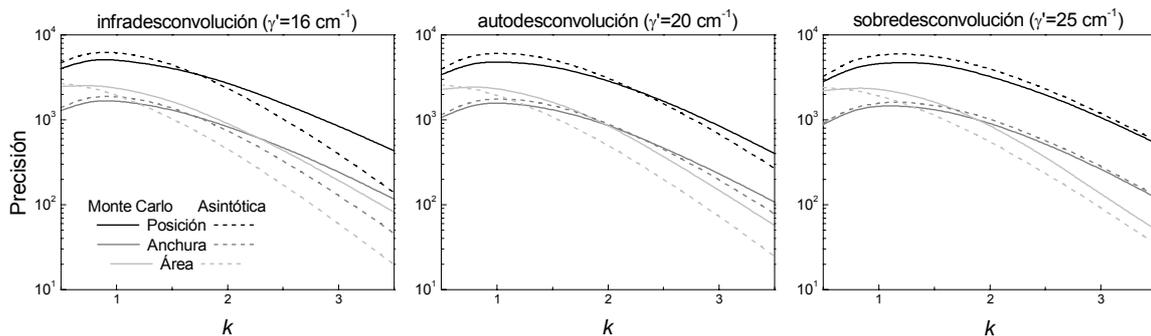


Figura 4.19. Comparación de las precisiones de Monte Carlo y las asintóticas para el ajuste de una banda Lorentziana ruidosa desconvulrada utilizando un filtro Bessel. La banda Lorentziana inicial tenía una anchura de 20 cm⁻¹, una resolución de 2 cm⁻¹ y una relación señal/ruido de 1000.

La figura 4.19 compara los errores asintóticos con los obtenidos mediante las simulaciones de Monte Carlo. Se observa que, en general, los errores asintóticos tienden a infraestimar la precisión (sobrestiman el error). Esta infraestimación aumenta con la k y con la infradesconvolución, aunque difiere entre los parámetros (posición, anchura y área). Para la posición, los errores asintóticos son aproximadamente fiables, excepto a valores de k altos y condiciones de infradesconvolución, donde infraestiman la precisión. Para la anchura, los errores asintóticos muestran buena concordancia con los de Monte Carlo en todas las condiciones. Para el área, sin embargo, los errores asintóticos infraestiman la precisión en todas las condiciones. Esto representa un pequeño problema, pues éste es el parámetro para el que normalmente nos interesa más tener una estimación de la precisión.

4.2. Bandas Lorentzianas solapadas

Como muestra del ajuste de bandas solapadas, se creó un espectro sintético con siete bandas Lorentzianas, a una resolución nominal de 2 cm⁻¹. Este espectro, con sus bandas componentes, se muestra en la figura 4.20. Ya que intentamos reproducir condiciones reales, el espectro fue apodizado con una función Triángulo. Las posiciones, anchuras y áreas relativas de las bandas (ver tabla 4.1) están basadas

en la amida I de un espectro del transportador ADP/ATP, donde, además, se ha incluido la banda de tirosina a 1614 cm^{-1} (Lórenz et al., 2001)

La exactitud de los diferentes ajustes que realicemos, la cuantificaremos mediante la función RMC , raíz cuadrada de la media de las diferencias cuadráticas entre los parámetros verdaderos de las bandas y los calculados mediante el ajuste:

$$RMC(pb) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (pb_i^{ver} - pb_i^{cal})^2} \quad (4.26)$$

donde n es el número de bandas y pb es el parámetro que estamos considerando. El valor de RMC nos da

un número que puede interpretarse como el error medio cometido en el ajuste para la estimación del parámetro pb .

El ajuste del espectro original con siete bandas Lorentzianas puras y una línea base se presenta en la figura 4.21A y los parámetros obtenidos en la tabla 4.1. Éstos muestran una RMC de $0,029 \text{ cm}^{-1}$ para la posición, $0,72 \text{ cm}^{-1}$ para la anchura y $0,18\%$ para el área. Estos errores tienen su origen en que el espectro

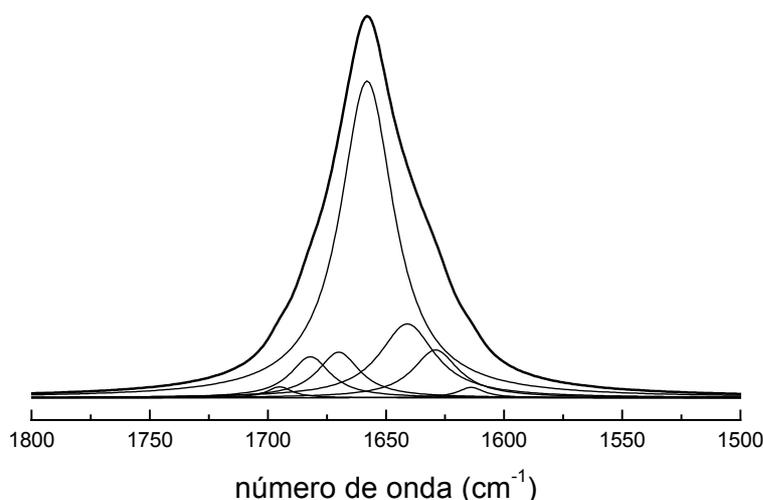


Figura 4.20. Espectro sintético compuesto por siete bandas Lorentzianas. Los parámetros de las bandas se muestran en la tabla 4.1. Posteriormente este espectro fue apodizado con una función Triángulo para una resolución de 2 cm^{-1} .
sintético no se compone de bandas Lorentzianas puras sino de bandas Lorentzianas apodizadas con una función Triángulo.

4.2.1. Obtención de los parámetros

4.2.1.1. Mínimos locales y mínimo global de χ^2

Hemos de recordar que la solución del ajuste de bandas se obtiene buscando un mínimo en χ^2 y éste no es necesariamente único cuando se ajustan funciones no-lineales (Press et al., 1992 cap. 10 y 15). Por lo tanto, habrá varias soluciones posibles, aunque sólo una será adecuada, la que corresponde al mínimo global de χ^2 . Llegar al mínimo global requiere empezar el ajuste en una situación en que el algoritmo de minimización de χ^2 nos lleve hasta él, lo que se puede conseguir empezando el ajuste con unos valores iniciales relativamente próximos a la solución correcta. Para el problema del ajuste de siete bandas

Lorentzianas más una línea base, las dimensiones de χ^2 son 22, y por lo tanto hemos de dar valores iniciales a estos 22 parámetros para llegar a una solución. Si queremos asegurarnos que hemos encontrado la solución correcta (localizado el mínimo global de χ^2), tendremos que realizar el ajuste con toda una batería de valores iniciales de los parámetros.

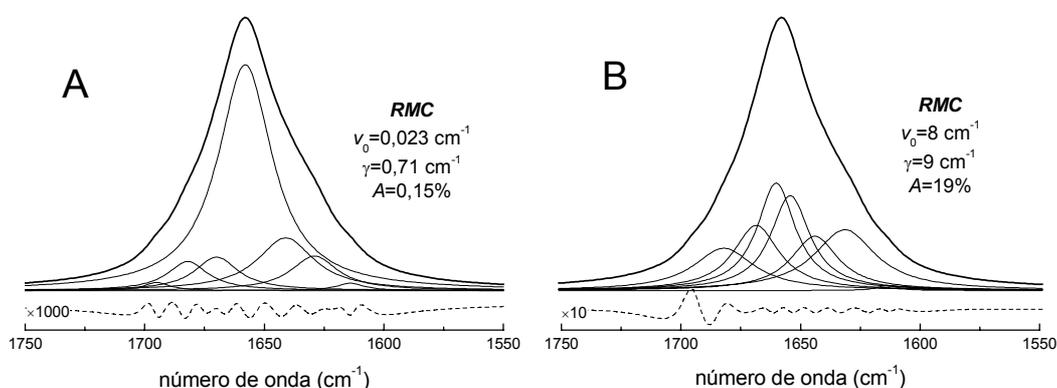


Figura 4.21. Ajuste del espectro sintético de la figura 4.20. (A) Ajuste obtenido correspondiente al mínimo de χ^2 . Los parámetros de las bandas originales se obtienen con un error pequeño. (B) Ajuste obtenido correspondiente a un mínimo local de χ^2 . Los parámetros obtenidos son muy malos.

En el ajuste anterior (figura 4.21A) se utilizaron valores iniciales de los parámetros muy cercanos a la solución, pero cuando ésta no se conoce es difícil asegurar que hemos encontrado el mínimo global. Para estimar cuanto de cercanos han de estar los valores iniciales de los parámetros de los correctos para obtener el mínimo global, se realizaron 512 ajustes con valores iniciales de los parámetros generados al azar entre $[\nu_0-5, \nu_0+5]$, $[\gamma/2, \gamma \times 2]$ y $[A/2, A \times 2]$, siendo ν_0 , γ y A los parámetros verdaderos de las distintas bandas. Esta elección intenta reproducir un desconocimiento realista sobre los parámetros de las bandas que componen el espectro. A pesar de tan diversos inicios, el 86% de los ajustes terminaron en el mínimo global. El resto de los ajustes

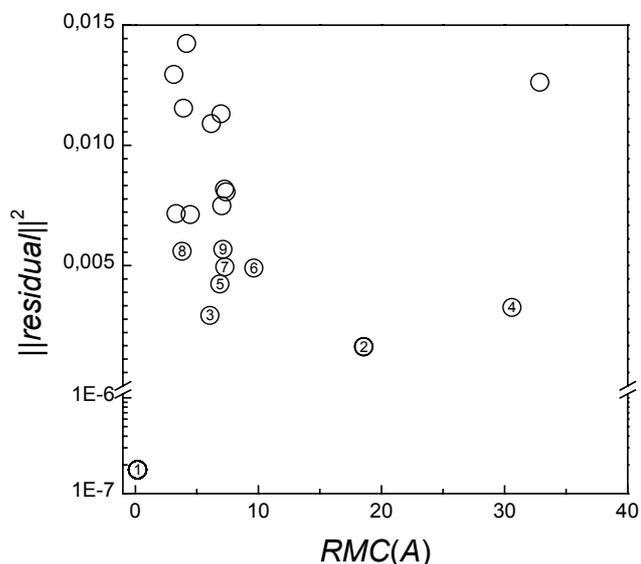


Figura 4.22. Localización de los mínimos de χ^2 para el ajuste del espectro de la figura 4.20. Estos mínimos se han caracterizado por el residual del ajuste que produce y por el error cometido en la obtención del área de las bandas. Los mínimos se han numerado en orden ascendente. El número 1 corresponde al mínimo global.

terminaron en mínimos locales. Las diferentes soluciones encontradas vienen caracterizadas por el cuadrado de la segunda norma del residual* (relacionada con χ^2), que nos informa cuánto se parece el ajuste al espectro, y por la *RMC* de los diferentes parámetros, que nos informa cuánto se asemejan los parámetros estimados a los reales. La figura 4.22 representa el cuadrado de la segunda norma del residual frente a la *RMC* del área para las diferentes soluciones. Las nueve soluciones con menor residual han sido numeradas. La solución 1 es el mínimo global y corresponde a la solución con menor *RMC* (la más correcta) que es la representada en la figura 4.21A. Las siguientes soluciones muestran un residual y una *RMC* bastantes veces superior. La solución 2 se muestra en la figura 4.21B. Ésta es la solución con un residual menor después de la solución correcta. Se observa que los parámetros de las bandas tienen muy poca relación con los reales. Este hecho muestra lo importante que es obtener el mínimo global, pues las soluciones de los mínimos locales aunque puedan ajustar más o menos los datos, pueden mostrar una distribución de las bandas muy diferentes a la verdadera. Esto, finalmente, nos puede llevar a una interpretación errónea de los datos.

