

# PROCESADO DE ESPECTROS RAMAN MEDIANTE TÉCNICAS DE MÁXIMA ENTROPÍA Y AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS

*A. Ramos, A. Rey, J.M. Yúfera y S. Ruiz-Moreno*

*Depart. de Teoria del Senyal i Comunicacions*

*E.T.S.I. Telecomunicación de Barcelona*

*Universitat Politècnica de Catalunya*

*Campus Nord UPC Edificio D5, c/Sor Eulalia de Anzizu, s/n. 08080 Barcelona*

*Tfno. 4016442 Fax 4016447 E-mail linjgtsc.upc.es*

## ABSTRACT

Noise is an inherent problem in Raman spectroscopy that renders difficult a correct analysis of the obtained spectra and therefore obstructs the non ambiguous identification of the studied materials. In this communication, the advantages of using two signal processing methods (maximum entropy method and least square fitting) for minimizing this problem, are presented. Also, the results obtained both from simulated and real pictorial materials spectra, are presented.

## 1. INTRODUCCIÓN

La identificación de los materiales que componen una obra de arte es un estudio habitual y necesario para su correcto cuidado y restauración. Entre las distintas técnicas de identificación que existen se encuentra la espectroscopía Raman que, como cualquier otra, presenta algunos inconvenientes como, por ejemplo, el ruido. En esta comunicación presentaremos los problemas causados por el ruido en espectros Raman, así como soluciones con técnicas de procesado de señal para su reducción.

## 2. EL EFECTO RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis que utiliza un láser como fuente de luz monocromática para la excitación de materiales. Al hacer esto, los materiales dispersan luz a frecuencias ópticas diferentes de la de excitación, pudiéndose obtener un espectro que consiste en la representación de la intensidad dispersada por la muestra analizada en función de la diferencia entre la frecuencia óptica dispersada y la de excitación normalizadas [1]. Este espectro, el espectro Raman, es característico, y por lo tanto único, para cada material diferente.

La información que contiene un espectro se encuentra en la posición de las denominadas bandas Raman: zonas de intensidad dispersada máxima, con forma de funciones lorentzianas o gaussianas. Por lo tanto, para identificar un material desconocido del cual disponemos de su espectro, lo primero que debemos hacer es localizar las bandas Raman y su posición, para luego comparar los resultados con los que tenemos en una base de datos de espectros Raman conocidos.

La instrumentación necesaria para obtener un espectro Raman se compone principalmente de los siguientes bloques: 1) un láser para la excitación del material que se analiza; 2) un conjunto de lentes ópticas para guiar la luz entre los distintos dispositivos; c) un espectrógrafo capaz de separar espacialmente las distintas componentes ópticas de la luz dispersada por la muestra; d) un detector y e) un ordenador de control y tratamiento de los datos. En concreto, para los resultados que se muestran en esta comunicación, el equipo utilizado está formado por un espectrógrafo con tres rejillas de difracción y un detector CCD.

## 3. EL RUIDO EN ESPECTROSCOPIA RAMAN

Podemos considerar que existen dos tipos de ruido que afectan a la correcta identificación de las bandas Raman de un espectro. Por un lado está el ruido térmico que se produce en el detector y en su circuitería asociada y, por otro lado, existe el ruido shot propio de la conversión luz-corriente que se lleva a cabo en el fotodetector.

El primero de estos dos ruidos no crea demasiados problemas, ya que al estar el detector CCD refrigerado a una temperatura de alrededor de  $-140^{\circ}\text{C}$ , podemos despreciarlo. En cambio no ocurre lo mismo con el ruido shot ya que el rizado que crea en el espectro puede llegar a enmascarar las bandas Raman que nos permitirían identificar el material analizado. Podríamos mejorar la relación señal-ruido aumentando la potencia del láser excitador, ya que la intensidad de la luz dispersada Raman es proporcional a la excitación, pero entonces nos encontraríamos con que aumentaría también el ruido shot y,



principalmente, con que podríamos dañar la muestra analizada. En este caso, las herramientas de procesamiento de señal pueden ser útiles para intentar mejor la relación señal-ruido.

