

## Capítulo V

# Efecto del Desplazamiento de la Línea Base de la Señal en la Medición de Acoplamientos

Uno de los propósitos de la presente tesis es conocer el comportamiento de los métodos al medir acoplamientos cuando las señales se encuentran traslapadas en el espectro. El traslape conlleva la necesidad de cortar al multiplete en los puntos de intersección y esto implica que la base de la señal resulte desplazada fuera del cero de intensidad espectral. Además existen experimentos en los que la base de la señal se encuentra fuera de la del espectro. Por lo anterior se contempló como parte de este trabajo modelar el desplazamiento de base por arriba o por debajo de la línea espectral de señales simuladas.

Para conocer el efecto del corrimiento de base sobre la determinación de constantes, se efectuaron desplazamientos en porcentos relativos a la altura máxima de la señal cuando ésta tiene su base sobre la línea espectral. Esto es, el porciento de desplazamiento de la señal cuando está sobre la línea espectral corresponde al 0%. Así, se calcularon porcentos de la altura máxima de la señal para añadirlos a ésta punto a punto y por separado. Los porcentos que se utilizaron son 0,  $\pm 5$ ,  $\pm 10$  y  $\pm 15$  y para cada uno se obtuvieron las gráficas de constante medida en función del ancho de señal. Las señales simuladas usadas son el doblete de  $J=1\text{Hz}$  y el doble de doble con constantes de  $4\text{Hz}$  ( $J_1$ ) y de  $5\text{Hz}$  ( $J_2$ ) como en el estudio anterior y las intensidades de los picos se mantuvieron constantes en todo el proceso; 1:1 y 1:1:1:1 respectivamente. La determinación de los límites de medición para el doblete se realizó desde  $-50\%$  hasta  $+50\%$  de desplazamiento y en el caso del doble de doble de  $-25$  a  $+25$  por ciento. Estos valores se consideraron suficientes para conocer la tendencia general del comportamiento de cada método. Los resultados obtenidos se muestran más adelante.

Se espera que el movimiento vertical de la señal tenga efecto nulo sobre el comportamiento del método de Máximo. La posición de los máximos de los picos no depende de los valores reales de intensidad del multiplete y es por esto que la determinación de los acoplamientos es independiente del desplazamiento de la señal. Por otro lado, en la referencia A-1 no se hace mención sobre la dependencia del método de Keeler respecto al corrimiento de la base, pero es posible que el desplazamiento tenga algún efecto en el FID y de esta forma en la medición de la constante. La Duplicación de  $J$  debe ver alterada su determinación al desplazar la señal por arriba o por debajo de la base del espectro. El algoritmo de programación que describe la convolución, depende directamente de las intensidades que tenga la señal y su base.

### A-) Desplazamiento de Base para el Doblete Simulado

Las gráficas de la figura 5.1 muestran el comportamiento de cada método. Las tendencias de estos son diferenciables entre sí y prácticamente son las mismas a las obtenidas en el estudio de la variación de intensidades relativas del Capítulo IV. El decaimiento paulatino de la constante medida por el método de Máximo; el valor único y preciso por un periodo largo de la  $J^*$  obtenida por Keeler y la posterior aparición de varios resultados a un mismo ancho; así como la desaparición abrupta de la constante medida por Duplicación en algunos casos, son patrones que también se repiten de manera general para los tres métodos. Sin embargo, existen algunas desviaciones.

Los resultados que presenta el *método de Máximos* para todos los desplazamientos de base son los mismos a los que se obtuvieron en la simulación de intensidades 1:1 del capítulo anterior. Esto se



Universidad Nacional  
Autónoma de México



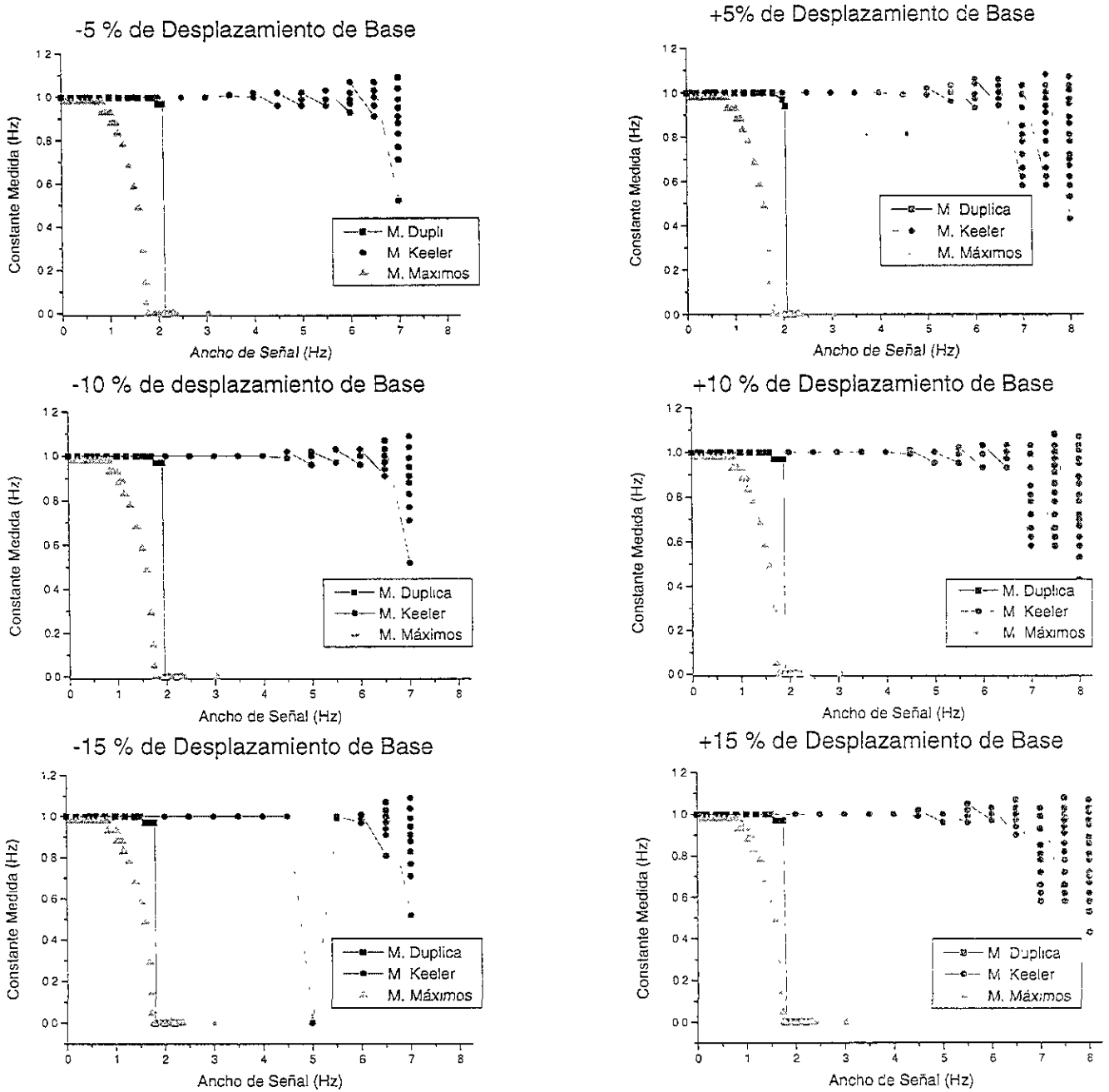
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

justifica por la independencia que existe entre la distancia de los máximos de los picos y el valor real de intensidades de la señal. Por tanto, el comportamiento del método es exactamente el mismo para todos los porcentos de desplazamiento, ya sean negativos o positivos, e igual al de la simulación 1:1. Esto es, se mantiene fija y precisa hasta 0.8Hz de ancho, sufre un ligero decaimiento a partir de ese punto, en 1.10Hz alcanza el límite de medición, el decaimiento continúa y la constante desaparece definitivamente alrededor de 1.70Hz de ancho.



Condiciones experimentales.  $J_1=1\text{Hz}$ .  $SW=1000\text{Hz}$  (Máximos y Dupli) y  $125\text{Hz}$  (Keeler)  $RD=0.00763\text{Hz/punto}$  (Máximos, Dupli y Keeler)  $PM=0.00763\text{Hz/J}^*$  (Máximos y Dupli) y  $0.01\text{Hz/J}^*$  (Keeler).

FIGURA 5.1. Gráficas de Constante Medida en Función del Ancho para los Distintos Porcentos de Desplazamiento de Base del Doblete Simulado con Intensidades 1:1.

De la misma forma que en la variación de intensidades (Cap. IV.A), el *método de Keeler* presenta las mismas tendencias generales de comportamiento, salvo en algunos casos. En casi todos los porcentos de desplazamiento analizados, el valor de la constante se mantiene fijo y preciso hasta los 4Hz de ancho, después comienza a variar el valor por un periodo corto y a anchos de 5Hz comienzan a aparecer valores simultáneos de  $J^*$ . Sin embargo, a desplazamientos de la señal por debajo del cero espectral se producen distorsiones en la medición que se hacen visibles hasta los -15% de desplazamiento. La gráfica de ancho de medición en función del desplazamiento muestran claramente dicho fenómeno, Fig. 5.3: el límite decrece con el aumento en la magnitud de los porcentos negativos.

Como se mencionó, A desplazamientos positivos, incluyendo el nulo, las mediciones del método siguen las líneas de comportamiento vistas en el estudio de la asimetría de intensidades. La  $J^*$  es fija y precisa hasta 3.0, 3.5Hz de ancho, la variación en la medición comienza entonces para que, a los 4.0, 4.5Hz, inicie la aparición de varias  $J^*$  a un mismo ancho. Los anchos límites de medición se alcanzan entonces a 4.9, 4.9, 4.8, 4.9 y 5.2Hz, para los porcentos de desplazamiento de 0, +5, +10, +15 y +20 respectivamente. El número de mediciones simultáneos y la dispersión de éstos se incrementa posteriormente; y, en 7.0Hz de ancho, ésta última supera ya el  $\pm 10\%$  de error en el valor de la constante.

Los resultados para los porcentos de desplazamiento de -5 y -10 son muy similares a los obtenidos en los desplazamientos de base homólogos, +5 y +10%. De hecho, los límites de medición son del mismo orden; de 4.8 y 4.9Hz, en el mismo orden. La gráfica de desplazamiento de -15% inclusive presenta un comportamiento similar a la del +15%, salvo por la desaparición momentánea de la constante alrededor de 5.0Hz. Esto aunado a que la constante no haya oscilado o hayan aparecido más de un sólo resultado. El efecto de colocar la señal por debajo del cero espectral se incrementa proporcionalmente y, ya para los -20% de desplazamiento, la  $J^*$  desaparece a 4.1Hz de ancho.

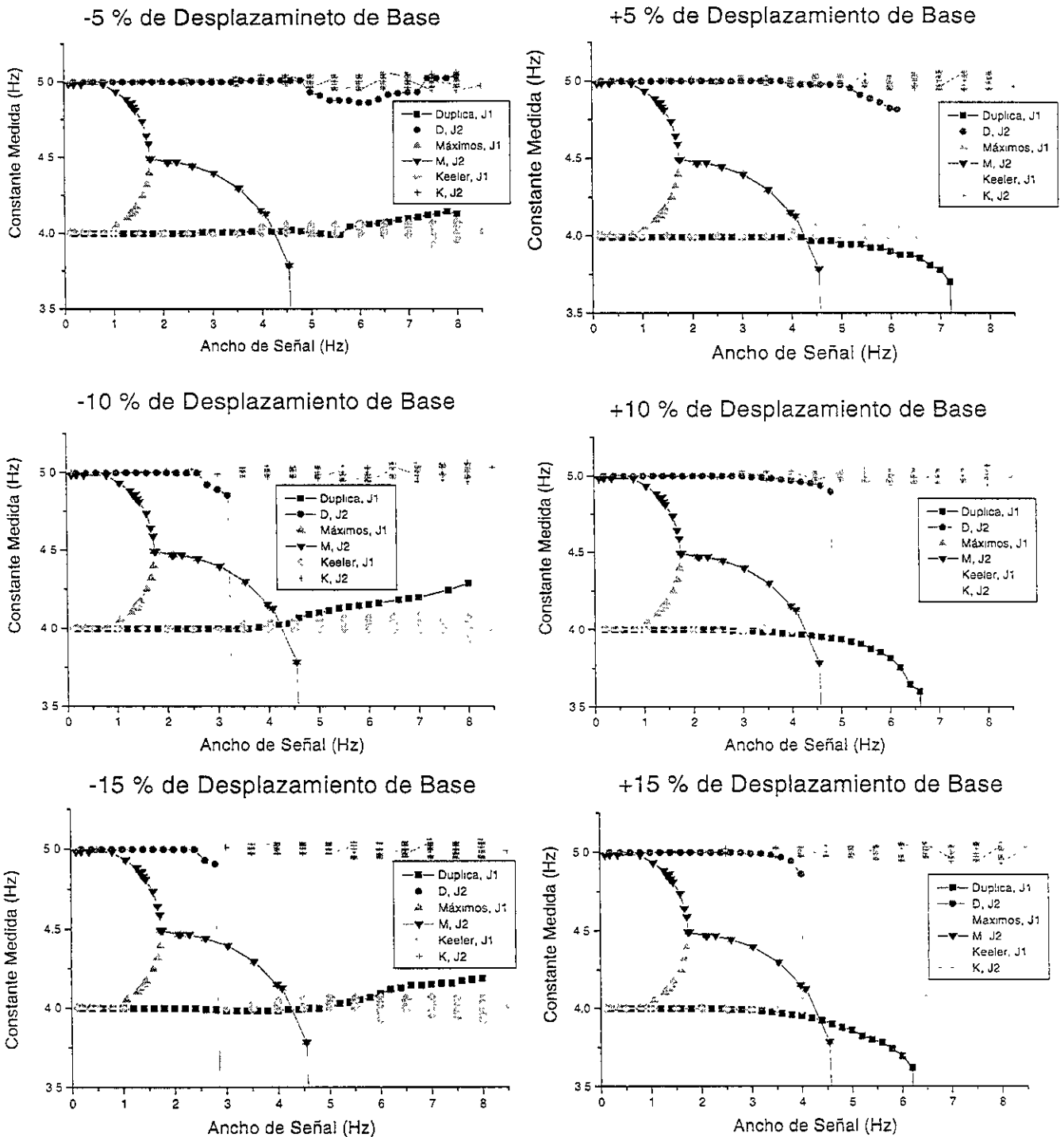
Uno de los hechos importantes en la medición a porcentos negativos, es que existen modificaciones en el patrón de la gráfica de integral de áreas negativas del FID,  $I(J^*)$  Cap, aún a desplazamientos pequeños. II.C. El mínimo en la gráfica, que determina el valor de la constante, debe tender a cero cuando  $J^*$  alcanza el valor teórico. Sin embargo, para un mismo ancho este mínimo aumenta con la magnitud del por ciento negativo y llega a presentar valores mayores al punto decimal cuando normalmente es del orden de  $10^{-6}$ . Así, para el doblete con 0.5Hz de ancho, el mínimo a -5% de desplazamiento tiene el valor de 2.265 y a -50% de 40.637. Sorpresivamente, al aumentar el ancho el valor real del mínimo tiende a disminuir hasta antes de que éste desaparezca.

El *método de Duplicación de J* se comporta de forma semejante a la obtenida en la variación de intensidades 1:X. Hasta un cierto ancho, el valor de la constante es el preciso y sin variaciones, para después desaparece abruptamente sin que la constante sufra prácticamente ninguna alteración. La desaparición abrupta, en este caso, sucede a anchos menores conforme la señal se aleja más, por arriba o por debajo, del cero espectral. De hecho, existe una correlación entre los comportamientos presentados por los porcentos de igual magnitud, pero de signo contrario. Los límites de medición van como 1.68, 1.79, 1.93, 2.10, 2.35, 2.05, 1.89, 1.76 y 1.65Hz; en orden creciente de desplazamiento desde -20 hasta +20, pasando por cero. Al observar estos datos se resalta que las parejas de porcentos de desplazamiento de igual magnitud, pero de signo contrario, alcanzan límites de medición muy semejantes; los cuales además disminuyen con la magnitud del desplazamiento. La figura 5.3 esquematiza más claramente esta citación. Lo anterior indica que los desplazamientos en igual magnitud afectan de la misma forma al método.

## **B-) Desplazamiento del Doble de Doble Sobre la Línea de Intensidades Cero Espectral**

Los resultados obtenidos por los tres métodos en la medición de las constantes  $J_1$  y  $J_2$  son

semejantes a los que se han descrito. La figura 5.2 confirma que cada método conserva su tendencia general de comportamiento. Las gráficas muestran como altera el desplazamiento de base a la medición de los métodos y cuáles son los efectos. La descripción de estos resultados se realiza en los siguientes párrafos.



Condiciones experimentales.  $J_1=4\text{Hz}$  y  $J_2=5\text{Hz}$ .  $SW=1000\text{Hz}$  (Máximos y Duplica) y  $125\text{Hz}$  (Keeler).  $RD=0.00763\text{Hz/punto}$  (Máximos, Duplica y Keeler).  $PM=0.00763\text{Hz/J}^*$  (Máximos y Duplica) y  $0.01\text{Hz/J}^*$  (Keeler)

**FIGURA 5.2** Gráficas de Constante Medida en Función del Ancho para los  $\pm 5$ ,  $\pm 10$  y  $\pm 15\%$  de Desplazamientos de Base del Doble de Doble Simulado con Intensidades 1:1:1.

La medición de las constantes  $J_1$  y  $J_2$  que el *método de Máximos* realiza es idéntica para todos los desplazamientos como resultado en la simulación anterior del doblete; El efecto del ancho es el mismo para el doble de doble independientemente de que se haya desplazado sobre el cero espectral. Por tanto, los resultados son iguales a los del doble de doble simulado con intensidades relativas 1:1:1:1, Cap. IV, y son siguientes. Los valores de las constantes  $J_1^*$  y  $J_2^*$  son invariantes y precisos hasta 0.8Hz de ancho. La constante  $J_1^*$  incrementa su valor después de este punto, mientras que la constante  $J_2^*$  lo disminuye. La convergencia de las constantes se da a 1.72Hz, siendo también el ancho límite de medición de  $J_2^*$ ; y el límite de  $J_1^*$  se encuentra antes en los 1.65Hz de ancho. La constante única decae paulatinamente con el incremento del ancho debido a la transformación del doble de doble a un triplete y por último tiende a cero a partir de 4.6Hz de ancho. Todos esto ocurre para cada desplazamiento de la señal.

Como en el caso del doblete, el comportamiento del *método de Keeler* es distinto para desplazamientos positivos que negativos. Cuando el doble de doble se sitúa por arriba del cero espectral, los resultados son semejantes a los obtenidos en el estudio de la asimetría de intensidades de la señal; mientras los desplazamientos por debajo de la línea espectral siguen las mismas pautas presentadas en el caso del doblete.

Para todos los desplazamientos positivos, la medición de las constantes,  $J_1^*$  y  $J_2^*$ , es única, invariante y precisa hasta los 2.5Hz de ancho. Después, las mediciones oscilan de manera cercana al valor teórico y, al aumentar el ancho, se presenta varias constantes  $J_1^*$  y  $J_2^*$  para un mismo ancho. El número de  $J^*$  simultáneas y la dispersión entre estos se incrementa con el ancho; aun que esta última nunca sobrepasan el  $\pm 10$  por ciento del valor teórico aún a los 8Hz de ancho. Los límites de medición se alcanza en los 3.3, 3.2, 3.0 y 3.0Hz, en el caso de  $J_1$ , y de 3.0, 2.5 2.6 y 2.4Hz, en el caso de la segunda constante, según el orden de los siguientes porcentos de 0, +5, +10 y +15. El tamaño de los intervalos de ancho anteriores son semejante a los encontrados en las variaciones de intensidad 1:X:1:X y 1:1:X:X; entre 3.0 y 3.3Hz, para la  $J_1^*$ , y entre 2.4 y 3.0Hz, para la  $J_2^*$ .

Las mediciones a desplazamientos negativos siguen comportamientos similares a los del doblete. Desplazamientos pequeños de  $-5$  y  $-10\%$ , generan datos que se portan como los porcentos positivos. A porcentos iguales o menores al  $-15\%$ , las mediciones desaparecen a un ancho dado; el cual es inclusive más pequeños que el valor teórico de los acoplamientos; entre 1.0 y 1.2Hz para el  $-15\%$ . La desaparición de la constante no es, sin embargo, permanente. Ésta sucede por un cierto intervalo de ancho que aumenta con la magnitud del desplazamiento negativo, 2.8Hz para  $-15\%$  y 3.8Hz para  $-20$  por ciento. Después de la reaparición de las constantes medidas, el comportamiento de los resultados sigue la misma tendencia de los porcentos positivos. Por otro lado, el efecto de los desplazamientos negativos en la determinación de las constantes, es el mismo al mencionado para la simulación del doblete. A un mismo ancho, el mínimo que se asocia a la constante y que aparece en la gráfica de Integral de Áreas Negativas del FID, aumenta su valor con la magnitud del desplazamiento negativo. Este mínimo también llega a ser del orden de las décimas, cuando normalmente es casi cero, del orden de  $10^{-6}$ .

Las alteraciones en el *método de Duplicación de J* causadas por los movimientos verticales de la base de la señal son importantes. Estas alteraciones son distintas entre los porcentos positivos y los negativos; en contraste a lo que sucede para el doblete. El comportamiento de las mediciones para porcentos positivos es parecido al obtenido por el doble de doble con relaciones de intensidad homogénea y desplazamiento nulo. Ver Fig. 4.2.

La medición de la constante se mantiene invariante y próxima al valor teórico por un intervalo grande de ancho; a partir de un cierto valor, las constantes sufren un decaimiento; y desaparecen abruptamente a un ancho determinado. El decaimiento de la constante  $J_1^*$  se presenta por un largo periodo; mientras en el caso de la otra constante el decaimiento es seguido rápidamente por la desaparición. Así, para porcentos de 0, +5, +10 y +15 la constante  $J_1^*$  se mantiene fija hasta 6.0, 4.2, 4.0 y 3.6Hz de ancho; sufre un ligero decaimiento y alcanza el límite de medición a 8.28, 7.20, 6.60 y 6.24Hz respectivamente.

Para los mismos porcentajes, la constante  $J_2^*$  se mantiene invariante hasta 6.6, 4.8, 3.2 y 2.8 y desaparece a 7.47, 6.15, 4.80, y 4.00Hz en el mismo  $J_2$  orden. Los alcances de la constante pequeña son mayores a los que presenta la  $J_2^*$  en todos los desplazamientos positivos e inclusive en los negativos. La capacidad de medición de la primera constante es de 2.07, 1.8, 1.65 y 1.55 en orden creciente de desplazamiento y para la segunda constante, de 1.49, 1.23, 0.96 y 0.8.

Los desplazamientos negativos producen dos efectos: la desviación de las mediciones respecto a los valores de las constantes y el corrimiento en los anchos límites. Las desviaciones en las mediciones de ambas constantes por el ensanchamiento son distintas a las vistas en el estudio de asimetría de intensidades; en especial para la constante  $J_1^*$ . Los valores de las constantes medidas crecen para  $J_1$  o decrecen para  $J_2$ , antes de desaparecer. Después de un periodo de invariabilidad, el valor de la constante  $J_1^*$  asciende sin desaparecer aún a anchos de 8Hz. Mientras, la medición de la constante  $J_2^*$  es similar a la registrada por los porcentajes positivos en casi todos los desplazamientos; salvo que el decaimiento de la constante es a anchos mucho más pequeños. La diferencia en los límites con los respectivos homólogos es mayor al Hertz de ancho. Sólo a desplazamientos de  $-5\%$ , la medición de  $J_2^*$  continúa aún a 8Hz de ancho. En otro sentido, la variación en el valor de la constante  $J_2^*$  inicia a anchos más pequeños entre menor es el porcentaje de desplazamiento, a los 4.6, 2.6 y 2.4Hz para los desplazamientos de  $-5$ ,  $-10$  y  $-15$ . Se esperaría que los límites de medición siguiesen la misma tendencia, pero el desplazamiento negativo de cinco rompe con esta expectativa. Los límites de medición para los últimos dos porcentajes negativos son 3.2 y 2.8Hz; siendo difícil establecerlo para el  $-5\%$ . Para establecerlo, se consideró que el mínimo que determina la constante  $J_2^*$  debería ser el más profundo; lo que sucede a anchos de 6.8Hz para este desplazamiento. De esta forma, la capacidad del método para esta constante va como: 1.36, 0.64 y 0.56; en el orden creciente de la magnitud del desplazamiento.

Respecto a los límites de medición, los de cada constante se comportan de manera distinta y opuesta. Los alcances de la constante  $J_2^*$  son menores a los reportados por los porcentajes positivos homólogos; mientras los de la constante  $J_1^*$ , se ven favorecidos. Conforme la señal se sitúa más por debajo del cero de intensidades espectral, la capacidad de medición para la  $J_1^*$  supera los encontrados aún a desplazamiento nulo, esto es, supera los 8Hz de ancho. La constante  $J_1^*$ , entonces, presenta un comportamiento fuera de lo usual en el caso de los desplazamientos negativos. Los ligeros desplazamientos del Doble de Doble por debajo de la línea espectral, de 0 a  $-5\%$ , ya alteran el comportamiento de la constante  $J_1^*$ . Hasta anchos de 5.6Hz, para  $-5\%$ , y 4.0Hz, para  $-10\%$  y  $-15\%$ , el patrón es el mismo al presentado en los desplazamientos positivos. Después la constante  $J_1^*$ , en lugar de descender y desaparecer; tiende a ascender y a seguir midiéndose aún a anchos grandes. La aparente continuidad en la medición de la constante  $J_1^*$ , complica la determinación del ancho límite; el límite parece aumentar con la magnitud del desplazamiento por debajo del cero espectral y para establecerlo se hizo uso de las consideraciones aplicadas al desplazamiento de  $-5\%$  de la  $J_2^*$ . Los límites para los desplazamientos de  $-10$  y  $-15\%$  se alcanzan a 8.17Hz y 10Hz. El límite de medición para el desplazamiento nulo parece asentar las tendencias en los límites de la constante  $J_1^*$  para los desplazamientos negativos a pesar de diferencias en el comportamiento. Los límites son 8.28Hz cuando la señal no ha modificado su base y de 7.99Hz cuando el desplazamiento es de  $-5\%$ .

Uno de los aspectos que ayuda a visualizar mejor lo expuesto anteriormente, es el comportamiento que el Doble de Doble presenta en las gráficas de Integral de Área Espectral en función de la Constante Medida. En los porcentajes positivos, los mínimos que determinan el valor de las dos constantes son profundos y perfectamente distinguibles a anchos pequeños; además el pico de cada constante es delgado. Conforme se ensancha la señal, suceden fenómenos distintos a los presentados en la variación de intensidades del capítulo anterior. El pico de los mínimos se engrosa y disminuye su profundidad; y, por otro lado, el valor de la integral en la zona intermedia de los dos picos, también disminuye de tamaño. La disminución de los picos y el engrosamiento de la zona intermedia repercuten primero en la constante  $J_2^*$ . Con el ensanchamiento de la señal, el pico que determina esta constante se desvanece mientras el de la otra permanece, engrosándose. Por el contrario en la variación de intensidades que se estudió anteriormente, ambos picos se engrosan simultáneamente y a anchos grandes estos han

perdido su profundidad como efecto del ancho de la señal. Una de las repercusiones de este fenómeno en la gráfica de Integral de Área es que, entre mayor sea el desplazamiento positivo, la pérdida de claridad de los mínimos sucede a anchos más pequeños; y por ende los límites de medición descienden importantemente. Resalta además el hecho de que el mínimo que determina la constante  $J_1^*$  se desplaza a valores más pequeños antes de dejar de ser detectado.

En el caso de los porcentajes negativos, las gráficas de Integral de Área siguen comportamientos similares a los descritos anteriormente salvo por algunas diferencias. En este caso aparece un submínimo alrededor de 4.65Hz, que crece con el ensanchamiento y, así, compite con el mínimo de la segunda constante. De hecho el pico de esta constante desaparece rápidamente con el ancho y la gráfica de Integral de Área presenta dos mínimos: el de la primera constante y el inesperado a 4.65Hz de  $J^*$ . Este mínimo parece ser el causante de las alteraciones en los alcances de  $J_1^*$  y  $J_2^*$ . Este mínimo aparece a 2.2Hz, para -10%, a 1.6Hz, para -15%, a 1.0Hz, para -20%, y a 1.0Hz, para -25%; y permanece con modificaciones en su valor hasta 4.0Hz para -10% y en los demás casos continúa presente inclusive hasta los 8Hz de ancho. Conforme el ancho aumenta, el mínimo de  $J_2^*$  tiende a hacerse menos profundo y a desaparecer, y esto sucede a anchos más pequeños en tanto el desplazamiento de base sea mayor. La competencia entre el pico intermedio y el de la constante  $J_2^*$  se incrementa con el ancho; mientras el pico inesperado crece el de la  $J_2^*$  disminuye hasta que es absorbido. Así, el límite de medición de  $J_2^*$  se abate con mayor precipitación en comparación a la de los homólogos positivos. Otra de las diferencias con el comportamiento de los porcentajes positivos es que, el mínimo de la constante  $J_1^*$  se desplaza a valores más grandes conforme el ancho crece y la forma del pico asociado a este cambia de forma a un cierto ancho. Para desplazamientos positivos, el mínimo de la constante  $J_1^*$  va perdiendo "curvatura" con el ancho, hasta que el programa no puede calcular ningún mínimo. El pico inesperado además produce errores en la determinación de los acoplamientos; pues, al aparecer en la lista de mínimos registrados por el programa, se considera como un acoplamiento intrínseco de la señal. Para descartarlo como mínimo sería necesario hacer una inspección en la gráfica de integral de área espectral y auxiliarse de los submínimos y subarmónicos.

Hay que hacer notar que para los desplazamientos de base del doble de doble, se detectan en algunos anchos dos o más valores simultáneos de las constantes; aunque generalmente no más de dos. Esto sucede básicamente para desplazamientos negativos. La tendencia no es la misma a la registrada por el método de Keeler: los valores simultáneos no aumentan ni se dispersan con el aumento de ancho. Los valores simultáneos suceden de manera alternada, aunque sí se vuelven más frecuentes entre mayor es el ancho y con el aumento en la magnitud del desplazamiento. Esto podría deberse a errores numéricos provocados por la aparición del mínimo inesperado a 4.65Hz.

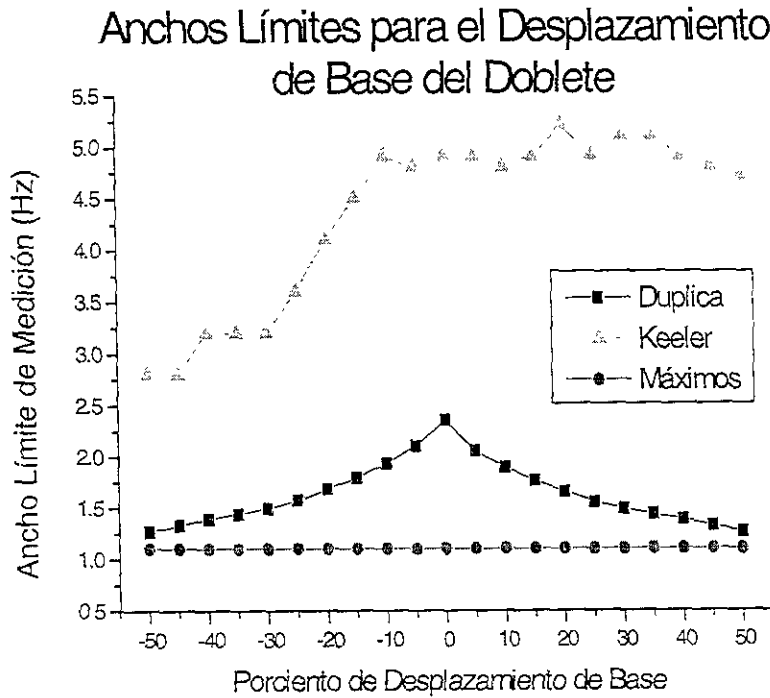
### **C-) Límites de Medición para los Diferentes Desplazamientos de Base del Doble y del Doble de Doble Simulados**

Los límites de medición que se determinaron para cada porcentaje de desplazamiento de base en el caso del *doble simulado* arrojan datos interesantes respecto al comportamiento de cada método. Los tres comportamientos son distintos y se parecen a los obtenidos en el caso de la relación de intensidades 1:X. Keeler presenta oscilaciones en los límites y Duplica un decaimiento del alcance conforme aumenta la magnitud del desplazamiento. El límite de medición del método de Máximos es el mismo para todos los desplazamientos, como se expuso anteriormente y sin que se deba a una dependencia mínima del desplazamiento como en la variación de intensidad de los picos 1:X. La gráfica de anchos límites de los tres métodos se presenta a continuación para el caso del doble simulado.

La recta horizontal obtenida por el *método de Máximos* es consecuencia de la independencia que la medición tiene respecto al desplazamiento. La diferencia absoluta de intensidades entre los puntos



antiguos no cambia si la intensidad del punto es negativa o positiva. El ancho límite de medición para todos los desplazamientos de Base es de 1.1Hz



Condiciones experimentales.  $J_1=1\text{Hz}$  SW=1000Hz (Máximos y Duplica) y 125Hz (Keeler) RD=0.00763Hz/punto (Máximos, Duplica y Keeler) PM=0.00763Hz/J\* (Máximos y Duplica) y 0.01Hz/J\* (Keeler)

**FIGURA 5.3** Gráfica de los Anchos Límites de Medición para los Desplazamientos de Base Desde +50 a -50 % en el Caso del Doblete Simulado con Intensidades 1:1.

Contrario a lo esperado, el *método de Keeler* es afectado fuertemente por los desplazamientos negativos de la señal. Los anchos límites de medición para los porcentos positivos siguen un comportamiento semejante al obtenido por la variación de intensidades 1:X del capítulo anterior. Todos los límites se encuentran por arriba de 4.5Hz de ancho y oscilando entre un intervalo de 4.7 a 5.2Hz de ancho. Esto da una capacidad del método de 4.5 veces el valor de la constante teórica. En contraste, los desplazamientos negativos disminuyen los anchos límites para la medición. Entre 0 y -10%, el límite se encuentra dentro del intervalo de oscilación presentado por los porcentos positivos; sin embargo, a partir de -15% el ancho límite desciende linealmente con una pendiente importante hasta desplazamientos de -30%. Entre este valor y -40%, el límite se mantiene fijo a 3.2Hz de ancho y desciende a 2.8Hz para los desplazamientos de -45 y -50%. Lo que significa un descenso del orden de la mitad en la capacidad de medición.

De la misma forma que el incremento en la diferencia de intensidades de los picos, el aumento en la magnitud del desplazamiento de la señal, por arriba y por debajo de la línea de intensidad cero del espectro, disminuye la capacidad de medición del *método de Duplicación de J*. Iniciando con un ancho límite de 2.35Hz a desplazamiento cero, el límite baja rápidamente alrededor de 2.10Hz para porcentos de  $\pm 5$  y continua un decaimiento más o menos rápido hasta  $\pm 30\%$ , donde adquiere un valor de 1.48, 1.49Hz. El descenso en la constante continua y se aproxima rápidamente al límite obtenido por el método de Máximos, que parece ser la tendencia final del ancho límite de la constante.

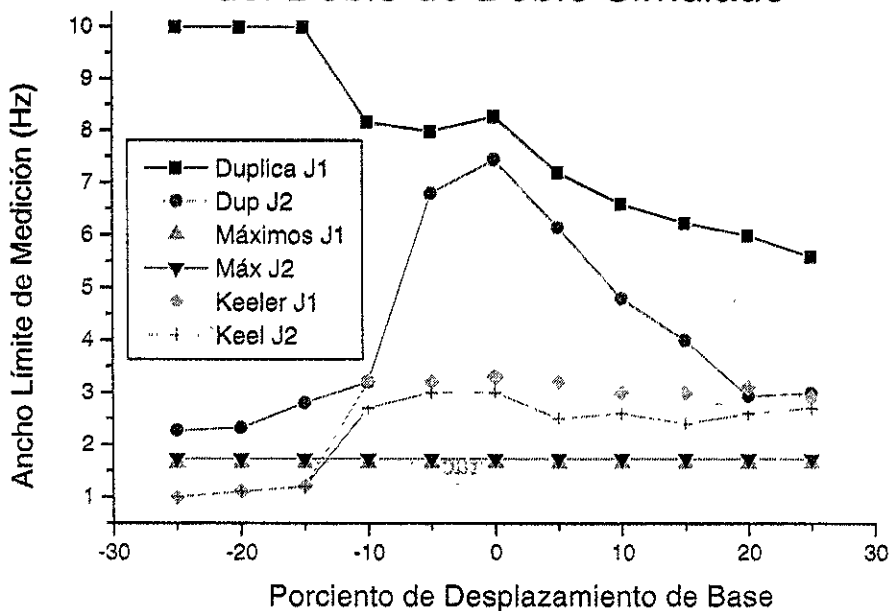
Uno de los fenómenos más interesantes en los resultados de Duplica es la semejanza en los límites

entre los desplazamientos de igual magnitud pero de signo contrario. Aunque los desplazamientos positivos tienen anchos límites ligeramente menores a los obtenidos por sus homólogos negativos, las líneas de comportamiento de los desplazamientos positivos y negativos son prácticamente iguales. De hecho, la gráfica de anchos límites presenta una simetría sobre el eje de las ordenadas, sobre el desplazamiento nulo. El decaimiento de los límites es más rápido para desplazamientos cercanos al cero espectral y, conforme los porcentajes crecen en magnitud, los límites decrecen con menor rapidez. De esta forma, el comportamiento simula un decaimiento logarítmico, aunque para corroborarlo se necesitan cálculos adicionales.

En comparación con el método de Keeler, Duplicación de J alcanza límites por abajo de la capacidad de éste. A porcentajes negativos, la capacidad de medición de Keeler sufre un importante descenso; pero aún para estos desplazamientos, la capacidad de Keeler es dos veces mayor a la de Duplica. Tanto en porcentajes positivos como negativos, la capacidad del Duplicación supera a la de Máximos, aún cuando el desplazamiento de la señal es del 50%. De esta forma, se observa que el método de Keeler aventaja las determinaciones de los otros dos métodos cuando es desplazada la base del doblete sobre la línea espectral.

Los resultados obtenidos por la determinación de los límites de medición del *doble de doble simulado* son semejantes a los detectados en el doblete simulado para los métodos de Keeler y Máximos; mientras el método de Duplicación de J presenta alteraciones más fuertes a las reportadas en el caso anterior. Para Máximos, el comportamiento es el mismo en todos los desplazamientos e igual al que se obtuvo en la simulación de intensidades 1:1:1:1 del capítulo IV. La gráfica de ancho límite en función del porcentaje de desplazamiento para todos los métodos se presenta a continuación.

### Anchos Límites para el Desplazamiento de Base del Doble de Doble Simulado



Condiciones experimentales  $J_1=4\text{Hz}$  y  $J_2=5\text{Hz}$ .  $SW=1000\text{Hz}$  (Máximos y Duplica) y  $125\text{Hz}$  (Keeler).  $RD=0.00763\text{Hz/punto}$  (Máximos, Duplica y Keeler)  $PM=0.00763\text{Hz/J}^*$  (Máximos y Duplica) y  $0.01\text{Hz/J}^*$  (Keeler).

**FIGURA 5.4** Gráfica de Anchos Límites de Medición Desde  $-25\%$  a  $+25\%$  de Desplazamiento de Base para el Doble de Doble Simulado con Intensidades 1:1:1:1.

Los anchos límites para las dos constantes medidas por el *método de Máximos* están en los 1.65Hz ( $J_1^*$ ) y 1.72Hz ( $J_2^*$ ) y son los mismos para todos los porcentos de desplazamiento. Estos límites corresponden a una capacidad del método de 0.412 ( $J_1^*$ ) y 0.344 ( $J_2^*$ ); las cuales son mucho menores a las obtenidas para el doblete. Ésta está alrededor de uno.

En general el *método de Keeler* sigue casi las mismas tendencias que se presentaron en la simulación del doblete. Los desplazamientos positivos dan resultados semejantes a los vistos en el estudio de la simetría de intensidades y los desplazamientos negativos producen deterioros en la medición del método. Las oscilaciones en las mediciones para desplazamientos positivos están dentro de un intervalo de 0.3Hz y se presentan sin que exista una relación evidente entre los límites alcanzados y el valor del desplazamiento. Los límites para la constante  $J_1$  son: 3.3, 3.2, 3.0, 3.0, 3.1 y 2.9Hz desde el cero de desplazamiento hasta el de más veinticinco porciento. Para la otra constante,  $J_2$ , los límites en el mismo orden son: 3.0, 2.5, 2.6, 2.4, 2.6 y 2.7Hz. La ligera diferencia entre los límites que cada constante presenta, también ocurre en el estudio de la variación de las intensidades relativas del doble de doble; salvo que en el estudio del desplazamiento, la diferencia entre los valores para la segunda constante es menos pronunciada y los límites de ambas constantes suceden a anchos más pequeños. En el caso de los desplazamientos negativos, la caída en los límites sucede después del porciento de menos diez, pasando de 3.20Hz a 1.20Hz, para  $J_1$ , y de 2.70Hz a 1.2Hz, para  $J_2$ . En el caso de los porcentos de  $-20\%$  y  $-25\%$ , los límites para ambas constantes son los mismos y se alcanzan a 1.10Hz y 1.00Hz respectivamente.

Respecto a la capacidad del método, para ambas constantes es mucho menor a la que se obtuvo para el doblete. Para porcentos negativos del doblete, la capacidad del método pasa de 4.9, para  $-10\%$ , a 3.2, para  $-30\%$ , y llega hasta 2.8, para  $-50\%$ . En el caso del doble de doble, la CM de  $J_1^*$  va de 0.8, para  $-10\%$ , a 0.25, para  $-25\%$ . Los porcentos positivos del doblete, contando el cero de desplazamiento, presentan una capacidad de medición promedio de 4.9; mientras los del doble de doble tienen una de 0.76, en el caso de  $J_1$ , y de 0.526, en el caso de  $J_2$ .

Los corrimientos del doble de doble por arriba y por abajo del cero espectral parece afectar enormemente al *método de Duplicación de J*. Los porcentos negativos son los que más deterioros producen en la capacidad de medición del método. La constante  $J_2^*$  sufre fuertes descensos en sus límites de medición por el movimiento vertical descendente de la base del Doble de Doble; mientras la  $J_1^*$  parece aumentar su ancho límite a valores que no se habían obtenido con anterioridad (10Hz para porcentos entre  $-15\%$  y  $25\%$ ). Esto contradice lo esperado para el método, pero se asemeja al resultado obtenido en los desplazamientos negativos del doblete. Por el otro lado, los desplazamientos positivos de la base de la señal tiene efectos sobre las mediciones de ambas constantes, aunque la segunda constante es la más afectada. Desde  $-25\%$  hasta  $+25\%$ , los límites de  $J_1^*$  van como 10.00, 10.00, 10.00, 8.17, 7.99, 8.28, 7.20, 6.60, 6.24, 6.00 y 5.60Hz; y los de  $J_2^*$ , son 2.27, 2.32, 2.38, 2.62, 6.80, 7.45, 6.15, 4.23, 4.00, 2.93 y 2.99. Los límites de la primer constante para los desplazamientos negativos desde  $-15\%$  hasta  $-25\%$  se determinaron un tanto arbitrariamente ya que existían: valores simultáneos aún en anchos anteriores, la forma del pico que determina el mínimo es distinta a la de desplazamientos de menor magnitud, o a la registrada en la variación de intensidades, y los resultados contradecían lo esperado pues ni coinciden con los del doblete desplazado. A pesar del incremento en los límites como consecuencia de los desplazamientos negativos, el acoplamiento medido nunca sale del  $\pm 10\%$  del valor teórico. Hay que enfatizar por último, que los efectos del desplazamiento son más notorios que los detectados en el caso del doblete; los límites de medición disminuyen con mayor rapidez y el decaimiento de estos dista mucho de simular un comportamiento logarítmico como en ese caso.