Para aumentar la seguridad de encontrar el mínimo global en el ajuste, se probó el siguiente método: supongamos que obtenemos una buena estimación de la posición de las bandas, buscando los máximos o hombros en un espectro des-

convulado (error $\approx \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$). Realizamos un primer ajuste con la posición fijada y al resto de los parámetros de les da un valor inicial aleatorio, como anteriormente. Una vez llegamos a un mínimo, las posiciones se dejan libres y buscamos un nuevo mínimo. Este proceso se repitió 512 veces con diferentes valores de los parámetros iniciales, y en el 99,4% de los casos se obtuvo el mínimo global. Por lo tanto, para prácticamente asegurar la convergencia al mínimo global

Original			Ajustado		
Posición	Anchura	Área	Posición	Anchura	Área
1695	12	1	1694,98	12,7	1,01
1682	20	6	1682,04	20,5	5,88
1670	21	7	1669,98	22,0	7,30
1658	27	62	1657,98	27,6	61,83
1641	28	15	1641,03	28,6	14,90
1629	23	8	1629,02	23,7	8,09
1614	13	1	1614,00	13,6	0,99

Tabla 4.1. (Original) Parámetros de las bandas de la figura 4.20.

Infradesconvulado			Sobredesconvulado		
Posición	Anchura	Área	Posición	Anchura	Área
1695,00	12,00	1,00	1695,00	12,01	1,00
1682,00	20,00	6,00	1682,00	20,00	6,00
1670,00	21,00	7,00	1670,00	21,00	7,01
1658,00	27,00	61,99	1658,00	27,00	61,97
1641,00	28,01	15,01	1641,00	28,02	15,02
1629,00	23,00	8,00	1629,00	23,00	8,00
1614,00	13,00	1,00	1614,00	13,01	1,00

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos ajustando el espectro 4.23.

* La norma p de un vector \mathbf{a} con n elementos, se define como: $\left(|a_1|^p + |a_2|^p + \dots + |a_n|^p\right)^{1/n}$

es suficiente con utilizar las posiciones de las bandas que se observan en un espectro desconvuldo y un valor poco más que razonable para los otros parámetros.

4.2.1.2. Ajuste del espectro desconvuldo

En la figura 4.23 se muestra el espectro desconvuldo con $k = 2,5$ y un filtro Gaussiano. El espectro de la figura 4.23A se desconvuló con $\gamma' = 12 \text{ cm}^{-1}$, con lo cual todas las bandas aparecen infradesconvuldas, excepto una que está autodesconvulada. El espectro de la figura 4.23B se desconvuló con $\gamma' = 28 \text{ cm}^{-1}$,

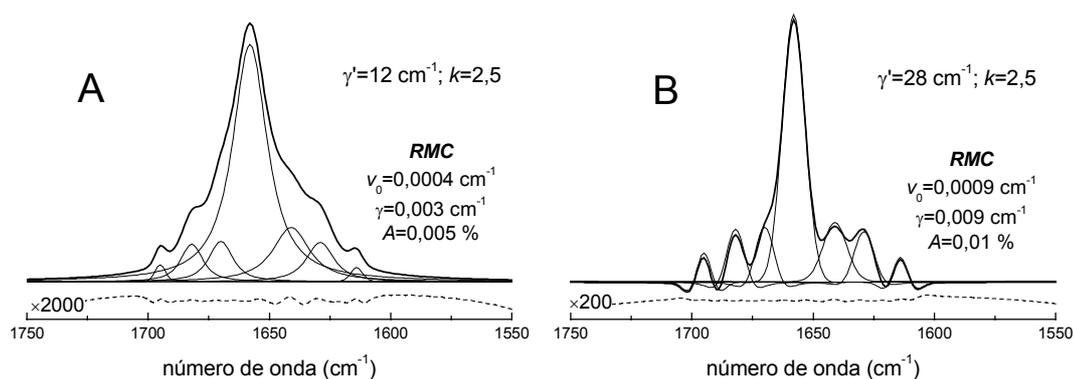


Figura 4.23. Desconvoluciones del espectro de la figura 4.20 utilizando un filtro Gaussiano. (A) Ajuste a un espectro desconvuldo donde todas las bandas, menos una, se han infradesconvuldo. (B) Ajuste a un espectro desconvuldo donde todas las bandas, menos una, se han sobredesconvuldo.

por lo que todas las bandas excepto una están sobredesconvuladas. Estos espectros se ajustaron con bandas Lorentzianas apodizadas desconvuldas utilizando un filtro Gaussiano. Los resultados se muestran en la figura 4.23 y en la tabla 4.2, donde se puede observar que los parámetros se estiman con muy buena exactitud, mostrando una baja *RMC* para los diferentes parámetros.

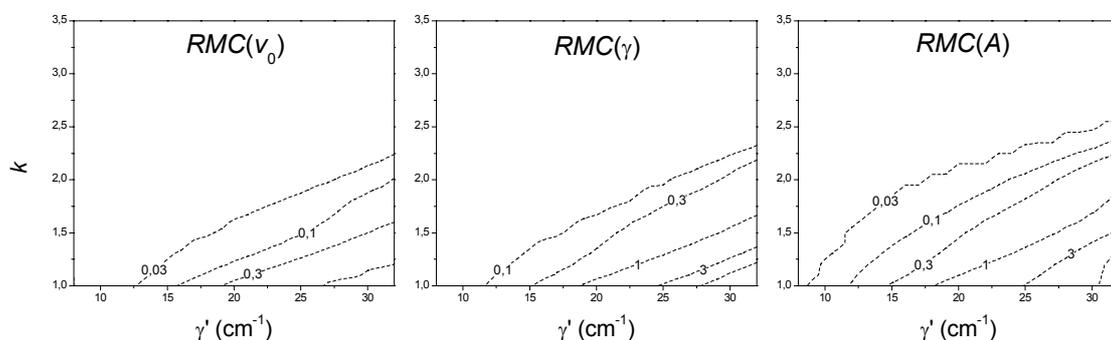


Figura 4.24. Se muestra el error cometido en la obtención de los parámetros de la figura 4.20 al ajustar el espectro desconvuldo, en función de los parámetros de desconvolución utilizados (para un filtro Gaussiano).

Dado que utilizamos un modelo correcto, parece lógico que los parámetros de las bandas se obtengan con baja *RMC*. Sin embargo, hemos de recordar que tanto la desconvolución, como las bandas ajustadas, se obtienen numéricamente y por lo tanto los resultados están sujetos a las limitaciones del cálculo (principalmente errores por redondeo). Además, el espectro sintético está truncado, lo cual produce distorsiones en la desconvolución. Todos estos errores afectarán al resultado final del ajuste.

La figura 4.24 muestra la *RMC* para los tres parámetros de las bandas en función de γ' y k , cuando el espectro se desconvulva utilizando el filtro Gaussiano. Esta figura permite ver que para algunas combinaciones de parámetros de desconvolución, el ajuste produce malos resultados, con altos valores de *RMC*. Para obtener valores de los parámetros bastante exactos es recomendable, como regla general,

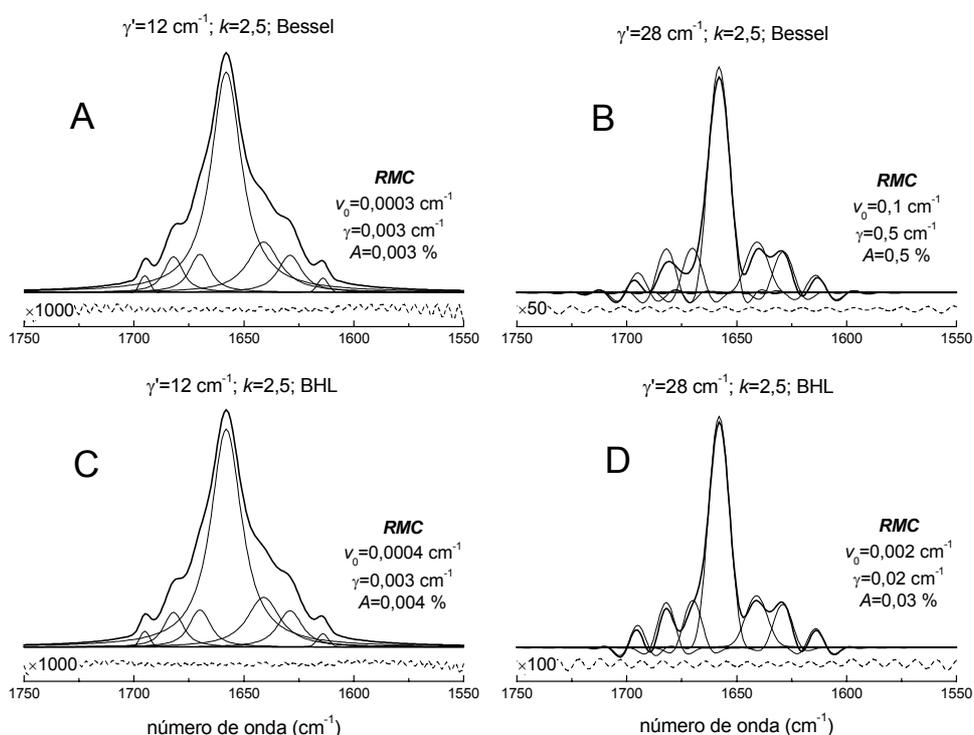


Figura 4.25. Desconvoluciones del espectro de la figura 4.20 para diferentes filtros y parámetros de desconvolución.

ajustar espectros desconvulados que cumplan que $\gamma'/k < \Delta$, donde Δ es la distancia menor entre dos bandas (en este caso 12 cm^{-1}).^{*} Para exactitudes menores, pero aún aceptables, la condición será $\gamma'/k < 1,5\Delta$.

La figura 4.25 muestra espectros desconvulados con filtros Bessel y BHL, junto con sus ajustes y su *RMC*. Los parámetros de las bandas se obtienen con una buena exactitud.

^{*} Este criterio equivale a que la resolución nominal en el espectro desconvuldo sea menor que la separación de las bandas ajustadas.

4.2.2. Efecto de errores en el planteamiento del modelo sobre los valores de los parámetros obtenidos

Hemos podido comprobar que utilizando un modelo correcto, o prácticamente correcto, y en ausencia de ruido, los parámetros de las bandas se obtienen con una muy buena exactitud, lo cual es lógico y esperable. En condiciones reales uno ha de considerar la posibilidad que el modelo utilizado no sea completamente correcto. Esta situación se da, por ejemplo, cuando el espectro presenta una línea base cuya forma no se incluye en el ajuste, cuando existen contribuciones en la zona ajustada de bandas centradas fuera del intervalo ajustado, cuando la forma de las bandas en el espectro difiere de la forma de las bandas que ajustamos, o cuando el número de bandas utilizado en el ajuste no concuerda con el número real de bandas. La existencia de estos errores en el modelo tiene como consecuencia que, en el ajuste, los parámetros obtenidos no concuerden con los reales, incluso en ausencia de ruido.

A continuación demostraremos, desde un punto de vista teórico, cómo estos errores en los parámetros serán, en ciertas circunstancias, menores cuando ajustamos espectros desconvulados.

4.2.2.1. Condicionamiento del ajuste

El método del ajuste de bandas conduce a la necesidad de resolver un sistema no lineal, en el que buscamos los parámetros $a_1 \dots a_M$ (la solución) que minimizan la expresión:

$$\|y(v) - f(v; a_1 \dots a_M)\|^2 \quad (4.27)$$

donde $y(v)$ son los datos experimentales y $f(v)$ los ajustados.

