

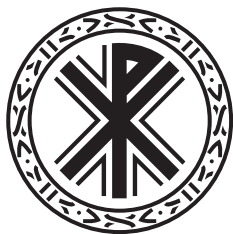
<i>Nereis. Revista Iberoamericana Interdisciplinar de Métodos, Modelización y Simulación</i>	4	63-75	Universidad Católica de Valencia "San Vicente Mártir"	Valencia (España)	ISSN 1888-8550
----------------------------------------------------------------------------------------------	---	-------	-------------------------------------------------------	-------------------	----------------

## Método de ajuste para la calibración de un espectrómetro de ultravioleta de vacío mediante razones de ramificación

Fecha de recepción y aceptación: 25 de octubre de 2011, 10 de noviembre de 2011

Juan Luis González-Santander Martínez†

† Cátedra Energesis de Tecnología Interdisciplinar. Universidad Católica de Valencia "San Vicente Mártir", Valencia, 46001.



### ABSTRACT

We have developed theoretically a generalized least squared fitting, using as fitting function the exponential of a cubic polynomial, and as data, the efficiency ratios between different wavelengths in the vacuum ultraviolet spectral margin. The fitting function is suggested by the linear interpolation of efficiency ratios whose wavelengths are nearby. We have tested the fitting proposed for data offered by different authors in literature, obtaining a determination coefficient above 98%.

**KEYWORDS:** *Vacuum Ultraviolet, Line Ratios, Generalized Least Squared Fitting.*

### RESUMEN

Se ha realizado el desarrollo teórico del ajuste por mínimos cuadrados generalizados, tomando como función de ajuste la exponencial de un polinomio cúbico; y como datos, las razones de eficiencia entre distintas longitudes de onda en el margen espectral del ultravioleta de vacío. La función de ajuste viene sugerida por la interpolación lineal de razones de eficiencia cuyas longitudes de onda quedan cercanas. Se ha comprobado que la bondad del ajuste propuesto para los datos ofrecidos por diversos autores en la bibliografía es superior en todos ellos al 98%.

**PALABRAS CLAVE:** Ultravioleta de vacío, razones de ramificación, mínimos cuadrados generalizados.

## INTRODUCCIÓN

### Calibración de espectrómetros en el ultravioleta de vacío

En las últimas décadas, para la calibración de sistemas espectrométricos en el margen espectral del ultravioleta se han venido desarrollando y usando numerosas técnicas que hacen uso de la medida de intensidades de líneas espectrales en el ultravioleta de vacío. Las aplicaciones de tan larga variedad de métodos indican que hay ventajas y limitaciones en cada aproximación y ninguna es universalmente aplicable. El progreso reciente se ha centrado en la extensión de las medidas a longitudes de onda más cortas. De todas formas, la conveniencia, así como la precisión de las técnicas de calibración en el ultravioleta de vacío siguen sin ser satisfactorias.

Principalmente, hay dos métodos de calibración en eficiencia posibles:

- a) La sustitución de la fuente desconocida por una fuente estándar en el mismo dispositivo experimental.
- b) El uso de un detector absoluto en conjunción con un espectrómetro cuya respuesta haya sido previamente determinada.



Ambos métodos se usan, pero la aproximación *a)* se emplea más a menudo porque solo incluye una fuente de comparación. Se han empleado muchos tipos de fuentes de calibración complementarios. Entre las fuentes que se emplean como estándares primarios se encuentran los arcos de cuerpo negro, arcos de hidrógeno y sincrotrones. Como estándares de transferencia o de trabajo se encuentran las lámparas de deuterio y los miniarcos de argón. Como complemento de estas fuentes, la técnica de razones de ramificación se ha venido aplicando en estos últimos años, y es el método de calibración al que se refiere este trabajo. Todos estos métodos tienen limitaciones respecto a los márgenes espectrales de aplicación, precisión, conveniencia, etc., así que las mejoras en cada aproximación son muy deseables.

Las líneas más intensas de la mayoría de los átomos y de casi todos los iones se encuentran principalmente en el ultravioleta de vacío. La medida de probabilidades de transición en este margen espectral es de gran importancia en física de plasmas y astrofísica. Para comparar la intensidad de líneas espectrales en diferentes longitudes de onda, es necesario conocer la eficiencia relativa de nuestro sistema espectrométrico. La calibración de sistemas ópticos en el margen espectral del ultravioleta de vacío es complicada por la ausencia de fuentes estándar convenientes de intensidad adecuada. Debido a la dificultad de transportar el sistema experimental a una fuente de radiación sincrotrón, el experimentador está obligado a proyectar un esquema *in situ* que pueda ser usado periódicamente, como es el caso de la técnica de las razones de ramificación. Esta técnica hace uso de cálculos o medidas experimentales de probabilidades de transición moleculares o atómicas, para evaluar globalmente la respuesta en eficiencia del sistema a partir de razones de intensidades de líneas. Por tanto, disponer de un conjunto de valores fiables de razones de probabilidades de transición con el que comparar las medidas de intensidades de líneas es de una gran utilidad para la calibración de espectrómetros en el ultravioleta de vacío.