## D-) Análisis del efecto del Desplazamiento de Base en la Determinación de la Constante

Gran parte del comportamiento observado por los tres métodos ya ha sido explicado en el capítulo IV. En este se habla ampliamente del efecto del ensanchamiento de la señal sobre la medición de la constante, se justifica el decaimiento de la constante  $J^*$  para Máximos, se explica la presencia de valores simultáneos de  $J^*$  en el caso del método de Keeler y se habla sobre la caída abrupta de la constante medida por Duplica. Por lo que, el análisis que a continuación se efectúa será breve en estos aspectos y buscará explicar tendencias importantes que se relacionen con el desplazamiento de base de la señal.

La independencia del *método de Máximos* respecto al desplazamiento de base se explica debido a que la distancia entre los máximos es independiente del valor real de intensidad de la señal. El máximos de una función sí varía cuando a esta se le suma un factor constante en todo el dominio; sin embargo la distancia entre los máximos no cambia con por el factor sumado. El decaimiento de la constante  $J^*$  obtenida en la simulación del doblete y de la constante de convergencia de doble de doble, se debe a la disminución en la distancia entre los máximos de cada pico y éste, a su vez, del traslape de los picos por incremento del ancho. Este traslape es independiente del desplazamiento de la señal.

Muchos de los comportamientos presentados por el *método de Keeler* han sido explicados en el capítulo anterior. En seguida se menciona brevemente la explicación a cada fenómeno. Los valores simultáneos de las constantes se deben al aumento en la base del pico que determina la constante en la gráfica de Integral de Áreas Negativas como consecuencia del ancho de la señal. Los errores numéricos hacen que la comparación entre las áreas negativas de puntos contiguos genere más de un mínimo para un mismo ancho. Los errores numéricos son consecuencia de la aproximación que se hace en la programación para la integral de las áreas negativas del FID. Ver Cap. IV.D. El cálculo de integral se hace por la suma de las intensidades de los puntos que describen el FID. Estos se hayan separados de acuerdo a la resolución digital y, de esta forma, el programa realiza la integral sin que se parta de diferenciales de frecuencia y promedios de intensidad. El ensanchamiento de la señal hace además que la base del mínimo se aplane; y por ende, los errores en los cálculos de las integrales se hacen evidentes. Se detecta más de un mínimo y la dispersión en los valores simultáneos de la constante se incrementa.

Las oscilaciones en los límites de medición que se registran en los desplazamientos positivos, reflejan independencia del método respecto a la variación de la base de la señal; esto es, la integral negativa del FID multiplicado no tiene relación con la posición vertical ascendente de la señal. Las oscilaciones en los límites están justificadas también por la aproximación en el cálculo de la integral de las áreas negativas del FID que genera imperfecciones en la descripción del éste. A su vez, esto está aunado al criterio límite de medición que se asignó para el método y que consiste en el primer ancho con tres mínimos simultáneos precedido de dos anchos mayores con tres o más mínimos simultáneos. Otro criterio tal vez no daría límites fluctuantes y quizás resulte una mejor norma para establecer los alcances de medición del método y, de esta forma, la dependencia o independencia del método respecto al desplazamiento de base de la señal y otras variaciones, sería más transparente.

Quizás el aspecto más relevante a analizar en el desplazamiento de base para el método de Keeler es la diferencia en el comportamiento de los desplazamientos positivos y los negativos. Tanto en la simulación del doblete como en la del doble de doble, el desplazamiento de la señal por debajo de la línea espectral trae deterioros importantes en la medición de los acoplamientos.

El desplazamiento de la señal es un valor de intensidad fijo y constante a lo largo de toda la ventana espectral. Este incremento en la intensidad de la señal se traduce en alguna consecuencia en el FID. Uno de los aspectos del operador de Transformada de Fourier es que es lineal; es decir, la operación

puede aplicarse por separado a la suma de dos funciones<sup>1</sup>. En este caso, una función representa a la señal sin desplazamiento de base y la otra función a la intensidad del desplazamiento. La TFI para la señal sin desplazamiento produce la ecuación típica del FID de un doblete (ver capítulo I) o un doble de doble. En cambio, la TFI de la línea de intensidad genera una sola amplitud en el origen del eje del tiempo; esto es, una delta (A-15, p. A309). La magnitud de la delta es proporcional a la del por ciento incrementado y el signo, igual al del desplazamiento.

El FID de la señal sin desplazamiento es multiplicado punto a punto por el término  $\cos(2\pi J^*t)$ . La multiplicación genera los mismos resultados que se obtienen al ensanchar la señal en las simulaciones de 1:1 y 1:1:1:1. De modo que, para esta parte de la transformada, el ancho es el único efecto que altera la forma del FID. La delta que resulta de la transformación del desplazamiento debe ser entonces el factor que produce las diferencias entre los porcentos positivos y los negativos. Si esta se encuentra en el cero del espectro, la multiplicación por el coseno es igual a 1, el ángulo es cero ( $t=0$ ). De esta forma, la magnitud y signo de la delta son las que contribuyen en la integración del área negativa de la señal transformada al dominio del tiempo.

Los desplazamientos de base por arriba del cero espectral producen deltas de valor positivo, por lo que la integral de áreas negativa dependerá solamente de la variación que el FID sufra a consecuencia del ancho. Los desplazamientos por debajo de la línea espectral generan deltas de valor negativo y esto contribuye a la integral negativa. A mayor magnitud del desplazamiento mayor es el tamaño de la delta y mayor el valor de la integral. Esto explica porque el mínimo que determina la constante deja de aproximarse al cero teórico e incrementa su valor conforme la base de la señal se aleja de la línea espectral a un mismo ancho. Sin embargo, el ensanchamiento de la señal produce la disminución en el valor del mínimo de la integral negativa.

La desaparición de la(s) constante(s) no parece ser una consecuencia directa del tamaño del desplazamiento de la señal. El desplazamiento de base es el mismo a lo largo de todo el proceso de engrosamiento de la señal y por tanto el tamaño y signo de la delta no cambian con el ancho. ¿Por qué desaparecen las constantes entonces? La respuesta parece estar más relacionada al efecto del ancho. El efecto del ancho en el FID de la señal sin desplazamiento es acelerar el decaimiento de la exponencial de  $T_2$  y con esto la anulación de los términos coseno que dependen de los acoplamientos. Sin embargo, la desaparición de las constantes ocurren mucho antes de que esto suceda. Además existe una relación entre el tamaño del desplazamiento negativo y el ancho al que la medición se detiene. Se intuye, entonces, que existe una relación entre el valor de la amplitud de la delta y el cambio del área negativa del FID de la señal.

Los resultados obtenidos por la *Duplicación de J* son, en algunos casos, similares a los que se obtuvieron en la variación de intensidades relativas. La desaparición precipitada de la constante  $J^*$  que se genera por el engrosamiento de la señal, sucede para el doblete y para la  $J_2^*$  del doble de doble, con excepción del  $-5\%$  de desplazamiento. La  $J_1^*$  también desaparece a porcentos positivos aunque no de manera abrupta como en los casos anteriores. Este desvanecimiento de las constantes, se justificó en el capítulo IV, es consecuencia del traslape de los picos que llegan, inclusive, hasta coalescer. El pico del mínimo que determina el acoplamiento en la gráfica de Integral Espectral contra  $J^*$ , comienza a ser absorbido naturalmente por la curva que se asocia al ancho de la señal. Al inicio, la forma del singulete resultante del colapso, presenta cambios de pendiente en su curva que no presenta una Lorentziana. Estos cambios de pendiente “permiten” al método sustraer el valor de la constante aún cuando no sean visibles rastros de picos separados. En este caso, sin embargo, el deterioro de la capacidad del método no se debe a la diferencia de intensidades como en las simulaciones 1:X, 1:X:1:X y 1:1:X:X del capítulo anterior, los efectos sobre los alcances del método resultan ser otros.

Una de las características de *Duplica* es que la convolución mantiene el desplazamiento de la señal; mientras el signo depende de la fase de la delta. Las intensidades son iguales a las iniciales, si las

---

<sup>1</sup>  $TF(f+g) = TF(f) + TF(g)$

deltas son positivas, o son de signo contrario, si las  $\delta$ s son negativas. Estas últimas réplicas de la señal simulan una operación de rotación de ciento ochenta grados sobre el eje de las frecuencias. El espectro resultante posee un número de múltiplos de la señal, réplicas, igual al de las funciones delta utilizadas. Cada réplica es colocada a un cierto desplazamiento a lo largo de la ventana espectral, pero la frecuencia central del SW del espectro, siempre corresponde a la frecuencia original de la señal. Las versiones en fase y antifase de la señal se alternan unas con otras de modo que; una con intensidad igual a la original se intercala con una de intensidad de signo contrario. La convolución puede llevarse de un solo con todas las funciones delta o hacer la suma de las convoluciones individuales. La programación que se diseñó efectúa la convolución individualmente. Ver subprograma CONVOLUD del apéndice No. 3. En esta, cada réplica de la señal abarca una cierta ventana espectral de igual magnitud ( $sw_j$ ). Cap. III.D. Si las bases de la señal tienen intensidad nula, la diferencia de ventanas no repercute en el espectro convolucionado; si las bases de la señal son de distinta intensidad el espectro sufre alteraciones.

De acuerdo al algoritmo de convolución, estas  $sw_j$  están separadas unas de otras y la distancia entre la ventana de cada réplica, depende del valor de la constante  $J^*$ . Estas separaciones hacen que el espectro final posea saltos de base en ambos extremos del espectro convolucionado. El primer salto de base se debe a la primera réplica y posee la intensidad de ésta. Después  $J^*$  Hertz, la base cae a un valor de intensidad cero debido a que la segunda réplica cancela el desplazamiento de la primera por estar desplazada en igual magnitud pero en el sentido contrario. La tercer réplica produce el siguiente salto de intensidad y no es cancelada hasta que la cuarta inicie. Cuando inicia el SW de la cuarta réplica la base del espectro desciende nuevamente a cero. Con la quinta réplica el espectro hace un nuevo salto de base a una intensidad igual a la primer, tercer y quinta réplica. Estos saltos de base en los extremos del espectro son proporcionales al número de funciones delta utilizadas menos uno; esto es, a  $n-1$ . La resta por uno se debe a que el último salto de base que se efectúa es por la anulación total entre las réplicas; Por lo que, si el método de Duplicación aplicado a constantes pasivas usa un número par de funciones delta, el número de saltos de intensidad distinta a cero es siempre impar.

El desplazamiento nulo se mantiene así por un largo periodo en el espectro, hasta llegar al otro extremo del espectro. En el otro extremo, el SW de la primera réplica desaparece y la base del espectro salta al valor de intensidad que posee la segunda réplica. Iniciando, así, los saltos de base que se intercalan entre aquellos de desplazamiento nulo y los de intensidad igual a la réplica no cancelada. Como se mencionó, la longitud de cada salto de bases, la distancia entre los SW de cada réplica, es igual al valor de la  $J^*$ , según la programación. Entre mayor sea el valor de  $J^*$  más cercanos están estos saltos de la zona en la que se encuentre la señal convolucionada. De esta forma, se tiene que el efecto que el desplazamiento de base de la señal causa a la medición de la constante, está ligado a estas condiciones de la programación del método.

Por ejemplo, si el intervalo de frecuencias de cada señal, o  $sw_j$ , es de 100Hz, la distancia entre cada delta es  $J^*$  igual a 1Hz y el número de  $\delta$ s utilizado es de 16; resulta entonces un espectro convolucionado con dieciséis réplicas de la señal, ocho con el desplazamiento original y ocho intercaladas entre las anteriores pero giradas ciento ochenta grados, es decir, con el desplazamiento de signo contrario. La ventana del espectro total es de 115Hz, con un intervalo de saltos en los extremos de 15Hz,  $(n-1)J^*$ .

La convolución de la señal con un número par de deltas produce el mismo número de saltos de base en todo el espectro. La mitad de estos saltos se encuentra en cada extremos. Para cuatro funciones delta, el primer fragmento  $J^*$  del espectro convolucionado presenta un desplazamiento igual al original, con la delta igual a uno; posteriormente sigue un fragmento, también de longitud  $J^*$ , pero de desplazamiento nulo por la cancelación de los desplazamientos entre las dos réplicas. El segundo salto ocurre a  $2J^*$  Hertz, con el mismo desplazamiento del primero. Después de este último salto, la base del espectro se mantiene con intensidad cero hasta llegar de nueva cuenta a los saltos en el otro extremo. Sin embargo, ahora los dos saltos son de signo contrario a los anteriores. En el caso de las dieciséis deltas del ejemplo anterior, se tiene en cada extremo  $(n-1)J^*$  Hertz, es decir  $15J^*$ , donde la base pasa de un valor a otro: ocho  $J^*$ Hz con el desplazamiento original de la señal y siete  $J^*$ Hz sin desplazamiento. Existen así  $n/2$  saltos con intensidad y  $n/2-1$  fragmentos sin desplazamiento en los extremos. Si el intervalo de saltos

en los extremos es grande, este puede alcanzar la zona en la que se encuentra las réplicas y deformar el espectro.

De esta forma, estas alteraciones en los extremos afectan la determinación de la constante por dos hechos. Uno es que el área espectral no sólo depende de si hay cancelación de las réplicas intermedias de la señal con la variación de  $J^*$ ; sino que ahora existen de  $n/2$  saltos de base con longitud  $J^*$  en los extremos del espectro. Por el otro lado, si los saltos de base ocupan una región lo suficientemente grande para alcanzar la zona de las primeras réplicas de la señal, el espectro sufre fragmentaciones fuertes que producen alteraciones en la integración del área del espectro convolucionado. La alteración es además distinta si la señal original ha sido desplazada por arriba o por abajo del cero espectral. Si el desplazamiento fue positivo, el área bajo la curva es igual a la contribución de la señal más la magnitud del desplazamiento, pero para desplazamientos negativos, la señal queda fragmentada por el eje de las frecuencias y la integración no es tan simple. La integral puede visualizarse por la suma de dos integraciones: la que corresponde a la señal que está por arriba del cero espectral y la que está por abajo. La integral por arriba del eje de las frecuencias corresponde a la curva de la señal que está por arriba de este eje. La parte que está por debajo del eje de las abscisas, se integra restando a la magnitud del desplazamiento la parte de la señal situada por debajo como si el eje de la señal fuese ahora el del desplazamiento. Por tanto, los saltos que alcanzan a las réplicas producen más complicaciones si la señal original fue desplazada por debajo del cero espectral. La cuantificación de los dos efectos requiere de un análisis más profundo.

Las dos consecuencias de los saltos en los extremos del espectro que han sido descritas no contribuyen en la misma medida en a las simulaciones del doblete y del doble de doble.

Los parámetros que se usaron experimentalmente en el caso del doblete corresponden a: un valor máximo de  $J^*$  de 1.3Hz, un sw de cada réplica de 66Hz y dieciséis funciones delta. Lo anterior indica que, en los extremos del espectro la zona con saltos entre bases iguales al desplazamiento original y a la intensidad nula, abarca 19.5Hz. Considerando que la primer réplica se encuentra en el centro de su ventana espectral, que la constante teórica es de 1Hz y que el ancho límite de mayor magnitud registrado es de 2.50Hz (simulación 1:1 con desplazamiento cero), redondeado a 3.00Hz; se tiene entonces que la zona de alteraciones en los extremos abarca una menor distancia a la de la frecuencia de la primera réplica. La separación entre éstas es de 11.5 Hertz. Por tanto, no hay alteraciones en la determinación de la constante causadas porque los saltos en los extremos alcancen la zona de las réplicas. De esta forma, el deterioro en la capacidad del método para el doblete, está relacionado sólo con los saltos de base en los extremos del espectro. Estos aumentan el área de la integral espectral que sirve para determinar el valor de la constante y, de hecho, el incremento es prácticamente el mismo para porcentos positivos como negativos. Así, los saltos de base que tienen la misma magnitud, ya sean por arriba o por debajo de la línea espectral, producen la misma integral bajo la curva. Esto explica porque los límites de medición para el doblete son prácticamente los mismos para los desplazamientos homólogos.

El aumento en el área espectral es directamente proporcional a la magnitud de los saltos en los extremos y al valor de  $J^*$ . Así, en la integral del área espectral compiten dos fenómenos contrarios. Mientras la integral del área espectral disminuye cuando  $J^*$  es igual a la constante teórica, esta también aumenta con el valor de  $J^*$  y con la magnitud del porcentaje. Estas dos variables alteran la determinación de la constante. Entre mayor es el valor del desplazamiento y/o del de  $J^*$ , el incremento en el área espectral es mayor y el mínimo de la gráfica de Integral Espectral se desplaza a valores más pequeños. Como resultado, los anchos límites de medición decrecen en función de la magnitud del porcentaje de desplazamiento.

En el caso del doble de doble, las condiciones experimentales que se usaron son: un SW por réplica de 110Hz, un número de deltas de dieciséis y un valor máximo de  $J^*$  de 5.3Hz. Bajo estas condiciones, el método presenta los dos tipos de errores en la integral espectral causados por el desplazamiento que se mencionaron. Los saltos de base en los extremos y el alcance de estos sobre las réplicas, incrementan el área espectral. Para la constante  $J^*$  máxima de 5.3Hz, el intervalo de saltos en la base llega a los 79.5Hz. Si la primera réplica está centrada a 55Hz del inicio de la ventana espectral, es claro que las réplicas son

afectadas por las alteraciones en los extremos. El valor de  $J^*$  más grande posible sin que los saltos de los extremos afecten la medición de los acoplamientos, es de 3.66Hz; éste es menor al valor teórico de las dos constantes teóricas. Lo anterior implica que la determinación de  $J_1$  y  $J_2$  es afectada por las fragmentaciones de las réplicas y por los saltos; siendo menor el efecto en la primera. Ambos fenómenos aumentan el área espectral.

La contribución de los saltos al área es la misma a la descrita en el caso del doblete. La integral del área aumenta con el tamaño de  $J^*$  y con la magnitud del desplazamiento, de forma que, en parte, el decaimiento en los límites de medición es debido a esta alteración. Sin embargo, esta contribución no parece ser importante, ya que el comportamiento de los límites no es semejante entre desplazamientos positivos y negativos, como sí sucedió para el doblete. La contribución en el deterioro del método por el alcance de los saltos a la zona de las réplicas es considerable. Y como se mencionó, los porcentajes negativos afectan fuertemente la determinación de las constantes y lo hacen de forma distinta que los positivos. Esto debido a las diferencias en la integral espectral.

Cuantificar el efecto que los saltos de base en los extremos del espectro y el que el traslape de esta zona con las réplicas tienen, por separado y juntos, necesita de un estudio más profundo y detallado. Aunque quizás el estudio no sea de gran utilidad si se considera que la igualación de las ventanas de cada réplica con la espectral eliminaría el efecto del desplazamiento en la medición de la constante. Esta corrección en la programación se presenta necesaria.



# Capítulo VI

## Implicaciones del Ruido en los Acoplamientos y Medición de Constantes en Señales Experimentales

El último aspecto importante a estudiar en la simulación es la presencia del ruido en la señal. En algunos espectros de RMN el ruido llega a ser considerable, por lo que es necesario analizar el efecto que éste tiene en la medición de acoplamientos. Se espera que la presencia del ruido tenga alteraciones en la determinación de los métodos de Keeler y Duplicación. Entre menor sea la relación señal/ruido, los valores medidos estarán más alejados de los teóricos. De hecho, la referencia del método de Keeler puntualiza que “la desviación del valor cuadrático medio de los acoplamientos determinados”, esto es, la diferencia entre el valor medido y el teórico, “...se incrementa cuando la relación señal/ruido decrece” (A-1, p:47). Por el otro lado, el método de Duplicación de J depende fuertemente de la forma de la señal. El mínimo en el área del espectral convolucionado que asigna el acoplamiento, será alterado por la presencia del ruido. Entre mayor sea éste, más distorsiones aparecerán en la medición.

La simulación del ruido se logró al sumar ruido obtenido experimentalmente a la señal. Ver Fig. 3.4. Un equipo de resonancia corrido sin muestra proporcionó el espectro de ruido y luego éste fue modificado por los programas para obtener la relación señal/ruido deseada. Lo anterior necesitó la previa medición de la magnitud del ruido, la normalización, el incremento y la condición de aleatoriedad de éste. La disminución de la relación señal/ruido se inició en 20:1 y se finalizó en 1:1. El descenso en los valores se efectuó a diferentes intervalos, haciéndose especial énfasis en el barrido de relaciones pequeñas. El estudio se hizo con las mismas señales simuladas de los capítulos anteriores: el doblete de constante un Hertz y el doble de doble de  $J_1$  igual a 4Hz y  $J_2$  a 5Hz. Ambas señales carecían de algún desplazamiento de base, las intensidades de los picos eran homogéneas y el ancho, el mismo (0.5Hz).

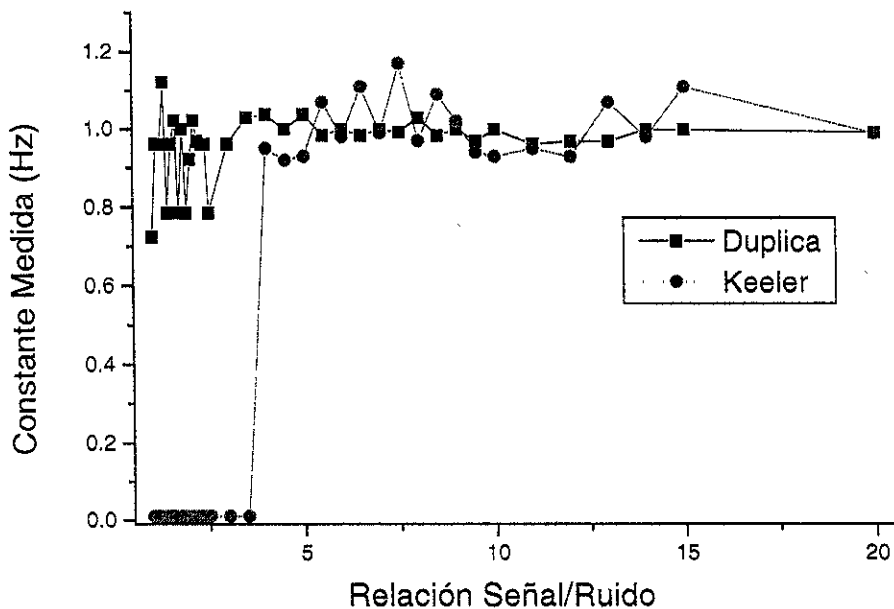
Como parte final de la tesis, los métodos de Máximos, Keeler y Duplicación de J se aplicaron a señales experimentales. Terminado el estudio por separado de las simulaciones de la disparidad de intensidades, del desplazamiento de base y del aumento de ruido, el uso de señales experimentales era obligatorio. Los métodos de Keeler y Duplica se desarrollaron por los programas diseñados. Ver Cap. III.B. Para el método de Máximos, la determinación consiste en los cálculos efectuados a partir de las mediciones que el equipo de resonancia hace sobre el espectro. El número de funciones deltas utilizado por el programa de Duplicación fue dieciséis y la precisión del método es igual a la resolución digital para Máximos y Duplica y de una centésima, en casi todos los casos, para Keeler. El espectro experimental que proporcionó las señales es el  $^1\text{H}$  RMN de 500MHz de la  $8\beta$ [epoxi angeloxi]- 14acetil- Titifolina, Fig 6.3, que se obtuvo bajo las siguientes condiciones: SW=4535.1Hz y RD=0.017Hz por punto.

### A-) Presencia del Ruido en el Doblete Simulado

El estudio del incremento en el ruido espectral muestra los efectos que éste tiene en la determinación del acoplamiento sobre la señal monoacoplada. La disminución en la relación señal/ruido produce fluctuaciones en la constante ensayo respecto al valor teórico de un Hertz. Las alteraciones de ambos métodos son semejantes; pero las de Keeler se presentan mucho más importantes, ya que para relaciones menores de cuatro, la constante obtenida por Keeler desaparece. Este resultado, así como el incremento en la dispersión de los valores reportados por los dos métodos, se muestran en la siguiente

gráfica, Fig. 6.1.

El *método de Keeler* presenta resultados sorprendentes en la simulación del doblete. Estos contrastan con aquellos obtenidos en las simulaciones de la asimetría de intensidad y de la del desplazamiento de base, por la pobre capacidad de medición. El primer valor de  $J^*$  que se coloca ligeramente fuera del criterio de  $\pm 10\%$  de error se presenta ya a relaciones de 15; en donde la constante ensayo es igual a 1.11Hz. Esta situación no se repite hasta relaciones de 8.5 ( $J^*=1.09\text{Hz}$ ) y es ya evidente para relaciones de 7.5 con una medición de 1.17Hz. A excepción de estos valores, la constante presenta valores aceptables dentro de este intervalo de relaciones. Las fluctuaciones en la determinación además son pocas y cercanas al valor teórico; pero la precisión en las mediciones es menor a la observada por el método de Duplica. Al disminuir la relación señal/ruido menos de siete punto cinco, las alteraciones en la determinación de  $J$  se incrementan y, a partir de magnitudes de 3.5, el método deja de medir acoplamiento alguno. Que los valores que  $J^*$  presenta excedan sólo el límite superior de error permitido y que las oscilaciones en las mediciones disminuyan antes de la desaparición de la constante, son algunos detalles en la determinación



Condiciones experimentales.  $J_1=1\text{Hz}$ .  $SW=1000\text{Hz}$  (Máximos y Duplica) y  $125\text{Hz}$  (Keeler).  $RD=0.00763\text{Hz/punto}$  (Máximos, Duplica y Keeler).  $PM=0.00763\text{Hz}/J^*$  (Máximos y Duplica) y  $0.01\text{Hz}/J^*$  (Keeler). Ancho= $0.5\text{Hz}$ .

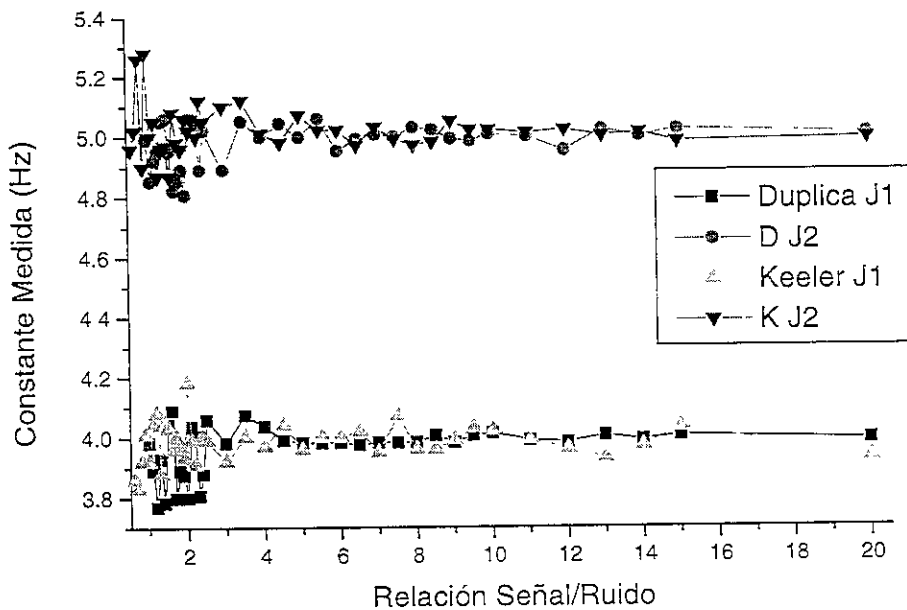
**FIGURA 6.1** Gráficas de Constante Medida en Función de la Relación Señal/Ruido para el Doblete Simulado. Medición por los Métodos de Keeler y Duplicación de  $J$ .

En contraste, la medición del *método de Duplicación de  $J$*  no es afectada de manera importante hasta relaciones de 2.5. Desde la relación de 20 hasta la de 10, la precisión de la constante ensayo es alta e invariable. En este intervalo, la diferencia entre los extremos de medición, entre la  $J^*$  máxima y la mínima registrada, es de sólo 0.04Hz. Sin embargo, a medida que la relación señal/ruido disminuye, comienza a presentarse fluctuaciones en la medición; la  $J^*$  tiende a diferir del valor teórico y la disparidad entre la  $J^*$  mayor y la menor dentro del intervalo de relaciones, se hace más pronunciada. Desde relaciones de 9.5 a 4 la diferencia entre los extremos de las  $J^*$ 's es de 0.07Hz; entre relaciones de 3.5 y 2.0 es de 0.24Hz; y para relaciones de 1.9 hasta 1.0, de 0.40Hz. Lo anterior indica que las variaciones de  $J^*$  no son importantes para relaciones de señal/ruido relativamente bajas; sino hasta que la señal es 2.5

veces del tamaño del ruido,  $J^*=0.786\text{Hz}$ . De hecho, los acoplamientos no se aproximan ni siquiera a los límites de error establecidos cuando la relación señal/ruido es mayor a 2.5; estos, por el contrario, permanecen dentro de una franja de  $\pm 5\%$  del valor teórico de un 1Hz. Sin embargo, a partir de la relación de 2.5, las fluctuaciones exceden del porcentaje de error permitido y a relaciones de 1.9, 1.7, 1.4, 1.3 y 1 éstas son importantes. Se concluye que el método es confiable y tiene una alta precisión a relaciones de señal/ruido mayores de 2.5 para señales monoacopladas.

## B-) Simulación del Doble de Doble con Ruido

Las mediciones de los acoplamientos en el caso del doble de doble tienen mejores perspectivas que en la simulación del doblete. Las constantes  $J_1^*$  y  $J_2^*$  medidas tanto por Keeler como por Duplica, nunca alcanzan valores fuera del intervalo de error establecido. Inclusive, las oscilaciones en los valores medidos son pequeñas aún a relaciones de señal/ruido bajas. La figura 6.2 muestra la gráfica de ambos métodos en la que se observan los resultados.



Condiciones experimentales  $J_1=4\text{Hz}$  y  $J_2=5\text{Hz}$   $SW=1000\text{Hz}$  (Máximos y Duplica) y  $125\text{Hz}$  (Keeler)  $RD=0.00763\text{Hz/punto}$  (Máximos, Duplica y Keeler).  $PM=0.00763\text{Hz}/J^*$  (Máximos y Duplica) y  $0.01\text{Hz}/J^*$  (Keeler) Ancho=0.5Hz

**FIGURA 6.2.** Gráficas de Constante Medida en Función de la Relación Señal/Ruido para el Doble de Doble Simulado. Medición por los Métodos de Keeler y Duplicación de J.

El comportamiento de las mediciones  $J_1^*$  y  $J_2^*$  que se realizaron con el *método de Keeler* presentan pocas diferencias entre sí. Tomando en cuenta la diferencia entre la medición más grande y la más chica dentro de un periodo de relación señal/ruido, se tiene lo siguiente. A relaciones mayores de diez, la diferencia es ligeramente mayor para la primera constante, de 0.10Hz; en contraste de los 0.04Hz para  $J_2^*$ . Con la disminución de la magnitud de la señal, las fluctuaciones en los valores se intensifican y por tanto la diferencia entre los extremos de las constantes ensayo. Entre relaciones de 9.5 y 4, las disparidades entre las constantes máximas y mínimas aumentan en una fracción de 0.12 (4.07-3.93Hz) y

0.10Hz (5.07-4.97Hz), respectivamente. Para relaciones entre 3.5 y 1, las fluctuaciones ocurren dentro de un intervalo de 0.30 (4.18 a 3.88Hz) y 0.41Hz (5.28 a 4.87Hz) respecto al primer y segundo acoplamiento

Aunque en la simulación del doble de doble no se presentan excesos en los valores de  $J_1^*$  y  $J_2^*$  respecto a los límites de  $\pm 10\%$  de error, resulta interesante ver si existe una relación con la simulación anterior. Para esto se compararon las diferencias entre las mediciones máximas y mínimas del acoplamiento para un mismo intervalo de relación señal/ruido; así como los puntos en que  $J_1^*$  o  $J_2^*$  presentan valores mayores al de  $\pm 0.1\text{Hz}$  ( $\pm 10\%$  de error de la  $J^*$  del doblete simulado). Los resultados que se encontraron son los siguientes. La primera relación en la que las  $J^*$ 's aumentan su valor en  $\pm 0.1\text{Hz}$ , es en 2 para  $J_1^*$  y en 3.5 para  $J_2^*$ ; con las mediciones de 4.18 y 5.12Hz respectivamente. Estas relaciones de 2 y 3.5 son menores a las que presenta el doblete; ya que a una relación de 7.5, el acoplamiento medido del doblete llega al valor de 1.17Hz, superando el  $\pm 0.1\text{Hz}$ . El tamaño en las diferencias entre los valores de  $J^*$  y los teóricos son mayores para el doblete que para el doble de doble entre las relaciones de 20 y 4. De 0.25Hz para la primera simulación y de 0.14 y 0.10Hz para la primera y segunda constante del doble de doble.

El comportamiento del *método de Duplica* para el doble de doble es muy similar al obtenido en la simulación del doblete. Las mediciones son precisas y fijas por un amplio sector de relaciones señal/ruido amplio y el aumento en el ruido, produce fluctuaciones en los acoplamientos medidos. La dispersión entre las mediciones se incrementa a medida que la magnitud de la señal se aproxima a la del ruido. Como en el caso del método de Keeler, las mediciones nunca se sobrepasan los límites de medición de  $\pm 10\%$  de error. Dentro del periodo de relaciones de 20 a 10, las constantes  $J_1^*$  y  $J_2^*$  presentan números que varían dentro de un intervalo de 0.03 y 0.07Hz, respectivamente. Cuando la relación va de 9.5 a 4, los acoplamientos oscilan hasta en 0.06 y 0.11Hz, en el mismo orden. Para 3.5 a 2 de relación, las fluctuaciones están ya entre los 0.27 (3.80-4.07) y 0.26Hz (4.80-5.06Hz). Y finalmente entre las relaciones de 1.9 y 1, la variación de las constantes abarca un intervalo de 0.31 y 0.24 Hertz para  $J_1^*$  y  $J_2^*$ ; entre 4.08 y 3.77Hz, para la primera constante, y entre los 5.06 y 4.82Hz, para la segunda. Aunque los máximos y mínimos de los acoplamientos medidos no exceden el intervalo de error de  $\pm 10$  por ciento del valor teórico, es posible ver que estos alcanzan valores de  $\pm 0.10\text{Hz}$ . La primera relación en la que la constante  $J_1^*$  supera el valor anterior es en 2.3, con el dato de 3.81Hz, y la segunda constante lo supera en 2.0, con una medición de 4.80Hz. Estos valores son próximos a los reportados por el doblete (2.5).

En conclusión, el ruido afecta de manera similar a los métodos de Keeler y Duplica; aunque el primero presenta una relación entre el número de acoplamientos y el tipo de efecto que produce el ruido, mientras esto es independiente para Duplicación. La comparación entre la dispersión de los valores medidos respecto a los teóricos que se obtuvieron para las dos simulaciones da resultados distintos para Keeler y similares para Duplica. La desaparición abrupta de la constante ensayo determinada por Keeler en el doblete se presenta como un desvirtud del método. A qué se debe esta dependencia en el comportamiento del método de Keeler respecto al número de acoplamientos a determinar, por qué Duplica no lo hace,... son preguntas por contestar.

### **C-) Análisis del Comportamiento de la Medición Respecto al Incremento del Ruido**

¿Cuál es el efecto del ruido en la señal que lograr alterar la determinación del *método de Keeler*? Ésta pregunta debe estar relacionada con cuál es la transformada de Fourier inversa de una señal a la que se la ha sumado ruido, cómo es el FID, qué resulta de la multiplicación con los términos cosenos y en cuánto cambia el área negativa de éste. El resultado de la TFI de una señal con ruido se explica al

considerar que ésta es la suma de la simulación de la señal con el archivo del ruido. De acuerdo al carácter lineal de este operador, la transformación de la suma de dos funciones es igual a la suma de las transformadas individuales. Esto es, una señal con ruido está descrita en el dominio del tiempo como la suma del FID más la transformada del ruido. El FID de las dos señales simuladas, el del doblete y el del doble de doble, está descrito por la ecuación del Cap. I.E. La TFI del ruido en cambio no puede expresarse por ninguna fórmula matemática. El FID de cada señal simulada no depende de la variación de la relación señal/ ruido y, por tanto, no es alterado con el incremento del ruido. Entonces, los efectos en la medición deben originarse únicamente por el resultado de la transformada del ruido.

La transformada de Fourier inversa de un archivo de ruido que se encuentra en el dominio de las frecuencias, corresponde también a ruido en el del tiempo según pruebas hechas en computadora y lo mismo sucede en ambas direcciones de la transformación. De acuerdo a la condición lineal del operador de TF, la multiplicación del ruido por un factor constante  $a$  en el dominio de las frecuencias, produce el correspondiente ruido de la transformación, multiplicado el número de veces que el factor  $a$  establece. De esta forma, el incremento del ruido en la señal implica el aumento proporcional del ruido en el FID.

El método determina los acoplamientos de la señal al multiplicar el FID por el número de términos  $\cos(2\pi J_i * t)$  correspondientes. En ausencia del ruido, el FID de la señal no presenta amplitudes negativas cuando todas las constantes ensayo de los términos coseno por los que se multiplica, son iguales a alguna de las constantes. Las áreas negativas del FID desaparecen como consecuencia del carácter cuadrático de todos los cosenos. En presencia del ruido, el resultado no es tan simple. La multiplicación de la señal en el dominio del tiempo por los términos coseno, puede factorizarse en la suma de la multiplicación del FID más la multiplicación del ruido. Los resultados de la primera parte son los de la determinación del método en ausencia del ruido y, en este caso, son los mismos en todas las relaciones. Además, el ancho de las señales, 0.5Hz, permite lograr una buena condición de áreas negativas mínimas cuando las  $J_i *$  igualan las constantes de la señal y, por ende, el efecto en las mediciones se debe únicamente a la presencia del ruido. El comportamiento de la multiplicación del ruido por los cosenos es distinto al anterior.

Los términos coseno oscilan desde 1 hasta  $-1$  en función del ángulo. Al multiplicar el ruido por los cosenos, lo que se obtiene es la variación de la magnitud de éste; de modo que el ruido crece y decrece en el mismo periodo que los términos coseno lo hacen. Esta oscilación del ruido implica la presencia de áreas negativas que se suman a las del FID y que, por tanto, alteran la determinación de las constantes. Las oscilaciones en el ruido dependen del cambio en las constantes ensayo y éstas hacen que el área del ruido multiplicado tenga ligeras variaciones. Las variaciones en el área conllevan cambios en el mínimo de la integral negativa, pues la suma del ruido con el FID hace que el área negativa sea la más pequeña a valores distintos.

Si el archivo de ruido es multiplicado, el área negativa de la función en el dominio del tiempo debe incrementarse. De hecho, los mínimos que se asocian a los acoplamientos en las simulaciones del doblete y del doble de doble, incrementan su valor al aumentar la magnitud del ruido. En el caso del doble de doble, el mínimo pasa de un valor del orden de  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ , cuando la relación es de 100, al valor de 113.477 para la relación señal/ruido de 1. Este incremento del valor del mínimo además no es lineal. Éste crece de 10, a 21, a 58 y a 113 para las relaciones de 10, 5, 2 y 1 y su condición depende del valor de la integral de áreas absolutas de los términos coseno que se obtenga para el tiempo de adquisición y constantes dadas. De esta forma, el incremento en el valor del ruido está relacionado a un aumento directo de las áreas negativas de la señal en el dominio del tiempo.

Las oscilaciones de las mediciones respecto a los valores teóricos por parte del método de Keeler, están relacionadas con el incremento en el área por parte del ruido y con el carácter aleatorio del mismo. Los cambios en el archivo del ruido que genera la simulación de la aleatoriedad experimental, implican la modificación directa y azarosa del área negativa del ruido en el tiempo. Al sumar éste con el FID de la señal, el mínimo que determina los acoplamientos es desplazado de la condición  $J_i^* = J_i$ . El desplazamiento es distinto para cada variación de archivo de ruido y, de esta forma, los valores medidos fluctúan dentro de un intervalo de valores. El tamaño del intervalo en el que las constantes oscilan, aumenta con la disminución de la relación señal/ruido. En la referencia A-1 se exhibe la desviación que una muestra de

constantes medidas tiene respecto al valor teórico para el doblete; ésta aumenta notoriamente con el incremento del ruido. A medida que la relación señal/ruido se hace más pequeña el FID de la señal con ruido se aproxima a la transformada individual del ruido; por tanto, los cambios en el área por la aleatoriedad del ruido se incrementan y la determinación del método de Keeler resulta más afectada.

Una de las incógnitas en los resultados del método de Keeler es la diferencia en los comportamientos de las dos simulaciones. Mientras el incremento en el ruido produce sólo un aumento en el intervalo de oscilación de las  $J^*$ 's para el doble de doble; las oscilaciones en la determinación de la constante desaparece a relaciones de 3.5 para el doblete. Una de las causas de esto está quizás justificada por las diferencias en la multiplicación del ruido en el dominio del tiempo. En el caso del doblete, la multiplicación es por un término coseno y en el del doble de doble por dos. Ésta es de hecho, la única diferencia en el tratamiento de las dos señales y podría justificar los resultados. Haciendo cálculos del área absoluta de uno y dos términos coseno se encontró que la relación del área del segundo entre el primero es del orden de 0.7353 para un mismo tiempo y constantes cercanas a 1Hz (doblete) y a 4 y 5Hz (doble de doble). Estas pequeñas diferencias en el área quizás no justifican la caída abrupta del acoplamiento en el doblete. Sin embargo, en la simulación del desplazamiento de base de las señales, se encontró también que las constantes medidas desaparecían a porcentos negativos. La desaparición de la constante del doblete es total para todo el intervalo de ancho; pero para el doble de doble las mediciones de los acoplamientos reaparecen. Esto podría guiar la existencia de una relación entre el efecto en la determinación y el número de acoplamientos o términos coseno empleados; aunque asentar esta justificación requiere de pruebas adicionales. Es posible también que la justificación anterior no sea la adecuada y que las diferencias entre los resultados de las dos simulaciones se deban a errores en la programación. Para dar validez a la explicación desarrollada en este párrafo se compararon los resultados presentados en la referencia A-1; sin embargo, en ésta no se reportan resultados para relaciones menores de 7.5.

