

3. Desconvolución mediante predicción lineal

La teoría de la predicción lineal para aumentar matemáticamente la resolución instrumental de un espectro, principalmente mediante estimación de su espectro de poder, aunque también mediante la extrapolación de su interferograma, está bien desarrollada (Minami et al., 1983; Hoch, 1989; Marshall y Verdun, 1990 cap. 6; Press et al., 1992 cap. 13). Posteriormente su uso se ha combinado con la desconvolución para el estrechamiento de bandas no limitadas por la resolución, y han aparecido diversos trabajos tratando aspectos teóricos y aspectos prácticos de su uso (Palmö et al., 1988; Kauppinen et al., 1991a-b; Kauppinen et al., 1994; Saarinen, 1997). A pesar de todo este tiempo de desarrollo, este método de estrechamiento no sólo no se ha convertido en un método estándar entre los usuarios de espectroscopia de IR, sino que según nuestro conocimiento su utilización práctica cuenta con escasísimo ejemplos en la literatura (Sievänen, 1999), a pesar de la existencia de paquetes informáticos comerciales que implementan este método (Kauppinen et al., 1994).

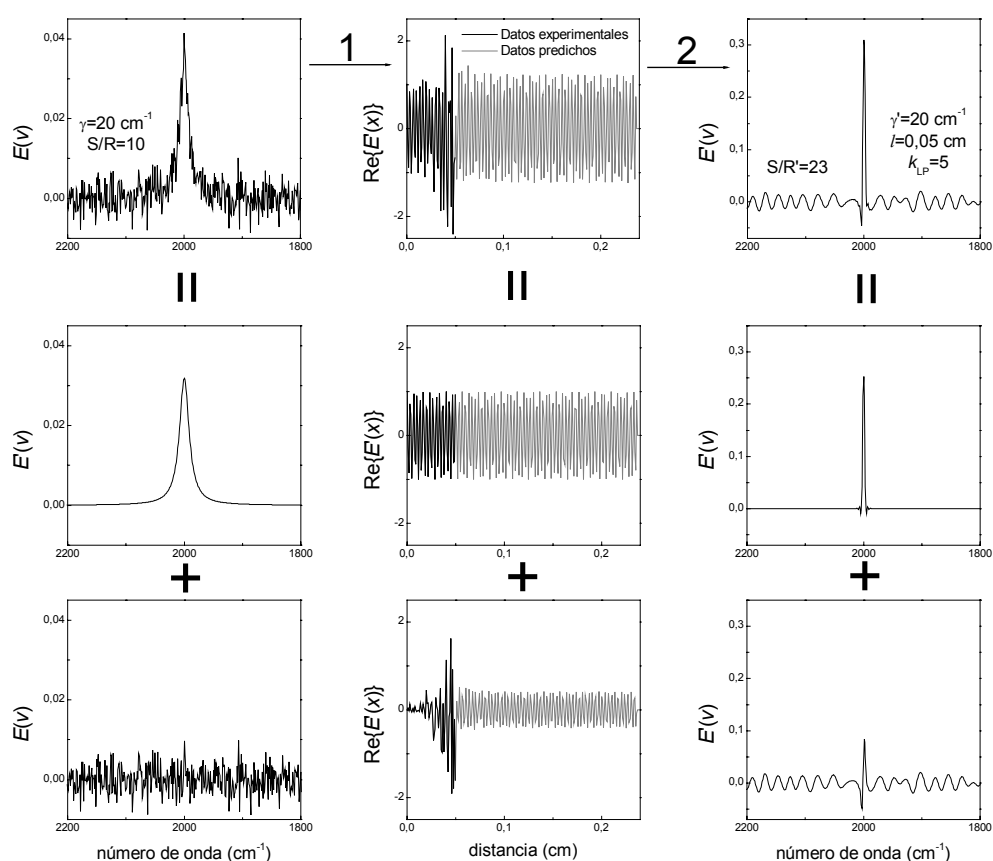


Figura 3.1. Combinación de la desconvolución con la predicción lineal para estrechar un espectro ruidoso compuesto por una banda Lorentziana en condiciones de autodesconvolución. El paso (1) representa una transformada inversa de Fourier, una deapodización, un trunque y una extrapolación. El paso (2) representa la apodización del interferograma y la transformada directa de Fourier.

Creemos que esta escasa utilización de la predicción lineal combinada con la desconvolución se debe a que varios aspectos prácticos de su utilización no han sido suficientemente explicados. Tampoco han sido suficientemente detalladas las limitaciones que impone un espectro no ideal (con ruido, con bandas con carácter Gaussiano, truncado y con línea base) que son las que nos encontraremos en espectros reales.

Los siguientes apartados los dedicaremos a estudiar las diferentes no idealidades que puede tener un espectro mediante el uso de ejemplos. Como se verá, no se han podido superar todas las dificultades que surgen en la aplicación práctica de este método, por lo que por el momento no se recomienda su uso.

3.1. Efecto del ruido

Los datos experimentales son utilizados como fuente para la predicción. Si estos contienen ruido, la predicción será igual a la suma de la predicción de la señal sin ruido más la predicción del ruido.

Para manifestar esta propiedad, la figura 3.1 muestra un espectro ruidoso compuesto por una sola Lorentziana. Este espectro se puede separar en la suma de un espectro de una Lorentziana más un espectro de ruido. Las figuras centrales muestran los datos del interferograma deapodizado, el cual corresponde al interferograma del espectro autodesconvuelto. Este interferograma se encuentra cortado a una distancia de l . Su apodización y transformada de Fourier nos darán el espectro desconvuelto por Fourier (no mostrado). Como la distancia l no es muy grande, el factor de estrechamiento correspondiente, k , será de 1.

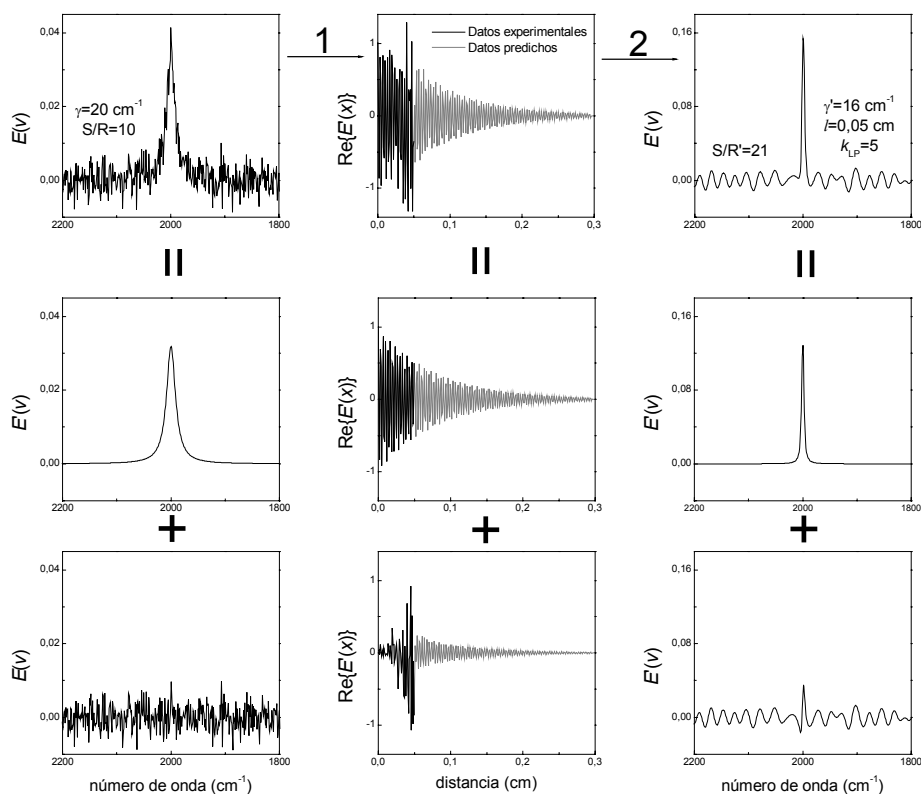


Figura 3.2. Igual que la figura 3.1 pero en condiciones de infradesconvolución.

Si mediante la desconvolución de Fourier queremos conseguir factores de estrechamiento mayores, tenemos que aumentar el valor de l , pero al hacerlo aumentará el ruido en la solución. La manera de solucionar este problema es extender el interferograma, extrapolando los datos experimentales desde la distancia l hasta la distancia l_{PL} , mediante predicción lineal. En la figura podemos ver como tanto la señal sin ruido como el ruido se extrapolan, y que la suma de ambas es igual a la extrapolación del espectro con ruido. Finalmente, tras apodizar el interferograma extrapolado con un filtro Bessel y realizar la transformada de Fourier, obtenemos los espectros estrechados. Este es el proceso que denominaremos DFPL (desconvolución de Fourier combinada con la predicción lineal).

De esta manera práctica, hemos demostrado que tratamos con un método lineal, y por lo tanto la relación señal/ruido después de aplicar DFPL y el factor de estrechamiento de las bandas que se obtendrá podrá ser determinado de antemano.

Si llamamos l_{PL} a la distancia hasta la que se extrapola el interferograma, el factor de estrechamiento de DFPL, k_{PL} se obtendrá como:

$$k_{PL} = \frac{\gamma' l_{PL}}{a} \tag{3.1}$$

donde γ' es la anchura de desconvolución y a es una constante que depende del filtro utilizado en la apodización del interferograma extrapolado. Comparando la expresión 3.1 con la expresión 1.7,

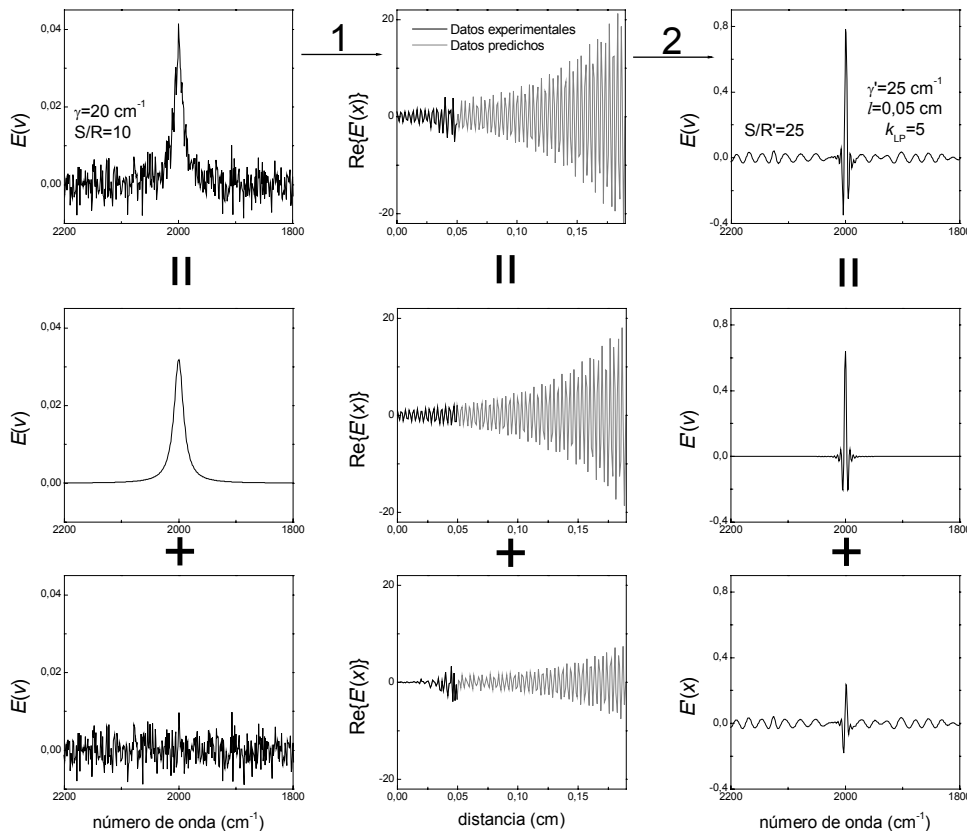


Figura 3.3. Igual que la figura 3.1 pero en condiciones de sobredesconvolución.

correspondiente a la desconvolución de Fourier, podemos ver que ambas son semejantes, sólo que l se ha sustituido por l_{PL} . Como consecuencia $k_{PL} > k$.