Por otro lado, tenemos dos efectos que interfieren con la señal degradándola. Uno es el de la fluorescencia (emisión incoherente de luz que presentan algunos materiales tras su excitación), que debido a su gran intensidad puede generar un ruido shot comparable con las bandas Raman y, por lo tanto, capaz de ocultarlas. El otro son los rayos cósmicos, partículas que afectan al detector y crean en el espectro Raman picos agudos e intensos. De por sí es difícil que los rayos cósmicos puedan ser confundidos con bandas Raman debido a su mayor intensidad y menor ancho de banda, pero, como veremos más adelante, al aplicar algunos métodos de tratamiento de la señal en un espectro que contenga rayos cósmicos, éstos aumentan su ancho de banda facilitando la posible confusión.

A continuación presentaremos dos de los métodos de procesamiento de señal que se aplican en espectroscopía Raman para reducir estos problemas.

#### 4. MEM

Un espectro Raman consistirá en un conjunto de valores,  $x_i$ , cada uno de ellos proporcional al número de fotones dispersado a una determinada longitud de onda. El espectro medido,  $D$ , resultará de aplicar al espectro Raman la respuesta impulsional,  $h$ , del equipo de medida y sumarle ruido estadístico,  $n$ . De este modo podemos expresar cada punto del espectro medido como

$$D_i = \sum_{j=1}^N x_i h_{ij} + n_i \quad (1)$$

con  $N$  el número de puntos del espectro. Toda técnica de tratamiento de datos ocupada en recuperar información espectroscópica consistirá en realizar la mejor estimación posible,  $\tilde{x}$ , del espectro Raman,  $x$ , a partir del espectro medido y de información acerca del instrumental y del ruido.

El método de máxima entropía (MEM) [2] proporciona un criterio para escoger la estimación del espectro  $\tilde{x}$ , asegurando que la elección que maximalmente considera todas las soluciones posibles y que proporciona una solución única y no ambigua es aquella que contiene menos información y que coincide con la función de máxima entropía de la probabilidad de cada punto del espectro. Siguiendo con el criterio de máxima incertidumbre nos situaremos en el peor de los casos en lo que ha distribución de probabilidad se refiere, eligiendo una distribución uniforme. De aquí MEM consistirá en minimizar (maximizar entropía es equivalente a minimizar negantropía) la función

$$-S = -\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sum_{j=1}^N x_j} \ln \frac{x_i}{\sum_{j=1}^N x_j} \quad (2)$$

A la función de negantropía (2) hemos de añadirle una restricción que asegure la concordancia de espectro final estimado con los datos experimentales medidos. Suponiendo ruido gaussiano la distribución estadística  $\chi^2$  cubre este objetivo. A partir de esto y utilizando el método de los operadores de Lagrange, la expresión a minimizar resulta ser

$$F = -S + \lambda \sum_{i=1}^N \frac{(D_i - \sum_{j=1}^N x_i h_{ij})^2}{\sigma_i^2} \quad (3)$$

con  $\sigma_i^2$  la varianza de ruido en cada punto y  $\lambda$  el operador de Lagrange que ajusta la función  $\chi^2$  dentro de un estrecho margen estadístico esperado que resulta ser  $N \pm (2N)^{1/2}$ . En la práctica se acostumbra a utilizar un tercer término que asegure que la intensidad total de los espectros medido y de máxima entropía sean aproximadamente iguales, lo cual implica la inclusión de un segundo operador de Lagrange.