### Calibración mediante razones de ramificación

Para la calibración espectral de radiación de ultravioleta de vacío emitida por plasmas de alta temperatura, la técnica de las razones de ramificación ha sido probablemente el método más ampliamente usado, debido a su simplicidad. Sugerido en los primeros años de la década de los sesenta independientemente por Griffin y McWhirter [1] y por Hinnov y Hofmann [2], e inmediatamente aplicado por ellos a grandes máquinas de plasmas, como ZETA y el C-Stellarator, ha sido luego usado en casi todos los dispositivos de plasma de altas temperaturas que requerían dicha calibración. Más tarde, esta técnica de calibración ha sido usada por Yang y Cunningham [3], utilizando como fuente de luz gases de baja presión excitados por impacto de electrones; por Bastert *et al.* [4], mediante la técnica de *beam foil*, y por Sato *et al.* [5], que emplearon un plasma de helio estacionario en el que son introducidos gases de nitrógeno y oxígeno.

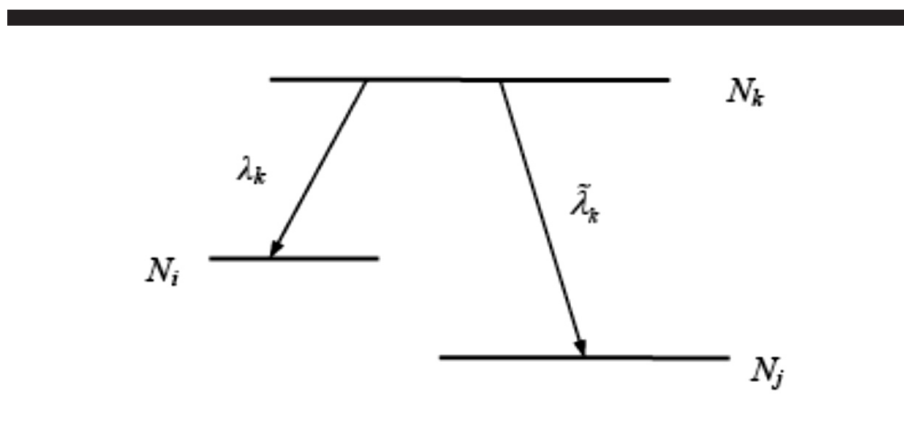


Figura 1. Pareja de líneas espectrales pertenecientes a una razón de ramificación.

Si tenemos como fuente un plasma ópticamente delgado que se encuentra en condiciones de equilibrio termodinámico local, la intensidad real de una línea espectral es proporcional a la población del nivel superior y a la probabilidad de transición. Como la intensidad real se relaciona con la intensidad aparente a través de la eficiencia de nuestro sistema espectrométrico, tenemos que

$$I(\lambda_k)_{aparente} = \varepsilon(\lambda_k) I(\lambda_k)_{real} \propto \varepsilon(\lambda_k) N_k A_{ki}$$

Por tanto, la razón de eficiencia entre dos longitudes de onda para transiciones que se originan en nivel superior común (figura 1) vendrá dada por

$$\frac{\varepsilon(\lambda_k)}{\varepsilon(\tilde{\lambda}_k)} = \frac{I(\lambda_k)_{aparente} A_{ki}}{I(\tilde{\lambda}_k)_{aparente} A_{kj}} = r_k \quad (1)$$

Dada una razón de ramificación  $r_k$  entre dos longitudes de onda, según (1) utilizaremos el convenio  $\lambda_k < \tilde{\lambda}_k$ . Se pretende reconstruir la función eficiencia  $\varepsilon(\lambda)$ , midiendo las razones de intensidades aparentes de parejas de líneas que parten de un mismo nivel superior, supuestas conocidas las probabilidades de transición  $A_{ki}$  y  $A_{kj}$ .

## MÉTODO DE INTERPOLACIÓN

### Interpolación-extrapolación lineal

En primera aproximación podemos reconstruir la función eficiencia mediante el método utilizado por Sato *et al.* [5] y descrito a continuación.

En la figura 2 se muestra cómo encajar dos razones de ramificación  $r_k = \varepsilon_k / \tilde{\varepsilon}_k$  y  $r_{k+1} = \varepsilon_{k+1} / \tilde{\varepsilon}_{k+1}$ , cuyas longitudes de onda quedan cercanas. En la figura 2.a podemos ver que si damos un valor arbitrario a la eficiencia para la longitud de onda  $\lambda_k$ ,  $\varepsilon_k = \varepsilon(\lambda_k)$ , entonces la eficiencia para la longitud de onda  $\tilde{\lambda}_k$  resulta ser  $\tilde{\varepsilon}_k = \varepsilon_k / r_k$ . El punto  $\varepsilon_{k+1}$  correspondiente a la longitud de onda  $\lambda_{k+1}$  se obtiene por interpolación (extrapolación) lineal entre los puntos  $\varepsilon_k$  y  $\tilde{\varepsilon}_k$ . La eficiencia correspondiente a  $\tilde{\lambda}_{k+1}$  se obtiene a partir de  $\tilde{\varepsilon}_{k+1} = \varepsilon_{k+1} / r_{k+1}$ .