Por otro lado, la degradación de la relación señal / ruido después de DFPL se obtendrá directamente aplicando la ecuación 1.11 obtenida para la desconvolución de Fourier. Es decir, la degradación de la relación S/R depende sólo del segmento utilizado para extrapolar, l , y no de l_{PL} . Por lo tanto, la relación señal/ruido no varía durante la predicción lineal, y esta degradación será igual a la que se obtendría realizando la desconvolución de Fourier utilizando un punto de corte l . Esto se comprende mejor observando la figura 3.1, pues tanto la señal como el ruido mantienen siempre la misma relación durante la predicción, y por lo tanto la relación señal/ruido no se degrada al aumentar el valor de l_{PL} , y por lo tanto el valor de k_{PL} , sino al aumentar l .

Efectivamente, para la figura 3.1, en el proceso de DFPL se utilizó un $l = 0,05$ cm y una $l_{PL} = 0,24$ cm, lo que corresponde a $k_{PL} = 5,0$. La relación señal/ruido que se obtuvo fue de 24, próxima a 28 que es la que se obtendría con la desconvolución de Fourier para $k = 1,05$. Es por ello que mediante DFPL se puede obtener el estrechamiento que se desee, pues la relación señal/ruido no depende de k_{PL} .

La figura 3.2 es igual a la figura 3.1 pero para el caso de infradesconvolución ($\gamma' = 16$ cm⁻¹). En este caso $l = 0,05$ cm y $l_{PL} = 0,30$ cm, tal que $k_{PL} = 5,0$. Como no estamos en autodesconvolución, el estrechamiento efectivo no es igual a k_{PL} . El estrechamiento efectivo para DFPL puede obtenerse mediante la ecuación 1.9 y 1.10, sustituyendo l por l_{PL} . Para este caso es de $k_{ef} = 3,6$. La relación señal / ruido que esperaríamos teóricamente es de 30, mientras que la obtenida en la práctica fue de 21.

En la figura 3.3 se muestra el caso para la sobredesconvolución ($\gamma' = 25$ cm⁻¹). En este caso $l = 0,05$ cm y $l_{PL} = 0,19$ cm, tal que $k_{PL} = 5,0$, y $k_{ef} = 5,6$. La relación señal/ruido que esperaríamos teóricamente es de 24, mientras que la obtenida en la práctica fue de 25.

La figura 3.4A muestra un espectro compuesto por dos bandas Lorentzianas solapadas de anchura $\gamma = 20$ cm⁻¹, con diferentes niveles de ruido. A su lado, figura 3.4B, se muestran los espectros correspondientes desconvulados por Fourier con $\gamma' = 20$ cm⁻¹, $k = 1,05$ y un filtro Bessel. En estos espectros la presencia de dos bandas no se resuelve.

En la figura 3.4C se muestra los correspondientes a la figura 3.4A desconvulados por DFPL, utilizando $\gamma' = 20$ cm⁻¹, $l = 0,05$ cm, $k_{PL} = 5$ y un filtro Bessel. Incluso para el espectro con una relación S/R = 10 las dos bandas se resuelven completamente.

Parece increíble que se pueda obtener un estrechamiento de 5 para un espectro con relación señal/ruido de 10. De hecho esto es posible sólo porque, en todas las figuras mostradas hasta ahora, la predicción se realizó con la función de respuesta al impulso teórica, h . Esta función lleva información sobre el número, frecuencia y factor de amortiguamiento de las sinusoides que componen la señal interferométrica. Los datos experimentales aportan principalmente la información sobre la amplitud de los diversos componentes (Kauppinen y Saarinen, 1994b; Saarinen, 1997). Conocer la función de respuesta al

impulso implica conocer detalladamente la composición de la señal que deseamos extrapolar mediante predicción lineal. Este no es un caso frecuente cuando tratamos con señales experimentales.

La función de respuesta al impulso puede obtenerse, o mejor dicho, estimarse, resolviendo el sistema lineal expuesto en la ecuación 5.3 del Apéndice:

$$\mathbf{h} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{a} \quad (3.2)$$

donde el vector \mathbf{h} contiene los datos de la función de respuesta al impulso, y \mathbf{a} y \mathbf{A} son un vector y una matriz con elementos formados por valores experimentales del interferograma entre $x = 0$ y $x = l$ (para más detalles ver el punto 5 del Apéndice). Por ello, a esta función de respuesta al impulso la llamaremos experimental.

Cuando el ruido en los datos tiende a cero, la función de respuesta al impulso experimental tenderá a la teórica. No obstante, pequeños niveles de ruido pueden desestabilizar la solución de la ecuación 3.2,

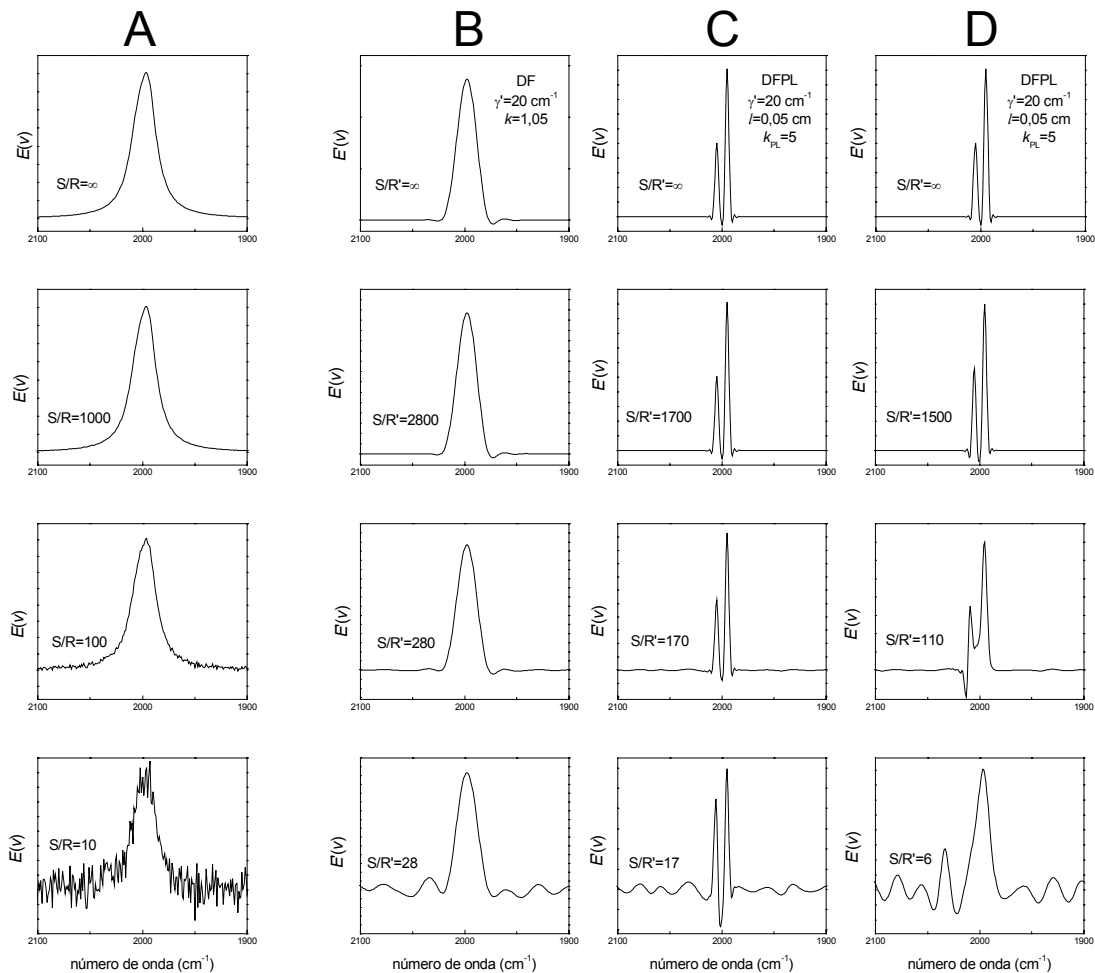


Figura 3.4. (A) Espectro compuesto por dos bandas para diferentes niveles de ruido. (B) Desconvolución de Fourier. (C) Desconvolución de Fourier combinada con predicción lineal (DFPL) utilizando la función de respuesta teórica. (D) Igual a (C) pero utilizando la función de respuesta experimental.

pues el sistema está normalmente mal condicionado. Es decir, pequeños errores en \mathbf{A} y \mathbf{a} , causados por errores en el espectro, producirán grandes errores en los valores de \mathbf{h} .

La función de respuesta a un impulso contendrá ahora diversos errores, por ejemplo en el número de componentes. Esto será un problema menor, pues la amplitud de estos componentes falsos vendrá determinada por los datos, los cuales les otorgarán normalmente valores pequeños, si aparecen a una frecuencia donde la señal se compone sólo de ruido (aunque puede producir la separación artificial de una banda). También nos encontraremos errores en la frecuencia de los componentes, los cuales afectarán a la precisión de las posiciones de las bandas. El error con mayor repercusión se dará en el amortiguamiento de los componentes oscilatorios. Los componentes falsos de la función de respuesta al impulso contendrán decaimientos totalmente al azar, pues su valor no estará determinado por los datos. Si estos decaimientos son positivos no habrá problema (con la distancia de predicción este componente se extinguirá), pero si son negativos, la predicción *explotará*, es decir, con la distancia los valores de la predicción se incrementarán más y más (se predice una exponencial creciente). Aunque estos componentes tengan un área casi nula o nula en el espectro (pues son falsos) el ruido que coincide con su frecuencia también explotará en la predicción, al predecirse como una exponencial creciente. El espectro aparecerá sumergido en enormes oscilaciones. Este hecho se agravará a medida que la predicción se extiende a mayores distancias, es decir a medida que aplicamos valores de k_{PL} mayores.

Existen diferentes maneras de estabilizar la obtención de la función de respuesta al impulso experimental. Una de ellas es reducir su longitud, pues cuanto más corta sea, menos componentes podrá predecir y por lo tanto menos componentes serán falsos (ver Apéndice 5, y Kawata et al., (1983)). Llevado a cierto extremo, esto llevará a la desaparición de componentes que realmente existen. Otra manera habitual de estabilizar la función de respuesta al impulso es cambiar el signo a todos los decaimientos negativos. De esta manera se garantiza que la predicción será estable (ninguna frecuencia *explotará* durante la predicción) (Press et al., 1992 cap. 13; Sievänen, 1999). Esto, sin embargo, introduce una distorsión si alguna banda ha sido sobredesconvulada, pues en ese caso un decaimiento negativo está justificado. Nosotros nos hemos inclinado por estabilizar la función de respuesta al impulso mediante un regularizador el cual penaliza la segunda norma de la función de respuesta a un impulso (Saarinen et al., 1995):

$$\mathbf{h} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{a} \quad (3.3)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad y λ es el parámetro de regularización. De esta manera los decaimientos negativos se reducen si no existe evidencia en los datos para su existencia. Ha de tenerse en cuenta que la regularización, si es excesiva, puede alterar significativamente la función de respuesta al impulso.