Este problema de minimización se puede linealizar mediante una serie de Taylor de grado uno del modelo alrededor de la solución correcta, dada por los parámetros $\hat{a}_1 \dots \hat{a}_M$:

$$f(v; a_1 \dots a_M) \approx f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M) + \sum_{i=1}^M (a_i - \hat{a}_i) \frac{\partial f(\hat{a}_1 \dots \hat{a}_M)}{\partial a_i} \quad (4.28)$$

La solución del ajuste, \mathbf{a} , se puede expresar ahora matricialmente como:

$$\mathbf{a} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{b} \quad (4.29)$$

donde:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M)}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M)}{\partial a_M} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_M \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} y(v) - f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M) + \sum_{i=1}^M \hat{a}_i \frac{\partial f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M)}{\partial a_i} \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

Si el modelo utilizado es incorrecto pero lo consideramos correcto, será equivalente a la presencia de errores en los datos, $\varepsilon(v)$, dados por:

$$\varepsilon(v) = y(v) - f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M) \quad (4.31)$$

La sensibilidad de $\hat{\mathbf{a}}$, los parámetros reales, a errores en \mathbf{b} (causados por un modelo incorrecto) se puede medir por el error relativo de \mathbf{a} , los parámetros obtenidos en el ajuste. El error relativo de \mathbf{a} puede estimarse como (Hansen, 2000):

$$Er(\mathbf{a}) = \frac{\|\hat{\mathbf{a}} - \mathbf{a}\|}{\|\mathbf{a}\|} \leq \text{cond}(\mathbf{A}) \frac{\|\boldsymbol{\varepsilon}\|}{\|\mathbf{b} - \boldsymbol{\varepsilon}\|} \approx \text{cond}(\mathbf{A}) \frac{\|\boldsymbol{\varepsilon}\|}{\|\mathbf{c} - \boldsymbol{\varepsilon}\|} \quad (4.32)$$

donde hemos supuesto que en la solución, el ajuste genera un residual de pequeña magnitud, y por lo tanto:

$$\mathbf{c} = \left[\sum_{i=1}^M \hat{a}_i \frac{\partial f(v; \hat{a}_1 \dots \hat{a}_M)}{\partial a_i} \right] \approx \mathbf{b} \quad (4.33)$$

y $\text{cond}(\mathbf{A})$ es el número de condicionamiento de la matriz \mathbf{A} . Por lo tanto la sensibilidad del ajuste estará relacionada con el condicionamiento de la matriz \mathbf{A} , y con la magnitud de los errores, $\boldsymbol{\varepsilon}$, respecto a la magnitud de \mathbf{c} .

El ajuste del espectro desconvuldo será más robusto que el ajuste del espectro original cuando la siguiente relación es menor que uno:

$$\frac{Er(\mathbf{a}')}{Er(\mathbf{a})} \approx \frac{\text{cond}(\mathbf{A}')}{\text{cond}(\mathbf{A})} \times \frac{\|\mathbf{c} - \boldsymbol{\varepsilon}\|}{\|\mathbf{c}' - \boldsymbol{\varepsilon}\|} \approx \frac{\text{cond}(\mathbf{A}')}{\text{cond}(\mathbf{A})} \times \frac{\|\mathbf{c}\|}{\|\mathbf{c}'\|} \quad (4.34)$$

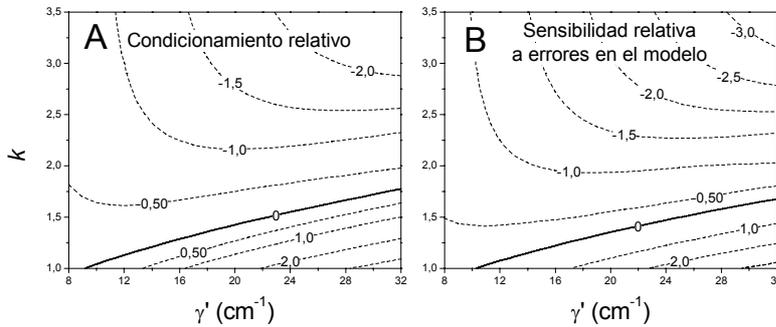


Figura 4.26. (A) Condicionamiento relativo de la matriz a invertir al linealizar el ajuste del espectro de la figura 4.20. Se representa el logaritmo del número de condición para ajustar el espectro desconvuldo dividido el número de condición para ajustar el espectro original. Valores negativos representan un condicionamiento mejor para el ajuste del espectro desconvuldo que para el ajuste del espectro original. (B) Logaritmo de la sensibilidad relativa del ajuste del espectro desconvuldo respecto al ajuste del espectro original, tal como se define en la ecuación 4.34. Valores negativos representan una robustez mayor para el ajuste del espectro desconvuldo que para el ajuste del espectro original.

donde el apóstrofe es para el espectro desconvuldo. En la segunda aproximación hemos asumido que los errores causados por un modelo incorrecto son de baja frecuencia, y por lo tanto se ven poco afectados por la desconvolución.

El condicionamiento de la matriz \mathbf{A} para el ajuste del espectro sintético de la figura 4.20, se muestra en la figura 4.26A, en función de los parámetros de desconvolución. Los valores del condicionamiento son relativos al ajuste del espectro original (no desconvuldo) y

se ha representado su logaritmo decimal en líneas de contorno. Se ha señalado en línea continua el valor de los parámetros de desconvolución para los que el condicionamiento de A del espectro desconvuldo es igual al del espectro original. Esta línea separa el espacio de parámetros de desconvolución en dos grupos: aquellos que disminuyen el condicionamiento del problema y aquellos que lo aumentan. Se observa, además, que el condicionamiento disminuye continuamente al aumentar la k , y que γ' juega un papel importante en el condicionamiento a bajos valores de k y casi nulo a altos valores.

La figura 4.26B muestra el valor de la ecuación 4.34 en escala logarítmica para el ajuste del espectro de la figura 4.20. En línea continua se ha marcado la combinación de parámetros de desconvolución para los que el ajuste del espectro desconvuldo es tan robusto como el del espectro original. Observando esta figura podemos concluir que la desconvolución será de gran utilidad, pues minimizará los errores en los parámetros obtenidos al ajustar un espectro con un modelo incorrecto. Pero esta ventaja no se da en cualquier circunstancia pues, cuando se utilizan factores de estrechamiento bajos combinados con anchuras de desconvolución grandes, la desconvolución incrementará la sensibilidad del ajuste a errores, tal como se observa en la figura 4.26B.

En los siguientes puntos mostraremos de manera práctica que estos resultados teóricos son correctos. Para ello, consideraremos diferentes tipos de errores en el planteamiento del modelo, y veremos como afectan al ajuste del espectro original y al de espectros desconvulados.

4.2.2.2. Errores causados por una línea base compleja y bandas adyacentes

En los espectros reales, la amida I no se encuentra aislada, sino que solapa con bandas vecinas. No todas estas bandas pueden ser incluidas en el ajuste y por lo tanto los datos a ajustar se han de truncar. Este trunco tendrá cierto efecto en la solución, pues bandas no incluidas en el ajuste contribuirán de alguna manera en el intervalo ajustado. Asimismo, en espectros reales es inevitable la presencia de una línea base. Esta línea base puede ser en el caso más favorable una constante, la cual puede ser incluida fácilmente en el ajuste si en éste hemos incluido una zona libre de bandas. No obstante, son más frecuentes líneas base más complejas, por ejemplo líneas base inclinadas (causadas por la presencia de bandas vecinas o dispersión de luz por la muestra), oscilatorias (causadas por patrones de interferencia) o líneas base con forma irregular (causadas por una resta imperfecta del disolvente). Cualquier intento de incluir este tipo de líneas base en el ajuste está condenado a un fracaso probable pues: a) Resulta imposible obtener una expresión paramétrica con un número suficientemente pequeño de parámetros ajustables capaz de describir la variabilidad de la línea base; b) En el caso de encontrar una expresión paramétrica adecuada, ésta incrementará la dificultad del ajuste, pues la solución obtenida será más sensible a errores en los datos y a otros errores en el modelo (estará peor condicionada); y c) El incremento en el número de parámetros hará que el ajuste sea más susceptible de acabar en un mínimo local. Por ello nos hemos de limitar al uso de una línea base constante en el ajuste, la cual cosa nos introducirá un error en el modelo y por lo tanto en los parámetros obtenidos.

Para simular un espectro en condiciones más realistas, añadimos al espectro mostrado en la figura 4.20 un patrón de interferencia, bandas vecinas y una curva correspondiente a una resta de agua imperfecta (ver figura 4.27A). La magnitud y forma de éstas se basó en observaciones experimentales. El espectro resultante corresponde al nuevo espectro original. Éste fue ajustado con bandas Lorentzianas más una línea base constante. En el ajuste se incluyó una banda a $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ para describir la contribución de bandas vecinas en la amida I. Los resultados del ajuste se muestran en la figura 4.27B, donde se aprecia que las bandas obtenidas en el ajuste difieren considerablemente de las reales. La *RMC* para el ajuste del espectro original fue de $2,2 \text{ cm}^{-1}$, $3,5 \text{ cm}^{-1}$ y $7,2\%$ para la posición, anchura y área, respectivamente. De esta manera podemos observar que el ajuste del espectro original es muy sensible a los errores en el modelo, en este caso causados por la una descripción incompleta de la línea base y bandas vecinas. Puesto que los fenómenos de interferencia, bandas vecinas y resta imperfecta estarán siempre presentes (ya sea por separado o simultáneamente) recaerá siempre una sospecha justificada sobre los resultados de un ajuste directo a los datos experimentales que, en general, se pueden considerar poco fiables.

La figura 27C muestra el espectro desconvoluto con $k = 2,5$, $\gamma' = 18 \text{ cm}^{-1}$ y un filtro Gaussiano. El ajuste nos da unas bandas bastante próximas a las reales, con una *RMC* de $0,061 \text{ cm}^{-1}$, $0,89 \text{ cm}^{-1}$ y $1,4\%$ para la posición, la anchura y el área, respectivamente.

La figura 4.28 muestra, en líneas de contorno, como varía la *RMC* en función de los parámetros de desconvolución. La *RMC* correspondiente al ajuste del espectro original se ha señalado en línea

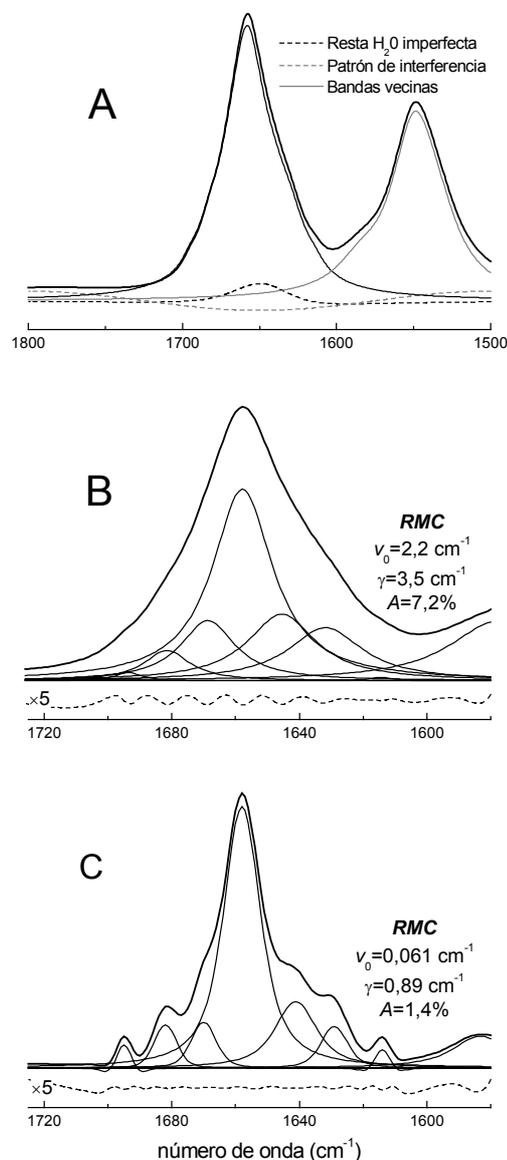


Figura 4.27. (A) Al espectro sintético de la figura 4.20 se le añadió una banda amida II, una banda de resta imperfecta del agua, y una señal de interferencia. (B) Ajuste del espectro (A) utilizando bandas Lorentzianas. (C) Ajuste del espectro (A) desconvoluto, utilizando $\gamma_L' = 18 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2,5$ y un filtro Gaussiano, y ajustado con bandas Lorentzianas desconvolutas.

continua. Se observa que ajustar espectros desconvulados da mejores resultados que ajustar el espectro original, excepto a bajos valores de k y altos valores de γ' . Esta figura concuerda razonablemente con la figura 4.26B. Esto apoya la idea que el ajuste del espectro desconvulado estará mejor condicionado, principalmente a causa del estrechamiento de las bandas, y por lo tanto, será menos sensible a errores en el modelo.