¿Cómo es la convolución de una señal cuando esta tiene ruido? ¿Por qué el aumento de la magnitud de éste tiene algún efecto en la determinación del *método de Duplicación* de  $J$ ? ¿Cómo cambia la integral del área espectral con el incremento del ruido? ¿Cómo cambia la convolución con la modificación del valor de la  $J^*$ ? ¿Existe una explicación respecto a la similitud de los resultados que se obtienen en las dos señales simuladas?

La convolución que Duplicación efectúa sobre una señal está expresada por la definición expuesta en el Cap II.D. Ésta dice que la integral de la multiplicación entre dos funciones que se desplazan una respecto a la otra genera, en cada desplazamiento, el valor de una nueva función que corresponde a la convolución. Esto es, la Duplicación entre la señal y las deltas genera un nuevo espectro con el barrido de las deltas. De esta forma, cuando una de las funciones está formada por la suma de dos es posible fraccionar la integral en dos partes. Una parte corresponde a la convolución de la señal con las funciones delta y la otra, a la del ruido. La convolución de las señales simuladas es la misma a lo largo de toda la variación de la relación señal/ruido. La duplicación de la señal se logra cuando la constante ensayo se iguala a alguno de los acoplamientos por efecto de la cancelación de las réplicas intermedias y, si ningún parámetro de la señal es variado, la cancelación es máxima en el mismo punto. En consecuencia, es la convolución del ruido la que afecta la determinación.

La multiplicación del ruido por las funciones delta produce valores distintos que se suman para dar un valor de intensidad dado. Ésta podría ser igual a cero si el número de funciones utilizado, así como el ancho de ruido, fuese muy grande; pero en este caso el número de  $\delta$  es relativamente pequeño. Las sumas de las multiplicaciones se espera produzcan ligeras desviaciones por arriba o por abajo de la magnitud del ruido. Estas desviaciones ligeras, producirán un espectro final en el que el ruido resulta muy similar al de la señal original. Así, el incremento en el ruido de la señal implica un incremento directo en el ruido del espectro convolucionado. El ruido resultante de la convolución conlleva un aumento en el área absoluta espectral que influye la determinación de la condición de área mínima. La convolución de la señal produce el mínimo en la misma condición para toda la variación de la relación señal/ruido. Sin

embargo, la variación en el ruido implica cambios en el área espectral que resultan en alteraciones de la determinación por el método. La variación en el ruido convolucionado es causada por varios factores.

El ruido convolucionado por un cierto valor de  $J^*$  tiene un área total que se suma a la de la señal. Cuando el valor de la constante ensayo es aumentado en  $\Delta J^*$ , la convolución del ruido se hace con ligeros cambios en las distancias entre las deltas, el archivo resultante presenta pequeños cambios y el área total del ruido es modificada. Mientras el área de la señal no cambia en nada, las modificaciones en el área espectral como consecuencia del incremento en la distancia entre las deltas,  $J^*$ , hacen que la curva de la gráfica de integral de área espectral presenta un comportamiento de zigzag y, más importante, que el mínimo que determina el acoplamiento se desplace del valor teórico.

La aleatoriedad del ruido hacen que el archivo de éste cambie y la convolución se efectúa con un archivo distinto. El incremento en la  $J^*$ ,  $\Delta J^*$ , produce distintos cambios en el área espectral y el desplazamiento del mínimo resulta a otro valor del obtenido por el ruido anterior. Sin la aleatoriedad del ruido, las mediciones de los acoplamientos para ambas señales, doblete y doble de doble, son prácticamente las mismas para todo el intervalo de relaciones señal/ruido y, aunque se encuentran desplazadas del valor teórico, cambian de valor sólo con pocas modificaciones en el ruido. Las oscilaciones de las constantes medidas por el método de Duplica se deben, entonces, a la variación del archivo de ruido que crea la simulación de la aleatoriedad experimental. De esta forma, el desplazamiento del mínimo que determina el acoplamiento es originado por la modificación del área espectral que produce el ruido y el cambio o fluctuación en el desplazamiento es debido al uso de un "nuevo" ruido.

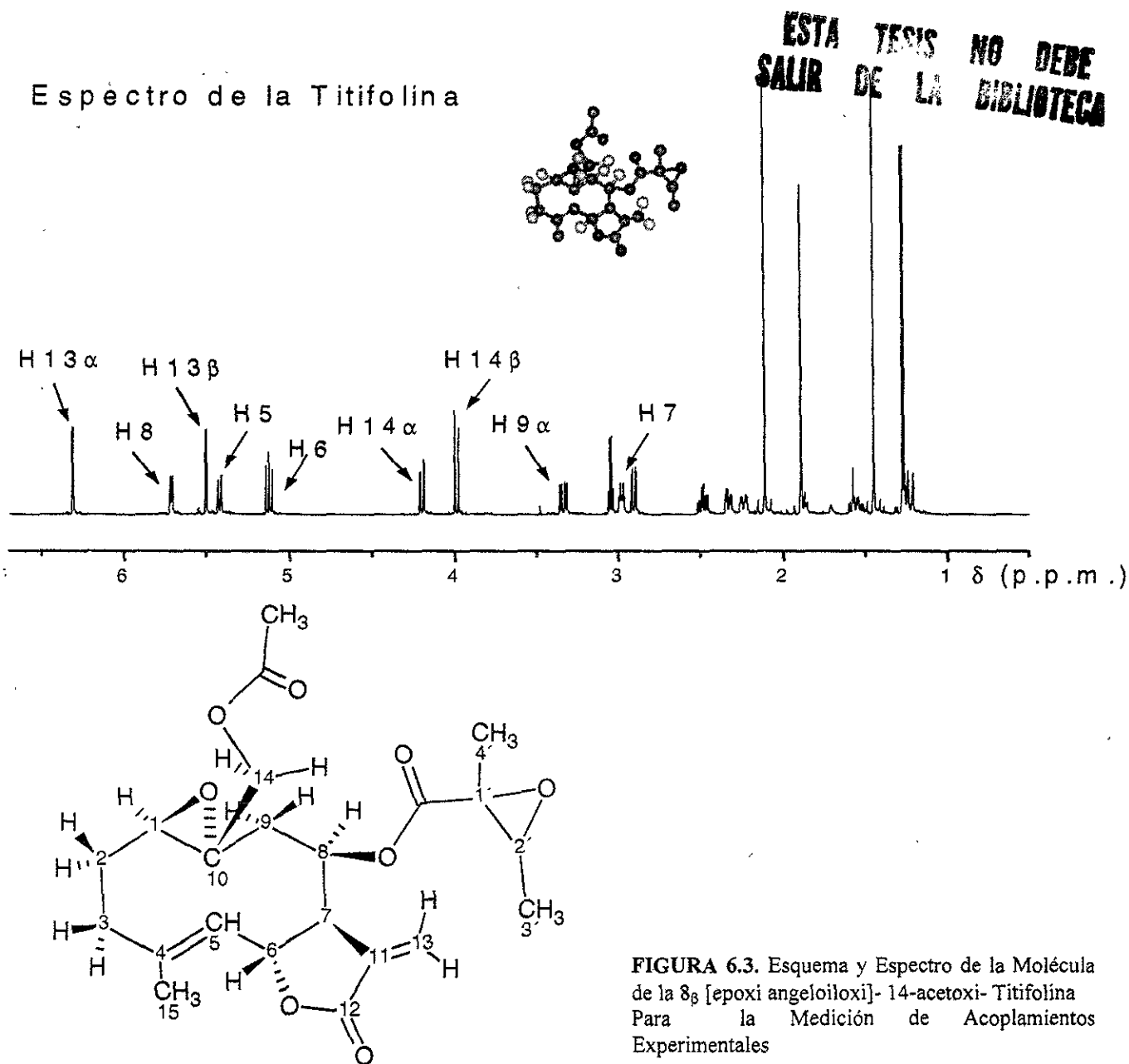
Por otro lado, el aumento en la magnitud del ruido incrementa el efecto en el área espectral, por lo que los desplazamientos de las mediciones de los valores teóricos son más grandes y las oscilaciones en las mediciones se acentúan. Con el incremento en la relación señal/ruido, las gráficas de integral de área espectral cambian sus tendencias. En ausencia de ruido, la gráfica describe una curva en la que los picos poseen el mínimo que determina el acoplamiento. En presencia del ruido, la curva además ahora es zigzagueante y el mínimo se corre. La aleatoriedad cambia el desplazamiento del mínimo. El aumento en el tamaño del ruido produce la reducción del pico y entre más se aproxime a la magnitud de la señal, el pico tiende a desvanecerse. La razón: el aumento del ruido hace que el espectro convolucionado se asemeje más al del ruido y la indefinición del área mínima se hace más notoria; esto incrementa el intervalo de valores en el que las mediciones fluctúan.

Las modificaciones en los intervalos de oscilación son muy semejantes entre ambas señales. La convolución de una señal con ruido está factorizada por la suma de la convolución de la señal y la del ruido. La convolución en el primer caso es la misma para ambas señales a lo largo de la disminución de la señal. La diferencia entre las señales radica en la duplicación del ruido. La convolución del ruido no es exactamente la misma entre distintos archivos de ruido. Sin embargo, para un archivo de ruido considerable, el efecto de la convolución en el área espectral es prácticamente el mismo para una relación señal/ruido dada. Las modificaciones del archivo de ruido producirán cambios semejantes en el área, el desplazamiento del mínimo en la integral de área se efectúa dentro de un cierto intervalo y las oscilaciones de las mediciones resultan equivalentes, sin importar a qué señal se haya sumado el ruido.

La presencia del ruido, de esta forma, altera en forma similar la determinación de los métodos de Keeler y Duplicación de  $J$ . En el dominio del tiempo, el ruido contribuye en el área negativa de la función, y en el de las frecuencias, en el área absoluta espectral. El ruido modifica las áreas y el mínimo que se asocia a la determinación de ambos métodos es desplazado. La aleatoriedad genera las oscilaciones en las mediciones y a medida que el ruido se incrementa el intervalo de fluctuación es mayor. Se puede decir entonces que con relación al efecto del ruido ambos métodos presentan comportamientos semejantes que no le atribuyen a ninguno alguna ventaja sobre el otro en el caso del doble de doble; aunque el de Duplica parece aventajar al de Keeler en la simulación del doblete.

## D-) Aplicación de los Métodos a Señales Experimentales

El estudio de las simulaciones que se muestra en los capítulos IV, V y VI desglosan y aíslan diferentes propiedades que un espectro experimental de resonancia puede poseer. La variación de las intensidades de los picos efectuada, los diferentes desplazamientos de base de la señal que se hicieron, las posibles magnitudes del ruido añadidas y el engrosamiento intencional de la señal, simulan situaciones que se alejan del modelo teórico. Al manipular por separado cada uno de estos parámetros, al jugar con ellos, permite crearse ideas sobre los comportamientos y alcances que un método puede tener al medir constantes de acoplamiento. Utilizar los métodos en señales experimentales es, por consecuencia, el paso siguiente para aplicar lo estudiado y poner a prueba la eficiencia de cada uno de ellos.





Así, se extrajeron señales de un espectro experimental  $^1\text{H}$  RMN de 500MHz de la lactona sesquiterpénica,  $\delta_\beta$  [epoxi angeloiloxi]- 14-acetoxi- Titifolina, Fig. 6.3. Se utilizaron en su mayoría dobletes y dobles de dobles que presentaban condiciones similares a las simuladas y se incluyeron también señales de mayor multiplicidad para ver el efecto en la medición de más de dos acoplamientos. La distorsión de las intensidades de los picos y el engrosamiento de la señal son las situaciones que más se presentan en las señales estudiadas. Por otro lado, en algunos casos, especialmente en multipletes complejos, fue necesario cortar por la mitad a la señal para determinar acoplamientos cercanos o más pequeños al ancho. La presencia del ruido no es importante en el espectro por lo que hacer el estudio de esta variable requiere de otros experimentos. La molécula y el espectro de la Titifolina se representa a continuación.

Número de Señal	Desplazamiento Químico (p.p.m.)	Asignación del Hidrógeno	Medición de Constantes de Acoplamiento (Hz)		
			Método de Máximos	Método de Keeler	Método de Duplicación de J
1	5.50	H13 $\beta$	3.0	3.54 <sup>a1</sup> 3.02 y 0.63 <sup>a2, \beta1</sup> 3.06 y 0.59 <sup>a2, \beta1</sup>	3.06 y 0.57
2	3.99	H14 $\beta$	11.5	11.95, 11.66 <sup>a1</sup>	11.83
3	3.34	H9 $\alpha$	15.5 y 6.5	16.10 y 5.90, 6.38, 6.33, 6.25 <sup>a2</sup>	15.62 y 6.18
4	6.31	H13 $\alpha$	3.25 y 0.5	2.9 y 1.3 <sup>a2</sup> 3.45 y 0.59 <sup>a2, \beta2</sup>	3.43 y 0.61
5	5.42	H5	10.0 y 1.0	10.24 y 1.61 <sup>a2</sup> 1.77 y 0.37 <sup>a2, \beta3, \gamma</sup> 1.77 y 0.49 <sup>a2, \beta3, \gamma</sup>	9.91, 1.68 y 0.62
6	4.20	H14 $\alpha$	11.5 y 1.0	11.94 y 1.47 <sup>a2</sup> 11.71 y 1.47 <sup>a2</sup>	11.61 y 1.37
7	5.12	H6	10.0 y 9.0	16.23, 16.39, 17 <sup>a1</sup> Nada <sup>a2</sup>	10.07 y 9.08
8	5.71	H8	6.0	8.85 y 5.31, 5.21 <sup>a1</sup> 4.5 y 1.3 <sup>a2</sup> 7.4 y 2.1 <sup>a2</sup> 1.1 y 2.2 <sup>a2, \beta4, \gamma</sup> , 1.26 y 2.04 <sup>a2, \beta4, \gamma</sup> , 1.26 y 1.89 <sup>a2, \beta4, \gamma</sup> Nada <sup>a3, \delta1</sup>	6.09, 1.30 y 1.16
9	2.98	H7	9.1, 3.0, 3.5 y 1.1	17.71, 18.51 <sup>a1</sup> Nada <sup>a3, \delta</sup> Nada <sup>a4, \beta5, \delta</sup>	9.07 y 3.18 1.18 y 1.06 <sup>\gamma</sup>

<sup>a1</sup> <sup>a2</sup> <sup>a3</sup> <sup>a4</sup> Los números 1, 2, 3 o 4 corresponden al número de acoplamientos que determina el programa del método de Keeler.

<sup>\beta</sup> El barrido de las constantes se hace reduciendo el intervalo de búsqueda <sup>\beta1</sup>, <sup>\beta2</sup> La J<sub>1</sub> se barrió entre 0 y 1Hz y la J<sub>2</sub> entre 2 y 4Hz <sup>\beta3</sup>, <sup>\beta4</sup> Ambas J's se barrieron entre 0 y 3Hz <sup>\beta5</sup> Las J's se variaron entre 9 a 10, 3 a 4, 2.5 a 3.5 y 0 a 1Hz

<sup>\gamma</sup> La medición se efectuó con la mitad de la señal, tomada por el centro de simetría

<sup>\delta</sup> La precisión de la constante es de décimas. En las demás mediciones del método de Keeler la precisión es de centésimas <sup>\delta1</sup> Único valor tomado con las dos precisiones

**TABLA 6.1.** Determinación de Acoplamientos que Pertenecen a las Señales Experimentales de la  $\delta_\beta$  [epoxi angeloiloxi]- 14-acetoxi- Titifolina

Del espectro, se eligieron en total nueve señales que corresponden a los hidrógenos de los carbonos 5, 6, 7, 8, 9, 13 y 14. Por su colocación en la molécula, algunos de estos hidrógenos presentan acoplamientos con sus vecinos distantes; lo que dio resultados interesantes. Las señales constan de dos dobletes, cuatro dobles de dobles, un triplete, y dos multipletes que consisten en un doblete y un doble de

doble tripleteados. De estas señales, la 1 y 3 tienen acoplamientos bien definidos y relaciones de intensidad homogéneas por lo que funcionan como estándares de medición. Las otras señales presentan efectos de asimetría y traslapamiento de picos. La forma del doblete, señal 2, está bien definida y las relaciones de intensidad son del orden de uno a punto siete. El doble de doble de la señal 4, parece un doblete, pues la constante menor es del orden del acoplamiento. Las señales 5 y 6 también son dobles de dobles con la constante más pequeña cercana al ancho, pero en estos casos existen disparidades en las intensidades. La forma de la señal 5 presenta un engrosamiento particular. El último doble de doble, señal 7, es prácticamente un triplete que resulta de la aproximación de las constantes y las dos últimas señales, 8 y 9, al menos, tres acoplamientos.

A todas las señales anteriores se les determinó las constantes por los tres métodos Máximos, Keeler y Duplica; para obtener los resultados que se muestran en la tabla 6.1. Algunas mediciones se efectuaron bajo condiciones especiales como el corte previo a la medición de la señal y éstas se especifican en la tabla. Para el método de Keeler además, se reportan el número de acoplamientos que mide el programa y si los intervalos de barrido para las constantes ensayo son reducidos. Esto último con el objeto de que encajen en los valores esperados o, en el caso de las últimas dos señales, debido a la necesidad de disminuir el tiempo de ejecución. De hecho, la precisión del método, PM, para el programa de cuatro constantes, sólo fue del orden de décimas de punto debido a que la medición de cuatro J's con una precisión de las centésimas implica un tiempo demasiado largo.

Método	Acoplamiento $J_{(HA,HB)}$ Según la Señal del Protón (Hz)							
	H13 $\beta$	H13 $\alpha$	H13 $\beta$	H7	H14 $\beta$	H14 $\alpha$	H9 $\alpha$	H8
	Señal 1	Señal 4	Señal 1	Señal 9	Señal 2	Señal 6	Señal 3	Señal 8
Máximos	Nada	0.5	3.0	3.0	11.5	11.5	6.5	6.0
Keeler	0.63, 0.59	0.59	3.02, 3.06	Nada	11.95, 11.66	11.94, 11.71	5.90,6.38, 6.33,6.25	Nada
Duplica	0.57	0.61	3.06	3.18	11.83	11.61	6.18	6.09

Método	Acoplamiento entre Dos Protones Según la Señal (Hz)							
	H13 $\alpha$	H7	H5	H6	H6	H7	H8	H7
	Señal 4	Señal 9	Señal 5	Señal 7	Señal 7	Señal 9	Señal 8	Señal 9
Máximos	3.25	3.5	10.0	10.0	9.0	9.1	Nada	1.1
Keeler	3.43	Nada	10.24	Nada	Nada	Nada	1.10, 1.26	Nada
Duplica	3.42	Nada	9.91	10.07	9.08	9.07	1.16	1.18

**TABLA 6.2.** Comparación entre las Mediciones de una Constante que Pertenece a las Señales de los dos Protones Acoplados.

Como parte importante de los resultados está el grado de correlación que existe entre las mediciones de una constante que se efectúa en las distintas señales de los dos hidrógenos acoplados. En teoría ambas mediciones deben ser las mismas. El acoplamiento que tiene un protón con otro debe ser el mismo en las señales de ambas núcleos; sino no puede asegurarse la existencia de la influencia magnética. Por esto, la equidad en los valores medidos del acoplamiento en una y otra señal, ilustra la capacidad del método. Algunas de las señales que se utilizaron, permiten ver la correlación entre los acoplamientos medidos por los tres métodos. De acuerdo a la estructura molecular de la Titifolina, se tienen ocho constantes asociadas a dos hidrógenos que pertenecen a las nueve señales escogidas. El protón H13 $\beta$  de la

señal 1 se encuentra acoplado con los protones H7 y H13 $\alpha$  de las señales 9 y 4. Los H14 $\alpha$  y H14 $\beta$  de las señales 6 y 2 tienen sus espines nucleares relacionados magnéticamente. Por otro lado, los protones H6, H13 $\alpha$  y H8, de las señales 7, 4 y 8, están ligados con el H7, de la señal 9. Y de la misma forma, los protones H9 $\alpha$  y H8, de las señales 3 y 8, y los núcleos H5 y H6, de las 5 y 7, presentan un mismo acoplamiento. La sola observación de la determinación que hacen los tres métodos, es contundente.

## E-) Análisis de la Medición de Acoplamientos Experimentales

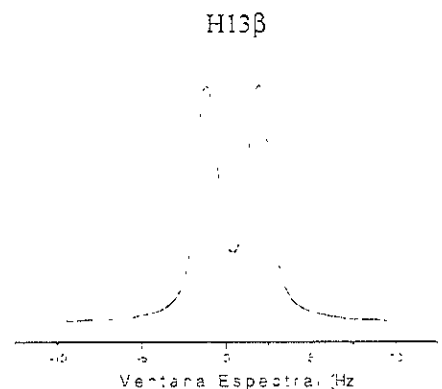
El éxito de los acoplamientos medidos a señales experimentales no se establece por comparación con valores teóricos. La veracidad de éstos, sin embargo, está sustentada en el estudio de la simulación y puede verificarse además por la relación que existe entre las mediciones registradas por dos o los tres métodos y por la correlación entre las mediciones de un acoplamiento que pertenece a las señales de dos protones. La determinación de las constantes de las señales experimentales produce conclusiones interesantes sobre los métodos y abre algunas incógnitas.

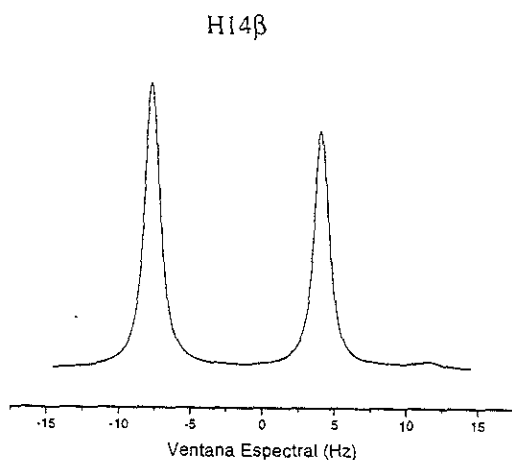
No dejan de sorprender las diferencias entre los resultados que proporciona el método de Keeler según el tipo de programa utilizado. O la proximidad entre las mediciones de los tres métodos en algunas señales, en las que resalta la cercanía entre los resultados de Keeler y Duplica. Por otro lado, está la incapacidad del Método de Máximos para medir acoplamientos apenas perceptibles y la de Keeler cuando hay dos acoplamientos semejantes en la señal. Por último, se tiene que Keeler y Duplica realizan mediciones que ni siquiera se esperaban.

El doblete de la *señal 1*, tiene picos bien definidos y pertenece al protón H13 $\beta$ . El ancho es menor al acoplamiento y las intensidades son prácticamente las mismas. Según el estudio realizado en la simulación del doblete, los tres métodos pueden determinar la constante de manera adecuada bajo estas condiciones. De hecho, las mediciones por Máximos, Keeler, y Duplica son muy próximas entre sí. Lo cual deja ver que la constante real es igual a alguno de estos valores y el de 3.06Hz es quizás el más adecuado

Una de las peculiaridades de esta señal es la aparición de una segunda constante. Los métodos de Keeler y Duplica establecen los valores de 0.63 ó 0.59Hz, según el primero método, y de 0.57Hz, según el segundo. La diferencia entre estos valores es mínima. Podría pensarse que este acoplamiento es un error en la medición; sin embargo, esta misma constante aparece en otra señal. El acoplamiento del H13 $\beta$  con el H13 $\alpha$  se presenta en la señal de este último protón, señal 4, y en ésta los tres métodos confirman su valor: 0.5, 0.59 y 0.61Hz para Máximos, Keeler y Duplica.

Es importante ver, que la medición con el programa de Keeler para una constante proporciona un valor de 3.54Hz. Este podría interpretarse como correcto; ya que en la simulación 1:X, el método presentó una amplia ventaja sobre los otros dos. Sin embargo, la detección de dos acoplamientos por Duplica, orientó el uso del programa J1J2keeler.c para dos constantes. Los valores anteriores detectados aseguran la existencia y veracidad de la medición y prueban que los métodos de Keeler y Duplica pueden medir acoplamientos menores al ancho en señales experimentales. Aunque, la desventaja del método de Keeler radica en la necesidad de conocer previamente el número de constantes insertas en la señal.

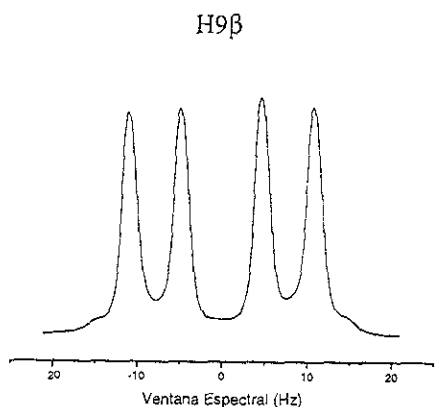




La señal 2 pertenece a la frecuencia de resonancia del protón  $H14\beta$  y es un doblete por el acoplamiento con el  $H14\alpha$ . Los picos, al igual que la señal anterior, están bien definidos y el ancho es mucho menor al de la constante; aunque existe disparidad en las intensidades aproximada a una relación 1:0.8. Esta señal no debe presentar problemas para los métodos; ya que en la simulación del doblete con esta relación de intensidades y a un orden de ancho equivalente, todos proporcionan el valor teórico. La constante medida es de 11.5Hz, en el caso de Máximos, de 11.92 ó 11.66, en el de Keeler, y de 11.83Hz, para Duplica. La diferencia entre los valores llega a ser 0.4Hz en algunos casos, la cual no es muy grande. Las tendencias en el valor las marcan los métodos de Máximos y Duplica y cada una de éstas es apoyada por el método de Keeler. Al comparar la medición de

$J(H14\beta, H14\alpha)$  que se obtiene en la señal 6, se observa que las mediciones de los métodos de Máximos y Keeler son muy semejantes entre ambas señales; mientras las de Duplica presentan diferencias. La señal 6 presenta condiciones adecuadas para la medición pues el ancho es menor al acoplamiento.

Los resultados de la simulación del doblete 1:X, figura 4.4, muestra para la simulación del doblete 1:0.7, equivalente a la de la señal 2, que el método de Keeler presenta una CM de 5, el de Duplica de 2, y el de Máximos de 1. Esto indica que las mediciones de Keeler son mejores a las de Duplica y las de Duplica a las de Máximos. Por otro lado, en la gráfica de anchos límites de medición del doble de doble 1:1:X:X, Fig. 5.6, se simula la situación de la señal 6. Según esta gráfica, los anchos límites de medición para la constante mayor,  $J_2^*$ , en la relación 1:1:0.8:0.8 son más grandes para el método de Duplica, el cual aventaja al método de Keeler y Máximos cuando la relación es mayor e igual a 1:1:0.75:0.75. Estos resultados apoyarían la veracidad de los valores de Keeler y Duplica y restarían prioridad al de Máximos. La constante debe estar entre los 11.60 y 11.95Hz

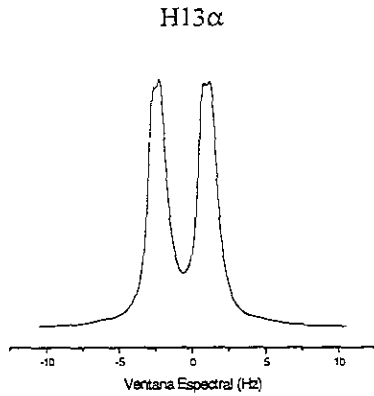


El doble de doble de la señal 3 corresponde al protón  $9\alpha$  que se acopla con el  $H9\beta$  y el  $H8$ . Este último también en posición alfa. La resolución de la señal es buena y las intensidades casi homogéneas. Según los anchos límites reportados en el capítulo IV se esperan, por tanto, que las mediciones de los tres métodos no tengan problemas. El acoplamiento del  $H9\alpha$  con el  $H9\beta$  esta asignado a la constante mayor y el que hay con el  $H8$  a la menor. Las mediciones de la constante más grande coinciden entre Máximos y Duplica y difieren a la de Keeler en más de medio Hertz. Los anchos límites en la simulación de asimetría, Fig. 4.5, muestran que para una relación de intensidades prácticamente iguales y a un ancho de menos de un quinto del valor de la constante, la medición de  $J_2^*$  por los tres métodos es correcta. Sin

embargo, la similitud en la medición por Máximos y Duplica apuntan a que el valor correcto es el de Duplicación.

La constante pequeña presenta ligeras diferencias entre los métodos de Máximos y Duplica y, por otro lado, Keeler proporciona valores simultáneos típicos de su comportamiento. Los resultados de las simulaciones muestran que los valores simultáneos de Keeler oscilan alrededor del valor teórico; por lo que se espera que la  $J$  real este cerca del promedio, es decir, de 6.21Hz. Determinar qué valor es más

preciso no es obvio. Sin embargo, la constante  $J(H9\alpha, H8)$  también se presenta en la señal 8; pero en este multiplete, la constante es medida sólo por Máximos y Duplica. Los valores que Duplica mide en las dos señales son más próximos entre sí que los de Máximos y, por tanto, se presumen los más acertados. Además, el hecho de que los mínimos simultáneos oscilen alrededor del promedio, en este caso 6.21Hz, apoya la precisión de Duplica.



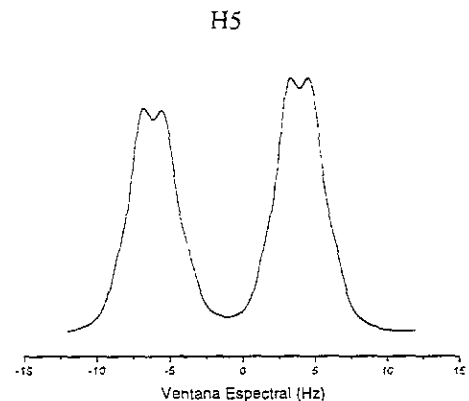
El siguiente doble de doble, *señal 4*, presenta retos para la medición de la constante menor; pues se encuentra casi escondida por el ancho de la señal. Por el otro lado, el acoplamiento mayor se espera no presente problemas para ningún método; pues las intensidades son casi las mismas. El  $H13\alpha$  es el que genera esta señal y la constante pequeña es debida a la interacción con el  $H13\beta$ . La veracidad en los resultados de esta  $J^*$  se confirma con los de la señal 1, en la que las mediciones de los tres métodos son muy semejantes en ambas señales, por lo que el acoplamiento real debe ser muy próximo a los 0.6Hz.

La otra constante resulta del acoplamiento con el  $H7$  y las mediciones también son prácticamente iguales para Keeler y Duplica, 3.45 y 3.43Hz. La de Máximos es un poco menor, 3.25Hz. Al tomar como base los resultados obtenidos de las simulaciones 1:X:1:X y 1:1:X:X, se ve que, cuando la intensidad X va de 1 hasta 0.9, las capacidades de medición más grandes son las del método de Duplica. Aún más, el ancho límite del método de Máximos está entre 1.7 y 1.5Hz para la constante mayor  $J_2^*$  de 5Hz. Esto indica que este método es susceptible de cometer errores; pues el ancho de la señal 4 es del orden de la mitad del acoplamiento (1.5Hz). Por otro lado, la constante  $J(H13\alpha, H7)$  también se determina en la señal 9; pero en el caso de Keeler y Duplica no se obtiene ningún resultado. En el primero por la presencia de dos constantes similares del  $H7$  con los  $H13\alpha$  y  $H13\beta$ , y en el segundo posiblemente por traslapes en la gráfica de integral espectral con submínimos y/o subarmónicos. Las mediciones de Máximos son distintas entre ambas señales. Por lo anterior, la medición de la constante debe ser del orden de los 3.4Hz, según los resultados de Keeler y Duplica.

Los dobles de dobles de las señales 5 y 6 presentan condiciones muy similares. Ambas señales tienen una constante pequeña del orden del ancho y una relación de intensidades de los picos iguales. Éstas se encuentran alrededor de 0.8:0.8:1:1 y 0.8:0.8:1:0.95, y coinciden con el estudio de la medición de la constante mayor en la simulación 1:1:X:X del capítulo IV.

El doble de doble de la *señal 5* es el resultado de las frecuencias de resonancia del *protón 5* que además presenta resultados inesperados. Máximos determina los acoplamientos de 10.0 y 1.0Hz; mientras Duplicación de J proporciona una constante adicional. Una primera  $J^*$  de 9.91Hz; una segunda constante de 1.68Hz; más una tercera de 0.62Hz. Este último acoplamiento es menor al ancho de la señal. El método de Keeler, por otro lado, proporciona las  $J^*$  de 10.24 y 1.61Hz con el programa para dos constantes y un barrido de  $J^*$  de 0 a 10Hz. Sin embargo, al fragmentar la señal en dos y forzar los intervalos de medición entre 0 y 3.00Hz, se obtiene los valores de 1.77 y 0.37 o 0.49Hz.

Así, las determinaciones de la constante mayor son prácticamente las mismas para los tres

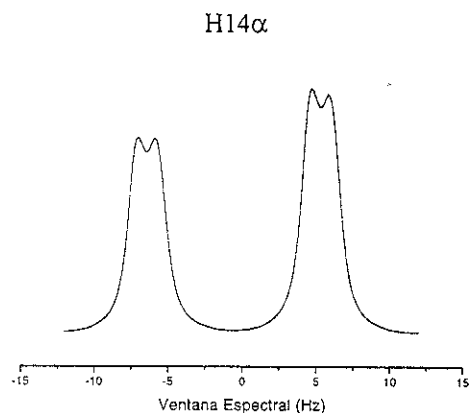


métodos. Si se considera el acoplamiento de 10Hz, la diferencia mayor es apenas del +2.5%. Las condiciones de ancho, alrededor de 1.5Hz, y la diferencia de intensidades no presentaron dificultades para los métodos en la simulación 1:1:X:X. Por otro lado, en la señal 7 que pertenece al H6, se obtuvieron datos de esta constante por Máximos y Duplica; los cuales son más próximos entre sí: 10.0 y 10.07Hz; por tanto, la constante debe estar alrededor de estos valores.

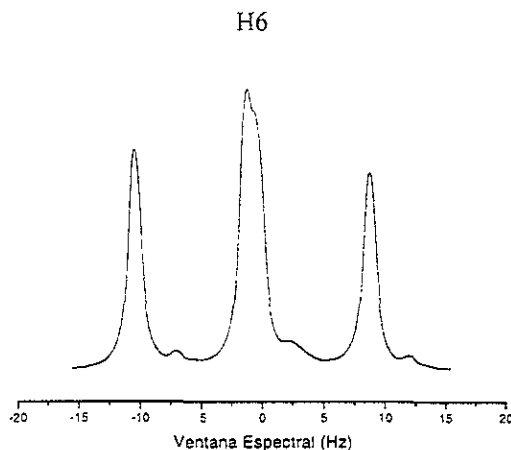
Los valores de las otras dos constantes e incluso la existencia de una de éstas necesita analizarse más a fondo. Una de las preguntas es cómo el programa de Keeler para dos J's determinó con cierta precisión las dos constantes mayores si existe un tercer acoplamiento. Si el programa de Keeler para dos J's estuviese en lo correcto quizás el tercer acoplamiento no exista. Para corroborar esto podría aplicarse el programa de J3, lo que no se llevó a cabo; sin embargo, es posible también que el valor de 10.24Hz se deba a la suma con la J más chica. En la estructura de la Titifolina se ve que el H5 se encuentra a tres enlaces de distancia del protón 6 y a cuatro de los H3 $\alpha$ , H3 $\beta$  y 15. El hecho de que el hidrógeno 5 se encuentre en una estructura planar y que exista además un doble enlace, hacen posible el acoplamiento del H5 con los hidrógenos 3 y 15. Al hacer el análisis del espectro se obtiene que la señal de los hidrógenos 15 presenta también el acoplamiento cercano a 1.5Hz y, por tanto, la medición de Duplicación de J debe existir. La constante con los protones 3 $\alpha$  y 3 $\beta$  también es probable que exista; pero sólo uno de ellos presenta el valor de 0.62Hz. El otro acoplamiento debe ser mucho menor. Un buen espectroscopista de resonancia puede darse cuenta por la forma de la señal, por el ancho considerable de los picos, que ésta no es un doble de doble; sino que en el interior de los picos se encuentran más constantes. Esto y lo anterior definirían a la señal como un doblete cuatrupteado, no un doble de doble.

Para el doble de doble de la *señal 6*, la constante más grande es mayor al ancho y el pico izquierdo es de intensidad menor al derecho. El protón que genera esta señal es el H14 $\alpha$  y por su cercanía en la molécula puede presentar acoplamiento con H14 $\beta$ , H9 $\alpha$ , H9 $\beta$  y H1. Según las mediciones efectuadas los acoplamientos son 11.5 y 1.0Hz, para Máximos, 11.94 ó 11.71 y 1.47Hz, para Keeler, y, 11.61 y 1.37Hz, para Duplica. La constante mayor es causada por el protón geminal H14 $\beta$  y la pequeña por alguno de los otros hidrógenos. De acuerdo al análisis de las señales de estos protones, el H9 $\alpha$  presenta también un acoplamiento pequeño, no así el H1 o el 9 $\beta$ . Esto indica la existencia de un acoplamiento a cuatro enlaces de distancia entre los protones 14 y 9 $\alpha$ .

La señal 2 también posee el acoplamiento cercano a once y en esa se discute sobre el grado de precisión de los valores obtenidos. Por otro lado, el segundo acoplamiento, difícil de extraer por el traslape de los picos, presenta diferencias entre las mediciones. Estas disparidades son de magnitud semejante a las de otras constantes; pero, por el tamaño de la J, las diferencias implican una importante imprecisión en la determinación. Con respecto al estudio de la simulación 1:1:X:X bajo condiciones similares, los métodos muestran distintos alcances. Las CM de los métodos son dispares para la J<sub>2</sub>\* en la relación 1:1:0.8:0.8: de 0.28, 0.50 y 0.95 para Máximos, Keeler y Duplica. Ya que el ancho del espectro es cercano al Hertz y medio y la relación entre la constante y el ancho es próxima a uno, la medición con mayor precisión debe ser la de Duplica. El resultado de Keeler se supondría menos preciso; pero la determinación da sólo dos mínimos simultáneos y, en el caso de la simulación del doble de doble, la dispersión de estos valores era menor al  $\pm 10\%$  de la constante teórica. Aún más, la diferencia entre las determinaciones de Keeler y Duplica es de 0.1Hz; lo que representa el +7% de la J medida. De esta forma, la constante debe estar entre estas dos determinaciones y, probablemente, más próxima a 1.37Hz.



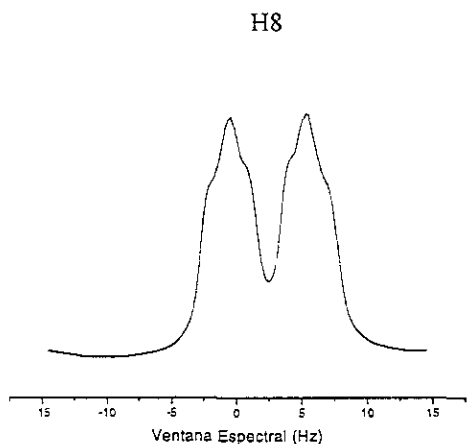
El último doble de doble, *la señal 7*, forma un triplete con relación de intensidades próxima a 1:2:1 según los coeficientes de la serie binomial. La señal de esta frecuencia corresponde al *protón H6* acoplado con dos núcleos. Los protones 5 y 7, con estructura, posiciones y enlaces diferentes, son los que pueden acoplarse al H6 y el acoplamiento debe ser casi el mismo. Según Máximos las constantes son 10.0 y 9.0Hz, que son cercanas a los valores obtenidos por Duplicación de J, 10.07 y 9.08Hz. Por otro lado, el método de Keeler presenta dificultades en la medición; pues al usar el programa para una constante se obtienen tres valores próximos y al emplear el de dos J's, no se obtiene resultado alguno.



La veracidad de las mediciones es prácticamente un hecho y se apoya en otros resultados.

Según la simulación del doble de doble, Cap. IV, las condiciones de ancho e intensidad de esta señal no producen dificultad alguna para los tres métodos y, por otra parte, estos dos acoplamientos se determinaron en las señales 5 y 9. La primera señal es la del H5 y en ésta se estableció que la J era cercana a los 10Hz. La segunda señal, 9, es la del H7 y sólo Máximos y Duplica obtienen algún dato: 9.1Hz y 9.07Hz respectivamente. Estos últimos valores son muy parecidos a los obtenidos por Duplicación en la señal 7, por lo que los 9.08Hz parecen ser una buena medición del valor real.

La ausencia en la determinación de Keeler se justifica en la referencia A-1: Keeler no puede detectar los acoplamientos de una señal si algunos de ellos son similares entre sí (pp. 49-50). Esto se debe a que los cosenos del FID se aproximan a un termino cuadrático que anula las áreas negativas de la función; por lo que cualquier condición en la que  $J_1^* \cong J_2^*$  produce un mínimo en la gráfica de Áreas Negativas FID. Esta situación abre un conjunto amplio de soluciones; lo que resulta una de las desventajas más importantes del método. Una de las preguntas que surgen es ¿qué grado de semejanza deben tener dos constantes para que el método de Keeler falle? Quizás la respuesta no resulte tan simple pues la diferencia en los dos acoplamientos de esta señal es del orden de 1Hz; la misma que existe entre las constantes del doble de doble simulado.



Una de las señales con menor definición en los acoplamientos y por ende, con mayores dificultades para la determinación, es la *señal 8* del *protón H8*. Esta parece un *doblete tripleteado mal delineado*, donde el ancho es tal que sólo puede verse una constante con claridad. Sin embargo, los picos de esta señal no describen una Lorentziana, por lo que se espera algún acoplamiento escondido. A pesar de esto, el método de Máximos no puede obtener más que la distancia que hay entre las puntas de los picos, que es 6.0Hz e, inclusive, el método de Keeler tiene problemas para medir los acoplamientos. Sólo el método de Duplica logra hacer la determinación; dando tres constantes de valores 6.09, 1.30 y 1.16Hz.

Puede dudarse la presencia de tres acoplamientos; pero existen evidencias que apoyan lo contrario. En la molécula de la lactona se ve que el protón 8 se encuentra a tres enlaces de distancia de los hidrógenos  $9\alpha$ ,  $9\beta$  y 7. Debido a la poca movilidad de la molécula, las dos primeras constantes deben ser distintas. Además, dos de los acoplamientos son simultáneos de las señales 3 y 9. Por último, la incapacidad del método de Keeler para medir tres

constantes supone la proximidad entre algunos dos acoplamientos de la señal.

El protón  $9\alpha$  de la señal 3 genera el acoplamiento de 6.09Hz con el protón 8 y en el apartado de esa señal se hace referencia sobre su precisión. El protón  $9\beta$  produce el valor de 1.30Hz y es difícil asegurar su precisión. Se puede decir, sin embargo, que este acoplamiento es menor al que existe con el  $H9\alpha$  por el ángulo que existe entre los protones. Para el modelo de Karplus, el acoplamiento tiende al máximo cuando el ángulo es cercano a  $\pi$  o  $2\pi$  y tiende al mínimo si es próximo a  $\pi/2$  o  $3\pi/2$ . La rigidez de la molécula fija prácticamente la posición de los núcleos y en el primer caso el ángulo diedro entre los protones es casi nulo; mientras en el segundo, se aproxima a  $90^\circ$ . Esto explica la tendencia de los valores. La última constante de 1.16Hz se debe al H7 y en la señal 9 de este núcleo, se reportan los valores de 1.1Hz, para Máximos y de 1.18Hz, para Duplica. La cercanía entre las mediciones de Duplica en ambas señales, hacen pensar que la constante se encuentra entre estos valores, 1.17Hz.