Tenemos que la aplicación práctica de DFPL, al requerir que los datos experimentales determinen la función de respuesta al impulso, requerirá una elección acertada de la longitud de la función de respuesta al impulso l_M , del parámetro de regularización λ , del punto de corte l (que determina qué datos experimentales se utilizan para obtener la función de respuesta al impulso y como base para la predicción)

y de la distancia de extrapolación l_{PL} , tal que la predicción sea lo más correcta posible. Estos parámetros, más la anchura de desconvolución y el filtro a utilizar, implica que tenemos seis factores que afectan a la solución.

La figura 3.4D muestra los resultados al aplicar DFPL a los espectros de la figura 3.4A, obteniendo la función de respuesta a partir de los datos experimentales utilizando la ecuación 3.3. En todos los casos la predicción se realizó con $l=0,05$ cm y con una longitud de la función de respuesta al impulso de $l_M=0,025$ cm, la máxima posible para este valor de l (Minami et al., 1985; Saarinen et al., 1995). El regularizador utilizado fue el menor que permitiera una solución estable. Observamos que cuando la calidad de los datos experimentales es buena (relación S/R alta) los resultados obtenidos son casi indistinguibles de la solución ideal (comparar las figuras 3.4C y D). Sin embargo, los resultados se degradan rápidamente al reducir la relación señal/ruido de los datos, tal que cuando ésta es de 100, el aumento del parámetro de regularización, necesario para obtener una solución estable, hace que el estrechamiento conseguido sea menor que el buscado y que haya distorsiones. Cuando la relación S/R es de 10, la estabilización de la predicción tiene como consecuencia que no se obtenga ningún estrechamiento. Estos problemas ya habían sido observados por Saarinen et al. (1995), que también obtuvieron una función de respuesta regularizada.

Para conseguir cierta mejora en los resultados de la figura 3.4, el método de obtención de h se varió, para que tuviera en cuenta que a causa de la función que multiplica el interferograma al desconvular, los datos del interferograma contienen errores mayores según nos alejamos de su origen. Teniendo esto en cuenta, h se obtuvo mediante mínimos cuadrados sopesados/mínima norma (ver punto 1.1 del apéndice):

$$\mathbf{h} = (\mathbf{A}^T \mathbf{C}^{-2} \mathbf{A} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{C}^{-2} \mathbf{a} \quad (3.4)$$

donde la matriz \mathbf{C} es una matriz diagonal que contiene la desviación estándar relativa del ruido de los datos \mathbf{a} , la parte del interferograma utilizada. Esta desviación estándar del ruido puede obtenerse como el recíproco de la función utilizada para deapodizar. El espectro con señal/ruido de 100 sufre una mejora con

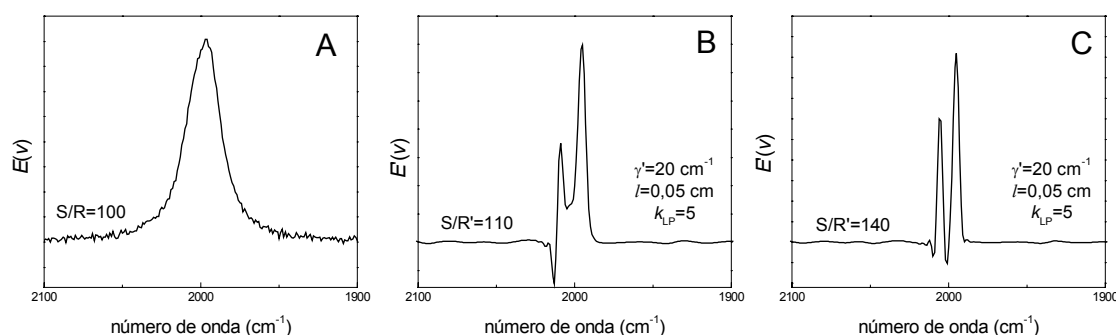


Figura 3.5. (A) Espectro ruidoso compuesto por dos bandas Lorentzianas. (B) DFPL utilizando la función de respuesta al impulso obtenida con la ecuación 3.3. (C) DFPL utilizando la función de respuesta al impulso obtenida con la ecuación 3.4.

esta manera de obtener h , tal como se muestra en la figura 3.5.

Esta manera de obtener h nos permite utilizar un segmento de datos mayores, es decir, valores de l mayores. A medida que l es mayor, tenemos más datos para obtener h y mejor está condicionado el sistema 3.3. Sin embargo, los últimos valores de \mathbf{a} contienen la mayor parte del ruido y tienen mucho peso en la solución por la ecuación 3.3, y por lo tanto la longitud l ha de ser limitada. Utilizando la ecuación 3.4, al aumentar l la h obtenida mejora, pues el sistema se resuelve utilizando más datos, pero ponderados a su error. Esto es, a los datos a distancias más cortas se les da una mayor fiabilidad mientras que a los datos a distancias más largas se les da una fiabilidad menor, de acuerdo con la función utilizada para deapodizar el interferograma (desconvular el espectro). Esta ponderación es, no obstante, imperfecta, pues la matriz \mathbf{A} también se forma de datos experimentales, cuyo creciente error no es compensado en la ecuación 3.4. Por ello, la distancia l ha de ser menor o igual a la distancia a la que la señal del interferograma se iguala al ruido.

Como la relación S/R al aplicar DFPL disminuye al aumentar l , pero la calidad de la h obtenida puede aumentar, a partir de ahora consideraremos l el punto de corte a partir del cual los datos del interferograma son obtenidos mediante predicción, y l_a marca la longitud de los datos \mathbf{a} utilizados para obtener h . Esta será a partir de este punto la manera de obtener la función de respuesta al impulso a partir de los datos experimentales.

3.2. Bandas con carácter Gausiano

Como se detalla en el apéndice 5 el interferograma de un espectro con bandas con carácter Gausiano no puede extrapolarse correctamente mediante predicción lineal. A continuación estudiaremos cómo de incorrecta es la predicción.

La figura 3.6 muestra una banda Gausiana de anchura $\gamma_G = 5 \text{ cm}^{-1}$ a diferentes niveles de resolución. En la figura contigua se muestra su interferograma conocido y el interferograma predicho hasta 0,5 cm. En la tercera y última columna se muestra el espectro obtenido en la predicción, junto con el espectro que hubiéramos obtenido si los datos experimentales se hubieran obtenido a una resolución de 2 cm^{-1} . De esta figura podemos deducir las condiciones que se han de cumplir para aplicar DFPL a espectros que contienen bandas Gaussianas o bandas con carácter Gausiano.

De los resultados obtenidos podemos deducir que la predicción se puede realizar sin artefactos cuando $l \geq \gamma_G^{-1}/3$ para todas las bandas con carácter Gausiano. Si esto no se cumple, para que la predicción no produzca bandas artificiales, ésta no se ha de extender más allá de cierto límite, esto es $l_{PL} \leq \gamma_G^{-1}$. Por ejemplo si $l = 0,08 \text{ cm}$, la presencia de bandas Gaussianas con $\gamma_G \geq 4,2 \text{ cm}^{-1}$ no representa un problema. Si por ejemplo, hay bandas con $\gamma_G < 3 \text{ cm}^{-1}$ es mejor no extender la predicción más allá de 0,33 cm. Esto no es una limitación muy grande, pues si hemos desconvulado con $\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$, equivale a utilizar una $k_{PL} < 7$.

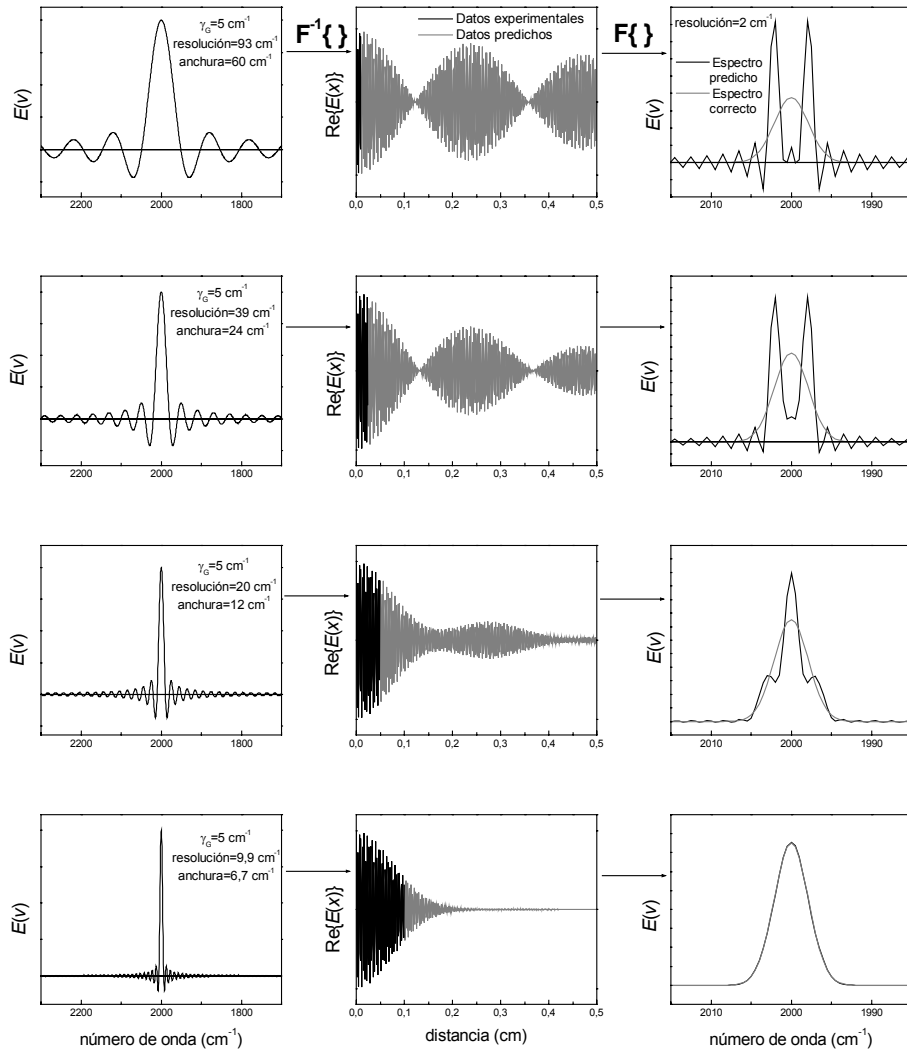


Figura 3.6. Predicción lineal de una banda Gaussiana para diferentes niveles de limitación instrumental.

3.3. Efecto del truncamiento del espectro en la predicción

Una banda Lorentziana da un interferograma que se compone de una exponencial compleja. Es por ello que el interferograma puede predecirse mediante un modelo autorregresivo (Kauppinen y Saarinen, 1994). Sin embargo, esto sólo es cierto si el espectro se extiende infinitamente. Si no es el caso, tenemos una Lorentziana truncada, cuyo interferograma no es exactamente una exponencial compleja, sino una exponencial compleja convulada con una función sinc, y por lo tanto su señal no se podrá extender correctamente mediante predicción lineal. Obviamente, todo lo mayor que sea el truncamiento, mayor será la distorsión, y se generarán errores mayores en la predicción, desestabilizándola. La estabilización se podrá conseguir con mayores valores del parámetro de regularización, lo que nos llevará a un estrechamiento menor al deseado, más ciertas distorsiones.