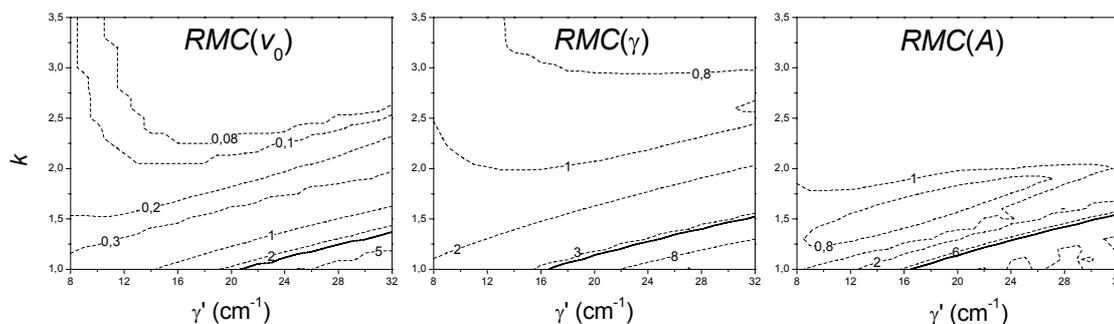


Figura 4.28. Error en los parámetros obtenidos al ajustar el espectro de la figura 4.27A desconvulado en función de los parámetros de desconvolución (utilizando un filtro Gaussiano). La línea continua marca el error cometido en el ajuste del espectro original.

De manera sorprendente y poco justificada, el uso de valores de k próximos a 1 ha sido y es defendida por diversos autores, que ven en esta opción una elección conservadora, que previene la introducción de resultados artificiales en el ajuste de espectros desconvulados (Goormaghtigh et al., 1990; Heimburg et al., 1997; Patzlaff et al., 1998). Un solo vistazo a la figura 4.28 nos muestra que con esta elección el efecto conseguido es justamente contrario al buscado. Para el ejemplo analizado, una elección de k próxima o superior a 2 es la que proporciona una mayor robustez al ajuste del espectro desconvulado.

4.2.2.3. Errores introducidos por la corrección de la línea base.

Es una práctica habitual restar al espectro, con anterioridad al ajuste de bandas, una línea base en la amida I, entre 1700-1600 cm^{-1} (Byler y Susi, 1986; Goormaghtigh et al., 1990; Arrondo y Goñi, 1999; Tatulian et al., 1997). El objetivo de esta corrección es reducir los efectos negativos de la presencia de una línea base compleja y bandas vecinas en el ajuste, los cuales hemos detallado en el punto anterior. A pesar de que se conoce que las vibraciones amida I siempre aparecen entre 1700-1600 cm^{-1} , no hay ninguna razón para considerar que su contribución es nula fuera de este rango. Como mostraremos, esta corrección introduce un error mayor que el que intenta solventar. Además, puede llevarnos a conclusiones erróneas respecto a la forma de las bandas que componen la amida I.

Esta corrección de línea base se aplicó al espectro sintético que contenía una línea base compleja (figura 4.27A). La figura 4.29A muestra el ajuste con bandas Lorentzianas. Los resultados son nefastos, mucho peores que sin la corrección de línea base. Parece por lo tanto que esta corrección no sólo no aporta ninguna mejora, sino que empeora los resultados.

Existe otra razón que hace que esta corrección sea desaconsejable. La figura 4.29B muestra la misma amida I, pero ajustada con bandas Gaussianas. El ajuste con bandas Gaussianas describe mucho mejor los datos experimentales que con bandas Lorentzianas, pues el residual del ajuste es unas diez veces menor.

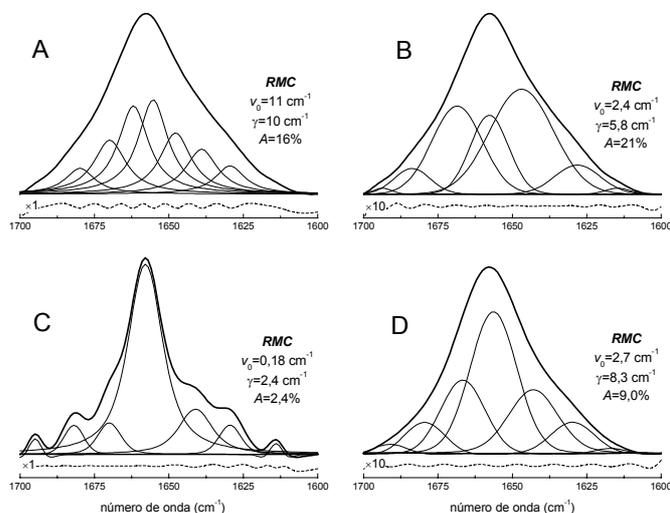


Figura 4.29. (A) Al espectro de la figura 4.27A se le realizó una corrección de línea base y se ajustó utilizando bandas Lorentzianas. (B) Igual que (A) pero ajustando con bandas Gaussianas. (C) Igual que (A) pero ajustando un espectro desconvuludo con $\gamma_L' = 25 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2,5$ y un filtro Gaussiano (ajuste realizado con bandas Lorentzianas desconvuludas). (D) Igual que (C) pero para una desconvolución con $k = 1$.

Por lo tanto, este hecho puede llevar a la equivocada conclusión de que la amida I estaba inicialmente compuesta por bandas Gaussianas.

Como en todos los errores sistemáticos, el efecto de esta corrección de línea base es menor en un espectro desconvuludo. Así, la figura 4.29C muestra la amida I desconvuluda con $\gamma' = 18 \text{ cm}^{-1}$ y $k = 2,5$ con la corrección de línea base y ajustada. Los errores no son muy importantes, aunque son mayores que sin la corrección de línea base (comparar con la figura 4.27C). Para valores menores de k esta corrección perjudica mucho a la solución, como se muestra en la figura 4.29D para $k = 1$.

En conclusión, esta corrección de línea base tan habitual, que sus practicantes justifican como protectora contra errores en la línea base y presencia de bandas vecinas, es muy desaconsejable.

Original				Desconvuludo			
Posición	Anchura	g	Área	Posición	Anchura	g	Área
1695	12	1	1	1695,00	12,01	1,00	1,00
1682	20	0,75	6	1682,04	19,93	0,75	5,94
1670	21	0,4	7	1670,01	21,10	0,40	7,12
1658	27	0,1	62	1658,00	26,99	0,10	61,85
1641	28	0,1	15	1641,00	28,14	0,09	15,14
1629	23	0,05	8	1629,00	22,99	0,04	7,96
1614	13	0	1	1614,00	12,96	0,05	0,99

Tabla 4.3. (Original) Parámetros de las bandas de la figura 4.30A. (Ajustado) Parámetros obtenidos en la figura 4.41.

4.2.2.4. Errores en la forma de las bandas

Cuando la amida I de un espectro real se ajusta con bandas Lorentzianas o Gaussianas puras, no es posible obtener un ajuste que siga fielmente los datos experimentales. La mayor discrepancia se observa en la zona de $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$ donde una parte importante de la absorbancia se debe a las alas de la amida I. Las bandas Lorentzianas muestran unas alas excesivamente intensas mientras que las bandas Gaussianas muestran unas alas casi nulas. En algunas ocasiones se ha descrito que utilizando bandas Gaussianas es posible obtener buenos ajustes (con un residual muy poco intenso) (Tamm y Tatulian, 1997; Luo et al., 1994; Villalain et al., 1989; Gray et al., 1996). Esta observación no merece excesivo crédito, pues en estos casos se realizó una corrección de línea base antes del ajuste, la cual elimina las alas de la amida I y facilita de manera artificial el obtener un buen ajuste con bandas Gaussianas (ver punto anterior). No parece pues que la amida I se componga de bandas Lorentzianas puras ni de Gaussianas puras. Por ello, si realizamos un ajuste a la amida I con bandas Lorentzianas estaremos introduciendo errores en la forma de las bandas.

La figura 4.30A muestra una amida I sintética, donde las bandas componentes son bandas Voigtianas (muestran un carácter Lorentziano y Gaussiano en grado variable). En la tabla 4.3 se dan los valores de los parámetros de las bandas. Los parámetros propios de las bandas Voigtianas son la posición, el área, la anchura Lorentziana y la Gaussiana. Estos dos últimos parámetros se han expresado como anchura de la banda y factor Gaussiano (ver ecuaciones 1.53, 1.55 y 1.56). La resolución del

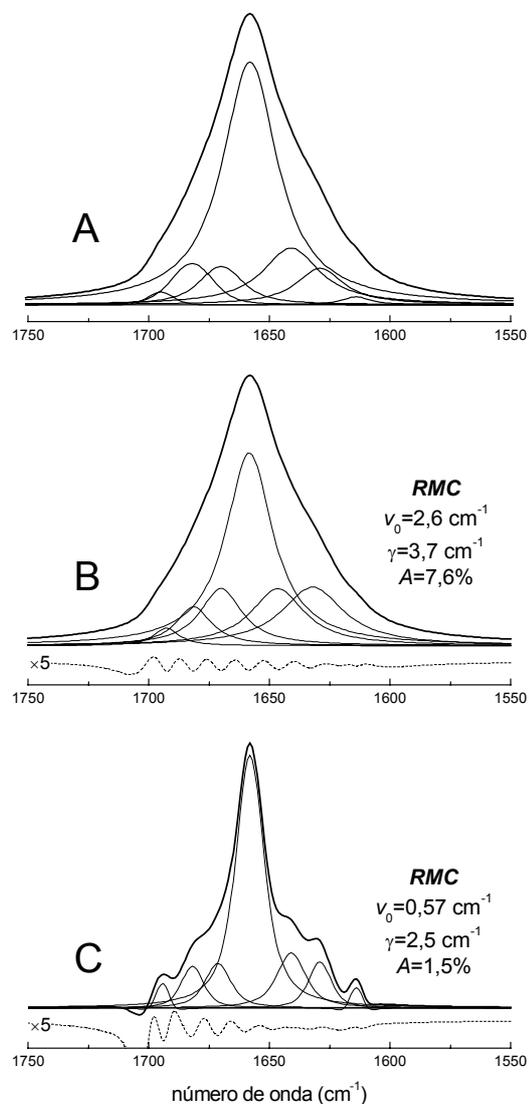


Figura 4.30. (A) Espectro sintético compuesto por siete bandas Voigtianas. Los parámetros de las bandas se muestran en la tabla 4.3. Posteriormente este espectro fue apodizado con una función Triángulo para una resolución de 2 cm^{-1} . (B) Ajuste del espectro (A) utilizando bandas Lorentzianas. (C) El espectro (A) se desconvuló con $\gamma_L' = 25 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2,5$ y un filtro Gaussiano, y se ajustó con bandas Lorentzianas desconvuladas.

espectro fue de 2 cm^{-1} , con una apodización Triángulo.