En la figura 2.b podemos apreciar que una vez obtenidos los puntos  $\varepsilon_{k+1}$  y  $\tilde{\varepsilon}_{k+1}$  podemos obtener de nuevo la eficiencia  $\tilde{\varepsilon}'_k$  correspondiente a la longitud de onda  $\tilde{\lambda}_k$  por interpolación lineal, y por tanto también  $\varepsilon'_k = \tilde{\varepsilon}'_k r_k$ . El punto  $\varepsilon'_{k+1}$  se obtiene por interpolación entre los puntos  $\varepsilon'_k$  y  $\tilde{\varepsilon}'_k$ . Por tanto, para la longitud de onda  $\lambda_{k+1}$  tenemos dos posibles valores de la eficiencia  $\varepsilon_{k+1}$  y  $\varepsilon'_{k+1}$ .

En la figura 2.c tomamos el punto  $\varepsilon''_{k+1}$  como el promedio entre  $\varepsilon_{k+1}$  y  $\varepsilon'_{k+1}$ . De nuevo,  $\tilde{\varepsilon}''_{k+1} = \varepsilon''_{k+1} / r_{k+1}$ . Una vez encajadas todas las razones de ramificación, podemos normalizar los puntos obtenidos, de tal modo que la eficiencia máxima se corresponda con la unidad.

Se ha elaborado un programa en MATHEMATICA que utiliza este método. En la figura 3 se muestra el resultado obtenido por este método para los datos ofrecidos por varios autores (tabla 1). Uno de los inconvenientes que presenta este método es su dependencia de lo que se consideren razones de longitudes de onda cercanas.



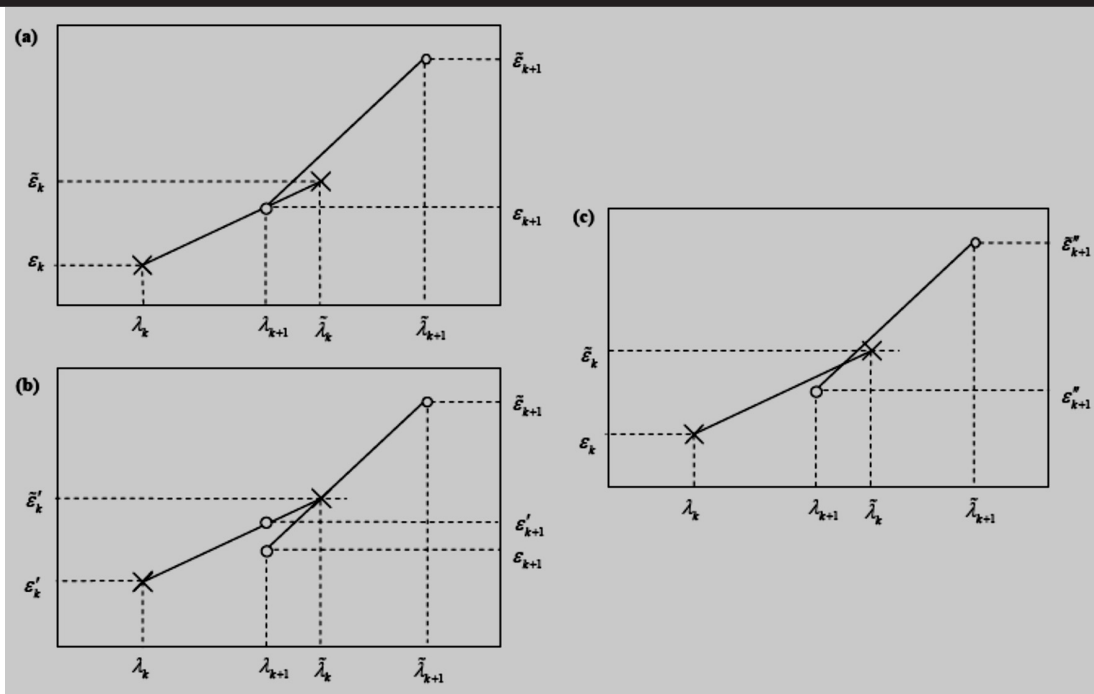


Figura 2. Encaje de dos razones de ramificación de longitudes de onda cercanas por interpolación-extrapolación lineal. 2.a, de izquierda a derecha. 2.b, de derecha a izquierda. 2.c, promedio entre 2.a y 2.b.