La figura 3.7A muestra un espectro compuesto de tres bandas Lorentzianas. Cuando la extensión del espectro permite que la señal del espectro en los extremos sea próxima a cero, la distorsión introducida en el interferograma es tan pequeña que es posible obtener estrechamientos de $k_{PL} = 5$ utilizando $l = 0,05$. Al ir reduciendo uno de los extremos del espectro el truncamiento es cada vez más importante, lo que produce crecientes distorsiones, tal como se muestra en la segunda columna de la figura 3.7B. Como resultado, puede resultar imposible utilizar la predicción lineal para obtener un estrechamiento más allá del obtenido mediante la desconvolución de Fourier. Es muy habitual que los espectros se encuentren truncados, y por lo tanto, este resultado es muy preocupante en vistas de la aplicación real de este método. A pesar de la gran importancia de esta limitación, ésta no ha sido comentada en los diferentes trabajos que analizan las características y limitaciones del método (Kauppinen et al., 1991b; Kauppinen et al., 1992; Kauppinen y Saarinen, 1994; Gácsér y Sztraka, 1997; Sievänen, 1997).

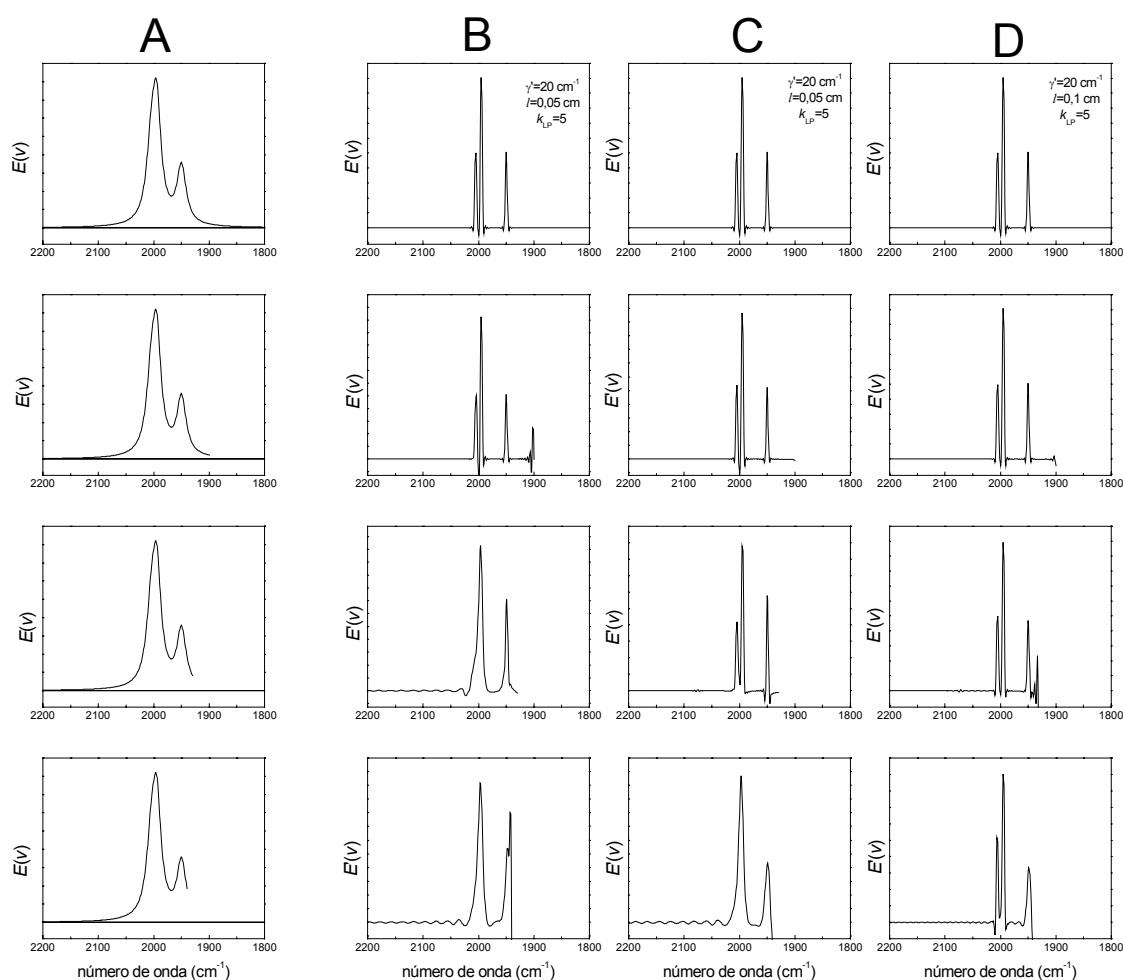


Figura 3.7. (A) Espectro compuesto por tres bandas Lorentzianas con diferente grado de truncamiento. (B) DFPL del espectro (A). (C) DFPL del espectro (A) reflejado, desconvuldo por Fourier con $k = 1,05$ y truncado. (D) Igual a (C) pero desconvuldo por Fourier con $k = 2,1$.

Resulta por lo tanto necesario, si deseamos poder aplicar DFPL a espectro reales, reducir el efecto del truncamiento. Para ello pueden desarrollarse diversas estrategias. Nosotros hemos optado por reflejar el espectro en el extremo que sufre el trunque más importante. Este espectro duplicado se desconvulva mediante desconvolución de Fourier, utilizando un factor de estrechamiento k , y se trunca para eliminar la parte reflejada. Al espectro resultante se le aumenta la resolución mediante predicción lineal. Los resultados de aplicar este método se muestran en la figura 3.7C, donde podemos observar que resulta en una importante mejora, aunque no soluciona el problema para el mayor truncamiento. Sin embargo, los resultados mejoran si el paso de la desconvolución de Fourier y eliminación de la parte reflejada se realiza con valores mayores k . Por ejemplo en la cuarta columna, figura 3.7D se aplicó el mismo método, pero con $k = 2$ en vez de $k = 1$.

3.4. Presencia de línea base

Si el espectro se compone de Lorentzianas más una línea base, el interferograma contendrá además de la señal armónica, una función senc. Esto aleja la señal de la idealidad y puede tener un efecto pernicioso en la predicción, sobretodo teniendo en cuenta que al aplicar DF el valor de la función senc se verá muy aumentado por la deapodización. Por ello, es muy conveniente eliminar en todo lo posible la presencia de una línea base. Sin embargo, las simulaciones realizadas nos han mostrado que DFPL es bastante tolerable a la presencia de línea base, si no es muy intensa.

Como ejemplo, mostramos la figura 3.8, donde la línea base representa el 10% de la intensidad del espectro. A pesar de ello, las distorsiones son escasas, aunque nuestra recomendación es restar la línea base antes de aplicar DFPL.

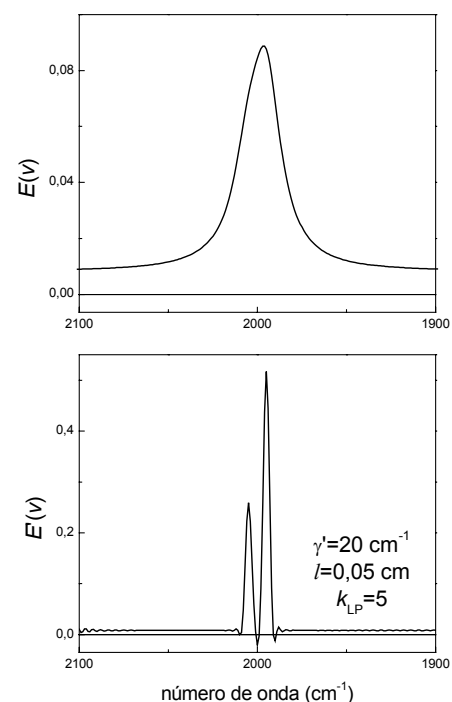


Figura 3.8. Efecto de la presencia de línea base en DFPL.

3.5. Aplicación práctica

3.5.1. Elección y efecto de los parámetros en la solución

La figura 3.9 y la figura 3.10 muestran la aplicación de DFLP al espectro de la figura 1.14A, el cual simula un espectro de la amida I. Todos los espectros se obtuvieron en autodesconvolución ($\gamma' = 20 \text{ cm}^{-1}$), aplicando una $k_{PL} = 5$. Se utilizaron todos los puntos del interferograma en los que la señal superaba al ruido para obtener la función de respuesta al impulso ($l_a = 0,12 \text{ cm}$), obtenida aplicando la ecuación 3.4. El valor del regularizador utilizado fue el menor posible que originara una predicción estable. Estos

cuatro parámetros son fáciles de determinar. Los diferentes espectros muestran los resultados utilizando diferentes valores de la longitud de la función de respuesta al impulso numérica, l_M , y de diferentes puntos de corte, l (distancia a partir de la cual se realiza la predicción).

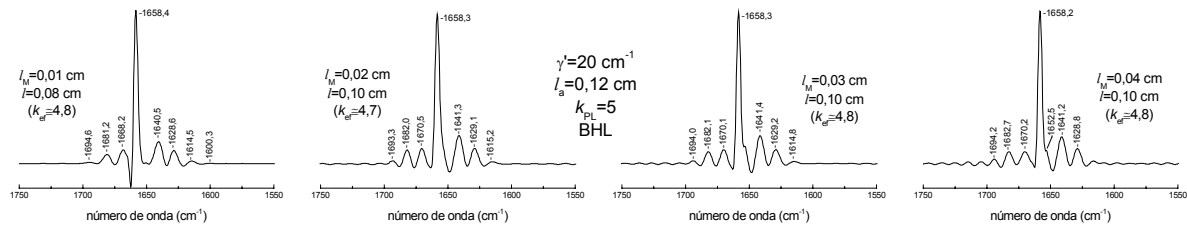


Figura 3.9. Aplicación de DFPL al espectro de la figura 1.14A, para diferentes valores de l_M y de l .

En la figura 3.9 aparecen las elecciones de l_M y l que generan buenos resultados, mientras que las que no lo hacen aparecen en la figura 3.10. Existen, pues, ciertos peligros a la hora de elegir l_M y l . Elegir un valor de l pequeño genera soluciones con una relación S/R alta, pero en las que sólo se consigue el estrechamiento deseado para la/s banda/s más intensa/s, mientras que las demás bandas aparecen muy anchas y no resueltas. Por otro lado, si l es grande todas las bandas sufren un estrechamiento semejante, pero si al mismo tiempo l_M es demasiado pequeño aparecen ciertas distorsiones en las bandas resueltas. Todas estas observaciones pueden ser relativas al ejemplo estudiado, y por lo tanto es difícil conocer a priori que valores de l_M y l utilizar. Nuestra elección es utilizar un valor de l un poco menor de la distancia a la que la señal se iguala al ruido y probar diferentes valores de l_M .

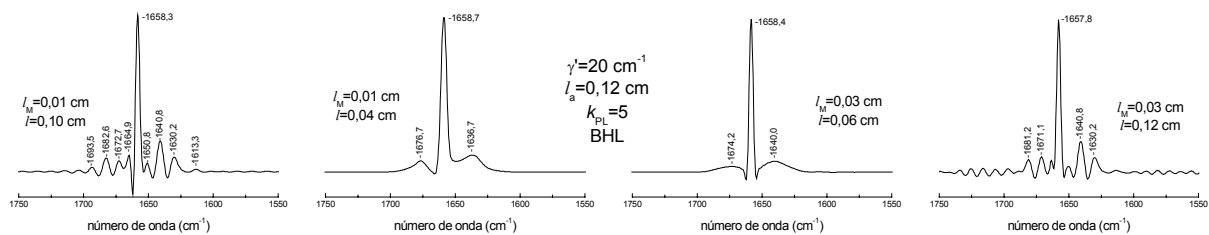


Figura 3.10. Aplicación de DFPL al espectro de la figura 1.14A, para diferentes valores de l_M y de l .