El ajuste del espectro original con bandas Lorentzianas puras se muestra en la figura 4.30B. El error en la forma de las bandas lleva consigo que las bandas se obtengan con una pobre exactitud: *RMC* de $2,6 \text{ cm}^{-1}$, $3,7 \text{ cm}^{-1}$ y $7,6\%$ para la posición, anchura y área, respectivamente. El ajuste del espectro desconvoluto con $\gamma' = 18 \text{ cm}^{-1}$ y $k = 2,5$ mejora los resultados, con una *RMC* de $0,57 \text{ cm}^{-1}$, $2,5 \text{ cm}^{-1}$ y $1,5\%$ para la posición, anchura y área, respectivamente (Figura 4.30C).

La figura 4.31 muestra la *RMC* para los tres parámetros ajustados en función de los parámetros de desconvolución γ' y k . Los errores en la forma de las bandas afectan poco a la solución a valores de k suficientemente altos, pero la combinación de factores de estrechamiento bajos con anchuras de desconvolución altas llevan, de nuevo, a resultados peores que el ajuste de los datos originales.

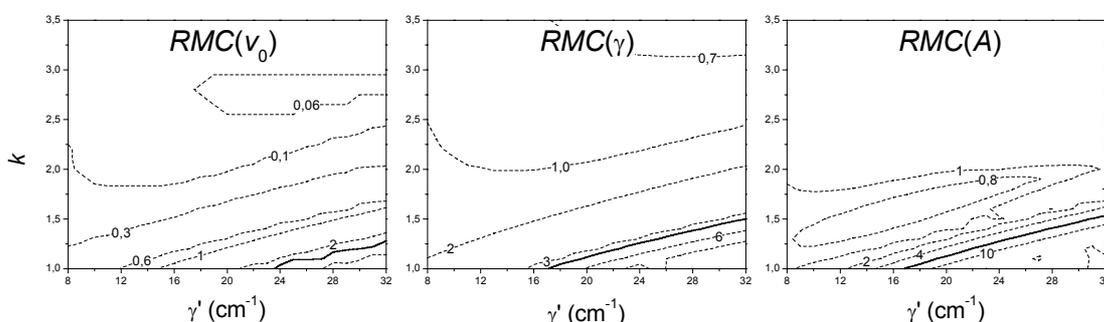


Figura 4.31. Error en los parámetros obtenidos al ajustar el espectro de la figura 4.30A desconvoluto (utilizando bandas Lorentzianas desconvolutas en el ajuste), en función de los parámetros de desconvolución (utilizando un filtro Gaussiano).

4.2.3. Precisión en el ajuste de bandas Lorentzianas solapadas

Hemos visto que la precisión con la que se puede obtener los parámetros de una banda aislada depende de una constante, de la relación señal/ruido y de los datos independientes por anchura de banda (ver ecuación 4.3). Para una banda Lorentziana las constantes, $c(a)$, necesarias para obtener las precisiones para la posición, anchura y área se dan en la ecuación 4.4.

Ahora bien, ¿qué pasará cuando hay presente más de una banda a ajustar? La lógica nos dice que la precisión con la que obtendremos los parámetros de las bandas será forzosamente menor.

4.2.3.1. Tres bandas solapadas

Como ejemplo más sencillo de bandas solapadas, consideraremos tres bandas Lorentzianas de la misma anchura γ . La posición de la banda que nos interesa es ν_0 y la de las otras dos bandas $\nu_0 + \Delta\nu$ y $\nu_0 - \Delta\nu$. El área de las bandas es variable. En estas condiciones se puede obtener el valor de las constantes $c(a_i)$ para las tres bandas, invirtiendo analíticamente una matriz semejante a la de la ecuación 2.11 del

apéndice, pero de tamaño 9×9 . Las constantes $c(a_i)$ para la banda central, que suponemos que es la banda que nos interesa, serán:

$$c(v) = \frac{d^4 \sqrt{2\pi(d^4 + 6d^2 + 15)}}{2(d^2 + 1)^3}$$

$$c(\gamma) = \frac{d^2 \sqrt{\pi(16d^{10} + 160d^8 + 138d^6 - 15d^4 - 24d^2 + 9)}}{4(d^2 + 1)^2 \sqrt{16d^6 + 96d^4 + 74d^2 + 17}} \quad (4.35)$$

$$c(A) = \frac{d^4 \sqrt{\pi(16d^{10} + 160d^8 + 138d^6 - 15d^4 - 24d^2 + 9)}}{2(d^2 + 1) \sqrt{32d^{14} + 256d^{12} + 820d^{10} + 1978d^8 + 1488d^6 + 579d^4 + 114d^2 + 9}}$$

donde hemos definimos la relación S/R en la ecuación 4.3 como la altura de la banda central dividido la desviación estándar del ruido. Por otro lado hemos llamado d a la separación de las bandas respecto a su anchura:

$$d = \frac{\Delta v}{\gamma} \quad (4.36)$$

La figura 4.32 muestra los valores de $c(a_i)$ para la banda central respecto d . Se observa que cuando las bandas se alejan, los valores tienden hacia los de una banda aislada. Al disminuir d las constantes disminuyen. Esta disminución es muy rápida para $d < 2$, y como consecuencia para bandas muy solapadas la precisión de los parámetros se verá muy disminuida. Nuestras observaciones apuntan a que para las bandas de la amida I, d será igual o menor de 0,4. Por lo tanto, podemos esperar que la precisión obtenible en su ajuste será menor de un 2% de la obtenible para bandas aisladas.

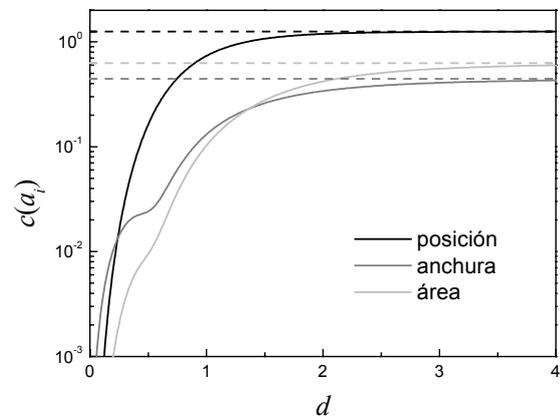


Figura 4.32. Constantes de la precisión asintótica teórica para una banda Lorentziana rodeada por dos bandas Lorentzianas de misma anchura situadas a una distancia relativa d (d es la separación de las bandas dividido por la anchura de las bandas). Se han marcado con líneas discontinuas las constantes para una Lorentziana aislada.

Mediante simulaciones de Monte Carlo para el ajuste de tres bandas Lorentzianas de anchura común, área variable y separadas equidistantemente, se ha podido comprobar la corrección de las precisiones estándares teóricas dadas por las constantes de la ecuación 4.35. Por lo tanto, la precisión con la que podemos obtener los parámetros de una banda, solapada con dos bandas vecinas, depende sólo de la relación S/R de esta banda, del número de puntos independientes por anchura, y de la distancia relativa con las bandas vecinas. Sorprendentemente, es independiente del área de estas bandas vecinas (y por lo tanto de su intensidad).

Si para una banda aislada la desconvolución disminuía siempre la precisión, este hecho no está claro para bandas solapadas. Aunque la desconvolución disminuye la relación S/R y el número de puntos independientes por anchura, lo cual a su vez hace disminuir la precisión, a causa de su poder de estrechamiento la distancia d entre las bandas aumentará. Este aumento puede no tener casi ningún efecto, por ejemplo si ya de entrada $d > 2$ (bandas casi separadas), o puede ser muy importante para valores pequeños de d (bandas fuertemente solapadas).

Por ello, mediante simulaciones de Monte Carlo determinamos la precisión obtenible para una banda Lorentziana rodeada de otras dos bandas en función del valor de k utilizado, en condiciones de autodesconvolución. Se creó un espectro sintético compuesto por tres bandas Lorentzianas con una anchura de 20 cm^{-1} , obtenido a una resolución nominal de 2 cm^{-1} y con una apodización Caja. Se añadió ruido para una relación S/R = 1000 para la banda central. Se realizaron las simulaciones para varios espectros con diferentes valores de d . La figura 4.33 presenta los resultados.

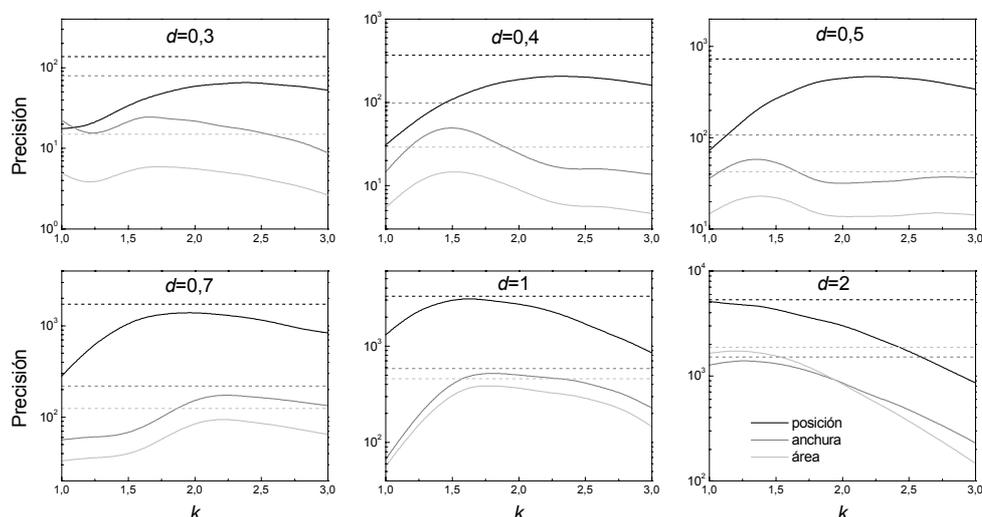


Figura 4.33. Precisión para los parámetros de una Lorentziana de anchura 20 cm^{-1} , con una relación S/R = 1000 y 2 cm^{-1} de resolución nominal, rodeada de dos bandas Lorentzianas de misma anchura situadas a una distancia relativa d . La precisión corresponde al ajuste del espectro autodesconvuelto, en función del factor de estrechamiento k (precisiones obtenidas mediante Monte Carlo). Se muestran asimismo, en línea discontinua, las precisiones en el ajuste del espectro original.

Cuando el solapamiento de las bandas es pequeño, por ejemplo para $d = 2$, los resultados son semejantes a los obtenidos para una sola banda Lorentziana (comparar con la figura 4.19). Para $d \leq 1$ se observa diferencias importantes respecto a los resultados obtenidos con una sola banda, aunque sólo la precisión de la posición sigue un patrón claro y sencillo: a medida que d disminuye, la k a la que se obtiene una mayor precisión aumenta. Si cuando $d = 2$ el valor de k que permite una mayor precisión es 1, para $d = 0,4$ es 2,3. Para los demás parámetros la evolución de la precisión con d es más compleja. En cualquier caso se observa dos cosas importantes: el ajuste del espectro original continuará siendo el que

permita una mayor precisión; y para el ajuste del espectro desconvulado existirá una k óptima que nos dé una mayor precisión.