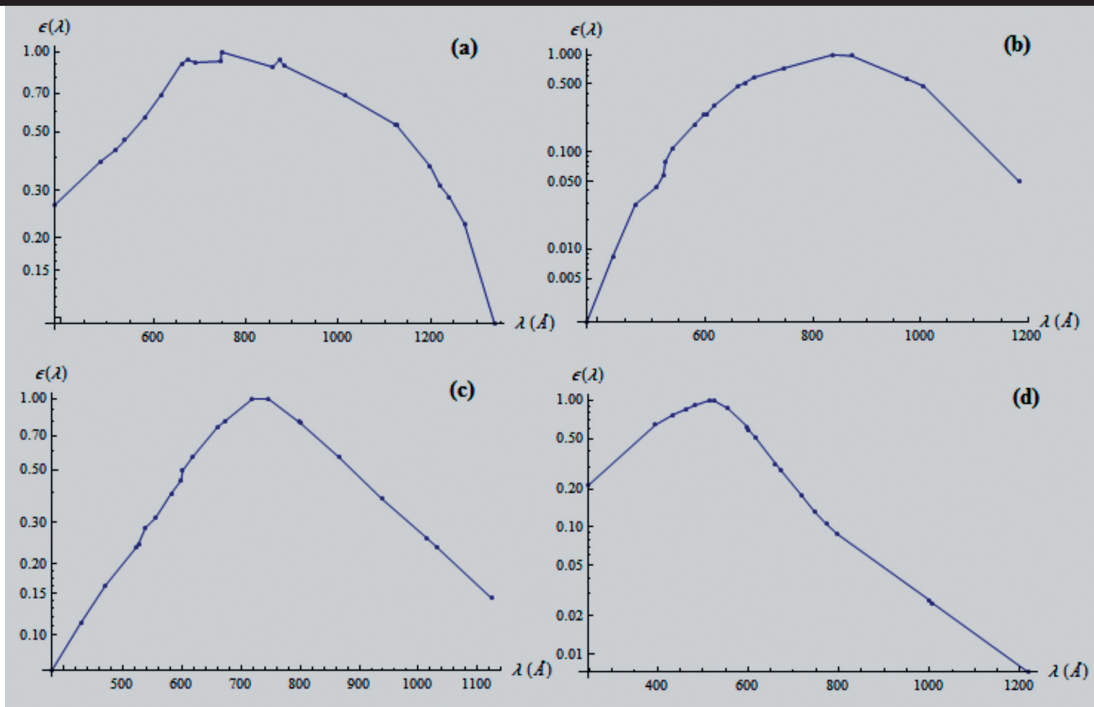


Figura 3. Gráfica de la función eficiencia en escala logarítmica obtenida por interpolación lineal según los datos dados por Martín *et al.* [7], Bastert *et al.* [4], Yang y Cunningham [3] y Sato *et al.* [5].



## AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS

### Ajuste por mínimos cuadrados generalizados

Al reconstruir la función eficiencia por el método de interpolación lineal descrito anteriormente, hemos obtenido una primera aproximación. A la vista de este resultado y teniendo en cuenta que Baster *et al.* [4] ha ajustado su función eficiencia a la exponencial de un polinomio de segundo grado, se ha postulado como curva de ajuste  $\varepsilon_{fit}(\lambda)$  la exponencial de un polinomio cúbico. El tercer grado se ha introducido para no forzar el ajuste a ser simétrico en torno al máximo de eficiencia.

$$\varepsilon(\lambda) \approx \varepsilon_{fit}(\lambda) = K \exp(a_1 \lambda^3 + a_2 \lambda^2 + a_3 \lambda) \quad (2)$$

Obsérvese que eligiendo  $K$  convenientemente en (2) podemos hacer que  $0 < \varepsilon_{fit}(\lambda) \leq 1$ , tal y como corresponde a una función eficiencia. Para ajustar  $\varepsilon_{fit}(\lambda)$  a las razones de ramificación obtenidas experimentalmente con su correspondiente error,  $r_k \pm \sigma_k$ , a partir de (1) y (2), tenemos que

$$r_k \pm \sigma_k = \frac{\varepsilon(\lambda_k)}{\varepsilon(\tilde{\lambda}_k)} \approx \frac{\varepsilon_{fit}(\lambda_k)}{\varepsilon_{fit}(\tilde{\lambda}_k)} = \exp\left[a_1 (\lambda_k^3 - \tilde{\lambda}_k^3) + a_2 (\lambda_k^2 - \tilde{\lambda}_k^2) + a_3 (\lambda_k - \tilde{\lambda}_k)\right], \quad (3)$$

donde  $k = 1, \dots, n$  indica la razón de ramificación correspondiente. Y tomando logaritmos en (3),

$$\log(r_k \pm \sigma_k) \approx a_1 (\lambda_k^3 - \tilde{\lambda}_k^3) + a_2 (\lambda_k^2 - \tilde{\lambda}_k^2) + a_3 (\lambda_k - \tilde{\lambda}_k). \quad (4)$$

Por otro lado, sabiendo que en primer orden de aproximación de Taylor,  $\log(1 \pm x) \approx \pm x$ , resulta que

$$\log(r_k \pm \sigma_k) \approx \log r_k \pm \frac{\sigma_k}{r_k},$$

de tal manera que (4) se puede escribir como

$$\log(r_k) \pm \frac{\sigma_k}{r_k} \approx a_1 (\lambda_k^3 - \tilde{\lambda}_k^3) + a_2 (\lambda_k^2 - \tilde{\lambda}_k^2) + a_3 (\lambda_k - \tilde{\lambda}_k). \quad (5)$$

Dividiendo (5) por  $\lambda_k - \tilde{\lambda}_k$  y definiendo

$$\rho_k := \frac{\log r_k}{\lambda_k - \tilde{\lambda}_k},$$

$$\varsigma_k := \frac{\sigma_k}{r_k (\lambda_k - \tilde{\lambda}_k)},$$

$$\alpha_k := \frac{\lambda_k^3 - \tilde{\lambda}_k^3}{\lambda_k - \tilde{\lambda}_k} = \lambda_k^2 + \tilde{\lambda}_k^2 + \lambda_k \tilde{\lambda}_k,$$

$$\beta_k := \lambda_k + \tilde{\lambda}_k,$$



resulta que (5) se puede expresar como

$$\rho_k \pm \varsigma_k \approx a_1 \alpha_k + a_2 \beta_k + a_3. \quad (6)$$

Por mínimos cuadrados generalizados, Peña [6], la función que se debe minimizar es

$$F(a_1, a_2, a_3) = \sum_{k=1}^n \left( \frac{a_1 \alpha_k + a_2 \beta_k + a_3 - \rho_k}{\varsigma_k} \right)^2, \quad (7)$$

de tal manera que ha de cumplirse

$$\left( \frac{\partial F}{\partial a_1}, \frac{\partial F}{\partial a_2}, \frac{\partial F}{\partial a_3} \right) = \vec{0} \quad (8)$$