3.5.2. Estrechamiento obtenido

Si utilizamos la función de respuesta al impulso teórica, en autodesconvolución el estrechamiento obtenido será igual a k_{PL} , y en infra y sobredesconvolución se podrá obtener aplicando las ecuaciones 1.9 y 1.10. Nosotros aplicamos una función de respuesta al impulso numérica, obtenida como solución regularizada de un sistema lineal basado en los datos experimentales. La regularización protege principalmente de la aparición de componentes con decaimientos negativos, es decir, ante dos funciones de respuesta al impulso capaces de predecir el segmento de datos experimentales conocido, la función de respuesta al impulso será la que contenga componentes con un decaimiento positivo mayor, y por lo tanto

la que generará bandas más anchas en la predicción. Por lo tanto la predicción estará inclinada a dar bandas más anchas de las que tendríamos que obtener en teoría. Esta diferencia será mayor a mayores valores de k_{PL} .

Este hecho se observa en la figura 3.11, donde mostramos los resultados de autodesconvolucion el espectro sintético de la figura 1.14A con crecientes valores de k_{PL} . Para valores pequeños de k_{PL} el estrechamiento obtenido coincide con k_{PL} , pero al ir aumentando k_{PL} nos alejamos de esta situación.

Para valores pequeños de k_{PL} el estrechamiento obtenido coincide con k_{PL} , pero al ir aumentando k_{PL} nos alejamos de esta situación. Por lo tanto, en la práctica, el estrechamiento obtenido no está totalmente controlado por k_{PL} , y depende de los parámetros implicados en la obtención de la función de respuesta al impulso.

3.5.3. infra y sobredesconvolución

Con el uso de la función de respuesta al impulso teórica un espectro infra o sobredesconvulado mediante DFPL con una k_{PL} , dará bandas iguales a las que se obtendría con DF para una $k = k_{PL}$, pero con una relación señal / ruido mucho mayor. En la práctica, la obtención de una función de respuesta al impulso regularizada, distorsiona en mayor medida los espectros obtenidos en sobredesconvolución, en menor medida los obtenidos en autodesconvolución y los menos distorsionados son los infradesconvulados (ver figura 3.12). Esto se debe a que la regularización penaliza principalmente la

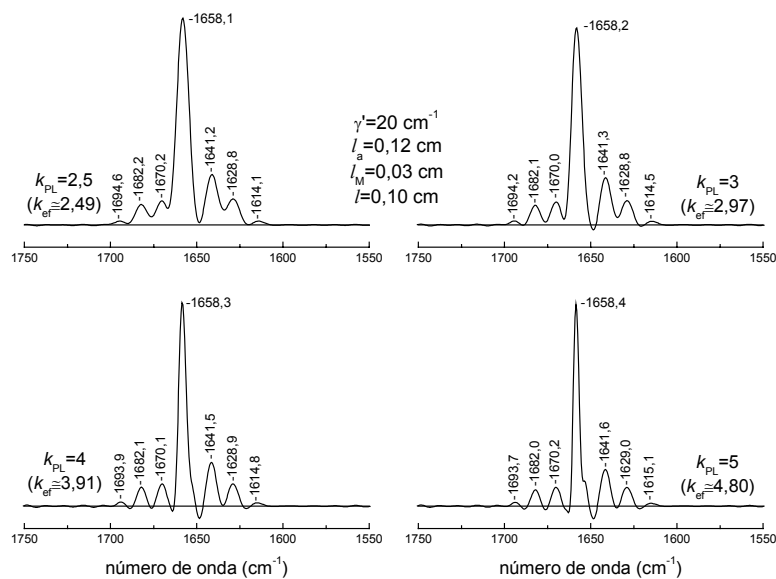


Figura 3.11. Relación entre el estrechamiento efectivo medio y el factor de estrechamiento en condiciones de autodesconvolución.

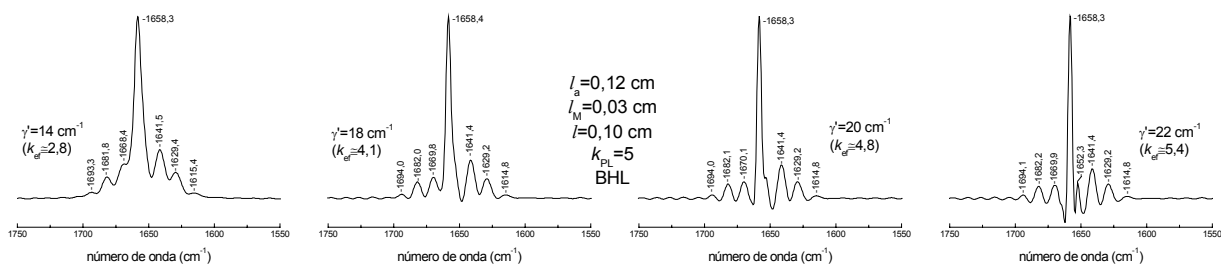


Figura 3.12. Aplicación de DFPL al espectro de la figura 1.14A para diferentes anchuras de desconvolución.

presencia de componentes crecientes en la predicción, los cuales corresponden a bandas sobredesconvuladas. Por lo tanto, aparte de las distorsiones en las bandas desconvuladas que esperaríamos (las mismas que en la DF) habrá que añadir las debidas a la regularización de la función de respuesta al impulso.

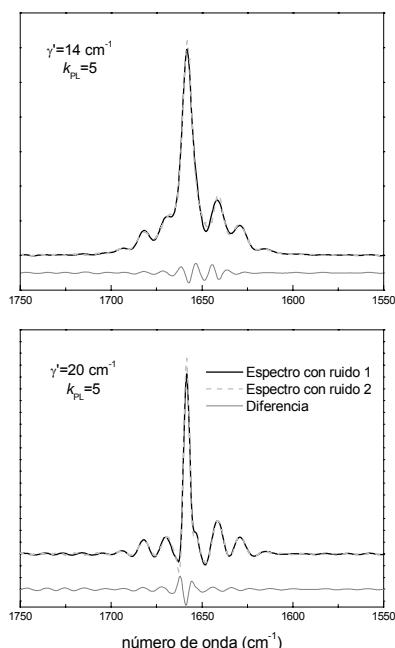


Figura 3.13. DFPL de dos espectros como el de la figura 1.14A, pero con diferentes ruidos. La diferencia muestra cómo afecta el ruido en los datos a las soluciones por DFPL.

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

Como hemos visto, el proceso de predicción es lineal, pero el método para obtener la función de respuesta al impulso no lo es (ecuaciones 3.3 y 3.4). Si tenemos dos espectros que sólo difieren por su ruido y conocemos la función de respuesta teórica, los resultados sólo diferirán por el ruido. Por lo tanto, si restamos las soluciones sólo obtenemos ruido. Sin embargo, si la función de respuesta se ha de obtener mediante la ecuación 3.2, 3.3 o 3.4 obtendremos dos funciones de respuesta diferentes para los dos espectros y por lo tanto, no sólo el ruido se predecirá de diferente manera, sino que también lo hará la señal. En estas circunstancias, al restar las dos soluciones obtenemos ruido, más el efecto del ruido en la manera de predecir la señal, que se concentrará principalmente allí donde la señal del espectro es mayor. Esta situación se muestra en la figura 3.13, donde los espectros de amida I sintéticos con diferentes ruidos fueron estrechados mediante DFPL y la solución restada. Se observa como la diferencia tiene apariencia de

ruido allí donde no hay bandas, y que allí donde hay bandas las diferencias son mayores, generadas por posiciones o anchuras de las bandas estrechadas ligeramente diferentes.

3.5.5. Aplicación a bandas Voigtianas

La figura 3.14 muestra los resultados de aplicar DFPL al espectro sintético que simula una amida I compuesta por bandas Voigtianas. En esta figura se presentan los resultados obtenidos para diferentes combinaciones de anchura Lorentziana y Gaussiana utilizadas para desconvular, los cuales muestran de una manera práctica las posibilidades de aplicar este método a espectros formados por bandas Voigtianas. Se observa que si bien se obtienen buenos estrechamientos con poco incremento del ruido (comparar esta figura con las obtenidas mediante la desconvolución de Fourier: figuras 1.38, 1.40 y 1.41), hay ciertos efectos indeseables. Por ejemplo, las posiciones de algunas bandas sufren importantes desplazamientos (la banda a 1670 cm^{-1} se resuelve a 1667 cm^{-1}), algunas bandas muestran distorsiones en su forma

(principalmente la banda a 1658 y a 1670 cm^{-1}), y en algunas condiciones aparecen bandas falsas sobre el ruido (a 1596 y 1582 cm^{-1}).

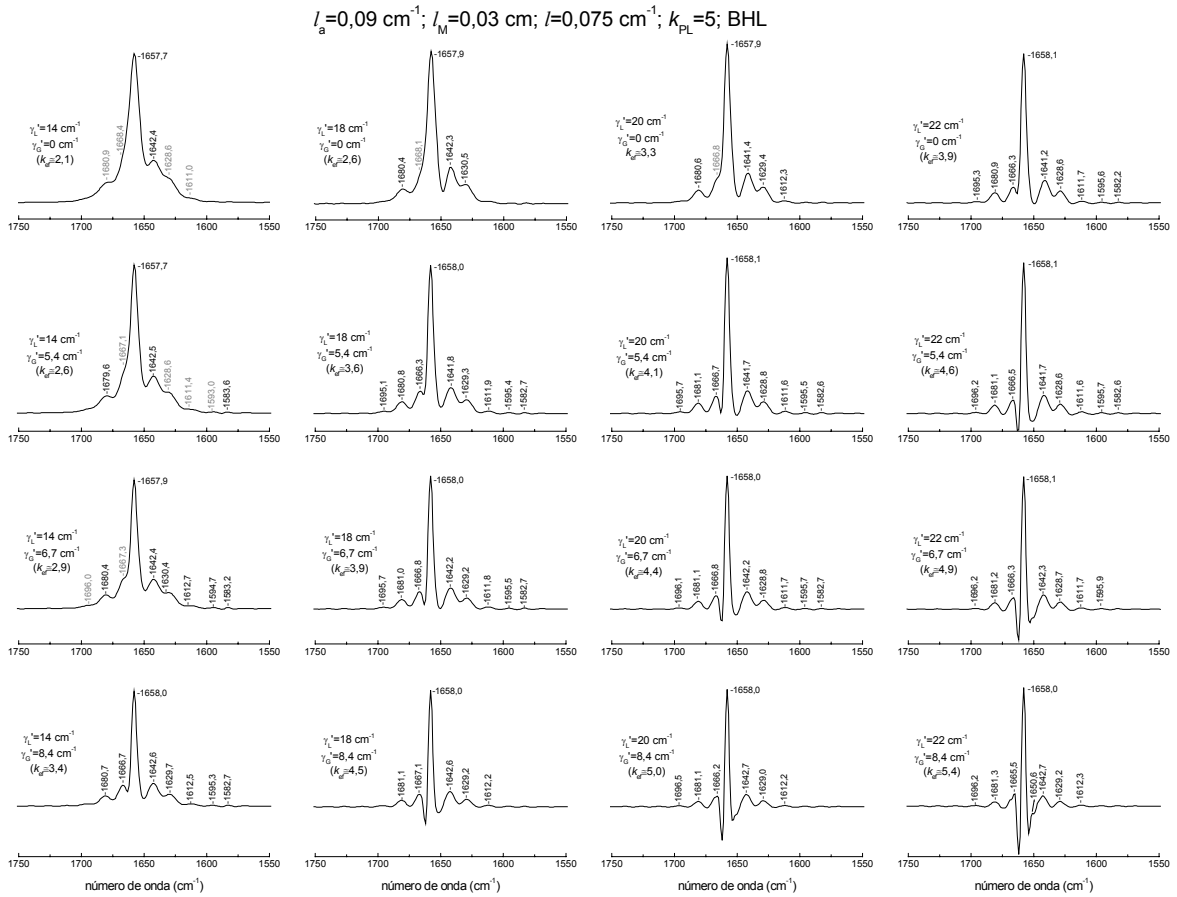


Figura 3.14. Aplicación de DFPL al espectro de la figura 1.38A para diferentes anchuras de desconvolución.

