

A II:**INDEPENDENCIA DE LA APROXIMACIÓN PARABÓLICA
RESPECTO A LA LÍNEA DE BASE**

Una propiedad interesante de las aproximaciones por mínimos cuadrados es que cumplen la propiedad lineal, es decir, la aproximación parabólica de la suma de dos espectros es igual a la suma de las aproximaciones parabólicas de cada espectro por separado. Así, si consideramos que un espectro está formado por la señal Raman y la fluorescencia, se pueden calcular las aproximaciones del espectro Raman y el espectro de fluorescencia por separado, y ver cómo afecta la fluorescencia a la aproximación parabólica de una banda Raman.

Como ya se ha comentado en el capítulo 4, en esta aplicación la aproximación de las bandas Raman se realiza mediante un polinomio de grado dos en cada segmento y por el método de mínimos cuadrados; la fluorescencia, al ser un ruido de variación lenta, puede aproximarse en cada segmento por una recta. Por tanto, si hacemos uso de la propiedad de linealidad y consideramos que la aproximación parabólica total se puede calcular como la suma de las aproximaciones de ambos espectros, la aproximación del espectro de la fluorescencia no aportará contribución al coeficiente cuadrático de la aproximación parabólica total, ya que el coeficiente de segundo grado de la aproximación de la recta será nulo.

Si llamamos y_r a la aproximación parabólica del tramo de espectro Raman, e y_f a la aproximación parabólica del espectro de la fluorescencia en ese mismo tramo, tenemos que:

$$y_r = a_r x^2 + b_r x + c_r$$

$$y_f = a_f x^2 + b_f x + c_f \sim b_f x + c_f$$

La expresión de la aproximación parabólica del espectro completo, y_a , queda

$$y_a = (a_r + a_f) x^2 + (b_r + b_f) x + (c_r + c_f) \sim a_r x^2 + (b_r + b_f) x + (c_r + c_f)$$

en la que se pone de manifiesto que el coeficiente parabólico viene determinado por el espectro Raman y es independiente de la línea de base, es decir, la curvatura de una banda Raman es independiente del nivel de fluorescencia.

Para comprobar estos resultados sobre espectros reales se ha trabajado con el espectro del pigmento Blanco de Plomo, y en concreto sobre la banda principal que presenta el espectro de este pigmento, en 1054 cm^{-1} . En la figura a. II.1 (a) aparece el espectro del blanco de plomo con y sin fluorescencia y en la figura a. II.1 (b) vemos la zona sobre la que se han realizado los cálculos.