Una variación sobre MEM consiste en tomar cada dos puntos adyacentes del espectro como una distribución de probabilidad, consistiendo el método en maximizar la suma de la función entropía de cada una de estas distribuciones. De esta manera la expresión (2) se traduce en

$$-S1 = -\sum_{i=2}^N \left( \frac{x_{i-1}}{x_{i-1} + x_i} \ln \frac{x_{i-1}}{x_{i-1} + x_i} + \frac{x_i}{x_{i-1} + x_i} \ln \frac{x_i}{x_{i-1} + x_i} \right) \quad (4)$$



presentando esta expresión una restricción añadida con respecto a (2) como es el considerar la ordenación de los puntos espectrales, pudiéndose de esta forma evitar la incorporación de un tercer término utilizado en MEM. Este método se conoce como de dos puntos de máxima entropía (TPMEM).

Tratamiento especial merecen los rayos cósmicos. Su especial forma de manifestarse hace necesario que para este tipo de ruido más que una estimación se requiera una detección, de forma que se conozca su intensidad, su posición y su anchura. Este punto es importante dado el comportamiento característico de los métodos de máxima entropía, según el cual si estos rayos no son correctamente detectados y reconocidos como tales en la estimación de ruido son tratados de forma que se ensanchan sus bandas hasta el punto de poder confundirse con verdaderos picos Raman. Debido a esto resulta conveniente la aplicación de una técnica de eliminación de rayos cósmicos previamente a TPMEM.

Otro de los comportamientos característicos de los métodos de máxima entropía es la dependencia del espectro estimado con el nivel de background. Para un mismo espectro medido obtendremos una mejor SNR en el espectro estimado cuanto menor sea el nivel de background. Este hecho cobra especial interés en espectroscopía Raman aplicada a identificación de pigmentos en obras de arte, donde la existencia de aglutinantes favorece la aparición de fluorescencia, ejerciendo como nivel de background. Para contrarrestar este comportamiento podemos optar por dos estrategias: rebajar el nivel de background antes de procesar el espectro lo que requiere una nivel de background aproximadamente igual en todo el espectro, o bien sobredimensionar la varianza de ruido estimada en función del nivel de background en cada punto.

## 5. ELIMINACIÓN DE RAYOS CÓSMICOS

Los rayos cósmicos [3] o spikes son partículas de alta energía que generan muones secundarios que depositan una elevada cantidad de electrones en el sustrato de silicio por ionización y excitación del mismo. Un evento de rayo cósmico se presenta en un CCD como una señal de miles de electrones concentrados en un pequeño número de píxels. En nuestro caso, en el espectro Raman, un rayo cósmico se presenta como un pico de gran intensidad y pequeño ancho de banda, debido a que el CCD está siendo utilizado como un detector multicanal al que se le asignan diferentes frecuencias ópticas a diferentes líneas de píxels.

Para la eliminación del ruido cósmico utilizamos un algoritmo sencillo que consiste en procesar el espectro inicial de la siguiente manera: 1) Desplazamos el espectro Raman y lo restamos del espectro inicial, de manera que obtenemos un espectro con valores de amplitud elevados, allí donde tenemos el ruido cósmico y valores de amplitud reducidos para la señal dada su variación lenta (su ancho de banda es mayor que el de los spikes), de modo que conseguimos aislar los rayos cósmicos; 2) anulamos la parte negativa del espectro obtenido y lo restamos del inicial con lo que conseguimos reducir las amplitudes de los picos no deseados; 3) finalmente, comparamos el espectro obtenido con el inicial y, utilizando una cota relacionada con la varianza del ruido, decidimos si el valor que le será dado al nuevo espectro limpiado será el inicial o el resultado de un ajuste polinómico por mínimos cuadrados del mismo.

Estos tres puntos están insertados en un proceso iterativo que será más o menos extenso dependiendo de la mayor o menor densidad de rayos cósmicos.