4. Ajuste de bandas

4.1. Una banda Lorentziana aislada

El ajuste de bandas Lorentzianas aisladas está bien desarrollado (ver punto 2.5 del Apéndice 2 y Marshall y Verdun (1990 cap. 5), Liang y Marshall (1990) y Lee y Marshall (2000)). El modelo a utilizar en el ajuste es:

$$f(\nu) = \frac{2\gamma A}{\pi(\gamma^2 + 4(\nu - \nu_0)^2)} \quad (4.1)$$

donde ν_0 , γ y A son el número de onda del máximo, la anchura a mediaalzada y el área de la banda, respectivamente.

En presencia de errores en los datos de desviación estándar, σ , los parámetros obtenidos en el ajuste contienen errores. La precisión de los parámetros ajustados se define como (Marshall y Verdun, 1990 cap. 5):

$$P(\nu_0) = \frac{\gamma}{\sigma(\nu_0)} \quad P(\gamma) = \frac{\gamma}{\sigma(\gamma)} \quad P(A) = \frac{A}{\sigma(A)} \quad (4.2)$$

donde $\sigma(a_i)$ representa el error (desviación estándar) en la estimación del parámetro a_i . Los valores de $\sigma(a_i)$ pueden estimarse a partir de la matriz Hessiana en la solución del ajuste (ver punto 2.4 y 2.5 del Apéndice). Estos valores de $\sigma(a_i)$ se conocen como errores asintóticos. Para algunos casos, como el ajuste de una banda aislada, es posible obtener una expresión analítica de la precisión asintótica (ver punto 2.5 del Apéndice):

$$P(a_i) = c(a_i) \times (S/R) \times \sqrt{K} \quad (4.3)$$

donde S/R es la relación entre el máximo o altura de la banda respecto a la desviación estándar del ruido y K es la relación de puntos independientes por anchura de la banda. Esta expresión se basa en los errores asintóticos teóricos y por ello la precisión obtenida con la ecuación 4.3 la llamaremos precisión teórica asintótica teórica.

Los valores de la constante $c(a_i)$, son para una Lorentziana (punto 2.5 del Apéndice y Liang y Marshall (1990)):

$$c(\nu_0) = \frac{\sqrt{2\pi}}{2} \quad c(\gamma) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad c(A) = \frac{\sqrt{2\pi}}{4} \quad (4.4)$$

Estas expresiones del modelo y de las precisiones son válidas para Lorentzianas puras. A continuación veremos diferentes situaciones que nos apartan de esta situación como son la resolución limitada de un espectro, la apodización de un interferograma, el suavizado de un espectro y la desconvolución de un espectro.

4.1.1. Una banda Lorentziana con resolución limitada

4.1.1.1. Teoría

Las bandas Lorentzianas son una de las bandas que por razones teóricas se espera encontrar en los espectros de IR. Pensemos ahora en un espectro de IR compuesto por una Lorentziana. Los datos de este espectro habrán sido adquiridos por un interferómetro a una resolución $1/x_f \text{ cm}^{-1}$,* y luego procesados mediante la transformación de Fourier. No es evidente, por tanto, como se distribuirán los datos independientes en el espectro, ya que dependiendo de como se realice la transformada de Fourier, el espectro puede tener una resolución digital, res_d , arbitrariamente pequeña.† Se puede demostrar, sin embargo, que si el interferograma no fue apodizado (equivale a una apodización Caja), la distancia entre datos independientes será $1/(2x_f)$ y su densidad $2x_f$ (Liang y Marshall, 1990; Marshall y Verdun, 1990 cap. 3). La precisión teórica asintótica de los parámetros será:

$$P(a_i) = c(a_i) \times (S/R) \times \sqrt{2x_f \gamma} \quad (4.5)$$

y los errores asintóticos obtenidos a partir de la matriz Hessiana, \mathbf{H} , serán:

$$\sigma(a_i) = \sigma \sqrt{\frac{(\mathbf{H}^{-1})_{ii}}{2x_f \times res_d}} \quad (4.6)$$

tal como se describe con mayor detalle en el apéndice 2. A la precisión obtenida con estos errores la llamaremos precisión asintótica numérica, para diferenciarla de la teórica.

Para obtener los valores de los parámetros, de las constantes $c(a_i)$ y de la matriz Hessiana en la solución, necesitamos la expresión del modelo. Este modelo será el de una Lorentziana obtenida a una resolución $1/x_f$ con una apodización Caja.

En el espacio de Fourier es sencillo construir el modelo:

$$f(x) = \begin{cases} A \exp(-\pi\gamma|x|) \times \exp(i2\pi\nu_0 x) & |x| \leq x_f \\ 0 & |x| > x_f \end{cases} \quad (4.7)$$

Realizando la transformada de Fourier obtenemos el modelo para el dominio de los números de onda:

$$f(\nu) = \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A \exp(-\pi\gamma|x|) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \quad (4.8)$$

Su expresión analítica se obtiene resolviendo la integral de la ecuación 4.8:

$$f(\nu) = \frac{2\gamma A}{\pi(\gamma^2 + 4(\nu - \nu_0)^2)} \left(1 - \exp(-\pi\gamma x_f) \left[\cos(2\pi x_f (\nu - \nu_0)) - \frac{2(\nu - \nu_0)}{\gamma} \text{sen}(2\pi x_f (\nu - \nu_0)) \right] \right) \quad (4.9)$$

* El valor de x_f viene dado por la diferencia de camino óptico máximo en el interferograma, y es igual a dos veces el desplazamiento máximo del espejo móvil del interferómetro.

† La resolución digital es la separación que existe entre dos datos contiguos de un espectro. Esta separación se puede reducir arbitrariamente añadiendo ceros al interferograma antes de su transformación.

que es la convolución de una Lorentziana con una función senc. La intensidad máxima de la banda será:

$$I = \frac{2A}{\pi\gamma} [1 - \exp(-\pi\gamma x_f)] \quad (4.10)$$

Habitualmente trabajamos en condiciones en las que la anchura de la banda es mucho mayor que la resolución ($\gamma \times x_f \gg 1$), y la forma de la banda (ecuación 4.9) podrá aproximarse a una Lorentziana (ecuación 4.1). Si por otra parte $\gamma \times x_f \ll 1$, la forma de la banda podrá aproximarse a una función senc:

$$f(\nu) = 2x_f A \operatorname{senc}(2\pi x_f (\nu - \nu_0)) = \frac{A \operatorname{senc}(2\pi x_f (\nu - \nu_0))}{\pi(\nu - \nu_0)} \quad (4.11)$$

4.1.1.2. Ejemplo práctico

Como ejemplo, consideremos una banda Lorentziana con parámetros $\nu_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 1$, y con datos desde 1700 a 2300 cm^{-1} . Los datos fueron obtenidos para una supuesta diferencia de camino óptico máxima, x_f , de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ (la resolución en el espectro será de 2 cm^{-1}). La transformada de Fourier se realizó para que el espectro tuviera una resolución digital de 1 cm^{-1} . Por otro lado, cuando se considera la presencia de ruido, la relación S/R de la banda es de 1000.

Queremos conocer dos cosas: a) En ausencia de ruido, qué error se cometerá (la exactitud de los parámetros); b) En presencia de ruido, qué errores se cometerán en la obtención de los parámetros (la precisión).

En primer lugar, supondremos que el efecto de la resolución limitada es negligible, y por ello el modelo utilizado en el ajuste es una Lorentziana pura (ecuación 4.1). Los parámetros obtenidos al ajustar los datos sin ruido fueron exactamente los originales de la banda, lo que demuestra la corrección de esta suposición (ver Figura 4.1). Esta suposición sería menos adecuada si el espectro hubiese sido adquirido, por ejemplo, a una resolución de 20 cm^{-1} (ver figura 4.5A) En ese caso los parámetros obtenidos hubieran sido: $\nu_0 = 2000,00 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 21,08 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 1,02$. A partir del ajuste a otras resoluciones podemos concluir que el uso de una Lorentziana pura en el ajuste, nos da parámetros exactos cuando $\gamma \times x_f \geq 2$, es decir, cuando la anchura Lorentziana de la banda es dos veces la resolución nominal. En otro caso se requerirá utilizar la ecuación 4.9 para ajustar la banda.

Volviendo al caso de $x_f = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, cuando hay ruido en los datos los valores de la precisión asintótica teórica para los parámetros (ecuación 4.5) son: $P(\nu_0) = 5605$, $P(\gamma) = 1982$ y $P(A) = 2803$; y los errores estándares teóricos son: $\sigma(\nu_0) = 3,568 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma(\gamma) = 1,009 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma(A) = 3,568 \times 10^{-4}$.

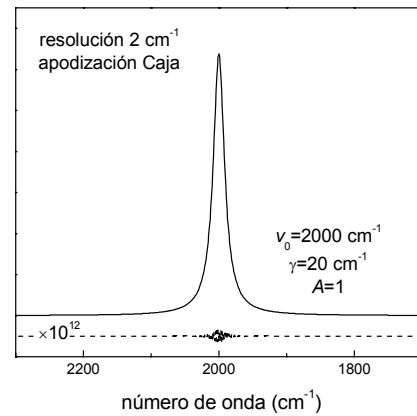


Figura 4.1. Una banda Lorentziana obtenida a resolución limitada y ajustada utilizando una banda Lorentziana pura.

Los valores de la precisión asintótica numérica son: $P(\nu_0) = 5605$, $P(\gamma) = 1982$ y $P(A) = 2803$; y los errores obtenidos son: $\sigma(\nu_0) = 3,568 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma(\gamma) = 1,009 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma(A) = 3,568 \times 10^{-4}$. La similitud con los valores teóricos es casi perfecta.

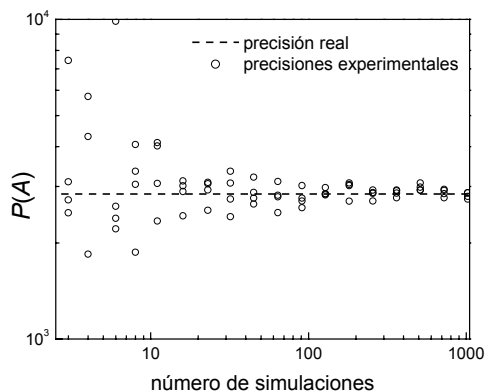


Figura 4.2. Precisión del área para el ajuste de la figura 4.1 para una relación señal/ruido de 1000. Las precisiones se obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo para diferentes números de simulaciones. El número de simulaciones afecta a la dispersión de los resultados, que es casi nula para un número suficiente de simulaciones.

el área en función del número de simulaciones. Hemos observado que el error relativo cometido en la obtención de $\sigma(a_i)$, o de $P(a_i)$, es aproximadamente igual a $1/\sqrt{(2 \times NS)}$, donde NS es el número de simulaciones realizadas. Por ejemplo si NS es 20, 100, 1000 o 10^4 los errores relativos cometidos en la estimación de $\sigma(a_i)$ serán del 16%, 7%, 2% y del 0,7%, respectivamente. Normalmente, es suficiente conocer $\sigma(a_i)$ con un error relativo alrededor del 10%, lo cual corresponde a un número de simulaciones de 50. Para estudios teóricos se requieren valores más precisos y el número de simulaciones será de 1000 o superior.