Para reducir el ajuste a dos parámetros, podemos hacer uso de la tercera componente de (8), de tal manera que obtengamos una relación que ligue el parámetro  $a_3$  con los otros dos,  $a_1$  y  $a_2$ :

$$\frac{\partial F}{\partial a_3} = 0 \rightarrow \sum_{k=1}^n \frac{a_1 \alpha_k + a_2 \beta_k + a_3 - \rho_k}{\varsigma_k^2} = 0.$$

Despejando,

$$a_3 = \bar{\rho} - a_1 \bar{\alpha} - a_2 \bar{\beta}, \quad (9)$$

donde hemos utilizado la notación

$$\bar{x} := \frac{\sum_{k=1}^n x_k / \varsigma_k^2}{\sum_{k=1}^n 1 / \varsigma_k^2}. \quad (10)$$

Luego, la función que se debe minimizar, dada en (7), queda

$$F(a_1, a_2) = \sum_{k=1}^n \left( \frac{a_1 (\alpha_k - \bar{\alpha}) + a_2 (\beta_k - \bar{\beta}) - (\rho_k - \bar{\rho})}{\varsigma_k} \right)^2. \quad (11)$$

Utilizando la notación

$$\hat{x}_k := \frac{x_k - \bar{x}}{\varsigma_k}, \quad (12)$$

podemos escribir (11) como

$$F(a_1, a_2) = \sum_k \left( a_1 \hat{\alpha}_k + a_2 \hat{\beta}_k - \hat{\rho}_k \right)^2. \quad (13)$$



Ahora bien, (13) se corresponde con una regresión lineal con dos variables explicativas,  $\hat{\alpha}_k$  y  $\hat{\beta}_k$ ,

$$\hat{\rho}_k \approx a_1 \hat{\alpha}_k + a_2 \hat{\beta}_k. \quad (14)$$

Definiendo

$$\bar{\rho} := \begin{pmatrix} \hat{\rho}_1 \\ \vdots \\ \hat{\rho}_n \end{pmatrix},$$

$$\chi := (\bar{\alpha}; \bar{\beta}) := \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_1 & \hat{\beta}_1 \\ \vdots & \vdots \\ \hat{\alpha}_n & \hat{\beta}_n \end{pmatrix}, \quad (15)$$

$$\bar{a} := \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix},$$

podemos expresar (14) en notación vectorial de una forma mucho más compacta:

$$\bar{\rho} \approx \chi \bar{a}. \quad (16)$$

El vector de parámetros  $\bar{a}$  se puede aproximar haciendo uso de la matriz pseudoinversa. Efectivamente, multiplicando (16) por  $\chi^t$  y despejando

$$\bar{a} \approx (\chi^t \chi)^{-1} \chi^t \bar{\rho}. \quad (17)$$

Una vez aproximados los parámetros  $a_1$  y  $a_2$  con (17), podemos aproximar el parámetro  $a_3$  utilizando (9). Tras obtener los parámetros  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  podemos calcular el parámetro  $K$  dado en (2), normalizando la curva de ajuste  $\varepsilon_{fit}(\lambda)$  a la unidad en el máximo. La longitud de onda de máxima eficiencia  $\lambda_{max}$  viene dada por las condiciones

$$\varepsilon'_{fit}(\lambda_{max}) = 0,$$

y

$$\varepsilon''_{fit}(\lambda_{max}) < 0.$$

La condición de normalización indica

$$\varepsilon_{fit}(\lambda_{max}) = 1,$$

por tanto,

$$K = \exp(-a_1 \lambda_{max}^3 - a_2 \lambda_{max}^2 - a_3 \lambda_{max}). \quad (18)$$



Cabe señalar que los parámetros  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  tienen dimensiones de  $L^3$ ,  $L^2$  y  $L^{-1}$ , respectivamente, y por tanto variarán según la unidad elegida para la longitud de onda. La constante de normalización  $K$  es adimensional.