El protón H7 es uno de los núcleos con más acoplamientos. A pesar del ancho, la señal 9 deja ver a simple vista la existencia de tres acoplamientos. De hecho, el protón 7 tiene varios hidrógenos vecinos con los cuales puede acoplarse. A tres enlaces de distancia, se localizan los H8 y H6 y a cuatro, los  $H13\alpha$  y  $\beta$ . Los métodos determinaron algunas de estas constantes. Y aún más, las señales de todos estos protones, presentan, efectivamente, el acoplamiento con el H7. Esto guía la medición por Máximos y a partir de ésta se establecen los valores de 9.1, 3.5, 3.0 y 1.1Hz; sin embargo, la medición directa de las distancias de los picos y el cálculo de los promedios dan un sólo valor para las dos constantes de 3.214Hz. El

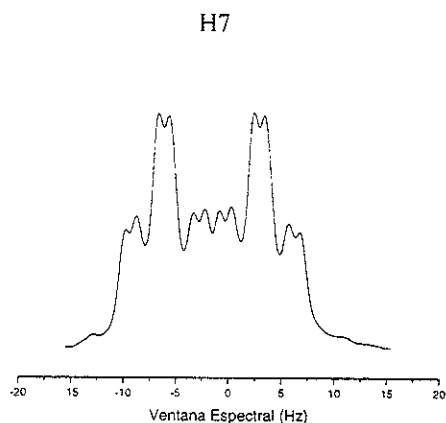
método de Keeler, en cambio, no proporciona ningún acoplamiento cuando se emplea el programa de cuatro constantes. La precisión del método en este caso era apenas del orden de las décimas (0.1) y la medición se hizo forzando los intervalos de barrido. Esta situación pone en duda la capacidad del método; pero reafirma la presencia de dos acoplamientos similares en la señal.

Las mediciones que Máximos hace de las constantes que el protón 7 tiene con los otros hidrógenos, son distintas entre sí. La diferencia entre los resultados de ambas señales es de 0.0, 0.25 y 0.4Hz en el caso de los acoplamientos con  $H13\beta$ ,  $H13\alpha$  y H6. El método no puede medir la constante en la señal del protón 8 debido a que el traslape de los picos es importante.

Respecto a la medición hecha por Duplica, ésta deja algunas incógnitas. El barrido de toda la señal proporciona los acoplamientos de 9.07 y 3.18Hz y al efectuar la determinación con una de las mitades se obtiene además 1.18Hz. La primera constante es generada por el acoplamiento con el H6 y en el valor obtenido en la señal 7 sólo difiere por una centésima de Hertz. Los 3.18Hz corresponden a la  $J(H13\beta, H7)$  y la disparidad con el otro dato medido es de 0.12Hz. La última J se debe a la interacción con el protón H7 y la diferencia entre las determinaciones es apenas de 0.02Hz. Para el acoplamiento con el  $H13\alpha$  no se obtiene ningún mínimo. Dicho acoplamiento, por el contrario, sí aparece en la señal del protón trece alfa y su valor es de 3.42Hz.

De esta forma, la existencia de los cuatro acoplamientos está bien fundamentada por su presencia en las señales de los protones con los que interacciona el H7. La medición de las constantes por el método de Duplica, menos la del  $H13\alpha$ , es la más precisa; ya que no detecta este último acoplamiento. Esto último puede deberse a traslapes en la integral de áreas espectrales del mínimo de las constantes con submínimos y/o subarmónicos de la J mayor o de otros submínimos.

Un hecho importante de este análisis es el que expresa la Tabla 2. Todos los protones estudiados, todas las señales, poseen un acoplamiento compartido. La congruencia en la medición de un





acoplamiento que aparece en dos señales es distinta entre los métodos y, de esta forma, la capacidad de los métodos se perfila distinta. Máximos determina 16 valores de los 18. Seis pares de acoplamientos son obtenidos, tres coinciden exactamente, uno tiene una diferencia de 0.25Hz entre las mediciones y el otro de 0.5Hz. En general todos estos acoplamientos son grandes comparados con el ancho de la señal, exceptuando el de J(H13 $\beta$ ,H7). El método de Keeler detecta 12 acoplamientos del total, y esto se debe a que las constantes pertenecen a señales en las que existen dos acoplamientos similares. Por esa causa sólo dos pares de constantes son completados. La similitud entre estos valores, por el otro lado, es alta. Por último, Duplica detecta todos los acoplamientos menos uno, lo que hace que un par quede incompleto. La precisión entre los valores de un mismo par es la más alta: la diferencia más grande entre los datos es de 0.22Hz y la más chica de sólo 0.01Hz.

De la aplicación de los métodos a señales experimentales se pueden concluir varios aspectos. Los resultados obtenidos para las señales simuladas sirven como guía para determinar el alcance o confiabilidad de los métodos. Keeler y Duplica miden aún constantes escondidas por el ancho de la señal cuando Máximos ya no puede. Keeler tiene algunos problemas en su aplicación; pues se necesita un conocimiento previo del número de constantes. En algunos casos esto puede causar errores en la interpretación de los resultados. Además, el tiempo de ejecución del método de Keeler aumenta con el número de acoplamientos a determinar, pudiendo alcanzar varios minutos, más de diez. Además, la presencia de constantes similares en la señal anula la capacidad de medición del Keeler; por lo que no puede aplicarse a tripletes, cuatrupletes, etc., por lo que se requiere determinar el grado de semejanza entre los acoplamientos que afecta la medición. Por la correlación que existe entre las determinaciones de un mismo acoplamiento que pertenece a dos señales, los métodos presentan distintos resultados. El método de Máximos presenta algunas dificultades, el de Keeler demuestra tener varias complicaciones que necesitan probarse más ampliamente y el método de Duplica prueba tener un alto de congruencia y capacidad.

# Capítulo VII

## Conclusiones Generales

De la medición de constantes de acoplamiento que se realizó con el método de Duplicación de J en el Dominio de las Frecuencias a señales simuladas y experimentales, y de la comparación con los datos obtenidos por el método Máximos y el de Keeler, se obtuvieron varios resultados. Éstos se muestran en los capítulos IV, V y VI. De los resultados y del análisis de éstos se obtuvieron algunas conclusiones generales y a continuación se presentan las más relevantes.

### Simulación de Señales

#### Asimetría de las Intensidades Relativas

La diferencia en las intensidades en los picos del doblete 1:X, y del doble de doble, 1:X:1:X y 1:1:X:X, disminuye la capacidad de medición de los métodos de Máximos y Duplicación de J, siendo mayor el efecto sobre este segundo método; mientras la de Keeler ni siquiera se ve alterada. Los anchos límites de medición en función de la relación de intensidades, es decir los anchos hasta los que es posible medir la constante, resultan mayores para el método de Keeler, en el caso de la señal monoacoplada, y mayores para la Duplicación de J, en el caso de señales biacopladas; por lo menos hasta relaciones mayores de  $X=0.65$ . En ambas simulaciones, la medición del método de Máximos siempre resultó la menos ventajosa respecto a los tres métodos.

#### Desplazamiento de Base de la Señal

El desplazamiento de base de la señal por arriba y por debajo de la línea cero espectral reduce los alcances en la medición del método de Duplicación de J, la determinación del método de Keeler sólo se ve afectada por desplazamientos negativos y la de Máximos no tiene ninguna dependencia. Como en la asimetría de intensidades, la medición de Keeler aventaja a los otros dos métodos en el caso del doblete y el de Duplica en el caso del doble de doble. A pesar de la independencia del método de Máximos los límites de medición suceden a anchos menores que los otros métodos.

Cabe mencionar que los resultados presentados por Duplicación de J pueden ser mejorados si se hacen ajustes en la programación del método como la igualación de las ventanas de cada réplica de la señal con la ventana del espectro convolucionado.

#### Incremento del Ruido

La presencia del ruido en la señal produce oscilaciones en la determinación en los métodos de Duplicación de J y Keeler. Ambos métodos presentan comportamientos semejantes, aunque para la señal monoacoplada el método de Duplica presenta ciertas ventajas sobre el de Keeler.

### Señales Experimentales

De la aplicación de los métodos a señales experimentales se muestra que los resultados obtenidos en la simulación de señales son una guía para establecer los alcances y confiabilidad de los mismos. El método de Duplicación de J en el Dominio de las Frecuencias aparece como el método con mejores resultados y mayor carácter práctico. Los métodos de Keeler y Duplica pueden medir constantes escondidas en el ancho de la señal; mientras Máximos no lo hace. Por otro lado, el método de Keeler presenta varias complicaciones en su aplicación: es necesario conocer previamente el número de constantes que forman la señal, lo que puede causar errores en la interpretación de los resultados; el

tiempo de ejecución del método de Keeler se incrementa considerablemente con el número de acoplamientos a determinar, hasta 20 minutos para 3  $J^*$ 's, restando carácter práctico a su aplicación; y, por último, la presencia de dos constantes similares hace imposible la determinación. El grado de similitud entre los acoplamientos requiere ser establecido.

Por otro lado, las mediciones de una constante en las señales de los dos núcleos acoplados muestra que los resultados proporcionados por el método de Duplicación de J son los más cercanos, los del método de Máximos tienen algunas dificultades y los de Keeler necesitan probarse más ampliamente.

La aplicación de un método depende de la señal de estudio y de la simpleza del mismo. Cuando la señal presenta una resolución de picos aceptable en la que el traslape de los picos no es importante, el método de Máximos es suficiente para obtener una buena determinación de los acoplamientos de la señal. Una señal con un ancho tal que el traslape contribuya en la modificación de los máximos de los picos requiere de otro método. El estudio de la simulación, mostró que el método de Keeler presenta una considerable ventaja sobre los métodos de Máximos y de Duplicación de J, sobre todo para la señal monoacoplada; por lo que su aplicación podría pensarse directa. Sin embargo, el estudio de señales experimentales muestra la vulnerabilidad de éste para medir constantes de acoplamiento. El método de Keeler depende del de Duplicación para saber qué programa utilizar según el número de Js a determinar. Además la presencia de acoplamientos similares anula la posibilidad de medir cualquier J de la señal. Por tanto, la aplicación del método de Keeler resulta adecuada para señales de un acoplamiento y para aquellas que han sido previamente inspeccionadas. Así, tanto la simplicidad como la cualidad práctica del método de Duplicación lo hace el método más factible para la determinación de constantes de acoplamiento.

De manera general se concluye que el método Máximos resulta siempre aventajado por los otros métodos, el de Keeler es el más adecuado para medir constantes de señales con un sólo acoplamiento; mientras el método más sencillo y con mejor precisión es el de Duplicación de J.

0.10Hz (5.07-4.97Hz), respectivamente. Para relaciones entre 3.5 y 1, las fluctuaciones ocurren dentro de un intervalo de 0.30 (4.18 a 3.88Hz) y 0.41Hz (5.28 a 4.87Hz) respecto al primer y segundo acoplamiento

Aunque en la simulación del doble de doble no se presentan excesos en los valores de  $J_1^*$  y  $J_2^*$  respecto a los límites de  $\pm 10\%$  de error, resulta interesante ver si existe una relación con la simulación anterior. Para esto se compararon las diferencias entre las mediciones máximas y mínimas del acoplamiento para un mismo intervalo de relación señal/ruido; así como los puntos en que  $J_1^*$  o  $J_2^*$  presentan valores mayores al de  $\pm 0.1\text{Hz}$  ( $\pm 10\%$  de error de la  $J^*$  del doblete simulado). Los resultados que se encontraron son los siguientes. La primera relación en la que las  $J^*$ 's aumentan su valor en  $\pm 0.1\text{Hz}$ , es en 2 para  $J_1^*$  y en 3.5 para  $J_2^*$ ; con las mediciones de 4.18 y 5.12Hz respectivamente. Estas relaciones de 2 y 3.5 son menores a las que presenta el doblete; ya que a una relación de 7.5, el acoplamiento medido del doblete llega al valor de 1.17Hz, superando el  $\pm 0.1\text{Hz}$ . El tamaño en las diferencias entre los valores de  $J^*$  y los teóricos son mayores para el doblete que para el doble de doble entre las relaciones de 20 y 4. De 0.25Hz para la primera simulación y de 0.14 y 0.10Hz para la primera y segunda constante del doble de doble.

El comportamiento del *método de Duplica* para el doble de doble es muy similar al obtenido en la simulación del doblete. Las mediciones son precisas y fijas por un amplio sector de relaciones señal/ruido amplio y el aumento en el ruido, produce fluctuaciones en los acoplamientos medidos. La dispersión entre las mediciones se incrementa a medida que la magnitud de la señal se aproxima a la del ruido. Como en el caso del método de Keeler, las mediciones nunca se sobrepasan los límites de medición de  $\pm 10\%$  de error. Dentro del periodo de relaciones de 20 a 10, las constantes  $J_1^*$  y  $J_2^*$  presentan números que varían dentro de un intervalo de 0.03 y 0.07Hz, respectivamente. Cuando la relación va de 9.5 a 4, los acoplamientos oscilan hasta en 0.06 y 0.11Hz, en el mismo orden. Para 3.5 a 2 de relación, las fluctuaciones están ya entre los 0.27 (3.80–4.07) y 0.26Hz (4.80–5.06Hz). Y finalmente entre las relaciones de 1.9 y 1, la variación de las constantes abarca un intervalo de 0.31 y 0.24 Hertz para  $J_1^*$  y  $J_2^*$ ; entre 4.08 y 3.77Hz, para la primera constante, y entre los 5.06 y 4.82Hz, para la segunda. Aunque los máximos y mínimos de los acoplamientos medidos no exceden el intervalo de error de  $\pm 10$  por ciento del valor teórico, es posible ver que estos alcanzan valores de  $\pm 0.10\text{Hz}$ . La primera relación en la que la constante  $J_1^*$  supera el valor anterior es en 2.3, con el dato de 3.81Hz, y la segunda constante lo supera en 2.0, con una medición de 4.80Hz. Estos valores son próximos a los reportados por el doblete (2.5).

En conclusión, el ruido afecta de manera similar a los métodos de Keeler y Duplica; aunque el primero presenta una relación entre el número de acoplamientos y el tipo de efecto que produce el ruido, mientras esto es independiente para Duplicación. La comparación entre la dispersión de los valores medidos respecto a los teóricos que se obtuvieron para las dos simulaciones da resultados distintos para Keeler y similares para Duplica. La desaparición abrupta de la constante ensayo determinada por Keeler en el doblete se presenta como un desvirtud del método. A qué se debe esta dependencia en el comportamiento del método de Keeler respecto al número de acoplamientos a determinar, por qué Duplica no lo hace,... son preguntas por contestar.

### **C-) Análisis del Comportamiento de la Medición Respecto al Incremento del Ruido**

¿Cuál es el efecto del ruido en la señal que lograr alterar la determinación del *método de Keeler*? Ésta pregunta debe estar relacionada con cuál es la transformada de Fourier inversa de una señal a la que se la ha sumado ruido, cómo es el FID, qué resulta de la multiplicación con los términos cosenos y en cuánto cambia el área negativa de éste. El resultado de la TFI de una señal con ruido se explica al

considerar que ésta es la suma de la simulación de la señal con el archivo del ruido. De acuerdo al carácter lineal de este operador, la transformación de la suma de dos funciones es igual a la suma de las transformadas individuales. Esto es, una señal con ruido está descrita en el dominio del tiempo como la suma del FID más la transformada del ruido. El FID de las dos señales simuladas, el del doblete y el del doble de doble, está descrito por la ecuación del Cap. I.E. La TFI del ruido en cambio no puede expresarse por ninguna fórmula matemática. El FID de cada señal simulada no depende de la variación de la relación señal/ ruido y, por tanto, no es alterado con el incremento del ruido. Entonces, los efectos en la medición deben originarse únicamente por el resultado de la transformada del ruido.

La transformada de Fourier inversa de un archivo de ruido que se encuentra en el dominio de las frecuencias, corresponde también a ruido en el del tiempo según pruebas hechas en computadora y lo mismo sucede en ambas direcciones de la transformación. De acuerdo a la condición lineal del operador de TF, la multiplicación del ruido por un factor constante  $a$  en el dominio de las frecuencias, produce el correspondiente ruido de la transformación, multiplicado el número de veces que el factor  $a$  establece. De esta forma, el incremento del ruido en la señal implica el aumento proporcional del ruido en el FID.

El método determina los acoplamientos de la señal al multiplicar el FID por el número de términos  $\cos(2\pi J_i^* t)$  correspondientes. En ausencia del ruido, el FID de la señal no presenta amplitudes negativas cuando todas las constantes ensayo de los términos coseno por los que se multiplica, son iguales a alguna de las constantes. Las áreas negativas del FID desaparecen como consecuencia del carácter cuadrático de todos los cosenos. En presencia del ruido, el resultado no es tan simple. La multiplicación de la señal en el dominio del tiempo por los términos coseno, puede factorizarse en la suma de la multiplicación del FID más la multiplicación del ruido. Los resultados de la primera parte son los de la determinación del método en ausencia del ruido y, en este caso, son los mismos en todas las relaciones. Además, el ancho de las señales, 0.5Hz, permite lograr una buena condición de áreas negativas mínimas cuando las  $J_i^*$  igualan las constantes de la señal y, por ende, el efecto en las mediciones se debe únicamente a la presencia del ruido. El comportamiento de la multiplicación del ruido por los cosenos es distinto al anterior.

Los términos coseno oscilan desde 1 hasta  $-1$  en función del ángulo. Al multiplicar el ruido por los cosenos, lo que se obtiene es la variación de la magnitud de éste; de modo que el ruido crece y decrece en el mismo periodo que los términos coseno lo hacen. Esta oscilación del ruido implica la presencia de áreas negativas que se suman a las del FID y que, por tanto, alteran la determinación de las constantes. Las oscilaciones en el ruido dependen del cambio en las constantes ensayo y éstas hacen que el área del ruido multiplicado tenga ligeras variaciones. Las variaciones en el área conllevan cambios en el mínimo de la integral negativa, pues la suma del ruido con el FID hace que el área negativa sea la más pequeña a valores distintos.

Si el archivo de ruido es multiplicado, el área negativa de la función en el dominio del tiempo debe incrementarse. De hecho, los mínimos que se asocian a los acoplamientos en las simulaciones del doblete y del doble de doble, incrementan su valor al aumentar la magnitud del ruido. En el caso del doble de doble, el mínimo pasa de un valor del orden de  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ , cuando la relación es de 100, al valor de 113.477 para la relación señal/ruido de 1. Este incremento del valor del mínimo además no es lineal. Éste crece de 10, a 21, a 58 y a 113 para las relaciones de 10, 5, 2 y 1 y su condición depende del valor de la integral de áreas absolutas de los términos coseno que se obtenga para el tiempo de adquisición y constantes dadas. De esta forma, el incremento en el valor del ruido está relacionado a un aumento directo de las áreas negativas de la señal en el dominio del tiempo.

Las oscilaciones de las mediciones respecto a los valores teóricos por parte del método de Keeler, están relacionadas con el incremento en el área por parte del ruido y con el carácter aleatorio del mismo. Los cambios en el archivo del ruido que genera la simulación de la aleatoriedad experimental, implican la modificación directa y azarosa del área negativa del ruido en el tiempo. Al sumar éste con el FID de la señal, el mínimo que determina los acoplamientos es desplazado de la condición  $J_i^*=J_i$ . El desplazamiento es distinto para cada variación de archivo de ruido y, de esta forma, los valores medidos fluctúan dentro de un intervalo de valores. El tamaño del intervalo en el que las constantes oscilan, aumenta con la disminución de la relación señal/ruido. En la referencia A-1 se exhibe la desviación que una muestra de

constantes medidas tiene respecto al valor teórico para el doblete; ésta aumenta notoriamente con el incremento del ruido. A medida que la relación señal/ruido se hace más pequeña el FID de la señal con ruido se aproxima a la transformada individual del ruido; por tanto, los cambios en el área por la aleatoriedad del ruido se incrementan y la determinación del método de Keeler resulta más afectada.

Una de las incógnitas en los resultados del método de Keeler es la diferencia en los comportamientos de las dos simulaciones. Mientras el incremento en el ruido produce sólo un aumento en el intervalo de oscilación de las  $J^*$ 's para el doble de doble; las oscilaciones en la determinación de la constante desaparece a relaciones de 3.5 para el doblete. Una de las causas de esto está quizás justificada por las diferencias en la multiplicación del ruido en el dominio del tiempo. En el caso del doblete, la multiplicación es por un término coseno y en el del doble de doble por dos. Ésta es de hecho, la única diferencia en el tratamiento de las dos señales y podría justificar los resultados. Haciendo cálculos del área absoluta de uno y dos términos coseno se encontró que la relación del área del segundo entre el primero es del orden de 0.7353 para un mismo tiempo y constantes cercanas a 1Hz (doblete) y a 4 y 5Hz (doble de doble). Estas pequeñas diferencias en el área quizás no justifican la caída abrupta del acoplamiento en el doblete. Sin embargo, en la simulación del desplazamiento de base de las señales, se encontró también que las constantes medidas desaparecían a porcentos negativos. La desaparición de la constante del doblete es total para todo el intervalo de ancho; pero para el doble de doble las mediciones de los acoplamientos reaparecen. Esto podría guiar la existencia de una relación entre el efecto en la determinación y el número de acoplamientos o términos coseno empleados; aunque asentar esta justificación requiere de pruebas adicionales. Es posible también que la justificación anterior no sea la adecuada y que las diferencias entre los resultados de las dos simulaciones se deban a errores en la programación. Para dar validez a la explicación desarrollada en este párrafo se compararon los resultados presentados en la referencia A-1; sin embargo, en ésta no se reportan resultados para relaciones menores de 7.5.

¿Cómo es la convolución de una señal cuando esta tiene ruido? ¿Por qué el aumento de la magnitud de éste tiene algún efecto en la determinación del *método de Duplicación* de  $J$ ? ¿Cómo cambia la integral del área espectral con el incremento del ruido? ¿Cómo cambia la convolución con la modificación del valor de la  $J^*$ ? ¿Existe una explicación respecto a la similitud de los resultados que se obtienen en las dos señales simuladas?

La convolución que *Duplicación* efectúa sobre una señal está expresada por la definición expuesta en el Cap II.D. Ésta dice que la integral de la multiplicación entre dos funciones que se desplazan una respecto a la otra genera, en cada desplazamiento, el valor de una nueva función que corresponde a la convolución. Esto es, la *Duplicación* entre la señal y las deltas genera un nuevo espectro con el barrido de las deltas. De esta forma, cuando una de las funciones está formada por la suma de dos es posible fraccionar la integral en dos partes. Una parte corresponde a la convolución de la señal con las funciones delta y la otra, a la del ruido. La convolución de las señales simuladas es la misma a lo largo de toda la *variación de la relación señal/ruido*. La *duplicación de la señal se logra cuando la constante ensayo se iguala a alguno de los acoplamientos por efecto de la cancelación de las réplicas intermedias* y, si ningún parámetro de la señal es variado, la cancelación es máxima en el mismo punto. En consecuencia, es la convolución del ruido la que afecta la determinación.

La multiplicación del ruido por las funciones delta produce valores distintos que se suman para dar un valor de intensidad dado. Ésta podría ser igual a cero si el número de funciones utilizado, así como el archivo de ruido, fuese muy grande; pero en este caso el número de  $\delta$  es relativamente pequeño. Las sumas de las multiplicaciones se espera produzcan ligeras desviaciones por arriba o por abajo de la magnitud del ruido. Estas desviaciones ligeras, producirán un espectro final en el que el ruido resulta muy similar al de la señal original. Así, el incremento en el ruido de la señal implica un incremento directo en el ruido del espectro convolucionado. El ruido resultante de la convolución conlleva un aumento en el área absoluta espectral que influye la determinación de la condición de área mínima. La convolución de la señal produce el mínimo en la misma condición para toda la *variación de la relación señal/ruido*. Sin

embargo, la variación en el ruido implica cambios en el área espectral que resultan en alteraciones de la determinación por el método. La variación en el ruido convolucionado es causada por varios factores.

El ruido convolucionado por un cierto valor de  $J^*$  tiene un área total que se suma a la de la señal. Cuando el valor de la constante ensayo es aumentado en  $\Delta J^*$ , la convolución del ruido se hace con ligeros cambios en las distancias entre las deltas, el archivo resultante presenta pequeños cambios y el área total del ruido es modificada. Mientras el área de la señal no cambia en nada, las modificaciones en el área espectral como consecuencia del incremento en la distancia entre las deltas,  $J^*$ , hacen que la curva de la gráfica de integral de área espectral presenta un comportamiento de zigzag y, más importante, que el mínimo que determina el acoplamiento se desplace del valor teórico.

La aleatoriedad del ruido hacen que el archivo de éste cambie y la convolución se efectúa con un archivo distinto. El incremento en la  $J^*$ ,  $\Delta J^*$ , produce distintos cambios en el área espectral y el desplazamiento del mínimo resulta a otro valor del obtenido por el ruido anterior. Sin la aleatoriedad del ruido, las mediciones de los acoplamientos para ambas señales, doblete y doble de doble, son prácticamente las mismas para todo el intervalo de relaciones señal/ruido y, aunque se encuentran desplazadas del valor teórico, cambian de valor sólo con pocas modificaciones en el ruido. Las oscilaciones de las constantes medidas por el método de Duplica se deben, entonces, a la variación del archivo de ruido que crea la simulación de la aleatoriedad experimental. De esta forma, el desplazamiento del mínimo que determina el acoplamiento es originado por la modificación del área espectral que produce el ruido y el cambio o fluctuación en el desplazamiento es debido al uso de un "nuevo" ruido.

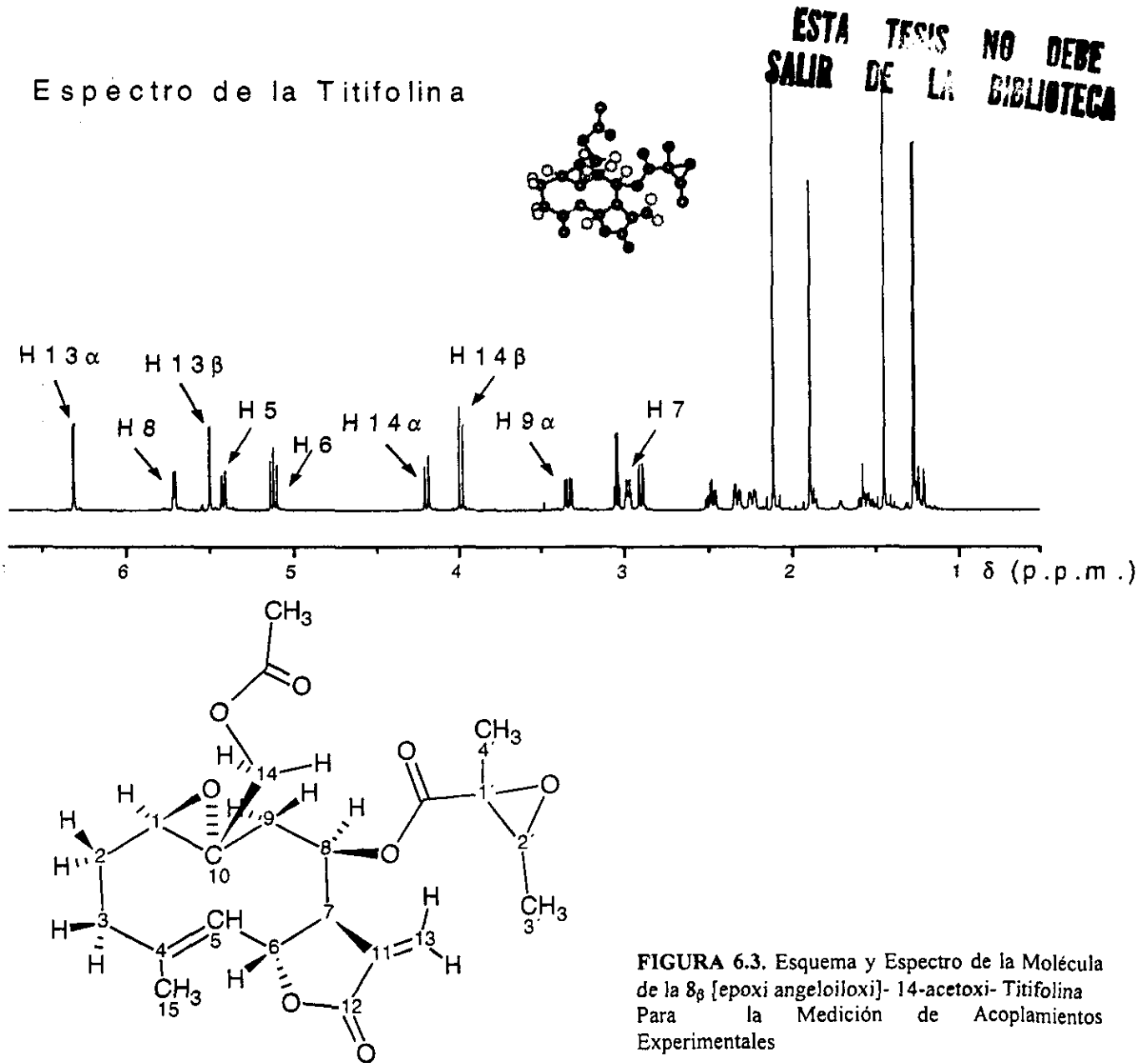
Por otro lado, el aumento en la magnitud del ruido incrementa el efecto en el área espectral, por lo que los desplazamientos de las mediciones de los valores teóricos son más grandes y las oscilaciones en las mediciones se acentúan. Con el incremento en la relación señal/ruido, las gráficas de integral de área espectral cambian sus tendencias. En ausencia de ruido, la gráfica describe una curva en la que los picos poseen el mínimo que determina el acoplamiento. En presencia del ruido, la curva además ahora es zigzagueante y el mínimo se corre. La aleatoriedad cambia el desplazamiento del mínimo. El aumento en el tamaño del ruido produce la reducción del pico y entre más se aproxime a la magnitud de la señal, el pico tiende a desvanecerse. La razón: el aumento del ruido hace que el espectro convolucionado se asemeje más al del ruido y la indefinición del área mínima se hace más notoria; esto incrementa el intervalo de valores en el que las mediciones fluctúan.

Las modificaciones en los intervalos de oscilación son muy semejantes entre ambas señales. La convolución de una señal con ruido está factorizada por la suma de la convolución de la señal y la del ruido. La convolución en el primer caso es la misma para ambas señales a lo largo de la disminución de la señal. La diferencia entre las señales radica en la duplicación del ruido. La convolución del ruido no es exactamente la misma entre distintos archivos de ruido. Sin embargo, para un archivo de ruido considerable, el efecto de la convolución en el área espectral es prácticamente el mismo para una relación señal/ruido dada. Las modificaciones del archivo de ruido producirán cambios semejantes en el área, el desplazamiento del mínimo en la integral de área se efectúa dentro de un cierto intervalo y las oscilaciones de las mediciones resultan equivalentes, sin importar a qué señal se haya sumado el ruido.

La presencia del ruido, de esta forma, altera en forma similar la determinación de los métodos de Keeler y Duplicación de  $J$ . En el dominio del tiempo, el ruido contribuye en el área negativa de la función, y en el de las frecuencias, en el área absoluta espectral. El ruido modifica las áreas y el mínimo que se asocia a la determinación de ambos métodos es desplazado. La aleatoriedad genera las oscilaciones en las mediciones y a medida que el ruido se incrementa el intervalo de fluctuación es mayor. Se puede decir entonces que con relación al efecto del ruido ambos métodos presentan comportamientos semejantes que no le atribuyen a ninguno alguna ventaja sobre el otro en el caso del doble de doble; aunque el de Duplica parece aventajar al de Keeler en la simulación del doblete.

## D-) Aplicación de los Métodos a Señales Experimentales

El estudio de las simulaciones que se muestra en los capítulos IV, V y VI desglosan y aíslan diferentes propiedades que un espectro experimental de resonancia puede poseer. La variación de las intensidades de los picos efectuada, los diferentes desplazamientos de base de la señal que se hicieron, las posibles magnitudes del ruido añadidas y el engrosamiento intencional de la señal, simulan situaciones que se alejan del modelo teórico. Al manipular por separado cada uno de estos parámetros, al jugar con ellos, permite crearse ideas sobre los comportamientos y alcances que un método puede tener al medir constantes de acoplamiento. Utilizar los métodos en señales experimentales es, por consecuencia, el paso siguiente para aplicar lo estudiado y poner a prueba la eficiencia de cada uno de ellos.





Así, se extrajeron señales de un espectro experimental  $^1\text{H}$  RMN de 500MHz de la lactona sesquiterpénica,  $\delta_\beta$  [epoxi angeloiloxi]- 14-acetoxi- Titifolina, Fig. 6.3. Se utilizaron en su mayoría dobletes y dobles de dobles que presentaban condiciones similares a las simuladas y se incluyeron también señales de mayor multiplicidad para ver el efecto en la medición de más de dos acoplamientos. La distorsión de las intensidades de los picos y el engrosamiento de la señal son las situaciones que más se presentan en las señales estudiadas. Por otro lado, en algunos casos, especialmente en multipletes complejos, fue necesario cortar por la mitad a la señal para determinar acoplamientos cercanos o más pequeños al ancho. La presencia del ruido no es importante en el espectro por lo que hacer el estudio de esta variable requiere de otros experimentos. La molécula y el espectro de la Titifolina se representa a continuación.

Número de Señal	Desplazamiento Químico (p.p.m.)	Asignación del Hidrógeno	Medición de Constantes de Acoplamiento (Hz)		
			Método de Máximos	Método de Keeler	Método de Duplicación de J
1	5.50	H13 $\beta$	3.0	3.54 <sup>a1</sup> 3.02 y 0.63 <sup>a2, \beta1</sup> 3.06 y 0.59 <sup>a2, \beta1</sup>	3.06 y 0.57
2	3.99	H14 $\beta$	11.5	11.95, 11.66 <sup>a1</sup>	11.83
3	3.34	H9 $\alpha$	15.5 y 6.5	16.10 y 5.90, 6.38, 6.33, 6.25 <sup>a2</sup>	15.62 y 6.18
4	6.31	H13 $\alpha$	3.25 y 0.5	2.9 y 1.3 <sup>a2</sup> 3.45 y 0.59 <sup>a2, \beta2</sup>	3.43 y 0.61
5	5.42	H5	10.0 y 1.0	10.24 y 1.61 <sup>a2</sup> 1.77 y 0.37 <sup>a2, \beta3, \gamma</sup> 1.77 y 0.49 <sup>a2, \beta3, \gamma</sup>	9.91, 1.68 y 0.62
6	4.20	H14 $\alpha$	11.5 y 1.0	11.94 y 1.47 <sup>a2</sup> 11.71 y 1.47 <sup>a2</sup>	11.61 y 1.37
7	5.12	H6	10.0 y 9.0	16.23, 16.39, 17 <sup>a1</sup> Nada <sup>a2</sup>	10.07 y 9.08
8	5.71	H8	6.0	8.85 y 5.31, 5.21 <sup>a1</sup> 4.5 y 1.3 <sup>a2</sup> 7.4 y 2.1 <sup>a2</sup> 1.1 y 2.2 <sup>a2, \beta4, \gamma</sup> , 1.26 y 2.04 <sup>a2, \beta4, \gamma</sup> , 1.26 y 1.89 <sup>a2, \beta4, \gamma</sup> Nada <sup>a3, \delta1</sup>	6.09, 1.30 y 1.16
9	2.98	H7	9.1, 3.0, 3.5 y 1.1	17.71, 18.51 <sup>a1</sup> Nada <sup>a3, \delta</sup> Nada <sup>a4, \beta5, \delta</sup>	9.07 y 3.18 1.18 y 1.06 <sup>\gamma</sup>

<sup>a1, a2, a3 y a4</sup> Los números 1, 2, 3 o 4 corresponden al número de acoplamientos que determina el programa del método de Keeler.

<sup>\beta</sup> El barrido de las constantes se hace reduciendo el intervalo de búsqueda. <sup>\beta1 y \beta2</sup> La  $J_1$  se barrió entre 0 y 1Hz y la  $J_2$  entre 2 y 4Hz. <sup>\beta3, \beta4</sup> Ambas  $J$ 's se barrieron entre 0 y 3Hz. <sup>\beta5</sup> Las  $J$ 's se variaron entre 9 a 10, 3 a 4, 2.5 a 3.5 y 0 a 1Hz.

<sup>\gamma</sup> La medición se efectuó con la mitad de la señal, tomada por el centro de simetría.

<sup>\delta</sup> La precisión de la constante es de décimas. En las demás mediciones del método de Keeler la precisión es de centésimas. <sup>\delta1</sup> Único valor tomado con las dos precisiones

**TABLA 6.1.** Determinación de Acoplamientos que Pertencen a las Señales Experimentales de la  $\delta_\beta$  [epoxi angeloiloxi]- 14-acetoxi- Titifolina

Del espectro, se eligieron en total nueve señales que corresponden a los hidrógenos de los carbonos 5, 6, 7, 8, 9, 13 y 14. Por su colocación en la molécula, algunos de estos hidrógenos presentan acoplamientos con sus vecinos distantes; lo que dio resultados interesantes. Las señales constan de dos dobletes, cuatro dobles de dobles, un triplete, y dos multipletes que consisten en un doblete y un doble de

doble tripleteados. De estas señales, la 1 y 3 tienen acoplamientos bien definidos y relaciones de intensidad homogéneas por lo que funcionan como estándares de medición. Las otras señales presentan efectos de asimetría y traslapamiento de picos. La forma del doblete, señal 2, está bien definida y las relaciones de intensidad son del orden de uno a punto siete. El doble de doble de la señal 4, parece un doblete, pues la constante menor es del orden del acoplamiento. Las señales 5 y 6 también son dobles de dobles con la constante más pequeña cercana al ancho, pero en estos casos existen disparidades en las intensidades. La forma de la señal 5 presenta un engrosamiento particular. El último doble de doble, señal 7, es prácticamente un triplete que resulta de la aproximación de las constantes y las dos últimas señales, 8 y 9, al menos, tres acoplamientos.

A todas las señales anteriores se les determinó las constantes por los tres métodos Máximos, Keeler y Duplica; para obtener los resultados que se muestran en la tabla 6.1. Algunas mediciones se efectuaron bajo condiciones especiales como el corte previo a la medición de la señal y éstas se especifican en la tabla. Para el método de Keeler además, se reportan el número de acoplamientos que mide el programa y si los intervalos de barrido para las constantes ensayo son reducidos. Esto último con el objeto de que encajen en los valores esperados o, en el caso de las últimas dos señales, debido a la necesidad de disminuir el tiempo de ejecución. De hecho, la precisión del método, PM, para el programa de cuatro constantes, sólo fue del orden de décimas de punto debido a que la medición de cuatro J's con una precisión de las centésimas implica un tiempo demasiado largo.

Método	Acoplamiento $J_{(H_A, H_B)}$ Según la Señal del Protón (Hz)							
	H13 $\beta$	H13 $\alpha$	H13 $\beta$	H7	H14 $\beta$	H14 $\alpha$	H9 $\alpha$	H8
	Señal 1	Señal 4	Señal 1	Señal 9	Señal 2	Señal 6	Señal 3	Señal 8
Máximos	Nada	0.5	3.0	3.0	11.5	11.5	6.5	6.0
Keeler	0.63, 0.59	0.59	3.02, 3.06	Nada	11.95, 11.66	11.94, 11.71	5.90, 6.38, 6.33, 6.25	Nada
Duplica	0.57	0.61	3.06	3.18	11.83	11.61	6.18	6.09

Método	Acoplamiento entre Dos Protones Según la Señal (Hz)							
	H13 $\alpha$	H7	H5	H6	H6	H7	H8	H7
	Señal 4	Señal 9	Señal 5	Señal 7	Señal 7	Señal 9	Señal 8	Señal 9
Máximos	3.25	3.5	10.0	10.0	9.0	9.1	Nada	1.1
Keeler	3.43	Nada	10.24	Nada	Nada	Nada	1.10, 1.26	Nada
Duplica	3.42	Nada	9.91	10.07	9.08	9.07	1.16	1.18

**TABLA 6.2.** Comparación entre las Mediciones de una Constante que Pertenece a las Señales de los dos Protones Acoplados.

Como parte importante de los resultados está el grado de correlación que existe entre las mediciones de una constante que se efectúa en las distintas señales de los dos hidrógenos acoplados. En teoría ambas mediciones deben ser las mismas. El acoplamiento que tiene un protón con otro debe ser el mismo en las señales de ambos núcleos; sino no puede asegurarse la existencia de la influencia magnética. Por esto, la equidad en los valores medidos del acoplamiento en una y otra señal, ilustra la capacidad del método. Algunas de las señales que se utilizaron, permiten ver la correlación entre los acoplamientos medidos por los tres métodos. De acuerdo a la estructura molecular de la Titifolina, se tienen ocho constantes asociadas a dos hidrógenos que pertenecen a las nueve señales escogidas. El protón H13 $\beta$  de la

señal 1 se encuentra acoplado con los protones H7 y H13 $\alpha$  de las señales 9 y 4. Los H14 $\alpha$  y H14 $\beta$  de las señales 6 y 2 tienen sus espines nucleares relacionados magnéticamente. Por otro lado, los protones H6, H13 $\alpha$  y H8, de las señales 7, 4 y 8, están ligados con el H7, de la señal 9. Y de la misma forma, los protones H9 $\alpha$  y H8, de las señales 3 y 8, y los núcleos H5 y H6, de las 5 y 7, presentan un mismo acoplamiento. La sola observación de la determinación que hacen los tres métodos, es contundente.

## E-) Análisis de la Medición de Acoplamientos Experimentales

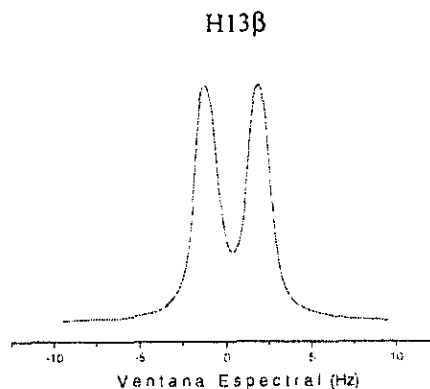
El éxito de los acoplamientos medidos a señales experimentales no se establece por comparación con valores teóricos. La veracidad de éstos, sin embargo, está sustentada en el estudio de la simulación y puede verificarse además por la relación que existe entre las mediciones registradas por dos o los tres métodos y por la correlación entre las mediciones de un acoplamiento que pertenece a las señales de dos protones. La determinación de las constantes de las señales experimentales produce conclusiones interesantes sobre los métodos y abre algunas incógnitas.

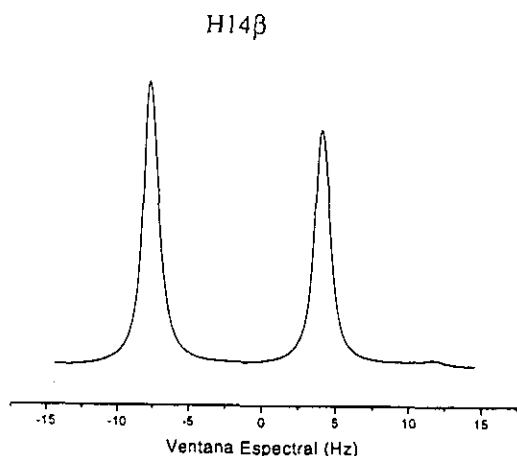
No dejan de sorprender las diferencias entre los resultados que proporciona el método de Keeler según el tipo de programa utilizado. O la proximidad entre las mediciones de los tres métodos en algunas señales, en las que resalta la cercanía entre los resultados de Keeler y Duplica. Por otro lado, está la incapacidad del Método de Máximos para medir acoplamientos apenas perceptibles y la de Keeler cuando hay dos acoplamientos semejantes en la señal. Por último, se tiene que Keeler y Duplica realizan mediciones que ni siquiera se esperaban.