4.2.3.2. Múltiples bandas solapadas con diversas anchuras: amida I

Consideremos el espectro sintético de la amida I presentado en la figura 4.20 pero en presencia de ruido. Tomemos como ejemplo que la relación entre el máximo de la amida I y la desviación estándar del ruido es de 1730 ($S/R = 1730$) con una apodización Triángulo para una resolución nominal de 2 cm^{-1} .

La tabla 4.4 muestra la precisión para los diferentes parámetros, obtenida mediante errores asintóticos numéricos. Para comprobar su validez éstos se determinaron también mediante simulaciones de Monte Carlo. Existen discrepancias entre ambos valores. Hemos de concluir que para bandas solapadas de diferente anchura, los errores asintóticos no son totalmente correctos. Aún así, sus valores son próximos a los obtenidos mediante las simulaciones y por lo tanto muy útiles por su rapidez.

Banda	Precisión por Monte Carlo			Precisión asintótica		
	Posición	Anchura	Área	Posición	Anchura	Área
1695	55	14	6,7	59	13	6,7
1682	68	15	6,4	66	16	6,6
1670	51	9,5	3,3	58	8,8	3,4
1658	260	56	22	270	62	24
1641	61	15	5,8	62	15	5,5
1629	54	15	4,8	53	13	4,4
1614	54	13	6,6	53	13	6,7

Tabla 4.4. Precisiones estándares, obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y mediante la aproximación asintótica, en el ajuste del espectro de la figura 4.20 en presencia de ruido.

Banda	Original			Desconvulado		
	Aislada	Solapada	%	Aislada	Solapada	%
1695	67	6,7	10	12	4,8	40
1682	311	6,4	2,1	105	4,9	4,7
1670	353	3,3	0,9	110	1,9	1,7
1658	2768	22	0,8	551	12	2,2
1641	657	5,8	0,9	126	3,3	2,6
1629	292	4,8	1,6	108	3,2	3,0
1614	65	6,6	10	12	4,7	39

Tabla 4.5. Comparación de la precisión estándar obtenida en el ajuste del espectro 4.20 con ruido, sin desconvular (original) y desconvulado. Se compara con las precisiones que se obtendría si las bandas componentes estuvieran aisladas y se muestra el porcentaje de precisión que se mantiene con el solapamiento.

La figura 4.34 muestra los valores de los parámetros para 500 soluciones de las simulaciones. La dispersión de la distribución de los parámetros nos informa de la magnitud de los errores en los parámetros, causada por la presencia de ruido en los datos. En esta figura también se han representado los valores obtenidos en ausencia de ruido, lo que permite observar la

dispersión de las soluciones. Esta dispersión es muy grande para las anchuras y área, y bastante menor para las posiciones.

La figura 4.35 muestra los histogramas, obtenidos con 5000 simulaciones, de las áreas de las diferentes bandas. Se observa que la distribución de los parámetros no sigue una distribución normal (Gausiana), y que es claramente asimétrica en algunos casos. Este hecho concuerda con la observación de que los errores asintóticos discrepan con los obtenidos mediante simulaciones, ya que los errores asintóticos asumen que la distribución de los parámetros es simétrica y normal.

Finalmente, la tabla 4.5 compara la precisión del área que hubiéramos obtenido si las bandas hubieran estado aisladas, con las obtenidas cuando están solapadas. Aquí podemos observar como el solapamiento disminuye la precisión obtenible de manera muy importante, pues en la mayoría de los casos se obtiene menos de un 1% de la precisión que se obtendría si las bandas no se solapasen.

Seguidamente se realizaron los mismos estudios para un espectro desconvulvado a partir del mismo espectro original. Los parámetros de desconvolución utilizados fueron de $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2$ y un filtro Gaussiano. La relación señal / ruido después la desconvolución fue de ≈ 500 .

La tabla 4.6 muestra las precisiones obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y mediante los errores asintóticos para el ajuste del espectro desconvulvado. Se observa que los errores asintóticos infraestiman el error real (sobrestiman la precisión). Aún así, nos dan una idea de en qué nivel de error se mueven los parámetros obtenidos. La figura 4.36 representa los parámetros obtenidos en 500 simulaciones, lo que nos da una idea de la dispersión de los parámetros, causada por la presencia de ruido en el espectro ajustado.

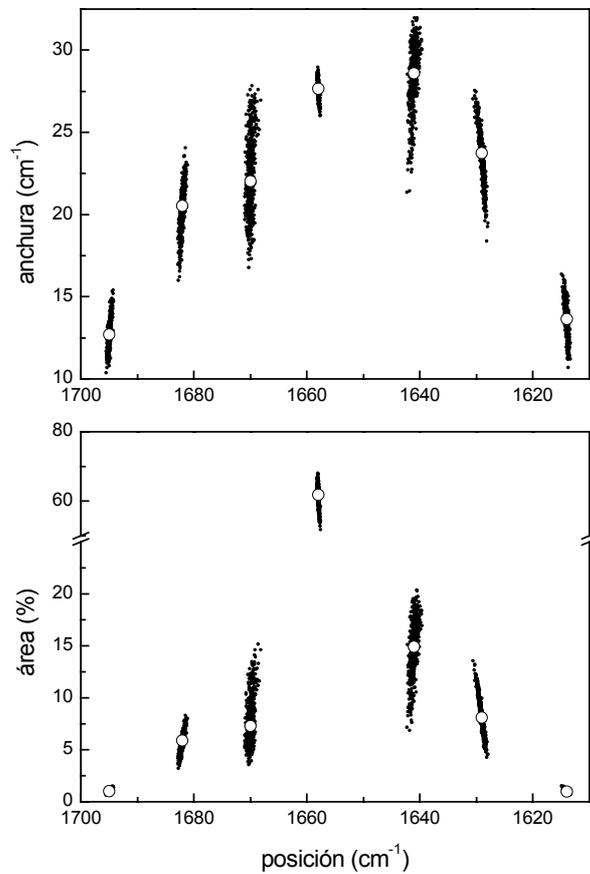


Figura 4.34. Simulaciones de Monte Carlo del ajuste del espectro de la figura 4.20 con ruido añadido (relación S/R = 1730). Los círculos sólidos representan la solución en ausencia de ruido. Los puntos representan la dispersión de la solución causada por el ruido en los datos.

La tabla 4.5 compara la precisión del área que hubiéramos obtenido si las bandas desconvoludas hubieran estado aisladas, con las obtenidas cuando están solapadas. La disminución de la precisión entre las bandas aisladas y las solapadas es más de dos veces menor para el ajuste del espectro desconvoluido que para el original. La causa se ha de buscar en el estrechamiento de las bandas, que las aproxima más a bandas aisladas.

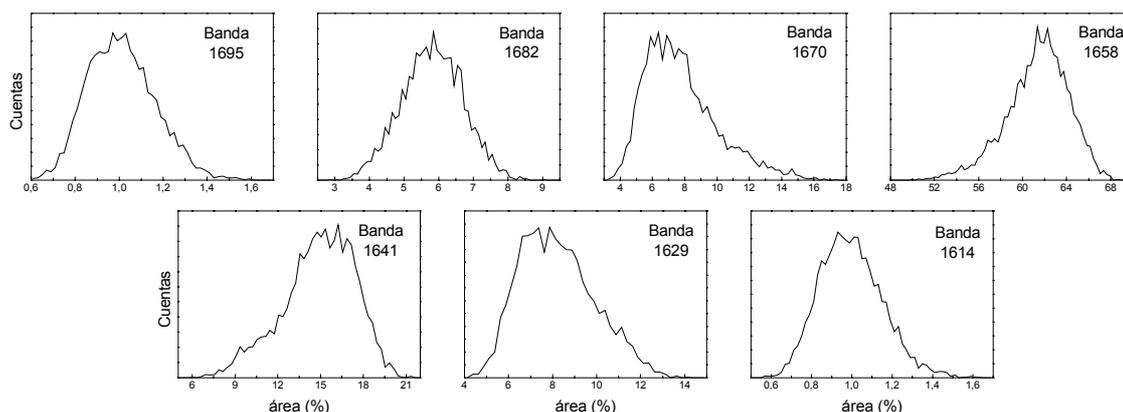


Figura 4.35. Histogramas del área, correspondiente a los datos de la figura 4.34.

Comparando las figura 4.34 y 4.36, y las tablas 4.4 y 4.6 podemos comprobar que la dispersión de los parámetros es mayor en el ajuste del espectro desconvoluido, es decir, la precisión de los parámetros es menor. Esta disminución de la precisión es relativamente importante. Por ejemplo, para el área la precisión en el ajuste del espectro desconvoluido representa aproximadamente el 65% de la precisión del espectro original. Esto se puede interpretar como una pérdida del 35% de la información del espectro con la desconvolución realizada.

Banda	Precisión por Monte Carlo			Precisión asintótica		
	Posición	Anchura	Área	Posición	Anchura	Área
1695	44	9,2	4,8	45	8,8	4,1
1682	50	11	4,9	46	11	4,3
1670	39	5,8	1,9	48	5,5	1,9
1658	190	30	12	190	30	12
1641	50	8,0	3,3	53	7,0	2,9
1629	38	11	3,2	39	10	3,0
1614	45	8,7	4,7	49	10	5,0

Tabla 4.6. Precisiones estándares, obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y mediante la aproximación asintótica, en el ajuste del espectro desconvoluido ($\gamma_L' = 20 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2$, y Bessel) de la figura 4.20 en presencia de ruido.

Esta diferencia entre la precisión obtenida en el ajuste del espectro original y la obtenida en el ajuste del espectro desconvulado variará según los parámetros de desconvolución utilizados. Por ejemplo, la figura 4.37 muestra la precisión asintótica del área para las diferentes bandas en función de los parámetros de desconvolución. Esta precisión se muestra respecto a la precisión asintótica del espectro original. Para todos los parámetros de desconvolución estudiados, el valor obtenido es menor que uno, es decir, que la precisión es mayor en el ajuste del espectro original. Por otro lado la precisión varía mucho con los parámetros de desconvolución, de tal forma que según la elección, la precisión puede ser sólo algo menor que la obtenida para el espectro original, o por lo contrario, puede ser tan pequeña que los resultados del ajuste carezcan de valor.

De manera muy general se puede concluir que, para la precisión del ajuste de espectros desconvulados, los peores resultados se obtendrán combinado factores de estrechamiento bajos con anchuras de desconvolución altas, y combinando factores de estrechamiento altos con anchuras de desconvolución bajas. También podemos concluir que, con una elección adecuada de los parámetros de desconvolución, la pérdida de precisión en el ajuste de espectros desconvulados puede considerarse moderada y, en general, el hecho que el ajuste del espectro desconvulado esté mejor condicionado compensará sobradamente esta pérdida de precisión.

Finalmente cabe recordar que los valores de la figura 4.37 se obtuvieron a partir de las precisiones asintóticas y por ello, son sólo aproximados.