La figura 4.3 muestra las distribuciones de los parámetros obtenidos mediante 10^4 simulaciones de Monte Carlo. Estas distribuciones nos dan los siguientes errores estándares: $\sigma(\nu_0) = 3,600 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $\sigma(\gamma) = 1,012 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma(A) = 3,560 \times 10^{-4}$, y las siguientes precisiones: $P(\nu_0) = 5560 \pm 40$, $P(\gamma) = 1976 \pm 14$ y $P(A) = 2809 \pm 20$. Estas precisiones son muy semejantes a las asintóticas obtenidas numérica y a teóricamente, lo que sugiere que la aproximación asintótica es correcta en el ajuste de una banda, a pesar de ser un modelo no lineal con parámetros correlacionados.

La figura 4.3 también muestra la distribución de $\chi^2/(N-M)$ en el mínimo (N es el número de datos ajustados y M es el número de parámetros ajustables en el modelo). Esta distribución tendría que aproximarse a una distribución normal de media 1 y desviación estándar $\sqrt{2/(N-M)}$ (Press et al., 1992

Los errores y la precisión de los parámetros pueden obtenerse también por simulaciones de Monte Carlo (ver punto 2.4 del Apéndice, Press et al., (1992 cap.15) y Straume y Johnson (1992)). Para ello creamos un cierto número de espectros ruidosos y los ajustamos obteniendo una serie de valores para los parámetros, a partir de los cuales podemos obtener $\sigma(a_i)$. La calidad de los resultados y el tiempo para obtenerlos dependerá del número de simulaciones. Estos resultados no se verán afectados por la no-linealidad del modelo ni por la correlación entre parámetros (Straume y Johnson, 1992). Además, podemos obtener otras informaciones, como la distribución de los errores y la distribución de la χ^2 en el mínimo.

El primer paso es estudiar como afecta el número de simulaciones a los resultados obtenidos. En la figura 4.2 se muestra las precisiones determinadas para

cap. 15). Efectivamente, la distribución obtenida cumple estas características. Este resultado valida el uso de la χ^2 para determinar la probabilidad que un modelo no describa los datos.

Si un parámetro sigue una distribución normal ¿qué distribución siguen dos parámetros vistos en su conjunto? La respuesta es una distribución normal bidimensional (aparece como una elipsoide si se representa con contornos). Los ejes de esta distribución coinciden con los ejes de los parámetros sólo si éstos no están correlacionados (Press et al., 1992 cap. 15; Williams y Hall, 2000).

Como ejemplo, en la figura 4.4 se muestran cómo se distribuyen tres pares de parámetros. La anchura y el área muestran correlación, como lo muestran los ejes de la distribución. Para este caso se puede observar que un error positivo en la anchura aumenta la probabilidad de un error positivo en el área. Para la posición / anchura y posición / área, un error en uno de los parámetros no afecta al error del otro parámetro.

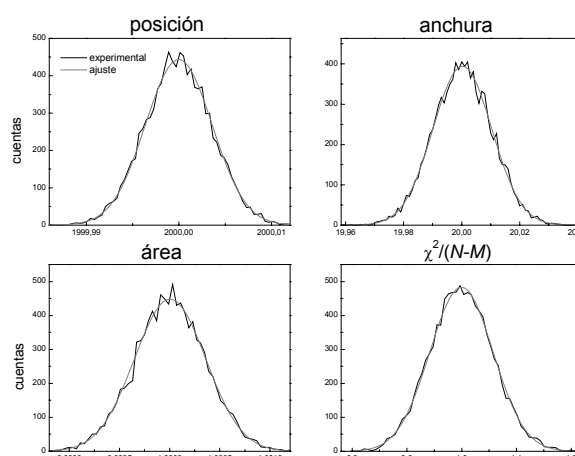


Figura 4.3. Histogramas de los parámetros obtenidos en el ajuste de la figura 4.1 mediante simulaciones de Monte Carlo, para una relación señal/ruido de 1000. Las distribuciones se ajustaron bien a una distribución normal. Se incluye también la distribución de $\chi^2/(N-M)$.

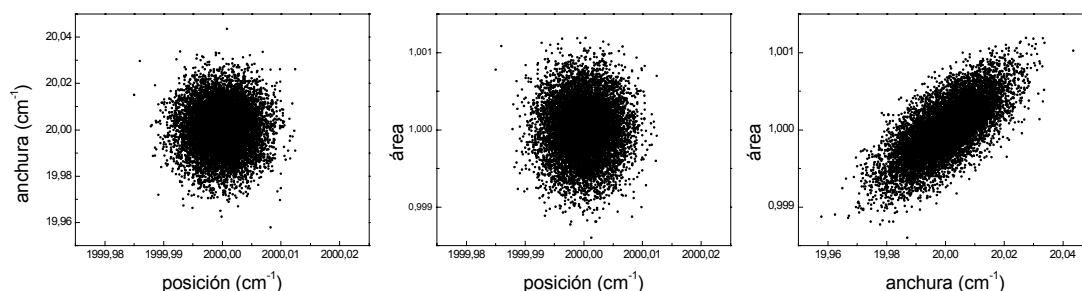


Figura 4.4. Distribuciones de dos parámetros, obtenidas en el ajuste de la figura 4.1 con una relación S/R de 1000. La correlación de dos parámetros se hace evidente por la inclinación de los ejes de los elipsoides.

Finalmente, ¿qué pasa si la anchura Lorentziana es menor o comparable a la resolución del espectro? Para unos resultados adecuados hemos de utilizar la ecuación 4.9 como modelo. El ajuste puede resultar complicado, pues es necesario utilizar las derivadas parciales del modelo respecto a los parámetros (Press et al., 1992 cap.15; Johnson y Faunt, 1992). Podemos obtener sus expresiones analíticas, pero estas son algo complejas. Recordemos que el modelo puede obtenerse a partir una transformada de Fourier

(ecuación 4.8), y por lo tanto su resolución numérica será muy eficiente. De esta manera, las derivadas parciales pueden obtenerse:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\nu)}{\partial \nu_0} &= \operatorname{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A(i2\pi x) \exp(-\pi\gamma|x|) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial \gamma} &= \operatorname{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A(-\pi|x|) \exp(-\pi\gamma|x|) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial A} &= \operatorname{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} \exp(-\pi\gamma|x|) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \end{aligned} \quad (4.12)$$

Con este modelo, cuando la Lorentziana de anchura 20 cm^{-1} fue adquirida a una resolución de 20 cm^{-1} ($x_f = 0,05 \text{ cm}$), los parámetros obtenidos fueron: $\nu_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 19,997 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 0,9995$. El ajuste se muestra en la figura 4.5B, junto con el obtenido utilizando la expresión de una Lorentziana pura.

4.1.2. Una banda Lorentziana suavizada

Si al espectro anterior, con una relación S/R igual a 1000 y obtenido a 2 cm^{-1} de resolución, le reducimos artificialmente la resolución a 20 cm^{-1} (cortando el interferograma en $l = 0,05 \text{ cm}$)* mostrará una relación S/R de 3026 y un ruido $\sqrt{10}$ veces menor. Por lo tanto el espectro aparece más suave, con menos ruido. ¿Aumentará por ello la precisión obtenible?

La relación S/R aumenta, pero el número de puntos independientes por anchura disminuye. Además, la relación $\gamma \times l$ afecta a la forma de la banda y por lo tanto a las constantes $c(a)$ de la ecuación 4.3. ¿Cómo afectará todo ello a la precisión obtenible?

Para contestar a esta pregunta realizamos en primer lugar 10^4 simulaciones de Monte Carlo, lo que permite obtener las precisiones sin ninguna asunción. En estas simulaciones los espectros se ajustaron mediante la ecuación 4.8, que nos da el modelo correcto para ajustar Lorentzianas de resolución limitada (sustituimos x_f por l). Las precisiones obtenidas en estas simulaciones fueron: $P(\nu_0) = 5480 \pm 40$, $P(\gamma) = 1919 \pm 13$ y $P(A) = 2766 \pm 19$. Las

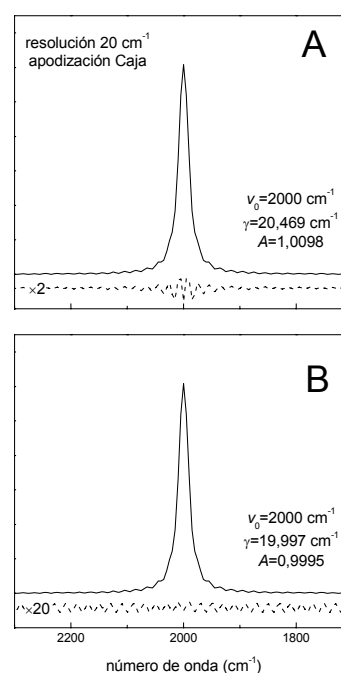


Figura 4.5. (A) Una banda Lorentziana obtenida a resolución limitada (o suavizada) y ajustada utilizando una banda Lorentziana. (B) La misma banda que en (A) ajustada utilizando una banda Lorentziana de resolución limitada.

* Corta el interferograma de un espectro es la manera de realizar un suavizado en el espacio de Fourier (Kauppinen et al., 1982).

precisiones obtenidas mediante los errores asintóticos numéricos (aplicando la ecuación 4.6) fueron: $P(v_0) = 5461$, $P(\gamma) = 1905$ y $P(A) = 2764$, y coinciden con los obtenidos mediante las simulaciones de Monte Carlo. Las precisiones asintóticas teóricas (ecuación 4.5) fueron algo diferentes: $P(v_0) = 5363$, $P(\gamma) = 1896$ y $P(A) = 2682$. La discrepancia se debe a que las constantes $c(a_i)$, que se utilizaron en la ecuación 4.5, fueron las derivadas para una banda Lorentziana perfecta y no para una Lorentziana obtenida a una resolución limitada. Se pueden obtener estas constantes para Lorentzianas de resolución

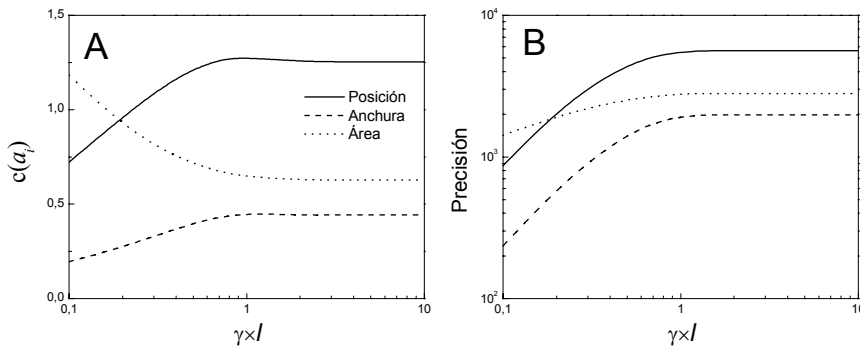


Figura 4.6. (A) Constantes para obtener la precisión asintótica teórica para una Lorentziana truncada/suavizada. (B) Precisión al ajustar una Lorentziana truncada/suavizada con relación señal/ruido de 1000 cuando $\gamma \times x_f = 10$.

limitada, invirtiendo numéricamente la matriz 2.11 del Apéndice, los valores de las cuales se representan en la figura 4.6A, pero resulta más sencillo mantener la aproximación. Además, si se requieren valores más exactos, éstos se pueden obtener a partir

de los errores asintóticos numéricos.

La figura 4.6B muestra la precisión obtenible en función de $l \times \gamma$. El suavizado no reduce la precisión obtenible cuando se elimina parte del interferograma en el que la señal ya ha decaído, pero reduce la precisión cuando no lo ha hecho. Por lo tanto, como es habitualmente asumido suavizar no mejora la precisión en la estimación de parámetros (Marshall y Verdun, 1990 cap. 5), aunque sí que puede empeorarla.