El doblete de la *señal 1*, tiene picos bien definidos y pertenece al protón H13 $\beta$ . El ancho es menor al acoplamiento y las intensidades son prácticamente las mismas. Según el estudio realizado en la simulación del doblete, los tres métodos pueden determinar la constante de manera adecuada bajo estas condiciones. De hecho, las mediciones por Máximos, Keeler, y Duplica son muy próximas entre sí. Lo cual deja ver que la constante real es igual a alguno de estos valores y el de 3.06Hz es quizás el más adecuado

Una de las peculiaridades de esta señal es la aparición de una segunda constante. Los métodos de Keeler y Duplica establecen los valores de 0.63 ó 0.59Hz, según el primero método, y de 0.57Hz, según el segundo. La diferencia entre estos valores es mínima. Podría pensarse que este acoplamiento es un error en la medición; sin embargo, esta misma constante aparece en otra señal. El acoplamiento del H13 $\beta$  con el H13 $\alpha$  se presenta en la señal de este último protón, señal 4, y en ésta los tres métodos confirman su valor: 0.5, 0.59 y 0.61Hz para Máximos, Keeler y Duplica.

Es importante ver, que la medición con el programa de Keeler para una constante proporciona un valor de 3.54Hz. Este podría interpretarse como correcto; ya que en la simulación 1:X, el método presentó una amplia ventaja sobre los otros dos. Sin embargo, la detección de dos acoplamientos por Duplica, orientó el uso del programa J1J2keeler.c para dos constantes. Los valores anteriores detectados aseguran la existencia y veracidad de la medición y prueban que los métodos de Keeler y Duplica pueden medir acoplamientos menores al ancho en señales experimentales. Aunque, la desventaja del método de Keeler radica en la necesidad de conocer previamente el número de constantes insertas en la señal.

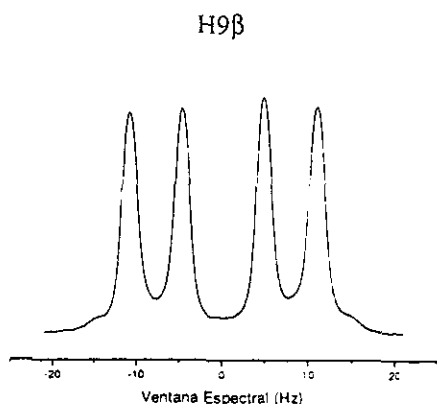




La señal 2 pertenece a la frecuencia de resonancia del protón  $H14\beta$  y es un doblete por el acoplamiento con el  $H14\alpha$ . Los picos, al igual que la señal anterior, están bien definidos y el ancho es mucho menor al de la constante; aunque existe disparidad en las intensidades aproximada a una relación 1:0.8. Esta señal no debe presentar problemas para los métodos; ya que en la simulación del doblete con esta relación de intensidades y a un orden de ancho equivalente, todos proporcionan el valor teórico. La constante medida es de 11.5Hz, en el caso de Máximos, de 11.92 ó 11.66, en el de Keeler, y de 11.83Hz, para Duplica. La diferencia entre los valores llega a ser 0.4Hz en algunos casos, la cual no es muy grande. Las tendencias en el valor las marcan los métodos de Máximos y Duplica y cada una de éstas es apoyada por el método de Keeler. Al comparar la medición de

$J(H14\beta, H14\alpha)$  que se obtiene en la señal 6, se observa que las mediciones de los métodos de Máximos y Keeler son muy semejantes entre ambas señales; mientras las de Duplica presentan diferencias. La señal 6 presenta condiciones adecuadas para la medición pues el ancho es menor al acoplamiento.

Los resultados de la simulación del doblete 1:X, figura 4.4, muestra para la simulación del doblete 1:0.7, equivalente a la de la señal 2, que el método de Keeler presenta una CM de 5, el de Duplica de 2, y el de Máximos de 1. Esto indica que las mediciones de Keeler son mejores a las de Duplica y las de Duplica a las de Máximos. Por otro lado, en la gráfica de anchos límites de medición del doble de doble 1:1:X:X, Fig. 5.6, se simula la situación de la señal 6. Según esta gráfica, los anchos límites de medición para la constante mayor,  $J_2^*$ , en la relación 1:1:0.8:0.8 son más grandes para el método de Duplica, el cual aventaja al método de Keeler y Máximos cuando la relación es mayor e igual a 1:1:0.75:0.75. Estos resultados apoyarían la veracidad de los valores de Keeler y Duplica y restarían prioridad al de Máximos. La constante debe estar entre los 11.60 y 11.95Hz

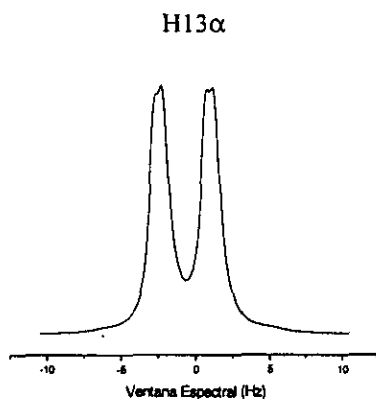


El doble de doble de la señal 3 corresponde al protón  $9\alpha$  que se acopla con el  $H9\beta$  y el  $H8$ . Este último también en posición alfa. La resolución de la señal es buena y las intensidades casi homogéneas. Según los anchos límites reportados en el capítulo IV se esperan, por tanto, que las mediciones de los tres métodos no tengan problemas. El acoplamiento del  $H9\alpha$  con el  $H9\beta$  esta asignado a la constante mayor y el que hay con el  $H8$  a la menor. Las mediciones de la constante más grande coinciden entre Máximos y Duplica y difieren a la de Keeler en más de medio Hertz. Los anchos límites en la simulación de asimetría, Fig. 4.5, muestran que para una relación de intensidades prácticamente iguales y a un ancho de menos de un quinto del valor de la constante, la medición de  $J_2^*$  por los tres métodos es correcta. Sin

embargo, la similitud en la medición por Máximos y Duplica apuntan a que el valor correcto es el de Duplicación.

La constante pequeña presenta ligeras diferencias entre los métodos de Máximos y Duplica y, por otro lado, Keeler proporciona valores simultáneos típicos de su comportamiento. Los resultados de las simulaciones muestran que los valores simultáneos de Keeler oscilan alrededor del valor teórico; por lo que se espera que la  $J$  real este cerca del promedio, es decir, de 6.21Hz. Determinar qué valor es más

preciso no es obvio. Sin embargo, la constante  $J(H9\alpha, H8)$  también se presenta en la señal 8; pero en este multiplete, la constante es medida sólo por Máximos y Duplica. Los valores que Duplica mide en las dos señales son más próximos entre sí que los de Máximos y, por tanto, se presumen los más acertados. Además, el hecho de que los mínimos simultáneos oscilen alrededor del promedio, en este caso 6.21Hz, apoya la precisión de Duplica.



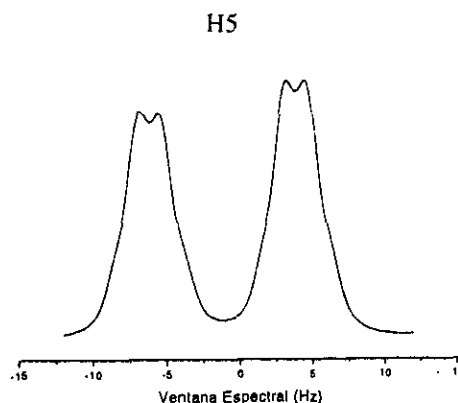
El siguiente doble de doble, *señal 4*, presenta retos para la medición de la constante menor; pues se encuentra casi escondida por el ancho de la señal. Por el otro lado, el acoplamiento mayor se espera no presente problemas para ningún método; pues las intensidades son casi las mismas. El  $H13\alpha$  es el que genera esta señal y la constante pequeña es debida a la interacción con el  $H13\beta$ . La veracidad en los resultados de esta  $J^*$  se confirma con los de la señal 1, en la que las mediciones de los tres métodos son muy semejantes en ambas señales, por lo que el acoplamiento real debe ser muy próximo a los 0.6Hz.

La otra constante resulta del acoplamiento con el H7 y las mediciones también son prácticamente iguales para Keeler y Duplica, 3.45 y 3.43Hz. La de Máximos es un poco menor, 3.25Hz. Al tomar como base los resultados obtenidos de las simulaciones 1:X:1:X y 1:1:X:X, se ve que, cuando la intensidad X va de 1 hasta 0.9, las capacidades de medición más grandes son las del método de Duplica. Aún más, el ancho límite del método de Máximos está entre 1.7 y 1.5Hz para la constante mayor  $J_2^*$  de 5Hz. Esto indica que este método es susceptible de cometer errores; pues el ancho de la señal 4 es del orden de la mitad del acoplamiento (1.5Hz). Por otro lado, la constante  $J(H13\alpha, H7)$  también se determina en la señal 9; pero en el caso de Keeler y Duplica no se obtiene ningún resultado. En el primero por la presencia de dos constantes similares del H7 con los  $H13\alpha$  y  $H13\beta$ , y en el segundo posiblemente por traslapes en la gráfica de integral espectral con submínimos y/o subarmónicos. Las mediciones de Máximos son distintas entre ambas señales. Por lo anterior, la medición de la constante debe ser del orden de los 3.4Hz, según los resultados de Keeler y Duplica.

Los dobles de dobles de las señales 5 y 6 presentan condiciones muy similares. Ambas señales tienen una constante pequeña del orden del ancho y una relación de intensidades de los picos iguales. Éstas se encuentran alrededor de 0.8:0.8:1:1 y 0.8:0.8:1:0.95, y coinciden con el estudio de la medición de la constante mayor en la simulación 1:1:X:X del capítulo IV.

El doble de doble de la *señal 5* es el resultado de las frecuencias de resonancia del *protón 5* que además presenta resultados inesperados. Máximos determina los acoplamientos de 10.0 y 1.0Hz; mientras Duplicación de J proporciona una constante adicional. Una primera  $J^*$  de 9.91Hz; una segunda constante de 1.68Hz; más una tercera de 0.62Hz. Este último acoplamiento es menor al ancho de la señal. El método de Keeler, por otro lado, proporciona las  $J^*$  de 10.24 y 1.61Hz con el programa para dos constantes y un barrido de  $J^*$  de 0 a 10Hz. Sin embargo, al fragmentar la señal en dos y forzar los intervalos de medición entre 0 y 3.00Hz, se obtiene los valores de 1.77 y 0.37 o 0.49Hz.

Así, las determinaciones de la constante mayor son prácticamente las mismas para los tres

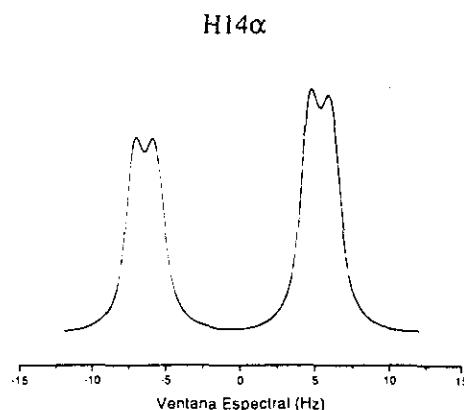


métodos. Si se considera el acoplamiento de 10Hz, la diferencia mayor es apenas del +2.5%. Las condiciones de ancho, alrededor de 1.5Hz, y la diferencia de intensidades no presentaron dificultades para los métodos en la simulación 1:1:X:X. Por otro lado, en la señal 7 que pertenece al H6, se obtuvieron datos de esta constante por Máximos y Duplica; los cuales son más próximos entre sí: 10.0 y 10.07Hz; por tanto, la constante debe estar alrededor de estos valores.

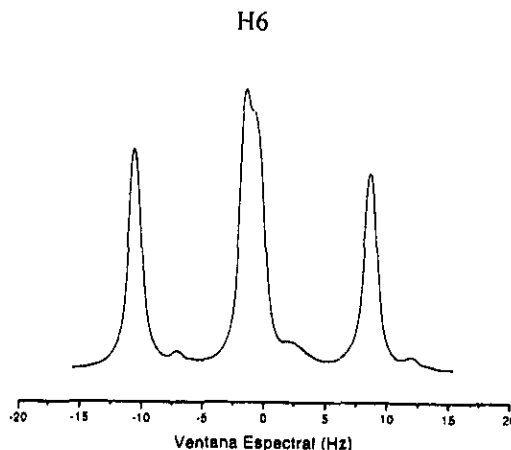
Los valores de las otras dos constantes e incluso la existencia de una de éstas necesita analizarse más a fondo. Una de las preguntas es cómo el programa de Keeler para dos J's determinó con cierta precisión las dos constantes mayores si existe un tercer acoplamiento. Si el programa de Keeler para dos J's estuviese en lo correcto quizás el tercer acoplamiento no exista. Para corroborar esto podría aplicarse el programa de J3, lo que no se llevó a cabo; sin embargo, es posible también que el valor de 10.24Hz se deba a la suma con la J más chica. En la estructura de la Titifolina se ve que el H5 se encuentra a tres enlaces de distancia del protón 6 y a cuatro de los H3 $\alpha$ , H3 $\beta$  y 15. El hecho de que el hidrógeno 5 se encuentre en una estructura planar y que exista además un doble enlace, hacen posible el acoplamiento del H5 con los hidrógenos 3 y 15. Al hacer el análisis del espectro se obtiene que la señal de los hidrógenos 15 presenta también el acoplamiento cercano a 1.5Hz y, por tanto, la medición de Duplicación de J debe existir. La constante con los protones 3 $\alpha$  y 3 $\beta$  también es probable que exista; pero sólo uno de ellos presenta el valor de 0.62Hz. El otro acoplamiento debe ser mucho menor. Un buen espectroscopista de resonancia puede darse cuenta por la forma de la señal, por el ancho considerable de los picos, que ésta no es un doble de doble; sino que en el interior de los picos se encuentran más constantes. Esto y lo anterior definirían a la señal como un doblete cuatrupleteado, no un doble de doble.

Para el doble de doble de la señal 6, la constante más grande es mayor al ancho y el pico izquierdo es de intensidad menor al derecho. El protón que genera esta señal es el H14 $\alpha$  y por su cercanía en la molécula puede presentar acoplamiento con H14 $\beta$ , H9 $\alpha$ , H9 $\beta$  y H1. Según las mediciones efectuadas los acoplamientos son 11.5 y 1.0Hz, para Máximos, 11.94 ó 11.71 y 1.47Hz, para Keeler, y, 11.61 y 1.37Hz, para Duplica. La constante mayor es causada por el protón geminal H14 $\beta$  y la pequeña por alguno de los otros hidrógenos. De acuerdo al análisis de las señales de estos protones, el H9 $\alpha$  presenta también un acoplamiento pequeño, no así el H1 o el 9 $\beta$ . Esto indica la existencia de un acoplamiento a cuatro enlaces de distancia entre los protones 14 y 9 $\alpha$ .

La señal 2 también posee el acoplamiento cercano a once y en esa se discute sobre el grado de precisión de los valores obtenidos. Por otro lado, el segundo acoplamiento, difícil de extraer por el traslape de los picos, presenta diferencias entre las mediciones. Estas disparidades son de magnitud semejante a las de otras constantes; pero, por el tamaño de la J, las diferencias implican una importante imprecisión en la determinación. Con respecto al estudio de la simulación 1:1:X:X bajo condiciones similares, los métodos muestran distintos alcances. Las CM de los métodos son dispares para la J<sub>2</sub>\* en la relación 1:1:0.8:0.8: de 0.28, 0.50 y 0.95 para Máximos, Keeler y Duplica. Ya que el ancho del espectro es cercano al Hertz y medio y la relación entre la constante y el ancho es próxima a uno, la medición con mayor precisión debe ser la de Duplica. El resultado de Keeler se supondría menos preciso; pero la determinación da sólo dos mínimos simultáneos y, en el caso de la simulación del doble de doble, la dispersión de estos valores era menor al  $\pm 10\%$  de la constante teórica. Aún más, la diferencia entre las determinaciones de Keeler y Duplica es de 0.1Hz; lo que representa el +7% de la J medida. De esta forma, la constante debe estar entre estas dos determinaciones y, probablemente, más próxima a 1.37Hz.



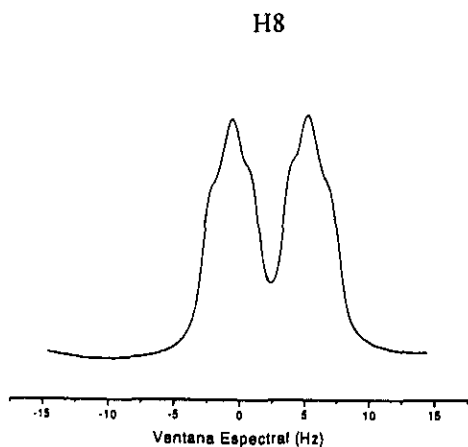
El último doble de doble, *la señal 7*, forma un triplete con relación de intensidades próxima a 1:2:1 según los coeficientes de la serie binomial. La señal de esta frecuencia corresponde al *protón H6* acoplado con dos núcleos. Los protones 5 y 7, con estructura, posiciones y enlaces diferentes, son los que pueden acoplarse al H6 y el acoplamiento debe ser casi el mismo. Según Máximos las constantes son 10.0 y 9.0Hz, que son cercanas a los valores obtenidos por Duplicación de J, 10.07 y 9.08Hz. Por otro lado, el método de Keeler presenta dificultades en la medición; pues al usar el programa para una constante se obtienen tres valores próximos y al emplear el de dos J's, no se obtiene resultado alguno.



La veracidad de las mediciones es prácticamente un hecho y se apoya en otros resultados.

Según la simulación del doble de doble, Cap. IV, las condiciones de ancho e intensidad de esta señal no producen dificultad alguna para los tres métodos y, por otra parte, estos dos acoplamientos se determinaron en las señales 5 y 9. La primera señal es la del H5 y en ésta se estableció que la J era cercana a los 10Hz. La segunda señal, 9, es la del H7 y sólo Máximos y Duplica obtienen algún dato: 9.1Hz y 9.07Hz respectivamente. Estos últimos valores son muy parecidos a los obtenidos por Duplicación en la señal 7, por lo que los 9.08Hz parecen ser una buena medición del valor real.

La ausencia en la determinación de Keeler se justifica en la referencia A-1: Keeler no puede detectar los acoplamientos de una señal si algunos de ellos son similares entre sí (pp. 49-50). Esto se debe a que los cosenos del FID se aproximan a un término cuadrático que anula las áreas negativas de la función; por lo que cualquier condición en la que  $J_1^* \cong J_2^*$  produce un mínimo en la gráfica de Áreas Negativas FID. Esta situación abre un conjunto amplio de soluciones; lo que resulta una de las desventajas más importantes del método. Una de las preguntas que surgen es ¿qué grado de semejanza deben tener dos constantes para que el método de Keeler falle? Quizás la respuesta no resulte tan simple pues la diferencia en los dos acoplamientos de esta señal es del orden de 1Hz; la misma que existe entre las constantes del doble de doble simulado.



Una de las señales con menor definición en los acoplamientos y por ende, con mayores dificultades para la determinación, es la *señal 8* del *protón H8*. Esta parece un doblete tripleteado mal delineado, donde el ancho es tal que sólo puede verse una constante con claridad. Sin embargo, los picos de esta señal no describen una Lorentziana, por lo que se espera algún acoplamiento escondido. A pesar de esto, el método de Máximos no puede obtener más que la distancia que hay entre las puntas de los picos, que es 6.0Hz e, inclusive, el método de Keeler tiene problemas para medir los acoplamientos. Sólo el método de Duplica logra hacer la determinación; dando tres constantes de valores 6.09, 1.30 y 1.16Hz.

Puede dudarse la presencia de tres acoplamientos; pero existen evidencias que apoyan lo contrario. En la molécula de la lactona se ve que el protón 8 se encuentra a tres enlaces de distancia de los hidrógenos 9 $\alpha$ , 9 $\beta$  y 7. Debido a la poca movilidad de la molécula, las dos primeras constantes deben ser distintas. Además, dos de los acoplamientos son simultáneos de las señales 3 y 9. Por último, la incapacidad del método de Keeler para medir tres

constantes supone la proximidad entre algunos dos acoplamientos de la señal.

El protón  $9\alpha$  de la señal 3 genera el acoplamiento de 6.09Hz con el protón 8 y en el apartado de esa señal se hace referencia sobre su precisión. El protón  $9\beta$  produce el valor de 1.30Hz y es difícil asegurar su precisión. Se puede decir, sin embargo, que este acoplamiento es menor al que existe con el  $H9\alpha$  por el ángulo que existe entre los protones. Para el modelo de Karplus, el acoplamiento tiende al máximo cuando el ángulo es cercano a  $\pi$  o  $2\pi$  y tiende al mínimo si es próximo a  $\pi/2$  o  $3\pi/2$ . La rigidez de la molécula fija prácticamente la posición de los núcleos y en el primer caso el ángulo diedro entre los protones es casi nulo; mientras en el segundo, se aproxima a  $90^\circ$ . Esto explica la tendencia de los valores. La última constante de 1.16Hz se debe al H7 y en la señal 9 de este núcleo, se reportan los valores de 1.1Hz, para Máximos y de 1.18Hz, para Duplica. La cercanía entre las mediciones de Duplica en ambas señales, hacen pensar que la constante se encuentra entre estos valores, 1.17Hz.

El *protón H7* es uno de los núcleos con más acoplamientos. A pesar del ancho, la *señal 9* deja ver a simple vista la existencia de tres acoplamientos. De hecho, el protón 7 tiene varios hidrógenos vecinos con los cuales puede acoplarse. A tres enlaces de distancia, se localizan los H8 y H6 y a cuatro, los  $H13\alpha$  y  $\beta$ . Los métodos determinaron algunas de estas constantes. Y aún más, las señales de todos estos protones, presentan, efectivamente, el acoplamiento con el H7. Esto guía la medición por Máximos y a partir de ésta se establecen los valores de 9.1, 3.5, 3.0 y 1.1Hz; sin embargo, la medición directa de las distancias de los picos y el cálculo de los promedios dan un sólo valor para las dos constantes de 3.214Hz. El

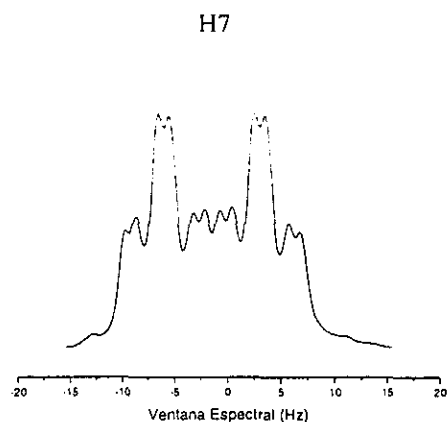
método de Keeler, en cambio, no proporciona ningún acoplamiento cuando se emplea el programa de cuatro constantes. La precisión del método en este caso era apenas del orden de las décimas (0.1) y la medición se hizo forzando los intervalos de barrido. Esta situación pone en duda la capacidad del método; pero reafirma la presencia de dos acoplamientos similares en la señal.

Las mediciones que Máximos hace de las constantes que el protón 7 tiene con los otros hidrógenos, son distintas entre sí. La diferencia entre los resultados de ambas señales es de 0.0, 0.25 y 0.4Hz en el caso de los acoplamientos con  $H13\beta$ ,  $H13\alpha$  y H6. El método no puede medir la constante en la señal del protón 8 debido a que el traslape de los picos es importante.

Respecto a la medición hecha por Duplica, ésta deja algunas incógnitas. El barrido de toda la señal proporciona los acoplamientos de 9.07 y 3.18Hz y al efectuar la determinación con una de las mitades se obtiene además 1.18Hz. La primera constante es generada por el acoplamiento con el H6 y en el valor obtenido en la señal 7 sólo difiere por una centésima de Hertz. Los 3.18Hz corresponden a la  $J(H13\beta, H7)$  y la disparidad con el otro dato medido es de 0.12Hz. La última J se debe a la interacción con el protón H7 y la diferencia entre las determinaciones es apenas de 0.02Hz. Para el acoplamiento con el  $H13\alpha$  no se obtiene ningún mínimo. Dicho acoplamiento, por el contrario, sí aparece en la señal del protón trece alfa y su valor es de 3.42Hz.

De esta forma, la existencia de los cuatro acoplamientos está bien fundamentada por su presencia en las señales de los protones con los que interacciona el H7. La medición de las constantes por el método de Duplica, menos la del  $H13\alpha$ , es la más precisa; ya que no detecta este último acoplamiento. Esto último puede deberse a traslapes en la integral de áreas espectrales del mínimo de las constantes con submínimos y/o subarmónicos de la J mayor o de otros submínimos.

Un hecho importante de este análisis es el que expresa la Tabla 2. Todos los protones estudiados, todas las señales, poseen un acoplamiento compartido. La congruencia en la medición de un





acoplamiento que aparece en dos señales es distinta entre los métodos y, de esta forma, la capacidad de los métodos se perfila distinta. Máximos determina 16 valores de los 18. Seis pares de acoplamientos son obtenidos, tres coinciden exactamente, uno tiene una diferencia de 0.25Hz entre las mediciones y el otro de 0.5Hz. En general todos estos acoplamientos son grandes comparados con el ancho de la señal, exceptuando el de J(H13 $\beta$ ,H7). El método de Keeler detecta 12 acoplamientos del total, y esto se debe a que las constantes pertenecen a señales en las que existen dos acoplamientos similares. Por esa causa sólo dos pares de constantes son completados. La similitud entre estos valores, por el otro lado, es alta. Por último, Duplica detecta todos los acoplamientos menos uno, lo que hace que un par quede incompleto. La precisión entre los valores de un mismo par es la más alta: la diferencia más grande entre los datos es de 0.22Hz y la más chica de sólo 0.01Hz.

De la aplicación de los métodos a señales experimentales se pueden concluir varios aspectos. Los resultados obtenidos para las señales simuladas sirven como guía para determinar el alcance o confiabilidad de los métodos. Keeler y Duplica miden aún constantes escondidas por el ancho de la señal cuando Máximos ya no puede. Keeler tiene algunos problemas en su aplicación; pues se necesita un conocimiento previo del número de constantes. En algunos casos esto puede causar errores en la interpretación de los resultados. Además, el tiempo de ejecución del método de Keeler aumenta con el número de acoplamientos a determinar, pudiendo alcanzar varios minutos, más de diez. Además, la presencia de constantes similares en la señal anula la capacidad de medición del Keeler; por lo que no puede aplicarse a tripletes, cuatrupletes, etc., por lo que se requiere determinar el grado de semejanza entre los acoplamientos que afecta la medición. Por la correlación que existe entre las determinaciones de un mismo acoplamiento que pertenece a dos señales, los métodos presentan distintos resultados. El método de Máximos presenta algunas dificultades, el de Keeler demuestra tener varias complicaciones que necesitan probarse más ampliamente y el método de Duplica prueba tener un alto de congruencia y capacidad.

# Sinónimos y Abreviaturas

J	Constante de Acoplamiento
$J_1$ y $J_2$	Constantes del Doble de Doble
$J^*$	Constante Ensayo. Acoplamiento Medido
$J^*_{1}$ y $J^*_{2}$	Medición de las Constantes de Doble de Doble
1:X	Variación de la Relación de Intensidades del Doble de Doble
1:X:1:X y 1:1:X:X	Relación de Intensidades del Doble de Doble
FID	Decaimiento de Inducción Libre
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TF	Transformada de Fourier
TFI	Transformada de Fourier Inversa
SW	Ventana Espectral
RD	Resolución Digital precisión que el método reporta
PM	Precisión en la Medición del Método
CM	Capacidad del Método. Ancho Límite/ J Teórica.
$d_1$	Distancia entre el 1 <sup>er</sup> y 2 <sup>do</sup> Pico del Doble de Doble
$d_2$	Distancia entre el 2 <sup>do</sup> y 3 <sup>er</sup> Pico del Doble de Doble
$d_3$	Distancia entre el 3 <sup>er</sup> y 4 <sup>to</sup> Pico del Doble de Doble

## AGRADECIMIENTOS

A mi madre y a mi padre, los seres que más quiero en el mundo. A mis hermanos que, aunque no parezca, los quiero mucho. A mis gatos, sin los cuales no podría vivir. A mi abuela, la persona más sabia y paciente de mi casa. A los que me han amado y me han ayudado a ser una mejor persona. A mis amigos. A los que me han acompañado en mi camino. A mis innumerables maestros, a los buenos y a los malos; pero sobre todo a los que me han enseñado una luz en el camino. A los hijos que no nacieron y a los gatos que los suplantaron. A los que me dieron su tiempo y su corazón. A los que me hicieron sentir feliz de estar viva. A los que soñaron conmigo y sin mí. A los que mantienen la sabiduría y espiritualidad de esta hermosa universidad. A los que luchan por hacer de éste un mejor mundo. A la Tierra. A las plantas y animales. Al Sol, al Viento y al Mar; pero sobre todo a la Luna.

# SIMULACIÓN DE SEÑALES

## APÉNDICE A

### ARCHIVOS DE ENTRADA

#### PARA

*(Usado en la Simulación de Señales en los Subprogramas  
Abs6.c (M. Duplicación de J) y Abskeeler.c (M. de Keeler))*

25.0		at	<i>(Tiempo de Adquisición)</i>
4		nf	<i>(Número de Frecuencias)</i>
1.5		Ancho	<i>(Ancho de la Señal)</i>
1		frq	<i>(Factor para Sumar Espectros)</i>
0		J	<i>(Valores de las Constantes de Acoplamiento)</i>
0			
0	<i>(Intensidad Relativa)</i>		
0			
-4.5	1.0	aa	<i>(Intensidad Relativa del Pico 1 del Doble de Doble)</i>
-.5	1.0	cc	<i>(Intensidad del Pico 2)</i>
+.5	1.0	ee	<i>(Intensidad del Pico 3)</i>
4.5	1.0	dd	<i>(Intensidad del Pico 4)</i>
-25		Porciento Base	<i>(Desplazamiento de Base)</i>

*(Intensidades para la simulación del Doblete)*

-0.5	1.0	aa	
0.5	0.5	dd	

#### JARRAYPAR

*(Usado en la Simulación de Señales en los Subprogramas Abs6.c (M. Duplicación de J))*

-50	lf	<i>(Frecuencia Izquierda de Barrido para la Duplicación)</i>
50	rf	<i>(Frecuencia Derecha de Barrido para la Duplicación)</i>
0.5	Jmin	<i>(Valor Menor de J* para el Barrido de la Convolución.)</i>
1.5	Jmax	<i>(Valor Mayor de J* para el Barrido. Ejemplo para el Doblete)</i>
200	jsteps	<i>(División del Intervalo de Valores de J* para el Barrido)</i>
16	n	<i>(Número de Funciones Delta a Usar en la Duplicación)</i>
phasefile-mBr	infilename	<i>(Archivo de Entrada (prescindible))</i>
strarr	outfilename	<i>(Archivo de Salida.)</i>
sum	sumfilename	<i>(Gráfica de Integral Espectral vs J*)</i>
400	inru	<i>(Intervalo para medir el ruido espectral)</i>
100	ru	<i>(Relación Señal-Ruido.)</i>

#### KEELERJARRAY

*(Usado en la Simulación de Señales en los Subprogramas Abskeeler.c (M. de Keeler))*

-50	lf	<i>(Frecuencia Izquierda de Barrido para la Duplicación)</i>
50	rf	<i>(Frecuencia Derecha de Barrido para la Duplicación)</i>
phasefile-mBr	infilename	<i>(Archivo de Entrada. Prescindible)</i>
strarr	outfilename	<i>(Archivo de Salida.)</i>
sum	sumfilename	<i>(Gráfica de Integral Espectral vs J*)</i>
400	inru	<i>(Intervalo para medir el ruido espectral)</i>
100	senal/ruido	<i>(Relación Señal-Ruido.)</i>

# APÉNDICE No. 1

```

/*
* SUBROUTINA ABS6.C. (Nov. de 1995)
* Modificación del programa abs4.c. Se especifican las modificaciones en el algoritmo.
* Desarrollada para los métodos de Máximos y de Duplicación de J en el Dominio de las Frecuencias.
* El archivo "para" proporciona algunos parámetros para la simulación de la señal.
* Crea el FID de la señal.
* Determina y modifica las intensidades de los picos. Para esto es necesario que los picos se
* introduzcan como señales independientes de frecuencia propia
* Efectúa el desplazamiento de la señal en un porcentaje relativo a la intensidad más grande.
* Se compila junto con duplirui.c y fft.c para aplicar los métodos de Máximos y de Duplica.
*

                                     /**** Librerías de Uso ****/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp

void
abs6(data, Np, sw, ima)
    /***** Declaración de las Variables de Intercambio con el Programa Principal *****/
    float      *data, sw, ima[10];
    int        Np ;

{
    /***** DECLARACIÓN DE VARIABLES *****/
    FILE      *fpr, *fpi, *fpp;
    Char      c[50];
    int        w, d, g, h;
    long       i, ii, j, k, m, np, swa, Fnp, Fnpi, Fnpf, rfnp;
    float      *data1, *fre, *fnp, *I, temp, Npswa;
    double     A, J, J2, J3, J4, t, t2, ex, at, sw1, frq, base,
    double     pi = 3.14159265358979323844;

    /*****LECTURA DE LOS PARÁMETROS DEL ARCHIVO DE ENTRADA PARA*****/
    printf("\n      · SUBPROGRAMA ABS6.C");
    printf("\nNo. de Puntos (Re + Ima): %d\n", Np*2);
    printf("\nATENCIÓN: NO se MIDEN Intensidades si se Introducen Constantes en el Archivo para");
    fpp = fopen("~/usuario/datos/para", "r");
    fscanf(fpp, "%lf%s%d%s%lf%s%lf%s%lf%lf", &at, c, &w, c, &A, c, &frq, c, &J, c, &J2, &J3, &J4);
    t2 = 1 / (pi * A);
    printf("Sw=%3f At=%3f W=%d t2=%3f Ancho=%3f frq=%3fn", sw, at, w, t2, A, frq);
    printf("\nConstantes de Acoplamiento \n");
    printf("J = %2f J2 = %2f J3 = %2f J4 = %2fn", J, J2, J3, J4);
    fre = (float *) calloc(w, sizeof(float));
    fnp = (float *) calloc(w, sizeof(float));
    I = (float *) calloc(w, sizeof(float));
    data1 = (float *) calloc(2 * Np, sizeof(float));

    /*****CAMBIO DE LA FRECUENCIA DEL CADA PICO A NÚMERO DE PUNTO*****/
    np = 2 * Np;
    t2 = 1 / (pi * A);
    Npswa = Np/sw;
    j = np;
    i = 0;
    while (i < w) {
        fscanf(fpp, "%f%f%s", &fre[i], &I[i], c);
        printf("\nFrecuencia %d = %2f\tIntensidad Relativa =%2f", i, fre[i], I[i]);
        fnp[i] = fre[i];
    }
}

```

```

fnp[i] *= -Npswa;
fnp[i] += Np/2;
printf("\tFNP[%d] =%.2f\n", i, fnp[i]);
fre[i] *= 2 * pi / sw;
i++;
}
fscanf(fpp, "%lf%ls", &base, c);
fclose(fpp);

```

```

/*****SIMULACIÓN DEL FID DE LA SEÑAL*****/
/*oooooooooooooooooooooooooooo Parte original del programa abs4.c ooooooooooooooooooooooooooooo*/

```

```

J *= pi;
J2 *= pi;
J3 *= pi;
J4 *= pi;
ii = 0;
while (ii <= w - 1) {
    i = 0;
    while (i < j / 2) {
        ex = I[ii] * exp(-i / (t2 * sw));
        data1[2 * i] += cos(i * fre[ii]) * ex * cos(J * i / sw) * cos(J2 * i / sw) * cos(J3 * i / sw) * cos(J4 * i / sw);
        data1[2 * i + 1] -= sin(fre[ii] * i) * ex * cos(J * i/sw) * cos(J2 * i/sw) * cos(J3 * i/sw) * cos(J4 * i/sw);
        ++i;
    }
    ++ii;
}

```

```

/*****TRANSFORMADA DE FOURIER DEL FID AL ESPECTRO *****/

```

```

k = np / 2;
fft(&data1[0], k, "c");

```

```

/*****Operación Cambia. Necesaria Antes y Después de la TF*****/

```

```

for (i = 0; i < np / 8; i++) {
    m = 2 * i;
    cambia(data1[m], data1[k - m - 2]);
    cambia(data1[m + 1], data1[k - m - 1]);
    cambia(data1[m + k], data1[np - m - 2]);
    cambia(data1[m + k + 1], data1[np - m - 1]);
}

```

```

/*oooooooooooooooooooooooooooo Hasta Aquí Parte Original de Abs4.c ooooooooooooooooooooooooooooooooooooo*/
/*****Extracción de la Parte Real*****/

```

```

for (i = 0; i < Np; i++)
    data[i] = data1[2 * i];
fpr = fopen("~/usuario/archivos/señsinbase", "w");
for (i = 0; i < Np; i++)
    fprintf(fpr, "%ft%.4f\n", (float)(np/2-2*i)*sw/np, data[i]);
fclose(fpr);

```

```

/*****DESPLAZAMIENTO DE LA BASE RESPECTO A LA ALTURA MÁXIMA*****/

```

```

/*****Determinación de los Máximos de los Picos de la Señal*****/

```

```

d = 0;
for (j=0; j<w; j++) {
    Fnp = (long) ceil(fnp[j]);
    Fnpi = Fnp - (A*Npswa + 0);
    Fnpf = Fnp + (A*Npswa + 0);
    for (i = Fnpi; i < Fnpf; i++) {
        if (data[i - 1] < data[i] && data[i] > data[i + 1]) {
            ima[d] = data[i];
            d += 1;
        }
    }
}

```

```

                /*****Cálculo de la Intensidad Máxima*****/
g = 0;
for (g = 0; g < d; g++)    {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < d; h++){
        if (ima[g] < ima[h])    {
            cambia(ima[g], ima[h]);
        }
    }
}
                /****Adición de! % de Base Relativo****/
printf("\n Por ciento de Base: %.2f\n", base);
for (i = 0; i < Np; i++)    {
    data[i] += ima[0] * base/100;
}
printf("\nIntensidad Máxima: %.4f\t Valor de Base a Añadir: %.4f\n", (float) ima[0], (float) ima[0]*base/100);
fpr = fopen("~/archivos/senal", "w");
for (i = Np / 2 - 150; i < Np / 2 + 150; i++)
    fprintf(fpr, "%.4f\n", data[i]);
fclose(fpr);

}
#endif cambia

```

## APÉNDICE No. 2

/\*

- \* **SUBPROGRAMA ABSKEELER.C.** (Por Mayo de 1996)
- \* Programa para la aplicación del método de Keeler.
- \* Modificación del subprograma abs6.c; este último a su vez de abs4.c. Las rutinas obtenidas de sub4.c se señalan y las que se agregan a abs6.c son para el proceso de centrado de señal y también se especifican.
- \* Toma algunos datos del archivo externo "para" necesarios para la simulación.
- \* Genera el FID de la señal simulada.
- \* Lee y asigna las intensidades de los picos de la señal. Esto sólo si los picos se asignan como si fueran señales independientes con su propia frecuencia.
- \* Efectúa el desplazamiento de la señal respecto a la línea base espectral.
- \* Calcula el factor de centrado de la señal (cenk) necesario para que el proceso de centrado se efectúe correctamente.
- \* Para aplicar el método de Keeler éste se compila junto con el programa keeler.c, el subprograma 1Jkeeler.c (para 1 cte.) ó 1J2Jkeeler.c (para 2 ctes.) y el sub fft.c.