### Representación gráfica de las razones de ramificación

Para obtener una representación gráfica de la bondad del ajuste, podemos calcular unos puntos auxiliares  $y_k$  e  $\tilde{y}_k$ , de tal manera que la proporción entre estos sea la razón de ramificación experimental  $r_k$  entre las longitudes de onda de dicha razón de ramificación,  $\lambda_k$  y  $\tilde{\lambda}_k$ ,

$$\frac{y_k}{\tilde{y}_k} = r_k. \quad (21)$$

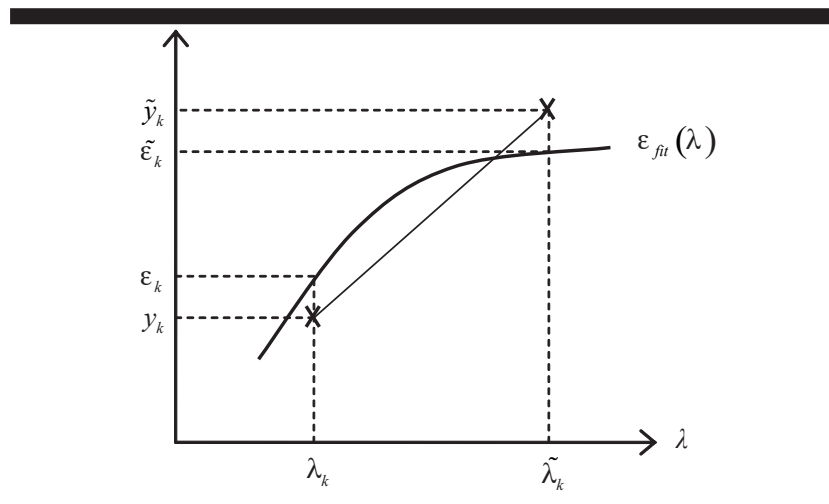


Figura 4. Representación de las razones de ramificación sobre la curva de ajuste.

De acuerdo con la figura 4, la posición óptima de los puntos  $y_k$  e  $\tilde{y}_k$  es aquella en la que el residuo cuadrático con respecto a la curva de ajuste  $\varepsilon_{fit}(\lambda)$  se minimiza. Teniendo en cuenta (21), la función que se ha de minimizar es

$$\begin{aligned} G(\tilde{y}_k) &= [y_k - \varepsilon_{fit}(\lambda_k)]^2 + [\tilde{y}_k - \varepsilon_{fit}(\tilde{\lambda}_k)]^2 \\ &= [\tilde{y}_k r_k - \varepsilon_{fit}(\lambda_k)]^2 + [\tilde{y}_k - \varepsilon_{fit}(\tilde{\lambda}_k)]^2. \end{aligned}$$

Basta derivar e igualar a cero para obtener dichos puntos:

$$\frac{dG}{d\tilde{y}_k} = 0 \rightarrow \tilde{y}_k = \frac{\varepsilon_{fit}(\tilde{\lambda}_k) + r_k \varepsilon_{fit}(\lambda_k)}{1 + r_k^2}. \quad (22)$$





Una vez conocido  $\tilde{y}_k$  a partir de (22), se puede calcular  $y_k$  con (21). La relación entre el error relativo de cada razón y el error relativo de cada punto auxiliar es:

$$\begin{aligned}\frac{dy_k}{y_k} &= (\xi_k + 1) \frac{dr_k}{r_k}, \\ \frac{d\tilde{y}_k}{\tilde{y}_k} &= \xi_k \frac{dr_k}{r_k},\end{aligned}\tag{23}$$

donde

$$\xi_k = \frac{r_k \varepsilon_{fit}(\lambda_k)}{r_k \varepsilon_{fit}(\lambda_k) + \varepsilon_{fit}(\tilde{\lambda}_k)} - \frac{2}{1 + r_k^2}.$$

Por tanto, a partir de (23) podemos aproximar el error cometido en la determinación de los puntos  $y_k$  e  $\tilde{y}_k$  de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\Delta y_k &\approx (\xi_k + 1) \frac{\sigma_k}{r_k} y_k, \\ \Delta \tilde{y}_k &\approx \xi_k \frac{\sigma_k}{r_k} \tilde{y}_k.\end{aligned}\tag{24}$$

### Bondad en el ajuste

Para determinar la bondad en el ajuste en (14) podemos utilizar el coeficiente de determinación corregido, Peña [6]:

$$\bar{R}_p^2 = 1 - \frac{\frac{1}{n-3} \sum_{k=1}^n (a_1 \hat{\alpha}_k + a_2 \hat{\beta}_k - \hat{\rho}_k)^2}{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (\hat{\rho}_k - \hat{\rho})^2},\tag{25}$$

$$\hat{\rho} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \hat{\rho}_k,$$

También podemos cuantificar la bondad en el ajuste utilizando un coeficiente de determinación entre los puntos  $y_k$  e  $\tilde{y}_k$  y la curva de ajuste  $\varepsilon_{fit}(\lambda)$ :

$$R_y^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^n [y_k - \varepsilon_{fit}(\lambda_k)]^2 + [\tilde{y}_k - \varepsilon_{fit}(\tilde{\lambda}_k)]^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2 + (\tilde{y}_k - \bar{y})^2},\tag{26}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{2n} \sum_{k=1}^n y_k + \tilde{y}_k.$$



A diferencia del método de interpolación-extrapolación para representar la curva de eficiencia, el ajuste por mínimos cuadrados generalizados presenta la ventaja de ajustar todas las razones de ramificación simultáneamente. Además, permite ponderar cada una de las razones de ramificación según el error experimental dado en estas. En la figura 5 se presentan las curvas de ajuste en escala logarítmica junto a los puntos dados por (21) y (22) y su error (24), obtenidas a partir de las razones de ramificación ofrecidas por diversos autores en la bibliografía (tabla 1). Se ha desarrollado un programa en MATHEMATICA para calcular los parámetros de ajuste según (9), (17) y (18). En la tabla 2 se presentan estos parámetros de ajuste para cada una de las curvas de ajuste representadas en la figura 5. Se puede también observar en la tabla 2 que los coeficientes de determinación definidos en (25) y (26) dan un ajuste apreciablemente bueno para los datos obtenidos en [3], [4], [5] y [7].