5.1.3. Una banda Lorentziana apodizada

Consideremos la banda Lorentziana anterior, obtenida mediante la transformada de Fourier de un interferograma. En los ejemplos anteriores el interferograma no había sido apodizado (lo que equivale a una apodización Caja). ¿Qué pasa si los datos han sido apodizados?

La expresión del modelo para ajustar la banda Lorentziana apodizada será:

$$f(v) = \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A \exp(-\pi\gamma|x|) \times R(x, x_f) \times \exp(-i2\pi(v - v_0)x) dx \right\} \quad (4.13)$$

donde $R(x)$ es la expresión de la función de apodización. Tomemos el caso de una apodización Triángulo, la cual es una de las más utilizadas (Griffiths y Haseth, 1986 cap. 1). El modelo tendrá una expresión analítica dada por:

$$f(\nu) = \frac{2\gamma A}{\pi(\gamma^2 + 4\Delta\nu^2)} \times \left\{ \frac{\pi x_f \gamma (\gamma^2 + 4\Delta\nu^2) - \gamma^2 + 4\Delta\nu^2}{\pi(\gamma^2 + 4\Delta\nu^2)} + \exp(-\pi x_f) \left[\frac{(\gamma^2 - 4\Delta\nu^2) \cos(2\pi x_f \Delta\nu) - 4\Delta\nu \sin(2\pi x_f \Delta\nu)}{\pi x_f \gamma (\gamma^2 + 4\Delta\nu^2)} \right] \right\} \quad (4.14)$$

donde $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. Esta expresión se aproxima a una Lorentziana cuando $\gamma x_f \gg 1$.

Consideremos de nuevo nuestra banda Lorentziana, con $\nu_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 20 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 1$, obtenida a una resolución de 2 cm^{-1} y apodizada con una función Triángulo. Esta banda se muestra en la figura 4.7.

Si suponemos que el efecto de la apodización en la forma de la banda es negligible, el modelo adecuado para realizar el ajuste es el de una Lorentziana pura. Cuando se ajustaron los datos sin ruido, los parámetros obtenidos fueron: $\nu_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 20,657 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 1,00025$ (ver figura 4.7A). El valor de la anchura no es muy exacto. Para que los valores de la anchura sean relativamente exactos, se ha de cumplir que $\gamma x_f > 200$, lo que para este caso requiere espectros a $0,1 \text{ cm}^{-1}$ de resolución.

Parece necesario utilizar la expresión exacta del modelo para la obtención de parámetros con exactitud. Ajustar los datos a la ecuación 4.14 presenta ciertos problemas, principalmente por la complejidad de las derivadas parciales del modelo $f(\nu)$ respecto a los parámetros (requeridas para obtener la solución por mínimos cuadrados). Hemos de pensar que para otros filtros las expresiones serán todavía más complejas, o puede no haber expresión analítica. Como el modelo puede obtenerse a partir de la integral de la ecuación 4.13, sus derivadas parciales serán:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\nu)}{\partial \nu_0} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A(i2\pi x) \exp(-\pi\gamma|x|) \times R(x, x_f) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial \gamma} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} A(-\pi|x|) \exp(-\pi\gamma|x|) \times R(x, x_f) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \\ \frac{\partial f(\nu)}{\partial A} &= \text{Re} \left\{ \int_{-x_f}^{+x_f} \exp(-\pi\gamma|x|) \times R(x, x_f) \times \exp(-i2\pi(\nu - \nu_0)x) dx \right\} \end{aligned} \quad (15)$$

Cuando la banda Lorentziana apodizada con una función Triángulo fue ajustada de esta manera los parámetros obtenidos fueron: $\nu_0 = 2000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 19,998 \text{ cm}^{-1}$ y $A = 0,9999$ (ver figura 4.7B).

Posteriormente se realizaron simulaciones de Monte Carlo para determinar los errores y las precisiones. Para ello, 10^4 Lorentzianas con relación S/R igual a 1000 fueron apodizadas con una función Triángulo. La apodización incrementa la relación S/R de 1000 a 1677 y reduce el ruido por un factor de $\sqrt{3}$. Por lo tanto la apodización se puede considerar una forma de suavizar un espectro.

Posteriormente las bandas fueron ajustadas como hemos descrito. Los valores obtenidos para las precisiones fueron: $P(\nu_0) = 5560 \pm 40$, $P(\gamma) = 1970 \pm 14$ y $P(A) = 2792 \pm 20$; y para los errores: $a(\nu_0) = 3,600 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $a(\gamma) = 1,0153 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ y $a(A) = 3,582 \times 10^{-4}$. Estos valores no son muy diferentes de los obtenidos sin apodización.

Posteriormente, se realizó el mismo proceso combinando la apodización con un corte del interferograma en l .^{*} La figura 4.8A compara los resultados obtenidos sin apodización (apodización Caja) y con apodización Triángulo. Se observa que la apodización no afecta a la precisión obtenible cuando la resolución nominal es bastante mayor que la anchura Lorentziana de la banda ($l \times \gamma \gg 1$). Sí que lo hace en caso contrario. Es decir, apodizar no aumenta la precisión obtenible, pero sí que puede reducirla.

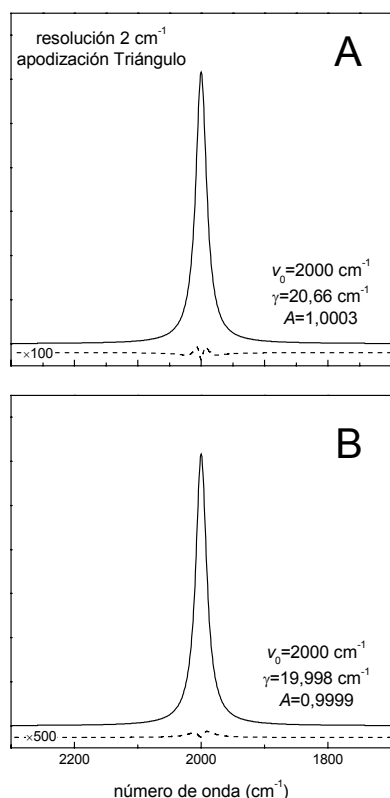


Figura 4.7. (A) Una banda Lorentziana apodizada con una función Triángulo y ajustada utilizando una banda Lorentziana. (B) Una banda Lorentziana apodizada con una función Triángulo y ajustada utilizando una banda Lorentziana apodizada con una función Triángulo.

La figura 4.8B compara las precisiones obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y a partir de los errores asintóticos numéricos. Los errores asintóticos dan una precisión aproximadamente correcta sólo para la posición y la anchura, y sólo cuando $\gamma < 0,8l$, es decir, para bandas con una anchura Lorentziana menor que la nueva resolución instrumental. Para el área, los valores de la precisión asintótica están sobrestimados. Esto se debe a que las ecuaciones 4.5 y 4.6 sólo son aplicables cuando el ruido es normal y blanco.[†] La apodización altera las frecuencias del ruido (amortigua los componentes de alta frecuencia), y como consecuencia, después de su aplicación, el ruido en un espectro ya no es blanco. Visto de otra manera, la apodización introduce cierta correlación entre los puntos, que ya no serán totalmente independientes, y por lo tanto no parece posible definir el número de puntos independientes. Este número es necesario en la obtención de la precisión asintótica.

Una posible solución es obtener una estimación del número de puntos independientes efectivos. Una manera de proceder es suponer que si la apodización reduce el ruido del espectro por un factor P , lo hace a costa de disminuir el número de puntos independientes por P^2 . Este criterio equivale a utilizar la ecuación 4.6 utilizando el error que tendría el espectro si no hubiera sido apodizado (apodización Caja), σ_v^{Caja} :

$$\sigma(a_i) = \sigma_v \sqrt{\frac{(\mathbf{H}^{-1})_{ii}}{2l \times res_d / P^2}} = \sigma_v^{Caja} \sqrt{\frac{(\mathbf{H}^{-1})_{ii}}{2l \times res_d}} \quad (4.16)$$

^{*} Si antes la resolución instrumental nominal era de $1/x_f$, ahora la nueva resolución nominal será de $1/l$.

[†] Ruido normal es aquel que muestra una distribución Gaussiana. El ruido blanco cumple dos condiciones: 1) Todos los puntos del espectro muestran la misma desviación estándar; y 2) Todos los puntos de la transformada de Fourier del ruido, es decir, todas las frecuencias de ruido, muestran la misma desviación estándar.

donde P se obtiene como (ver apéndice 4):

$$P = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l (R(x,l))^2 dx} \quad (4.17)$$

El valor de P para una apodización Triángulo es $\sqrt{3}$. La figura 4.8C compara las precisiones obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y a partir de los errores asintóticos utilizando la ecuación 4.16. Ahora ambas precisiones para el área son semejantes. Para la posición y la anchura la similitud es buena cuando $\gamma > 2l$, es decir, para bandas con una anchura Lorentziana como mínimo el doble de grande que la nueva resolución instrumental. Esta es la situación habitual.

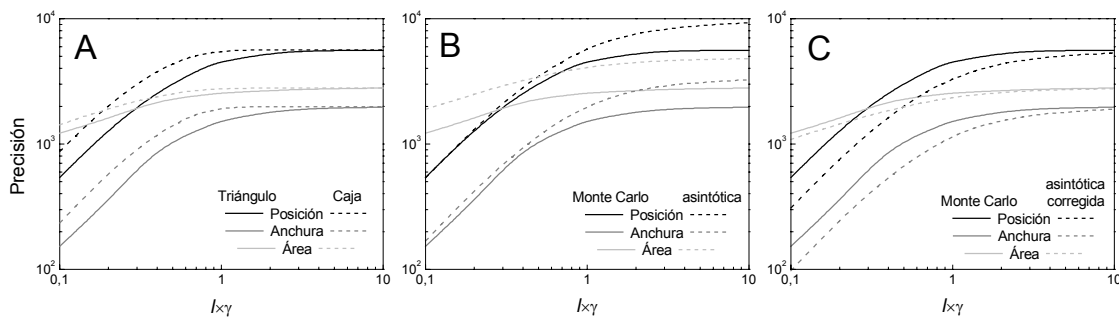


Figura 4.8. Los resultados corresponden a una Lorentziana de anchura 20 cm⁻¹ que con una apodización Caja y una resolución nominal de 2 cm⁻¹ muestra una relación señal/ruido de 1000 (A) Efecto de la apodización y de la reducción de la resolución en la precisión de los parámetros. Los valores se obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo. (B) Comparación de las precisiones obtenidas mediante simulaciones de Monte Carlo y las asintóticas, para una Lorentziana apodizada con una función Triángulo, en función del suavizado. (C) Igual a (B) pero las precisiones asintóticas se obtuvieron con una corrección.

Por lo tanto, apodizar disminuye la precisión obtenible, especialmente para bandas limitadas por la resolución, e impide obtener las precisiones exactas mediante la aproximación asintótica. Este última problema se trasladará a otros procesos que alteran la distribución del ruido en el interferograma, como la desconvolución.

4.1.4. Una banda Lorentziana desconvulada

Habitualmente, los espectros desconvulados han de ser ajustados para obtener los parámetros de las bandas componentes. Por ello describiremos, teórica y prácticamente, la obtención de los parámetros (y los errores) de una banda Lorentziana ajustando su desconvolución. Esto nos permitirá comprobar, desmentir y cuantificar las frecuentes afirmaciones sobre el ajuste de bandas desconvuladas (ver el punto 4 de la Introducción), por ejemplo que no permite obtener parámetros fiables o que elimina información.