\*/

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp
void
abskeeler(data, Np, sw, anch, cenk, ima, fnp)
    float      *data, sw, anch[1], ima[10], *fnp, cenk[2];
    int        Np;

{
    FILE        *fpr, *fpi, *fpp;
    char        c[50];
    int         w, d, g, h;
    long        i, ii, j, k, m, np, swa, Fnp, Fnpi, Fnpf, rfnp;
    float       *data1, *fre, *I, temp, G, Npswa, keelcen, cenkeeler;
    double      x, J, J2, J3, J4, t, ex, y, sw1, frq, co, si;
    float       base;
    float       A, t2, at;
    double      pi = 3.14159265358979323844;

    /*****LECTURA DE DATOS DE PARA*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /****CAMBIO DEL VALOR DE LA FRECUENCIA DE LA SEÑAL A NÚMERO DE PUNTO*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /*****DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE CENTRADO PARA KEELER*****/
    keelcen = fnp[w-1] + 0.5*(fnp[0]-fnp[w-1]);
    if(keelcen > Np/2){cenkeeler = sw/2;}
    else {cenkeeler = 0.0;}

    /*****SIMULACIÓN DEL FID DE LA SENAL*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /****TRANSFORMADA DE FOURIER AL DOMINIO DE LAS FRECUENCIAS*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /****DESPLAZAMIENTO DE LA BASE DE LA SEÑAL RESPECTO A LA ESPECTRAL*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

```



```
        /*****VALORES DE CENK Y ANCHO PARA EL PROGRAMA PRINCIPAL*****/  
for(i=0; i<1;i++) {  
    cenk[i] = cenkeeler;  
}  
for(i=0; i<1;i++) {  
    anch[i] = A;  
}  
  
}  
≠undef cambia
```

## APÉNDICE No. 3.

/\*

\* PROGRAMA PRINCIPAL DUPLIRAND.C (Febrero de 1996). MÉTODO DE DUPLICACIÓN DE J EN

\* EL DOMINIO DE LAS FRECUENCIAS.

\* Determina constantes de acoplamiento de señales en fase.

\* Modificación del programa *duplica.c*. Las rutinas que pertenecen a este último son especificadas.

\* El programa aplica los métodos de Duplicación de J en el Dominio de las Frecuencias y el de

\* Máximos. Duplica se lleva a cabo por los subprogramas *DUPLICA* y *CONOLUD*. La rutina que

\* ejecuta Máximos se encuentra casi al final del programa principal.

\* La estructura y ejecución del programa se explican a continuación.

\* Programa Principal:

Dentro del Programa Principal, primero se declara la estructura de archivos de *rmn* experimentales, al término se declaran las variables, enteras y reales, que se usan dentro del programa.

El programa lee algunos parámetros de un archivo externo *jarraypar* que son necesarios para simular el FID  $\otimes$  (el *SW*, la relación señal-ruido (*ru*) y el intervalo de puntos para medir el ruido deseado (*inru*)), y los necesarios para la aplicación del método de *Duplica* (*lf*, *rf*, *Jmax*, *Jmin*, *jsteps* y *n*). También se hace la lectura de archivos binarios (*infilename*, *outfilename*, *sumfilename*).

Posteriormente se lleva a cabo la subrutina para la simulación de la señal. En ésta se lee el archivo *infilename*, el número de puntos en potencias de dos, *np*, para construir el FID y luego es modificado. Con todos los parámetros necesarios se entra al subprograma *abs6.c* para simular la señal. Continúa el programa con las subrutinas que ayudan a la simulación de la relación señal/ruido.

Del archivo binario del ruido obtenido experimentalmente, se lee el número de puntos y el espectro del ruido. Además se extrae el valor de la intensidad del primer punto del espectro necesario para crear el ruido aleatorio.

Se calcula la magnitud del espectro de ruido para la posterior normalización del espectro del ruido. Es importante ver que la medición de la magnitud del ruido se hace una vez sumado a la señal y que, aunque estrictamente no es la operación correcta, el efecto de la señal resulta nulo; ya que en los extremos la intensidad de la señal es constante y, en el caso del estudio del ruido, ésta es siempre cero. El ruido es añadido a la señal, una vez que es "normalizado".

La siguiente subrutina calcula la relación señal/ruido una vez estandarizado; la cual se lleva a cabo primero midiendo la desviación estándar de los puntos del archivo del ruido y, enseguida, esta divide la intensidad máxima de la señal que se calcula en *abs6.c*.

Aplicación del Método de Máximos. Esta subrutina determina los máximos de la señal y carece de una rutina que ordene las intensidades máximas en orden decreciente por lo que su aplicación a señales simuladas con ruido requiere de la ampliación de tal logaritmo.

Prosigue la creación del ruido aleatorio. La intensidad del primer punto del archivo de ruido es comparada con la intensidad máxima, *Imax*, y la mínima, *Imini*. Dichos valores se calcularon previamente para el archivo experimental utilizado. La intensidad del primer punto corresponde con una fracción de la magnitud de intensidades del ruido y el archivo experimental es cortado en el número de punto que tiene el mismo entero de dicha fracción.

El "nuevo" archivo de ruido es guardado.

Por último, el método de Duplicación de J es aplicado por el subprograma interno *DUPLICA*.

\* Subprogramas.

Estos subprogramas son partes del programa madre *duplica.c*.

\* *Duplica*.

Primero se asignan las variables de intercambio con el programa principal. Iniciando ya el subprograma, se declaran las variables de uso interno.

Se inicia el ciclo para hacer la convolución de la señal por cada valor de  $J^*$  (*Jreal*). El incremento en el valor de  $J^*$  está dado por la variable entera de entrada *step*. En el subprograma *CONVOLU* se lleva a cabo la convolución y la suma de las intensidades de los espectros, integral espectral. Una vez intercambiándose estos datos, se determinan los mínimos en los valores de la integral espectral en función de  $J^*$  (*Jreal*). Los mínimos son ordenados y enlistados en orden decreciente hasta los primeros diez valores. Por último se muestra en pantalla el mínimo más pequeño como el valor de la constante.

\* *Convoldu*.

Las variables de intercambio con el subprograma *DUPLICA* y las de aplicación interna se declaran antes y al inicio del subprograma respectivamente.

La convolución por un mismo valor de  $J^*$  se lleva a cabo separando las funciones deltas de distinto signo. Primero se aplican las de signo positivo y después las de signo negativo. La ejecución del algoritmo es muy sencilla y consiste simplemente en sumar las réplicas positivas ( $\delta=1$ ) y negativas ( $\delta=-1$ ) de la señal. Cada réplica tiene una ventana espectral y están separadas unas de otras por el valor exacto de  $J^*$ .

El espectro resultante de la convolución es sumado. Los resultados son mandados a *DUPLICA*.

\* A continuación se presenta el programa completo.

\*/

\*\*\*\* Librerías de Uso \*\*\*\*/

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#define MAXSTR 140
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp
```

```
/*----- PROGRAMA PRINCIPAL -----*/
/*----- MÉTODO DE DUPLICACIÓN DE J -----*/
/*----- DETERMINACIÓN DE ACOPLAMIENTOS PASIVOS -----*/
```

```
main()
{
```

```
    struct head_file {
        long        nblocks;
        long        ntraces;
        long        np;
        long        ebytes;
        long        tbytes;
        long        bbytes;
        short       ver_id;
        short       status;
        long        nbheaders;
    };
    struct head_block {
        short       scale;
        short       status;
        short       index;
        short       mode;
        long        ctcount;
        float       lpval;
        float       rpval;
        float       lvl;
        float       tlt;
    };
    struct head_file hfile;
    struct head_block hblock;
    extern float imaf;
    FILE          *infile, *outfile, *parfile, *sumfile, *senal, *ruido, *archiruinew;
    float         *indata, *outdata, *indr, *outdr, *indaes, *indrnew, temp;
    int           i, j, k, l, n, jsteps, erf, erf;
    float         sw, lf, rf, Jmin, Jmax;
    float         rr[10], Med, Sumrui, rsr;
    char          infilename[MAXSTR], outfilename[MAXSTR], sumfilename[MAXSTR];
    char          ainfilename[MAXSTR], aoutfilename[MAXSTR], asumfilename[MAXSTR];
    char          wrtarr[MAXSTR];
    float         Jin, sum, suma, sump;
    float         t1, ru, var, desv;
    float         inpr, IMax, IMini, delta;
    int           step, Jreal, imi[20], ima[20], ma, mi;
    int           im[10], d, h, g, inru, INew;
    long          np, npr, npr2,;
```

```
    printf("\n\tPROGRAMA PARA APLICAR EL M. DE D U P L I C A (Dominio de las frecuencias)\n\t
    VARIACION RELACION SENAL/RUIDO\n\n");
```

```
/****** LECTURA DE PARÁMETROS DEL ARCHIVO EXTERNO JARRAYPAR
    PARA GENERAR EL FID *****/
```

```

parfile = fopen("~/datos/jarraypar", "r");
fscanf(parfile, "%f lf\n%f rf\n%f Jmin\n%f Jmax\n%d jsteps\n%d n\n%s infilename\n%s outfilename\n%s
sumfilename\n %d inru\n %f ru", &lf, &rf, &Jmin, &Jmax, &jsteps, &n, infilename, outfilename, sumfilename,
&inru, &ru);
fclose(parfile);

                /***** SIMULACIÓN DE LA SEÑAL *****/
strcpy(ainfilename, "~/trazos/");
strcpy(asumfilename, "~/archivos/");
strcat(ainfilename, infilename);
strcat(asumfilename, sumfilename);
infile = fopen(ainfilename, "r");
sumfile = fopen(asumfilename, "w");
fread(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, infile);
fread(&hblock, sizeof(struct head_file), 1, infile);
np = hfile.np*4;
indata = (float *) calloc(np, sizeof(float));
outdata = (float *) calloc(np, sizeof(float));
printf("\nNo. de Puntos: %d", np);
fclose(infile);
printf("\tResolucion Digital %.5f Hz/2ptos", sw / np);
abs6(&indata[0], np, sw, &rr[0]);

                /***** SUBROUTINAS RELACIONADAS CON LA RELACIÓN SEÑAL/RUIDO *****/

                /***** LECTURA DEL ARCHIVO DE RUIDO *****/
printf("\n\n\tE N T R A N D O A D U P L I C A\n\n");
ruido = fopen("~/trazos/ruido2", "r");
fread(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, ruido);
fread(&hblock, sizeof(struct head_file), 1, ruido);
npr = hfile.np;
indr = (float *) calloc(npr, sizeof(float));
fread(indr, hfile.ebytes, hfile.np, ruido);
fclose(ruido);
printf("\nNP RUIDO %.4d", npr);
printf("\tNP SEÑAL %.4d", np);
for(i=0; i<1;i++)
    inpr = indr[i];

                /***** ESTANDARIZACIÓN DEL RUIDO *****/
indaes = (float *) calloc(np, sizeof(float));
Med = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++) {
    indaes[i] = indata[i];
    indaes[i] += (indr[i]* 100 * rr[0]) ;
    Med += indaes[i];
}
for (i = np - inru ; i < np; i++){
    indaes[i] = indata[i];
    indaes[i] += (indr[i]*100 * rr[0]);
    Med += indaes[i];
}
Med /= inru * 2;
Sumrui = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++)
    Sumrui += (indaes[i] - Med) * (indaes[i] - Med);
for (i = np - inru; i < np; i++)
    Sumrui += (indaes[i] - Med) * (indaes[i] - Med);
rsr = rr[0] / (sqrt((Sumrui / (2 * inru)))) / 2.5;
printf("\nRelación Señal/Ruido (ru =1) %.4f",rsr);

```

```

                /***** SUMA DE LA SEÑAL CON EL RUIDO *****/
printf("\tMúltiplo Del Ruido: %.3f", ru);
ru /= (100*rr[0]*rsr);
printf("\tIntervalo Para Medir Ruido %d", 2*inru);
senal = fopen("~/archivos/senald", "w");
elf = np * (lf + sw / 2) / sw;
erf = np * (rf + sw / 2) / sw;
for (i = 0; i < np; i++) {
    indata[i] += indr[i] / ru;
}
for (i = elf; i <= erf; i++)
    fprintf(senal, "%f\t%.8f\n", (float) sw / np * (i - erf), indata[i]);
fclose(senal);

```

```

                /***** MEDICIÓN DE LA RELACION SENAL/RUIDO *****/
Med = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++)
    Med += indata[i];
for (i = np - inru; i < np; i++)
    Med += indata[i];
Med /= inru * 2;
Sumrui = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++)
    Sumrui += (indata[i] - Med) * (indata[i] - Med);
for (i = np - inru; i < np; i++)
    Sumrui += (indata[i] - Med) * (indata[i] - Med);
var= Sumrui/ (2 * inru);
desv= (sqrt(var))/2.5;
rsr= rr[0]/(sqrt((Sumrui / (2 * inru)))) / 2.5;
printf("SUMATORIA: %.4f", Sumrui);
printf("\tVARIANZA: %.4f", var);
printf("\tDESVIACION ESTANDAR: %.4f", desv);
printf("\nRELACION SENAL/RUIDO: = %.4f", rsr);

```

```

                /***** MEDICIÓN DE J POR MÁXIMOS *****/
k = 0;
for (i = elf + 1; i < erf; i++) {
    if (indata[i - 1] < indata[i] && indata[i] > indata[i + 1]) {
        ima[k] = i;
        printf("Maximo en %.4f y frecuencia %.4f.\n", indata[i], sw * i / np);
        ++k;
    }
}
for (i = 1; i < k; i++)
    printf("\nPasivas son %.3f Hz de %d y %d\n\n", sw * fabs((float) (ima[i - 1] - ima[i])) / np, ima[i - 1], ima[i]);

```

```

                /***** CREACIÓN DEL RUIDO ALEATORIO. CAMBIO DEL ARCHIVO DEL RUIDO *****/
printf("\nIntensidad del primer punto del ruido, npr[0]= %.8f", inpr*10000);
indrnew = (float *) calloc(npr, sizeof(float));
IMax = 27.54942747/(10000);
IMini = -29.91711022/(10000);
inpr -= IMini;
delta = IMax-IMini;
inpr /= delta;
inpr *= npr;
INew = (int) floor(inpr);
printf("\tNP DE CORTE %d", INew);
j = 0;
for(i = INew; i<npr;i++){
    indrnew[j] = indr[i];
}

```

```

        j +=1;
    }
    for(i = 0; i< INew ;i++){
        indrnw[j] = indr[i];
        j +=1;
    }

        /***** GUARDAR EL NUEVO ARCHIVO DEL RUIDO *****/
    archiruinew = fopen("~/trazos/ruido2", "w");
    hfile.np = npr;
    fwrite(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, archiruinew);
    fwrite(&hblock, sizeof(struct head_file), 1, archiruinew);
    fwrite(indrnw, hfile.ebytes, hfile.np , archiruinew);
    fclose(archiruinew);

        /***** MÉTODO DUPLICACIÓN DE J *****/
    step = (int) ceil((Jmax - Jmin) * np / (sw * jsteps));
    DUPLICA(sw, lf, rf, Jmin, np, indata, outdata, step, jsteps, sumfile, n);
    fprintf(sumfile, "\n");
    fclose(sumfile);
    free(indata);
    free(outdata);
}

        /***** SUBPROGRAMAS *****/
        /***** Parte original del programa Duplica.c *****/

        /***** SUBROUTINA DUPLICA *****/
DUPLICA(sw, lf, rf, Jmin, np, indata, outdata, step, jsteps, sumfile, n)
FILE *sumfile;
float sw, lf, rf, Jmin, *indata, *outdata;
int np, n, step, jsteps;
{
    int i, j, k, Jreal, d, f,g[200];
    float sum, suma, sump, Jin, minimo[200], Jminima[200], min, Jmini, temp;

    k = 0;
    suma = 0;
    sump = 1000000000;
    for (j = 0; j < jsteps; j++) {
        Jreal = Jmin * np / sw + j * step;
        Jin = Jreal * sw / np;
        CONVOLDU(sw, lf, rf, Jreal, n, np, &sum, indata, outdata);
        fprintf(sumfile, "%.3f\t%f\n", Jreal * sw / np, sum);
        if (sump < suma && sump < sum) {
            Jminima[k] = (Jreal - step) * sw / np;
            minimo[k] = sump;
            g[k] = j;
            ++k;
        }
        suma = sump;
        sump = sum;
    }
    if (k > 10) d = 10;
    else d = k;
    printf("\n\minimo[k]\tJminima[k]\tjsteps\n");
    for (i = 0; i < d; i++) {
        j =i+1;

```

```

        for (j = i + 1; j <= k; j++) {
            if (minimo[i] > minimo[j]) {
                cambia(Jminima[i], Jminima[j]);
                cambia(minimo[i], minimo[j]);
                cambia(g[i], g[j]);
            }
        }
        printf("%d\t%.3f\t%.3f\t\t%d\n", i, minimo[k], Jminima[k], g[k]);
    }
    printf("\nCONSTANTE J : %.3f", Jminima[0]);
}

                    /***** SUBROUTINA CONVOLDU *****/
CONVOLDU(sw, lf, rf, J, n, np, sum, indata, outdata)
float      sw, lf, rf, *sum;
int        n, np, J;
float      *indata, *outdata;
{
    int      Jioff, fr, newi, i, j, ilf, irf;

    Jioff = J / 2;
    ilf = (int) ceil((lf + sw / 2) * np / sw);
    irf = (int) ceil((rf + sw / 2) * np / sw);
    for (i = 0; i < np; i++)
        outdata[i] = 0.0;
    for (j = 0; j < n; j += 2) {
        fr = J * j - Jioff;
        for (i = ilf; i <= irf; i++) {
            newi = (i + fr) % np;
            outdata[newi] += indata[i];
        }
    }
    for (j = 1; j < n; j += 2) {
        fr = J * j - Jioff;
        for (i = ilf; i <= irf; i++) {
            newi = (i + fr) % np;
            outdata[newi] -= indata[i];
        }
    }
    *sum = 0.0;
    for (i = ilf - (irf - ilf) * n / 2; i <= irf + (irf - ilf) * n / 2; i++)
        *sum += fabs(outdata[i]);
}

```

## APÉNDICE No. 4.

/\*  
\* PROGRAMA PRINCIPAL KEELER.C. (Mayo de 1996)

\* Modificación del programa duplirand.c.

\* El programa se ejecuta para aplicar el método de Keeler. Esto se efectúa llamando al subprograma

\* subkeeler; el cual se nombra J1keeler.c o J1J2keeler.c dependiendo del número de acoplamientos.

\* Uno y dos respectivamente.

\* La estructura y la ejecución del programa son muy semejantes a las de duplirand.c. La única

\* diferencia importante consiste en la conexión con el subprograma que crea la señal, abskeeler.c.

\* La explicación sobre el programa principal se encuentra en el programa duplirand.c, anexo 3 y sólo

\* es necesario mencionar que el método es aplicado al final del programa.

\*/

\*\*\*\* Librerías de Uso \*\*\*\*/

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

/\*~~~~~ PROGRAMA PRINCIPAL ~~~~~\*/

main()  
{

struct head\_file {

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

};

struct head\_block {

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

};

struct head\_file hfile;

struct head\_block hblock;

extern float imaf;

FILE \*infile, \*outfile, \*parfile, \*sumfile, \*senal, \*senal2, \*ruido;

float \*indata, \*outdata, \*indr, \*outdr, \*indaes, temp;

int i, j, k, l, n, jsteps, elf, erf;

float sw, lf, rf, Jmin, Jmax, \*fnp, cen[2], anch[1];

char infilename[MAXSTR], outfilename[MAXSTR], sumfilename[MAXSTR];

char ainfilename[MAXSTR], aoutfilename[MAXSTR], asumfilename[MAXSTR];

char wrtarr[MAXSTR];

float Jin, sum, suma, sump;

float t1, rsr, var, desv, rr[10], Med, Sumrui;

FILE \*archiruinew, \*fids, \*fidr, \*fidi;

Float inpr, IMax, IMini, delta, \*indrnew, factor;

int step, Jreal, imi[20], imaf[20], ma, mi;

int im[10], d, h, g, m, inru, ru, INew;

long np, npr, npr2;

\*\*\*\*\* LECTURA DE JARRAYPAR \*\*\*\*\*/

parfile = fopen("~/datos/keelerjarray", "r");

fscanf(parfile, "%f lf\n%f rf\n%s infilename\n%s outfilename\n%s sumfilename\n%d inru\n\n%f ru", &lf, &rf,  
infilename, outfilename, sumfilename, &inru, &ru);

fclose(parfile);

printf("\n\t\t\t M E T O D O D E K E E L E R\n ");

\*\*\*\*\* SIMULACIÓN DE LA SEÑAL \*\*\*\*\*/

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3), excepto:*

abskeeler(&indata[0], np, sw, &anch[0], &cen[0], &rr[0], &fnp[0]);

printf("\nANCHO = %.2f", anch[0]);

\*\*\*\*\* SUBROUTINAS RELACIONADAS CON LA RELACIÓN SEÑAL/RUIDO \*\*\*\*\*/

\*\*\*\*\* LECTURA DEL ARCHIVO DE RUIDO \*\*\*\*\*/



*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*\*\*\*\*\* ESTANDARIZACIÓN DEL RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*\*\*\*\*\* SUMA DE LA SEÑAL CON EL RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*\*\*\*\*\* MEDICIÓN DE LA RELACIÓN SENAL/RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*\*\*\*\*\* RUTINA PARA CREAR RUIDO ALEATORIO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*\*\*\*\*\* GUARDAR EL NUEVO ARCHIVO DEL RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3) más:*

```
senal2 = fopen("~/archivos/senal2", "w");
for (i = erf; i <= erf; i++)
    fprintf(senal2, "%f\t%.8f\n", (float)sw/np*(i-np/2), indata[i]);
fclose(senal2);
```

*\*\*\*\*\* MÉTODO DE KEEELER \*\*\*\*\*/*

```
subkeeler(sw, np, &anch[0], &cen[0], &indata[0], &fnp[0]);
fprintf(sumfile, "\n");
fclose(sumfile);
free(indata);
free(outdata);
free(cen);
```

}

# APÉNDICE No. 5

```

/*
* SUBPROGRAMA JIJ2KEELER.C para la aplicación del MÉTODO DE KEELER.
* Versión del subprograma subkeeler.c para señales de DOS ACOPLAMIENTOS.
* El programa carece de las rutinas de centrados previas a la ejecución del método.
* Dentro de la estructura del programa se especifican los cambios necesarios para obtener el SUBPROGRAMA JIKEELER.C
que se usa para señales de UNA CONSTANTE. Los cambios están escritos en letras cursivas y están encuadrados y señalados por
llaves.
* La estructura del subprograma es la siguiente.
    Declaración de las variables de entrada y salida del subprograma que se intercambian con el programa principal Keeler.c.
    Especificación de las variables de uso interno.
    A la señal simulada por el subprograma Abskeel.c se le añaden puntos intercalados en ceros que representan la parte
imaginaria y que es necesaria para la aplicación de la Transformada de Fourier.
    Se aplica la TF, pero antes es necesario efectuar la subrutina cambia que gira la señal pasando los centros de la ventana
espectral a los extremos.
    El método de Keeler es ejecutado a continuación. La parte real del FID es multiplicada por dos términos coseno, para la
señal de dos acoplamientos, y por un coseno,  $\cos(2\pi J * t)$ , para la de una constante. La integral negativa de todo el FID
multiplicado también es calculada.
    La determinación de los mínimos de la integral es el siguiente paso y se logra comparando las intensidades punto a punto
en las dos dimensiones (J1 y J2) o en una (J1). El mínimo se calcula por el/los ciclo(s) "if" y posteriormente se ordenan los
mínimos en orden creciente. La(s) constante(s) se determinan por el primer dato obtenido.
* La estructura del programa es la siguiente.
*/

```

/\*~~~~~ Librerías de Uso ~~~~~\*/

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#define MAXSTR 140
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp

```

/\*~~~~~SUBPROGRAMA SUBKEELER~~~~~\*/

```

subkeeler(sw, np, anch, cen, indata, fnp )
    float      sw, *indata, *fnp, cen[2], anch[1];
    int        np ;

```

```

{
    int        i, j, k,m , d, f, NP, g, h, cont;
    float      temp;
    float      sumcen, *sumindacen;
    float      j1k[1000], j2k[1000], minik[1000];
    float      *indanew, Arro, res, cenarro;
    FILE       *fidPP, *esp, *espcam;
    FILE       *espnew, *keeler;
    double     pi = 3.14159265358979323844;
    double     dodo [200] [200];
}

```

float    j1k[1000], minik[1000];

double    dodo [2000];

```

printf("\n    ENTRANDO A KEELER. SOLO PARA DOBLES DE DOBLES\n");
k = np/2;
cenarro = cen[0];
printf("cenarro =%.3f ", cenarro);
esp = fopen("/users3/gioconda/archivos/esp", "w");
for (i = 0; i < np; i++){
    fprintf(esp, "%f\t%.4f\n", (float)(np/2-i)*sw/np, indata[i]);
}

```



/\*----- Determinación de los Mínimo de la Integral Negativa -----\*/

fidPP = fopen("/users3/gioconda/archivos/j-k", "w");

for(k = 350+1 ; k < 445-1 ; k++){

for(j = 445+1 ; j < 560-1 ; j++){

res = k\*(0.01);

Arro = j\*(0.01);

if(dodo[k-1][j]>dodo[k][j] && dodo[k][j]<dodo[k+1][j]) {

if(dodo[k][j-1]>dodo[k][j] && dodo[k][j]<dodo[k][j+1]) {

j1k[cont] = 0.0000;

j2k[cont] = 0.0000;

minik[cont] = 0.0000;

j1k[cont] = res;

j2k[cont] = Arro;

minik[cont] = dodo[k][j];

cont +=1;

}

d +=1;

}

f +=1;

}

fclose(fidPP);

printf("cont = %d\n",cont);

La subrutina de Determinación de los Mínimos de la Integral Negativa en el caso del doblete es la siguiente:

cont=0; d=0;

fidPP = fopen("/users3/gioconda/archivos/j-k", "w");

for(j = 1 ; j < 200-1 ; j++){

Arro = j\*(0.01);

if(dodo[j-1]>dodo[j] && dodo[j]<dodo[j+1]) {

j1k[cont] = 0.0000;

minik[cont] = 0.0000;

j1k[cont] = Arro;

minik[cont] = dodo[j];

cont +=1;

d +=1;

}

fclose(fidPP);

printf("cont = %d\n",cont);

/\*----- Obtención Del Mínimo Menor J1 y J2 -----\*/

g = 0;

for (g = 0; g < cont; g++) {

h = g + 1;

for (h = g + 1; h < cont; h++) {

if (minik[g] > minik[h]) {

cambia(minik[g], minik[h]);

cambia(j1k[g], j1k[h]);

cambia(j2k[g], j2k[h]);

}

}

printf("\n %.1ft", anch[0]);

printf("J1[0] = %.3ft ", j1k[0]);

printf("J2[0] = %.3ft ", cont,j2k[0]);

printf("MINIKEELER[0] = %.6ft\n", minik[0]);

if(cont>15)

cont = 15;

for(j=0; j<cont ;j++){

printf("%.1ft", anch[0]);

printf("%.2ft",j1k[j]);

}

printf("\n");

for(j=0; j<cont ;j++){

printf("%.1ft", anch[0]);

printf("%.2ft",j2k[j]);

}

printf("\n");

for(j=0; j<cont ;j++){

printf("J1 = %.3ft ", j1k[j]);

printf("J2 = %.3ft ", j2k[j]);

printf("MINIKEELER = %.8ft",minik[j]);

}

Sólo se usa una cosntante.  
cambia(j1k[g], j1k[h]);

# SEÑALES EXPERIMENTALES

## APÉNDICE B

### J A R R A Y P A R E X P

/\* Archivo de entrada de Datos para los ejecutables del método  
\* de Duplicación de J. Programas jd.c. \*/

4535.15	sw		<i>(Ventana Espectral)</i>
3206.0	lf		<i>(Frecuencia Izquierda de la Señal)</i>
3187.0	rf		<i>(Frecuencia Derecha de la Señal)</i>
0.51	Jmin		<i>(Valor de J* Menor para el Barrido)</i>
0.69	Jmax		<i>(Valor de J* Mayor para el Barrido)</i>
245	jsteps		<i>(Incremento del Valor de J* en cada Convolución)</i>
32	n		<i>(Número par de Funciones Delta)</i>
OtroFid	infilename		<i>(Archivo Varian del Espectro)</i>
dobladoj	doublefilename		<i>(Archivo de Salida. Espectro Doblado)</i>
sum	sumfilename		<i>(Gráfica de Integral de Área vs J*)</i>

### E X K E J A R R A Y

/\* Archivo para la entrada de Datos en los programas del método de Keeler,  
ex1jkeel.c, ex2jskeel.c, ex3jskeel.c y ex4jskeel.c \*/

4535.15	sw		<i>(Ventana espectral)</i>
3206.0	lf		<i>(Frecuencia izquierda de la señal)</i>
3187.0	rf		<i>(Frecuencia derecha de la señal)</i>
OtroFid	infilename		<i>(Archivo varian del Espectro)</i>
Dobladoj	doublefilename		<i>(Archivo de Salida. Espectro Doblado)</i>
Sum	sumfilename		<i>(Gráfica de Integral de Áreas Negativas del FID vs J*)</i>

# APÉNDICE No. 6.

/\* PROGRAMA PRINCIPAL EX1JKEEL.C. EXTENDIDO AL PROGRAMA EX4JSKEEL.C.

\* MIDE señales con sólo UNA CONSTANTE.

\* Ya que la aplicación del método de Keeler depende del número de constantes de acoplamiento a determinar se desarrollaron las diferentes versiones ex2jskeel.c, ex3jskeel.c y ex4jskeel.c para medir señales con dos, tres y cuatro acoplamientos, respectivamente.

\* Versión del programa J1keeler.c adaptado para medir acoplamientos de señales experimentales.

\* Bosquejo de la ejecución del programa.

Después de la declaración de las variables a usar, se leen los datos del archivo exkejarray. Este archivo da el nombre del archivo del espectro experimental y las frecuencias entre las que se encuentra la señal a estudiar. Se realiza entonces la lectura del archivo experimental para extraer la señal. A esta se le añaden puntos de intensidad nula en los extremos de las bases para lograr que la señal tenga un número de puntos total igual a la potencia de dos superior más cercana. El nuevo número de puntos se duplica al añadir a la señal la parte imaginaria del espectro, que consiste en intercalar puntos de intensidad cero entre los puntos de la parte real. Volver el número de puntos a una potencia de dos,  $2^n$ , y añadir la parte imaginario son procesos necesarios para la aplicación del programa que lleva a cabo la Transformada de Fourier.

Para centrar la señal de acuerdo a lo que el método propone en la teoría es necesario calcular un factor de centrado. Este factor se añade a la frecuencia de centrado que posteriormente se va a determinar y sólo es necesario si la señal esta desplazada a la izquierda del espectro. Para esto se buscan los picos en la señal, se obtiene la distancia entre los picos de los extremos y se ve en dónde esta localizado el punto de la mitad de la distancia. Después se realiza la operación cambia necesaria antes de que se efectúe la Transformada de Fourier Inversa. Una vez obtenido el FID de la señal, se determina la frecuencia de centrado.

Ya centrada la señal se aplica el método de Keeler multiplicando el FID por el  $\cos(2\pi J^*t)$ . La integral negativa se lleva a cabo sumando las intensidades menores a cero del FID digitalizado. Las integrales negativas espectrales que se obtienen para cada constante ensayo  $J^*$  son comparadas entre sí. Los puntos de integral mínima son detectados y posteriormente se determina el acoplamiento con el mínimo más pequeño.

\* Al término del programa principal aparecen los subprogramas *leenp* y *leevarian* que hacen la lectura del archivo varian del espectro experimental. El primero hace la lectura del número de puntos y de los bytes, el segundo de los puntos del espectro.

\* Por último se muestran las subrutinas en las que difiere la aplicación del método de Keeler para medir señales con cuatro constantes de acoplamiento.

\*/

~~~~~ Librerías ~~~~~

#include <stdio.h>

#include <math.h>

#include <string.h>

#include <stdlib.h>

#define MAXSTR 140

#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp

~~~~~ PROGRAMA PRINCIPAL ~~~~~

~~~~~ MÉTODO DE KEELER PARA UNA CONSTANTE EXPERIMENTAL ~~~~~

main()

{

```

    pi = 3.14159265358979323844;
float   sw, swl, lf, rf, *indata, *fnp, *senal, temp;
int     elf, erf;
long    np, ebytes;
void    leenp(), leevarian();
int     i, j, m, l, d, f, g, h, nup, nupv, nupn;
int     k, kv, NP, cont, poten, xnpr, xnpl, chec;
float   sumcen, *sumindacen, *indacen, *sumtot, factor;
float   j1k[1000],
        j1k[100], j2k[100], j3k[100], j4k[100];
float   minik[1000], fremin[300], minarro[300];
float   *indanew, Arro, res, minimo;
        } *indanew, Arro, res, Arro2, Arro3, minimo;

float   cteacol, cteaco, cenarro, keelcen;
float   slope, x0, inpico[300];
FILE    *fidpp, *esp, *espcam, *parfile, *infile, *lect;
```

```

FILE      *espnew, *keeler, *fidt, *fidtt, *centra;
double    pi, xnp, pico[200], dodo[1000];
char      home[MAXSTR], ndatos[MAXSTR], ntrazas[MAXSTR],
          ndoblado[MAXSTR], nescritura[MAXSTR], nsuma[MAXSTR],
          nsenal[MAXSTR], ndesdo[MAXSTR];
char      infilename[MAXSTR], sumfilename[MAXSTR], outfilename[MAXSTR];

```

```

/* ~~~~~ORGANIZACIÓN DE ARCHIVOS DE LECTURA Y ESCRITURA ~~~~~ */

```

```

printf("\tPROGRAMA KEELER PARA DOBLETES EXPERIMENTALES\n");
strcpy( home, "~/usuario/");
strcpy( ndatos, home);
strcat( ndatos, "datos/exkejarray");
strcpy( ntrazas, home);
strcat( ntrazas, "trazos/");
strcpy( nescritura, home);
strcat( nescritura, "jkeeler/");
strcpy( nsenal, nescritura);
strcat( nsenal, "senal");
strcpy( ndoblado, nescritura);
strcpy( ndesdo, nescritura);
strcat( ndesdo, "desdo");
strcpy( nsuma, nescritura);

```

```

/* ~~~~~ ENTRADA DE DATOS DEL ARCHIVO DE LECTURA ~~~~~ */

```

```

lect = fopen("~/datos/exkejarray", "r");
fscanf(lect, "%f sw\n%f lf\n%f rf\n%s infilename\n%s outfilename\n%s sumfilename", &sw, &lf, &rf, infilename,
outfilename, sumfilename);
fclose(lect);
strcat( ntrazas, infilename);
strcat( ndoblado, outfilename);
strcat( nsuma, sumfilename);
printf("\nSW=%f ", sw);
printf("\tLF=%f ", lf);
printf("\tRF=%f ", rf);
printf("\t%s  ", infilename);

```

```

/* ~~~~~ LECTURA DE ARCHIVOS EXPERIMENTALES ~~~~~ */

```

```

infile = fopen ( ntrazas, "r");
leenp(&np, &ebytes, infile);
indata = (float *) calloc(np, sizeof(float));
leevarian(&indata[0], np, ebytes, infile);
fclose(infile);
printf("\tNP espectro=%d \n", np);
elf = np * (sw - lf) / sw;
erf = np * (sw - rf) / sw;
printf("ELF=%d \t", elf);
printf("ERF=%d \t", erf);
x0 = (indata[erf]*elf-indata[elf]*erf)/(elf-erf);
slope = (indata[erf]-indata[elf])/(erf-elf);
senal = fopen( nsenal, "w");
for(i=elf; i<=erf; i++){
    indata[i] = indata[i] -x0 - slope*(i);
    fprintf(senal, "%f\t%.8fn", (float) sw/np*(i-(erf+elf)/2), indata[i]);
}
fclose(senal);

```

```

/* ~~~~~ AÑADIR PUNTOS PARA (k=2^n) ~~~~~ */

```

```

k = erf-elf-1;
kv = k;

```

```

printf("\nVALOR k = %d", k);
poten=2;
while(poten<k){
poten *=2;
}
xnp=(double) (poten-k)/2;
xnp1 =(int) floor(xnp);
xnp2 =(int) ceil(xnp);
chec=k+xnp2+xnp1;
printf("\tCHEC = %d", chec);
k=poten;
printf("\tNUEVA k = %d\n", k);
for(i=elf-xnp1; i<=elf-1; i++){
    indata[i] = 0.00000;
}
for(i=erf+1; i<=erf+xnp2; i++){
    indata[i] = 0.00000;
}
espcam = fopen("~/jkeeler/senal^2", "w");
for (i =elf-xnp1; i <erf+xnp2 ; i++){
    fprintf(espcam, "%f\t%.4fn", (float) sw/np*(i-(elf+erf)/2), indata[i]);
}
fclose(espcam);

/*~~~~~AÑADIR LA PARTE IMAGINARIA~~~~~*/
printf("\nADICIÓN DE LA PARTE IMAGINARIA");
indanew = (float *) calloc(2*np, sizeof(float));
j=0;
for(i=elf-xnp1; i<erf+xnp2; i++){
    m =2*j;
    indanew[m] = indata[i];
    indanew[m+1] = 0.00000;
    j+=1;
}
NP = 2*k;
sw1=sw;
sw=lf-rf;
sw*=(float) k/kv;
printf("\nNúmero de Puntos del Espectro = %d", np);
printf("\tVentana Espectral=%f", sw1);
printf("\nNúmero de Puntos de la Señal = %d", NP);
printf("\tVentana de la Señal=%f", sw);
printf("\tk = %d", k);
espcam = fopen("~/jkeeler/senal-Ima", "w");
for (i=0; i<k ; i++){
    fprintf(espcam, "%f\t%.4fn", (float) sw1/np*(2*i-(k-2))/2, indanew[2*i]);
    fprintf(espcam, "%f\t%.4fn", (float) sw1/np*((2*i+1)-(k-2))/2, indanew[2*i+1]);
}
fclose(espcam);

/*~~~~~LECTURA DE LOS PICOS Y SUS FRECUENCIAS~~~~~*/
j=0;nup=0;
for (i=1 ;i<k-1 ;i++){
if (indanew[2*i-2]<indanew[2*i] && indanew[2*i]>indanew[2*i+2]) {
    pico[j]=2*i;
    inpico[j]=indanew[2*i];
    j+=1;
    nup+=1;
}
}
}

```

/\*~~~~~DETERMINACIÓN DE LOS PICOS DE LA SEÑAL~~~~~\*/



```

g = 0;
for (g = 0; g < nup; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < nup; h++) {
        if (inpico[g] < inpico[h]) {
            cambia(pico[g], pico[h]);
            cambia(inpico[g], inpico[h]);
        }
    }
}

nupv=0;
for (h=0; h < nup; h++) {
    if(inpico[0]/30 < inpico[h])
        nupv+=1;
}
nup=nupv;
printf("Número de Picos: %d\n", nup);

/*-----FACTOR DE CENTRADO PARA EL MÉTODO DE KEELER-----*/
cenarro = 0.0;
printf("\nCENARRO =%.3f", cenarro);
cteaco=(pico[nup-1]-pico[0]);
cteaco1=fabs(cteaco);
cteaco1=cteaco1*sw1/(2*np);
printf("\tCTEACO1=%.3f",cteaco1);
cteaco*=0.5;
keelcen = pico[0]+cteaco;
if(keelcen < (float)(NP/2))
    cenarro = sw/2;
printf("\tCENARRO=%.3f",cenarro);

/*-----CAMBIA-----*/
for (i = 0; i < NP/8; i++) {
    m = 2*i;
    cambia(indanew[m], indanew[k - m - 2]);
    cambia(indanew[m + 1], indanew[k - m - 1]);
    cambia(indanew[m + k], indanew[NP - m - 2]);
    cambia(indanew[m + k + 1], indanew[NP - m - 1]);
}
espcam = fopen("~/jkeeler/senalcam", "w");
for (i = 0; i < k; i++){
    fprintf(espcam, "%f\n", (float) sw1/np*(2*i-(k-2))/2, indanew[2*i]);
    fprintf(espcam, "%f\n", (float) sw1/np*(2*i+1-(k-2))/2, indanew[2*i+1]);
}
fclose(espcam);

/*-----TRANSFORMADA DE FOURIER INVERSA-----*/
fft(&indanew[0], k, "ic");

/*-----DETERMINACIÓN DE LA FRECUENCIA DE CENTRADO-----*/
fidt = fopen("~/jkeeler/fidT", "w");
fidtt = fopen("~/jkeeler/fidTT", "w");
indacen = (float *) calloc(2*k, sizeof(float));
cont =(int) ceil(sw*10/2);
sumtot = (float *) calloc(cont+50, sizeof(float));
for(j = -10; j < cont; j++) {
    res = j*(0.1);
    sumcen = 0.000;
    sumtot[j] = 0.000;
    Arro = 2*pi*res;

```

```

for(i=0; i<k/2; i++){
    indacen[2*i] = indanew[2*i] * sin(Arro*i/sw);
    indacen[2*i+1] = indanew[2*i+1] * cos(Arro*i/sw);
    sumtot[j]+=(indacen[2*i+1]-indacen[2*i])*(indacen[2*i+1]-indacen[2*i]);
}
fprintf(fidt, "%ft%.6fn", res,sumtot[j]);
}
fclose(fidt);
fclose(fidtt);

/*~~~~~ OBTENCIÓN DE LA FRECUENCIA DE CENTRADO ~~~~~*/
d = 0;
for(j= -10; j< cont ;j++) {
    res = j*(0.1);
    if((float)sumtot[j-1] > (float)sumtot[j] && (float)sumtot[j] < (float)sumtot[j+1]) {
        fremin[d] = sumtot[j];
        minarro[d] = res;
        d +=1;
    }
}

g = 0;
for (g = 0; g < d; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < d; h++) {
        if (fremin[g] > fremin[h]) {
            cambia(fremin[g], fremin[h]);
            cambia(minarro[g], minarro[h]);
        }
    }
}

for(j=0; j<1 ;j++){
    minimo = minarro[j];
    if(minimo<0) cenarro = 0.0;
    printf("\nFREMINI[%f]= %.8f", minarro[j], fremin[j]);
}

/*~~~~~ PROCESO DE CENTRADO ~~~~~*/
minimo -= cenarro;
Arro =pi*2*(1*minimo);
indacen[0] = indanew[0];
indacen[1] = indanew[1];
indacen[k/2+1] = indanew[k/2+1]*sin(Arro*(k/2+1)*sw);
indacen[k/2] = indanew[k/2]*cos(Arro*(k/2)*sw);
for(i=1; i< k/2; i++) {
    indacen[2*i] = 0.0;
    indacen[2*i+1] =0.0;
    indacen[NP-2*i] =0.0;
    indacen[NP-2*i+1] =0.0;
    indacen[2*i+1] = (1)*indanew[2*i+1] * cos(Arro*i/sw);
    indacen[2*i+1] -=indanew[2*i] * sin(Arro*i/sw);
    indacen[2*i] = (1)*indanew[2*i] * cos(Arro*i/sw);
    indacen[2*i] += indanew[2*i + 1] * sin(Arro*i/sw);
    indacen[NP-2*i] = (1)*indanew[NP-2*i] * cos((1)*Arro*(i/sw));
    indacen[NP-2*i] += indanew[NP-2*i+1]*sin((-1)*Arro*(i/sw));
    indacen[NP-2*i+1] = (1)*indanew[NP-2*i+1]*cos((1)*Arro*(i/sw));
    indacen[NP-2*i+1] -= indanew[NP-2*i] * sin((-1)*Arro*(i/sw));
}

```

/\*~~~~~ APLICACIÓN DEL MÉTODO DE KEELER ~~~~~\*/

La aplicación del método de Keeler depende del número de acoplamientos a determinar. Por tanto, todas las subrutinas que se presentan a continuación hasta el final del programa principal, sufren algunas alteraciones para obtener los programas que determinan más de una constante. Las subrutinas que se usaron en el programa para cuatro acoplamientos *ex4jskeel.c* se muestran al final. De esta muestra es posible deducir los cambios necesarios en las subrutinas que generan los programas para un número distinto de constantes.

```

/*~~~~~ DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO ~~~~~*/
fidPP = fopen("~/jkeeler/jk", "w");
sumindacen = (float *) calloc(NP, sizeof(float));
for(j = -10 ; j < 2000 ; j++) {
    Arro = j*(0.01);
    sumccen = 0.000;
    for(i=0; i < k/2 ; i++) {
        sumindacen[2*i] = 0.0;
        sumindacen[2*i+1] = 0.0;
        sumindacen[2*i] = indacen[2*i]*cos(pi*Arro*i/sw);
        if(sumindacen[2*i] < 0){
            sumccen += sumindacen[2*i]*(-1);
        }
    }
    dodo[j] = sumccen;
    fprintf(fidPP, "%.2ft%.8fn", Arro , dodo[j]);
}
fclose(fidPP);

```

```

/*~~~~~ OBTENCIÓN DE LOS MÍNIMOS DE LA INTEGRAL NEGATIVA ~~~~~*/
cont=0;
for(j = -10 ; j < 2000 ; j++) {
    Arro = j*(0.01);
    if(dodo[j-1] > dodo [j] && dodo [j] < dodo [j+1]) {
        j1k[cont] = Arro;
        minik[cont] = dodo[j];
        cont +=1;
    }
}
d +=1;
}
fclose(fidPP);
printf("\tJ* TOTALES = %d\n\n",cont);

```

```

/*~~~~~ OBTENCIÓN DEL MÍNIMO MENOR O DEL ACOPLAMIENTO ~~~~~*/
g = 0;
for (g = 0; g < cont; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < cont; h++) {
        if (minik[g] > minik[h]) {
            cambia(minik[g], minik[h]);
            cambia(j1k[g], j1k[h]);
        }
    }
}
keeler = fopen("~/jkeeler/mikeel", "w");
for (g = 0; g < cont; g++) {
    fprintf(keeler, "%d\t%.6fn", g, minik[g]);
    fprintf(keeler, "%d\t%.6fn", -g, minik[g]);
}
if (cont > 10){
    cont = 10;
}

```

```

for(j=0; j< cont ;j++){
printf("JKeel = %.2ft " ,j1k[j]);
printf("MINIKEELER = %.8f\n",minik[j]);
}