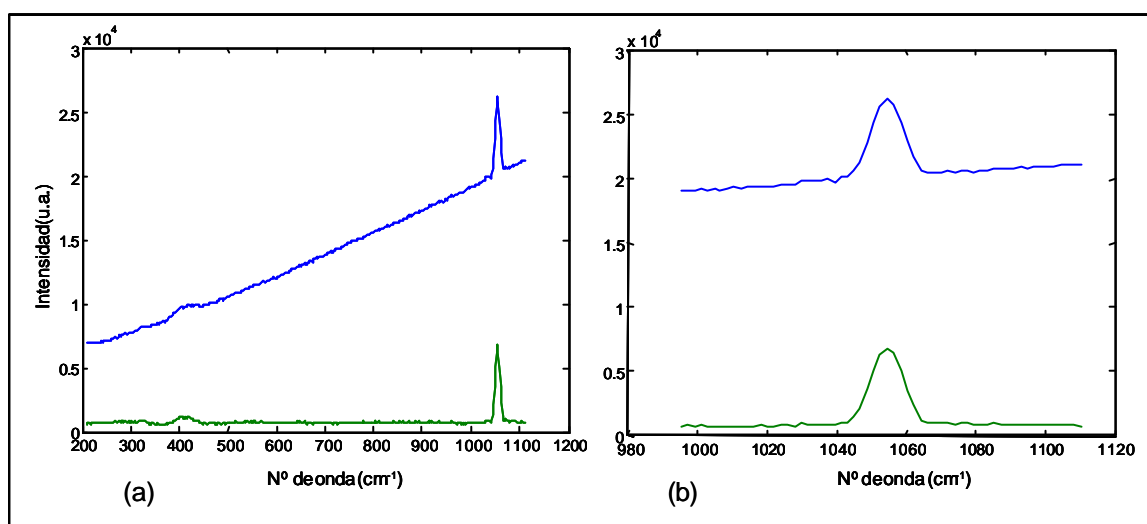


Figura a.II.1 (a) Espectro del blanco de plomo con y sin fluorescencia. (b) Zona del espectro sobre la que se ha trabajado.

Se han realizado las aproximaciones parabólicas sobre tres segmentos de 9 puntos, uno centrado en la banda (figura a.II.2 (b)), otro desplazando un punto hacia la izquierda (figura a.II.2 (a)) y el tercero desplazando un punto hacia la derecha (figura a.II.2 (c)), es decir con desplazamiento de un punto, y las mismas aproximaciones con estos segmentos pero con desplazamiento de dos puntos (el desplazamiento de B/4 correspondiente a segmentos de 9 puntos).

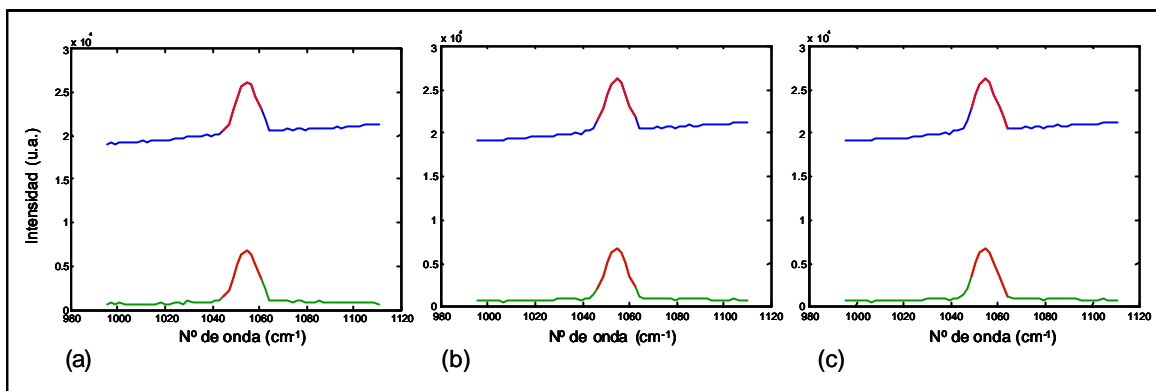


Figura a.II.2 (a) segmento desplazado a la izquierda, (b) segmento centrado en la banda, (c) segmento desplazado a la derecha

Los coeficientes parabólicos resultantes de las aproximaciones se presentan en la siguiente Tabla a.II.3. Como se puede observar, los coeficientes para cada segmento en el espectro con fluorescencia y sin fluorescencia son prácticamente idénticos, con lo que comprobamos que, efectivamente, se cumple la propiedad de linealidad anteriormente enunciada y que la fluorescencia no afecta al cálculo de la curvatura de una banda Raman, si esta se calcula mediante aproximación parabólica por mínimos cuadrados.

COEFICIENTE CUADRÁTICO	CURVA SIN FLUORESCENCIA	CURVA CON FLUORESCENCIA
Desplazamiento de un punto entre segmentos		
Segmento a	-65.2112	-65.2110
Segmento b	-76.2738	-76.2700
Segmento c	-65.8686	-65.8603
Desplazamiento de dos puntos entre segmentos		
Segmento a	-34.6670	-34.6700
Segmento b	-76.2738	-76.2700
Segmento c	-36.1414	-36.1300

Tabla a.II.3