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ya se ha comentado que los rayos cósmicos son un problema a la hora de aplicar un método como el MEM para la reducción de ruido en un espectro Raman. En la figura 1 se observa como antes de aplicar el MEM, los rayos cósmicos eran fácilmente identificables por su intensidad y pequeño ancho de banda. Después de aplicar el MEM sin haberlos eliminado previamente, los spikes aparecen, si bien con su amplitud reducida, también con un ancho de banda mayor convirtiéndose ahora, en un efecto no deseado más difícil de aislar. Si, por el contrario, eliminamos los rayos cósmicos con el método anteriormente descrito, vemos como a la hora de aplicar el MEM no existe ningún posible error de interpretación y detección de las bandas Raman. Por otro lado, en la figura 2, puede observarse el efecto del background en la capacidad de reducción del ruido del MEM. En la aplicación de la espectroscopía Raman a la identificación de materiales pictóricos, nunca se conoce con anterioridad la cantidad de background que tendrá el espectro detectado, ya que depende del número de partículas fluorescentes que estemos iluminando, sean barnices o aglutinantes. Finalmente, en la figura 3, se observa como un espectro obtenido con un tiempo de exposición inferior al ideal puede ser mejorado con la aplicación del MEM, haciéndose más sencilla la identificación de sus bandas Raman.

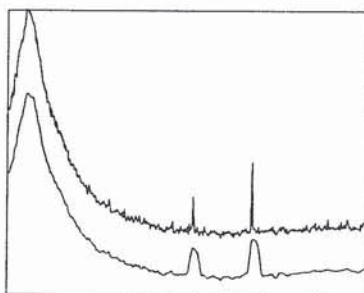


## 7. CONCLUSIONES

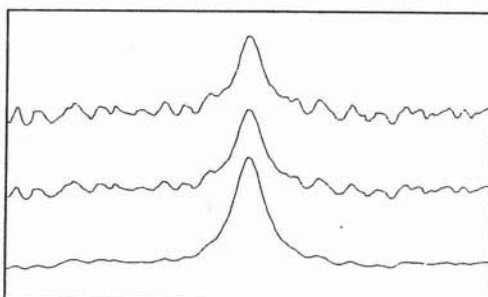
Según todos los aspectos comentados en esta comunicación las conclusiones que se pueden obtener, principalmente, las siguientes: 1) es conveniente aplicar un método de eliminación de rayos cósmicos previamente a la aplicación de un método de reducción de ruido térmico y shot; 2) el MEM se comporta como un método eficaz para la reducción de ruido en un espectro Raman que facilita la identificación de las bandas Raman, dada la mejora en la relación señal-ruido. Con esto se facilita la correcta identificación del material analizado; 3) la aplicación del MEM consigue compensar un menor tiempo de exposición de la muestra al haz del láser.

## 8. REFERENCIAS

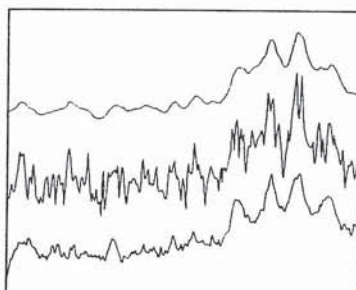
- [1] S. Ruiz-Moreno, J.M. Yúfera, M.J. Manzaneda, M.J. Soneira, P. Morillo, T. Jawhari, *La espectroscopía Raman aplicada a la identificación de pigmentos*, Mundo electrónico, Nº 265, p.32,1996.
- [2] L.S. Greek, H.G. Shulze y otros, *SNR enhancement and deconvolution of Raman spectra using a two-point entropy regularization method*, App. Spectr., Vol. 49, p.425, 1995.
- [3] C.D.Mackay, *Charge Coupled Devices in Astronomy*, Ann.Rev.Astron.Astrophys., 24, p.255,1986.



**Figura 1.** Efecto de spikes en el espectro Raman antes (superior) y después de aplicar el MEM.



**Figura 2.** Espectros reconstruidos con MEM a partir de un original con potencia de ruido constante y diferentes niveles de background.



**Figura 3.** Superior: espectro obtenido tras aplicar MEM al central; central: espectro obtenido con 10 s. de exposición, promediando 3 veces; inferior: espectro obtenido con 60 s. de exposición, promediando 4 veces.