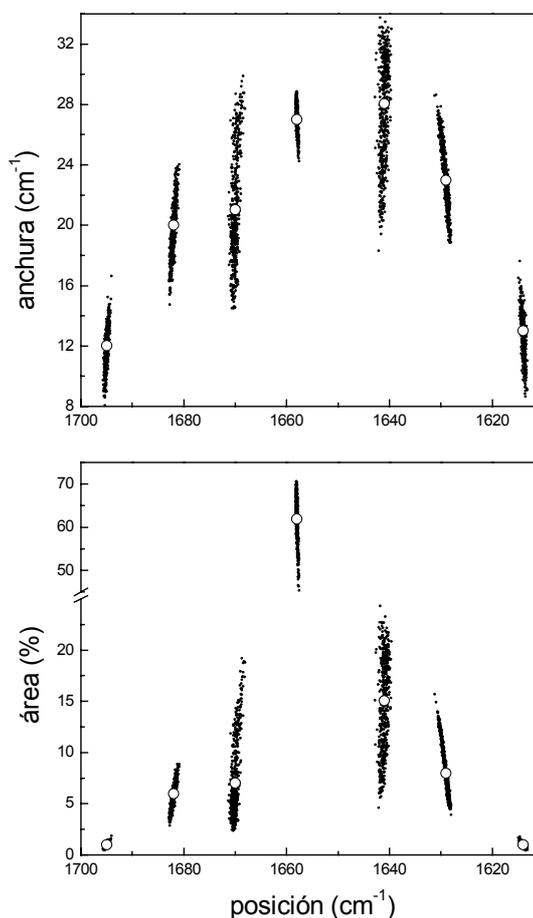


Figura 4.36. Simulaciones de Monte Carlo del ajuste del espectro de la figura 4.20 con ruido añadido (relación S/R = 1730) desconvulado ($\gamma_L = 20 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2$, Gaussiano). Los círculos sólidos representan la solución en ausencia de ruido. Los puntos representan la dispersión de la solución causada por la presencia de ruido en el espectro desconvulado.

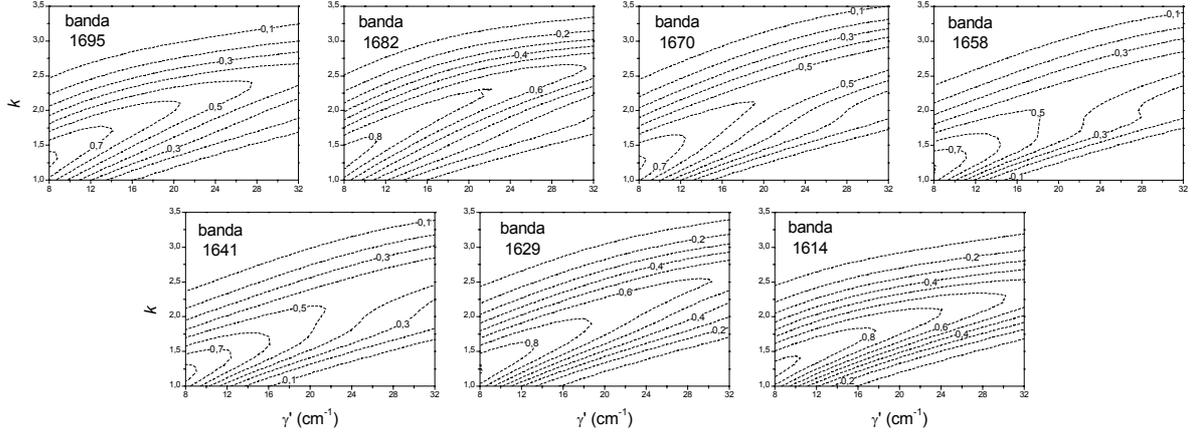


Figura 4.37. Precisión asintótica del área para el ajuste del espectro de la figura 4.20 desconvuelto dividido la precisión asintótica para el ajuste del espectro original, en función de los parámetros de desconvolución (filtro Gaussiano). Valores menores de 1 implican que el ajuste del espectro original es más preciso que el ajuste del espectro desconvuelto.

4.3. Ajuste de bandas Voigtianas

4.3.1. Una banda Voigtiana aislada

Consideremos una banda Voigtiana, definida por una posición, una anchura Lorentziana, una anchura Gaussiana y un área. Como ya hemos visto, es más sencillo describir esta banda en el dominio de las distancias, y realizar la transformada directa de Fourier para obtener la banda en el dominio de los números de onda:

$$f(\nu) = \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A \exp(-\pi\gamma_L|x|) \times \exp\left(-\left(\frac{\pi\gamma_G x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \quad (4.37)$$

Para el ajuste tendremos en cuenta que las derivadas parciales del modelo respecto a los parámetros pueden obtenerse como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\nu)}{\partial \nu_0} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A(i2\pi x) \exp(-\pi\gamma_L|x|) \times \exp\left(-\left(\frac{\pi\gamma_G x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial \gamma_L} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A(-\pi|x|) \exp(-\pi\gamma_L|x|) \times \exp\left(-\left(\frac{\pi\gamma_G x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial \gamma_G} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} -2\gamma_G A \left(\frac{\pi x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2 \exp(-\pi\gamma_L|x|) \times \exp\left(-\left(\frac{\pi\gamma_G x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial A} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} \exp(-\pi\gamma_L|x|) \times \exp\left(-\left(\frac{\pi\gamma_G x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Como ejemplo, se creó una banda Voigtiana, con parámetros $\nu_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_L = 18 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_G = 8 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 1$ ($\gamma \approx 21,19 \text{ cm}^{-1}$ y $g \approx 0,31$), y se ajustó utilizando las ecuaciones 4.37 y 4.38. Los parámetros ajustados se obtuvieron con total exactitud.

Respecto a la precisión en presencia de ruido, se compararon los resultados obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo y mediante errores asintóticos numéricos, para una relación S/R = 1000, una resolución de 2 cm^{-1} y apodización Caja. Las precisiones de la posición, anchura Lorentziana y Gaussiana se definen respecto a la anchura de la banda, γ .

Las precisiones obtenidas mediante 500 simulaciones de Monte Carlo fueron de 5880 ± 190 , 870 ± 30 , 517 ± 16 y 2190 ± 70 para ν_0 , γ_L , γ_G y A . Las asintóticas fueron de 5908, 856, 495 y 2248, respectivamente.

Podemos concluir que el ajuste de una banda Voigtiana se realiza con exactitud, y que los errores asintóticos son adecuados para obtener la precisión de los parámetros. Hay, sin embargo, una limitación, pues cuando tratamos con una banda Voigtiana con γ_G igual a cero o casi cero, la derivada parcial del modelo respecto a γ_G será también cero o casi cero (ver ecuación 4.38), haciendo que la matriz Hessiana sea singular o prácticamente singular, con lo que su inversa estará mal definida o no existirá. Como consecuencia no se podrá obtener los errores asintóticos, o estos serán enormemente altos, a causa del mal condicionamiento de la matriz Hessiana. Por lo tanto, la presencia de alguna banda Voigtiana con escaso o sin carácter Gaussiano, es decir, de bandas casi Lorentzianas, impide la obtención de unos errores asintóticos fiables para el ajuste con bandas Voigtianas.

4.3.2. Ajuste de una Voigtiana desconvulada aislada

El modelo necesario para ajustar una banda Voigtiana desconvulada puede obtenerse como (ver el punto 1 de Resultados Teóricos):

$$f(\nu) = \text{Re} \left\{ \int_{-l}^{+l} A \exp(-\pi(\gamma_L - \gamma_L')|x|) \times \exp\left(-(\gamma_G'^2 - \gamma_G'^2) \left(\frac{\pi x}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2\right) \times D(x, l) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \quad (4.39)$$

donde γ_L' y γ_G' son la anchura Lorentziana y Gaussiana utilizada para desconvular. Las derivadas parciales respecto a los parámetros se obtienen de manera semejante a como ya hemos descrito (ver, por ejemplo, la ecuación 4.38).

Para el caso en que el filtro utilizado para desconvular es un filtro Gaussiano, la banda Voigtiana desconvulada continua siendo una banda Voigtiana, pero con anchura Lorentziana igual a $\gamma_L - \gamma_L'$ y anchura Gaussiana igual a $\sqrt{(\gamma_G'^2 + (\gamma_L'/k)^2 - \gamma_G'^2)}$. De esta manera es posible ajustar bandas Voigtianas desconvuladas utilizando programas comerciales de ajuste.

4.3.3. Ajuste de bandas Voigtianas solapadas

El espectro sintético de la figura 4.30A muestra una serie de bandas Voigtianas solapadas, con parámetros recogidos en la tabla 4.3. Este espectro había sido ajustado con anterioridad asumiendo que se

componía de bandas Lorentzianas (ver figura 4.30A-B). Ahora realizaremos el ajuste con las bandas correctas.

El primer problema con el que nos encontramos en el ajuste, es la existencia de cuatro parámetros por banda. Como la posibilidad de éxito del ajuste (llegar a la solución correcta) disminuye a medida que al iniciar el ajuste estamos más alejados de la solución, este aumento del número de parámetros puede dificultar el ajuste. Para estudiar este hecho, se realizó el ajuste con 500 valores iniciales de los parámetros, generados al azar entre los intervalos $[\nu_0-5, \nu_0+5]$, $[\gamma/2, \gamma \times 2]$ $[0, 0,5]$ y $[A/2, A \times 2]$ siendo ν_0 , γ , g y A los parámetros verdaderos de las distintas bandas. La figura 4.38 muestra el cuadrado de la segunda normal del residual del ajuste respecto a la *RMC* del área. La primera

observación importante al comparar la figura 4.38 con la figura 4.22 es la existencia de un número mayor de soluciones. Cada punto de la figura 4.38 no se debe interpretar necesariamente como un mínimo de χ^2

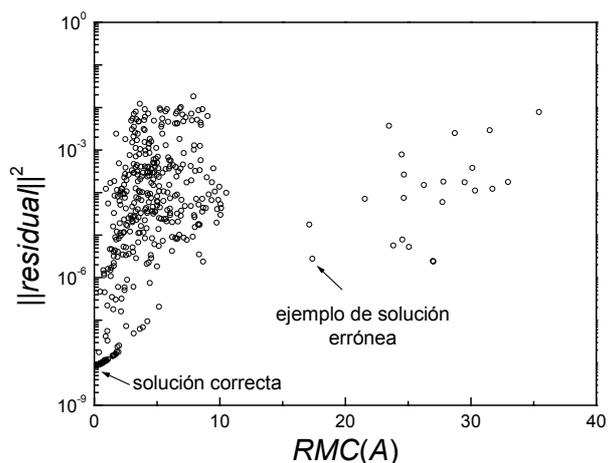


Figura 4.38. Localización de las soluciones del ajuste del espectro de la figura 4.30A utilizando bandas Voigtianas. Estas soluciones se han caracterizado por el residual del ajuste que produce (relacionado con el valor de χ^2) y por el error cometido en la obtención del área de las bandas. La solución con menor residual, mínimo global, corresponde a la solución correcta, pero soluciones incorrectas muestran también valores pequeños para el residual.

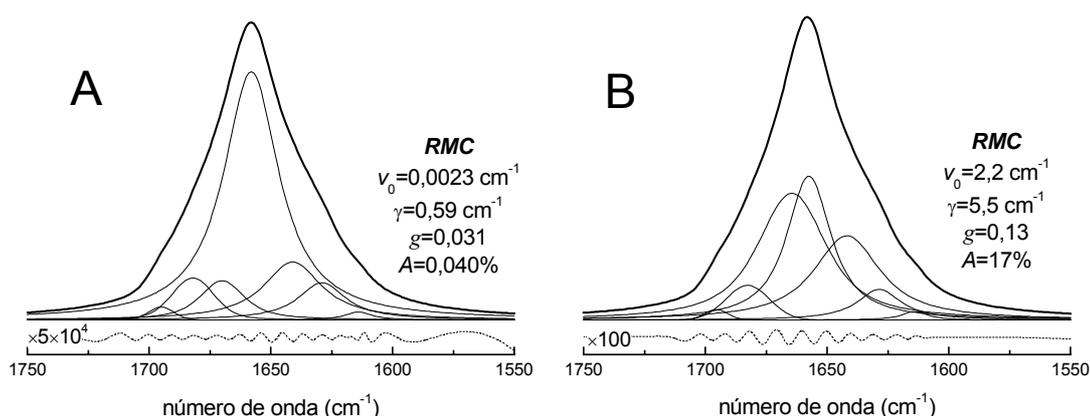


Figura 4.39. (A) Solución correcta correspondiente al ajuste del espectro de la figura 4.30A utilizando bandas Voigtianas. (B) Ejemplo de solución incorrecta del ajuste del espectro de la figura 4.30A.

diferente. El número de iteraciones en el ajuste se limitó a 500, y por lo tanto una solución puede

representar un punto de convergencia (un mínimo de χ^2) o el punto alcanzado al agotarse el número permitido de iteraciones.