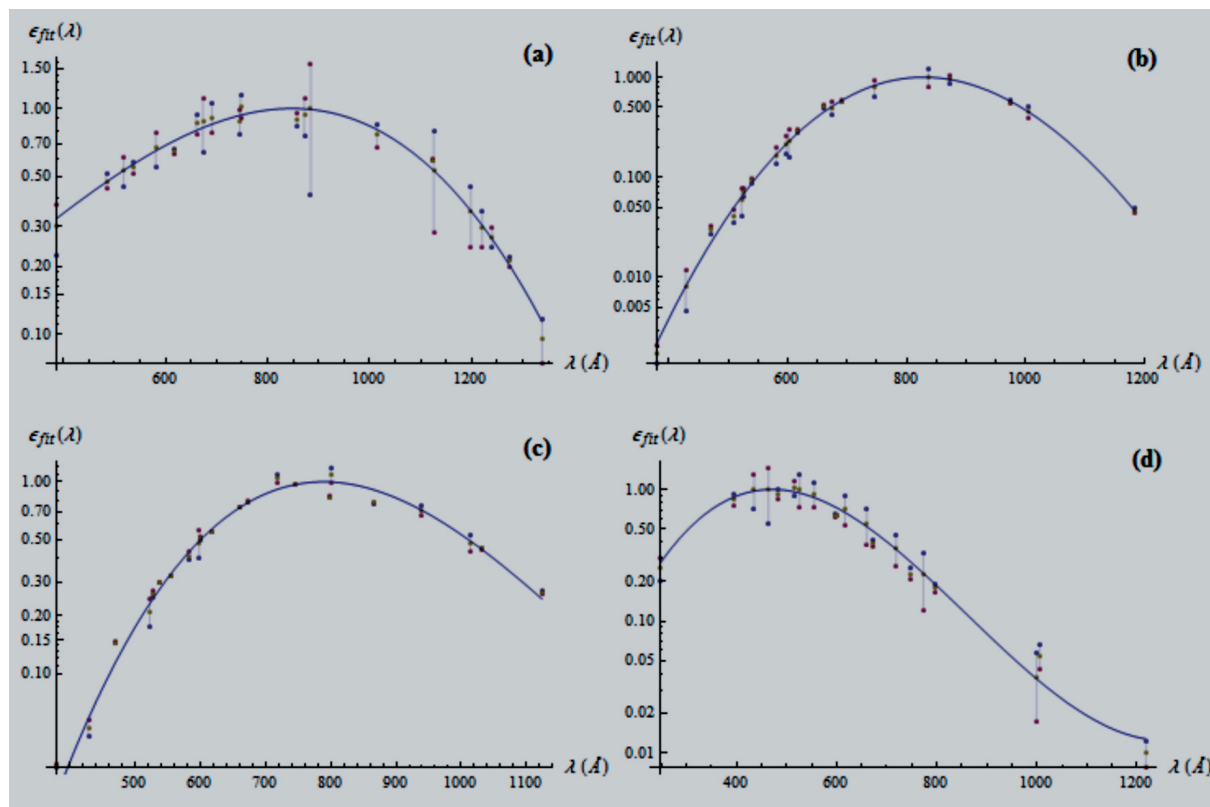


Figura 5. Curvas de eficiencia ajustadas por mínimos cuadrados generalizados en escala logarítmica obtenidas a partir de los datos ofrecidos por Martín *et al.* [7], Bastert *et al.* [3], Yang y Cunningham [4] y Sato *et al.* [5].

## CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método de ajuste para determinar la curva de eficiencia de un sistema espectrométrico en función de la longitud de onda  $\varepsilon(\lambda)$  a partir de las razones de eficiencia entre diversas longitudes de onda. Las razones de eficiencia se obtienen por el método de las razones de ramificación (1). El método ofrecido en la literatura, Sato *et al.* [5], de interpolación lineal para reconstruir la función de eficiencia a partir de las razones de eficiencia, presenta la desventaja de que depende del modo en que se elijan las razones de eficiencia que deben encajarse. En cualquier caso, el método de interpolación lineal aplicado a diferentes sistemas espectrométricos en el margen espectral del ultravioleta de vacío (figura 3) sugiere que la función eficiencia se ajusta a la exponencial de un polinomio cúbico, siendo esta la función de ajuste que se ha tomado en el ajuste propuesto (2). El método elegido presenta la ventaja de que todas las razones de eficiencia se ajustan simultánea y no



sucesivamente, como en el método de interpolación lineal. Además, al utilizar mínimos cuadrados generalizados (7) se tiene en cuenta el error experimental de cada una de las razones, por lo que las razones con menor error tienen más peso en el ajuste y viceversa. La comparación de los resultados obtenidos por interpolación lineal y por el método propuesto (figuras 3 y 5) sugiere que el método de interpolación lineal es efectivamente una primera aproximación a la función eficiencia. Por otro lado, se ha desarrollado un método para visualizar cómo encajarían las razones de ramificación con su correspondiente error en la curva de ajuste propuesta: (21), (22) y (24). Por último, se ha comprobado que el ajuste propuesto es superior al 98% para diversos autores encontrados en la bibliografía: [3], [4], [5] y [7].