```

*Fin del Programa Principal*

*/\*~~~~~ SUBPROGRAMAS ~~~~~\*/*

*/\* Esta subrutina sólo lee los encabezados del archivo de datos provenientes de los archivos varian. Regresa el número de puntos que tiene cada espectro. \*/*

```

void
leemp( np, ebytes, infile)
FILE *infile;
long *np, *ebytes;
{
    struct head_file {
        long        nblocks;
        long        ntraces;
        long        np;
        long        ebytes;
        long        tbytes;
        long        bbytes;
        short       ver_id;
        short       status;
        long        nbheaders;
    };
    struct head_block {
        short       scale;
        short       status;
        short       index;
        short       mode;
        long        ctcount;
        float       lpval;
        float       rpval;
        float       lvl;
        float       tilt;
    };
    struct head_file hfile;
    struct head_block hblock;

    /* Lectura de Parámetros de Entrada */

    fread(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, infile);
    fread(&hblock, sizeof(struct head_block), 1, infile);
    *np = hfile.np;
    *ebytes = hfile.ebytes;
}

```

*/\* Esta subrutina lee solamente los datos. \*/*

```

void
leevarian(indata, np, ebytes, infile)
FILE *infile;
Float *indata;
long np, ebytes;
{

```

```
fread(indata, ebytes, np, infile);
```

```
/*----- SUBROUTINAS PARA LA APLICACIÓN DE KEELER A SEÑALES  
DE CUATRO ACOPLAMIENTOS. PROGRAMA EX4JSKEEL.C. -----*/
```

```
/*----- APLICACIÓN DEL MÉTODO DE KEELER -----*/
```

```
/*----- Determinación de las Constantes de Acoplamiento -----*/
```

```
fidPP = fopen("~/jkeeler/jk", "w");  
sumindacen = (float *) calloc(NP, sizeof(float));  
for(f=135; f< 145 ; f++) {  
for(g=10; g< 20 ;g++) {  
for(h=15; h< 25 ;h++) {  
for(j =25; j< 35 ;j++) {  
res = f*(0.1);  
Arro = g*(0.1);  
Arro2 = h*(0.1);  
Arro3 = j*(0.1);  
sumcen = 0.000;  
for(i=0; i< k/2 ; i++) {  
sumindacen[2*i] = 0;  
sumindacen[2*i+1] = 0;  
sumindacen[2*i]=indacen[2*i]*cos(pi*Arro*i/sw)*cos(pi*Arro2*i/sw)*cos(pi*res*i/sw);  
sumindacen[2*i+1]=indacen[2*i+1]*0;  
if(sumindacen[2*i] < 0) {  
sumcen += sumindacen[2*i]*(-1);  
}  
}  
dodo[f] [g] [h] [j]= sumcen;  
}  
}  
}  
}  
fclose(fidPP);
```

```
/*----- Obtención de los Mínimos de la Integral Negativa -----*/
```

```
cont=0;  
fidPP = fopen("~/archivos/j-k", "w");  
for(f=135+1 ; f< 145-1; f++) {  
for(g=10+1 ; g< 20-1; g++) {  
for(h=15+1 ; h< 25-1; h++) {  
for(j=25+1 ; j< 35-1; j++) {  
res = f*(0.1);  
Arro = g*(0.1);  
Arro2 = h*(0.1);  
Arro3 = j*(0.1);  
if(dodo[f-1] [g] [h] [j]>dodo[f] [g] [h] [j]&& dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f+1] [g] [h] [j] ) {  
if(dodo[f] [g-1] [h] [j]>dodo[f] [g] [h] [j]&& dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f] [g+1] [h] [j] ) {  
if(dodo[f] [g] [h-1] [j]>dodo[f] [g] [h] [j] && dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f] [g] [h+1] [j] ) {  
if(dodo[f] [g] [h] [j-1]>dodo[f] [g] [h] [j] && dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f] [g] [h] [j+1] ) {  
j1k[cont] = 0.0000;  
j2k[cont] = 0.0000;  
j3k[cont] = 0.0000;  
j4k[cont] = 0.0000;  
minik[cont] = 0.0000;
```

```

    j1k[cont] = res;
    j2k[cont] = Arro;
    j3k[cont] = Arro2;
    j4k[cont] = Arro3;
    minik[cont] = dodo[f] [g] [h] [j];
    cont +=1;

```

```

}
}
}
}

```

```

}

```

```

}

```

```

}

```

```

}

```

```

fclose(fidPP);
printf("cont = %d\n",cont);

```

```

/*~~~~~ Obtención Del Mínimo Menor o de J1, J2, J3 y J4 ~~~~~*/

```

```

g = 0;
for (g = 0; g < cont; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < cont; h++) {
        if (minik[g] > minik[h]) {
            cambia(minik[g], minik[h]);
            cambia(j1k[g], j1k[h]);
            cambia(j2k[g], j2k[h]);
            cambia(j3k[g], j3k[h]);
            cambia(j4k[g], j4k[h]);
        }
    }
}
printf("\n");
printf("J1[0] = %.3ft " ,j1k[0]);
printf("J2[0] = %.3ft " ,j2k[0]);
printf("J3[0] = %.3ft " ,j3k[0]);
printf("J4[0] = %.3ft " ,j4k[0]);
printf("MINIKEELER[0] = %.6fn\n" , minik[0]);
if(cont>12)
    cont = 8;
for(j=0; j<1 ;j++){
    printf(" J1\t");
    printf(" J2\t");
    printf(" J3\t");
    printf(" J4\t");
    printf(" MINIKEELER\n");
}

for(j=0; j<cont ;j++){
    printf(" %.3ft",j1k[j]);
    printf(" %.3ft",j2k[j]);
    printf(" %.3ft",j3k[j]);
    printf(" %.3ft",j4k[j]);
    printf(" %.8fn",minik[j]);
}

```

*Fin del Programa Principal*

# BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- A-1 STONEHOUSE J and KEELER J. "A Convenient and Accurate Method for the Measurement of Values of Spin-Spin Coupling Constants" J. Mag. Res., Series A 112, (1995) 43-57.
- A-2 TIMAN Jeremy J. and KEELER J. "Measurement of Homonuclear Coupling Constants from NMR Correlation Spectra" J. Mag. Res., 89 (1990) 640-646.
- A-3 LePARCO Jean-Marc, McINTYRE Lisa, and FREEMAN Ray: "Accurate Coupling Constants from Two-Dimensional Correlation Spectra by "J Deconvolution"" J. Mag. Res., 97 (1992) 553-567.
- A-4 McINTYRE Lisa, and FREEMAN Ray: "Accurate Measurement of Coupling Constants by J Doubling" J. Mag. Res., 96 (1992) 425-431.
- A-5 HUBER Peter and BODENHAUSEN Geoffry: "Bi-directional Deconvolution, an Improvement for Stepwise Simplifications of Multiplets" J. Mag. Res., Series A 104 (1993) 96-102.
- A-6 DE RÍO PORTILLA Federico, and FREEMAN Ray: "Measurement of Spin Coupling Constants by Decoupling and Reconvolution" J. Mag. Res., Series A 104 (1993) 358-362.
- A-7 DE RÍO PORTILLA Federico and FREEMAN Ray: "Accurate Determination of Small Nuclear Magnetic Resonance Coupling Constants from Decoupling Experiments" J. Chem. Soc. Faraday Trans, 89(24) (1993), 4275-4278.
- A-8 HUBER Peter, and BODENHAUSEN Geoffrey: "Simplification of Multiplets by Deconvolution in One- and Two-Dimensional NMR Spectra" J. Mag. Res., Series A 102 (1993) 81-89.
- A-9 BLECHTA Vratislav, DEL RÍO PORTILLA Federico, and FREEMAN Ray: "Long-Range Carbon-Proton Coupling in Strychnine" Mag. Res. in Chem. 32 (1994) 134-137.
- A-10 DE RÍO PORTILLA Federico and FREEMAN Ray: "A Fast Algorithm for the Deconvolution of Spin-Spin Splitting" J. Mag. Res., Series A 108 (1994) 124-129.
- A-11 DEL RÍO PORTILLA Federico, BLECHTA Vratislav, and FREEMAN Ray: "Measurement of Poorly Resolved Splittings by J Doubling in the Frequency Domain" J. Mag. Res., Series A 111 (1994) 132-135.
- A-12 EBERSTAD M., GEMMECKER G., MIERKE D. F., and KESSLER H. "Scalar Coupling Constants. Their Analysis and Their Application for the Elucidation of Structures" *Angewandte Chemie-International. English Edition.* 34 (1995) 1671-1695.
- A-13 KING Roy W., and WILLIAMS Kathryn R. "The Fourier Transform in Chemistry. Part I. Nuclear Magnetic Resonance: Introduction" *Jou. of Chem. Education* 66 (1989) No. 9.
- A-14 GLASSER L. "Fourier Transform for Chemists. Part I. Introduction to the Fourier Transform" *Jou. of Chem. Education* 64 (1987) No. 10.
- A-15 GLASSER L. "Fourier Transform for Chemists. Part III. Fourier Transform in Data Treatment" *Jou. of Chem. Education* 64 (1987) No. 12.
- L-1 FRIEBOLIN Horst: Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy Second enlarged edition (Translated by Jack K. Becconsall) Alemania, VCH Verlagsgesellschaft, 1993.
- L-2 FREEMAN Ray Spin Choreografy. Basic Steps in High Resolution NMR E. U., Spectrum, 1997.
- L-3 PRESS William H., TEUKOLSKY Saul A. VETTERLING William T., and FLANNARY Brian P. Numerical Recipes in Fortran Second Edition, U. S. A., Mac Graw-Hill.
- L-4 BRACEWELL Ron The Fourier Transform and Its Applications, McGraw-Hill, 1965.
- L-5 BLATT Frank J. Fundamentos de Física Primer Edición en Español (F. Antonio Sanchez y Herrera, México, Prentice Haal, 1991.
- L-6 RUSSEL Wehr M., and RICHARDS James A. Physics of The Atom U. S. A. Addison-Wesley Publishing Company, 1960.
- L-7 SEARS Francis W., ZEMANSKY Mark W., and YOUNG Hugh D. University Physics 7<sup>th</sup> Edition, U. S. A., Addison-Wesley Publishing Company, 1987.
- L-8 ROBINETT Richard W. Quantum Mechanics U. S. A. Oxford University Press, 1997.
- L-9 HARRIS Robin K. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy U. S. A. Logman Scientific and Technical, Reimpresión 1992.
- L-10 KERNIGHAN Brain, and RITHIE Dennis El Lenguaje de Programación C 2<sup>nda</sup> Edición, México, Prentice Hal Hispanoamericana, 1991.
- L-11 DEROME Andrew E. Modern NMR Techniques for Chemistry Research Vo. 6. Pergamon Press, 1990.
- L-12 CAVANAGH John, FAIRBROTHER Wayng, PALMER Arthur, and SKELTON Nicholas Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice U. S. A. Academic Press, 1995.
- L-13 WUTHRICH Kurt NMR of Proteins and Nucleic Acids U. S. A., Wiley-Interscience Publication John Wiles and Sons, 1986.
- L-14 FREEMAN Ray A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance U. K.. Longman Scientific and Technical, 1988.
- L-15 ARFKEN George B. and WEBER Hans-Jurgen Mathematical Methods for Physicists 4<sup>th</sup> Edition, U.S.A. New York, Academic Press, 1995.
- L-16 TABORGA Huascar Cómo Hacer una Tesis 23<sup>ava</sup> Edición, México, Grijalbo.
- T-1 DEL RÍO PORTILLA, Federico: "Métodos Generales para la Determinación Precisa de Constantes de Acoplamiento en RMN" *Fac. de Química, UNAM, México D.F.* 1995.

## AGRADECIMIENTOS

A mi madre y a mi padre, los seres que más quiero en el mundo. A mis hermanos que, aunque no parezca, los quiero mucho. A mis gatos, sin los cuales no podría vivir. A mi abuela, la persona más sabia y paciente de mi casa. A los que me han amado y me han ayudado a ser una mejor persona. A mis amigos. A los que me han acompañado en mi camino. A mis innumerables maestros, a los buenos y a los malos; pero sobre todo a los que me han enseñado una luz en el camino. A los hijos que no nacieron y a los gatos que los suplantaron. A los que me dieron su tiempo y su corazón. A los que me hicieron sentir feliz de estar viva. A los que soñaron conmigo y sin mí. A los que mantienen la sabiduría y espiritualidad de esta hermosa universidad. A los que luchan por hacer de éste un mejor mundo. A la Tierra. A las plantas y animales. Al Sol, al Viento y al Mar; pero sobre todo a la Luna.



# SIMULACIÓN DE SEÑALES

## APÉNDICE A

### ARCHIVOS DE ENTRADA

#### PARA

*(Usado en la Simulación de Señales en los Subprogramas Abs6.c (M. Duplicación de J) y Abskeeler.c (M. de Keeler))*

|      |                              |    |                                                            |
|------|------------------------------|----|------------------------------------------------------------|
| 25.0 | at                           |    | <i>(Tiempo de Adquisición)</i>                             |
| 4    | nf                           |    | <i>(Número de Frecuencias)</i>                             |
| 1.5  | Ancho                        |    | <i>(Ancho de la Señal)</i>                                 |
| 1    | frq                          |    | <i>(Factor para Sumar Espectros)</i>                       |
| 0    | J                            |    | <i>(Valores de las Constantes de Acoplamiento)</i>         |
| 0    |                              |    |                                                            |
| 0    | <i>(Intensidad Relativa)</i> |    |                                                            |
| 0    |                              |    |                                                            |
| -4.5 | 1.0                          | aa | <i>(Intensidad Relativa del Pico 1 del Doble de Doble)</i> |
| -5   | 1.0                          | cc | <i>(Intensidad del Pico 2)</i>                             |
| +5   | 1.0                          | ee | <i>(Intensidad del Pico 3)</i>                             |
| 4.5  | 1.0                          | dd | <i>(Intensidad del Pico 4)</i>                             |
| -25  | Porciento Base               |    | <i>(Desplazamiento de Base)</i>                            |

*(Intensidades para la simulación del Doblete)*

|      |     |    |
|------|-----|----|
| -0.5 | 1.0 | aa |
| 0.5  | 0.5 | dd |

#### JARRAYPAR

*(Usado en la Simulación de Señales en los Subprogramas Abs6.c (M. Duplicación de J))*

|               |             |  |                                                                     |
|---------------|-------------|--|---------------------------------------------------------------------|
| -50           | lf          |  | <i>(Frecuencia Izquierda de Barrido para la Duplicación)</i>        |
| 50            | rf          |  | <i>(Frecuencia Derecha de Barrido para la Duplicación)</i>          |
| 0.5           | Jmin        |  | <i>(Valor Menor de J* para el Barrido de la Convolución.)</i>       |
| 1.5           | Jmax        |  | <i>(Valor Mayor de J* para el Barrido. Ejemplo para el Doblete)</i> |
| 200           | jsteps      |  | <i>(División del Intervalo de Valores de J* para el Barrido)</i>    |
| 16            | n           |  | <i>(Número de Funciones Delta a Usar en la Duplicación)</i>         |
| phasefile-mBr | infilename  |  | <i>(Archivo de Entrada (prescindible))</i>                          |
| strarr        | outfilename |  | <i>(Archivo de Salida.)</i>                                         |
| sum           | sumfilename |  | <i>(Gráfica de Integral Espectral vs J*)</i>                        |
| 400           | inru        |  | <i>(Intervalo para medir el ruido espectral)</i>                    |
| 100           | ru          |  | <i>(Relación Señal-Ruido.)</i>                                      |

#### KEELERJARRAY

*(Usado en la Simulación de Señales en los Subprogramas Abskeeler.c (M. de Keeler))*

|               |             |  |                                                              |
|---------------|-------------|--|--------------------------------------------------------------|
| -50           | lf          |  | <i>(Frecuencia Izquierda de Barrido para la Duplicación)</i> |
| 50            | rf          |  | <i>(Frecuencia Derecha de Barrido para la Duplicación)</i>   |
| phasefile-mBr | infilename  |  | <i>(Archivo de Entrada. Prescindible)</i>                    |
| strarr        | outfilename |  | <i>(Archivo de Salida.)</i>                                  |
| sum           | sumfilename |  | <i>(Gráfica de Integral Espectral vs J*)</i>                 |
| 400           | inru        |  | <i>(Intervalo para medir el ruido espectral)</i>             |
| 100           | senal/ruido |  | <i>(Relación Señal-Ruido.)</i>                               |

# APÉNDICE No. 1

- /\*
- \* **SUBROUTINA ABS6.C.** (Nov. de 1995)
- \* Modificación del programa abs4.c. Se especifican las modificaciones en el algoritmo.
- \* Desarrollada para los métodos de Máximos y de Duplicación de J en el Dominio de las Frecuencias.
- \* El archivo "para" proporciona algunos parámetros para la simulación de la señal.
- \* Crea el FID de la señal.
- \* Determina y modifica las intensidades de los picos. Para esto es necesario que los picos se introduzcan como señales independientes de frecuencia propia
- \* Efectúa el desplazamiento de la señal en un porcentaje relativo a la intensidad más grande.
- \* Se complila junto con duplirui.c y fft.c para aplicar los métodos de Máximos y de Duplica.
- \*/

\*\*\*\* Librerías de Uso \*\*\*\*

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp

void
abs6(data, Np, sw, ima)
    /***** Declaración de las Variables de Intercambio con el Programa Principal *****/
    float      *data, sw, ima[10];
    int        Np ;

{
    /***** DECLARACIÓN DE VARIABLES *****/
    FILE       *fpr, *fpi, *fpp;
    Char       c[50];
    int        w, d, g, h;
    long       i, ii, j, k, m, np, swa, Fnp, FnpI, Fnpf, rfnp;
    float      *data1, *fre, *fnp, *I, temp, Npswa;
    double     A, J, J2, J3, J4, t, t2, ex, at, sw1, frq, base;
    double     pi = 3.14159265358979323844;

    /*****LECTURA DE LOS PARÁMETROS DEL ARCHIVO DE ENTRADA PARA *****/
    printf("\n  SUBPROGRAMA ABS6.C");
    printf("\nNo. de Puntos (Re + Ima): %d\n", Np*2);
    printf("\nATENCIÓN: NO se MIDEN Intensidades si se Introducen Constantes en el Archivo para");
    fpp = fopen("~/usuario/datos/para", "r");
    fscanf(fpp, "%lf%sd%slf%slf%slf%slf%slf%slf", &at, c, &w, c, &A, c, &frq, c, &J, c, &J2, &J3, &J4);
    t2 = 1 / (pi * A);
    printf("Sw=%3f At=%3f W=%d t2=%3f Ancho=%3f frq=%3fn", sw, at, w, t2, A, frq);
    printf("\nConstantes de Acoplamiento \n");
    printf("J = %2f  J2 = %2f      J3 = %2f      J4 = %2fn", J, J2, J3, J4);
    fre = (float *) calloc(w, sizeof(float));
    fnp = (float *) calloc(w, sizeof(float));
    I = (float *) calloc(w, sizeof(float));
    data1 = (float *) calloc(2 * Np, sizeof(float));

    /*****CAMBIO DE LA FRECUENCIA DEL CADA PICO A NÚMERO DE PUNTO*****/
    np = 2 * Np;
    t2 = 1 / (pi * A);
    Npswa = Np/sw;
    j = np;
    i = 0;
    while (i < w) {
        fscanf(fpp, "%f%f%sl", &fre[i], &I[i], c);
        printf("\nFrecuencia %d = %2f \tIntensidad Relativa = %2f", i, fre[i], I[i]);
        fnp[i] = fre[i];
```

```

fnp[i] *= -Npswa;
fnp[i] += Np/2;
printf("\tFNP[%d] =%.2f\n", i, fnp[i]);
fre[i] *= 2 * pi / sw;
i++;
}
fscanf(fpp, "%lf%s", &base, c);
fclose(fpp);

/*****SIMULACIÓN DEL FID DE LA SEÑAL *****/
/*oooooooooooooooooooooooooooo Parte original del programa abs4.c ooooooooooooooooooooooooooooo*/
J *= pi;
J2 *= pi;
J3 *= pi;
J4 *= pi;
ii = 0;
while (ii <= w - 1) {
    i = 0;
    while (i < j / 2) {
        ex = l[ii] * exp(-i / (t2 * sw));
        data1[2 * i] += cos(i * fre[ii]) * ex * cos(J * i / sw) * cos(J2 * i / sw) * cos(J3 * i / sw) * cos(J4 * i / sw);
        data1[2 * i + 1] -= sin(fre[ii] * i) * ex * cos(J * i / sw) * cos(J2 * i / sw) * cos(J3 * i / sw) * cos(J4 * i / sw);
        ++i;
    }
    ++ii;
}

/*****TRANSFORMADA DE FOURIER DEL FID AL ESPECTRO *****/
k = np / 2;
fft(&data1[0], k, "c");
/*****Operación Cambia. Necesaria Antes y Después de la TF*****/
for (i = 0; i < np / 8; i++) {
    m = 2 * i;
    cambia(data1[m], data1[k - m - 2]);
    cambia(data1[m + 1], data1[k - m - 1]);
    cambia(data1[m + k], data1[np - m - 2]);
    cambia(data1[m + k + 1], data1[np - m - 1]);
}
/*oooooooooooooooooooooooooooo Hasta Aquí Parte Original de Abs4.c ooooooooooooooooooooooooooooo*/
/*****Extracción de la Parte Real*****/
for (i = 0; i < Np; i++)
    data[i] = data1[2 * i];
fpr = fopen("~/usuario/archivos/señsinbase", "w");
for (i = 0; i < Np; i++)
    fprintf(fpr, "%f\t%.4f\n", (float)(np/2-2*i)*sw/np, data[i]);
fclose(fpr);

/*****DESPLAZAMIENTO DE LA BASE RESPECTO A LA ALTURA MÁXIMA *****/
/*****Determinación de los Máximos de los Picos de la Señal*****/
d = 0;
for (j=0; j<w; j++) {
    Fnp = (long) ceil(fnp[j]);
    Fnpi = Fnp - (A*Npswa + 0);
    Fnpf = Fnp + (A*Npswa + 0);
    for (i = Fnpi; i < Fnpf; i++) {
        if (data[i - 1] < data[i] && data[i] > data[j + 1]) {
            ima[d] = data[i];
            d += 1;
        }
    }
}
}

```

```

                /****Cálculo de la Intensidad Máxima****/
g = 0;
for (g = 0; g < d; g++)    {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < d; h++){
        if (ima[g] < ima[h])    {
            cambia(ima[g], ima[h]);
        }
    }
}
                /****Adición del % de Base Relativo****/
printf("\n Por ciento de Base: %.2f\n", base);
for (i = 0; i < Np; i++)    {
    data[i] += ima[0] * base/100;
}
printf("\nIntensidad Máxima: %.4f\t Valor de Base a Añadir: %.4f\n", (float) ima[0], (float) ima[0]*base/100);
fpr = fopen("~/archivos/senal", "w");
for (i = Np / 2 - 150; i < Np / 2 + 150; i++)
    fprintf(fpr, "%.4f\n", data[i]);
fclose(fpr);
}
#undef cambia

```

## APÉNDICE No. 2

```
/*
* SUBPROGRAMA ABSKEELER.C. (Por Mayo de 1996)
* Programa para la aplicación del método de Keeler.
* Modificación del subprograma abs6.c; este último a su vez de abs4.c. Las rutinas obtenidas
* de sub4.c se señalan y las que se agregan a abs6.c son para el proceso de centrado de señal y
* también se especifican.
* Toma algunos datos del archivo externo "para" necesarios para la simulación.
* Genera el FID de la señal simulada.
* Lee y asigna las intensidades de los picos de la señal. Esto sólo si los picos se asignan como
* si fueran señales independientes con su propia frecuencia.
* Efectúa el desplazamiento de la señal respecto a la línea base espectral.
* Calcula el factor de centrado de la señal (cenk) necesario para que el proceso de centrado
* se efectúe correctamente.
* Para aplicar el método de Keeler éste se compila junto con el programa keeler.c, el
* subprograma 1Jkeeler.c (para 1 cte.) ó 1J2Jkeeler.c (para 2 ctes.) y el sub fft.c.
*/
```

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp
void
abskeeler(data, Np, sw, anch, cenk, ima, fnp)
    float      *data, sw, anch[1], ima[10], *fnp, cenk[2];
    int        Np;

{
    FILE        *fpr, *fpi, *fpp;
    char        c[50];
    int         w, d, g, h;
    long        i, ii, j, k, m, np, swa, Fnp, Fnpi, Fnpf, rfnp;
    float       *data1, *fre, *I, temp, G, Npswa, keelcen, cenkeeler;
    double      x, J, J2, J3, J4, t, ex, y, sw1, frq, co, si;
    float       base;
    float       A, t2, at;
    double      pi = 3.14159265358979323844;

    /*****LECTURA DE DATOS DE PARA*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /*****CAMBIO DEL VALOR DE LA FRECUENCIA DE LA SEÑAL A NÚMERO DE PUNTO*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /*****DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE CENTRADO PARA KEELER*****/
    keelcen = fnp[w-1] + 0.5*(fnp[0]-fnp[w-1]);
    if(keelcen > Np/2){cenkeeler = sw/2;}
    else {cenkeeler = 0.0;}

    /*****SIMULACIÓN DEL FID DE LA SENAL*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /*****TRANSFORMADA DE FOURIER AL DOMINIO DE LAS FRECUENCIAS*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1

    /*****DESPLAZAMIENTO DE LA BASE DE LA SEÑAL RESPECTO A LA ESPECTRAL*****/
    Igual que abs6.c. Ver apéndice 1
}
```

## APÉNDICE No. 3.

/\*

\* PROGRAMA PRINCIPAL DUPLIRAND.C (Febrero de 1996). MÉTODO DE DUPLICACIÓN DE J EN EL DOMINIO DE LAS FRECUENCIAS.

\* Determina constantes de acoplamiento de señales en fase.

\* Modificación del programa *duplica.c*. Las rutinas que pertenecen a este último son especificadas.

\* El programa aplica los métodos de Duplicación de J en el Dominio de las Frecuencias y el de

\* Máximos. Duplica se lleva a cabo por los subprogramas DUPLICA y CONOLUD. La rutina que

\* ejecuta Máximos se encuentra casi al final del programa principal.

\* La estructura y ejecución del programa se explican a continuación.

\* Programa Principal:

Dentro del Programa Principal, primero se declara la estructura de archivos de *rmn* experimentales, al término se declaran las variables, enteras y reales, que se usan dentro del programa.

El programa lee algunos parámetros de un archivo externo *jarraypar* que son necesarios para simular el FID  $\otimes$  (el *SW*, la relación señal-ruido (*ru*) y el intervalo de puntos para medir el ruido deseado (*inru*), y los necesarios para la aplicación del método de Duplica (*lf, rf, Jmax, Jmin, jsteps* y *n*). También se hace la lectura de archivos binarios (*infilename, outfilename, sumfilename*).

Posteriormente se lleva a cabo la subrutina para la simulación de la señal. En ésta se lee el archivo *infilename*, el número de puntos en potencias de dos, *np*, para construir el FID y luego es modificado. Con todos los parámetros necesarios se entra al subprograma *abs6.c* para simular la señal. Continúa el programa con las subrutinas que ayudan a la simulación de la relación señal/ruido.

Del archivo binario del ruido obtenido experimentalmente, se lee el número de puntos y el espectro del ruido. Además se extrae el valor de la intensidad del primer punto del espectro necesario para crear el ruido aleatorio.

Se calcula la magnitud del espectro de ruido para la posterior normalización del espectro del ruido. Es importante ver que la medición de la magnitud del ruido se hace una vez sumado a la señal y que, aunque estrictamente no es la operación correcta, el efecto de la señal resulta nulo; ya que en los extremos la intensidad de la señal es constante y, en el caso del estudio del ruido, ésta es siempre cero. El ruido es añadido a la señal, una vez que es "normalizado".

La siguiente subrutina calcula la relación señal/ruido una vez estandarizado; la cual se lleva a cabo primero midiendo la desviación estándar de los puntos del archivo del ruido y, enseguida, esta divide la intensidad máxima de la señal que se calcula en *abs6.c*.

Aplicación del Método de Máximos. Esta subrutina determina los máximos de la señal y carece de una rutina que ordene las intensidades máximas en orden decreciente por lo que su aplicación a señales simuladas con ruido requiere de la ampliación de tal logaritmo.

Prosigue la creación del ruido aleatorio. La intensidad del primer punto del archivo de ruido es comparada con la intensidad máxima, *Imax*, y la mínima, *Imini*. Dichos valores se calcularon previamente para el archivo experimental utilizado. La intensidad del primer punto corresponde con una fracción de la magnitud de intensidades del ruido y el archivo experimental es cortado en el número de punto que tiene el mismo entero de dicha fracción.

El "nuevo" archivo de ruido es guardado.

Por último, el método de Duplicación de J es aplicado por el subprograma interno DUPLICA.

\* Subprogramas.

Estos subprogramas son partes del programa madre *duplica.c*.

\* Duplica.

Primero se asignan las variables de intercambio con el programa principal. Iniciando ya el subprograma, se declaran las variables de uso interno.

Se inicia el ciclo para hacer la convolución de la señal por cada valor de  $J^*$  (*Jreal*). El incremento en el valor de  $J^*$  está dado por la variable entera de entrada *step*. En el subprograma CONVOLU se lleva a cabo la convolución y la suma de las intensidades de los espectros, integral espectral. Una vez intercambiándose estos datos, se determinan los mínimos en los valores de la integral espectral en función de  $J^*$  (*Jreal*). Los mínimos son ordenados y enlistados en orden decreciente hasta los primeros diez valores. Por último se muestra en pantalla el mínimo más pequeño como el valor de la constante.

\* Convoldu.

Las variables de intercambio con el subprograma DUPLICA y las de aplicación interna se declaran antes y al inicio del subprograma respectivamente.

La convolución por un mismo valor de  $J^*$  se lleva a cabo separando las funciones deltas de distinto signo. Primero se aplican las de signo positivo y después las de signo negativo. La ejecución del algoritmo es muy sencilla y consiste simplemente en sumar las réplicas positivas ( $\delta=1$ ) y negativas ( $\delta=-1$ ) de la señal. Cada réplica tiene una ventana espectral y están separadas unas de otras por el valor exacto de  $J^*$ .

El espectro resultante de la convolución es sumado. Los resultados son mandados a DUPLICA.

\* A continuación se presenta el programa completo.

\*/

\*\*\*\* Librerías de Uso \*\*\*\*/

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#define MAXSTR 140
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp
```

```
/*----- PROGRAMA PRINCIPAL -----*/
/*----- MÉTODO DE DUPLICACIÓN DE J -----*/
/*----- DETERMINACIÓN DE ACOPLAMIENTOS PASIVOS -----*/
```

main()

```
{
    struct head_file {
        long        nblocks;
        long        ntraces;
        long        np;
        long        ebytes;
        long        tbytes;
        long        bbytes;
        short       ver_id;
        short       status;
        long        nbheaders;
    };
    struct head_block {
        short       scale;
        short       status;
        short       index;
        short       mode;
        long        ctcoun;
        float       lpval;
        float       rpval;
        float       lvl;
        float       tlt;
    };
    struct head_file hfile;
    struct head_block hblock;
    extern float imaf;
    FILE          *infile, *outfile, *parfile, *sumfile, *senal, *ruido, *archiruinew;
    float         *indata, *outdata, *indr, *outdr, *indaes, *indrnew, temp;
    int           i, j, k, l, n, jsteps, elf, erf;
    float         sw, lf, rf, Jmin, Jmax;
    float         rr[10], Med, Sumrui, rsr;
    char          infilename[MAXSTR], outfilename[MAXSTR], sumfilename[MAXSTR];
    char          ainfilename[MAXSTR], aoutfilename[MAXSTR], asumfilename[MAXSTR];
    char          wrtarr[MAXSTR];
    float         Jin, sum, suma, sump;
    float         tl, ru, var, desv;
    float         inpr, IMax, IMini, delta;
    int           step, Jreal, imi[20], ima[20], ma, mi;
    int           im[10], d, h, g, inru, INew;
    long          np, npr, npr2;;

    printf("\n\tPROGRAMA PARA APLICAR EL M. DE D U P L I C A (Dominio de las frecuencias)\n\t
    VARIACION RELACION SENAL/RUIDO\n\n");

```

```
/****** LECTURA DE PARÁMETROS DEL ARCHIVO EXTERNO JARRAYPAR
        PARA GENERAR EL FID *****/
```

```

parfile = fopen("~/datos/jarraypar", "r");
fscan(parfile, "%f lf\n%f rf\n%f Jmin\n%f Jmax\n%d jsteps\n%d n\n%s infilename\n%s outfilename\n%s
sumfilename\n %d inru\n %f ru", &lf, &rf, &Jmin, &Jmax, &jsteps, &n, infilename, outfilename, sumfilename,
&inru, &ru);
fclose(parfile);

```

/\*\*\*\*\* SIMULACIÓN DE LA SEÑAL \*\*\*\*\*/

```

strcpy(ainfilename, "~/trazos/");
strcpy(asumfilename, "~/archivos/");
strcat(ainfilename, infilename);
strcat(asumfilename, sumfilename);
infile = fopen(ainfilename, "r");
sumfile = fopen(asumfilename, "w");
fread(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, infile);
fread(&hblock, sizeof(struct head_file), 1, infile);
np = hfile.np*4;
indata = (float *) calloc(np, sizeof(float));
outdata = (float *) calloc(np, sizeof(float));
printf("\nNo. de Puntos: %d", np);
fclose(infile);
printf("\tResolucion Digital %.5f Hz/2ptos", sw / np);
abs6(&indata[0], np, sw, &rr[0]);

```

/\*\*\*\*\* SUBROUTINAS RELACIONADAS CON LA RELACIÓN SEÑAL/RUIDO \*\*\*\*\*/

/\*\*\*\*\* LECTURA DEL ARCHIVO DE RUIDO \*\*\*\*\*/

```

printf("\n\n\tE N T R A N D O A D U P L I C A\n\n");
ruido = fopen("~/trazos/ruido2", "r");
fread(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, ruido);
fread(&hblock, sizeof(struct head_file), 1, ruido);
npr = hfile.np;
indr = (float *) calloc(npr, sizeof(float));
fread(indr, hfile.ebytes, hfile.np, ruido);
fclose(ruido);
printf("\nNP RUIDO %.4d", npr);
printf("\tNP SEÑAL %.4d", np);
for(i=0; i<1;i++)
    inpr = indr[i];

```

/\*\*\*\*\* ESTANDARIZACIÓN DEL RUIDO \*\*\*\*\*/

```

indaes = (float *) calloc(np, sizeof(float));
Med = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++) {
    indaes[i] = indata[i];
    indaes[i] += (indr[i]* 100 * rr[0]);
    Med += indaes[i];
}
for (i = np - inru ; i < np; i++){
    indaes[i] = indata[i];
    indaes[i] += (indr[i]*100 * rr[0]);
    Med += indaes[i];
}
Med /= inru * 2;
Sumrui = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++)
    Sumrui += (indaes[i] - Med) * (indaes[i] - Med);
for (i = np - inru; i < np; i++)
    Sumrui += (indaes[i] - Med) * (indaes[i] - Med);
rsr = rr[0] / (sqrt((Sumrui / (2 * inru)))) / 2.5;
printf("\nRelación Señal/Ruido (ru =1) %.4f",rsr);

```



```

                /***** SUMA DE LA SEÑAL CON EL RUIDO *****/
printf("\tMúltiplo Del Ruido: %.3f", ru);
ru /= (100*rr[0]*rsr);
printf("\tIntervalo Para Medir Ruido %d", 2*inru);
senal = fopen("~/archivos/senald", "w");
elf = np * (lf + sw / 2) / sw;
erf = np * (rf + sw / 2) / sw;
for (i = 0; i < np; i++) {
    indata[i] += indr[i] / ru;
}
for (i = elf; i <= erf; i++)
    fprintf(senal, "%ft%.8fn", (float) sw / np * (i - erf), indata[i]);
fclose(senal);

```

```

                /***** MEDICIÓN DE LA RELACION SENAL/RUIDO *****/
Med = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++)
    Med += indata[i];
for (i = np - inru; i < np; i++)
    Med += indata[i];
Med /= inru * 2;
Sumrui = 0.0;
for (i = 0; i < inru; i++)
    Sumrui += (indata[i] - Med) * (indata[i] - Med);
for (i = np - inru; i < np; i++)
    Sumrui += (indata[i] - Med) * (indata[i] - Med);
var= Sumrui/ (2 * inru);
desv= (sqrt(var))/2.5;
rsr= rr[0]/(sqrt((Sumrui / (2 * inru)))) / 2.5;
printf("SUMATORIA: %.4f", Sumrui);
printf("\tVARIANZA: %.4f", var);
printf("\tDESVIACION ESTANDAR: %.4f", desv);
printf("\nRELACION SENAL/RUIDO: = %.4f", rsr);

```

```

                /***** MEDICIÓN DE J POR MÁXIMOS *****/
k = 0;
for (i = elf + 1; i < erf; i++) {
    if (indata[i - 1] < indata[i] && indata[i] > indata[i + 1]) {
        ima[k] = i;
        printf("Maximo en %.4f y frecuencia %.4fn", indata[i], sw * i / np);
        ++k;
    }
}
for (i = 1; i < k; i++)
printf("\nPasivas son %.3f Hz de %d y %d\n\n", sw * fabs((float) (ima[i - 1] - ima[i])) / np, ima[i - 1], ima[i]);

```

```

                /***** CREACIÓN DEL RUIDO ALEATORIO. CAMBIO DEL ARCHIVO DEL RUIDO *****/
printf("\nIntensidad del primer punto del ruido, npr[0]= %.8f", inpr*10000);
indrnew = (float *) calloc(npr, sizeof(float));
IMax = 27.54942747/(10000);
IMini = -29.91711022/(10000);
inpr -= IMini;
delta = IMax-IMini;
inpr /= delta;
inpr *= npr;
INew = (int) floor(inpr);
printf("\tNP DE CORTE %d", INew);
j = 0;
for(i = INew; i<npr;i++){
    indrnew[j] = indr[i];
}

```

```

        j +=1;
    }
    for(i = 0; i < INew ;i++){
        indrnew[j] = indr[i];
        j +=1;
    }

```

```

        /***** GUARDAR EL NUEVO ARCHIVO DEL RUIDO *****/
    archiruinew = fopen("~/trazos/ruido2", "w");
    hfile.np = npr;
    fwrite(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, archiruinew);
    fwrite(&hblock, sizeof(struct head_file), 1, archiruinew);
    fwrite(indrnew, hfile.ebytes, hfile.np , archiruinew);
    fclose(archiruinew);

```

```

        /***** MÉTODO DUPLICACIÓN DE J *****/
    step = (int) ceil((Jmax - Jmin) * np / (sw * jsteps));
    DUPLICA(sw, lf, rf, Jmin, np, indata, outdata, step, jsteps, sumfile, n);
    fprintf(sumfile, "\n");
    fclose(sumfile);
    free(indata);
    free(outdata);
}

```

```

        /***** SUBPROGRAMAS *****/
        /*oooooooooooooooooooooooooooooooooooo Parte original del programa Duplica.c ooooooooooooooooooooooooooooooooooooo*/

```

```

        /**** SUBROUTINA DUPLICA ****/
    DUPLICA(sw, lf, rf, Jmin, np, indata, outdata, step, jsteps, sumfile, n)
    FILE          *sumfile;
    float         sw, lf, rf, Jmin, *indata, *outdata;
    int           np, n, step, jsteps;
{
    int           i, j, k, Jreal, d, f,g[200];
    float         sum, suma, sump, Jin, minimo[200], Jminima[200], min, Jmini, temp;

    k = 0;
    suma = 0;
    sump = 1000000000;
    for (j = 0; j < jsteps; j++) {
        Jreal = Jmin * np / sw + j * step;
        Jin = Jreal * sw / np;
        CONVOLDU(sw, lf, rf, Jreal, n, np, &sum, indata, outdata);
        fprintf(sumfile, "%.3ft%f\n", Jreal * sw / np, sum);
        if (sump < suma && sump < sum) {
            Jminima[k] = (Jreal - step) * sw / np;
            minimo[k] = sump;
            g[k] = j;
            ++k;
        }
        suma = sum;
        sump = sum;
    }
    if (k > 10) d = 10;
    else d = k;
    printf("\n\tminimo[k]\tJminima[k]\tjsteps\n");
    for (i = 0; i < d; i++) {
        j = i+1;

```

```

    for (j = i + 1; j <= k; j++) {
        if (minimo[i] > minimo[j]) {
            cambia(Jminima[i], Jminima[j]);
            cambia(minimo[i], minimo[j]);
            cambia(g[i], g[j]);
        }
    }
    printf("%d\t%.3f\t%.3f\t%.3f\t%.3f\n", i, minimo[k], Jminima[k], g[k]);
}
printf("\nCONSTANTE J : %.3f", Jminima[0]);
}

```

/\*\*\*\*\* SUBROUTINA CONVOLDU \*\*\*\*\*/

```

CONVOLDU(sw, lf, rf, J, n, np, sum, indata, outdata)
float      sw, lf, rf, *sum;
int        n, np, J;
float      *indata, *outdata;
{
    int      Jioff, fr, newi, i, j, ilf, irf;

    Jioff = J / 2;
    ilf = (int) ceil((lf + sw / 2) * np / sw);
    irf = (int) ceil((rf + sw / 2) * np / sw);
    for (i = 0; i < np; i++)
        outdata[i] = 0.0;
    for (j = 0; j < n; j += 2) {
        fr = J * j - Jioff;
        for (i = ilf; i <= irf; i++) {
            newi = (i + fr) % np;
            outdata[newi] += indata[i];
        }
    }
    for (j = 1; j < n; j += 2) {
        fr = J * j - Jioff;
        for (i = ilf; i <= irf; i++) {
            newi = (i + fr) % np;
            outdata[newi] -= indata[i];
        }
    }
    *sum = 0.0;
    for (i = ilf - (irf - ilf) * n / 2; i <= irf + (irf - ilf) * n / 2; i++)
        *sum += fabs(outdata[i]);
}

```

## APÉNDICE No. 4.