La figura 4.39A representa la solución con menor residual, que coincide con la solución más correcta. A su lado, figura 4.39B, se ha representado una solución muy errónea, pero que ajusta de manera razonable los datos experimentales. Por lo tanto, podemos obtener los parámetros de las bandas correctos sólo si utilizamos unos valores iniciales en el ajuste suficientemente buenos.

Para superar el problema de la convergencia del ajuste a la solución correcta, se utilizó como punto de inicio del ajuste con bandas Voigtianas. El resultado obtenido del ajuste con bandas Lorentzianas. Esta elección está justificada si esperamos que las bandas Voigtianas tengan un carácter mayoritariamente Lorentziano. La figura 4.40 muestra como evolucionó la *RMC* para la posición y el área respecto al número de iteraciones, para el espectro original y el desconvuldo (ver sección siguiente). Se observa que para el ajuste del espectro original se obtiene finalmente la solución correcta, pero el número de iteraciones necesarias son cercanas a 3×10^4 .

Respecto a los errores en los parámetros causados por la presencia de ruido en el espectro, estos no se pudieron obtener. Por un lado, las precisiones asintóticas numéricas obtenidas fueron bastante menores que 1. Probablemente esto se debe a que para algunas bandas la anchura Gaussiana es cero o próxima a cero, haciendo que la matriz Hessiana esté mal condicionada, con lo que los errores asintóticos numéricos obtenidos son erróneos. Por otro lado, a causa de la convergencia tan lenta que muestra el ajuste del espectro original, no se pudieron realizar simulaciones de Monte Carlo, pues al requerir cada ajuste un número tan grande de iteraciones para asegurar la convergencia (del orden de 10^5 iteraciones), el tiempo de ejecución era prohibitivo.

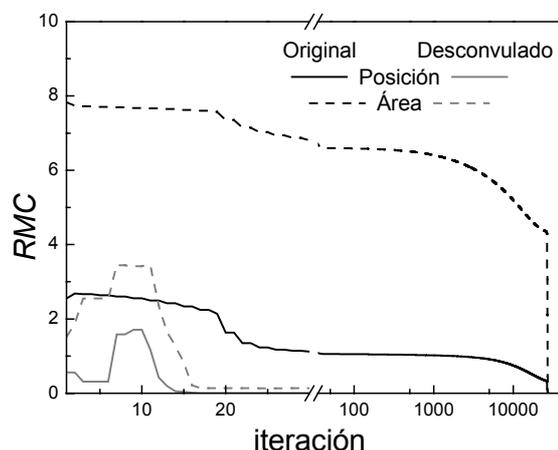


Figura 4.40. El espectro de la figura 4.30A se ajustó asumiendo bandas Lorentzianas. A partir de la solución obtenida se inicia el ajuste con bandas Voigtianas. Esta figura muestra la variación del error para la posición y el área obtenidas en el ajuste, en función del número de iteraciones realizadas. En el ajuste del espectro original la convergencia a la solución correcta requiere muchas iteraciones, mientras que en el ajuste de un espectro desconvuldo ($\gamma_L = 18 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2,5$, Gaussiano), la convergencia a la solución correcta se obtiene en pocas iteraciones.

4.3.4. Ajuste de bandas Voigtianas desconvuladas y solapadas

La desconvolución nos puede ayudar a superar el problema de convergencia encontrado en el ajuste de bandas Voigtianas solapadas. Así, el espectro de la figura 4.30A se desconvuló ($k = 2,5$, $\gamma_L' = 18 \text{ cm}^{-1}$ y filtro Gaussiano) y se ajustó asumiendo que el espectro original se componía de bandas Lorentzianas. Posteriormente, a partir de la solución obtenida, se continuó el ajuste asumiendo que las bandas del espectro original se componía de bandas Voigtianas. La solución se obtuvo en menos de 20 iteraciones, tal como se observa en la figura 4.40. Esta solución se presenta en la figura 4.41, y muestra una buena *RMC* para los parámetros. Este hecho indica cómo la

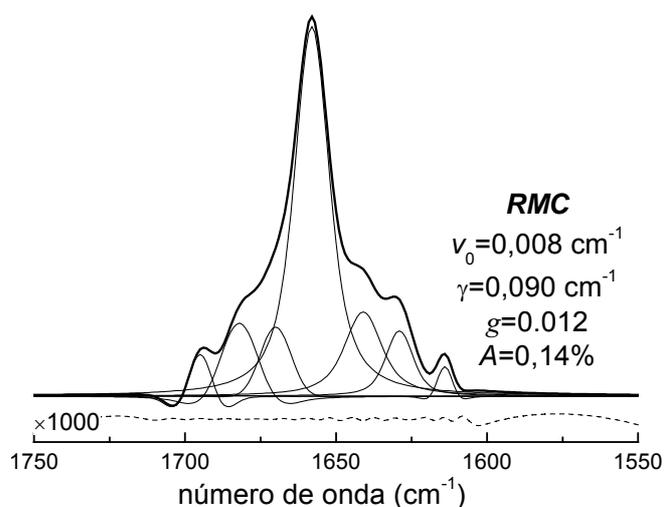


Figura 4.41. El espectro de la figura 4.30A se desconvuló con $\gamma_L' = 18 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2,5$ y un filtro Gaussiano, y se ajustó inicialmente con bandas Lorentzianas desconvuladas y posteriormente con bandas Voigtianas desconvuladas. Los parámetros ajustados se muestran en la tabla 4.3.

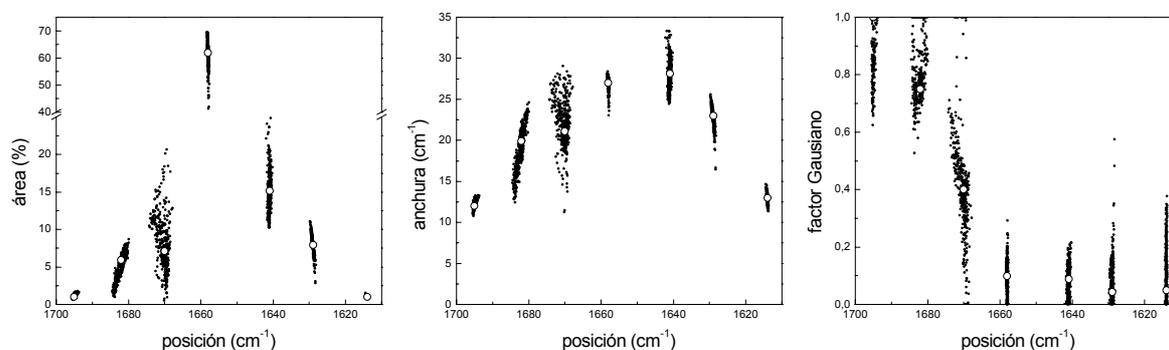


Figura 4.42. Simulaciones de Monte Carlo del ajuste del espectro de la figura 4.30A con ruido añadido (relación $S/R = 1730$) desconvulado ($\gamma_L' = 20 \text{ cm}^{-1}$, $k = 2$, Gaussiano). El ajuste se realizó con bandas Voigtianas desconvuladas. Los círculos sólidos representan la solución en ausencia de ruido. Los puntos representan la dispersión de la solución causada por la presencia de ruido en el espectro desconvulado.

desconvolución puede llegar a acelerar enormemente la velocidad de convergencia de un ajuste cuando ésta es lenta.

Para el espectro desconvulado, los errores asintóticos numéricos son enormes, tal como ya habíamos encontrado para el espectro original. Las simulaciones de Monte Carlo sí que pudieron realizarse, pues la

velocidad de convergencia para el espectro desconvulvado es rápida. La figura 4.42 muestra los valores obtenidos en las simulaciones para el área, la anchura y el factor Gausiano en función de la posición para las diferentes bandas. También se muestra los valores correctos. Comparando la figura 4.42 con la figura 4.36 podemos concluir que la mayor libertad de forma de las bandas Voigtianas hacen que sean más sensibles al ruido en el espectro, pues la dispersión de valores en la figura 4.42 es bastante mayor que en la figura 4.36, mientras que la relación S/R era semejante.

La figura 4.43 muestra la distribución de valores de área para las diferentes bandas. Estas distribuciones muestran un máximo para el área correcta de la banda, que será el valor más probable de ser obtenido. Sin embargo, las formas de las distribuciones se alejan mucho de una Gausiana. Las distribuciones no son muy anchas, pero muestran unas alas muy extensas. Esto tiene como resultado que es mucho más probable de obtener valores muy alejados del real que para una distribución normal (Gausiana).

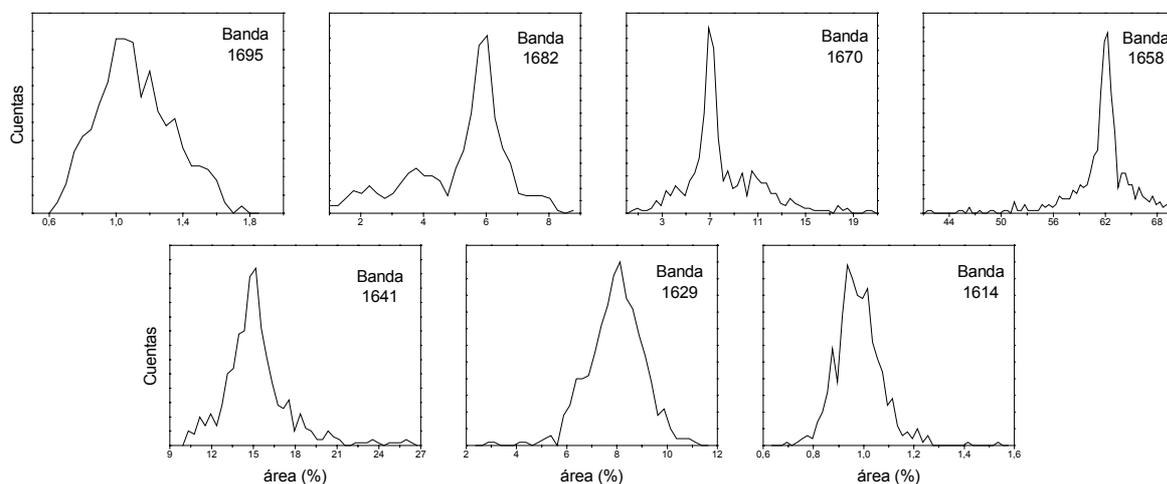


Figura 4.43. Histograma del área, correspondiente a los datos de la figura 4.42.

En cualquier caso, el ajuste de bandas Voigtianas requiere de una relación S/R en el espectro superior que el ajuste de bandas Lorentzianas. Además, aunque no presentamos resultados al respecto, hemos observado que el ajuste de bandas Voigtianas es también mucho más sensible a errores en el planteamiento del modelo. Hemos comprobado de manera práctica que limitar la posición de las bandas durante el ajuste a un cierto intervalo reduce ambas sensibilidades, al ruido y a los errores del modelo. Esto nos permitirá la utilización práctica de bandas Voigtianas en el ajuste de espectros reales.