Tabla 1. Razones de ramificación para diversos autores.

$\frac{\lambda_k}{\tilde{\lambda}_k}$ (Å)	Razón de eficiencia $r_k \pm \sigma_k$			
	Martín <i>et al.</i> [7]	Yang y Cunningham [3]	Bastert <i>et al.</i> [4]	Sato <i>et al.</i> [5]
$\frac{247,2}{463,7}$				0,25 ± 0,06
$\frac{379,3}{427,8}$		0,63 ± 0,05	0,21 ± 0,05	
$\frac{386,2}{884,5}$	0,3 ± 0,1			
$\frac{395,5}{434,9}$				0,83 ± 0,33
$\frac{469,8}{521,8}$		0,69 ± 0,1	0,50 ± 0,11	
$\frac{481,6}{515,5}$				0,91 ± 0,18
$\frac{483,9}{518,1}$	0,9 ± 0,2			
$\frac{509,7}{601,6}$			0,18 ± 0,03	
$\frac{525,8}{597,8}$		0,54 ± 0,07	0,33 ± 0,04	
$\frac{538,1}{580,8}$	0,82 ± 0,19	0,72 ± 0,04		
$\frac{555,1}{600,6}$		0,63 ± 0,01		1,47 ± 0,29
$\frac{616,5}{673,2}$	0,74 ± 0,22	0,70 ± 0,01	0,58 ± 0,07	1,82 ± 0,36



$\frac{\lambda_k}{\tilde{\lambda}_k}$ (Å)	Razón de eficiencia $r_k \pm \sigma_k$			
	Martín <i>et al.</i> [7]	Yang y Cunningham [3]	Bastert <i>et al.</i> [4]	Sato <i>et al.</i> [5]
$\frac{660,3}{745,8}$	0,98 ± 0,22	0,76 ± 0,005	0,65 ± 0,11	2,38 ± 0,48
$\frac{691,3}{872,0}$	0,98 ± 0,34		0,60 ± 0,05	
$\frac{718,5}{796,6}$		1,25 ± 0,08		2,0 ± 0,4
$\frac{747,0}{858,4}$	1,14 ± 0,2			
$\frac{772,9}{1006,0}$				4,17 ± 1,04
$\frac{800}{866}$		1,4 ± 0,13		
$\frac{836,4}{974,6}$			1,77 ± 0,30	
$\frac{938}{1031}$		1,6 ± 0,08		
$\frac{999,5}{1217,6}$				3,70 ± 1,11
$\frac{1006,0}{1184,1}$			9,63 ± 0,61	
$\frac{1014,3}{1124,7}$	1,29 ± 0,16	1,8 ± 0,14		
$\frac{1125,6}{1337,9}$	5,6 ± 1,4			
$\frac{1198,5}{1272,8}$	1,65 ± 0,41			
$\frac{1220,5}{1240,2}$	1,1 ± 0,3			



Tabla 2. Parámetros de ajuste de las curvas de eficiencia en diversos autores.

Ref.	$a_1$ ( $\text{\AA}^3$ )	$a_2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$a_3$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$K$	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\text{\AA}$ )	$\bar{R}_p$	$R_y$
[7]	$-3,999 \times 10^{-9}$	$3,069 \times 10^{-6}$	$3,424 \times 10^{-3}$	$6,912 \times 10^{-2}$	848,1	0,9586	0,9855
[3]	$1,340 \times 10^{-8}$	$-4,871 \times 10^{-5}$	$5,183 \times 10^{-2}$	$3,556 \times 10^{-8}$	788,6	0,9426	0,9824
[4]	$7,397 \times 10^{-9}$	$4,532 \times 10^{-5}$	$5,988 \times 10^{-2}$	$1,374 \times 10^{-10}$	828,8	0,9951	0,9984
[5]	$1,851 \times 10^{-8}$	$-4,779 \times 10^{-5}$	$3,269 \times 10^{-2}$	$1,195 \times 10^{-3}$	470,8	0,9311	0,9896

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] GRIFFIN, W. G. & MCWHIRTER, R. W. P. 1963. *Proc. Conf. Optical Instruments and Techniques*, Wiley, NY, pp. 14-21.
- [2] HINNOV, E. & HOFMANN, F. W. 1963. *J.O.S.A.*, 53, p. 1259.
- [3] YANG, F. & CUNNINGHAM, A. J. 1993. *J.Q.S.R.T.*, 49, p. 53.
- [4] BASTERT, A., BUKOW, H. H. & VON BUTTLAR, H. 1992. *Appl. Opt.* 31, p. 6597.
- [5] SATO, K., OTSUKA, M. & MIMURA, M. 1984. *Applied Optics*, 23, p. 3336.
- [6] PEÑA, D. 1989. *Estadística. Modelos y Métodos. 2. Modelos lineales y series temporales*. Alianza Ed.
- [7] MARTÍN, P., SANTANDER, J. L. G. & CAMPOS, J. 1997. *J.Q.S.R.T.*, 57, p. 459.