```
/*
* PROGRAMA PRINCIPAL KEELER.C. (Mayo de 1996)
* Modificación del programa duplirand.c.
* El programa se ejecuta para aplicar el método de Keeler. Esto se efectúa llamando al subprograma
* subkeeler; el cual se nombra J1keeler.c o J1J2keeler.c dependiendo del número de acoplamientos.
* Uno y dos respectivamente.
* La estructura y la ejecución del programa son muy semejantes a las de duplirand.c. La única
* diferencia importante consiste en la conexión con el subprograma que crea la señal, abskeeler.c.
* La explicación sobre el programa principal se encuentra en el programa duplirand.c, anexo 3 y sólo
* es necesario mencionar que el método es aplicado al final del programa.
*/
```

```
        /**** Librerías de Uso ****/
        Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)
```

```
        /*----- PROGRAMA PRINCIPAL -----*/
```

```
main()
{
```

```
    struct head_file {
```

```
        Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)
```

```
    };
```

```
    struct head_block {
```

```
        Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)
```

```
    };
```

```
    struct head_file hfile;
```

```
    struct head_block hblock;
```

```
    extern float      imaf;
```

```
    FILE              *infile, *outfile, *parfile, *sumfile, *senal, *senal2, *ruido;
```

```
    float              *indata, *outdata, *indr, *outdr, *indaes, temp;
```

```
    int                i, j, k, l, n, jsteps, elf, erf;
```

```
    float              sw, lf, rf, Jmin, Jmax, *fnp, cen[2], anch[1];
```

```
    char               infilename[MAXSTR], outfilename[MAXSTR], sumfilename[MAXSTR];
```

```
    char               ainfilename[MAXSTR], aoutfilename[MAXSTR], asumfilename[MAXSTR];
```

```
    char               wrtarr[MAXSTR];
```

```
    float              Jin, sum, suma, sump;
```

```
    float              t1, rsr, var, desv, rr[10], Med, Sumrui;
```

```
    FILE               *archiruinew, *fids, *fidr, *fidi;
```

```
    float              inpr, IMax, IMini, delta, *indrnew, factor;
```

```
    int                step, Jreal, imi[20], ima[20], ma, mi;
```

```
    int                im[10], d, h, g,m, inru, ru, INew;
```

```
    long               np, npr, npr2;
```

```
    /***** LECTURA DE JARRAYPAR *****/
```

```
    parfile = fopen("~/datos/keelerjarray", "r");
```

```
    fscanf(parfile, "%f lf\n%f rf\n%s infilename\n%s outfilename\n%s sumfilename\n%d inru\n%f ru", &lf, &rf,
infilename, outfilename, sumfilename, &inru, &ru);
```

```
    fclose(parfile);
```

```
    printf("\n\t\t\t M E T O D O D E K E E L E R\n ");
```

```
    /***** SIMULACIÓN DE LA SEÑAL *****/
```

```
    Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3), excepto:
```

```
    abskeeler(&indata[0], np, sw, &anch[0], &cen[0], &rr[0], &fnp[0]);
```

```
    printf("\nANCHO = %.2f", anch[0]);
```

```
    /***** SUBROUTINAS RELACIONADAS CON LA RELACIÓN SEÑAL/RUIDO *****/
```

```
    /***** LECTURA DEL ARCHIVO DE RUIDO *****/
```

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*/\*\*\*\*\* ESTANDARIZACIÓN DEL RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*/\*\*\*\*\* SUMA DE LA SEÑAL CON EL RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*/\*\*\*\*\* MEDICIÓN DE LA RELACIÓN SENAL/RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*/\*\*\*\*\* RUTINA PARA CREAR RUIDO ALEATORIO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3)*

*/\*\*\*\*\* GUARDAR EL NUEVO ARCHIVO DEL RUIDO \*\*\*\*\*/*

*Igual que en el programa duplirand.c (Apéndice 3) más:*

```
senal2 = fopen("~/archivos/senal2", "w");
for (i = elf; i <= erf; i++)
    fprintf(senal2, "%f\t%.8f\n", (float)sw/np*(i-np/2), indata[i]);
fclose(senal2);
```

*/\*\*\*\*\* MÉTODO DE KEEELER \*\*\*\*\*/*

```
subkeeler(sw, np, &anch[0], &cen[0], &indata[0], &fnp[0]);
fprintf(sumfile, "\n");
fclose(sumfile);
free(indata);
free(outdata);
free(cen);
```

}

# APÉNDICE No. 5

/\*

- \* SUBPROGRAMA JIJ2KEELER.C para la aplicación del MÉTODO DE KEELER.
- \* Versión del subprograma subkeeler.c para señales de DOS ACOPLAMIENTOS.
- \* El programa carece de las rutinas de centrados previas a la ejecución del método.
- \* Dentro de la estructura del programa se especifican los cambios necesarios para obtener el SUBPROGRAMA JIKEELER.C que se usa para señales de UNA CONSTANTE. Los cambios están escritos en letras cursivas y están encuadrados y señalados por llaves.

\* La estructura del subprograma es la siguiente.

Declaración de las variables de entrada y salida del subprograma que se intercambian con el programa principal Keeler.c.  
Especificación de las variables de uso interno.

A la señal simulada por el subprograma Abskeel.c se le añaden puntos intercalados en ceros que representan la parte imaginaria y que es necesaria para la aplicación de la Transformada de Fourier.

Se aplica la TF, pero antes es necesario efectuar la subrutina cambia que gira la señal pasando los centros de la ventana espectral a los extremos.

El método de Keeler es ejecutado a continuación. La parte real del FID es multiplicada por dos términos coseno, para la señal de dos acoplamientos, y por un coseno,  $\cos(2\pi J * t)$ , para la de una constante. La integral negativa de todo el FID multiplicado también es calculada.

La determinación de los mínimos de la integral es el siguiente paso y se logra comparando las intensidades punto a punto en las dos dimensiones (J1 y J2) o en una (J1). El mínimo se calcula por el/los ciclo(s) "if" y posteriormente se ordenan los mínimos en orden creciente. La(s) constante(s) se determinan por el primer dato obtenido.

\* La estructura del programa es la siguiente.

\*/

/\*~~~~~ Librerías de Uso ~~~~~\*/

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#define MAXSTR 140
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp
```

/\*~~~~~SUBPROGRAMA SUBKEELER~~~~~\*/

subkeeler(sw, np, anch, cen, indata, fnp )

```
float      sw, *indata, *fnp, cen[2], anch[1];
int        np ;
```

{

```
int        i, j, k, m, d, f, NP, g, h, cont;
float      temp;
float      sumcen, *sumindacen;
float      j1k[1000], j2k[1000], minik[1000];
float      *indanew, Arro, res, cenarro;
FILE       *fidPP, *esp, *espcam;
FILE       *espnew, *keeler;
double     pi = 3.14159265358979323844;
double     dodo [200] [200];
```

} float j1k[1000], minik[1000];

} double dodo [200];

```
printf("\n  ENTRANDO A KEELER. SOLO PARA DOBLES DE DOBLES\n");
```

```
k = np/2;
```

```
cenarro = cen[0];
```

```
printf("cenarro =%.3f ", cenarro);
```

```
esp = fopen("/users3/gioconda/archivos/esp", "w");
```

```
for (i = 0; i < np; i++){
```

```
    fprintf(esp, "%f\t%.4f\n", (float)(np/2-i)*sw/np, indata[i]);
```

```
}
```

```
fclose(esp);
```

```
/*----- ADICIÓN DE LA PARTE IMAGINARIA -----*/
```

```
indanew = (float *) calloc(2*np, sizeof(float));
k = np;
for (i = 0; i < np; i++){
    m = 2*i;
    indanew[m] = indata[i];
    indanew[m+1] = 0.00000;
}
printf("\tnp = %d", np);
NP = 2*np;
printf("\tNP = %d\t", NP);
espnew = fopen("/users3/gioconda/archivos/espnew", "w");
for (i = 0; i < NP; i++)
    fprintf(espnew, "%f\t%.4f\n", (float)(i-NP/2)*sw/NP, indanew[i]);
fclose(espnew);
```

```
/*----- OPERACIÓN CAMBIA -----*/
```

```
for (i = 0; i < np/ 4; i++) {
    m = 2*i;
    cambia(indanew[m], indanew[k - m - 2]);
    cambia(indanew[m + 1], indanew[k - m - 1]);
    cambia(indanew[m + k], indanew[np*2 - m - 2]);
    cambia(indanew[m + k + 1], indanew[np*2 - m - 1]);
}
```

```
/*----- Transformada de Fourier -----*/
```

```
fft(&indanew[0], k, "ic");
espcam = fopen("/users3/gioconda/archivos/fid", "w");
for (i = 0; i < NP; i++)
    fprintf(esp, "%f\t%.4f\n", (float)(i*np/sw), indanew[i]);
fclose(espcam);
```

```
***** RUTINAS DE CENTRADO DE SEÑAL *****
```

```
/*----- Frecuencia de Centrado -----*/
/*----- Determinación de Frecuencia -----*/
/*----- SEÑAL CENTRADA -----*/
```

```
***** DETERMINACIÓN DEL ACOPLAMIENTO *****
```

```
/*----- Aplicación del Método de Keeler -----*/
```

```
sumindacen = (float *) calloc(NP, sizeof(float));
for(k = 350 ; k < 445 ; k++){
    for(j = 445 ; j < 560 ; j++) {
        res = k*(0.01);
        Arro = j*(0.01);
        sumcnen = 0.000;
        for(i=0; i < np/2 ; i++) {
            sumindacen[2*i] = 0;
            sumindacen[2*i+1] = 0;
            sumindacen[2*i] = indanew[2*i]*cos(pi*Arro*i/sw)*cos(pi*res*i/sw);
            sumindacen[2*i+1] = indanew[2*i+1]*0;
            if(sumindacen[2*i] < 0) {
                sumcnen += sumindacen[2*i]*(-1);
            }
        }
        dodo[k][j] = sumcnen;
    }
}
```

Sólo se usa un ciclo for ("for(j=0; j<200;j++) { ... }"). Por tanto la variable "res" no participa y puede eliminarse. La última llave debe eliminarse. Puede adecuarse a dos ciclos, pero los cambios en el programa serían otros.

sumindacen[2\*i] = indanew[2\*i]\*cos(pi\*Arro\*i/sw);

dodo [i] = sumcnen;

/\*----- Determinación de los Mínimo de la Integral Negativa -----\*/

```
fidPP = fopen("/users3/gioconda/archivos/j-k", "w");
```

```
for(k = 350+1 ; k < 445-1 ; k++){
```

```
for(j = 445+1 ; j < 560-1 ; j++){
```

```
res = k*(0.01);
```

```
Arro = j*(0.01);
```

```
if(dodo[k-1][j]>dodo[k][j] && dodo[k][j]<dodo[k+1][j]) {
```

```
if(dodo[k][j-1]>dodo[k][j] && dodo[k][j]<dodo[k][j+1]) {
```

```
    j1k[cont] = 0.0000;
```

```
    j2k[cont] = 0.0000;
```

```
    minik[cont] = 0.0000;
```

```
    j1k[cont] = res;
```

```
    j2k[cont] = Arro;
```

```
    minik[cont] = dodo[k][j];
```

```
    cont +=1;
```

```
    }
```

```
    d +=1;
```

```
    }
```

```
    f +=1;
```

```
    }
```

```
fclose(fidPP);
```

```
printf("cont = %d\n",cont);
```

La subrutina de Determinación de los Mínimos de la Integral Negativa en el caso del doblete es la siguiente:

```
cont=0; d=0;
```

```
fidPP = fopen("/users3/gioconda/archivos/j-k", "w");
```

```
for(j = 1 ; j < 200-1 ; j++) {
```

```
    Arro = j*(0.01);
```

```
    if(dodo [j-1]>dodo [j] && dodo [j]<dodo [j+1]) {
```

```
        j1k[cont] = 0.0000;
```

```
        minik[cont] = 0.0000;
```

```
        j1k[cont] = Arro;
```

```
        minik[cont] = dodo [j];
```

```
        cont +=1;
```

```
        d +=1;
```

```
fclose(fidPP);
```

```
printf("cont = %d\n",cont);
```

/\*----- Obtención Del Mínimo Menor J1 y J2 -----\*/

```
g = 0;
```

```
for (g = 0; g < cont; g++) {
```

```
    h = g + 1;
```

```
    for (h = g + 1; h < cont; h++) {
```

```
        if (minik[g] > minik[h]) {
```

```
            cambia(minik[g], minik[h]);
```

```
            cambia(j1k[g], j1k[h]);
```

```
            cambia(j2k[g], j2k[h]);
```

```
        }
```

```
    }
```

```
printf("\n %.1ft", anch[0]);
```

```
printf("J1[0] = %.3ft ", j1k[0]);
```

```
printf("J2[0] = %.3ft ", cont,j2k[0]);
```

```
printf("MINIKEELER[0] = %.6ft\n", minik[0]);
```

```
if(cont>15)
```

```
    cont = 15;
```

```
for(j=0; j<cont ;j++){
```

```
    printf("%.1ft", anch[0]);
```

```
    printf("%.2ft\n", j1k[j]);
```

```
    }
```

```
printf("\n");
```

```
for(j=0; j<cont ;j++){
```

```
    printf("%.1ft", anch[0]);
```

```
printf("%.2ft\n", j2k[j]);
```

```
    }
```

```
printf("\n");
```

```
for(j=0; j<cont ;j++){
```

```
    printf("J1 = %.3ft ", j1k[j]);
```

```
    printf("J2 = %.3ft ", j2k[j]);
```

```
    printf("MINIKEELER = %.8ft\n",minik[j]);
```

```
    }
```

Sólo se usa una cosntante.  
cambia(j1k[g], j1k[h]);



# SEÑALES EXPERIMENTALES

## APÉNDICE B

### JARRAYPAREXP

/\* Archivo de entrada de Datos para los ejecutables del método  
\* de Duplicación de J. Programas jd.c. \*/

|                         |             |                                                         |
|-------------------------|-------------|---------------------------------------------------------|
| 4535.15 sw              |             | <i>(Ventana Espectral)</i>                              |
| 3206.0 lf               |             | <i>(Frecuencia Izquierda de la Señal)</i>               |
| 3187.0 rf               |             | <i>(Frecuencia Derecha de la Señal)</i>                 |
| 0.51                    | Jmin        | <i>(Valor de J* Menor para el Barrido)</i>              |
| 0.69                    | Jmax        | <i>(Valor de J* Mayor para el Barrido)</i>              |
| 245                     | jsteps      | <i>(Incremento del Valor de J* en cada Convolución)</i> |
| 32                      | n           | <i>(Número par de Funciones Delta)</i>                  |
| OtroFid infilename      |             | <i>(Archivo Varian del Espectro)</i>                    |
| doblado jdoublefilename |             | <i>(Archivo de Salida. Espectro Doblado)</i>            |
| sum                     | sumfilename | <i>(Gráfica de Integral de Área vs J*)</i>              |

### EXKEJARRAY

/\* Archivo para la entrada de Datos en los programas del método de Keeler,  
ex1jkeel.c, ex2jskeel.c, ex3jskeel.c y ex4jskeel.c \*/

|                         |             |                                                               |
|-------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------|
| 4535.15 sw              |             | <i>(Ventana espectral)</i>                                    |
| 3206.0 lf               |             | <i>(Frecuencia izquierda de la señal)</i>                     |
| 3187.0 rf               |             | <i>(Frecuencia derecha de la señal)</i>                       |
| OtroFid infilename      |             | <i>(Archivo varian del Espectro)</i>                          |
| Doblado jdoublefilename |             | <i>(Archivo de Salida. Espectro Doblado)</i>                  |
| Sum                     | sumfilename | <i>(Gráfica de Integral de Áreas Negativas del FID vs J*)</i> |

## APÉNDICE No. 6.

*/\* PROGRAMA PRINCIPAL EX1JKEEL.C. EXTENDIDO AL PROGRAMA EX4JSKEEL.C.*

*\* MIDE señales con sólo UNA CONSTANTE.*

*\* Ya que la aplicación del método de Keeler depende del número de constantes de acoplamiento a determinar se desarrollaron las diferentes versiones ex2jskeel.c, ex3jskee.c y ex4jskeel.c para medir señales con dos, tres y cuatro acoplamientos, respectivamente.*

*\* Versión del programa J1keeler.c adaptado para medir acoplamientos de señales experimentales.*

*\* Bosquejo de la ejecución del programa.*

Después de la declaración de las variables a usar, se leen los datos del archivo exkejarray. Este archivo da el nombre del archivo del espectro experimental y las frecuencias entre las que se encuentra la señal a estudiar. Se realiza entonces la lectura del archivo experimental para extraer la señal. A esta se le añaden puntos de intensidad nula en los extremos de las bases para lograr que la señal tenga un número de puntos total igual a la potencia de dos superior más cercana. El nuevo número de puntos se duplica al añadir a la señal la parte imaginaria del espectro, que consiste en intercalar puntos de intensidad cero entre los puntos de la parte real. Volver el número de puntos a una potencia de dos,  $2^n$ , y añadir la parte imaginario son procesos necesarios para la aplicación del programa que lleva a cabo la Transformada de Fourier.

Para centrar la señal de acuerdo a lo que el método propone en la teoría es necesario calcular un factor de centrado. Este factor se añade a la frecuencia de centrado que posteriormente se va a determinar y sólo es necesario si la señal esta desplazada a la izquierda del espectro. Para esto se buscan los picos en la señal, se obtiene la distancia entre los picos de los extremos y se ve en dónde esta localizado el punto de la mitad de la distancia. Después se realiza la operación cambia necesaria antes de que se efectúe la Transformada de Fourier Inversa. Una vez obtenido el FID de la señal, se determina la frecuencia de centrado.

Ya centrada la señal se aplica el método de Keeler multiplicando el FID por el  $\cos(2\pi J^*t)$ . La integral negativa se lleva a cabo sumando las intensidades menores a cero del FID digitalizado. Las integrales negativas espectrales que se obtienen para cada constante ensayo  $J^*$  son comparadas entre sí. Los puntos de integral mínima son detectados y posteriormente se determina el acoplamiento con el mínimo más pequeño.

*\* Al término del programa principal aparecen los subprogramas leenp y leevarian que hacen la lectura del archivo varian del espectro experimental. El primero hace la lectura del número de puntos y de los bytes, el segundo de los puntos del espectro.*

*\* Por último se muestran las subrutinas en las que difiere la aplicación del método de Keeler para medir señales con cuatro constantes de acoplamiento.*

*\* /*

*/~~~~~ Librerías ~~~~~/*

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include <stdlib.h>
#define MAXSTR 140
#define cambia(a,b) temp=(a);(a)=(b);(b)=temp
```

*/\*~~~~~ PROGRAMA PRINCIPAL ~~~~~\*/*

*/\*~~~~~ MÉTODO DE KEELER PARA UNA CONSTANTE EXPERIMENTAL ~~~~~\*/*

```
main()
{
    pi = 3.14159265358979323844;
    float   sw, sw1, lf, rf, *indata, *fnp, *senal, temp;
    int     elf, erf;
    long    np, ebytes;
    void    leenp(), leevarian();
    int     i, j, m, l, d, f, g, h, nup, nupv, nupn;
    int     k, kv, NP, cont, poten, xnpr, xnpl, chec;
    float   sumcen, *sumindacen, *indacen, *sumtot, factor;
    float   j1k[1000],
            } Aquí es donde cambian los programas
            j1k[100], j2k[100], j3k[100], j4k[100];
    float   minik[1000], fremin[300], minarro[300];
    float   *indanew, Arro, res, minimo;
            }- *indanew, Arro, res, Arro2, Arro3, minimo;

    float   cteaco1, cteaco, cenarro, keelcen;
    float   slope, x0, inpico[300];
    FILE    *fidPP, *esp, *espcam, *parfile, *infile, *lect;
```

```

FILE      *espnew, *keeler, *fidt, *fidtt, *centra;
double    pi, xnp, pico[200], dodo[1000];          } dodo [10] [10] [10] [10];

char      home[MAXSTR], ndatos[MAXSTR], ntrazas[MAXSTR],
          ndoblado[MAXSTR], nescritura[MAXSTR], nsuma[MAXSTR],
          nsenal[MAXSTR], ndesdo[MAXSTR];
char      infilename[MAXSTR], sumfilename[MAXSTR], outfilename[MAXSTR];

```

```

/* ~~~~~ORGANIZACIÓN DE ARCHIVOS DE LECTURA Y ESCRITURA ~~~~~ */

```

```

printf("\t\tPROGRAMA KEELER PARA DOBLETES EXPERIMENTALES\n");
strcpy( home, "~/usuario/");
strcpy( ndatos, home);
strcat( ndatos, "datos/exkejarray");
strcpy( ntrazas, home);
strcat( ntrazas, "trazos/");
strcpy( nescritura, home);
strcat( nescritura, "jkeeler/");
strcpy( nsenal, nescritura);
strcat( nsenal, "senal");
strcpy( ndoblado, nescritura);
strcpy( ndesdo, nescritura);
strcat( ndesdo, "desdo");
strcpy( nsuma, nescritura);

```

```

/* ~~~~~ ENTRADA DE DATOS DEL ARCHIVO DE LECTURA ~~~~~ */

```

```

lect = fopen("~/datos/exkejarray", "r");
fscanf(lect, "%f sw\n%f lf\n%f rf\n%s infilename\n%s outfilename\n%s sumfilename", &sw, &lf, &rf, infilename,
outfilename, sumfilename);
fclose(lect);
strcat( ntrazas, infilename);
strcat( ndoblado, outfilename);
strcat( nsuma, sumfilename);
printf("\nSW=%f ", sw);
printf("\tLF=%f ", lf);
printf("\tRF=%f ", rf);
printf("\t%s ", infilename);

```

```

/* ~~~~~ LECTURA DE ARCHIVOS EXPERIMENTALES ~~~~~ */

```

```

infile = fopen ( ntrazas, "r");
leemp(&np, &ebytes, infile);
indata = (float *) calloc(np, sizeof(float));
leevarian(&indata[0], np, ebytes, infile);
fclose(infile);
printf("\tNP espectro=%d \n", np);
elf = np * (sw - lf) / sw;
erf = np * (sw - rf) / sw;
printf("ELF=%d \t", elf);
printf("ERF=%d \t", erf);
x0 = (indata[erf]*elf-indata[elf]*erf)/(elf-erf);
slope = (indata[erf]-indata[elf])/(erf-elf);
senal = fopen( nsenal, "w");
for(i=elf; i<=erf; i++){
    indata[i] = indata[i] -x0 - slope*(i);
    fprintf(senal, "%ft%.8fn", (float) sw/np*(i-(erf+elf)/2), indata[i]);
}
fclose(senal);

```

```

/* ~~~~~ AÑADIR PUNTOS PARA (k=2^n) ~~~~~ */

```

```

k = erf-elf+1;
kv = k;

```

```

printf("\nVALOR k = %d", k);
poten=2;
while(poten<k){
poten *=2;
}
xnp=(double) (poten-k)/2;
xnpl =(int) floor(xnp);
xnpr =(int) ceil(xnp);
chec=k+xnpr+xnpl;
printf("\tCHEC = %d", chec);
k=poten;
printf("\tNUEVA k = %d\n", k);
for(i=elf-xnpl; i<=elf-1; i++){
    indata[i] = 0.00000;
}
for(i=erf+1; i<=erf+xnpr; i++){
    indata[i] = 0.00000;
}
espcam = fopen("~/jkeeler/senal^2", "w");
for (i =elf-xnp ; i <erf+xnp ; i++){
    fprintf(espcam, "%ft%.4fn", (float) sw/np*(i-(elf+erf)/2), indata[i]);
}
fclose(espcam);

/*-----AÑADIR LA PARTE IMAGINARIA-----*/
printf("\nADICIÓN DE LA PARTE IMAGINARIA");
indanew = (float *) calloc(2*np, sizeof(float));
j=0;
for(i=elf-xnpl; i<erf+xnpr; i++){
    m =2*j;
    indanew[m] = indata[i];
    indanew[m+1] = 0.00000;
    j+=1;
}
NP = 2*k;
sw1=sw;
sw=lf-rf;
sw*=(float) k/kv;
printf("\nNúmero de Puntos del Espectro = %d", np);
printf("\tVentana Espectral=%f ", sw1);
printf("\nNúmero de Puntos de la Señal = %d", NP);
printf("\tVentana de la Señal=%f", sw);
printf("\tk = %d", k);
espcam = fopen("~/jkeeler/senal-Ima", "w");
for (i=0; i<k ; i++){
    fprintf(espcam, "%ft%.4fn", (float) sw1/np*(2*i-(k-2))/2, indanew[2*i]);
    fprintf(espcam, "%ft%.4fn", (float) sw1/np*((2*i+1)-(k-2))/2, indanew[2*i+1]);
}
fclose(espcam);

/*-----LECTURA DE LOS PICOS Y SUS FRECUENCIAS-----*/
j=0;nup=0;
for (i=1 ;i<k-1 ;i++){
if (indanew[2*i-2]<indanew[2*i] && indanew[2*i]>indanew[2*i+2]) {
    pico[j]=2*i;
    inpico[j]=indanew[2*i];
    j+=1;
    nup+=1;
}
}
}

```

/\*-----DETERMINACIÓN DE LOS PICOS DE LA SEÑAL-----\*/

```

g = 0;
for (g = 0; g < nup; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < nup; h++) {
        if (inpico[g] < inpico[h]) {
            cambia(pico[g], pico[h]);
            cambia(inpico[g], inpico[h]);
        }
    }
}

nupv=0;
for (h=0; h < nup; h++) {
    if(inpico[0]/30 < inpico[h])
        nupv+=1;
}
nup=nupv;
printf("Número de Picos: %d\n", nup);

/*-----FACTOR DE CENTRADO PARA EL MÉTODO DE KEELER-----*/
cenarro = 0.0;
printf("\nCENARRO =%.3f", cenarro);
cteaco=(pico[nup-1]-pico[0]);
cteacol=fabs(cteaco);
cteacol=cteacol*sw1/(2*np);
printf("\tCTEACOL=%.3f",cteacol);
cteaco*=0.5;
keelcen = pico[0]+cteaco;
if(keelcen < (float)(NP/2))
    cenarro = sw/2;
printf("\tCENARRO=%.3f",cenarro);

/*-----CAMBIA-----*/
for (i = 0; i < NP/8; i++) {
    m = 2*i;
    cambia(indanew[m], indanew[k - m - 2]);
    cambia(indanew[m + 1], indanew[k - m - 1]);
    cambia(indanew[m + k], indanew[NP - m - 2]);
    cambia(indanew[m + k + 1], indanew[NP - m - 1]);
}
espcam = fopen("~/jkeeler/senalcam", "w");
for (i = 0; i < k; i++){
    fprintf(espcam, "%ft%.4f\n", (float) sw1/np*(2*i-(k-2))/2, indanew[2*i]);
    fprintf(espcam, "%ft%.4f\n", (float) sw1/np*(2*i+1-(k-2))/2, indanew[2*i+1]);
}
fclose(espcam);

/*-----TRANSFORMADA DE FOURIER INVERSA-----*/
fft(&indanew[0], k, "ic");

/*-----DETERMINACIÓN DE LA FRECUENCIA DE CENTRADO-----*/
fidt = fopen("~/jkeeler/fidT", "w");
fidtt = fopen("~/jkeeler/fidTT", "w");
indacen = (float *) calloc(2*k, sizeof(float));
cont =(int) ceil(sw*10/2);
sumtot = (float *) calloc(cont+50, sizeof(float));
for(j = -10 ; j < cont;j++) {
    res = j*(0.1);
    sumcen = 0.000;
    sumtot[j] = 0.000;
    Arro =2*pi*res;

```

```

for(i=0; i<k/2; i++){
    indacen[2*i] = indanew[2*i] * sin(Arro*i/sw);
    indacen[2*i+1] = indanew[2*i+1] * cos(Arro*i/sw);
    sumtot[j]+=(indacen[2*i+1]-indacen[2*i])*(indacen[2*i+1]-indacen[2*i]);
}
fprintf(fidt, "%ft%.6fn", res,sumtot[j]);
}
fclose(fidt);
fclose(fidtt);

/*~~~~~ OBTENCIÓN DE LA FRECUENCIA DE CENTRADO ~~~~~*/
d = 0;
for(j= -10; j< cont ;j++) {
    res = j*(0.1);
    if((float)sumtot[j-1] > (float)sumtot[j] && (float)sumtot[j] < (float)sumtot[j+1]) {
        fremin[d] = sumtot[j];
        minarro[d] = res;
        d +=1;
    }
}

g = 0;
for (g = 0; g < d; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < d; h++) {
        if (fremin[g] > fremin[h]) {
            cambia(fremin[g], fremin[h]);
            cambia(minarro[g], minarro[h]);
        }
    }
}

for(j=0; j<1 ;j++){
    minimo = minarro[j];
    if(minimo<0) cenarro = 0.0;
    printf("\nFREMINI[%.3f]= %.8f", minarro[j], fremin[j]);
}

/*~~~~~ PROCESO DE CENTRADO ~~~~~*/
minimo -= cenarro;
Arro = pi*2*(1*minimo);
indacen[0] = indanew[0];
indacen[1] = indanew[1];
indacen[k/2+1] = indanew[k/2+1]*sin(Arro*(k/2+1)*sw);
indacen[k/2] = indanew[k/2]*cos(Arro*(k/2)*sw);
for(i=1; i< k/2; i++) {
    indacen[2*i] = 0.0;
    indacen[2*i+1] =0.0;
    indacen[NP-2*i] =0.0;
    indacen[NP-2*i+1] =0.0;
    indacen[2*i+1] = (1)*indanew[2*i+1] * cos(Arro*i/sw);
    indacen[2*i+1] -=indanew[2*i] * sin(Arro*i/sw);
    indacen[2*i] = (1)*indanew[2*i] * cos(Arro*i/sw);
    indacen[2*i] += indanew[2*i + 1] * sin(Arro*i/sw);
    indacen[NP-2*i] = (1)*indanew[NP-2*i] * cos((1)*Arro*(i/sw));
    indacen[NP-2*i] += indanew[NP-2*i+1]*sin((-1)*Arro*(i/sw));
    indacen[NP-2*i+1] = (1)*indanew[NP-2*i+1]*cos((1)*Arro*(i/sw));
    indacen[NP-2*i+1] -= indanew[NP-2*i] * sin((-1)*Arro*(i/sw));
}

```

/\*~~~~~ **APLICACIÓN DEL MÉTODO DE KEELER** ~~~~~\*/

La aplicación del método de Keeler depende del número de acoplamientos a determinar. Por tanto, todas las subrutinas que se presentan a continuación hasta el final del programa principal, sufren algunas alteraciones para obtener los programas que determinan más de una constante. Las subrutinas que se usaron en el programa para cuatro acoplamientos *ex4jskeel.c* se muestran al final. De esta muestra es posible deducir los cambios necesarios en las subrutinas que generan los programas para un número distinto de constantes.

```

/*----- DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO -----*/
fidPP = fopen("~/jkeeler/jk", "w");
sumindacen = (float *) calloc(NP, sizeof(float));
for(j=-10 ; j< 2000 ;j++) {
    Arro = j*(0.01);
    sumcenc = 0.000;
    for(i=0; i< k/2 ; i++) {
        sumindacen[2*i] = 0.0;
        sumindacen[2*i+1] = 0.0;
        sumindacen[2*i]=indacen[2*i]*cos(pi*Arro*i/sw);
        if(sumindacen[2*i] < 0){
            sumcenc += sumindacen[2*i]*(-1);
        }
    }
    dodo[j] = sumcenc;
    fprintf(fidPP, "%.2f\t%.8f\n", Arro , dodo[j]);
}
fclose(fidPP);

/*----- OBTENCIÓN DE LOS MÍNIMOS DE LA INTEGRAL NEGATIVA -----*/
cont=0;
for(j=-10 ; j< 2000 ;j++) {
    Arro = j*(0.01);
    if(dodo[j-1] > dodo [j] && dodo [j] < dodo [j+1]) {
        j1k[cont] = Arro;
        minik[cont] = dodo[j];
        cont +=1;
    }
}
d +=1;
}
fclose(fidPP);
printf("\tJ* TOTALES = %d\n\n",cont);

/*----- OBTENCIÓN DEL MÍNIMO MENOR O DEL ACOPLAMIENTO -----*/
g = 0;
for (g = 0; g < cont; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < cont; h++) {
        if (minik[g] > minik[h]) {
            cambia(minik[g], minik[h]);
            cambia(j1k[g], j1k[h]);
        }
    }
}
keeler = fopen("~/jkeeler/mikeel", "w");
for (g = 0; g < cont; g++) {
    fprintf(keeler, "%d\t%.6f\n",g, minik[g]);
    fprintf(keeler, "%d\t%.6f\n",-g, minik[g]);
}
if (cont>10){
    cont = 10;
}

```

```

for(j=0; j< cont ;j++){
printf("JKeel = %.2ft " ,j,k[j]);
printf("MINIKEELER = %.8ft",minik[j]);
}

```

*Fin del Programa Principal*

/\*-----SUBPROGRAMAS-----\*/

/\* Esta subrutina sólo lee los encabezados del archivo de datos provenientes de los archivos varian. Regresa el número de puntos que tiene cada espectro. \*/

```

void
leenp( np, ebytes, infile)
FILE *infile;
long *np, *ebytes;
{
    struct head_file {
        long        nblocks;
        long        ntraces;
        long        np;
        long        ebytes;
        long        tbytes;
        long        bbytes;
        short       ver_id;
        short       status;
        long        nbheaders;
    };
    struct head_block {
        short       scale;
        short       status;
        short       index;
        short       mode;
        long        ctcount;
        float       lpval;
        float       rpval;
        float       lvi;
        float       tlt;
    };
    struct head_file hfile;
    struct head_block hblock;

    /* Lectura de Parámetros de Entrada */

    fread(&hfile, sizeof(struct head_file), 1, infile);
    fread(&hblock, sizeof(struct head_block), 1, infile);
    *np = hfile.np;
    *ebytes = hfile.ebytes;
}

```

/\* Esta subrutina lee solamente los datos. \*/

```

void
leevarian(indata, np, ebytes, infile)
FILE *infile;
Float *indata;
long np, ebytes;
{

```



```
fread(indata, ebytes, np, infile);
```

```
/*~~~~~ SUBROUTINAS PARA LA APLICACIÓN DE KEELER A SEÑALES  
DE CUATRO ACOPLAMIENTOS. PROGRAMA EX4JSKEEL.C. ~~~~~*/
```

```
/*~~~~~ APLICACIÓN DEL MÉTODO DE KEELER ~~~~~*/
```

```
/*~~~~~ Determinación de las Constantes de Acoplamiento ~~~~~*/
```

```
fidPP = fopen("~/jkeeler/jk", "w");  
sumindacen = (float *) calloc(NP, sizeof(float));  
for(f=135; f< 145 ; f++) {  
  for(g=10; g< 20 ;g++) {  
    for(h=15; h< 25 ;h++) {  
      for(j=25; j< 35 ;j++) {  
        res = f*(0.1);  
        Arro = g*(0.1);  
        Arro2 = h*(0.1);  
        Arro3 = j*(0.1);  
        sumcen = 0.000;  
        for(i=0; i< k/2 ; i++) {  
          sumindacen[2*i] = 0;  
          sumindacen[2*i+1] = 0;  
          sumindacen[2*i]=indacen[2*i]*cos(pi*Arro*i/sw)*cos(pi*Arro2*i/sw)*cos(pi*res*i/sw);  
          sumindacen[2*i+1]=indacen[2*i+1]*0;  
          if(sumindacen[2*i] < 0) {  
            sumcen += sumindacen[2*i]*(-1);  
          }  
        }  
        dodo[f] [g] [h] [j]= sumcen;  
      }  
    }  
  }  
}
```

```
fclose(fidPP);
```

```
/*~~~~~ Obtención de los Mínimos de la Integral Negativa ~~~~~*/
```

```
cont=0;  
fidPP = fopen("~/archivos/j-k", "w");  
for(f=135+1 ; f< 145-1; f++) {  
  for(g=10+1 ; g< 20-1; g++) {  
    for(h=15+1 ; h< 25-1; h++) {  
      for(j=25+1 ; j< 35-1; j++) {  
        res = f*(0.1);  
        Arro = g*(0.1);  
        Arro2 = h*(0.1);  
        Arro3 = j*(0.1);  
        if(dodo[f-1] [g] [h] [j]>dodo[f] [g] [h] [j]&& dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f+1] [g] [h] [j]) {  
          if(dodo[f] [g-1] [h] [j]>dodo[f] [g] [h] [j]&& dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f] [g+1] [h] [j]) {  
            if(dodo[f] [g] [h-1] [j]>dodo[f] [g] [h] [j] && dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f] [g] [h+1] [j]) {  
              if(dodo[f] [g] [h] [j-1]>dodo[f] [g] [h] [j] && dodo[f] [g] [h] [j]<dodo[f] [g] [h] [j+1]) {  
                j1k[cont] = 0.0000;  
                j2k[cont] = 0.0000;  
                j3k[cont] = 0.0000;  
                j4k[cont] = 0.0000;  
                minik[cont] = 0.0000;
```

```

        j1k[cont] = res;
        j2k[cont] = Arro;
        j3k[cont] = Arro2;
        j4k[cont] = Arro3;
        minik[cont] = dodo[f] [g] [h] [j];
        cont +=1;
    }
}
}
}

fclose(fidPP);
printf("cont = %d\n",cont);

/*~~~~~ Obtención Del Mínimo Menor o de J1, J2, J3 y J4 ~~~~~*/
g = 0;
for (g = 0; g < cont; g++) {
    h = g + 1;
    for (h = g + 1; h < cont; h++) {
        if (minik[g] > minik[h]) {
            cambia(minik[g], minik[h]);
            cambia(j1k[g], j1k[h]);
            cambia(j2k[g], j2k[h]);
            cambia(j3k[g], j3k[h]);
            cambia(j4k[g], j4k[h]);
        }
    }
}
printf("\n");
printf("J1[0] = %.3ft " j1k[0]);
printf("J2[0] = %.3ft " j2k[0]);
printf("J3[0] = %.3ft " j3k[0]);
printf("J4[0] = %.3ft " j4k[0]);
printf("MINIKEELER[0] = %.6f\n\n", minik[0]);
if(cont>12)
    cont = 8;
for(j=0; j<1 ;j++){
    printf(" J1\t");
    printf(" J2\t");
    printf(" J3\t");
    printf(" J4\t");
    printf(" MINIKEELER\n");
}

for(j=0; j<cont ;j++){
    printf(" %.3ft" j1k[j]);
    printf(" %.3ft" j2k[j]);
    printf(" %.3ft" j3k[j]);
    printf(" %.3ft" j4k[j]);
    printf(" %.8f\n",minik[j]);
}

```

*Fin del Programa Principal*

# BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- A-1 STONEHOUSE J and KEELER J. "A Convenient and Accurate Method for the Measurement of Values of Spin-Spin Coupling Constants" *J. Mag. Res., Series A* **112**, (1995) 43-57.
- A-2 TIMAN Jeremy J. and KEELER J. "Measurement of Homonuclear Coupling Constants from NMR Correlation Spectra" *J. Mag. Res.*, **89** (1990) 640-646.
- A-3 LePARCO Jean-Marc, McINTYRE Lisa, and FREEMAN Ray: "Accurate Coupling Constants from Two-Dimensional Correlation Spectra by "J Deconvolution"" *J. Mag. Res.*, **97** (1992) 553-567.
- A-4 McINTYRE Lisa, and FREEMAN Ray: "Accurate Measurement of Coupling Constants by J Doubling" *J. Mag. Res.*, **96** (1992) 425-431.
- A-5 HUBER Peter and BODENHAUSEN Geoffry: "Bi-directional Deconvolution, an Improvement for Stepwise Simplifications of Multiplets" *J. Mag. Res., Series A* **104** (1993) 96-102.
- A-6 DE RÍO PORTILLA Federico, and FREEMAN Ray: "Measurement of Spin Coupling Constants by Decoupling and Reconvoation" *J. Mag. Res., Series A* **104** (1993) 358-362.
- A-7 DE RÍO PORTILLA Federico and FREEMAN Ray: "Accurate Determination of Small Nuclear Magnetic Resonance Coupling Constants from Decoupling Experiments" *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **89(24)** (1993), 4275-4278.
- A-8 HUBER Peter, and BODENHAUSEN Geoffry: "Simplification of Multiplets by Deconvolution in One- and Two-Dimensional NMR Spectra" *J. Mag. Res., Series A* **102** (1993) 81-89.
- A-9 BLECHTA Vratislav, DEL RÍO PORTILLA Federico, and FREEMAN Ray: "Long-Range Carbon-Proton Coupling in Strychnine" *Mag. Res. in Chem.* **32** (1994) 134-137.
- A-10 DE RÍO PORTILLA Federico and FREEMAN Ray: "A Fast Algorithm for the Deconvolution of Spin-Spin Splitting" *J. Mag. Res., Series A* **108** (1994) 124-129.
- A-11 DEL RÍO PORTILLA Federico, BLECHTA Vratislav, and FREEMAN Ray: "Measurement of Poorly Resolved Splittings by J Doubling in the Frequency Domain" *J. Mag. Res., Series A* **111** (1994) 132-135.
- A-12 EBERSTAD M., GEMMECKER G., MIERKE D. F., and KESSLER H. "Scalar Coupling Constants. Their Analysis and Their Application for the Elucidation of Structures" *Angewandte Chemie-International. English Edition.* **34** (1995) 1671-1695.
- A-13 KING Roy W., and WILLIAMS Kathryn R. "The Fourier Transform in Chemistry. Part 1. Nuclear Magnetic Resonance: Introduction" *Jou. of Chem. Education* **66** (1989) No. 9.
- A-14 GLASSER L. "Fourier Transform for Chemists. Part I. Introduction to the Fourier Transform" *Jou. of Chem. Education* **64** (1987) No. 10.
- A-15 GLASSER L. "Fourier Transform for Chemists. Part III. Fourier Transform in Data Treatment" *Jou. of Chem. Education* **64** (1987) No. 12.
- L-1 FRIEBOLIN Horst: Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy Second enlarged edition (Traslated by Jack K. Becconsall) Alemania, VCH Verlagsgesellschaft, 1993.
- L-2 FREEMAN Ray Spin Choreografy. Basic Steps in High Resolution NMR E. U., Spectrum, 1997.
- L-3 PRESS William H., TEUKOLSKY Saul A. VETTERLING Wiliam T., and FLANNARY Brian P. Numerical Recipes in Fortran Second Edition, U. S. A., Mac Graw-Hill.
- L-4 BRACEWELL Ron The Fourier Transform and Its Applications, McGraw-Hill, 1965.
- L-5 BLATT Frank J. Fundamentos de Física Primer Edición en Español (F. Antonio Sanchez y Herrera, México, Prentice Haal, 1991.
- L-6 RUSSEL Wehr M., and RICHARDS James A. Physics of The Atom U. S. A. Addison-Wesley Publishing Company, 1960.
- L-7 SEARS Francis W., ZEMANSKY Mark W., and YOUNG Hugh D. University Physics 7<sup>th</sup> Edition, U. S. A., Addison-Wesley Publishing Company, 1987.
- L-8 ROBINETT Richard W. Quantum Mechanics U. S. A. Oxford University Press, 1997.
- L-9 HARRIS Robin K. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy U. S. A. Logman Scientific and Technical, Reimpresión 1992.
- L-10 KERNIGHAN Brain, and RITHIE Dennis El Lenguaje de Programación C 2<sup>da</sup> Edición, México, Prentice Hal Hispanoamericana, 1991.
- L-11 DEROME Andrew E. Modern NMR Techniques for Chemistry Research Vo. 6. Pergamon Press, 1990.
- L-12 CAVANAGH John, FAIRBROTHER Wayng, PALMER Arthur, and SKELTON Nicholas Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice U. S. A. Academic Press, 1995.
- L-13 WUTHRICH Kurt NMR of Proteins and Nucleic Acids U. S. A., Wiley-Interscience Publication John Wiles and Sons, 1986.
- L-14 FREEMAN Ray A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance U. K.. Longman Scientific and Technical, 1988.
- L-15 ARFKEN George B. and WEBER Hans-Jurgen Mathematical Methods for Physicists 4<sup>th</sup> Edition, U.S.A. New York, Academic Press, 1995.
- L-16 TABORGA Huascar Cómo Hacer una Tesis 23<sup>va</sup> Edición, México, Grijalbo.
- T-1 DEL RÍO PORTILLA, Federico: "Métodos Generales para la Determinación Precisa de Constantes de Acoplamiento en RMN" *Fac. de Química, UNAM, México D.F.* 1995.